

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE  
POLICAPROLACTONA FUNCIONALIZADA CON NANOTUBOS DE  
CARBONO MULTIPARED PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

**PAOLA ANDREA HERRERA ARDILA**

**MABEL JULIANA LÓPEZ LOZADA**

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

**2018**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE  
POLICAPROLACTONA FUNCIONALIZADA CON NANOTUBOS DE  
CARBONO MULTIPARED PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

**PAOLA ANDREA HERRERA ARDILA**

**MABEL JULIANA LÓPEZ LOZADA**

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

**Director**

**DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Ph.D en Corrosión**

**Codirectora**

**NERLY DEYANIRA MONTAÑEZ SUPELANO**

**M.Sc en Ingeniería de Materiales**

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

**BUCARAMANGA**

**2018**

## DEDICATORIA

*A Dios por la vida que me permite tener, por las personas que pone en mi camino, por darle luz a mis sueños y por su amor incondicional.*

*A mi madre Rosa Delia Ardila y mi padre Nestor Herrera por todo su apoyo y enseñanzas, por formarme durante cada día de mi vida, por mostrarme que no hay límites al soñar y por ser ejemplos de perseverancia y amor.*

*A mi hermana Yenny Mayerly Herrera Ardila por ser mi guía, por compartir conmigo risas, sueños, tristezas y aventuras, por ser mi ejemplo a seguir a nivel personal y profesional.*

*A mis tías por ser como otras madres, por cada apoyo y cariño demostrado, por cada palabra de aliento y por enseñarme la importancia de luchar para alcanzar mis metas.*

*A mis amigas Adriana, Laura y Mabel por acompañarme durante estos años de vida universitaria, y por enseñarme el asombroso valor de la amistad, sin importar la distancia.*

**Paola Andrea Herrera Ardila**

## DEDICATORIA

*A Dios por brindarme la fuerza y sabiduría necesaria para levantarme y continuar día a día luchando por alcanzar una meta más para lograr mis sueños.*

*A mi madre por todo el apoyo y amor que me ha ofrecido a lo largo de toda mi vida, por ser un modelo de fortaleza y por las enseñanzas y virtudes que continua mostrándome todos los días para ser más humana y mejor persona.*

*A mi padre por los consejos brindados, por los anhelos depositados, por sus esfuerzos que me permitieron cumplir esta meta y por la oportunidad de aprender a perdonar.*

*A mi hermana por ser mi primera amiga y confidente, por ser un ejemplo de persona y de perseverancia, por enseñarme a ser más paciente y permitirme esforzarme por ella.*

*A mis primas, primos, tías, tíos y abuelas por ser parte de mi formación, por mostrarme otra forma de vivir y por acentuar mis principios.*

*A aquellos amigos que son familia de distinta sangre por estar siempre presentes, por su continuo apoyo y por las esperanzas puestas en nosotras.*

*A mis amigas, las nuevas y las viejas, por lo que he aprendido de ellas, por los buenos y malos momentos, por las risas y por los llantos, por las noches en vela estudiando, por aguantar mis silencios y por enseñarme a confiar nuevamente.*

**Mabel Juliana López Lozada**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al director del proyecto, el Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros, por su acompañamiento y orientación.

A la ingeniera química M.Sc Nerly Deyanira Montañez Supelano, codirectora del presente proyecto, por brindarnos la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación y por todo el apoyo y enseñanzas brindadas durante la ejecución del mismo.

Al físico M.Sc Anderson Sandoval Amador, investigador del grupo de investigación GIC, por su ayuda y conocimientos compartidos durante el desarrollo de la investigación.

A la escuela de Ingeniería Química, su personal de apoyo y docentes que, mediante sus enseñanzas, y conocimientos nos formaron para nuestra vida profesional.

A los miembros del grupo de investigación GIC que nos permitieron comprender diversos conceptos fundamentales para la realización del trabajo de investigación, y por las relaciones sociales entabladas.

A los grupos de investigación GIC y GIMBA, a los laboratorios de Espectroscopía Atómica y Molecular y de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander y a la Universidad Nacional de Medellín por permitir el uso de sus instalaciones y equipos.

A nuestra alma mater la Universidad Industrial de Santander, por la formación brindada y las diferentes experiencias de vida que nos permitió compartir.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	17
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
1.1 PRETRATAMIENTO .....	22
1.2 CARACTERIZACIÓN INICIAL .....	23
1.3 OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	24
1.3.1 Preparación de la solución polimérica .....	24
1.3.2 Recubrimiento de las muestras.....	24
1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	25
1.4.1 FT-IR.....	25
1.4.2 Ángulo de contacto .....	25
1.4.3 SEM .....	25
1.4.4 Evaluación electroquímica .....	25
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	27
2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	27
2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER .....	28
2.3 CARACTER HIDROFÍLICO DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	30
2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	31
2.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	35

2.5.1 Análisis gráfico.....	35
2.5.2 Circuitos equivalentes.....	39
3. CONCLUSIONES .....	42
4. RECOMENDACIONES .....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	51
ANEXOS.....	55

## LISTA DE TABLAS

pág.

**Tabla 1.** Asignaciones de bandas a las diferentes longitudes de onda en los recubrimientos poliméricos .....29

**Tabla 2.** Ángulos obtenidos en el ensayo de ángulo de contacto, para los diferentes recubrimientos obtenidos. ....30

## LISTA DE FIGURAS

pág.

<b>Figura 1.</b> Diagrama de flujo del proceso experimental realizado.....	22
<b>Figura 2.</b> Espectros RAMAN de nanotubos de multipared (f-funcionalizados y p-pristinos) .....	27
<b>Figura 3.</b> Espectros IR policaprolactona y recubrimientos poliméricos (PCL-r, PCL-MWCNT's 0.5 mg/ml, PCL-MWCNT's 1.0 mg/ml y PCL-MWCNT's 1.5 mg/ml) .....	28
<b>Figura 4.</b> Micrografía y espectro EDS de la aleación Ti6Al4V-ELI .....	32
<b>Figura 5.</b> Micrografía y espectro EDS del recubrimiento de PCL al 2.5% p/v ..	33
<b>Figura 6.</b> Micrografías de los recubrimientos PCL-MWCNT's A) y B) 0.5 mg/ml MWCNT's, C) y D)1.0 mg/ml MWCNT's, E) 1.5 mg/ml MWCNT's .....	34
<b>Figura 7.</b> Diagrama Nyquist para muestras a 0 días de inmersión en SBF .....	38
<b>Figura 8.</b> Diagrama Nyquist para muestras a 4 días de inmersión en SBF .....	38
<b>Figura 9.</b> Diagrama Nyquist para muestras a 8 días de inmersión en SBF .....	39
<b>Figura 10.</b> Circuitos equivalentes para simular la interacción de los recubrimientos a diferentes concentraciones frente a 0,4 y 8 días de inmersión en solución SBF .....	39

## LISTA DE ANEXOS

pág.

<b>ANEXO A.</b> Reactivos utilizados durante el desarrollo experimental .....	55
<b>ANEXO B.</b> Tabla de equipos .....	55
<b>ANEXO C.</b> Celda empleada para la prueba EIS.....	56
<b>ANEXO D.</b> Montaje empleado para la prueba EIS .....	56
<b>ANEXO E.</b> Fotografías del ángulo de contacto A) Muestra de Ti6Al4V-ELI ; B) Recubrimiento de PCL a 1 s; C) Recubrimiento de PCL 2 min; D) Recubrimiento PCL- MWCNT's 0.5 mg/ml a 1 s ; E) Recubrimiento PCL- MWCNT's 0.5 mg/ml a 2 min; F) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.0 mg/ml a 1 s; G) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.0 mg/ml a 2 min; H) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.5 mg/ml a 1 s; I) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.5 mg/ml a 2 min .....	57
<b>ANEXO F.</b> Diagramas de Bode para los recubrimientos a 0,4 y 8 días de inmersión. A) 0 días de inmersión. B) 4 días de inmersión. C) 8 días de inmersión .....	59
<b>ANEXO G.</b> Valores de los elementos de los circuitos equivalentes.....	60

## ABREVIATURAS

<b>AA</b>	Ácido acético
<b>CA</b>	Corriente alterna
<b>CD</b>	Corriente directa
<b>CNT's</b>	Nanotubos de carbono
<b>EDS</b>	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
<b>EIS</b>	Espectroscopia de impedancia electroquímica
<b>FTIR</b>	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
<b>MWCNT's</b>	Nanotubos de carbono de multipared
<b>OCP</b>	Potencial en circuito abierto
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>RAMAN</b>	Espectroscopía Raman
<b>SBF</b>	Fluido fisiológico simulado
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido

## RESUMEN

**TÍTULO:** OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE POLICAPROLACTONA FUNCIONALIZADA CON NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS\*.

**AUTORES:** PAOLA ANDREA HERRERA ARDILA, MABEL JULIANA LÓPEZ LOZADA\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** POLICAPROLACTONA, SPIN COATING, MWCNT's, RECUBRIMIENTO

**DESCRIPCIÓN:** Las aleaciones de titanio son materiales empleados en gran medida con fines biomédicos debido a su resistencia a la corrosión. Sin embargo, son materiales biológicamente inertes, por lo cual se encuentran en estudio diversas técnicas que permitan determinar si al emplear compuestos con altas resistencias mecánicas, como los nanotubos de carbono y/o polímeros como la policaprolactona (PCL), se logra mejorar la biocompatibilidad de dichas aleaciones sin afectar en gran medida la resistencia a la corrosión del material.

En el presente trabajo se evaluaron recubrimientos de policaprolactona funcionalizada con nanotubos de carbono multipared (MWCNT's) a tres concentraciones diferentes, sobre superficies de aleación de titanio, Ti6Al4V-ELI para ser utilizadas con fines biomédicos. Para ello se realizó la respectiva caracterización mediante las técnicas: espectroscopía Raman, espectroscopía FT-IR, ángulo de contacto, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los nanotubos de carbono fueron funcionalizados mediante un tratamiento ácido y dispersados en una solución de ácido acético glacial y PCL al 2,5 % p/v. Posterior a ello se llevó a cabo la obtención del recubrimiento mediante la técnica spin coating, realizando la deposición de 5 capas. De las caracterizaciones reportadas se observó que la resistencia a la polarización (corrosión) aumentó de acuerdo con el grado de dispersión obtenido de los nanotubos presentes en la matriz polimérica disminuyendo la velocidad de degradación del material.

---

\* Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros

## ABSTRACT

**TITLE:** OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYCAPROLACTONE COATINGS FUNCTIONALIZED WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS\*.

**AUTHOR:** PAOLA ANDREA HERRERA ARDILA, MABEL JULIANA LÓPEZ LOZADA\*\*.

**KEYWORDS:** POLYCAPROLACTONE, SPIN COATING, MWCNT's, COATING

**DESCRIPTION:** Titanium alloys are materials used to a large extent for biomedical purposes due to their corrosion resistance. However, they are biologically inert materials, so various techniques are being studied to determine whether using compounds with high mechanical resistance, such as carbon nanotubes and / or polymers such as polycaprolactone (PCL), can improve the biocompatibility of these alloys without greatly affecting the corrosion resistance of the material.

In this research project polycaprolactone coatings functionalized with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT's) were evaluated at three different concentrations, on titanium alloys surface, Ti6Al4V-ELI to be used for biomedical purposes. For this the respective characterization was carried out using the following techniques: Raman spectroscopy, FT-IR spectroscopy, contact angle, scanning electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. The carbon nanotubes were functionalized by an acid treatment and dispersed in a solution of glacial acetic acid and PCL at 2.5% w / v. After that, the coating was obtained using the spin coating technique, carrying out the deposition of 5 layers. From the reported characterizations, it was observed that the polarization resistance (corrosion resistance) increased according to the degree of dispersion obtained from the nanotubes present in the polymer matrix, decreasing the rate of degradation of the material (coating).

---

\* Bachelor thesis.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros

## INTRODUCCIÓN

En el campo de la medicina, especialmente en el estudio de implantes óseos, ha surgido la necesidad de crear nuevos compuestos cuyas características permitan una compatibilidad con el medio corporal, lo cual ha llevado a recurrir al uso de aleaciones de titanio debido a su inercia al entrar en contacto con ambientes biológicos y a sus propiedades mecánicas, las cuales presentan un comportamiento más cercano al hueso humano, en comparación con el acero inoxidable y las aleaciones de cromo cobalto [1]. La aleación Ti6Al4V es de gran utilidad, debido a que el aluminio y el vanadio actúan como estabilizadores de las dos fases alotrópicas del titanio (fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ ), suscitando la resistencia a la oxidación y la resistencia del implante. Sin embargo, el uso de este material presenta algunos inconvenientes; su módulo elástico es más alto que el de los huesos humanos, esto puede provocar el estrés y la falla del implante debido a la resorción ósea. Además, como esta aleación es biológicamente inerte, el cuerpo reconoce los implantes como extraños, aislándolos, por lo cual, la osteointegración se ve dificultada induciendo a que se presenten fallas en las prótesis. Para mejorar la vida útil de los implantes, su superficie se puede modificar aplicando un recubrimiento biocompatible [2].

La policaprolactona (PCL) es un polímero biodegradable de gran interés en la medicina debido a sus propiedades fisicoquímicas, caracterizándose por tener buena solubilidad, bajo punto de fusión, propiedades viscoelásticas y reológicas superiores y una buena compatibilidad de mezcla; además la PCL se ha usado en la ingeniería de tejidos para diversos órganos, incluyendo hueso, cartílago, tendón, ligamento, vaso sanguíneo, piel y nervio. Sin embargo, debido a que exhibe propiedades mecánicas bajas, no puede ser aplicada en situaciones de carga elevada, limitando su uso en la ingeniería de tejidos óseos [3,4].

Desde el año 2000 los nanotubos de carbono han tomado relevancia en aplicaciones biomédicas ocurriendo en el 2004 el inicio del uso de compuestos a base de estos para la ingeniería ósea [5]; la alta resistencia a la tracción, la excelente flexibilidad y la baja densidad de los nanotubos de carbono los hacen ideales para la producción de materiales livianos de alta resistencia como el hueso [6]; sin embargo es necesario purificarlos mediante tratamientos ácidos con el fin de retirar depósitos de metales remanentes dentro y fuera de los tubos. Por otra parte, la baja dispersión de los nanotubos en solventes acuosos y orgánicos debido a las altas fuerzas de Van der Waals y los enlazamientos  $\pi$ - $\pi$ , limita su uso en medicina; para corregir esto se pueden implementar funcionalizaciones mecánicas, tal como el empleo de un ultrasonido o trituración, junto con funcionalizaciones físicas o químicas, las cuales se basan en la adsorción, interacción hidrofóbica o unión covalente de diferentes moléculas que hacen que los nanotubos sean más hidrófilos [7] .

En estudios recientes se evaluó la interacción entre los nanotubos de carbono (CNT's, por sus siglas en inglés) junto con policaprolactona para su aplicación en osteosíntesis, como es el caso de la formación de "composites", igualmente, se estudió la formación de nanocompuestos que facilitan la proliferación de los osteoblastos y modelan la morfología celular, así como su interacción al estar en contacto con células madre [3], a su vez se realizaron análisis del comportamiento de relajación del material ante los esfuerzos aplicados y de las propiedades mecánicas del mismo, para identificar una composición óptima aplicable en la ingeniería de tejidos óseos, comprobando que la adición de los nanotubos de carbono en matrices poliméricas incrementa las propiedades mecánicas de la matriz [8].

De igual forma en trabajos anteriores se ha evaluado la respuesta de la PCL, con modificaciones térmicas o químicas, frente a otros biopolímeros tales como el quitosano o el colágeno [9,10], sin embargo, aún no se ha realizado énfasis

en el uso de dicho polímero funcionalizado con nanotubos de carbono multipared (MWCNT's, por sus siglas en inglés), como un posible recubrimiento para la mejora de la aleación de titanio Ti6Al4V. Por lo anterior, se busca obtener y evaluar un nuevo tipo de capa protectora a partir de estos dos compuestos con el fin de incrementar la biocompatibilidad de la aleación con el cuerpo.

La técnica de recubrimiento llamada spin coating utiliza la fuerza centrífuga creada por un sistema giratorio para esparcir uniformemente la solución de revestimiento sobre el sustrato, dando lugar a películas delgadas de forma rápida y eficiente [11,12]. El proceso consiste en cuatro etapas principales: deposición, centrifugado, spin-off y evaporación. La primera fase consiste en la liberación de la solución sobre la superficie a cubrir; en la segunda el líquido fluye radialmente fuera del área, siendo impulsado por la fuerza generada; en la tercera etapa el fluido sobrante se esparce por la superficie acumulándose mientras la fuerza centrífuga retira los excesos remanentes. Por último, ocurre el adelgazamiento por evaporación de los elementos volátiles presentes [13].

Es de gran importancia estudiar el comportamiento de los recubrimientos empleados en biomedicina, para ello se pueden utilizar diferentes técnicas que permiten evaluarlos, ya sea a nivel molecular, morfológico o electroquímico.

Las técnicas espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman por su parte, permiten estudiar materiales como los nanotubos a nivel molecular. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier permite identificar una muestra haciendo uso de los modos de vibración energética de los enlaces interatómicos identificando los grupos funcionales de la misma. El espectro obtenido a partir de la absorción de luz infrarroja incidente en función de la frecuencia está formado por bandas que se

caracterizan por la posición y la intensidad, el número de las anteriores queda determinado por el número de átomos y la simetría del sólido, mientras que su posición e intensidad dependen de la naturaleza química de la muestra. Esta técnica proporciona además, información acerca del medio en que se encuentra y las concentraciones de los diversos arreglos atómicos en la molécula [14,15].

La espectroscopía Raman brinda información sobre la naturaleza y estructura de las moléculas, basándose en el examen de la radiación dispersada resultante de las colisiones de los fotones de una muestra. De un espectro Raman se obtienen las frecuencias de vibración e intensidades de los picos; el número de los anteriores guarda relación con la cantidad de átomos de la molécula y su simetría, la frecuencia de vibración por su parte depende de la rigidez de los enlaces y la masa de los átomos involucrados, mientras que las intensidades obedecen únicamente a la naturaleza de los enlaces [14,15].

Por otro lado, con el fin de estudiar la superficie de las muestras, la microscopía electrónica de barrido (SEM) permite realizar un análisis topográfico, estructural y de composición donde se detecta la respuesta del material al impacto de un haz de electrones; los datos se pueden recolectar a través de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. Los primeros son el resultado de colisiones inelásticas del haz de electrones incidente, los segundos resultan de colisiones elásticas y esencialmente poseen la misma energía que el haz. La última de las señales producida por el material son los rayos X, los cuales son los que permiten la identificación de la composición dentro del material. En términos generales, un equipo de SEM es capaz de tomar una "imagen" de la muestra a partir de los electrones emitidos sobre la misma [16].

Por su parte, la técnica EIS (por sus siglas en inglés) es un método de evaluación electroquímico que permite estudiar la degradación de los materiales. Consiste en el uso de una señal de corriente alterna (CA), que es aplicada a una celda electroquímica, para después medir la respuesta a través de la corriente de la misma a diferentes frecuencias, dando lugar a un espectro de impedancias. Es una técnica no destructiva y sensible a pequeños cambios en el sistema por lo que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. [17,18].

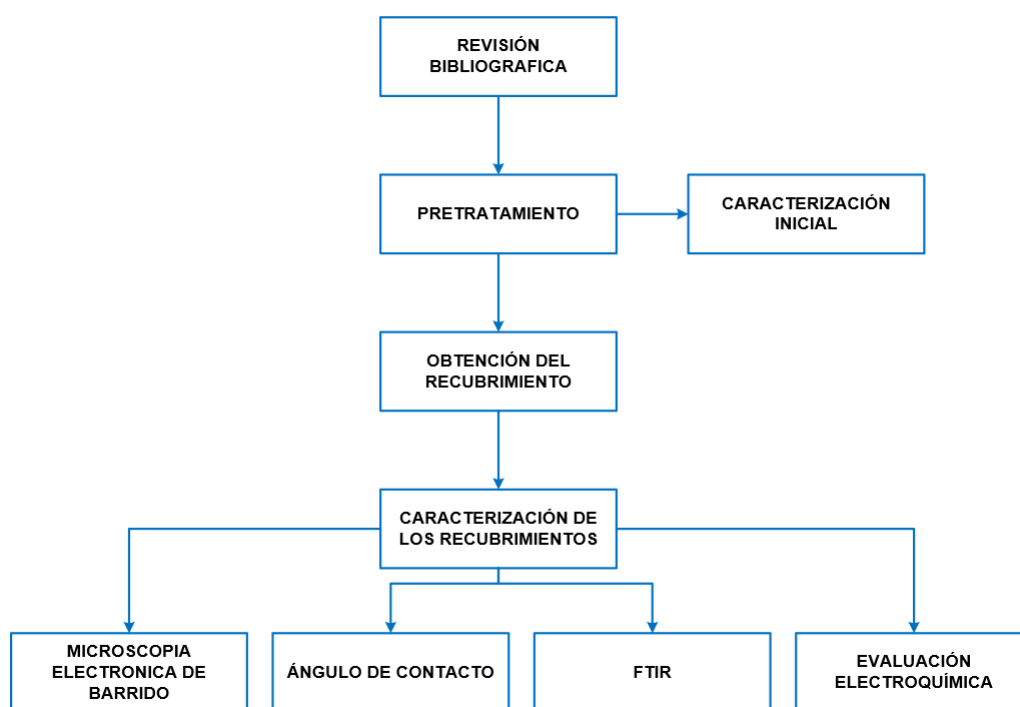
La impedancia es un término usado en corriente alterna para describir el equivalente de la resistencia en corriente directa (CD). Para CD la relación entre voltaje ( $V$ ) y corriente ( $I$ ) está dada por la ley de Ohm:  $V = IR$  donde  $V$ , en volts, es el voltaje que circula a través de la resistencia  $R$ , en ohms, e  $I$ , en amperios, es la corriente; por lo cual para señales de CA la ecuación correspondiente es  $V = IZ$  donde  $Z$  es la impedancia del circuito [17]. Para el análisis de los datos obtenidos, se suelen simular “circuitos equivalentes” los cuales pueden estar compuestos por resistencias, capacitancias, inductancias, entre otros [19].

El presente trabajo se planteó con el fin de evaluar electroquímicamente recubrimientos de PCL funcionalizada con MWCNT's a diferentes concentraciones en superficies de aleación de titanio Ti6Al4V-ELI para su aplicación en osteosíntesis, además de caracterizarlos mediante las técnicas SEM, FT-IR, Raman y ángulo de contacto, con el fin de analizar su velocidad de degradación en una solución de fluido fisiológico simulado (SBF, por sus siglas en inglés).

## 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo experimental del presente trabajo, se utilizaron los reactivos y equipos mostrados en los anexos A y B respectivamente. Los sustratos de trabajo fueron muestras de Ti6Al4V- ELI, en forma de discos con diámetro de 14 mm y espesor de 3 mm, los cuales fueron otorgados por las empresas QUIRÚRGICOS ESPECIALIZADOS S.A Y JAIMES RUEDA & CIA. En el siguiente diagrama se observan las etapas que se llevaron a cabo durante la realización de las pruebas experimentales.

**Figura 1.** Diagrama de flujo del proceso experimental realizado.



### 1.1 PRETRATAMIENTO

Las muestras de Ti6Al4V-ELI se sometieron a un pretratamiento con el fin de eliminar defectos en su superficie originados durante el corte y maquinado del mismo, además de mejorar la adhesión del recubrimiento. Para ello se realizó un tratamiento superficial de desbaste por una de sus caras,

mediante el uso de papel carburo de silicio con tamaños de grano: 180, 280, 360, 400 y 600; el pulido se realizó con movimientos en una sola dirección, rotando las muestras 90 grados entre cada hoja, evitando la presencia de planos y raspaduras.

Posteriormente se realizó una limpieza con etanol durante 10 minutos en baño ultrasónico, seguido de una inmersión durante 20 segundos en solución de decapado (30 ml HNO<sub>3</sub> / 10 ml HF / 50 ml H<sub>2</sub>O), para finalmente realizar un lavado en agua desionizada por 10 minutos nuevamente en el baño ultrasónico. Las muestras se secaron mediante inyección de aire caliente, de tal manera que no quedaran gotas por defecto en la superficie.

Por su parte, los nanotubos de carbono multipared de marca SIGMA-ALDRICH de diámetro 6-13 nm y de longitud 2.5-20 µm, se expusieron a un tratamiento ácido para remover metales remanentes y otros elementos contaminantes. Se inició con un reflujo 9 M de HNO<sub>3</sub> durante 3 horas a 130°C, posteriormente los MWCNT's se dejaron enfriar para luego introducirlos en una solución de NaOH 0.1 M durante 1 hora a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se llevó a cabo otro reflujo con ácido clorhídrico 5 M, durante 6 horas a 110°C, para luego enjuagarlos con agua destilada y filtrarlos a vacío con el fin de retirar el exceso de líquido. Por último, se expusieron a un secado durante 8 horas a 80° C [20].

## **1.2 CARACTERIZACIÓN INICIAL**

Se realizó espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) a la policaprolactona y espectroscopía Raman a los MWCNT's prístinos y funcionalizados, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes antes y después de los tratamientos respectivos.

Empleando ensayo de ángulo de contacto con agua desionizada, se buscó determinar el nivel de hidrofobicidad presente en las muestras. La gota depositada sobre la superficie de los sustratos tuvo un volumen de 1 microlitro,

a temperatura ambiente. Así mismo se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) con el fin de observar la superficie en un momento previo a obtener los recubrimientos.

### **1.3 OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO**

**1.3.1 Preparación de la solución polimérica** La policaprolactona se disolvió en ácido acético glacial (AA), con el fin de preparar una solución 2.5 % p/v, dejándola en agitación mecánica durante 4 horas a temperatura ambiente, hasta observar una solución dispersa uniformemente.

Una vez obtenida la mezcla del ácido y el polímero, se prepararon 3 soluciones con diferentes concentraciones de nanotubos: 0.5 mg/ml; 1.0 mg/ml y 1.5 mg/ml, para lo cual se midieron los pesos respectivos en una balanza de precisión. Cada una de las soluciones se llevó a un equipo de ultrasonido SONICS (Ver anexo B) con el fin de mejorar la dispersión de los MWCNT's usando una amplitud del 45%, un pulso 2:1 y un tiempo total de 60 minutos.

Finalmente, las soluciones se sometieron a agitación mecánica a una velocidad de 300 rpm y temperatura ambiente durante 30 minutos, para posteriormente ser llevadas al baño ultrasónico durante el mismo periodo de tiempo.

**1.3.2 Recubrimiento de las muestras** Se utilizó la técnica Spin Coating (Ver anexo B) con el fin de obtener recubrimientos homogéneos. Se llevó a cabo la deposición de 5 capas, cada una con tiempo de 60 segundos y con un volumen de gota de 30 microlitros. La primera de las capas se ejecutó a 3000 rpm, mientras que las otras 4 se realizaron a 4000 rpm.

Con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento, los sustratos se expusieron a un pretratamiento térmico a 50°C durante 10 minutos antes de efectuar la

primera capa. El secado entre cada deposición de la película polimérica se realizó bajo las mismas condiciones anteriormente mencionadas.

## **1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

**1.4.1 FT-IR** Mediante esta técnica se pudo estudiar y corroborar la presencia de los grupos funcionales en los recubrimientos obtenidos. Se trabajó con un espectrómetro Nicolet iS50, con la técnica de reflexión total atenuada (ATR) en un intervalo de número de onda entre 4000 a 400  $cm^{-1}$ .

**1.4.2 Ángulo de contacto** Permitted evaluar la humectabilidad de las muestras con el recubrimiento polimérico y con la mezcla del polímero junto con los MWCNT's una vez funcionalizados, permitiendo una comparación entre los mismos. Se dejó caer una gota de 1 microlitro sobre la superficie, y se tomaron las imágenes con tiempos de 1 segundo y 120 segundos después de depositada [9].

**1.4.3 SEM-EDS** Se realizó microscopía electrónica de barrido con el fin de evaluar la superficie de la muestra, permitiendo determinar cambios morfológicos ocasionados durante el proceso experimental, analizando la homogeneidad del recubrimiento obtenido con los nanotubos. Para lo anterior se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650, se obtuvieron imágenes con electrones secundarios con distancia de trabajo de 8.5 mm y un voltaje de 15 kV.

**1.4.4 Evaluación electroquímica** Se utilizó como electrolito el fluido fisiológico simulado (SBF) elaborado según el método de KOKUBO [21].

Las pruebas se realizaron con tiempos de inmersión de 0, 4 y 8 días en 15 ml de SBF a una temperatura de  $37 \pm 1.5^{\circ}C$  (temperatura corporal), con el fin de determinar la compatibilidad e interacción de los recubrimientos con el medio.

La celda y el montaje experimental realizado para las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica se encuentran en los anexos C y D respectivamente. Se usó un potenciostato GAMRY 600, utilizándose como contraelectrodo una barra de grafito, un electrodo de calomel como electrodo de referencia, y una celda con intercambiadores que permitía la estabilidad de la temperatura a 37°C durante la prueba, circulando agua caliente proveniente de un baño termostatado; también se empleó una jaula de Faraday con el fin de reducir el ruido generado por el exterior.

Las pruebas de potencial en circuito abierto (OCP) se llevaron a cabo durante 600 segundos, con el fin de alcanzar la estabilización del sistema. Para la realización de las pruebas de EIS, se trabajó con un voltaje de 10 mV, con un rango de frecuencias desde 0.01 Hz hasta 100,000 Hz y con una densidad de 7 puntos por década [9].

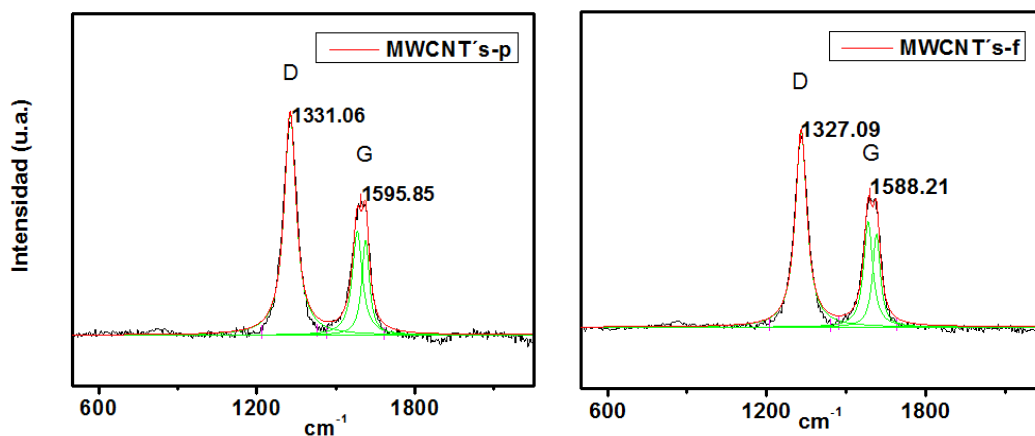
En el presente trabajo las pruebas electroquímicas permitieron estudiar los efectos corrosivos en el material, al entrar en contacto con el fluido corporal simulado a temperatura corporal, para lo cual se utilizó el software Zview V3.2b obteniendo circuitos eléctricos equivalentes cuyos análisis permitieron estudiar las resistencias a la degradación de las diferentes muestras.

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La comparación de los espectros Raman obtenidos de los nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados se presenta en la figura 2, donde se observan dos picos asignados a las bandas D y G, características de los nanotubos de carbono [22]. La banda D se identifica aproximadamente entre 1327 y 1332  $\text{cm}^{-1}$  en cada prueba y está asociada con las vibraciones de desorden estructural que surgen de defectos, carbonos  $\text{sp}^3$  y funcionalizaciones; por su parte la banda G se registra entre 1588 y 1596  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica de las vibraciones en el plano de los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  [23,24].

**Figura 2.** Espectros Raman de nanotubos de multipared (f-funcionalizados y p-prístinos)



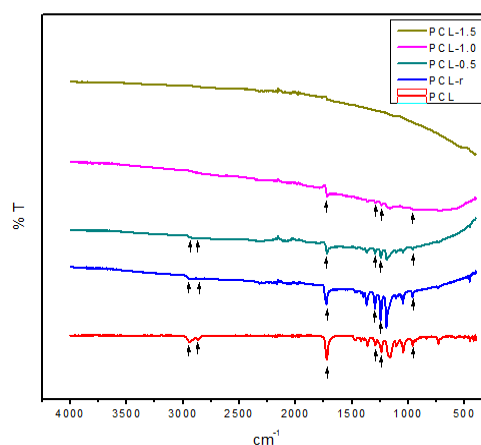
El área bajo la curva, de las bandas D y G (IG/ID) es utilizada para determinar el grado de desorden de la estructura. La banda D es atribuida a los extremos, a los defectos y a los carbonos desordenados; mientras que la banda G corresponde a los átomos de carbono con una estructura bien ordenada [14,15]. Se observa un aumento en las intensidades de ambas bandas después del tratamiento ácido, en el cual el cambio de la banda D es significativo respecto al cambio de la banda G, esto conlleva a una variación en la proporción IG/ID. En los nanotubos prístinos se presenta una relación IG/ID con

un valor de 0.39 donde se percibe que el orden de los mismos es mayor respecto a la presencia de defectos, mientras que el valor de IG/ID en los nanotubos funcionalizados es de 0.42, lo cual sugiere que el procedimiento ejecutado realizó cambios en la estructura externa de los nanotubos adicionando grupos funcionales a las cadenas de carbono.

## 2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

En la figura 3 se exhiben los espectros obtenidos de la policaprolactona y de los recubrimientos realizados mediante la técnica spin coating a distintas concentraciones de nanotubos de carbono, a partir de los cuales es posible observar que la percepción de la presencia de la policaprolactona disminuye en cuanto aumenta la concentración de los nanotubos de carbono, suscitando la eliminación de algunas bandas características desde la solución con 1.0 mg/ml y la completa supresión de las mismas a 1.5 mg/ml, lo que supone que el alto orden o enlazamiento simétrico de los mismos interviene en la observación de las vibraciones de los enlaces químicos y en el señalamiento de los grupos funcionales presentes [14,15].

**Figura 3.** Espectros IR policaprolactona (PCL) y recubrimientos poliméricos (PCL - r, PCL-MWCNT's 0.5 mg/ml, PCL-MWCNT's 1.0 mg/ml y PCL-MWCNT's 1.5 mg/ml)



En la tabla 1 se presenta la comparación de los valores de bandas obtenidos en los recubrimientos antes descritos. Al comparar las bandas de la policaprolactona empleada con las de otros proyectos desarrollados [23,24,25], se comprueba que presenta las principales rotaciones intermoleculares propios de la misma y al confrontar estos valores con los de los recubrimientos producidos, se identifica la presencia de los estiramientos C=O, C-C, C-O, C-O-C asimétrico y C-O-C simétrico en la mayoría de los mismos con considerable similitud, una diferencia que oscila entre  $\pm 3$  a 4 unidades aproximadamente, mientras que los estiramientos de C-H asimétrico y simétrico se muestran con una discrepancia mayor a 10 unidades.

**Tabla 1.** Asignaciones de bandas a las diferentes longitudes de onda en los recubrimientos poliméricos

	Asignación de banda	Estiramiento de C-H asimétrico	Estiramiento de C-H simétrico	Estiramiento C=O	Estiramiento C-C y C-O en fase cristalina	Estiramiento C-O-C simétrico	Estiramiento C-O-C simétrico
Longitud de onda $\text{cm}^{-1}$	PCL referenciada [25,26,27]	2949	2865	1727	1294	1241	961
	PCL	2938.6	2864.8	1722.6	1294.9	1244.8	961.8
	PCL - r	2937.1	2856.1	1727.9	1297.4	1247.7	965.2
	PCL - MWCNT's 0.5 mg/ml	2916.4	2849.3	1723.6	1294.5	1244.9	960.9
	PCL - MWCNT's 1.0 mg/ml	-	-	1723.1	1296.4	1242.9	957.5
	PCL - MWCNT's 1.5 mg/ml	-	-	-	-	-	-

### 2.3 CARACTER HIDROFÍLICO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los valores de los ángulos obtenidos para el sustrato únicamente con tratamiento de pulido mecánico y para cada uno de los recubrimientos a evaluar se pueden ver en la tabla 2. Para la muestra de Ti6Al4V-ELI únicamente se tomó como tiempo de estudio 1 segundo después de aplicada la gota, ya que su valor no variaba de forma significativa con el paso del tiempo.

**Tabla 2.** Ángulos obtenidos en el ensayo de ángulo de contacto, para los diferentes recubrimientos obtenidos.

MUESTRA	TIEMPO 1 segundo			TIEMPO 120 segundos		
	IZQUIERDA	DERECHA	PROMEDIO	IZQUIERDA	DERECHA	PROMEDIO
Ti6Al4V- ELI	61.5°	61.1°	61.30°	-	-	-
Recubrimiento de PCL	68.6°	68.3°	68.45°	62.7°	62.2°	62.45°
Recubrimiento PCL-MWCNT's 0.5 mg/ml	73.3°	71.6°	72.45°	71.6°	69.9°	70.75°
Recubrimiento PCL-MWCNT'S 1.0 mg/ml	76.5°	72.0°	74.25°	74.6°	70.3°	72.45°
Recubrimiento PCL-MWCNT'S 1.5 mg/ml	83.5°	80.0°	81.75°	81.9°	79.0°	80.45°

Como se mencionó anteriormente, la policaprolactona tiene bajas propiedades mecánicas, además su carácter hidrofóbico limita la adhesión celular y la proliferación [28], dicha característica se evidenció al momento de evaluar la afinidad del recubrimiento del polímero. Si se compara el valor obtenido del recubrimiento de PCL, con el del sustrato sin ningún tipo de recubrimiento, se

reporta un aumento del mismo de aproximadamente 7°, el cual disminuyó al dejar interactuar durante 2 minutos, acercándose al valor de la superficie sin recubrir.

Por su parte los nanotubos de carbono multipared poseen hidrofobicidad intrínseca; con la funcionalización de los mismos se busca mejorar su carácter hidrofílico mediante grupos hidroxilo y a su vez mejorar la interacción con el medio (la matriz polimérica); sin embargo, al adicionar las diferentes concentraciones de nanotubos a las soluciones de policaprolactona – ácido acético, para obtener los recubrimientos funcionalizados, se aumentó la hidrofobicidad al compararla con el recubrimiento polimérico (sin MWCNT's), por lo cual la funcionalización no realizó gran aporte para la mejora de esta propiedad del nanocompuesto, ocasionando una dispersión no homogénea de los nanotubos en la matriz de la PCL.

Según lo anterior, la relación entre la cantidad de nanotubos presentes y el aumento del ángulo fue directamente proporcional, obteniéndose el mayor carácter hidrofóbico al usar la concentración de 1.5 mg de nanotubos por cada ml de solución.

Al transcurrir 2 minutos luego de depositar la gota, se evidenció una disminución en el ángulo en una proporción aproximada de 2° cuando hay presencia de nanotubos; mientras que para el recubrimiento polimérico sin funcionalizar, la disminución del ángulo fue mayor (aproximadamente 6°).

Las fotografías tomadas que muestran el ángulo de la gota depositada en cada uno de los recubrimientos se pueden encontrar en el anexo E del presente trabajo.

## **2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS**

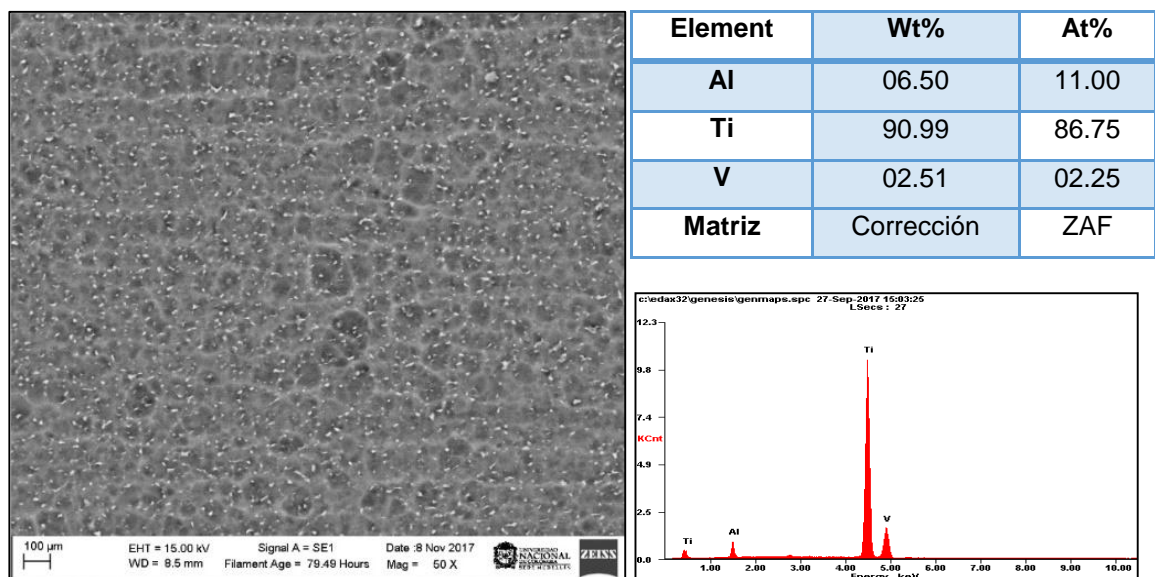
En la figura 4, se muestra la micrografía obtenida para el sustrato de Ti6Al4V-ELI con el pulido mecánico y el tratamiento de decapado realizado. Se puede

observar que la microestructura consta de una fase  $\beta$  (rica en Vanadio: zona clara) contenida en una fase  $\alpha$  (rica en Aluminio: zona oscura), lo cual coincide con la microestructura propia de la aleación reportada en la literatura [29].

Se evaluó el espectro EDS con el fin de obtener la composición en peso de la aleación, buscando comparar dichos valores con los reportados por otros autores, coincidiendo con el rango reportado por la norma ASTM F136 [30], y a su vez usarlo como patrón de referencia al momento de estudiar las modificaciones morfológicas en cada recubrimiento evaluado.

La superficie se muestra homogénea, con presencia de poros pequeños que se presentan como resultado del ataque de la solución de decapado, la cual presentó precipitaciones en la fase alfa del material. A su vez, se evidencia una superficie rugosa, como consecuencia del desbaste mecánico al cual fue sometido, con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento.

**Figura 4.** Micrografía y espectro EDS de la aleación Ti6Al4V-ELI

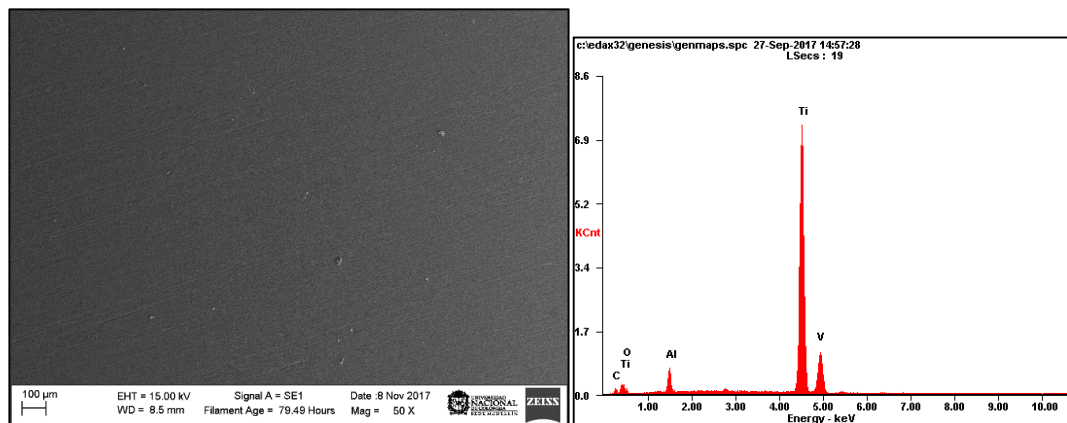


En la figura 5 se presenta la microestructura morfológica del material luego de realizar el recubrimiento con PCL, obteniéndose una película polimérica

completamente homogénea, debido a la solubilidad que presenta el polímero en solventes orgánicos, como el ácido acético, y a la técnica empleada (spin coating), la cual permitió una correcta distribución del volumen adicionado sobre la superficie del sustrato. También se evidencian defectos del pulido, en forma de líneas rectas; estos defectos permiten obtener una rugosidad significativa para la adhesión, como se ha mencionado anteriormente.

En el espectro EDS se manifiesta la presencia de carbono y oxígeno, elementos que componen la estructura química del polímero junto con el hidrógeno, sin embargo, este último no es reportado en el espectro debido a que el equipo y sus condiciones de trabajo no permitieron la detección del mismo.

**Figura 5.** Micrografía y espectro EDS del recubrimiento de PCL al 2.5% p/v

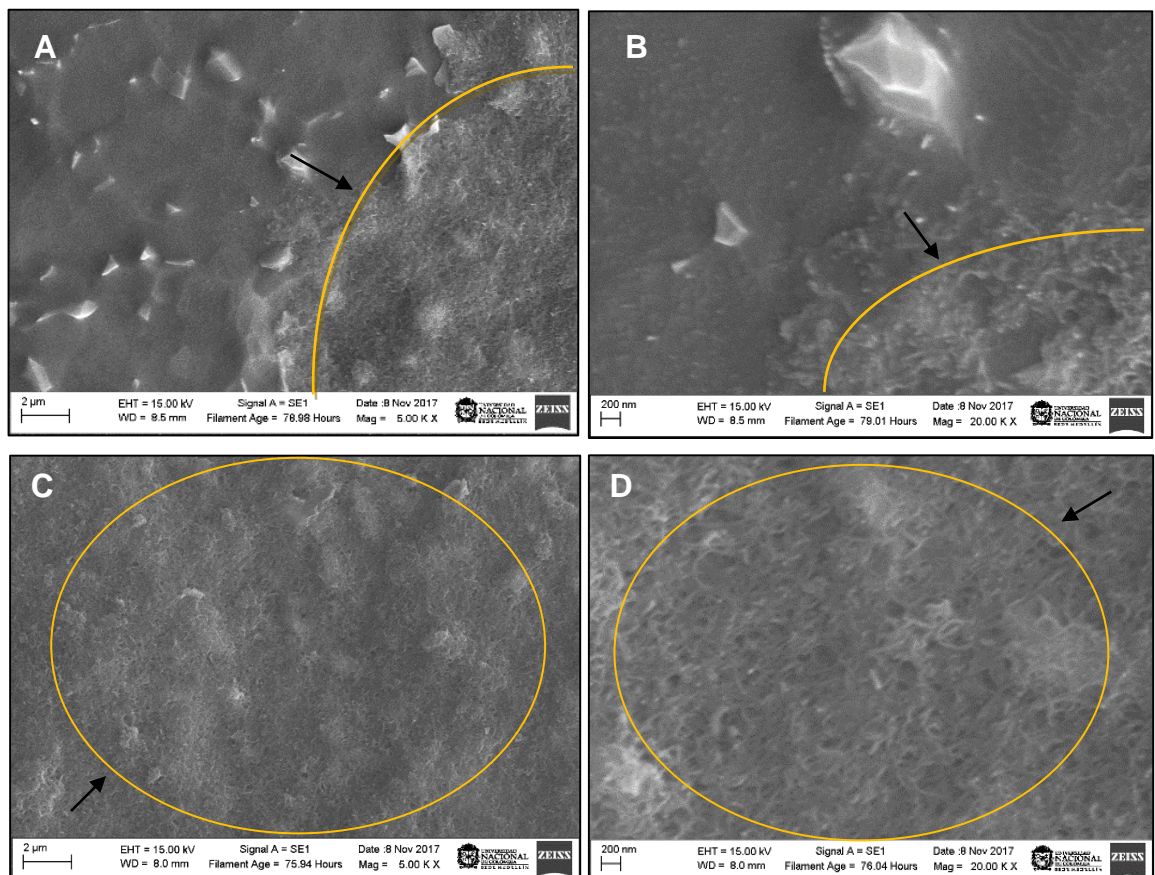


Las imágenes reportadas para los recubrimientos con las tres composiciones de nanotubos se encuentran en la figura 6, delimitando las zonas en donde hay mayor presencia de los mismos. En dichas micrografías se refleja la presencia de MWCNT's en diferentes concentraciones. Así mismo, en las superficies estudiadas se observa que hay zonas en las cuales no hay presencia de nanotubos, lo cual evidencia que no hubo una correcta dispersión de estos en las soluciones poliméricas, afectando la interacción con la matriz. Sin embargo,

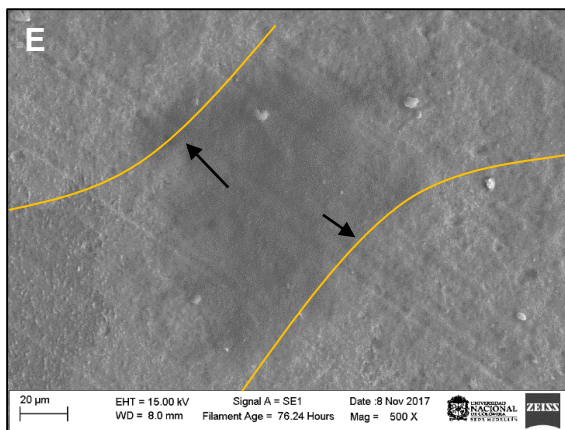
como sucedió anteriormente la solución de PCL- AA si logró distribuirse de forma homogénea en el material. En la solución con nanotubos en proporción 0.5 mg/ml, fue en donde se hizo más notoria la poca dispersión, como se observa en la figura 6B.

Al aumentar dicha concentración de MWCNT's se mejora la dispersión de los mismos en las soluciones, como sucedió con las concentraciones de 1.0 mg/ml y 1.5 mg/ml (Ver figura 6D y 6E); sin embargo, para esta última se evidencia la presencia de un mayor número de aglomerados, lo cual indica que la concentración de 1.0 mg/ml permitió obtener una capa más homogénea mejorando la interacción con la matriz. Simultáneamente se observa que los nanotubos se adhieren a las dos fases que conforman la aleación ( $\alpha$  y  $\beta$ ) por igual.

**Figura 6.** Micrografías de los recubrimientos PCL-MWCNT's A) y B) 0.5 mg/ml MWCNT's, C) y D) 1.0 mg/ml MWCNT's, E) 1.5 mg/ml MWCNT's



**Figura 6. (Continuación)**



## **2.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Los parámetros de voltaje, rango de frecuencias y puntos por década, especificados con anterioridad, se seleccionaron de acuerdo con la literatura teniendo en consideración lo siguiente [31].

Un amplio rango de frecuencias permite que el componente imaginario de la impedancia se aproxime a 0 en el diagrama de Nyquist y así obtener un espectro representativo del comportamiento.

Por otra parte, los procesos electroquímicos reales no son lineales, sin embargo, la teoría que fundamenta la prueba EIS está basada en teorías con dicho comportamiento, por lo que se recomienda trabajar con una amplitud suficientemente pequeña que permita cumplir con la linealidad requerida, el valor recomendado por otros autores corresponde a 10 mV.

Con respecto a los puntos por década, se recomienda trabajar entre 6 y 7. Este rango permite obtener una relación adecuada entre la exactitud en la toma de datos y el tiempo requerido para la obtención de los mismos.

**2.5.1 Análisis gráfico** Mediante las curvas obtenidas en los diagramas de Nyquist y Bode se pueden analizar los resultados considerando conceptos fundamentales de la técnica y relacionándolos con la degradación del

recubrimiento, para lo cual se dividirá el eje de frecuencia en 3 regiones: altas frecuencias: 100000 Hz – 100 Hz, medias frecuencias: 100 Hz – 1 Hz y bajas frecuencias: 1 Hz- 0.01 Hz.

La resistencia de la solución ( $R_s$ ) o resistencia del electrolito, es la presente entre el electrodo de trabajo y el de referencia, dicho valor depende de la concentración de iones y está determinado por el límite a altas frecuencias del eje real en el diagrama de Nyquist. Por su parte la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), representa la reacción llevada a cabo en la superficie del metal al estar en contacto con el electrolito, midiendo la estabilidad electroquímica del sistema. El límite a bajas frecuencias en el eje real representa la suma de las 2 resistencias mencionadas anteriormente [19].

En las figuras 7, 8 y 9 se reporta el diagrama de Nyquist para todas las muestras evaluadas a 0, 4 y 8 días de inmersión respectivamente. Dichas gráficas se caracterizan por tener 1, 2 o 3 constantes de tiempo, dependiendo de la composición del recubrimiento y de la interacción que tuvieron los mismos con el electrolito al estar en contacto durante los diferentes tiempos evaluados.

Cuando la aleación sin recubrir entra en contacto con el fluido (0 días de inmersión), se evidencia la presencia de un semicírculo en el diagrama de Nyquist y un ángulo máximo de  $-60^\circ$  en el diagrama de Bode (Ver anexo F), lo que implica un único comportamiento capacitivo, dicho comportamiento es característico del material y se da debido a la doble capa eléctrica que se origina al aplicar una diferencia de potencial que polariza los electrodos, haciendo que los iones procedentes de la solución se adsorban en la superficie del metal, generando un aislamiento que ocasiona el comportamiento capacitivo. Dicho semicírculo presenta irregularidades al final, estudios previos han reportado como causa de este fenómeno a la rugosidad y heterogeneidad de la muestra, lo cual conlleva a una distribución de corriente no uniforme sobre la superficie de la misma [32].

En la figura 7 para el recubrimiento con la PCL sin funcionalizar se presentaron 3 semicírculos a altas, medias y bajas frecuencias, los cuales representan precipitaciones de sales de iones provenientes de la solución, la capa polimérica y la doble capa electroquímica respectivamente. Lo anterior se debe a la gran compatibilidad que presenta el polímero con el medio; sin embargo, dicha muestra presentó una evidente disminución de la resistencia a la polarización respecto al sustrato inicial, debido a las bajas propiedades eléctricas de la PCL.

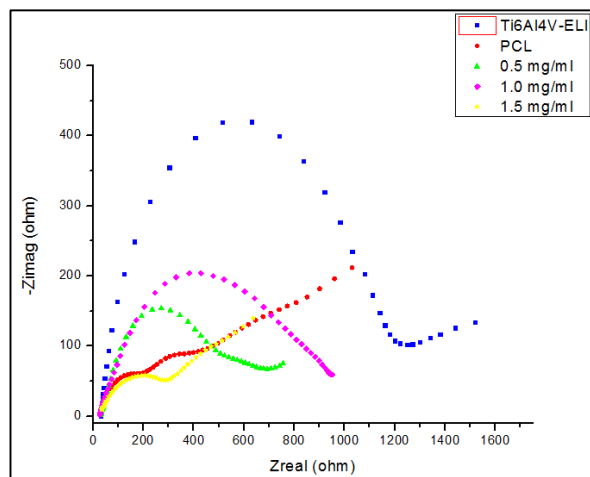
Al funcionalizar el recubrimiento polimérico con las concentraciones de 0.5 y 1.0 mg/ml de MWCNT's se presentaron 2 constantes de tiempo a medias y altas frecuencias, lo cual permite inferir que los nanotubos se solaparon con la PCL presentando una única constante. Para el recubrimiento con 1.5 mg/ml se obtuvieron 3 constantes a bajas, medias y altas frecuencias, probablemente debido a la alta concentración de nanotubos utilizados y a precipitados de sales de iones como muestra de una adecuada interacción con el medio.

Al aumentar la cantidad de días de inmersión se evidenció un aumento en la resistencia a la transferencia para las muestras con nanotubos, especialmente para las de 1.0 mg/ml y 1.5 mg/ml de MWCNT's, lo que conlleva al no desprendimiento del recubrimiento, obteniendo además valores superiores a los reportados por la PCL sin funcionalizar. Lo anterior implica que la permeabilidad del recubrimiento se disminuyó al agregar los MWCNT's, reduciendo a su vez la velocidad de degradación de los electrodos [33,34].

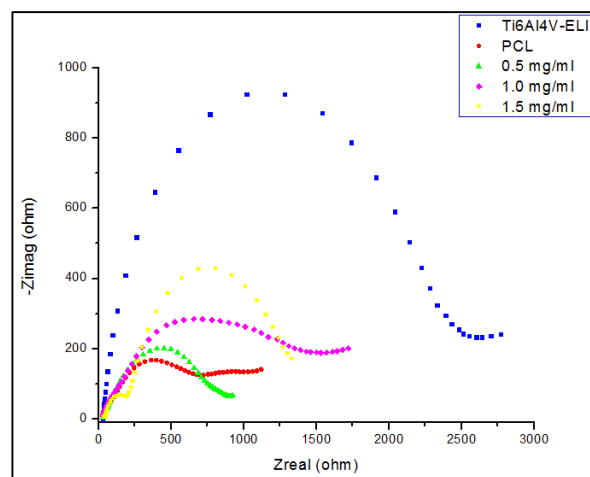
A los 8 días de inmersión para el recubrimiento con 0.5 mg/ml de nanotubos se evidenció la presencia de una tercera capa, lo cual se observó representado en el cambio de pendiente y en el ángulo de fase reportado (Ver anexo F). Esta capa puede ser atribuida a un proceso de adsorción de iones provenientes de la solución, especialmente iones de calcio en la superficie, lo cual le atribuye una buena interacción con el medio a este recubrimiento después del tiempo experimentado [9,10].

El valor de la  $R_s$  no presentó variaciones significativas en los diferentes electrodos, esto se puede atribuir a que la concentración de iones en la solución se mantuvo en el mismo rango, debido a la repetitividad en la elaboración del SBF.

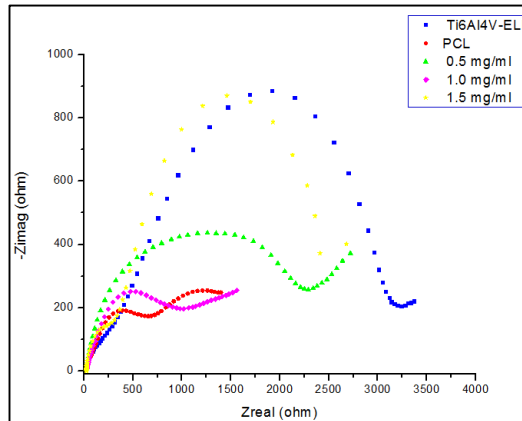
**Figura 7.** Diagrama Nyquist para muestras a 0 días de inmersión en SBF



**Figura 8.** Diagrama Nyquist para muestras a 4 días de inmersión en SBF

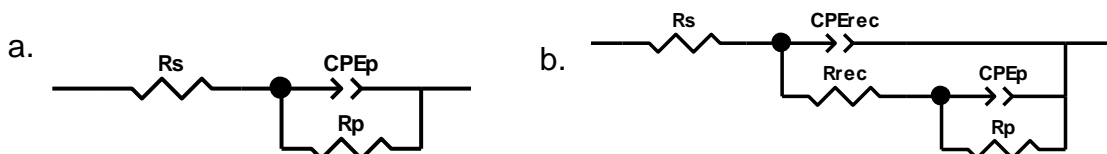


**Figura 9.** Diagrama Nyquist para muestras a 8 días de inmersión en SBF

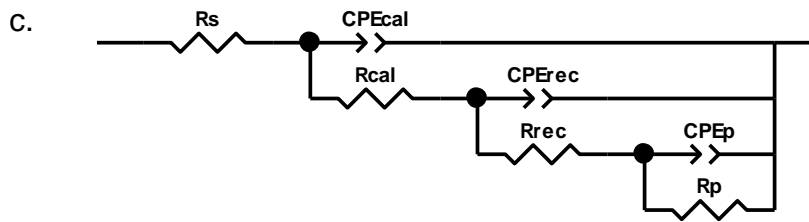


**2.5.2 Circuitos equivalentes** Cuando se elaboró la simulación de las curvas de impedancia obtenidas a los 0, 4 y 8 días de inmersión en SBF con los diferentes tipos de recubrimiento, se observó que surgieron tres tipos diferentes de circuitos equivalentes mostrados en la figura 10, los cuales poseen de entre 1 a 3 configuraciones RC en paralelo que indican la cantidad de superficies presentes en cada una de las muestras evaluadas [17]. La figura 10.a fue característica para las impedancias realizadas a 0, 4 y 8 días de la aleación de titanio; la 10.b se presentó con los recubrimientos de PCL-0.5 y PCL-1.0 mg/ml en los tres días, a excepción del último día donde la de menor concentración de nanotubos se ajustó a la figura 10.c al igual que los recubrimientos de PCL y PCL-1.5 mg/ml. Los valores obtenidos a través de la simulación de estos circuitos llevada a cabo mediante el software Zview V3.2b se encuentran en el anexo G.

**Figura 10.** Circuitos equivalentes para simular la interacción de los recubrimientos a diferentes concentraciones frente a 0,4 y 8 días de inmersión en solución SBF



**Figura 10** (Continuación)



Los elementos asociados a los circuitos equivalentes constan de  $R_s$ : resistencia a la solución,  $CPE_p$ : elemento de fase constante asociado a la transferencia de carga del Ti6Al4V-ELI,  $R_p$ : resistencia asociada a la transferencia de carga de Ti6Al4V,  $CPE_{rec}$ : elemento de fase constante asociado al recubrimiento polimérico,  $R_{rec}$ : resistencia asociada al recubrimiento polimérico,  $CPE_{cal}$ : elemento de fase constante asociado a una película adicionada,  $R_{cal}$ : resistencia asociada a la película adicional.

El circuito equivalente representativo de la mayoría de los resultados es el b, dado que muestra la capa polimérica aplicada al sustrato y la resistencia de transferencia de carga del mismo. A pesar de lo anterior, los recubrimientos de PCL realizados presentan un circuito del tipo c junto con el de PCL-1.5 mg/ml durante las tres evaluaciones; en el primer caso sugiere la precipitación de una capa de sales de iones, provenientes de la solución circundante debido a la compatibilidad del polímero respecto a medios biológicos; mientras que en el segundo se le atribuye también a la mayor concentración de nanotubos de carbono en la matriz polimérica, puesto que a unas menores proporciones de los mismos no se presenta esta tercera capa [9].

La variación de los valores de resistencias de los recubrimientos a lo largo de los ocho días, sugiere que la presencia de poros en recubrimientos poliméricos no sigue un patrón específico en cada caso. Sin embargo, si se compara el valor de las resistencias otorgadas por la simulación (anexo G) entre el

recubrimiento de PCL y el resultado de la inclusión de los nanotubos de carbono al mismo, se observa que el valor de éste es superior en el segundo caso, lo cual puede ser atribuido a la obstrucción de estos poros con los MWCNT's.

Al revisar los valores obtenidos en la resistencia a la polarización durante los tres tiempos evaluados para los recubrimientos, se observa un incremento en su valor a medida que aumenta la cantidad de tiempo en inmersión, esto supone una precipitación de iones de calcio que obstaculizan los poros presentes en el recubrimiento polimérico otorgando mayor resistencia al paso de corriente del metal y evitando la degradación del recubrimiento. Sin embargo, este comportamiento tiene algunas discrepancias, las cuales pueden ser atribuidas a un comportamiento sinérgico entre la degradación del recubrimiento polimérico y los precipitados iónicos sobre la superficie [35].

Adicional a esto, el mejor valor obtenido a los ocho días fue con la concentración de 1.0 mg/ml con un valor de 1772 ohm, lo que sugiere que el grado de funcionalización de los nanotubos presentó mejores resultados a esta concentración con respecto a la dispersión de los mismos y a la velocidad de degradación, ya que al aumentar la cantidad dispersada de MWCNT's también se incrementaba la discontinuidad de la matriz y el comportamiento hidrofóbico del recubrimiento, interfiriendo en la resistencia a la polarización, haciendo que esta aumentara.

Lo anterior permite inferir que el grado de funcionalización y el aumento de la hidrofobicidad, disminuyeron la degradación del recubrimiento; aun así, desde el punto de vista de interacción celular se tendría que completar el análisis mediante ensayos bioquímicos.

### 3. CONCLUSIONES

La funcionalización de los nanotubos de carbono influye en gran medida en la dispersión de los mismos en soluciones poliméricas, así como la alta densidad de la solución de PCL-AA, lo cual se puede evidenciar en las pruebas morfológicas y caracterizaciones fisicoquímicas de las muestras; mediante las cuales se infiere que los grupos funcionales adicionados no fueron suficientes para lograr una solución completamente homogénea y libre de aglomerados, ocasionando un aumento del carácter hidrofóbico del polímero. Sin embargo, la baja hidrofiliidad no repercute de manera negativa en la degradación del material a evaluar.

El uso de MWCNT's funcionalizados y adicionados a la solución PCL-AA, permite aumentar la resistencia a la transferencia de carga del material, lo que implica una disminución en la velocidad de degradación del recubrimiento, lo anterior se atribuye a la hidrofobicidad presentada como consecuencia de la disminución de la permeabilidad, alargando el tiempo de vida útil como implante óseo.

La compatibilidad con el medio biológico (SBF) se vio beneficiada al emplear la concentración de nanotubos estudiada a 1.0 mg/ml, debido a la dispersión homogénea del recubrimiento, otorgando mayor estabilidad al mismo de acuerdo a los ensayos electroquímicos.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Para futuros recubrimientos de este tipo, disminuir el porcentaje en peso de la PCL-AA, con el fin de mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica.

Emplear una funcionalización que otorgue mayor cantidad de grupos hidroxilo a la superficie del nanotubo para mejorar la hidroafinidad con el medio y evaluarlo bajo las mismas condiciones utilizadas en el presente trabajo de investigación buscando comparar la degradación de los recubrimientos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PYLYPCHUK, Ie, *et al* Biomimetic Hydroxyapatite Growth on Functionalized Surfaces of Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb Alloys. En: *Nanoscale Research Letters*. 2015 [En línea]. Recuperado el 2018-01-09. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/281148957>

[2] CATAURO, Michelina, *et al*. Modification of Ti6Al4V implant surfaces by biocompatible TiO<sub>2</sub>/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating: Structural characterization, mechanical and corrosion behavior. En: *Materials Science and Engineering*. Mayo, 2017, Vol. 74, p. 501–507.

[3] PAN, Lanlan, *et al*. Multiwall carbon nanotubes/polycaprolactone composites for bone tissue engineering application. En: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Mayo, 2012, Vol. 93, p. 226–234.

[4] PAPAGEORGIOU, Dimitrios, *et al*. Polycaprolactone/multi-wall carbon nanotube nanocomposites prepared by in situ ring opening polymerization: Decomposition profiling using thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Septiembre, 2015, Vol. 115, p. 125–131.

[5] HARRISON, B; ATALA, A. Carbon nanotube applications for tissue engineering. En: *Biomaterials*. 2007, Vol. 28, p. 344–353.

[6] ROUMELI, Eleftheria, *et al*. Amino-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Lead to Successful Ring-Opening Polymerization of Poly( $\epsilon$ -

caprolactone): Enhanced Interfacial Bonding and Optimized Mechanical Properties. En: *ACS Applied. Materials and. Interfaces*. Mayo, 2015, Vol. 7 nro 21, p. 11683–11694.

[7] LING, Xinlong, et al. Functionalization and dispersion of multiwalled carbon nanotubes modified with poly-L-lysine. En: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014, Vol. 443, p.19–26.

[8] BELMONTE, Monica, et al. Tuning polycaprolactone–carbon nanotube composites for bone tissue engineering scaffolds. En: *Materials Science and Engineering C*. 2012, Vol. 32, p. 152–159.

[9] GARCÍA RUEDA, F.; PEÑA BALLESTEROS, D.; ESTUPIÑAN DURÁN, H. Comportamiento morfológico y electroquímico de un recubrimiento Dip Coating policaprolactona-quitosano-colágeno sobre Ti6Al4V. En: *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*. Enero – Abril, 2017, Vol. 38, nro 1, p. 54-75.

[10] GÓMEZ RODRIGUEZ, Liliana, et al. Obtención, caracterización y evaluación in vitro de recubrimientos de policaprolactona quitosano sobre la aleación Ti6Al4V tratada químicamente. En: *Revista de Metalurgia*. 2014, Vol. 50, nro 3

[11] TAYLOR, J. Spin Coating: An Overview. En: *Metal Finishing* Enero, 2001, p. 16-21.

[12] University of Louisville, Micro/Nano Technology Center. Spin Coating Theory. Octubre, 2013, p. 1-3. [En línea]. Recuperado el: 2018-01-01. Disponible en: <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>

[13] SCRIVEN L.. Physics And Applications of Dip Coating and Spin Coating. En: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1988, Vol. 121. P. 717-729

[14] GONZÁLES, Claramaría. Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos. Tesis de Doctorado en Ingeniería Física Industrial. San Nicolás de los Garza. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Físico-Matemática, 2012. 131 p.

[15] ALBELLA J., et al. Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. Madrid, España. CISC. 1993. 749 p. ISBN 84-00-07343-6.

[16] CLAVIJO, Josué. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). En: *Revista Elementos* Junio, 2013, nro 3.

[17] COTTIS, R. TURGOOSE, S. Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy. NACE International. 1999. 148 p.

[18] VÁZQUEZ, José Luis. Empleo de la Técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales.

Aplicación a una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo. Tesis de Maestría. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. Programa Oficial de Posgrado: Ingeniería y Producción Industrial. Diciembre, 2007. 165 p.

[19] SAAVEDRA, Rubén. Simulación Mediante Circuitos Equivalentes de la Impedancia Electroquímica de Armaduras de Acero Inoxidable en Mortero. Proyecto fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid. Escuela Politécnica Superior. Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Química. Marzo, 2014. 129 p.

[20] MONTAÑEZ, Nerly. Propuesta de Tesis Doctoral. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Aprobada 2017-01-26. Consultada 2017-03-26.

[21] KOKUBO, T. y TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. En: *Biomaterials*. 2006, vol.27, p. 2907-2915.

[22] LI, Haipeng, *et al.* Carbon nanotube-reinforced mesoporous hydroxyapatite composites with excellent mechanical and biological properties for bone replacement material application. En: *Materials Science and Engineering C*. 2017, Vol. 77, p. 1078–1087.

[23] RIBEIRO, Hélio, *et al.* Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy. En: *Polymer Testing*. 2015, Vol. 43, p. 182-192.

[24] STOBINSKI, L., *et al.* Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. En: *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, Vol. 501, p. 77–84.

[25] ELZEIN, Tamara, *et al.* FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. En: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014, Vol. 273, p. 381–387.

[26] VERMA, Ddevendra; KATTI, Kalpana; KATTI, Dinesh. Experimental investigation of interfaces in hydroxyapatite/polyacrylic acid/polycaprolactone composites using photoacoustic FTIR spectroscopy. En: *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. Abril, 2006. Vol. 77A, p. 59-66.

[27] ZHANG, Qiang, *et al.* Characterization of polycaprolactone/collagen fibrous scaffolds by electrospinning and their bioactivity. En: *International Journal of Biological Macromolecules*. Mayo, 2015, Vol. 76, p. 94-101.

[28] SÁNCHEZ CEPEDA, Ángela, *et al.* Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. En: *Ciencia en desarrollo*. 2016, Vol. 7, nro. 2., p. 133-151.

[29] HERRAIZ LALANA, Enrique. Estudio de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas con adición de Fe y Cr. Tesis de ingeniería mecánica. Lérganes: Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química, 2012, 89 p.

[30] SMITHS METAL CENTRES. Ti-6Al-4V (Grade 5) Technical datasheet. [En línea] Recuperado el 2017-10-23. Disponible en: <https://www.smithmetal.com/pdf/titanium/ti-6al-4v-grade-5.pdf>

[31] MENDOZA FLORES, Juan; DURÁN ROMERO, Rubén y GENESCÁ, Joan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión: Notas. Instituto Mexicano del petróleo. Facultad de química. [En línea] Recuperado en 2017-06-28. Disponible en: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>

[32] GARCÍA PORTILLA, Yesid Orlando. Evaluación de la electrodeposición de fosfato de calcio sobre la aleación Ti6Al4V ELI ASTM F-136. Tesis de Magíster en ingenierías, área metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, 2008, 135 p.

[33] APERADOR CHAPARRO, William, et al. Caracterización de recubrimientos a base de poliéster sobre AACLAD 2024-T3 mediante pruebas aceleradas de corrosión. En: *Revista científica Guillermo de Ockham*. 2011, Vol.9, nro.1, p. 93-101.

[34] TALAVERA, Ivan. Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial. Tesis de ingeniería metalúrgica. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2007, 73 p.

[35] AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. En: *Progress in Organic Coatings*. 1995, Vol. 26, p. 1-28.

## BIBLIOGRAFÍA

ABRISHAMCHIAN, Alireza, et al. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/hydroxyapatite nanocomposite film dip coated on Ti-6Al-4V by sol-gel method for biomedical applications: An in vitro study. En: *Materials Science and Engineering C*. 2013, Vol. 33, p. 2002–2010.

Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. [En línea]. Recuperado el 2017-08-07. Disponible en: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.

BOADA LOPEZ, Jairo, et al. Estudio de la degradación electrolítica de recubrimientos de ácido poli L-Láctico sobre sustratos Ti6Al4V, en SBF mediante voltametría cíclica y EIS. En: *Scientia et Technica*. 2007, no. 36.

BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. En: *eXPRESS Polymer Letters*. 2012, Vol. 6, nro 7, p. 601–608.

CEDILLO, M. L. et al. Multiwall carbon nanotubes/polycaprolactone scaffolds seeded with human dental pulp stem cells for bone tissue regeneration. En: *Engineering and Nano-Engineering Approaches for Medical Devices*. 2016, p. 27-35.

GOMES, Antonio; BINOTTO, Solange. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. En: *Quim. Nova*. 2007, Vol. 30, nro. 7, p. 1695-1703.

GONZÁLEZ GUZMÁN, Jorge. Protección frente a la corrosión metálica con recubrimientos poliméricos: Estudio electroquímico y microelectroquímico. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. San Cristobal de la Laguna: Universidad de la Laguna. 2010, 243 p.

GUZMÁN ROSAS, Andrés. Evaluación de la resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica. Tesis de máster en ingeniería química. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. 2011, 50 p.

HILDING, Jenny, et al. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. En: Journal of Dispersion Science and Technology. 2003, Vol. 24, No. 1, pp. 1–41.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de Tesis, Trabajos de Grado y otros Trabajos de Investigación. NTC-1486. Bogotá D.C. 2008. 41 p.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC-6166. Bogotá D.C. 2016. 60 p.

LEAL, C.V. et al. Influence of purified multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and morphological behavior in poly (L-lactic acid) matrix. En: Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016, Vol. 59, p. 547–560.

MOHD, M., *et al.* Dipcoating of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite composite coating on Ti6Al4V for enhanced corrosion protection. En: *Surface & Coatings Technology* 2014, Vol. 245, p. 102–107.

OLAYA FLOREZ, Jhon., CHIPATECUA GODOY, Yuri. y RODIL POSADA, Sandra. Resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruros metálicos depositados sobre acero AISI M2. En: *Ingeniería y desarrollo*. 2012, vol. 30, no. 1, p.1-22.

PEÑA BALLESTEROS, Dario., *et al.* Recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio obtenidos por electrodeposición sobre una aleación de titanio. En: *Rev. Facultad de ingenierías. Universidad De Antioquia*. 2010, no 54, p. 15-23.

PIRATOBA MORALES, Ulises., MARIÑO CAMARGO, Álvaro. y OLAYA FLOREZ, John. Impedancia electroquímica- Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. En: *Dyna*. 2010, no. 164, p. 69-75.

PIRATOBA MORALES, Ulises., VERA LOPÉZ, Enrique. y ORTIZ OTÁLORA, Cesar. Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica. En: *Dyna*. 2010, no. 162, p. 13-19

SAJID, Muhammad, *et al.* Carbon nanotubes from synthesis to in vivo biomedical applications. En: *International Journal of Pharmaceutics*. 2016, Vol. 501, p. 278–299.

SHI, Yu-Dong, et al. Ultralow Percolation Threshold in Poly(L lactide)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Multiwall Carbon Nanotubes Composites with a Segregated Electrically Conductive Network. En: The Journal of Physical Chemistry C 2017, Vol. 121, p. 3087–3098.

VÁZQUEZ GUTIÉRREZ, José. Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Tesis de máster en seguridad industrial y medio ambiente. Valencia: Universidad politécnica de Valencia. 2007, 165 p.

XU, Tao, et al. Hybrid printing of mechanically and biologically improved constructs for cartilage tissue engineering applications. En: Biofabrication.2013, Vol. 5, p.1-10.

## ANEXOS

### ANEXO A. Reactivos utilizados durante el desarrollo experimental

Reactivos	Formula química	Especificación
Policaprolactona	$C_6H_{10}O_2$	Recubrimientos
Ácido acético	$CH_3COOH$	Recubrimientos
MWCNT's	---	Recubrimientos
Ácido nítrico	$HNO_3$	Solución decapado
Ácido fluorhídrico	$HF$	Solución decapado
Ácido clorhídrico	$HCl$	SBF
Agua desionizada	$H_2O$	SBF - Solución decapado
Cloruro de sodio	$NaCl$	SBF
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$	SBF
Cloruro de potasio	$KCl$	SBF
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	SBF
Potasio fosfato dibasico trihidratado	$k_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	SBF
Cloruro de magnesio hexahidratado	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	SBF
Tris	$C_4H_{11}NO_3$	SBF
Sulfato de sodio	$Na_2SO_4$	SBF

### ANEXO B. Tabla de equipos

Equipo	Función
Plancha con agitación	Preparación de la solución polimérica
Plancha con agitación y calentamiento	Preparación de SBF
PH-metro	Medición del pH de las soluciones
Baño ultrasonico	Decapado de las muestras
Baño ultrasonido	Dispersión de los nanotubos
Spin Coater	Preparación de los recubrimientos
Estufa memmet	Secado de las capas del recubrimiento
Potenciostato Gamry 600	Mediciones electroquímicas
Microscopio electronico de barrido	Pruebas de caracterización
Equipo ángulo de contacto Dataphysics	Evaluación de la hidrofiliidad
Espectrómetro Nicolet iS50	Espectroscopia de infrarrojos de las muestras

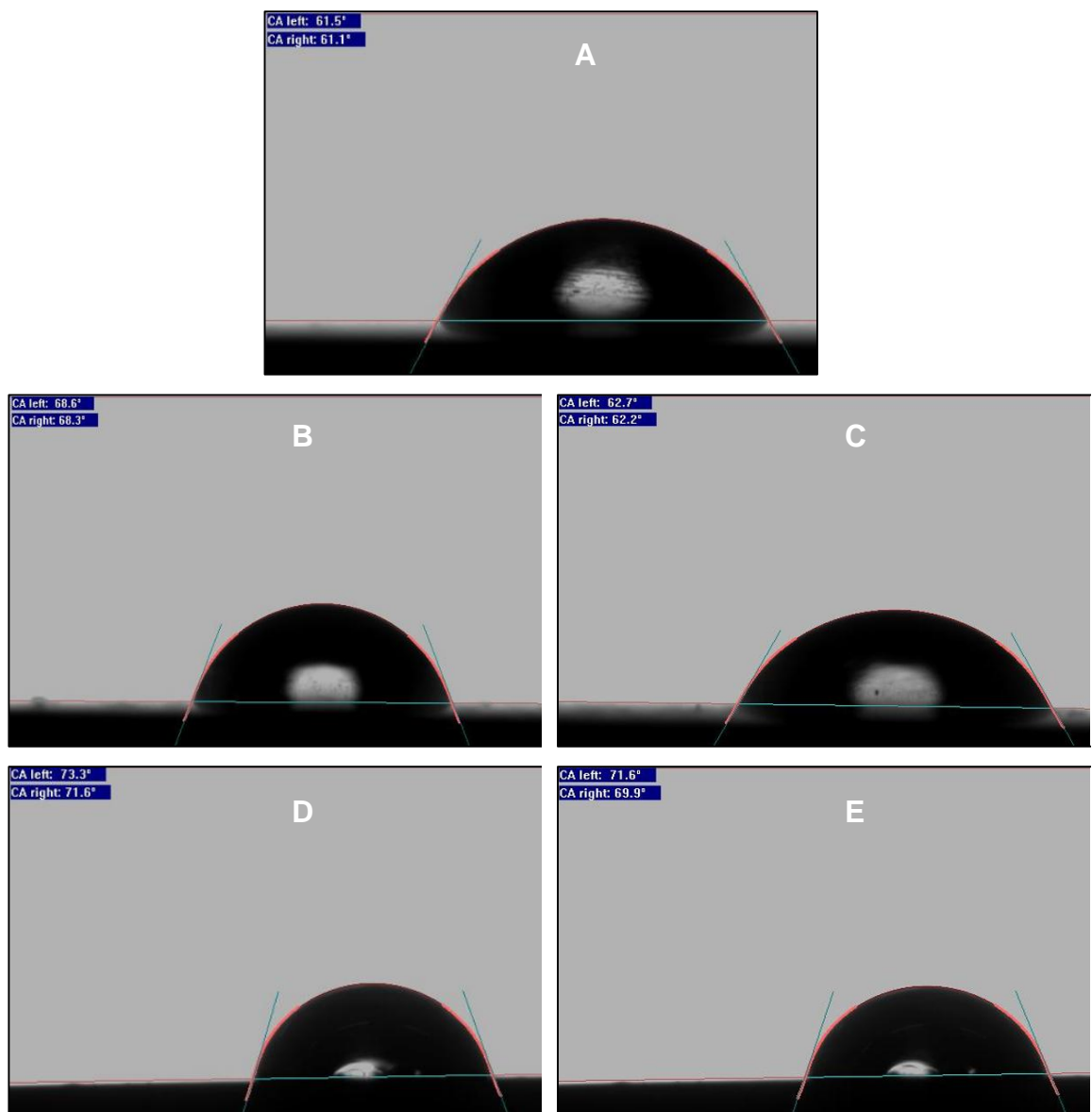
**ANEXO C. Celda empleada para la prueba EIS**



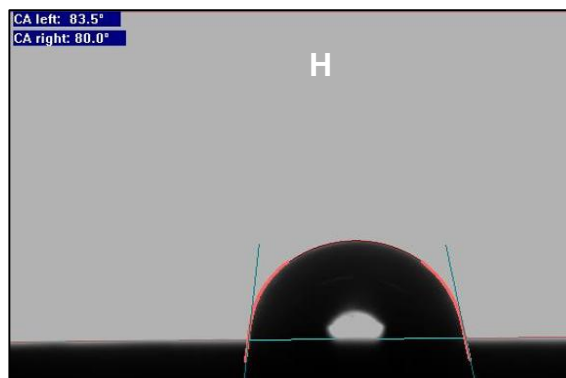
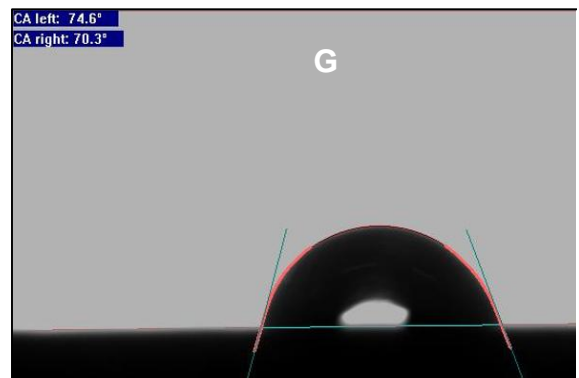
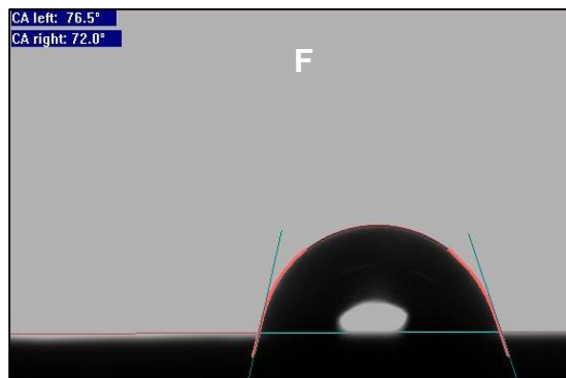
**ANEXO D. Montaje empleado para la prueba EIS**



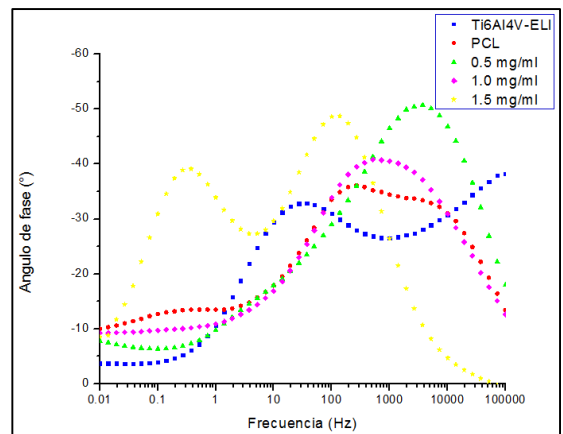
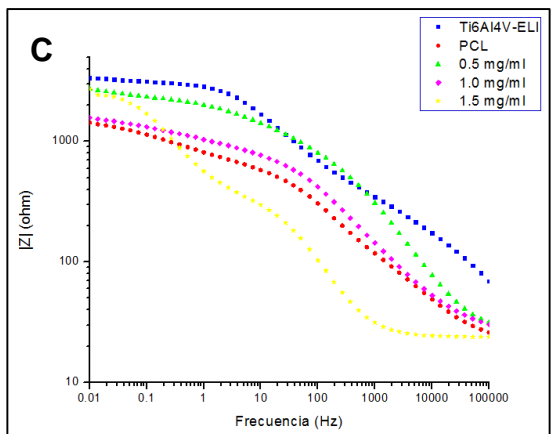
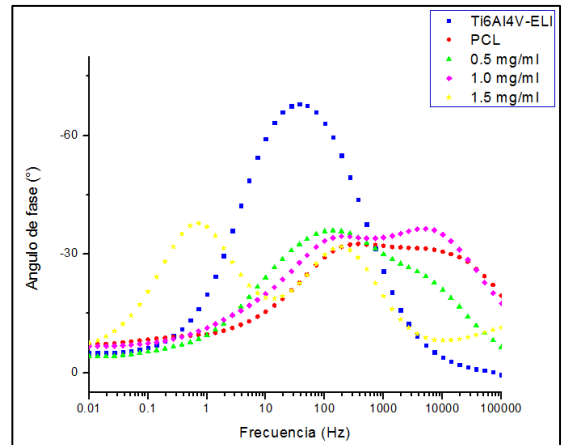
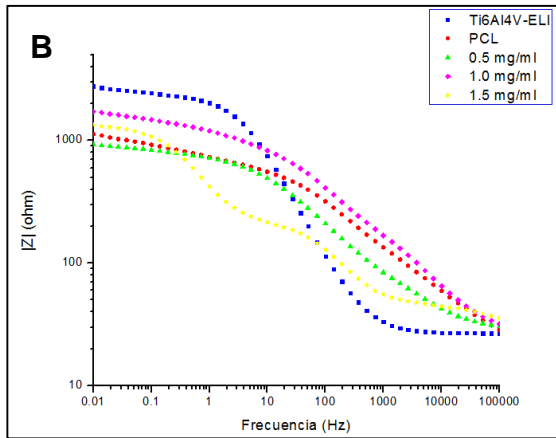
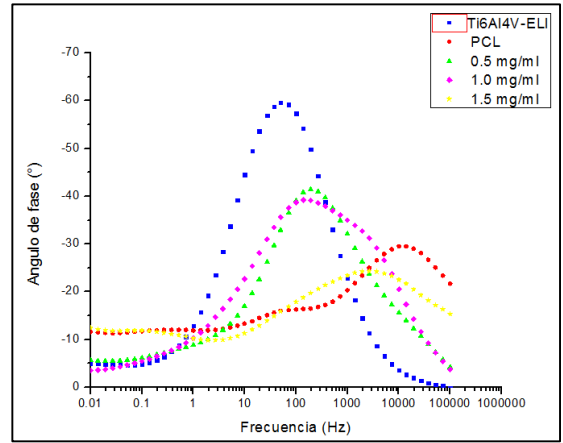
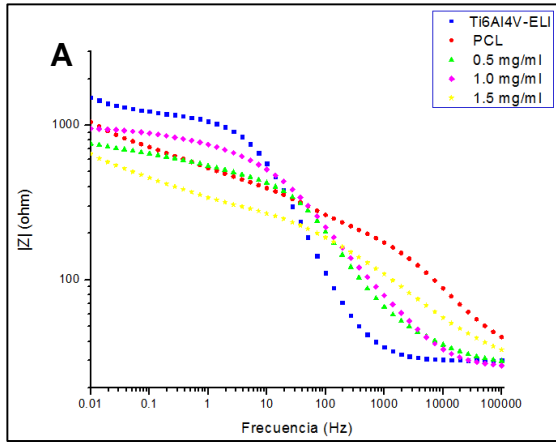
**ANEXO E.** Fotografías del ángulo de contacto A) Muestra de Ti6Al4V-ELI ; B) Recubrimiento de PCL a 1 s; C) Recubrimiento de PCL 2 min; D) Recubrimiento PCL- MWCNT's 0.5 mg/ml a 1 s ; E) Recubrimiento PCL- MWCNT's 0.5 mg/ml a 2 min; F) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.0 mg/ml a 1 s; G) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.0 mg/ml a 2 min; H) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.5 mg/ml a 1 s; I) Recubrimiento PCL- MWCNT's 1.5 mg/ml a 2 min



## ANEXO E (Continuación)



**ANEXO F.** Diagramas de Bode para los recubrimientos a 0,4 y 8 días de inmersión. A) 0 días de inmersión. B) 4 días de inmersión. C) 8 días de inmersión



**ANEXO G.** Valores de los elementos de los circuitos equivalentes

Parámetros de los circuitos equivalentes para los recubrimientos a 0 días de inmersión en solución SBF

Recubrimientos	Sin recubrimiento	PCL	PCL - 0.5 mg/ml	PCL - 1.0 mg/ml	PCL - 1.5 mg/ml	
Parámetros	Rs ± %error	29.62 ± 1.1381	26.23 ± 2.1881	30.05 ± 1.088	24.86 ± 0.92216	22.29 ± 0.92073
	CPEp-T ± %error	4.7904E-5 ± 3.7057	0.0022792 ± 6.7945	0.0065458 ± 16.957	0.0060506 ± 36.086	0.073052 ± 11.64
	CPEp-P ± %error	0.82614 ± 0.74077	0.32836 ± 7.9169	0.55522 ± 15.932	0.42773 ± 32.17	1
	Rp	1212 ± 1.0897	1527 ± 13.339	281.8 ± 17.571	256.2 ± 34.625	142.2 ± 7.6779
	CPErec-T ± %error	-	5.4428E-5 ± 46.092	5.9895E-5 ± 5.5611	8.4074E-5 ± 3.9534	0.0049133 ± 2.306
	CPErec-P ± %error	-	0.80683 ± 9.0392	0.66697 ± 1.0453	0.60114 ± 0.7728	0.55612 ± 3.7339
	Rrec	-	107.1 ± 33.718	516.2 ± 2.8927	775 ± 4.4748	376.7 ± 7.3605
	CPEcal-T ± %error	-	1.5885E-5 ± 10.811	-	-	0.00018262 ± 2.26
	CPEcal-P ± %error	-	0.59928 ± 1.6141	-	-	0.44149 ± 0.55156
	Rcal	-	224.5 ± 3.6004	-	-	310.1 ± 1.0919
	Chi-squared	0.0017512	6.29E-05	0.00064537	0.00025891	2.2174E-5

Parámetros de los circuitos equivalentes para los recubrimientos a 4 días de inmersión en solución SBF

Recubrimientos		Sin recubrimiento	PCL	PCL - 0.5 mg/ml	PCL - 1 mg/ml	PCL - 1.5 mg/ml
Parámetros	Rs ± %error	26.68 ± 0.87373	19.23 ± 1.3189	27.1 ± 1.154	18.01 ± 3.3021	22.11 ± 28.208
	CPEp-T ± %error	3.4884E-5 ± 2.363	0.0019092 ± 3.152	0.068538 ± 55.943	0.0030547 ± 27.843	0.000474885 ± 3.7456
	CPEp-P ± %error	0.86628 ± 0.46323	0.32851 ± 3.8705	0.87238 ± 26.683	0.28275 ± 15.381	0.90366 ± 1.2185
	Rp	2455 ± 0.86228	978.6 ± 4.6734	111 ± 42.922	1812 ± 2.311	1237 ± 1.2348
	CPErec-T ± %error	-	1.6324E-5 ± 14.164	0.00013133 ± 2.6357	7.3178E-5 ± 4.7972	1.232E-5 ± 7.9045
	CPErec-P ± %error	-	0.73392 ± 2.4815	0.54265 ± 0.65639	0.50407 ± 1.0315	0.92849 ± 1.0022
	Rrec	-	372.4 ± 4.4713	852 ± 1.13	1259 ± 5.7064	217.9 ± 2.6125
	CPEcal-T ± %error	-	2.2366E-5 ± 11.604	-	-	0.00025477 ± 8.1878
	CPEcal-P ± %error	-	0.60841 ± 1.5896	-	-	0.38823 ± 1.4908
	Rcal	-	168 ± 6.6792	-	-	36.96 ± 2.2217
	Chi-squared	0.0010816	1.31E-05	0.00039522	0.00045734	0.00010215

Parámetros de los circuitos equivalentes para los recubrimientos a 8 días de inmersión en solución SBF

Recubrimientos	Sin recubrimiento	PCL	PCL - 0.5 mg/ml	PCL - 1 mg/ml	PCL - 1.5 mg/ml
Rs ± %error	13.07 ± 46.773	21.66 ± 1.5246	25.88 ± 0.43686	25.04 ± 1.0145	23.79 ± 0.27989
CPEp-T ± %error	8.3708E-5 ± 7.5155	0.0012225 ± 3.7245	0.011485 ± 15.953	0.0018741 ± 6.5621	0.00025843 ± 13.259
CPEp-P ± %error	0.39548 ± 2.5915	0.36.41 ± 5.0066	0.68576 ± 8.8783	0.32745 ± 11.617	0.91658 ± 9.6772
Rp	3983 ± 3.7223	1578 ± 6.3014	1473 ± 26.4	1772 ± 20.549	1756 ± 12.527
CPErec-T ± %error	-	1.1398E-5 ± 25.879	0.00010258 ± 2.7886	3.3721E-5 ± 3.607	0.00046623 ± 13.259
CPErec-P ± %error	-	0.86625 ± 4.2691	0.44768 ± 2.1078	0.61202 ± 0.62029	0.78236 ± 2.8114
Rrec	-	357.7 ± 8.5035	1885 ± 2.5667	857.6 ± 4.0705	589.9 ± 39.398
CPEcal-T ± %error	-	1.3929E-5 ± 19.222	3.1214E-6 ± 2.9139	-	3.3597E-5 ± 2.7143
CPEcal-P ± %error	-	0.68551 ± 2.4148	0.76942 ± 0.33537	-	0.83807 ± 0.42642
Rcal	-	151.3 ± 10.578	623.3 ± 3.4669	-	320.8 ± 1.861
Chi-squared	0.0074187	8.56E-05	1.85E-05	0.00015448	8.28E-05