

**OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE HIDROGELES POLIMÉRICOS
REABSORBIBLES SEMICODUCTORES DE PLA Y PLG MODIFICADOS
CON ZINC Y ESTAÑO**



JULIANA ANDREA BUENO VERA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE HIDROGELES POLIMÉRICOS
REABSORBIBLES SEMICODUCTORES DE PLA Y PLG MODIFICADOS
CON ZINC Y ESTAÑO**

JULIANA ANDREA BUENO VERA

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

Director
CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO
Ingeniero Metalúrgico M.s.C.

Codirector
HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN
Ingeniero Metalúrgico M.s.C.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

A Dios, mi guía incansable de cada día, por darme la sabiduría para afrontar cada parte de este proceso.

A mi familia, encabezada por mis padres, Gilberto Bueno Jaimes y Amparo Vera Carreño por ser mi motivación y apoyo incansable, a mi hermana Diana Carolina aunque lejos, presente en cada paso de mi carrera.

Y a ti Andrés, por ser la luz en cada obstáculo y brindarme tu compañía permanente.

Juliana

AGRADECIMIENTOS

Presento mis sinceros agradecimientos a las personas que de una u otra manera contribuyeron al desarrollo de este trabajo de grado:

Al director del trabajo de grado M.sC.Custodio Vásquez.

Al codirector del trabajo de grado M.sC. Hugo Armando Estupiñán.

Al Profesor PhD. Darío Yesid Peña por su valiosa contribución al trabajo.

Al Grupo de Investigación en Corrosión , en especial a los compañeros del GIC, estudiantes de maestría, Diana Parada, Luisa Ardila, Paola Reyes, Carlos Mejía, Mauricio Ordóñez, Ricardo Martínez (entre otros y muchos) y mis compañeros de pregrado.

Al Ingeniero Guillermo Acero, y los técnicos del laboratorio de procesos Wilson Carreño Soler y Eduardo Carreño Pérez de la escuela de ingeniería química.

Inmensas gracias, por la colaboración prestada en cada etapa de desarrollo de trabajo de grado.

Juliana.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEORICOS	3
1.1 BIOMATERIALES	3
1.1.1 Características	3
1.1.1.1 Biológicas	3
1.1.1.2 Físico-químicas	3
1.2 POLIMEROS	3
1.2.1 Polímeros Biodegradables	4
1.2.1.1 Acido Poliláctico	4
1.2.1.1.1 Síntesis del ácido poliláctico	5
1.2.1.2 Acido Poliglicólico	5
1.2.1.2.1 Síntesis del acido poliglicólico	5
1.2.1.3 Acido Poliláctico-glicólico	6
1.2.1.3.1 Obtención del ácido poliláctico-glicolico	6
1.2.2 Polímeros Semiconductores	6
1.2.2.1 Conducción en sólidos	7
1.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUIMICA	8
1.3.1 IR- Espectroscopía Infrarroja	8
1.3.2 DSC- Calorimetría diferencial de barrido	8
1.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	8
1.4.1 EIE – Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	8
1.4.2 VOLTOMETRÍA CÍCLICA	9
1.4.3 MOTT-SCHOTTKY	10
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11

2.2 DESCRIPCION DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11
2.2.1 Síntesis del Polímero	11
2.2.1.1 Síntesis del PLA	11
2.2.1.2 Sintesis del PLG	13
2.2.1.3 Caracterización Química del PLA Y PLG	14
2.2.2 Obtención de Probetas de PLGA	14
2.2.2.1 Caracterización Química del PLGA	15
2.2.3 Protocolo del PBS	15
2.2.4 Caracterización Electroquímica	15
3. RESULTADOS	16
3.1 CARACTERIZACION QUIMICA DEL PLA	16
3.1.1 Análisis de FTIR	16
3.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial DSC	16
3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PLG	17
3.2.1 Análisis de FTIR	17
3.2.2 Análisis de DSC	18
3.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PLGA	18
3.3.1 Análisis de FTIR	18
3.3.2 Análisis de DSC	19
3.4 ANALISIS ELECTROQUIMICO DEL PLGA	19
3.4.1 Análisis por EIS	19
3.4.2 Análisis Por Voltametría Cíclica	23
3.4.3 Análisis Por Mott-Schottky	24
CONCLUSIONES	26
BIBLIOGRAFÍA	27
ANEXO	29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura química del PLA	4
Figura 2. Esterificación de L-Lactic Acid a Poly-L-lactic Acid	5
Figura 3. Estructura química del PGA	5
Figura 4. Esterificación del ácido glicólico a ácido poliglicólico	6
Figura 5. Estructura química de polilactico-glicólico PLGA	6
Figura 6. Teoría de Bandas	7
Figura 7. Teoría de Bandas para semiconductores dopados	7
Figura 8. Diagrama de Nyquist	8
Figura 9. Diagrama de Bode	9
Impedancia vs. Frecuencia	9
Figura 10. Diagrama de Bode Módulo de	9
Angulo de fase vs. Frecuencia	9
Figura 11. . Voltagrama cíclico para una reacción de transferencia reversible de un electrodo simple que contiene únicamente Fe ⁺³ .	9
Figura 12. Gráfica de Mott- Schottky	10
para un semiconductor tipo-n. .	10
Figura 13. Gráfica de Mott-Schottky	10
para un semiconductor tipo-p	10
Figura 14. Diagrama de la Metodología experimental	11
Figura 15. Motaje para la síntesis del PLA	13
Figura 16. Proceso de obtención de PLGA y probetas de trabajo	15
Figura 17. Espectros FTIR comparativos de los polímeros obtenidos de PLA	16
Figura 18. Gráfica de DSC para el PLA	17
Figura 19. Espectro FTIR del PAG obtenido	17
Figura 20. Gráfica de DSC para el PLG	18

Figura 21. Espectro y Tabla de Longitud de ondas FTIR del PLGA,	18
Figura 22. DSC del PLGA	19
Figura 23. Espectro de EIS para 25%PLA75%PLG	20
Figura 24. Circuito equivalente 1 para 25%PLA75%PLG	21
Figura 25. Espectro de EIS para 50%PLA50%PLG y 75%PLA25%PLG	21
Figura 26. Circuito equivalente 2 para el comportamiento de los polímeros 50%PLGA y 75%PLA25%PLG.	22
Figura 27. Voltimetría ciclica para 25%PLA75%PLG	23
Figura 28. Gráficas de Mott-Schottky para los copolímeros	24

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables para la síntesis del PLA	12
Tabla 2. Reactivos y materiales para la síntesis del PLA	12
Tabla 3. Reactivos y materiales para la síntesis del PLG	13
Tabla 4. Protocolo del PBS	15

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. REACCIONES BIOQUÍMICA	29
ANEXO B. POLÍMEROS BIODEGRADABLES PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS	30
ANEXO C. TIPOS DE DEGRADACIÓN	31
ANEXO D. GENERALIDADES DE POLÍMEROS CONDUCTORES	35
ANEXO E. MONTAJE PARA PRUEBAS ELETROQUÍMICAS	36
ANEXO F. ESPECTRO FTIR DE REFERENCIA PARA EL PLA.	37
ANEXO G. GRÁFICAS DE DSC PARA EL PLA	38
ANEXO H. ESPECTRO FTIR DE REFERENCIA PARA EL PLG	40
ANEXO I. ESPECTRO DE REFERENCIA PARA EL PLGA A DIFERENTES COMPOSICIONES	41
ANEXO J. GRÁFICAS DSC PARA EL PLGA	42
ANEXO K. APÉNDICE	45
ANEXO L. DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST PARA LAS MUESTRAS DE PLGA	46
ANEXO M. VOLTAMETRÍA CÍCLICAS PARA EL PLGA	50

RESUMEN

TÍTULO*:

OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE POLÍMEROS REABSORBIBLES SEMICODUCTORES A PARTIR DE PLA Y PLG MODIFICADOS CON ZINC O Y CLORURO DE ESTAÑO.*

AUTOR**:

Juliana Andrea Bueno Vera**

PALABRAS CLAVES:

Ácido Poli (L-láctico) (PLA), Acido Poli (Glicólico) (PLG), Poliláctico-glicólico (PLGA), Policondensación, Polímeros Reabsorbibles y Semiconductores, Electroquímica Mott-Schottky

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

Se construyó un biomaterial de repuesto de PLGA para aplicaciones biomédicas, ya que este presenta una gran versatilidad y amplia gama de propiedades. Su obtención se dio a partir de la síntesis de ácido láctico en presencia de un catalizador de Zinc metálico, generando así el PLA, seguido de la obtención del PLG a partir del ácido glicólico en presencia de un catalizador de cloruro de estaño, estos dos bajo condiciones de vacío y atmósfera inerte. Posteriormente se entrecruzó el PLA y el PLG mediante evaporación por solvente con cloroformo para obtener hidrogeles de copolímero PLGA a composiciones de 25%PLA75%PLG, 50%PLA50%PLG y 75%PLA25%PLG, caracterizados químicamente por Espectroscopía de infrarrojo, obteniendo por esta técnica los grupos funcionales característicos para el material y por Calorimetría Diferencial de Barrido, localizando las temperaturas de fusión y transición vítrea para cada copolímero.

Finalmente se realizó la caracterización electroquímica del material con un electrolito PBS (Solución buffer de fosfatos) en una celda plana por EIE espectroscopía de impedancia electroquímica obteniendo dos circuitos equivalentes que representan el comportamiento del material en solución a una señal aplicada en CA, también se le realizaron pruebas de voltametría cíclica que mostraron el comportamiento redox, de la acción electrodo-electrolito por medio de las reacciones de hidrólisis. Se terminó con la prueba de Mott-Schottky donde se presenció la contribución de cada uno de los polímeros entrecruzados al igual que los dopantes.

* Proyecto de Grado

** Facultad Físicoquímicas. Escuela Ingeniería Química. Director Custodio Vásquez Quintero M..sC
Codirector Hugo Armando Estupiñán M..sC.

SUMMARY

TITLE*

OBTAINING AND EVALUATION OF HYDROGELS FROM REABSORBING POLYMERIC SEMICONDUCTORS FROM THE PLA AND PLG, BOTH MODIFIED WITH ZINC AND TIN CHLORIDE

AUTHOR**: Juliana Andrea Bueno Vera

KEYWORDS: Poly Acid (L-Lactic) (PLA), Poly Acid (Glycolic) (PLG), Polylactic-glycolic (PLGA), Polycondensation, Absorbing Polymeric and Semiconductors, electrochemistry Mott-Schottky.

CONTENT DESCRIPTION

A Biomaterial spare part from PLGA was built for biomedical issues, since this presents a great versatility and a great range of properties. Its obtaining was possible from the synthesis of the lactic acid with a Zinc metallic catalyser, so this way it generated the PLA, after the PLG obtaining from the glycolic acid with a Tin Chloride, both under empty conditions of the inert atmosphere. After this, the PLA and PLG were intercrossed by means of solving evaporation with chloroform to get hydrogel of copolymers PLGA to 25%PLA75%PLG, 50%PLA50%PLG and 75%PLA25%PLG compositions chemically characterized by Spectroscopy of infrared, getting by this technique, the functional and common groups for this material and by Differential calorimetric, localizing the fusion and vitreous transition temperature for every single copolymer.

Finally, electrochemical characterization of the material was done with a PBS electrolyte (phosphates buffer solution) in a flat cell by EIS spectroscopy of electrochemical impedance obtaining two equivalent circuits that represent the behaviour of a material in a solution to an applied CA signal. Some cyclical voltametric tests showed the redox behaviours, from the electrode-electrolyte by means of the hydrolysis reaction. The final phase was the Mott-Schottky Test where the contribution to each intercrossed polymer was seen, same as the dopers.

* Degree Project.

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings. Chemical Engineer Department. Director: Custodio Vásquez Quintero.M. s C. Codirector: Hugo Armando Estupiñán M. sC.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales que responden frente a diferentes estímulos físicos y químicos.

Desde este punto de vista son, biomateriales degradables de aplicación temporal, de estructura polimérica, que poseen características interesantes: tienen una gran capacidad de absorción de agua, pero son insolubles en ella, cuando la absorben se hinchan, y aumentan considerablemente su volumen, pero mantienen su forma, son blandos y elásticos; su aplicación dentro del organismo pasa de ser permanente a ser temporal debido a la degradación.

A partir de esto, se desea obtener y encontrar las características de un biomaterial de hidrogel de base polimérica, compatible y degradable de Ácido Poliláctico-glicólico (PLGA) a diferentes composiciones (modificado con catalizadores de zinc y estaño) que presente características semiconductoras y cristalinas evaluadas química y electroquímicamente; con el fin de ofrecer un material de aplicación temporal biodegradable que pueda desarrollar mecanismos de curación y regeneración en el tejido óseo afectado.

Los polímeros de ácido poliláctico y poliglicólico son empleados para esta aplicación, gracias principalmente a su biocompatibilidad, seguido de la flexibilidad, resistencia a la fatiga y su degradación, que permite el crecimiento del tejido óseo. Sin embargo, estos materiales pierden sus propiedades mecánicas en un corto intervalo de tiempo, por ello es necesario recurrir al entrecruzamiento de los polímeros, para tener mejores propiedades, obteniendo así hidrogeles de PLGA a partir de ácido láctico y ácido glicólico modificados con catalizadores diseñados para actuar como soporte temporal en sistemas biológicos.

Las investigaciones en los últimos años han tenido un incremento en el estudio de polímeros debido al amplio rango de aplicaciones en la medicina clínica (liberación de fármacos, campo dental, aplicaciones ortopédicas). Los más populares e importantes polímeros biodegradables son los poliésteres

alifáticos de Ácido Poli-láctico (PLA) y Ácido Poli-glicólico (PLG) utilizados para fijación de tejidos como tornillos para los huesos y placas óseas, también se utilizan para sistemas de liberación de fármacos, para arreglo y cierre de heridas por medio de hilos de suturas absorbibles. Los implantes para la oseointegración son hechos con base en PLA y PLG buscando remplazar los implantes metálicos para un futuro no muy lejano.

El PLGA es sintetizado por policondensación de los monómeros de ácido láctico (AL) y el ácido glicólico (AG) para la obtención de cada uno de los polímeros de PLA y PLG seguidos por un entrecruzamiento mediante la evaporación por solvente.

La caracterización y evaluación de las mezclas poliméricas de PLGA obtenidas se realiza por FT-IR, DSC y su análisis electroquímico se lleva a cabo en una solución buffer salina de fosfatos (PBS) simulando las condiciones corporales por medio de las técnicas de espectrometría de impedancia electroquímica (EIE), voltametría cíclica (VC) y Mott-Schottky con el objetivo de evaluar la semiconductividad y la respuesta del material a determinados.

Los resultados obtenidos confirman que se pueden obtener polímeros de PLA y PLG por policondensación y copolímeros de PLGA por entrecruzamiento de PLA y PLG mediante extracción de cloroformo, comparando su caracterización química respecto a la reportada y esperada por la literatura.

Mediante las técnicas electroquímicas se pudo caracterizar la superficie del material en presencia de una solución buffer mediante un circuito equivalente que presenta el comportamiento del material y se confirmó que los catalizadores introducidos intencionalmente a ciertos porcentajes presentaron un cambio en la respuesta de la conductividad.

1. CONCEPTOS TEORICOS

1.1 BIOMATERIALES

Los biomateriales se definen como “una sustancia sistemáticamente y farmacológicamente inerte diseñada para implantación dentro de un sistema vivo o su incorporación a éste” (12). Atendiendo a su origen, los biomateriales pueden ser naturales o sintéticos. Los naturales en general, son materiales complejos y difícilmente caracterizables (10). Los sintéticos, según su naturaleza, pueden clasificarse en metales, cerámicas o polímeros y estos últimos comúnmente se denominan, materiales biomédicos.

1.1.1 Características

1.1.1.1 Biológicas

- Biocompatibilidad: aceptación del material por todos los componentes del cuerpo humano así como el acoplamiento del material para responder de forma adecuada a la aplicación que se requiera
- Osteointegración: en el tejido óseo, se busca la interacción con el hueso de manera tal que se produzca una total integración funcional y estructural.

1.1.1.2 Físico-químicas

- Resistencia a la corrosión: Los polímeros presentan un deterioro por procesos mecánicos como erosión, abrasión y desgaste por fricción.

Estas características van de la mano con la respuesta bioquímica que ofrece el material en el medio fisiológico y de sus propiedades mecánicas, así que en el ANEXO A encontrará las posibles reacciones por implantes de biomateriales.

1.2 POLIMEROS

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Los polímeros que se usan diariamente son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas, en el campo biomédico gran parte de la investigación se centra en los polímeros biodegradables y semiconductores.

1.2.1 Polímeros Biodegradables

Son diseñados según las propiedades requeridas. En el ANEXO B se muestran los polímeros biodegradables de uso generalizado en aplicaciones biomédicas. Los poliésteres (grupo en el cual se encuentra el PLA y PLG), se caracterizan por la presencia de enlaces éster (-CO-O-) en la cadena principal y su interés en implantes radica en que los grupos éster son degradables hidrolíticamente

Degradación Polimérica

Son factores que conducen a una modificación de la estructura del polímero por diversos cambios físicos y químicos.

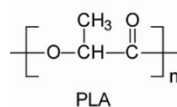
- **FÍSICOS:** decoloración, pérdida de brillo, formación de grietas, superficies untuosas, erosión superficial y pérdida de resistencia a la tracción-deformación.
- **QUÍMICOS:** rotura de cadenas, cambios en sustituyentes laterales, reacciones de entrecruzamiento, etc.

Cada agente externo que conduce a la degradación del polímero da lugar a un mecanismo diferente de degradación (y modifica la estructura del polímero) como los reportados en el ANEXO C.

1.2.1.1 Acido Poliláctico

Es un poliéster alifático, termoplástico, tiene una cristalinidad alrededor de los 37%, una temperatura de transición vítrea entre 50-80°C y una temperatura de fusión entre 173-178°C. El monómero contiene un átomo de carbono asimétrico, es una molécula que existe en cuatro formas estereoisoméricas: L, D, meso y mezcla racémica (7).

Figura 1. Estructura química del PLA



Fuente: PANDEY ANURAG, PANDEY GIRISH C., ASWATH PRANESH B (8).

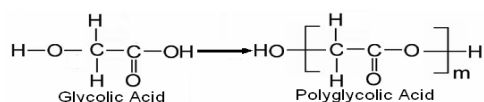
A diferencia del isómero D (-), la configuración L (+) es metabolizada por el organismo, ya que puede hidrolizarse fácilmente a ácido láctico, mediante el proceso de degradación hidrolítica aunque es duro y algo frágil (8) (5).

tóxicos y tiene alta solubilidad en agua, de apariencia incolora e inolora, se diferencia de los demás AHA porque contiene solo dos átomos de carbono.

Policondensación del ácido glicólico:

El PGA fue sintetizado por policondensación del AG. En la síntesis, existen dos reacciones principales del equilibrio. Una es el equilibrio de deshidratación para la esterificación y la otra implica la depolimerización para el glicol (11).

Figura 4. Esterificación del ácido glicólico a ácido poliglicólico

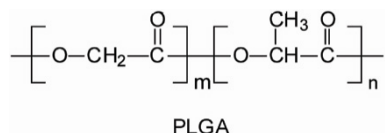


Fuente: PANDEY Anurag, PANDEY Girish C., ASWATH Pranesh B (8).

1.2.1.3 Acido Poliláctico-glicólico

Es un copolímero sintético de PLA y PGA (PLGA) biocompatible y biodegradable, sus propiedades fisicoquímicas vienen determinadas por la arquitectura del copolímero y el peso molecular, aunque al tratarse de copolímeros la composición también juega un papel importante.

Figura 5. Estructura química de poliláctico-glicólico PLGA



Fuente: PANDEY ANURAG, PANDEY GIRISH C., ASWATH PRANESH B (8).

1.2.1.3.1 Obtención del ácido poliláctico-glicólico

Su obtención se realizó bajo el principio de entrecruzamiento del PLA y PLG por medio del método de evaporación de solvente. En todos los casos previamente tiene que formarse una emulsión entre el polímero y el solvente a evaporar (9).

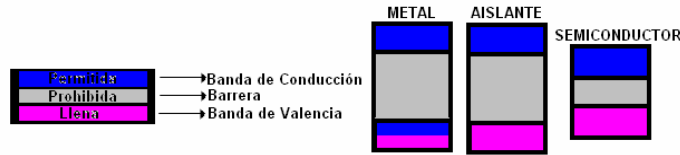
1.2.2 Polímeros Semiconductores

La semiconducción en polímeros es un efecto debido a la deslocalización de electrones π en una secuencia alternante de enlaces sencillos y dobles.

1.2.2.1 Conducción en Sólidos

Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerán de cómo las bandas son ocupadas bajo el principio de la teoría de bandas.

Figura 6. Teoría de Bandas



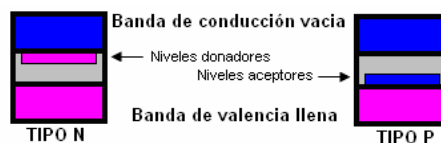
Fuente: El autor

Un material conductor (encontrará generalidades en el ANEXO D) tiene una banda de niveles de energía parcialmente llena, lo que permite que los electrones se muevan libremente entre ellos. Un aislante tiene una banda completamente llena y una gran separación energética antes de la siguiente banda vacía más baja; los electrones sólo se pueden mover si adquieren la energía necesaria para saltar hasta los niveles vacíos. Los semiconductores tienen bandas llenas, como los aislantes pero con una separación de banda con los niveles vacíos más bajos relativamente pequeña. Así, algunos electrones pueden alcanzar la energía necesaria para tener movilidad.

Los polímeros sintetizados en este trabajo buscan por medio del dopaje, la creación de portadores "libres" que actúen ya sea en oxidación o en reducción. Su tarea es añadir o remover electrones en la cadena de polímero por medio de una reacción de tipo redox. En general, los semiconductores, conducen como consecuencia del movimiento independiente de dos tipos de portadores de carga móvil cuyas cargas son de signo opuesto: huecos y electrones. Estos portadores de carga pueden crearse en un semiconductor por medio de impurezas donantes (Aporta electrones (Tipo n)) y representa un dopaje reductivo y por impurezas aceptores (Aporta huecos (Tipo p)) y representa un dopaje oxidativo (13).

Su comportamiento respecto a la teoría de bandas se muestra a continuación:

Figura 7. Teoría de Bandas para semiconductores dopados



Fuente: El autor

1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

1.3.1 IR- Espectroscopía Infrarroja

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. Cada grupo funcional puede dar una o varias absorciones a distintas longitudes de onda dependiendo del tipo de vibración (de tensión o flexión) de cada grupo de enlaces.

1.3.2 DSC- Calorimetría diferencial de barrido

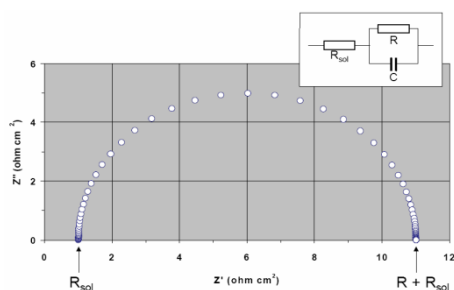
Técnica termoanalítica que determina el punto de fusión y T_g , adicionalmente puede aportar información acerca de la transición de fases térmicas que pueden ocurrir en la película relacionada con la estructura molecular y morfología.

1.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

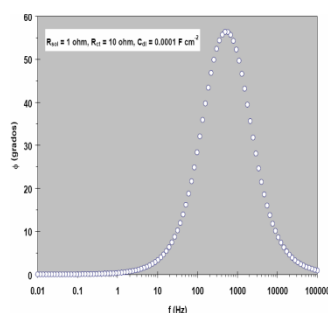
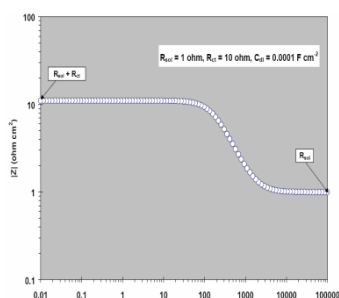
1.4.1 EIE – Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica da información que permite deducir el comportamiento de la interfase material-solución, como una red de elementos resistivos y capacitivos ya que el diagrama de impedancias ofrece una visión de los comportamientos, permitiendo ver características de las superficies, como la porosidad, los fenómenos de transporte de masa, y el transporte de carga, los cuales pueden ser analizados mediante circuitos equivalentes que reproduzcan los espectros de impedancias medidos. (3)

Figura 8. Diagrama de Nyquist



**Figura 9. Diagrama de Bode
Impedancia vs. Frecuencia**



**Figura 10. Diagrama de Bode Módulo de
Ángulo de fase vs. Frecuencia**

Fuente 8,9,10: MENDOZA J.,ROMERO R., GENESCA J.,Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo; Facultad de Química, UNAM.

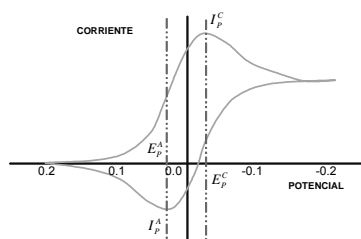
Para el registro de los datos de impedancias por EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist y Bode como se observan en las figuras 9,10 y 11.

1.4.2 VOLTOMETRÍA CÍCLICA

Se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en una solución. Comúnmente, en los voltagramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido, e intervalos de potencial donde se observan como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer barrido y los barridos subsecuentes se logra determinar, cómo los procesos representados por los picos están relacionados con la velocidad de barrido y con la amplitud del pico, para estudiar el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio (2).

Un voltagrama cíclico típico, para una reacción de transferencia reversible de un electrodo simple, en una solución que contiene solo un reactante electroquímico simple, se muestra en la figura 11.

Figura 11. . Voltagrama cíclico para una reacción de transferencia reversible de un electrodo simple que contiene únicamente Fe+3.



Fuente: BOADA LOPEZ J(3).

1.4.3 MOTT-SCHOTTKY

Las gráficas de Mott-Schottky son útiles en la caracterización de la interfase semiconductor-solución, se basa en las mediciones de capacitancias aparentes como función del potencial, en relación con la ecuación.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

Donde:

C_{sc} = capacitancia de la región de espacios de carga, ϵ = constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 = permitividad del espacio libre, N = densidad del donador (concentración del electrón del donador para un n -tipo o un aceptor para un p -tipo), E = amplitud de potencial y E_{fb} = Ancho de banda del potencial

Sus gráficas se representan como $(1/C^2 \text{ Vs } E)$ como se muestra en la figura, para un semiconductor tipo p y tipo n . La densidad del donador se calcula desde la pendiente, y el ancho de banda del potencial puede ser determinado por extrapolación a la capacitancia igual a cero. Los valores de capacitancia son calculado desde la medida de impedancia (4).

Figura 12. Gráfica de Mott- Schottky

Para un semiconductor tipo-n.

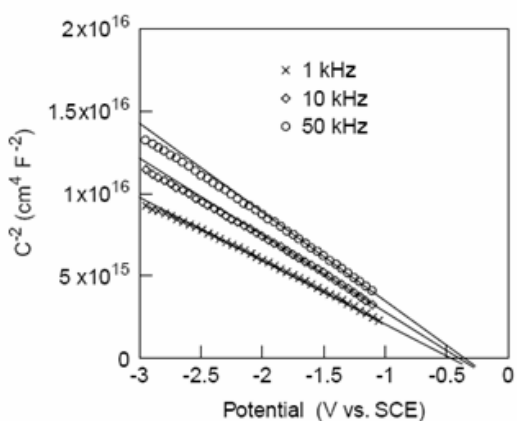
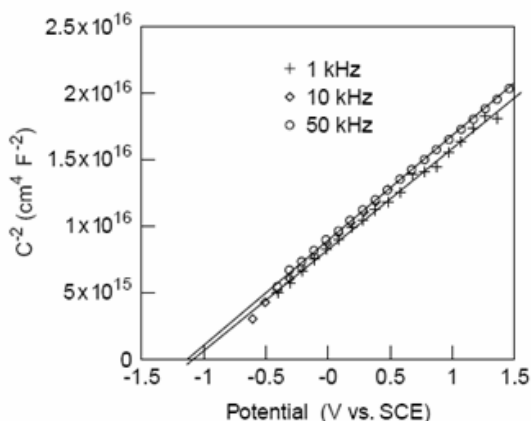


Figura 13. Gráfica de Mott-Schottky
Para un semiconductor tipo-p

Fuente: BOTT A.W.; Electrochemistry of Semiconductors, Bioanalytical Systems.

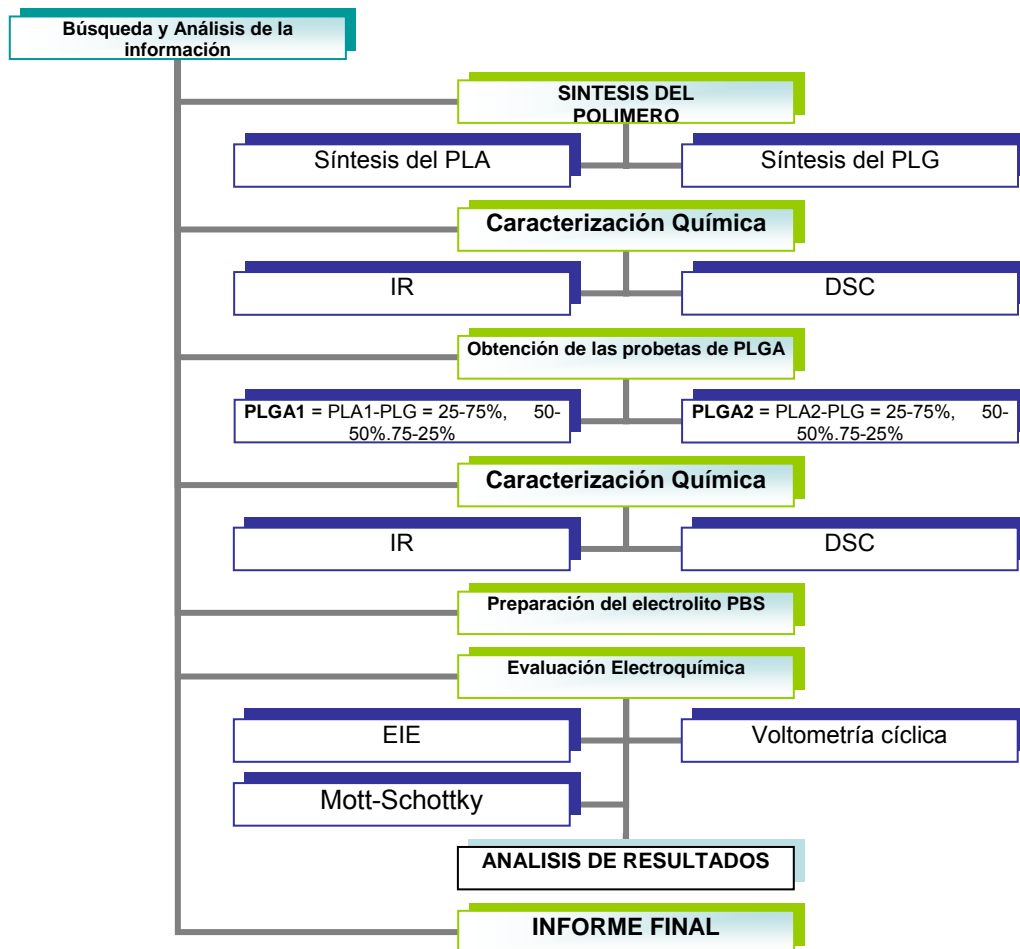
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo por las etapas mostradas en la metodología del experimento

2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 14 se observa la metodología experimental para esta investigación.

Figura 14. Diagrama de la Metodología experimental



Fuente: El autor

2.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1 Síntesis del Polímero

2.2.1.1 Síntesis del PLA

A partir del ácido láctico se realizó la policondensación, variando el % de Zinc metálico, y el tiempo de la reacción, para así obtener cuatro tipos de PLA registrados en la tabla 1, los cuales fueron evaluados químicamente.

Tabla 1. Variables para la síntesis del PLA

	PLA(a)	PLA(b)	PLA(c)	PLA(d)
% en pesoZ ⁺⁺	1%	1%	3%	3%
Tiempo de rxn (h)	20	40	20	40

Para la síntesis se emplearon los reactivos y materiales, registrados en la tabla 2. En la obtención del PLA se trabajó con 400 ml de ácido L-láctico Carlo Erba al 98% dentro de un balón de 3 bocas en un baño de aceite mineral sobre una plancha de calentamiento, cada salida del balón cumple con un fin; la primera se utiliza para la inyección de N₂, la segunda para instalar el termómetro y la tercera para la inyección del vacío, como lo muestra el montaje de la figura 15.

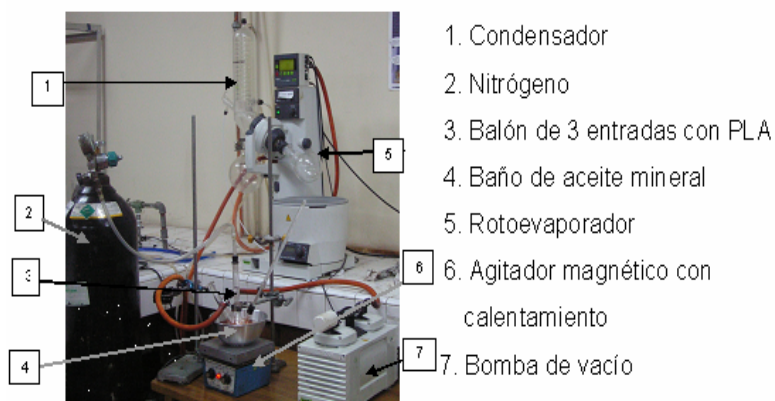
Tabla 2. Reactivos y materiales para la síntesis del PLA

REACTIVOS	MATERIALES
<ul style="list-style-type: none"> - Acido láctico - Agua - Trampa de Nitrógeno - Aceite Mineral 	<ul style="list-style-type: none"> - Condensador, balón de 3 bocas, termómetro con tapón, plancha de calentamiento con termocupla, rotoevaporador con bomba de vacío, codo para vacío y Salida lateral

La obtención del PLA se presenta en cuatro etapas de síntesis; la primera es la deshidratación que se da a una temperatura de 100°C a presión atmosférica, solo requiere de la plancha de calentamiento y un condensador instalado a una salida del balón, esta etapa puede durar entre 10 a 12; la siguiente etapa es la esterificación, a partir de esta reacción se trabaja con el montaje completo y se mantiene condiciones de 180°C a presión de 100 mmHg de 6 a 7 horas; la etapa posterior es la oligomerización que trabaja a la misma temperatura, pero disminuyendo el efecto del vacío a 25 mmHg por 20 ó 40 horas dependiendo de las variables de trabajo, culminada esta etapa, se procede a introducir el catalizador acompañado de agitación para dar inicio a la policondensación que ocurre a la misma temperatura pero a una presión de 10mmHg por 5 horas. Luego de este tiempo se retiró el balón del baño, se envasó el producto y se dejó enfriar. Luego de este tiempo se retiró el balón del baño, se envasó el producto y se dejó enfriar. Este proceso se llevó a cabo de igual manera con los cuatro polímeros que se deseaban obtener, registrados en la tabla1.

Este proceso se llevó a cabo de igual manera con los cuatro polímeros que se deseaban obtener, registrados en la tabla 1.

Figura 15. Montaje para la síntesis del PLA



Fuente: GONZALEZ B. Aurora, PARADA Q. Diana(6).

2.2.1.2 Síntesis del PLG

A partir de 200ml de AG Carlo Erba al 98% se realizó la policondensación, con un 0,2% de SnCl₂ de catalizador, y un tiempo de reacción de 20 horas. Para esta síntesis se utilizaron los materiales mostrados en la tabla 3 y el mismo montaje visto en la figura 15.

Tabla 3. Reactivos y materiales para la síntesis del PLG

REACTIVOS	MATERIALES
<ul style="list-style-type: none"> - Acido Glicólico - Agua - Aceite Mineral 	<ul style="list-style-type: none"> - Balón de 3 bocas,termómetro con tapón, plancha de calentamiento con termocupla, rotoevaporador con bomba de vacío, codo para vacío, salida lateral

La obtención del PLG se presentó en cuatro etapas, en la primera se adicionó el AG y el SnCl₂ en el balón de tres bocas equipados con un agitador magnético para asegurar la homogenización del catalizador, la mezcla fue calentada a 190°C bajo la acción de un vacío de 150mmHg por un tiempo de una hora (se requirió agregarle al balón una chaqueta para evitar pérdidas de temperatura), en la siguiente etapa se redujo la presión a 30mmHg manteniendo la misma temperatura e interrumpiendo la agitación por un tiempo de cuatro horas. Durante esta reacción el sistema cambió de líquido a sólido. En la etapa siguiente se realizó un aumento instantáneo de temperatura a 230° buscando un cambio de fase de sólido a líquido, enseguida se procedió a envasar el producto a un crisol tapado, para luego llevarlo a una estufa a 190°C

por 20 horas y finalmente se retiró el crisol, se dejó enfriar, se empacó el producto y fue llevado al desecador.

2.2.1.3 Caracterización Química del PLA Y PLG

Los productos obtenidos de PLA y PLG se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo, para verificar la composición del polímero respecto a los espectros encontrados en la literatura, adicionalmente la transición térmica por ensayos de DSC.

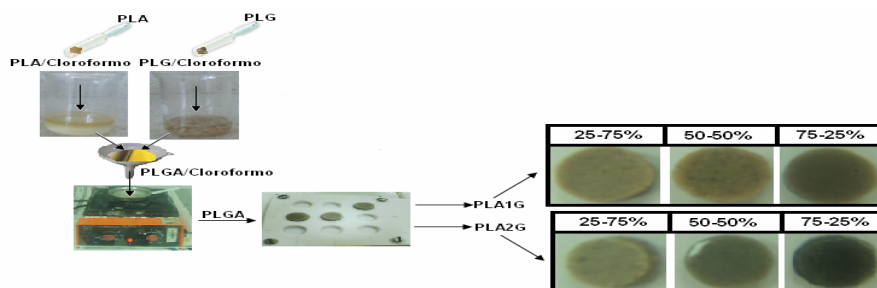
Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo: A las muestras obtenidas se les realizó análisis de espectroscopía de infrarrojo, para comparar si existió alguna variación en los picos absorbidos a las longitudes de onda representativas. Este análisis fue llevado a cabo en un equipo para espectroscopía de infrarrojo FTIR-8400 Shimadzu.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Las cuatro muestras se sometieron a análisis de calorimetría diferencial para determinar su punto de fusión y temperatura de transición vítrea, este análisis fue llevado a cabo en un DSC Q10 TA-Instruments.

2.2.2 Obtención de Probetas de PLGA

Las probetas de PLGA se realizaron por el método de evaporación/extracción de solvente, con cloroformo como solvente. El PLA fue disuelto en el cloroformo con una relación de 10% w/v. Las partículas de PLG fueron previamente maceradas e incorporadas igualmente con la misma relación, estas mezclas se dejan en solución alrededor de 1 hora, posteriormente cada una de las soluciones se introducen en un recipiente tipo metálico y se ponen en un plancha de calentamiento a una temperatura moderada para extraer el solvente en exceso con ayuda de agitación. Cuando se observa la ausencia de solvente se incorporan la solución a los moldes en base a teflón (para evitar que el polímero se adhiera a las paredes), finalmente se dejan un tiempo mientras solidifican y enseguida se desmoldan y se empacan, como lo muestra la figura 16. Se entrecruzaron dos tipos de polímero de PLA (Escogidos previamente por caracterización química), cada uno con PLG a composiciones de 25-75, 50-50 y 75-25%, obteniendo 6 probetas para el posterior análisis.

Figura 16. Proceso de Obtención de PLGA y Probetas de trabajo



Fuente: El autor

2.2.2.1 Caracterización Química del PLGA

La caracterización química de las probetas de PLGA obtenidas, se analizaron de la misma manera que las de PLA y PLG por medio de DSC e IR .

2.2.3 Protocolo del PBS

Se trabajó con una solución buffer salina de fosfatos PBS con PH=7,4 como electrolito simulador de las condiciones fisiológicas corporales, bajo el siguiente protocolo (1):

Tabla 4. Protocolo del PBS

REACTIVOS	Peso (g) ó Volumen (ml)
NaCl	8,00gr
KCl	0,20gr
KH ₂ PO ₄	0,14gr
Na ₂ HPO ₄	0,91gr
Agua Destilada	1000ml

2.2.4 Caracterización Electroquímica

Esta se llevó a cabo bajo las técnicas de EIE, voltametría cíclica y Mott-Schottky, en un Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry, en conexión a una celda plana electroquímica conjunto a un baño termostatado para simular la temperatura corporal de 37°C, como lo muestra el ANEXO E.

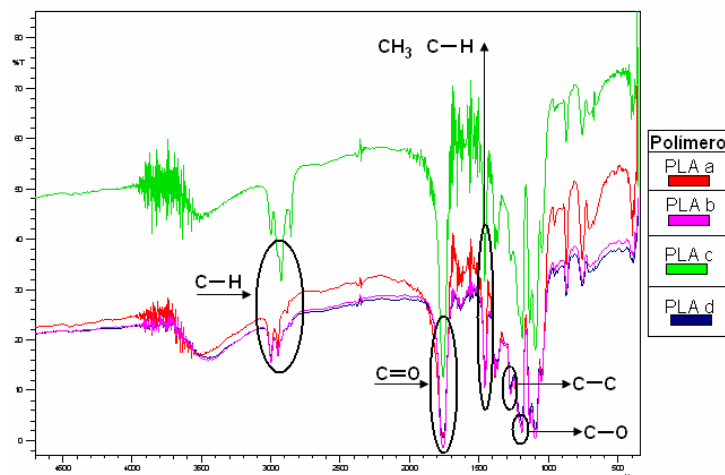
Todas las pruebas se realizaron en medio de un electrolito de PBS con PH de 7.4 y a una temperatura de 37°C, previamente a cada prueba se desoxigenó el montaje inyectando N₂ por 10 minutos. Las pruebas de EIS se realizaron en un intervalo de frecuencias de 100000-0,01 Hz con una amplitud de 30mV, las voltametrías cíclicas se corrieron en un intervalo de potencial de -0,8 a 0,8 y las curvas de Mott-Schottky se realizaron bajo el mismo intervalo de potencial, a una amplitud de 30 mV y frecuencias máximas y mínimas.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACION QUIMICA DEL PLA

3.1.1 Análisis de FTIR: Al comparar los espectros FTIR de los polímeros obtenidos con el espectro referenciado en la literatura (ANEXO F), se comprobó gracias a la similitud de los picos observados, que se obtuvo PLA.

Figura 17. Espectros FTIR comparativos de los polímeros obtenidos de PLA

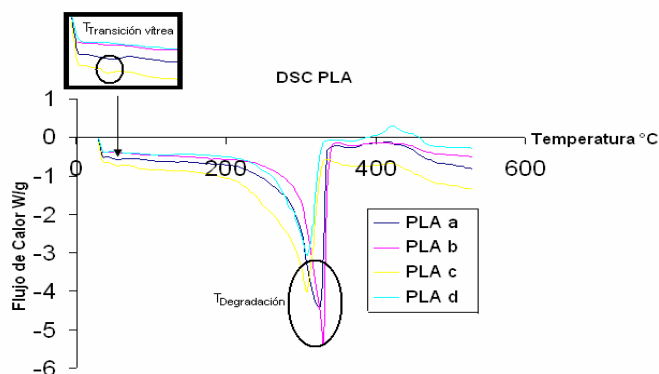


Fuente: El autor

El espectro muestra la absorción característica de PLA, manifestada en los picos reportados a continuación. El pico que se presenta a 2997 cm^{-1} indica la presencia del grupo C-H, el que se ve a 1752 cm^{-1} se atribuye al grupo C=O, el reportado a 1458 se da debido a la presencia de los grupos CH_3 , C-H, a 1300 cm^{-1} se encuentra el enlace C-C y entre 1100 y 1000 cm^{-1} indica el enlace C-O presente. Se concluye que el tiempo de policondensación no afectó o favoreció la composición orgánica del polímero obtenido, ya que los picos para los cuatro polímeros se mantienen en el mismo rango.

3.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial DSC: Los cuatro polímeros presentan un comportamiento similar, con un T_g de 55°C cercana al intervalo reportado por la literatura entre 50 y 80°C , y la temperatura de fusión en una transición de fase endotérmica se mostró en un intervalo de 310 a 330°C , mucho mayor a la reportada por la literatura, que podría venir acompañada de la degradación del materia, como lo muestra la figura 18.

Figura 18. Grafica de DSC para el PLA



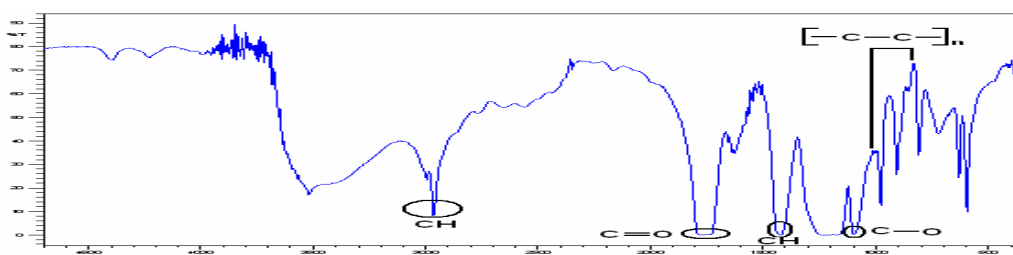
Fuente: El autor

Se nota que existen picos de fusión más anchos para algunos polímeros esto indicaría una mayor heterogeneidad y presencia de diferentes regiones con diferentes grados de cristalinidad en el material. Basados en el ANEXO G los polímeros que presentan área de ancho de pico mayor son el PLA b, c y d, y como uno de los objetivos de este trabajo es analizar la semiconductividad se decide optar por polímeros b y c para el posterior entrecruzamiento con el PGA, ya que los dos presentan un porcentaje de catalizador diferente que servirá para posteriores comparaciones.

3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PLG

3.2.1 Análisis de FTIR: Se comparó la respuesta del espectro mostrado en la figura 19 con el de la literatura (localizado en el ANEXO H) presentando picos similares. El espectro reporta sus picos de absorción a 2960cm^{-1} indicando la presencia del grupo CH, la banda alrededor de 1740cm^{-1} es característica del grupo C=O, en el registrado a 1419cm^{-1} hay presencia de un CH, a 1190cm^{-1} se nota el enlace C-O, y la región entre 1091 y 801cm^{-1} muestra las posibles vibraciones debido a la unidad repetitiva de $[-C-C-]_n$. Se concluye que por medio de la policondensación pudimos obtener el PGA deseado.

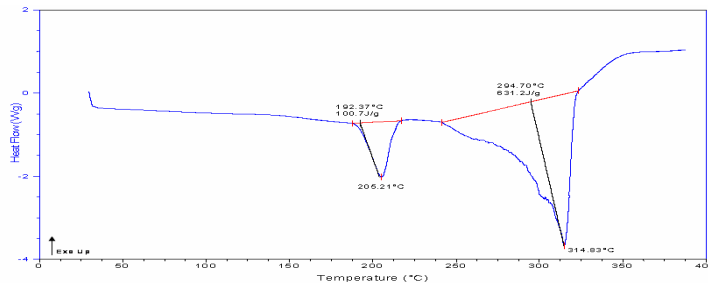
Figura 19. Espectro FTIR del PAG obtenido



Fuente: El autor

3.2.2 Análisis de DSC: La figura 20 muestra el resultado del DSC para el PGA, mostrando dos picos característicos, el primero se le atribuye a la temperatura de fusión a 205,21 °C y el segundo a una temperatura de degradación a 314.83°C, no se notaron los picos de la fase de la transición vítrea ni la cristalización, se cree que no se registran debido a que estos se dan a bajas temperaturas como lo reporta la literatura

Figura 20. Gráfica de DSC para el PLG

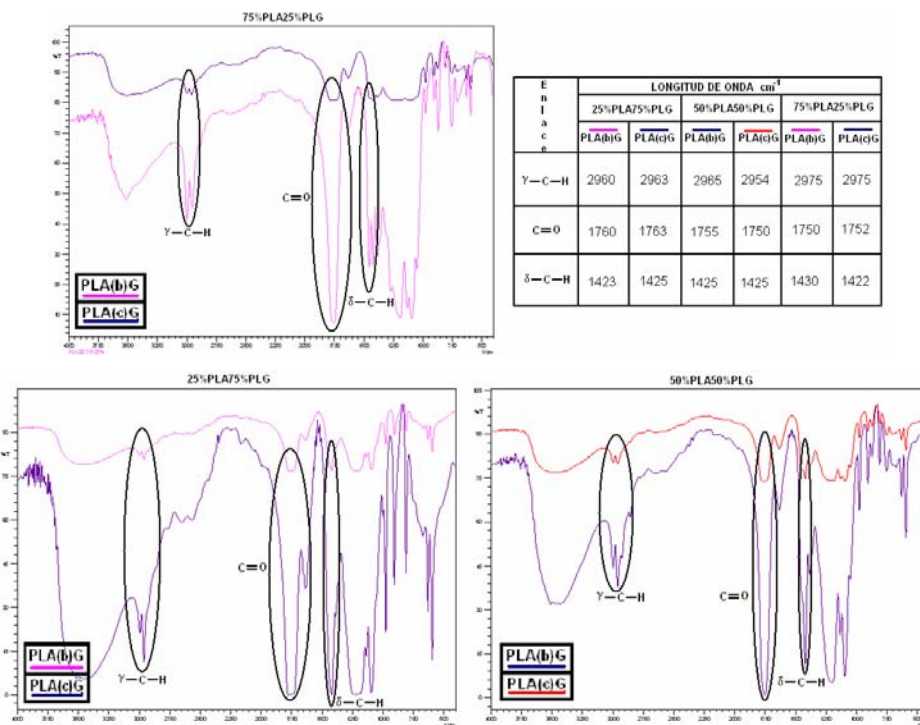


Fuente: El autor

3.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PLGA

3.3.1 Análisis de FTIR: En la figura 21 se muestran los espectros con los picos característicos de los seis copolímeros de PLGA obtenidos, adjunto una tabla con las longitudes de onda representativas de cada enlace, donde se concluye con el espectro de la literatura en el ANEXO I que se obtuvo PLGA.

Figura 21. Espectro y Tabla de Longitud de ondas FTIR del PLGA, Fuente: El autor

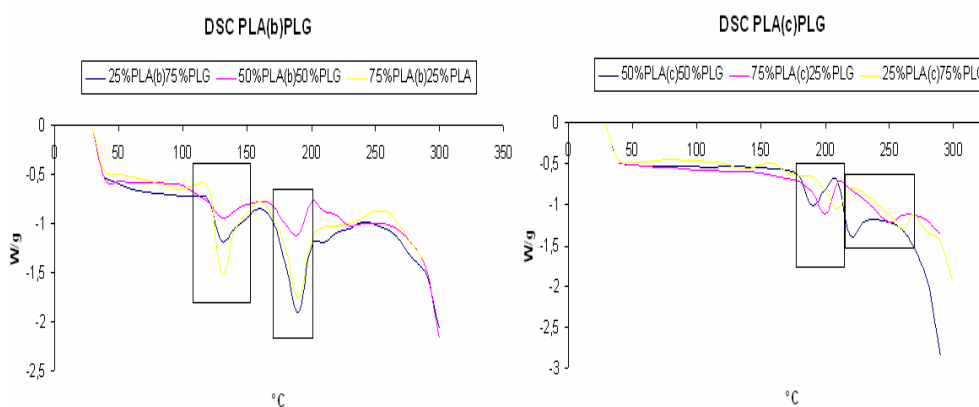


Fuente: El autor

Los espectros se encuentran localizados de a dos, dependiendo de la composición. Como era de esperar encontramos los tres enlaces característicos de la mezcla en todos los copolímeros, el primero de 2975 a 2960 cm^{-1} observando los grupos metil/metileno debido a las vibraciones de γ -C-H, la segunda región, presentó unas características espectrales de C=O alrededor de 1760 a 1750 cm^{-1} y finalmente la región de δ -C-H de 1430 a 1425 cm^{-1} , observando gran similitud en su estructura química orgánica (8).

3.3.2 Análisis de DSC: Se observó en la figura 22 que para el copolímero de PLA(b)PLG se notan dos picos de fusión para las diferentes composiciones, registrados a 130 y 190 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, con un ancho de pico significativo a comparación del PLA(c)PLG lo que le genera mayor cristalinidad. El comportamiento del PLA(c)PLG frente al DSC, presentan picos endotérmicos con dos zonas características una primera que se le atribuye a la temperatura de fusión de 195 a 210 $^{\circ}\text{C}$ y la segunda de 210 a 250 $^{\circ}\text{C}$ como lo muestra claramente el ANEXO J.

Figura 22. DSC del PLGA



Fuente: El autor

3.4 ANALISIS ELECTROQUIMICO DEL PLGA

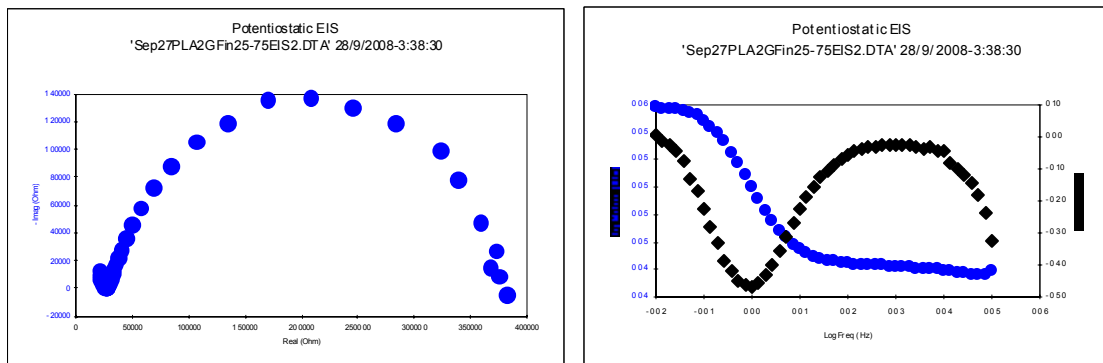
3.4.1 Análisis por EIS: Se observó que en las muestras de polímero con 25%PLA75%PLG, mostraron un comportamiento electroquímico diferente, comparado con las muestras obtenidas con 25%PLA75%PLG y

50%PLA50%PLG. En la figura 23 se presenta el espectro de Bode y de Nyquist para estas muestras (25PLA75PLG).

Figura 23. Espectro de EIS para 25%PLA75%PLG

a) Diagrama de Nyquist

b) Diagrama de Bode



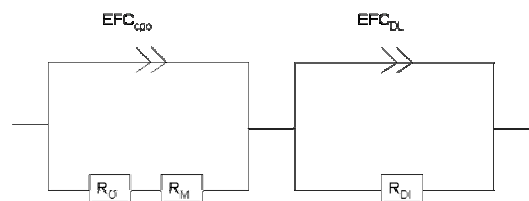
Fuente: El autor

En este espectro se diferencia varios procesos electroquímicos en la superficie del electrodo. A altas frecuencias se observa, un proceso relacionado con la caída de potencial óhmico (IR) atribuido al electrolito y a la masa del material, el cual es posible distinguir entre 1000 y 100.000 Hertz, identificado como un semicírculo de alta caída óhmica, el cual es distinguible en una pequeña sección de frecuencia en el espectro de Nyquist y como una variación del módulo de la impedancia, casi constante, respecto a ese rango de frecuencia, mostrando un gran efecto capacitivo del material en los procesos de electrodo. Es posible que a partir de 1000 y hasta 10 Hertz, se presenten ligeras variaciones superficiales, relacionadas con la aparición de irregularidades o con productos de la hidrólisis del polímero que puedan afectar esta caída de potencial óhmico, o formar un bucle capacitivo que afecte la transferencia de carga en la doble capa electroquímica. Este domo capacitivo se puede observar traslapado con el domo resistivo del proceso faradaico de la doble capa electroquímica distinguido entre 0,01 y 10 Hertz, en el cual la fase presenta un valor de 48° , característico procesos resistivos en la doble capa, lo cual indica que el material tiende a presentar reacciones redox mostradas en su superficie, las cuales aumentan la transferencia iónica y electrónica a través de la doble capa electroquímica, que puede ser atribuida a un aumento en la conductividad del polímero y a procesos de disolución, consecuente con una disminución en el pH local. Es posible que a muy bajas frecuencias se presente

un pequeño bucle capacitivo traslapado, observado como una pequeña irregularidad al final del semicírculo de transferencia de carga en el espectro de Bode y Nyquist a partir de 0,1 y 0,01 Hertz, el cual puede estar representando adsorción sobre la superficie de iones afines, provenientes del medio electrolítico empleado.

En la figura 24 se ha representado, un modelo de circuitos equivalentes, propuesto para representar estos procesos descritos anteriormente, el cual consiste de dos constantes de tiempo en serie, las cuales representan, la caída de potencial óhmico, tanto del electrolito como del material y la transferencia de carga a través de la doble capa electroquímica, respectivamente. Elementos de fase constante, son necesarios para representar las desviaciones de la transferencia electrónica, producidas por los procesos fisicoquímicos presentados en la superficie del electrodo de trabajo (21).

Figura 24. Circuito equivalente 1 para 25%PLA75%PLG

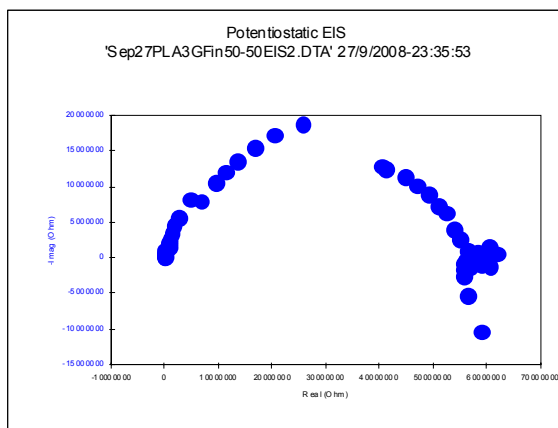


Fuente: El autor

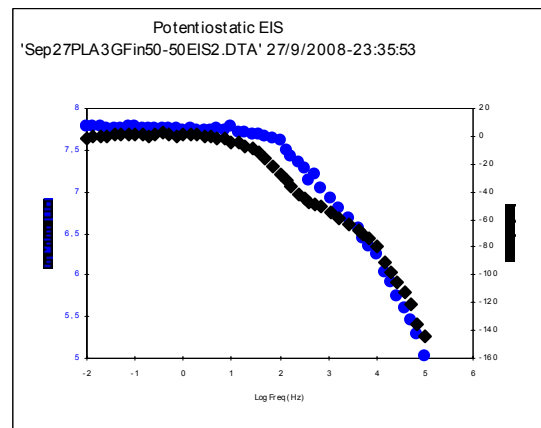
Los valores para cada elemento del circuito equivalente son reportado en el ANEXO K.

Figura 25. Espectro de EIS para 50%PLA50%PLG y 75%PLA25%PLG

a) Diagrama de Nyquist



b) Diagrama de Bode

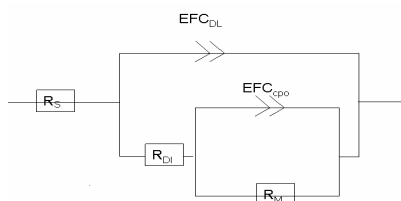


Los polímeros de 50%PLA50%PLG y 75%PLA25%PLG presentan comportamientos similares es sus diagramas de Nyquist y bode, reportando

aquí las gráficas del copolímero 50%PLA(c)50%PLG; en el ANEXO L encontrará un diagrama donde se presenta el comportamiento de las probetas restantes.

Se ve en el diagrama de Nyquist dos semicírculos superpuestos con variaciones en sus diámetros, indicando que la prueba censó más de un comportamiento faradaico el cual se le pueden atribuir a los fenómenos de transferencia de carga y a la contribución del material con el electrolito, que se corrobora en el diagrama de bode presentando dos constantes de tiempo. Se registra valores altos de resistencia a la transferencia de carga generando bajos valores de capacitancia, contribuyendo así a disminuir la velocidad de degradación de las reacciones de hidrólisis del PLGA, probablemente debido a un menor %PLG. El diagrama de bode a altas y medianas frecuencias me muestra el comportamiento de la doble capa electroquímica capacitivo con el primer cambio de pendiente en el eje del ángulo respecto a la frecuencia, el segundo se le atribuye a la acción del material con un comportamiento propio resistivo a un ángulo de 20° , a bajas frecuencias por debajo del eje real se observa un bucle irregular el cual puede estar representando la adsorción sobre la superficie de iones afines, provenientes del medio electrolítico empleado. El circuito característico para el sistema se presenta en la figura 26, muestra inicialmente la resistencia que ejerce la solución acompañada de dos circuitos RC en paralelo que representan cada una de las constantes de tiempo, el circuito externo muestra el comportamiento de la doble capa electroquímica y el interno está asociado con la acción de la masa del material en el electrolito.

Figura 26. Circuito equivalente 2 para el comportamiento de los polímeros 50%PLGA y 75%PLA25%PLG.

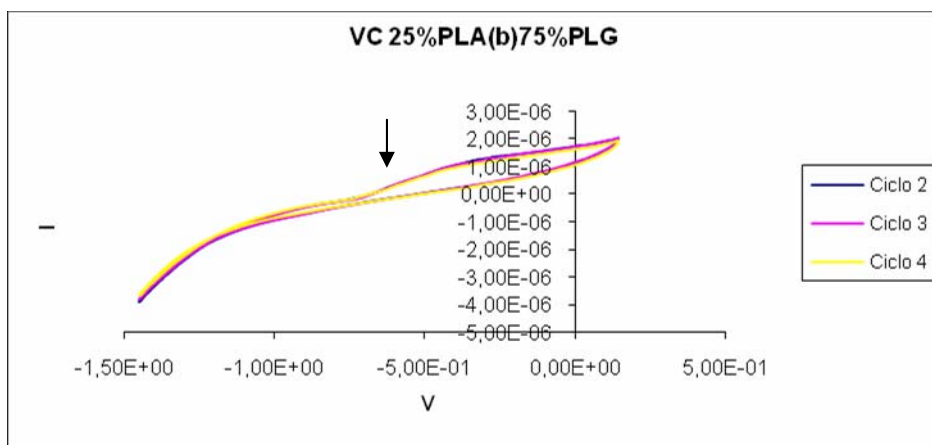


Fuente: El autor

Los valores para cada elemento del circuito equivalente es reportado en el APÉNDICE K.

3.4.2 Análisis por Voltametría Cíclica : Los resultados obtenidos generan observaciones cualitativas importantes, donde ocurren reacciones químicas asociadas a la transferencia de carga y de masa en la región de la superficie del electrodo y en el bulk de la solución respectivamente, dando una idea de la mecánica de degradación del copolímero. El barrido entre -0,8 y 0,8 con una amplitud de 30mV a una velocidad constante me genera las graficas de la figura.

Figura 27. Voltametría ciclica para 25%PLA75%PLG



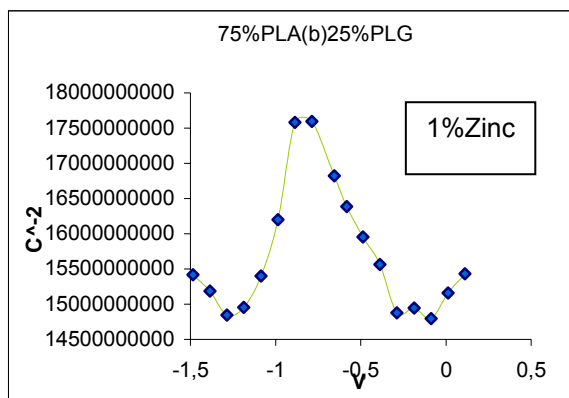
Fuente: El autor

Se observan los ciclos donde se ve la presencia de las zonas de reducción y oxidación con cambios de pendientes que involucran un cambio de cargas y posterior transferencia de masa suponiendo su comportamiento a la hidrólisis característica de los poliésteres, cabe resaltar que como este es un copolímero y por ende tiene la contribución del PLA y el PLG su hidrólisis se puede dar a diferentes voltajes ya que un material es degradable con mayor rapidez que el otro y por ello su composición influye en las graficas mostradas. El comportamiento para los polímeros 25%PLA75% se muestran como una pendiente en la corriente catódica atribuida a una hidratación por acción del electrolito, seguido de una deshidratación en la corriente anódica de reversa justificado en el rompimiento de las cadenas del poliméricas generando los monómeros y H₂O y finalmente se atribuye al proceso de policondensación, en esta reacción se forman macromoléculas a partir de AG y AG iguales o diferentes. Durante el proceso se desprenden productos secundarios simples por la transferencia de carga y de bajo peso molecular; la formación de las

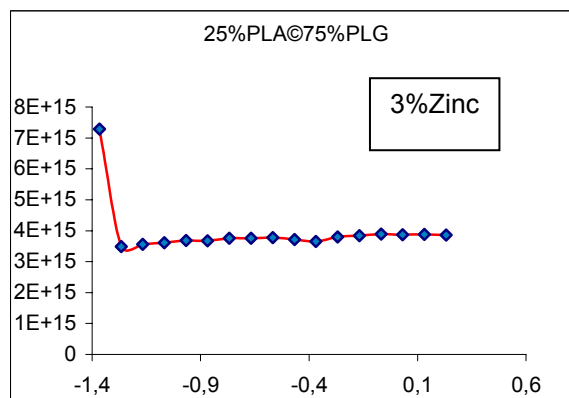
nuevas cadenas poliméricas se caracterizan por ser mas cortas. Este comportamiento se presentó también para los copolímeros restantes aunque como lo muestra el ANEXO M aunque sus pendientes no fueron tan marcadas y en algún caso las regiones catódicas y anódicas se traslaparon.

3.4.3 Análisis Por Mott-Schottky: El material fue polarizado con una onda sinusoidal a un barrido de potencial de -0,8 a 0,8V, una amplitud de 30mv y a una frecuencia media de 100Hz para la superficie del copolímero, generando las gráficas presentadas a continuación.

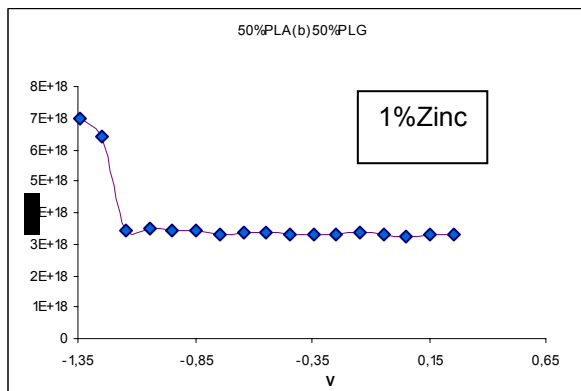
Figura 28. Gráficas de Mott-Schottky para los copolímeros



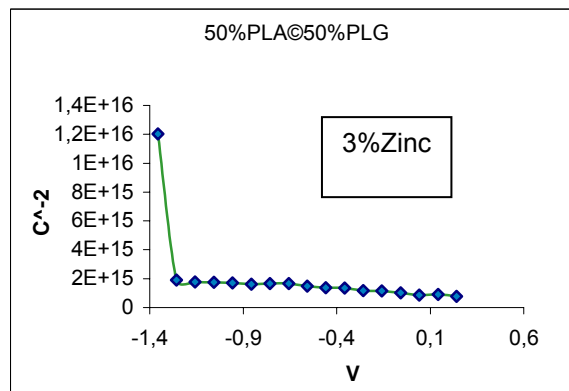
a) 75%PLA(b)25%PLG



b) 25%PLA(c)50%PLG



c) 50%PLA(b)50%PLG



d) 50%PLA(c)50%PLG

Las gráficas permiten caracterizar el material, notando una tendencia lógica y sencilla relacionada con las propiedades principales del PLA y el PLG. La respuesta a la señal en la región de la doble capa electroquímica muestra para el polímero 75%PLA25%PLG una conducción de efecto combinado n-p, confirmado por las dos pendientes localizadas en el intervalo de potencial de -1,1 a -0,5 . Para los polímeros 50%PLA50%PLG y 25%PLA75%PLG se nota

un comportamiento de conducción tipo p, esto se puede atribuir a que en estas probetas existe mayor o igual porcentaje de material de relleno o PLG y menor o igual cantidad de PLA que actúa como soporte a la matriz, generando mayor número de huecos en el copolímero y así el proceso de conducción debe vencer una barrera de defectos primero, antes de alcanzar una línea constante de polarización, también se puede observar distorsiones o picos repetitivos en los gráficos, esto podría estar asociado a proceso cambiante que sufre el material en su estructura, por rompimiento de cadenas que generan los sitios amorfos que son los que nos muestran las variaciones de los huecos y los electrones.

Es de resaltar la contribución y presencia de los dopajes en cada uno de los polímeros, esto se puede observar comparando los polímeros a igual composición con diferente PLA, PLA(b) y PLA(c) (PLA(b) a 1% de Zn y PLA(c) a 3% de Zn) como se observa en el comportamiento del polímero 50%PLA50%PLG en la figura 28 ya que en el cuadrado inverso de la capacitancia en el eje y, se nota una disminución en su rango de valores de \exp^{18} a \exp^{16} a medida que aumenta el porcentaje de catalizador, mostrando de esta manera un aumento en la capacitancia que es directamente proporcional a la conducción del material, concluyendo así, que los aceleradores introducidos intencionalmente alteraron la conductividad del material.

CONCLUSIONES

- El material polimérico obtenido por el proceso de policondensación del ácido láctico y ácido glicólico por acción de Zinc metálico y SnCl_2 como catalizadores respectivamente, generó ácido poli(L-láctico) y poli(glicólico), sustentado en los picos característicos de las bandas presentes en la literatura y su comportamiento térmico.
- Se obtuvo PLGA por el proceso de extracción por solvente con cloroformo, encontrando los enlaces característicos esperados por la contribución del PLA y el PLG, mediante los ensayos por FTIR.
- Mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se caracterizó la superficie PLGA-electrolito por medio de un circuito equivalente; para los copolímeros de 25%PLA75%PLG, dos circuitos en serie, para las otras composiciones, dos circuitos en paralelo.
- A través de Mott-Schottky se cumplió que al variar el porcentaje de catalizador se alteró el comportamiento de la conductividad, registrado en un aumento del $1/C^2$ en las muestras 50%PLA50%PLG.

BIBLIOGRAFÍA

1. BALMASEDA H.A., Manual de procedimientos de técnicas para el diagnóstico del dengue, División de desarrollo de sistemas y servicios de salud, Programa de medicamentos esenciales y tecnología, servicios de laboratorio y sangre, (2002).
2. BARD A. J., FAULKNER L. R., Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. Wiley, New York, 2nd Edition, (1980).
3. BOADA LOPEZ J.; Degradación Electrolítica de Recubrimientos de Acido Poli l-láctico sobre Sustratos Ti_6Al_4V en Solución Sanguínea Simulada; Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2007).
4. BOTT A.W.; Electrochemistry of Semiconductors, Bioanalytical Systems.
5. CHOY M. Marisela.; Polímeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente; Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes; Mérida, Venezuela 5101.
6. GONZALEZ B. Aurora, PARADA Q. Diana.; Obtención, electrodeposición y caracterización de un polímero bioabsorbible a partir de ácido l – láctico para aplicaciones biomédicas; Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2007).
7. LÓPEZ D. DEL ANGEL, FLORES VELA A., ZUBIAGA CANO J.S., GARCÍA MURILLO A., LÓPEZ MARURE A., CARRILLO ROMO F.; Estudio y Síntesis en la producción de PLA (ácido poliláctico). Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Altamira; Universidad del Noreste, Prolong.
8. PANDEY ANURAG, PANDEY GIRISH C., ASWATH PRANESH B. Synthesis of Polylactic- acid-polyglycolic acid blends using microwave radition. Journal of the Mechanical behavior of biomedical materials: 227-233, (2008).
9. RAMOS PICO D, GÓMEZ CARRIL M, FERNÁNDEZ MENA D; Métodos de Obtención de Microesferas Biodegradables. Rev Cubana Farm; 35(2):126-35, (2001).
10. RATNER Buddy; HOFFMAN Allan; SCHOEN Frederick; LEMONS Jack. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2° ed. London: Elsevier Academic Press; (2004).
11. TAKAHASHI K., TANIGUCHI I., MIYAMOTO M., KIMURA Y. Melt/solid polycondensation of glycolic acid to obtain high-molecular weight Poly(glycolic acid): Elsevier Polymer Communication, Polymer 41: 8725-8728, (2000).

12. Williams D. Definitions in Biomaterials. Amsterdam: Elsevier, (1987).
13. <http://materias.fi.uba.ar/7206/Semic.pdf>
14. Ravaglioli A, Krajewski A. Bioceramics. Londres: Chapman & Hall, (1992).
15. Hench LL. Bioceramics (5): From concept to clinic. Journal of the American Ceramic Society: 74(7):1487-1510, (1991).
16. Törmälä P, Pohjonen T, Rokkanen P. Bioabsorbable Polymers: materials technology and surgical applications. Proc Inst Mech Engrs: 212(H):101-111, (1998).
17. NAVARRO, Melba Eugenia. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Memoria de tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias. Especialidad Ingeniería Química por la Universidad Politécnica de Catalunya. (2005).
18. SAN ROMAN, J. SASTRE, S .Biomateriales. CYTED Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. Faenza Editorial Ibérica. Italia (2004).
19. SCHWACH, G. COUDANE, J. ENGEL, R. VERT, M. Influence of polymerization conditions on the hydrolytic degradation of poly(lactide) polymerized in the presence of stannous octoate or zinc- metal. Biomaterials. 23: 993-1002 (2002)
20. YMOUR, R. CARRAHER, E. Introducción a la Química de los Polímeros. Editorial Reverté, S.A. Loreto, Barcelona. (1995)
21. POPKIROV, G.S. BARSOUKOV, E. SCHINDLER, R.N. Investigation of conduction polymer electrodes by impedance spectroscopy during electropolymerization under galvanostatic. Journal of Electroanalytical Chemistry 209-216, 425(1997).

ANEXO A. REACCIONES BIOQUÍMICA

REACCIONES BIOQUÍMICA

El comportamiento de los biomateriales por las posibles reacciones por implantes que se manifiestan dentro del cuerpo pueden comportarse así (14):

- **Materiales Casi Inertes:** o con una mínima reactividad química debido a que son muy poco solubles en el cuerpo humano generando una formación de cápsulas de tejido fibroso en la proximidades del implante.

- **Materiales Bioactivos:** este tipo de materiales recibe una respuesta biológica específica en la interfase, teniendo como resultado la formación de hueso entre el tejido y el material (cerámicas, vitro-cerámicas y biovidrios) (15).

- **Materiales Reabsorbibles o Bioabsorbibles:** tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y de degradarse cierto tiempo después de ser implantados dando lugar a productos que no son tóxicos y pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste. Generalmente, este grupo está representado por los polímeros biodegradables.

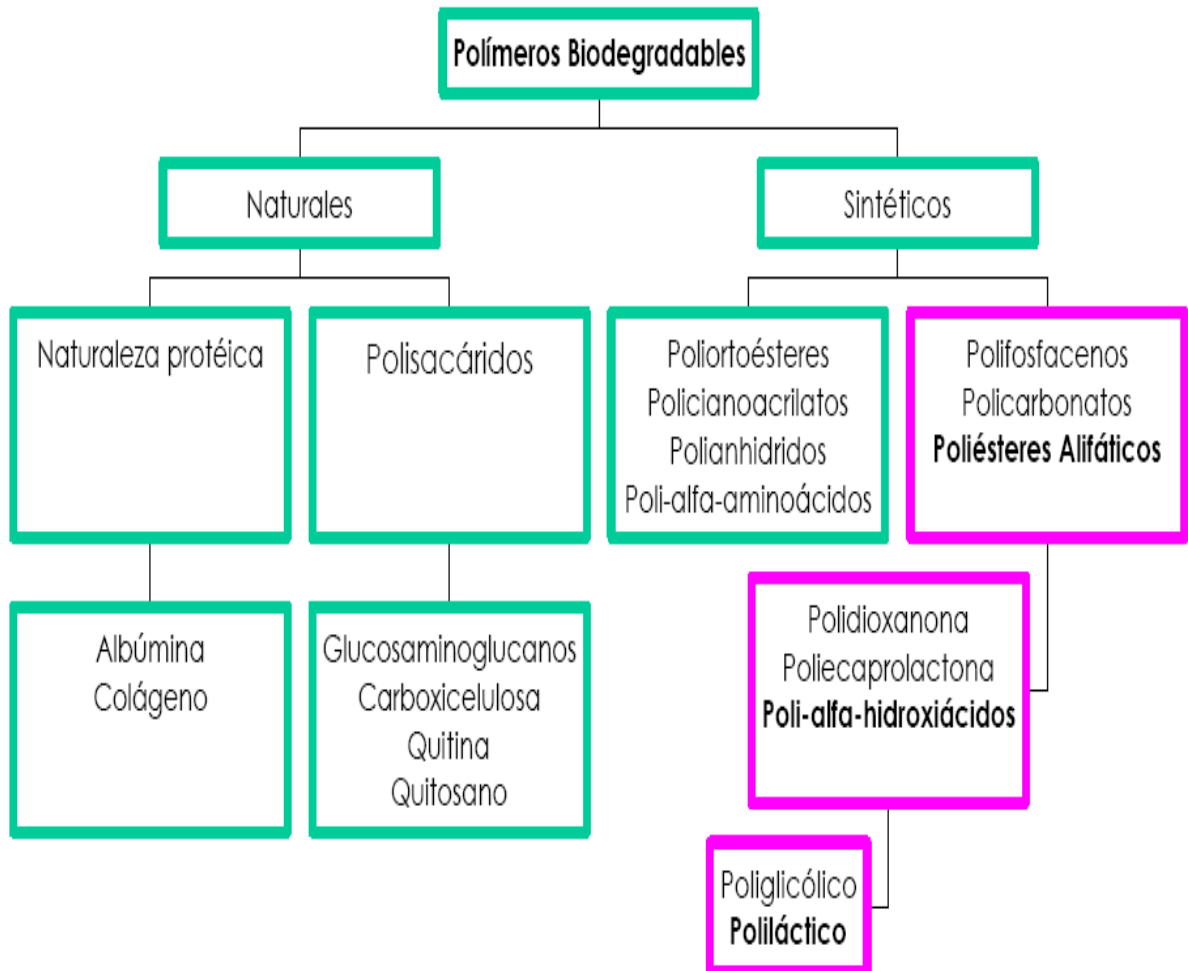
Estos materiales son la mejor alternativa para el soporte temporal de diferentes tipos de tejido por las siguientes razones (16):

- En la etapa de reparación de un tejido (como el hueso, tendones, músculo, piel, etc.), los implantes absorbibles mantienen las propiedades mecánicas requeridas por el tejido.
- Con el tiempo, el implante se desintegra gradualmente y las tensiones son transferidas en forma gradual al tejido en cuestión.
- No requieren una segunda intervención quirúrgica para retirar el implante.
- Después de la reabsorción del implante, los riesgos o complicaciones a largo plazo relacionadas con el implante, pueden ser reducidos.

ANEXO B. POLIMEROS BIODEGRADABLES PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

A continuación encontrará los polímeros biodegradables de uso más generalizado en aplicaciones biomédicas

Figura . Polímeros biodegradables usados en aplicaciones biomédicas.



Fuente: KULKARNI RK. Polylactic Acid for Surgical Implants. Archives of Surgery 1966.

ANEXO C TIPOS DE DEGRADACIÓN

Cada agente externo que conduce a la degradación del polímero da lugar a un mecanismo diferente de degradación (y modifica la estructura del polímero) como los reportados en la tabla.

Tabla . Agentes externos que provocan distintos tipos de degradación.

AGENTE EXTERNO	TIPO DE DEGRADACIÓN
Luz solar	Fotodegradación
Calor	Degradación Térmica
Agentes atmosféricos	Degradación Oxidativa
Humedad	Degradación Hidrolítica
Hongos y microorganismos	Biodegradación
Luz+Oxígeno	Fotodegradación Oxidativa
Calor+Oxígeno	Degradación Termo-oxidativa
Luz+Humedad	Degradación Fotohidrolítica

FOTODEGRADACIÓN

La radiación solar comprendida entre 280 y 400 nm alcanza la superficie terrestre (UV). Puesto que la energía de esta radiación va de 72 a 100 Kcal, es suficiente para producir la rotura de los enlaces covalentes y ocasionar el amarilleo y fragilidad de los polímeros orgánicos.

Los poliésteres, a los que pertenecen el ácido poliglicólico y poliláctico se degradan cuando se someten a longitudes de onda de 325 nm. Así, que estos polímeros se fabrican con una gran cantidad de aditivos para evitar la descomposición por fotodegradación.

Entre los factores que determinan el comportamiento polimérico bajo irradiación, se encuentran: la fabricación o procesado, tipo de catalizador, presencia de grupos carbonilo, hidroperóxido e instauraciones, morfología y propiedades del material, y la cristalinidad. En polímeros semicristalinos, la escisión de cadenas se produce en la zona amorfa, lo que conduce a una reestructuración del material, con aumento de la fase cristalina y de grietas

superficiales. La combinación de escisiones de cadena y acumulación de esfuerzos favorece la propagación de grietas que conducen a la fragilidad del polímero.

Según la naturaleza del grupo funcional (cromóforo) que absorbe la luz solar, y los polímeros se clasifican en:

Tipo A: no absorben directamente la luz solar, pues los grupos cromóforos son impurezas en la cadena principal, cadenas laterales o en los extremos de la cadena. Se suelen incorporar durante el procesado.

Tipo B: sí la absorben directamente, pues los grupos cromóforos son parte de la constitución química básica.

DEGRADACIÓN TÉRMICA

El calor conlleva a la ruptura hemolítica de los enlaces covalentes de la cadena o de los grupos laterales, provocada por el aumento de la temperatura. Tras la ruptura del enlace, las reacciones que se dan dependen de la actividad de cada radical (como es obvio, a más temperatura, mayor es la degradación). También influye la viscosidad del fundido, pues los esfuerzos de cizalla locales pueden aumentar la temperatura de la masa. Muchas degradaciones térmicas son autocatalíticas, por lo que el polímero se degrada más rápido si ya está parcialmente degradado. Los polímeros térmicamente estables se obtienen según dos vías: aumentando su rigidez, o su cristalinidad. Esto se consigue con la inclusión de grupos rígidos y voluminosos (anillos) en la cadena, y también con polímeros estereorregulares. Así se aumenta, además, la temperatura de transición vítrea, con lo que se incrementa su resistencia térmica.

DEGRADACIÓN OXIDATIVA

Consiste en el ataque del oxígeno activo sobre el polímero; en el fondo, es una reacción orgánica de oxidación-reducción. El oxígeno origina radicales libres en el polímero, que pueden dar todo tipo de reacciones secundarias degradativas. En general, los polímeros con carbonos terciarios son los menos resistentes al oxígeno radicalario debido a su reactividad.

En una primera etapa, el oxígeno se fija en los carbonos susceptibles que hay en la cadena, y se forma un peróxido que se descompone a acetona o aldehído.

DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA

La degradación hidrolítica de un polímero (Figura 5) se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso.

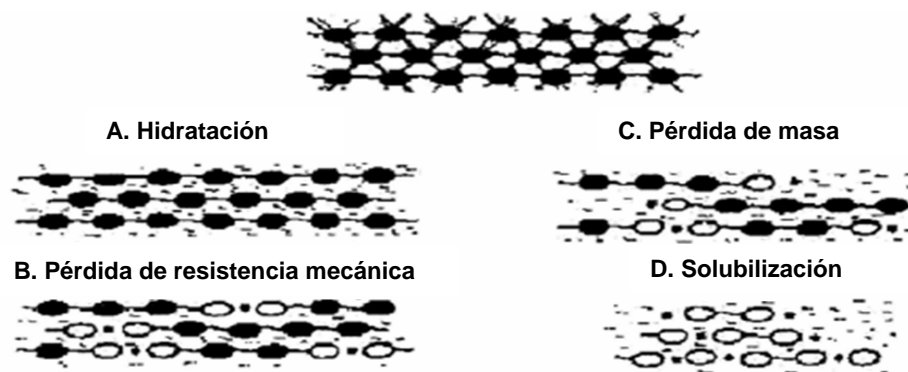


Figura A1. Biodegradación de polímeros

En la primera fase el agua penetra en el material, atacando a los enlaces químicos de la fase amorfa y convirtiendo las cadenas poliméricas largas en fragmentos más cortos, solubles en agua. Debido a que esto ocurre en la fase amorfa, hay una reducción en el peso molecular sin pérdidas en las propiedades mecánicas, ya que la matriz del material aún está soportada por las regiones cristalinas. La segunda fase involucra fagocitosis de los fragmentos por los macrófagos y la reducción acelerada de la masa del polímero.

La penetración del agua dentro de la matriz provoca el inflamamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La rotura de los grupos funcionales por hidrólisis puede suceder, tanto en los grupos situados en la cadena principal, como en los sustituyentes laterales.^(17,18,19,10)

Los factores que influyen en la degradación hidrolítica de los polímeros:

A) **Naturaleza de los grupos funcionales.** Existe una relación directa entre la sensibilidad del grupo a la hidrólisis y la degradabilidad del polímero.

B) **Permeabilidad al agua y solubilidad (hidrofílicos-hidrofóbicos).** Depende del carácter hidrofílico de los grupos funcionales, del número de éstos, y de su accesibilidad. Cuando la velocidad de absorción de agua es superior a la velocidad de hidrólisis, ocurre una degradación en masa, y al revés, tiene lugar una degradación superficial (Heller, 1985).

C) **Factores físico-químicos: intercambio iónico, fuerza iónica, pH.** La velocidad de degradación de un polímero es función del medio de incubación. Generalmente el proceso de degradación puede ser activado o ralentizado por un cambio en el pH del medio.

D) **Cristalino-amorfo.** La *morfología* del polímero es de gran importancia, ya que la fase amorfa es mucho más accesible al agua que la cristalina. Así, los polímeros biodegradables suelen ser semicristalinos, y es frecuente que en las primeras fases de degradación aumente el porcentaje de cristalinidad del polímero.

E) **Temperatura de transición vítrea (Tg).** La rigidez o la flexibilidad del polímero es consecuencia de la movilidad de sus moléculas, que depende a su vez de la temperatura del experimento y de la Tg del polímero. Cuando se incuba un polímero en un tampón, su Tg queda afectada por el efecto plastificante causado por la penetración del agua en la matriz del polímero. Reed (1981) demostró que la velocidad de hidrólisis aumenta de forma significativa cuando el polímero se encuentra por encima de su Tg.

F) **Peso molecular y estructura química (naturaleza de los enlaces hidrolíticamente inestables).**

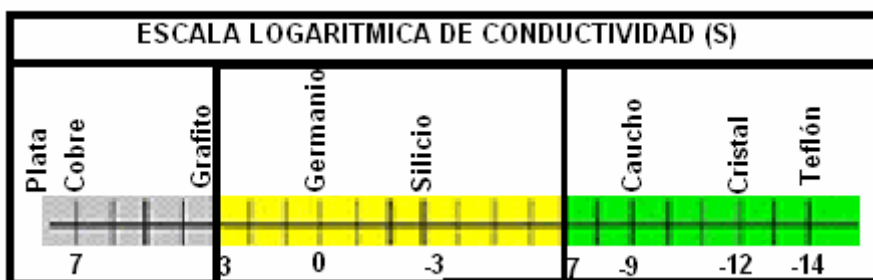
G) **Aditivos: ácidos, básicos, monómeros, plastificantes, monómeros, fármacos...**

H) **Esterilización, ubicación del implante...**

ANEXO D. GENERALIDADES DE POLÍMEROS CONDUCTORES

El premio Nobel de Química del 2000 fue otorgado al descubrimiento y desarrollo de polímeros sintéticos conductores de la electricidad.(8) Las propiedades eléctricas de los materiales se pueden expresar en términos de conductividad, que es lo contrario de resistividad y se expresa en Siemens (o mho/m).

Figura . Escala Logarítmica de Conductividad



Fuente: El autor

Los materiales plásticos, señala la Academia Sueca, son usados normalmente como aislantes, pero estos científicos dedujeron que los plásticos, tras ciertas modificaciones, pueden volverse conductores. Este importante logro, se inicia en el estudio de conductores eléctricos orgánicos, buscando procesos de transformación que modifiquen los polímeros a superconductores y semiconductores por analogía al dopaje.

Dicha designación para los polímeros es correcta, en que el aumento en conductividad se observa cuando el material toma muy pequeñas cantidades de ciertas especies químicas, para presentar el comportamiento de un semiconductor.

ANEXO E MONTAJE PARA PRUEBAS ELETROQUÍMICAS

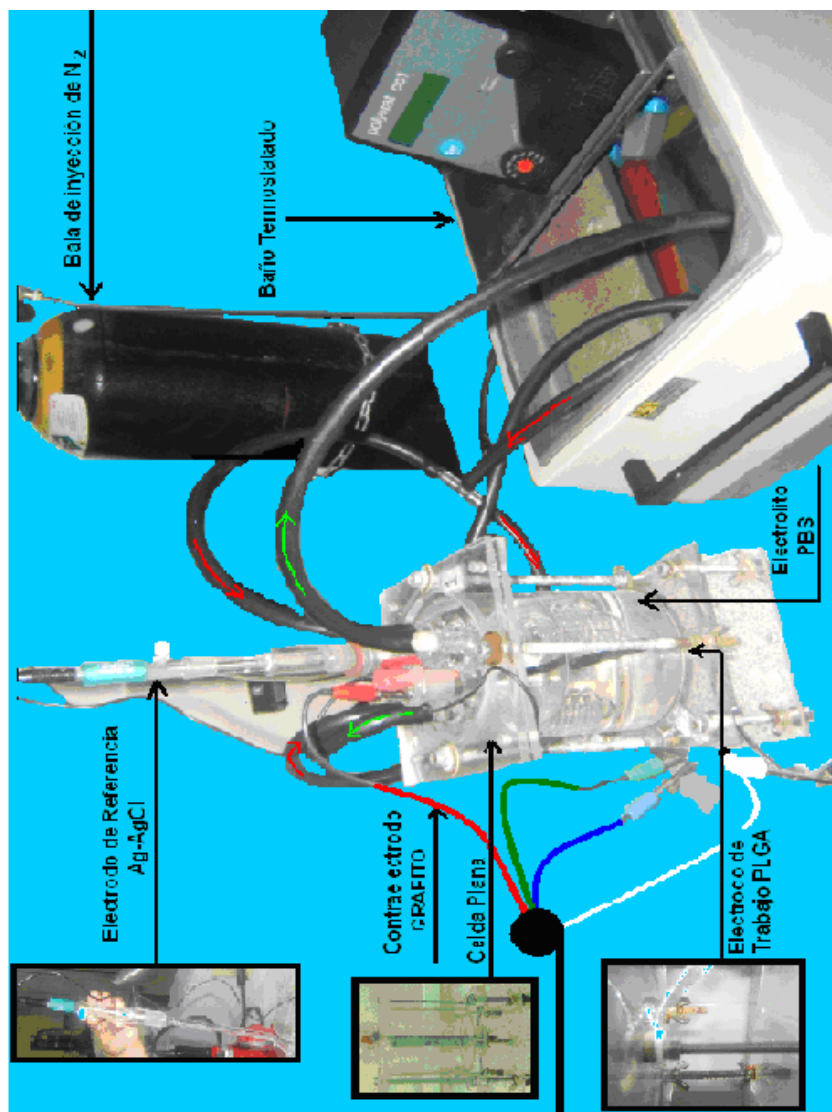
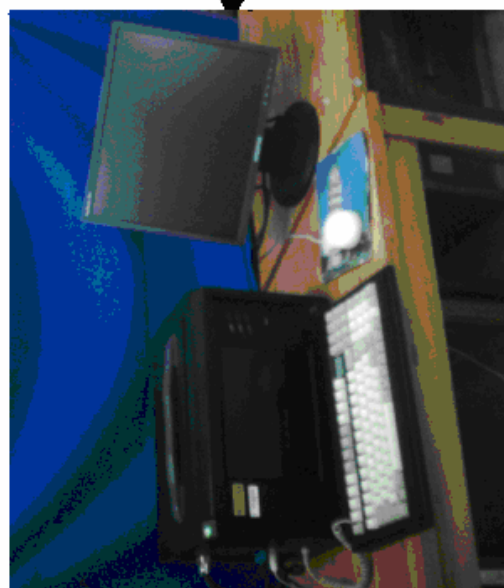


Figura. Montaje para pruebas electroquímicas

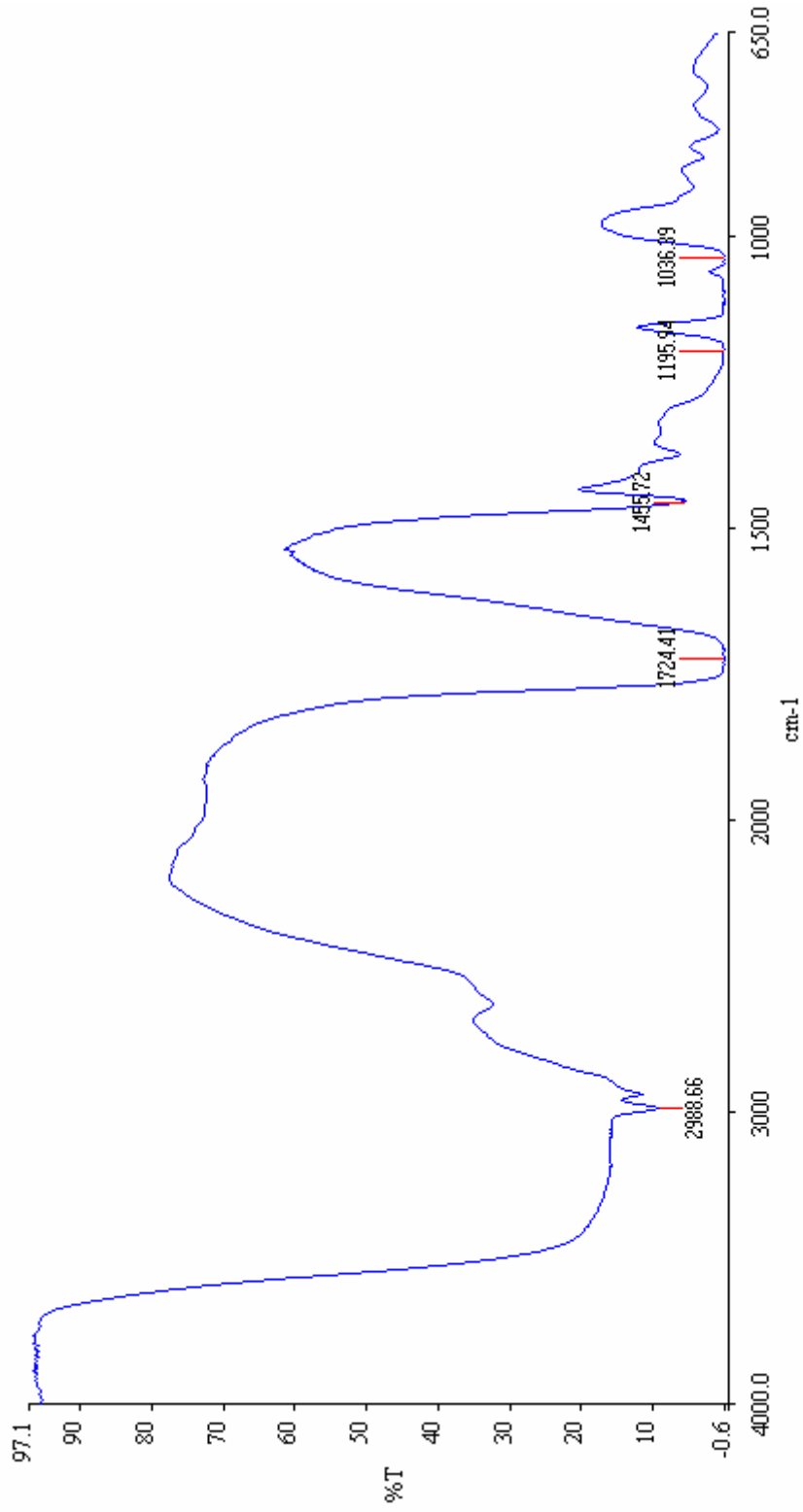
Potenciostato/Galvanostato
Tipo GAMGRY



Fuente El autor

ANEXO F. ESPECTRO FTIR DE REFERENCIA PARA EL PLA.

Fuente. LÓPEZ D. DEL ANGEL, FLORES VELA A., ZUBIAGA CANO J.S, GARCÍA MURILLO



[acido lactico destilado.sp](#)

Figura. Espectro FTIR de Referencia para el PLA

ANEXO G. GRAFICAS DE DSC PARA EL PLA

Figura. DSC PLA (1% Z⁺⁺) (20horas)

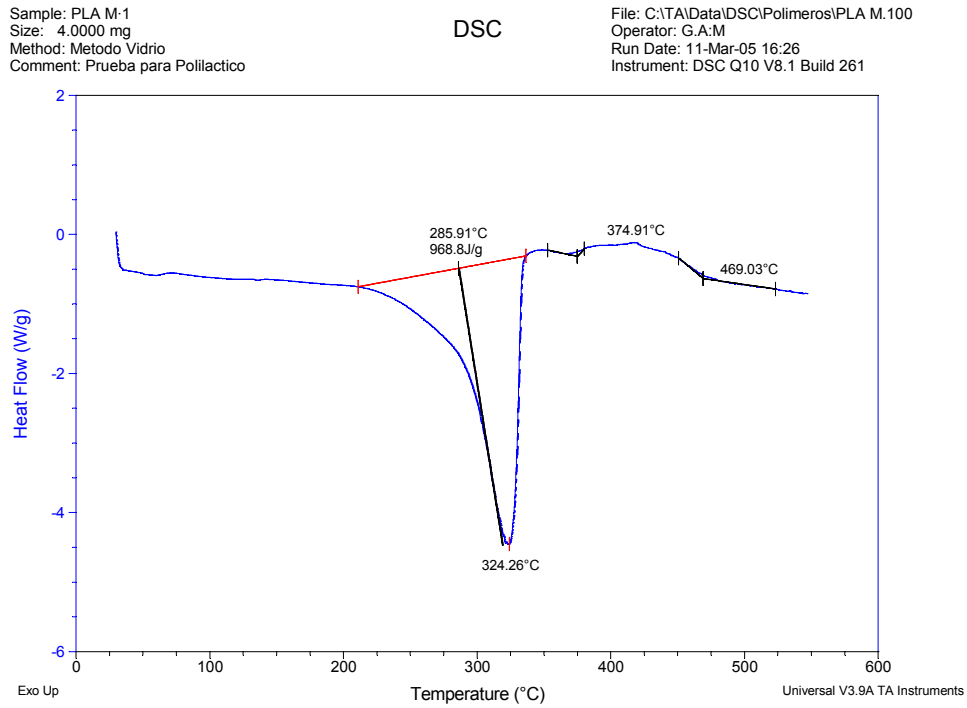


Figura. DSC PLA (1% Z⁺⁺) (40horas)

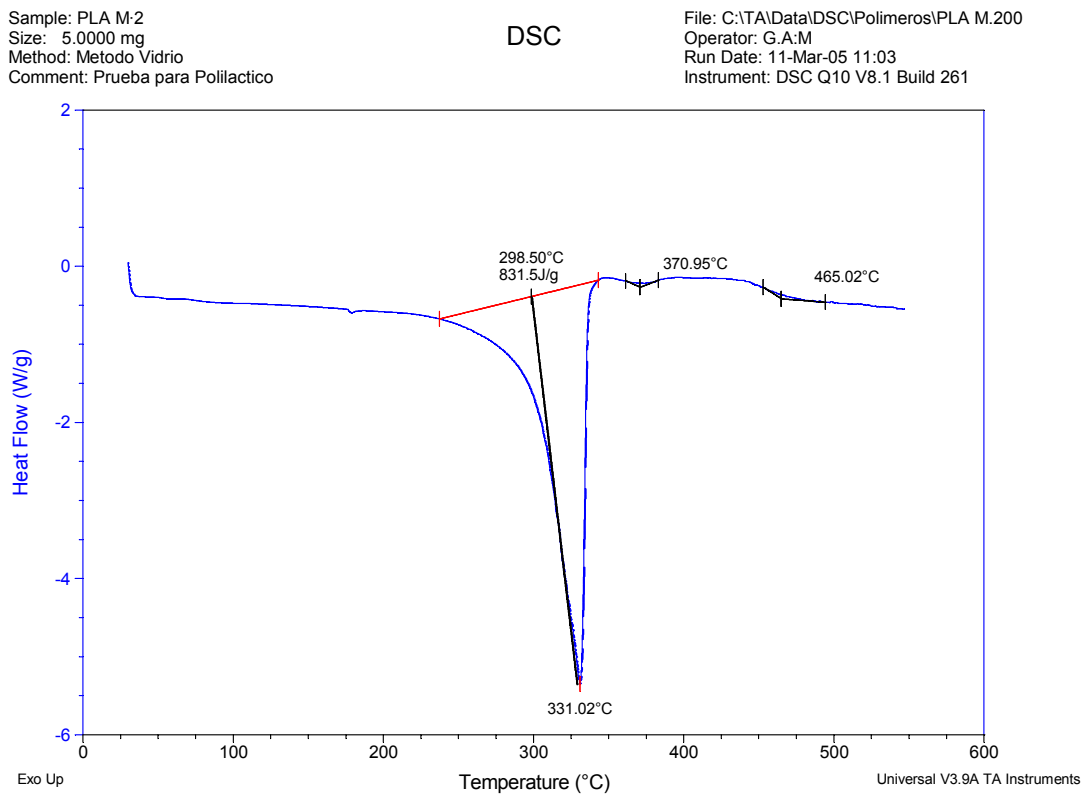


Figura. DSC PLA (3% de Z⁺⁺) (20horas)

Sample: PLA M-3
Size: 3.0000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Prueba para Polilactico

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polimeros\PLA M.300
Operator: G.A:M
Run Date: 11-Mar-05 08:41
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

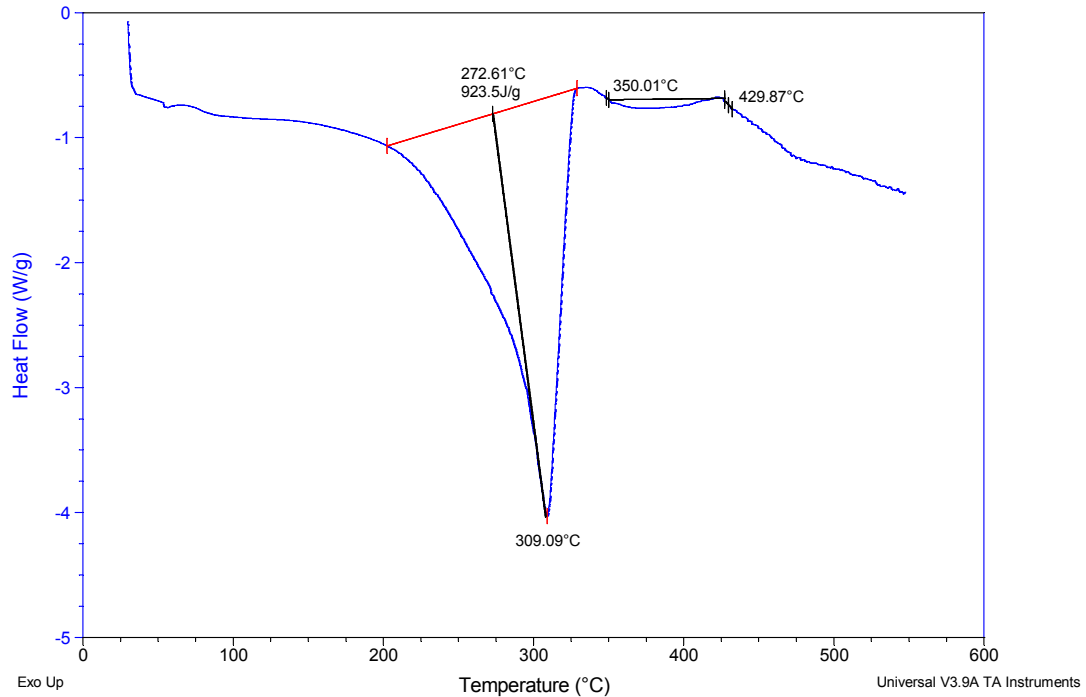
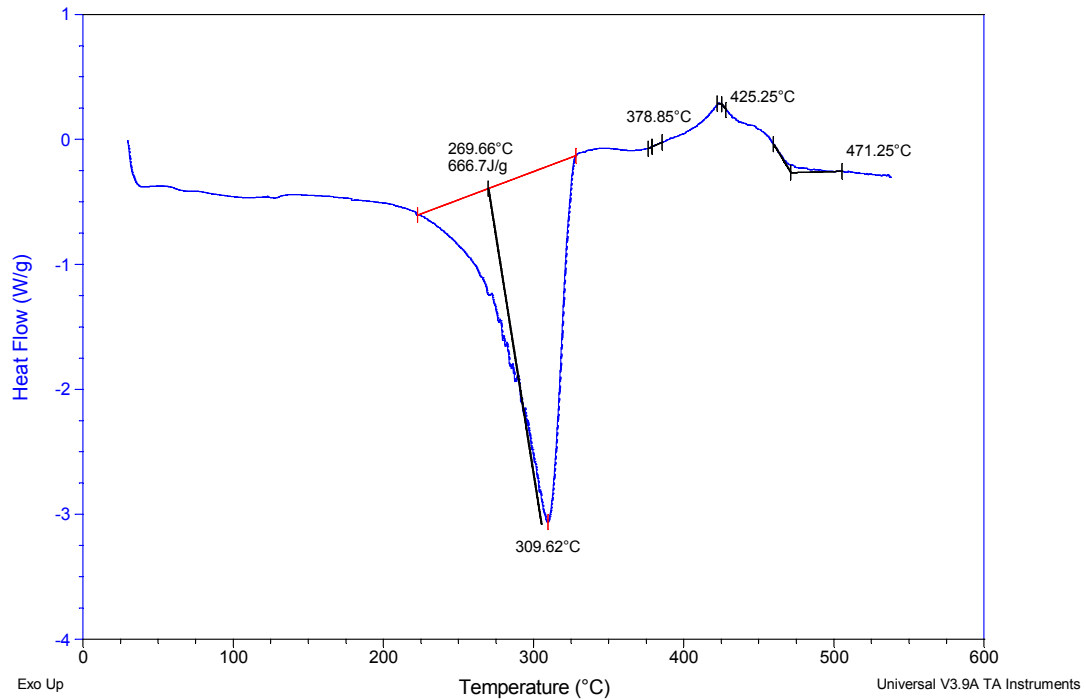


Figura. DSC PLA (3% de Z⁺⁺) (40horas)

Sample: PLA M-4
Size: 7.0000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Prueba para Polilactico

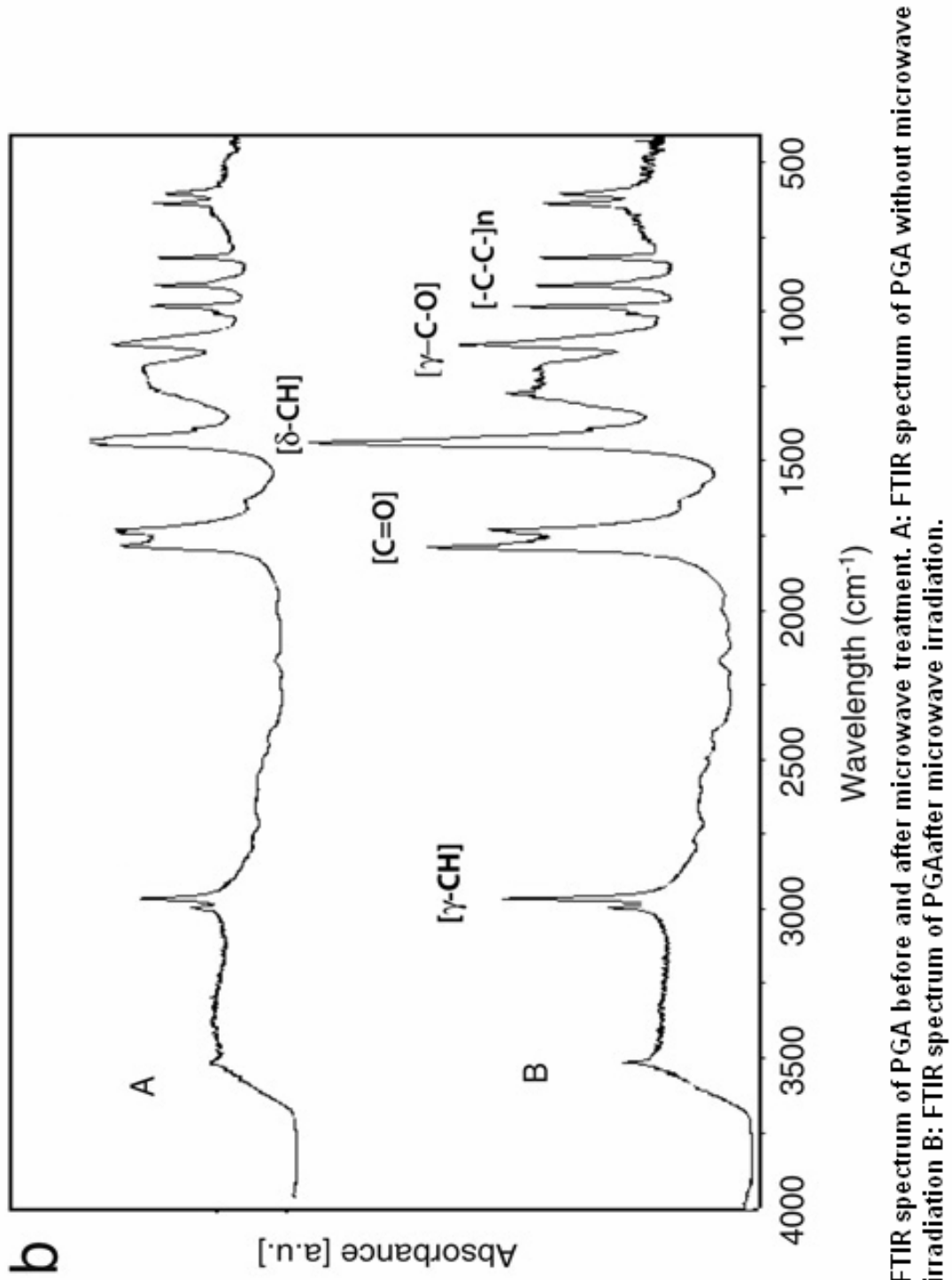
DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polimeros\PLA M.400
Operator: G.A:M
Run Date: 17-Mar-05 09:51
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



ANEXO H. ESPECTRO FTIR DE REFERENCIA PARA EL PLG

Fuente: PANDEY ANURAG, PANDEY GIRISH C., ASWATH PRANESH B. Syntesis of Poly(lactic- acid-polyglycolic acid blends using microwave radition. Journal of the Mechanical behavior of biomedical materials I 2008; 227-233.



ANEXO I ESPECTRO DE REFERENCIA PARA EL PLGA A DIFERENTES COMPOSICIONES

Fuente: PANDEY ANURAG, PANDEY GIRISH C., ASWATH PRANESH B. Synthesis of Poly(lactic- acid-polyglycolic acid blends using microwave radition. Journal of the Mechanical behavior of biomedical materials I 2008; 227-233.8.

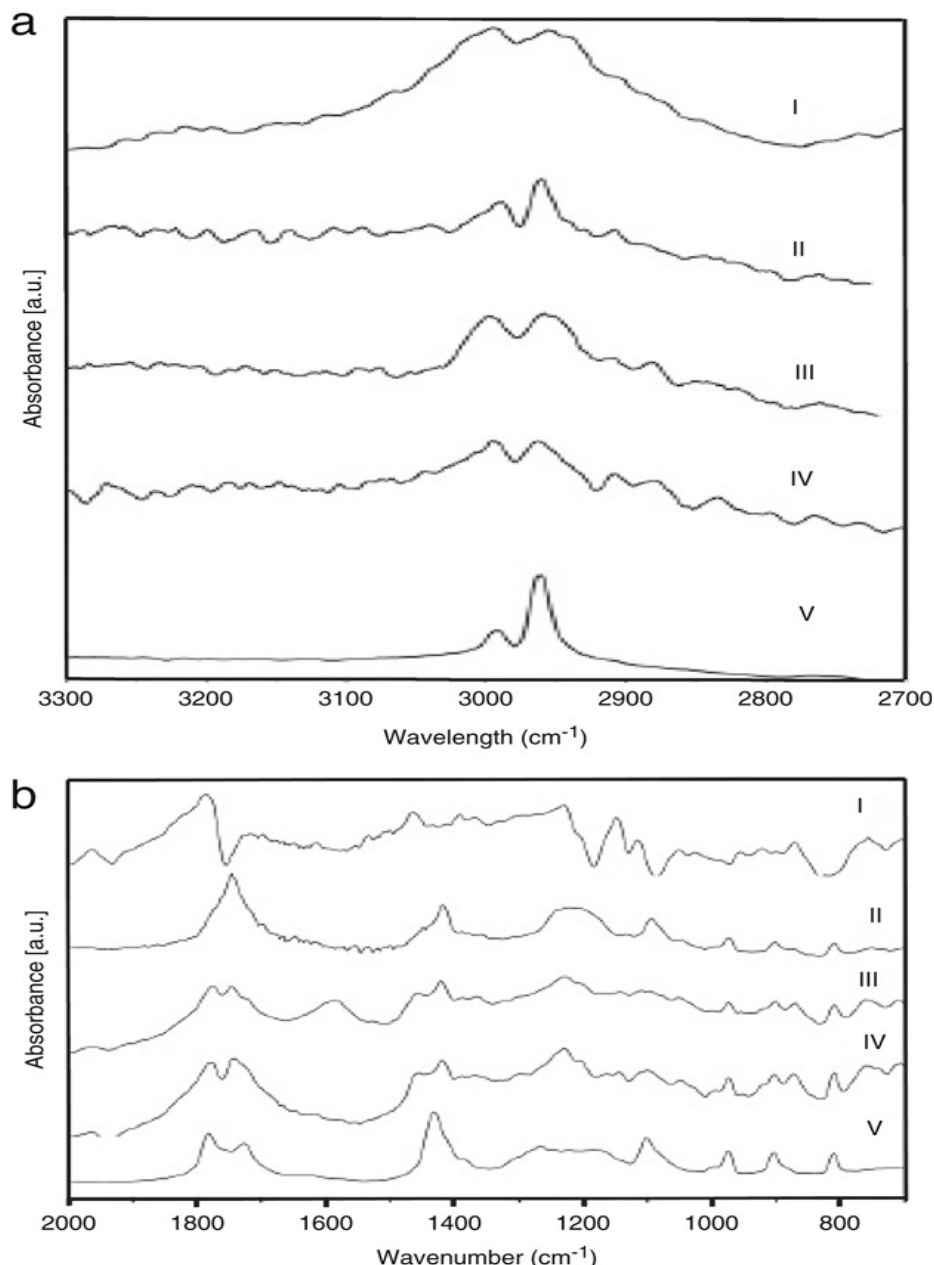


Fig. – (a): Espectro FTIR para el PLLA, PGA y PLLG/PGA de 2700 cm⁻¹ a 3300 cm⁻¹. I: Espectro FTIR a 100% PLLA después de la irradiación microwave. II: Espectro FTIR a 67% PLLA 33% PGA después de la irradiación microwave. III: Espectro FTIR a 50% PLLA 50% PGA después de la irradiación microwave. IV: Espectro FTIR a 33% PLLA 67% PGA después de la irradiación microwave. V: Espectro FTIR a 100% PGA después de la irradiación microwave. (b): Espectro FTIR a PLLA, PGA and PLLG/PGA de 700 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹. I: Espectro FTIR a 100% PLLA después de la irradiación microwave. II: Espectro FTIR a 67% PLLA 33% PGA después de la irradiación microwave. III: Espectro FTIR a 50% PLLA 50% PGA después de la irradiación microwave. IV: Espectro FTIR a 33% PLLA 67% PGA después de la irradiación microwave. V: Espectro FTIR a 100%PGA después de la irradiación microwave.

ANEXO J. GRAFICAS DSC PARA EL PLGA

Figura. DSC 25%PLA@75%PLG

Sample: PLA2G75-25%
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polimeros\PLA2G75-25%.001
Operator: G.A:M
Run Date: 21-Mar-05 15:44
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

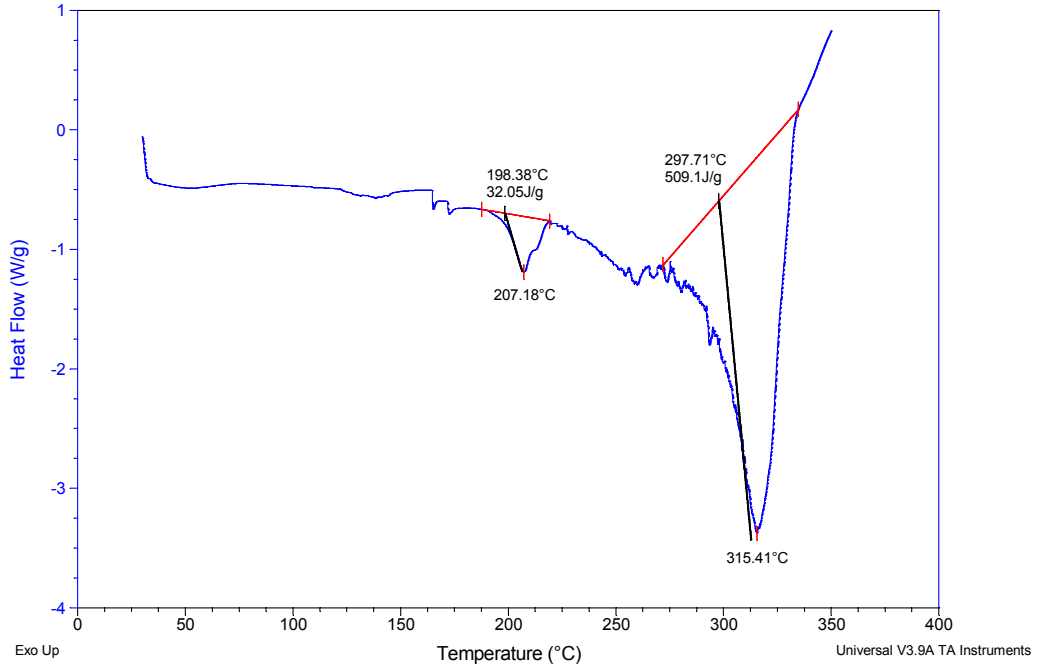


Figura. DSC 50%PLA(b)50%PLG

Sample: PLA2G
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polimeros\PLA2G-50-%=%
Operator: G.A:M
Run Date: 21-Mar-05 08:52
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

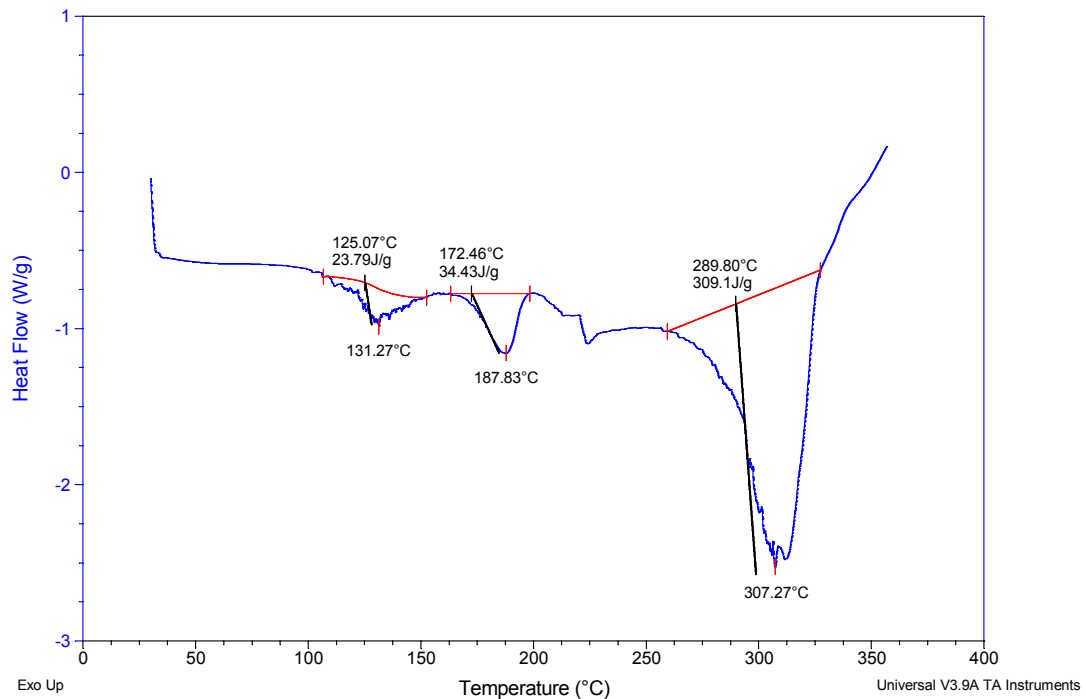


Figura. DSC 50%PLA@50%PLG

Sample: PLA36
Size: 3.0000 mg
Method: Vidrio300

DSC

File: C:\...\DSC\Polimeros\PLA36 50-50%.001
Operator: G.A:M
Run Date: 22-Mar-05 09:36
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

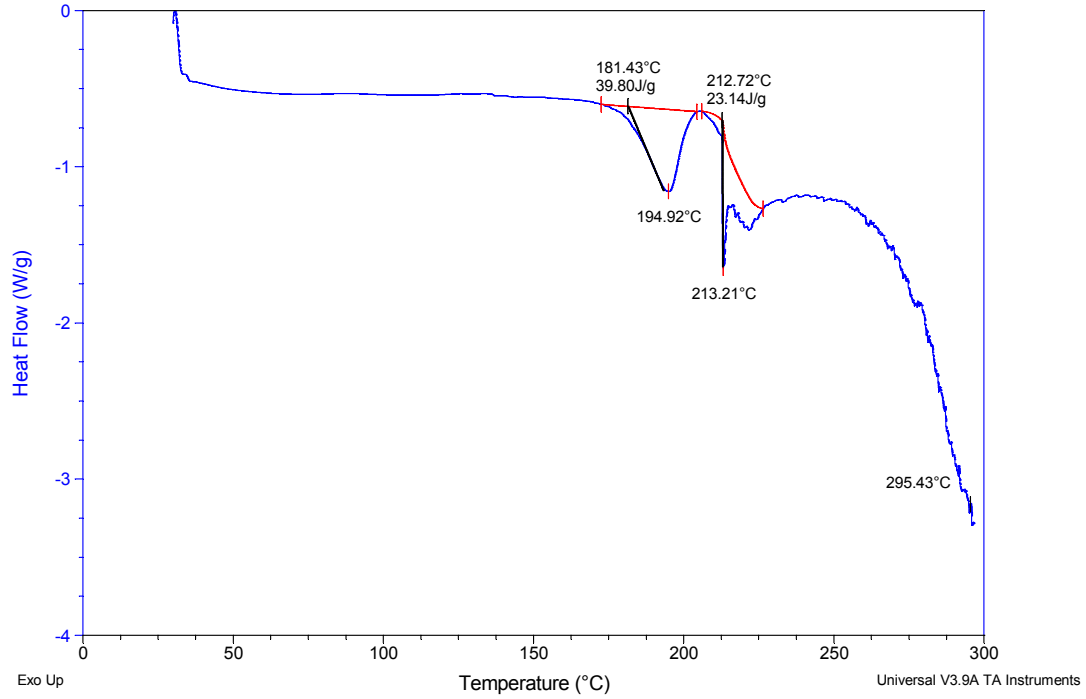


Figura. DSC 75%PLA@25%PLG

Sample: PLA36-75-25%
Size: 5.0000 mg
Method: Vidrio300

DSC

File: C:\...\DSC\Polimeros\PLA36 75-25%.000
Operator: G.A:M
Run Date: 22-Mar-05 11:10
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

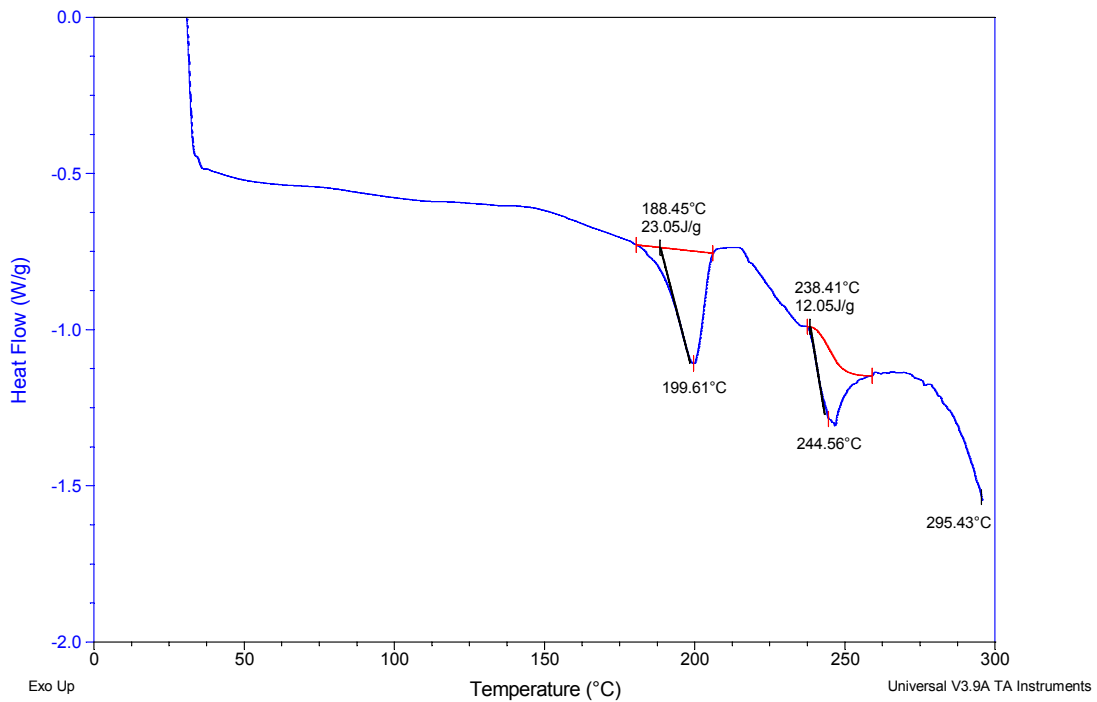
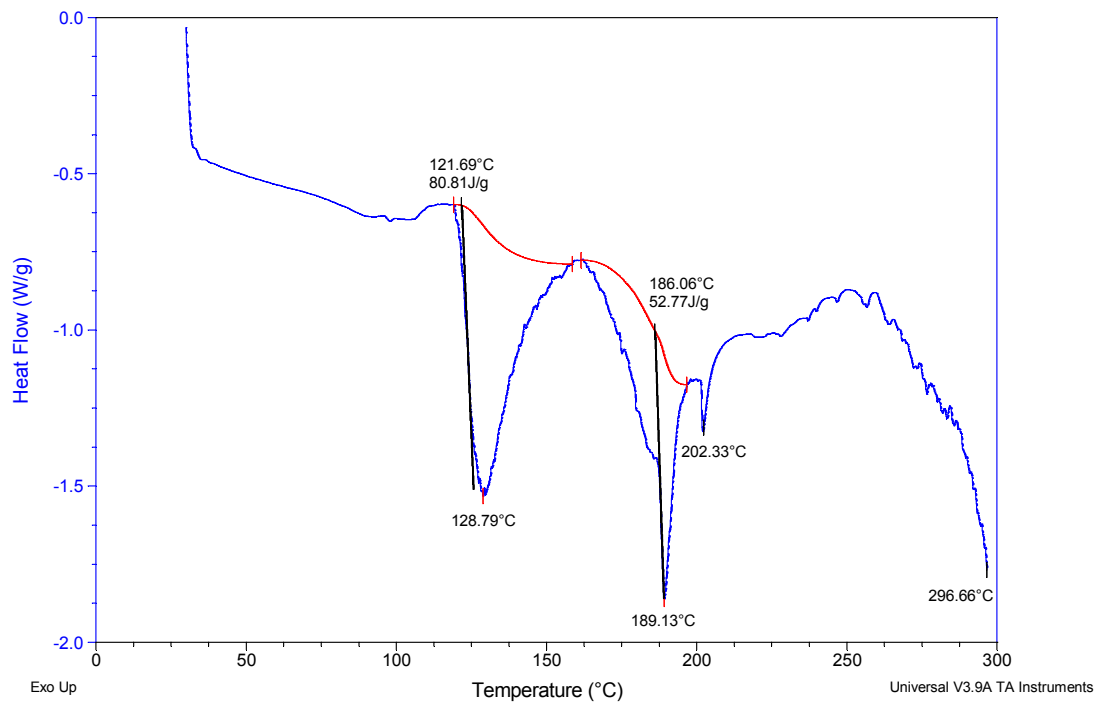


Figura. DSC 75%PLA(b)25%PLG

Sample: PLA36-25-75W
Size: 9.0000 mg
Method: Vidrio300

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polimeros\PLA-25-75%W.001
Operator: G.A.M
Run Date: 26-Mar-05 12:02
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



ANEXO K. APÉNDICE

Valores para cada elemento del circuito equivalente 1 y 2:

CIRCUITO 1

Donde:

R_m = Resistencia del material

C_m = Capacitancia del material

R_{co} = Resistencia de la caída ohmica del material

R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa electroquímica

n = Factor de depresión

EFC_m = Elemento de fase constante del material

EFC_{cl} = Elemento de fase constante de la doble capa electroquímica

Copolímero	R_m	C_m	R_{co}	R_{ct}	C_{dl}	n	EFC_m	EFC_{cl}
25%PLA(b)75%PLG	2,47E+04	6,44E-10	2,34E+04	3,79E+05	2,18E-06	0,68	4,38E-10	1,48E-06
25%PLA(c)75%PLG	3,60E+04	2,29E-10	3,25E+04	2,00E+05	2,14E-06	0,65	1,49E-10	1,40E-06

CIRCUITO 2

Donde:

R_s = Resistencia de la solución

R_m = Resistencia del material

C_m = Capacitancia del material

R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa electroquímica

n = Factor de depresión

EFC_m = Elemento de fase constante del material

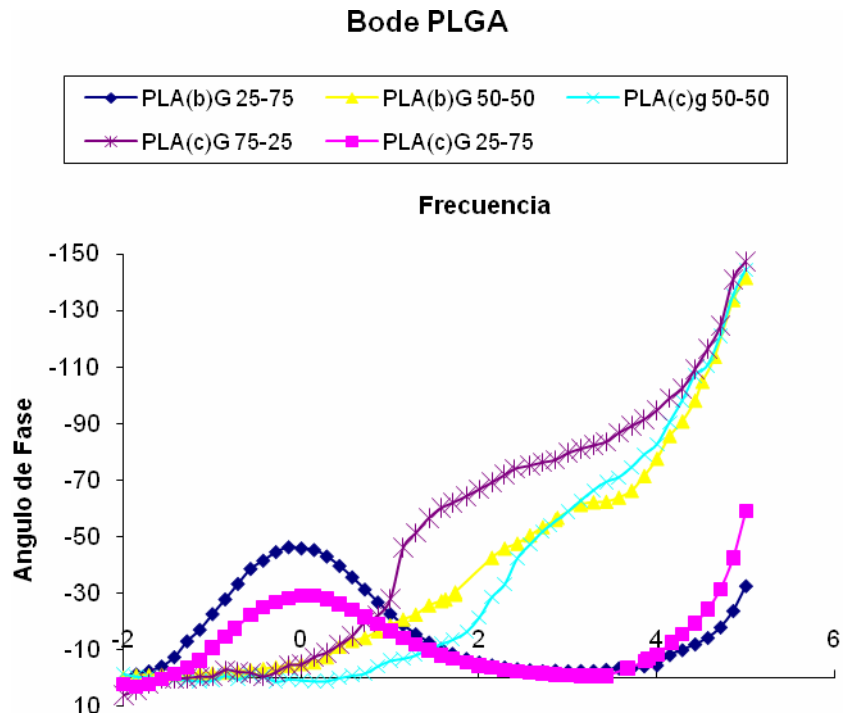
EFC_{cl} = Elemento de fase constante de la doble capa electroquímica

Copolímero	R_s	R_m	C_m	R_{ct}	C_{dl}	n	EFC_m	EFC_{cl}
50%PLA(b)50%PLG	59073,3	7,69E+05	1,07E-11	3,55E+07	4,49E-11	0,4053	4,35E-12	1,82E-11
50%PLA(c)50%PLG	620023	3,72E+06	1,15E-11	5,64E-7	2,03E-11	0,5029	1,02E-12	5,29E-09
75%PLA(c)25%PLG	373720	3,03E+6	1,01E-11	9,89E+08	1,15E-11	0,6	6,09E-12	6,92E-12
75%PLA(b)25%PLG	9998,2	3,44E+06	9,23E-12	1,8E+09	1,77E-11	0,59	5,44E-12	1,04E-11

ANEXO L DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST PARA LAS MUESTRAS DE PLGA

Figura. Diagrama de BODE para PLGA

a) Angulo de Fase vs Frecuencia



b) Logaritmo del Módulo de la Impedancia vs Frecuencia

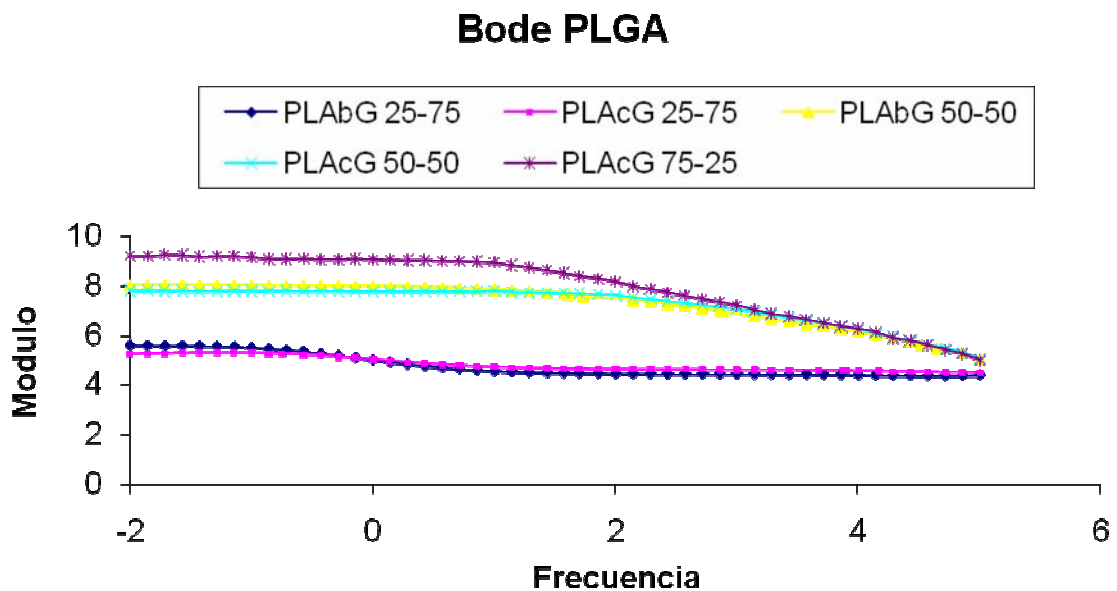
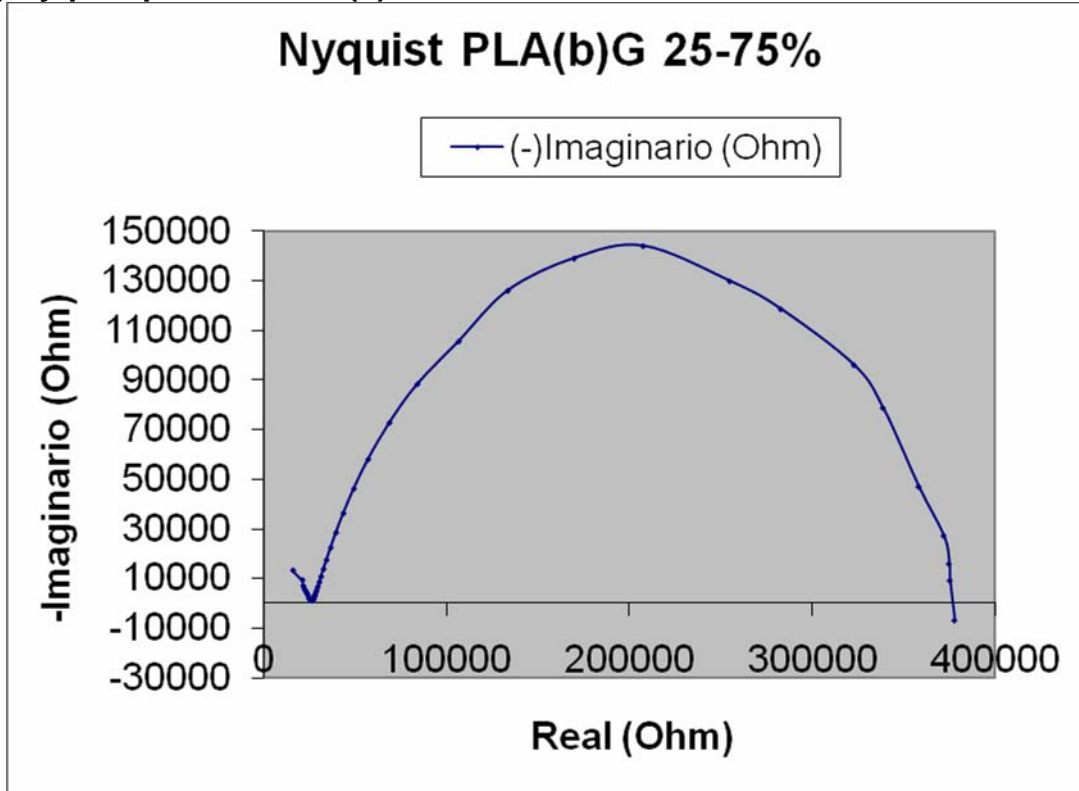
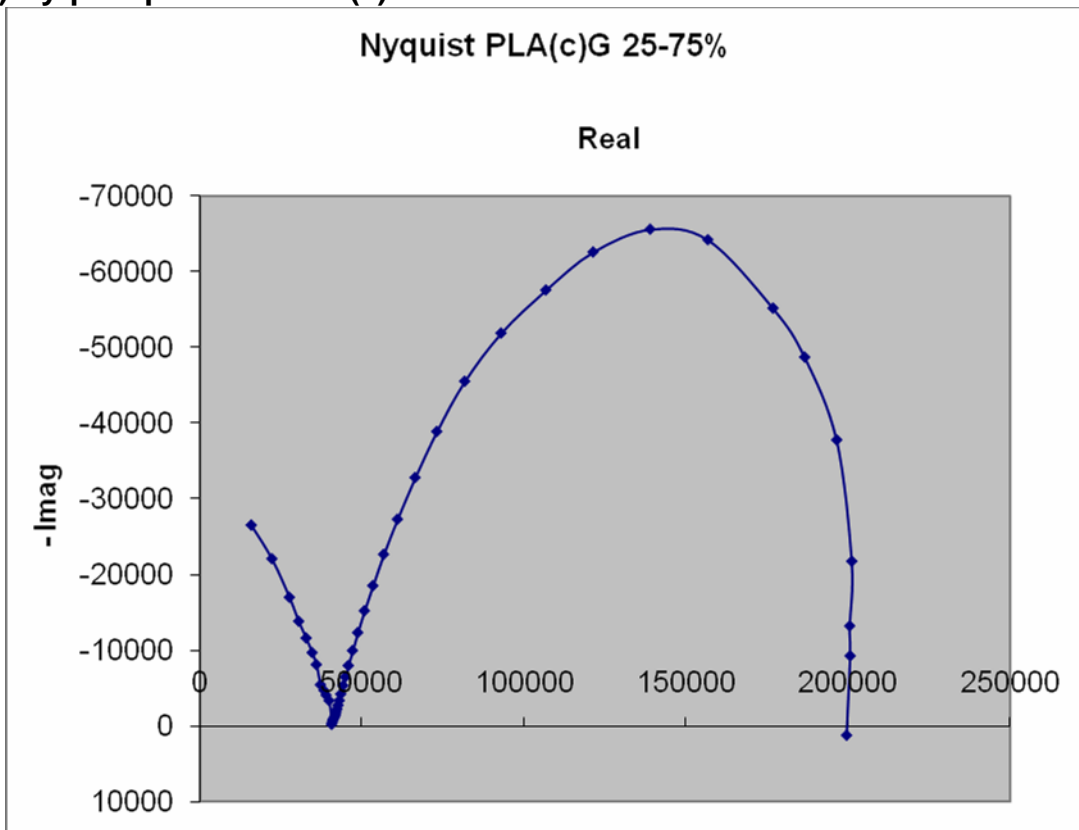


Figura. Diagrama de NYQUIST para PLGA

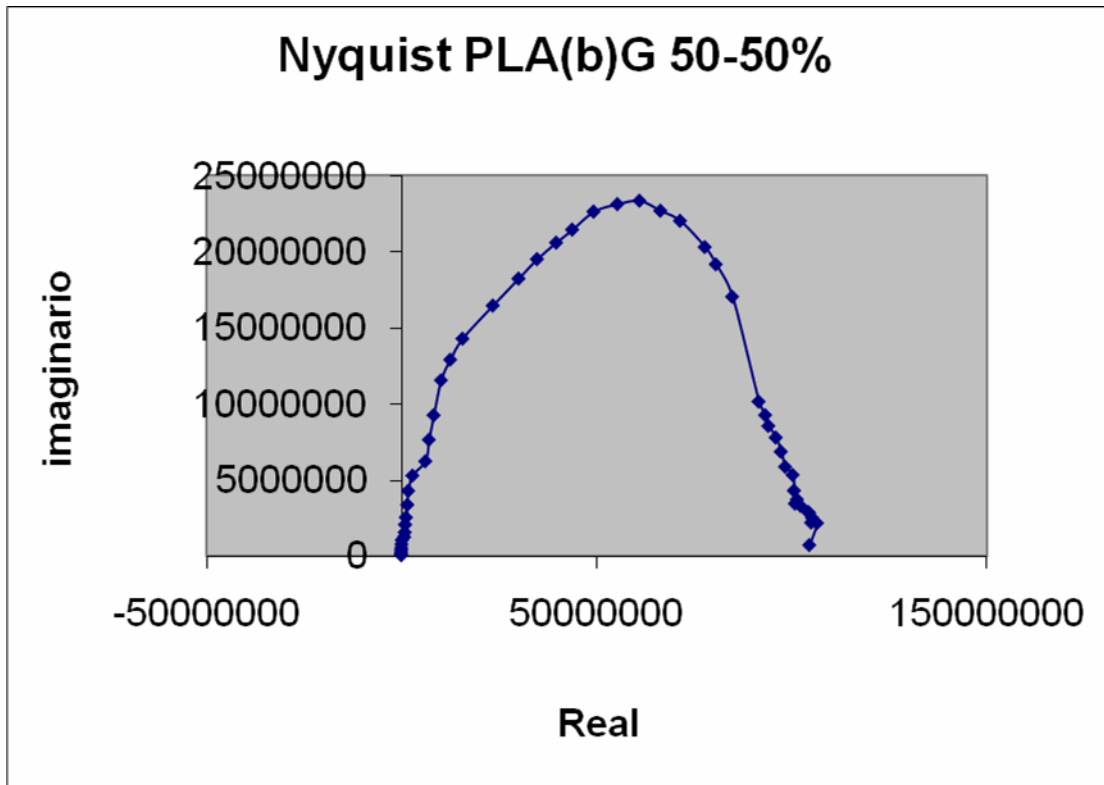
a) Nyquist para 25%PLA(b)75%PLG



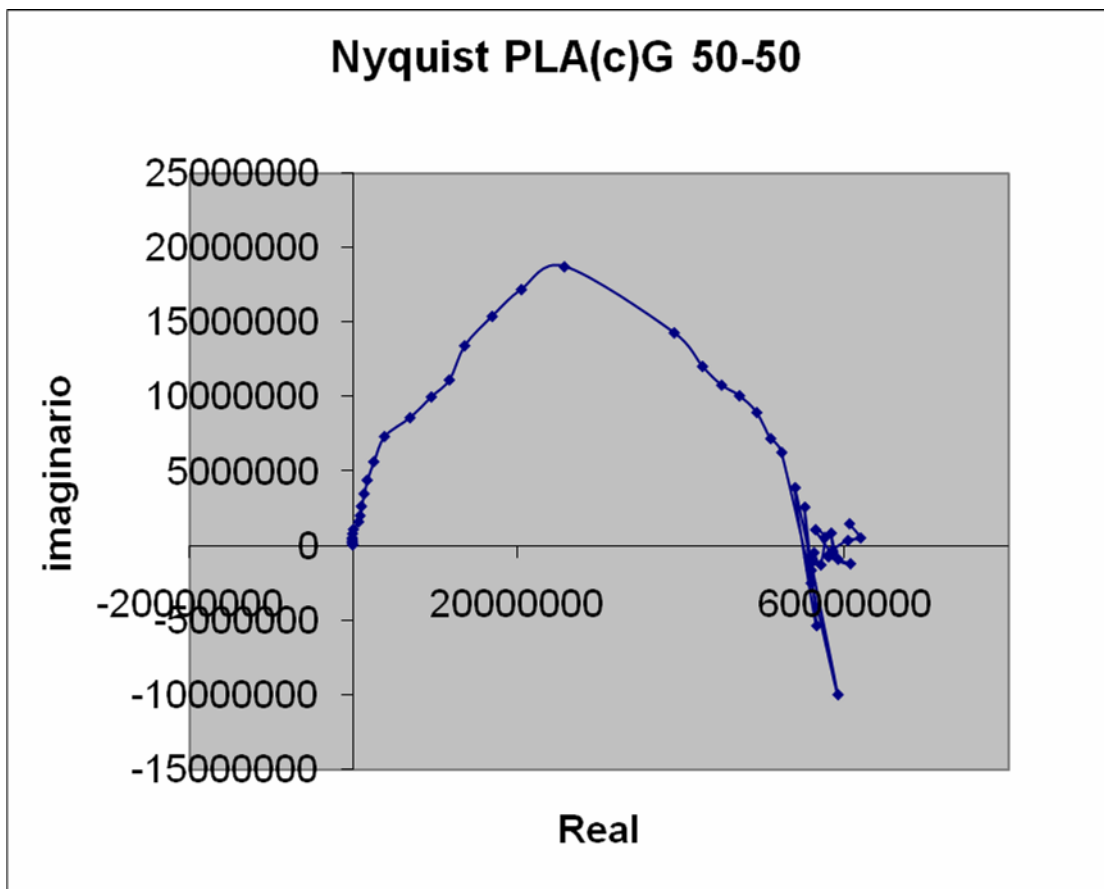
b) Nyquist para 25%PLA(c)75%PLG



c) Nyquist para 50%PLA(b)50%PLG



d) Nyquist para 50%PLA(c)50%PLG



e) Nyquist para 75%PLA(c)25%PLG

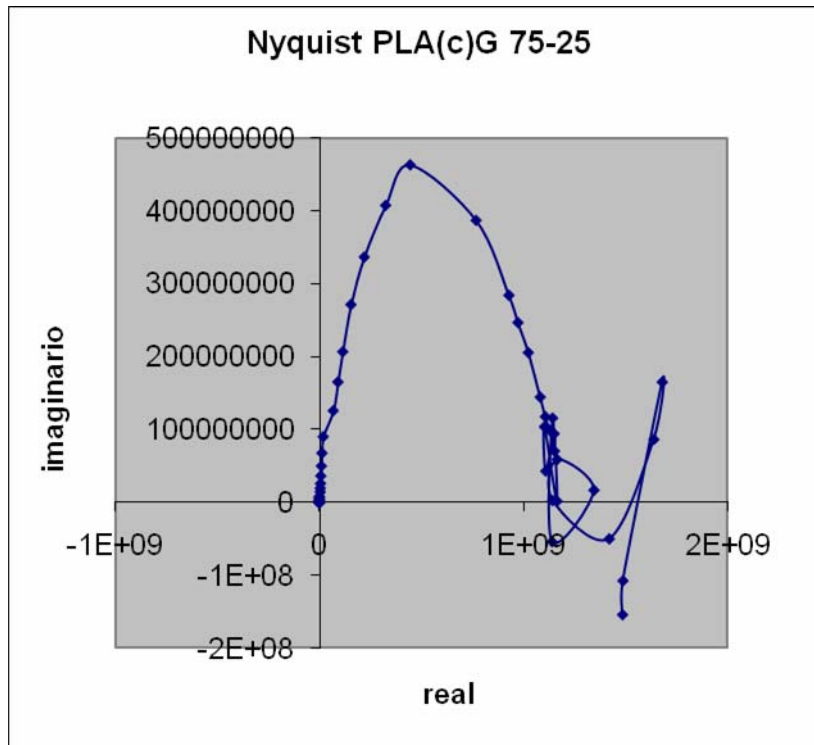
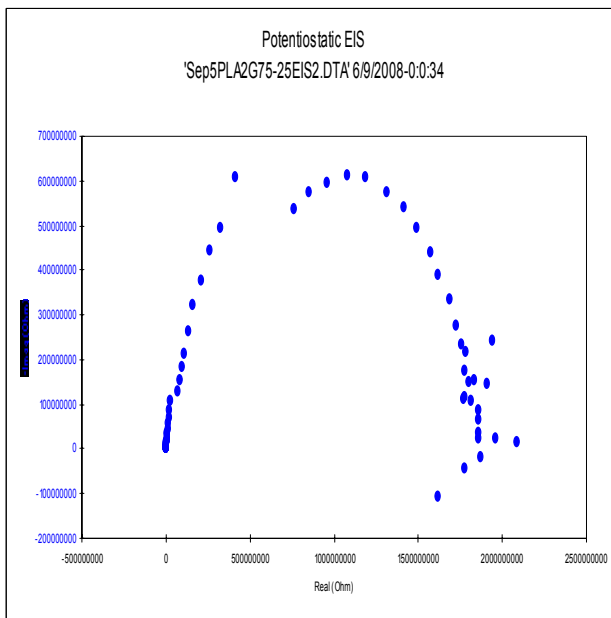
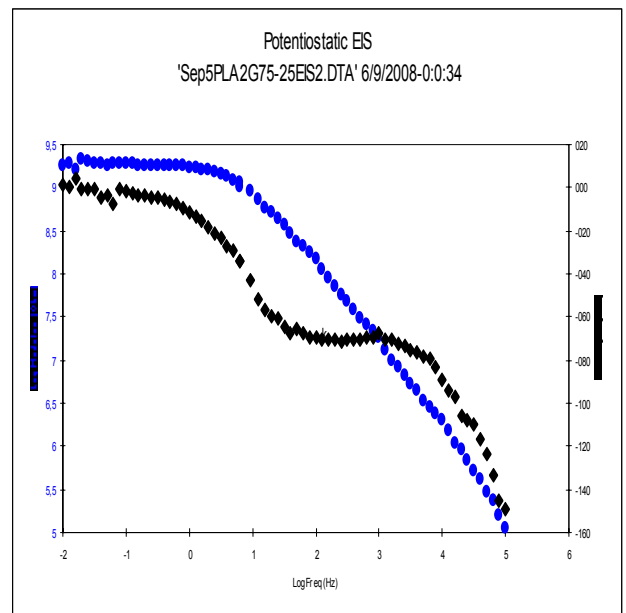


Figura. Nyquist , Bode 75%PLA(b)25%PLG

a)Nyquist



b)Bode



ANEXO M. VOLTAMETRIA CICLICAS PARA EL PLGA

Figura. VC 50%PLA50%PLG

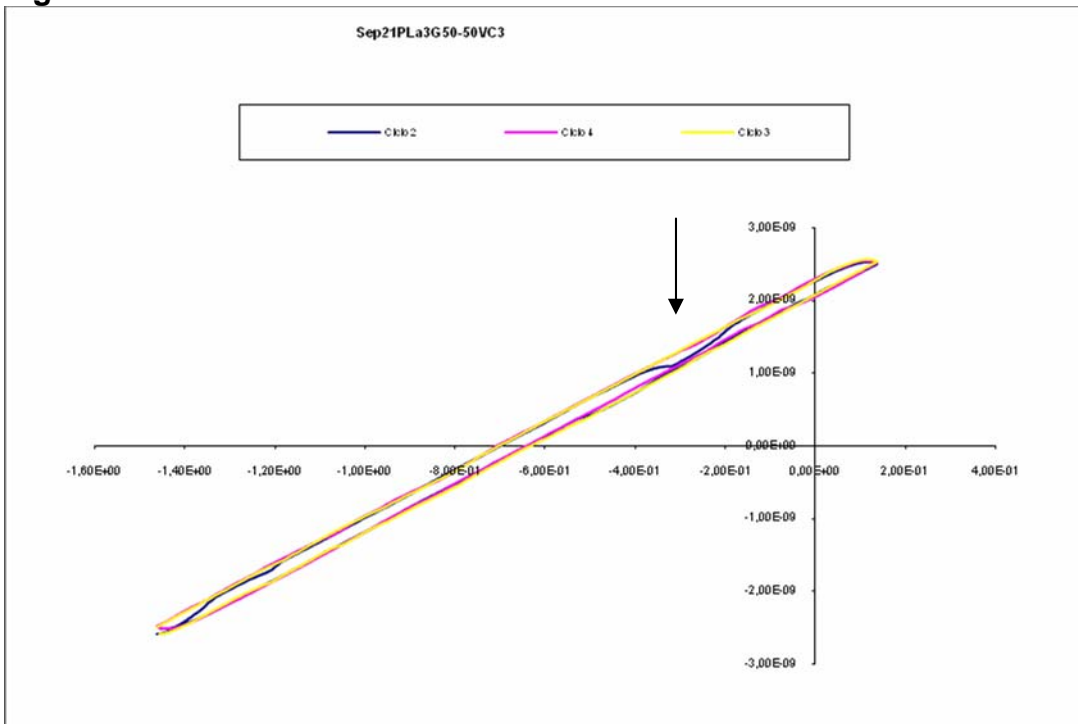


Figura. VC 75%PLA25%PLG

