

**EVALUACIÓN SIMULTÁNEA DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS
POLIMÉRICAS BIOMIMÉTICAS MEDIANTE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA Y MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO.**

DALGY PATRICIA ALDANA GÓMEZ

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

2009

**EVALUACIÓN SIMULTÁNEA DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS
POLIMÉRICAS BIOMIMÉTICAS MEDIANTE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA Y MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO.**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniera Química**

DALGY PATRICIA ALDANA GÓMEZ

Director

CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

Ingeniero Metalúrgico M. Sc

Codirector

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURAN

Ingeniero Metalúrgico M. Sc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2009

A Dios.

Por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarte cada día más.

A mi madre Elsa Patricia

A quien le debo todo en la vida, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi Padre Luis José

Por haberme apoyado en todo momento, le agradezco el cariño, la comprensión, la paciencia y por ser mi amigo.

A mi chiquitina Daniela

*Por ser lo más lindo que tengo en mi vida, por ser la fuente de energía que me recarga todos los días, por que eres mi orgullo hijita
Te amo mi princesa hermosa!!!*

A mis familiares.

*A mis hermanos Derly y Beto, por ser ejemplos de hermanos, de los cuales recibí todo el apoyo en momentos difíciles. A mis tías Helena, Margarita, Leo, y a mis tíos Gabriel, Mauricio, Carlos. A mi abuelita Marina y mi abuelito Luis que en paz descansen. A toda mi familia por estar siempre presente en mi vida.
¡Gracias!*

A mis maestros.

Gracias por su tiempo, por su apoyo así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional. Al profesor William, entrenador de la selección taekwondo uis, por sus sabios consejos.

A mis amigos.

Que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora, siguen siendo mis queridos amigos: Luis, Sandrin, Dianita Duarte, María del R, Jaimin, Nicolás, Pedro Aguilera, por que ustedes estuvieron ahí cuando más los necesite...

Muchas Gracias!!!

Dalgy

AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER y a la vicerrectoría de investigación y extensión, por ser los entes que financiaron mi proyecto

A Custodio Vásquez Quintero, ingeniero metalúrgico M. Sc, director de ésta investigación.

A Darío Yesid Peña Ballesteros, ingeniero metalúrgico Ph. D, miembro directivo del grupo de investigaciones en corrosión (GIC).

A Hugo Armando Estupiñán Durán, ingeniero metalúrgico M. Sc codirector de ésta investigación.

A Marcela Gelvez, ingeniera química, por sus valiosos aportes y colaboración.

A mis compañeros y amigos del GIC: Karina, Eddy, Carlos Mejía, Ingrid y a todas las personas que de una u otra manera colaboraron en ésta investigación.

A todos mis grandes amigos que Dios puso en mi camino: Sandra Oróstegui, Diana Duarte, María del Rosario, Jaime Dangond, Nicolás Álvarez y a Luchin, por que fue mi gran amigo y compañero de universidad.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	2
1.1 BIOMATERIALES	2
1.1.1 Acido Poliláctico	2
1.1.2 Degradación hidrolítica del PLA.....	3
1.2 RECUBRIMIENTO ELECTROFORÉTICO	4
1.3 MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO.....	4
1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	5
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	6
2.1 MATERIALES Y EQUIPOS	6
2.1.1 Probetas de Ensayo	6
2.1.2. Solución Ringer.....	6
2.1.3. Solución PBS	7
2.1.4 Equipos	7
2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	7
2.2.1 Recubrimiento electroforético	8
2.2.2 Pruebas de caracterización.....	9
3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	12
4. CONCLUSIONES	17
5. RECOMENDACIONES.....	18
BIBLIOGRAFÍA.....	19

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntesis del ácido poliláctico.....	2
Figura 2. Ilustración esquemática del proceso de electrodeposición catódica ...	4
Figura 3. Fotografía de la QCM 200	5
Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	8
Figura 5. Diseño del montaje para realizar pruebas de recubrimiento electroforético en los cristales	8
Figura 6. Micrografías de un cristal de cuarzo Au-Cr.....	9
Figura 7. Montaje celda-equipos para realizar pruebas electroquímicas	10
Figura 8. Micrografías de una película degradada a) a 5x b) a 20 x c) a 50 x..	11
Figura 9. Diagrama de bode y simulación obtenida con el programa Zview 3.1 a) con dos interfaces b) con tres interfaces	12
Figura 10. Diagrama de Nyquist para dos películas de PLA.....	13
Figura 11. Circuitos equivalentes a) dos interfaces b) tres interfaces	15
Figura 12. Variación de la masa y la medida de la resistencia del polímero para cada prueba de EIS a) tres días degradación b) dos días degradación ..	16

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de solución Ringer.....	6
Tabla 2. Composición de solución PBS	7
Tabla 3. Especificación de cristales recubiertos	9
Tabla 4. Degradación de las películas	11
Tabla 5. Valores de Rpolímero para dos días de degradación.....	14
Tabla 6. Valores de Rcristal para dos días de degradación	14

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Diagramas de Bode y simulación en zview 3.1.....	22
Anexo B. Diagramas de masa y resistencia con el tiempo.....	27

RESUMEN

TÍTULO:

EVALUACION SIMULTÁNEA DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS BIOMIMÉTICAS MEDIANTE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Y MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO. *

AUTOR:

Dalgy Patricia Aldana Gómez **

PALABRAS CLAVES:

Impedancia Electroquímica, Impedancia Piezoeléctrica, Biomateriales, Degradación de polímeros.

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

Los biomateriales poliméricos degradables se han desarrollado para dosificar medicamentos de forma controlada y como soportes en la ingeniería de tejidos. Estos materiales poseen un alto potencial para ser aplicados como recubrimientos de prótesis en regeneraciones óseas. Es necesario estudiar las propiedades de biodegradación con el fin de entender la estabilidad del material durante los procesos de osteointegración con el cuerpo humano, durante la rehabilitación de huesos fracturados o reemplazo por enfermedad ósea. Teniendo en cuenta esto, se realizó un estudio para monitorear la degradación de películas delgadas de polímero de ácido poliláctico (PLA) por medio de la combinación de la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). La información obtenida utilizando ambas técnicas es realmente complementaria. Se puede demostrar que la película de PLA es degradada, por el constante aumento en la capacidad geométrica de todo el proceso de degradación. Sin embargo, sólo mediante la comparación de los datos de EIE con los resultados de la medición de impedancia QCM se llegó a la conclusión de que existe una verdadera pérdida de masa de la superficie y no sólo un hinchamiento en la fracción de la parte superior de la película de polímero

* Proyecto de Grado para optar el título de Ingeniera Química. Modalidad Investigación

** Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química

Director: M. Sc Custodio Vásquez Quintero

Codirector: M. Sc. Hugo Estupiñán Durán

ABSTRACT

TITLE: SIMULTANEOUS EVALUATION OF BIOMIMETIC POLYMERS FILMS DEGRADATION BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE AND QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE.

AUTHOR:

Dalgy Patricia Aldana Gómez **

KEY WORDS:

Electrochemical impedance, piezoelectric impedance, biomaterials, polymer degradation

The degradable polymeric biomaterials have been developed to dose drugs in a controlled manner as well as scaffold in tissue engineering. These materials have a high potential for application as coatings of implants in bone regeneration. In this vein is necessary to study the biodegradation properties in order to understand the stability of the material during the osseointegration's process with the human body during the rehabilitation of broken bones or replace bone disease. Given by, a study was conducted to monitor the degradation of polymer thin films of poly lactic- acid (PLA) through a combination of quartz crystal microbalance (QCM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The information obtained using both techniques are complementary. This information can be shown that the PLA film is degraded, by the increase in the geometric capacity during the whole degradation's process. However, by means of the comparison of EIS data with the results of impedance measurement's QCM is right to concluded that there is a real loss of mass at the surface and not just a swelling in the upper fraction of polymer film.

* Project Grade to choose for the title of Chemical Engineering. Mode Investigation.

** Faculty of Engineerings Physicist- Chemistries. School of Chemical Engineering.

Director: M. Sc Custodio Vásquez Quintero

Codirector: M. Sc. Hugo Estupiñán Durán

INTRODUCCION

Actualmente existen polímeros sintéticos bioabsorbibles utilizados en el campo biomédico, los cuales tienen la capacidad de degradarse, gracias a reacciones de hidrólisis en condiciones fisiológicas dentro del cuerpo humano, después de cierto tiempo de ser implantados dan lugar a productos que no son tóxicos y pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste [1]. Son materiales atractivos para la elaboración de soportes en ingeniería de tejidos, los soportes elaborados a partir de este tipo de polímeros ofrecen la posibilidad de crear tejidos completamente naturales dejando de lado los problemas de infección y formación de tejido fibroso, asociados a los implantes permanentes [2].

El PLA es un polímero sintético de la familia de los alfa-hidroxiácidos o poliésteres alifáticos, el cual es biocompatible (no provoca rechazo), biodegradable (se elimina naturalmente), inmunológicamente inerte (no produce alergias), atóxico y reabsorbible (con reabsorción completa), entre otras propiedades importantes en este tipo de implantes [3].

En esta investigación por el mecanismo de deposición electroforética, se obtuvieron películas de PLA inmovilizadas electroquímicamente en cristales de cuarzo Au-Cr, para después hacer la caracterización y el análisis de la degradación del polímero, para esto se empleó la combinación entre QCM y EIE. La combinación QCM - EIE además de proveer información, acerca del proceso de degradación del polímero, puede mostrar información sobre la variación de la masa, el hinchamiento, la delaminación, la viscoelasticidad y la formación de poro [4].

El gran impacto de combinar dos técnicas (gravimetría y electroquímica) permitirá evaluar fenómenos superficiales de deterioro y biodegradación en materiales a nivel nanométrico, logrando entender in situ, pequeñas interacciones moleculares de fluidos con superficies de interés.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Biomateriales

Los biomateriales son aquellos materiales que tienen aplicaciones en un medio ambiente biológico, debido a su compatibilidad y su habilidad para reemplazar o restaurar funciones biológicas. Hoy en día el campo de la investigación referente a biomateriales ha servido para numerosas aplicaciones en las cuales su superficie de contacto con células y tejidos finos es de suma importancia. Con la excepción de su uso original como una reposición del tejido fino, progresivamente se han aplicado en estos últimos años como transportadores de fármacos y células [5].

1.1.1 Ácido Poliláctico

El ácido láctico o 2 hidroxipropiónico es un ácido orgánico que se halla en la naturaleza en forma de L (+) o D (-) ácido láctico. El isómero L (+) es producido por los músculos humanos ante una actividad física intensa y ha sido usado en una gran variedad de aplicaciones que incluyen la industria de los alimentos, la farmacéutica y la de los cosméticos. El D (-) ácido láctico no es asimilable por el organismo humano, pero su polímero, el ácido poliláctico presenta altas velocidades de biodegradabilidad y propiedades físico-mecánicas comparables con la de los plásticos convencionales producidos a partir de reservas fósiles de energía (figura 1) [6].

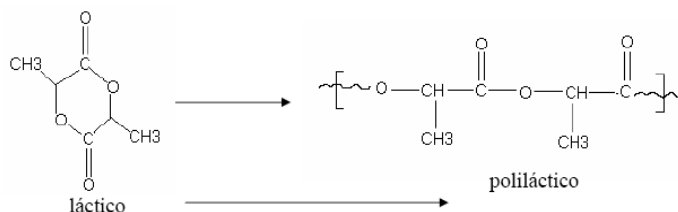


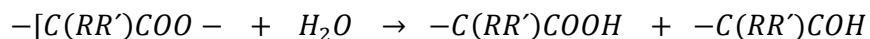
Figura 1. Síntesis del Acido Poliláctico

1.1.2 Degradación hidrolítica del PLA

El proceso de biodegradación del PLA supone la hidrólisis de las cadenas de polímero para dar lugar a ácido láctico, el cual es metabolizado directamente a través del ciclo del ácido tricarbóxico y, finalmente, eliminado del organismo como dióxido de carbono por vía pulmonar.

La degradación hidrolítica de la película de PLA se puede analizar cuando esta entra en contacto con el medio acuoso, la penetración del agua dentro de la matriz polimérica provoca el hinchamiento, rotura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de enlaces estables. La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de la cadena principal como en los sustituyentes laterales. Sin embargo, el concepto de degradación de polímeros se asocia a una disminución del peso molecular, por lo que es necesario que la cadena principal se rompa uniformemente. El mecanismo de degradación hidrolítica puede ser definido en dos fases, degradación superficial y degradación interna del material, la primera ocurre principalmente en las zonas amorfas cuyas estructuras se presentan esencialmente desordenadas, las cuales facilitan la difusión y el ataque del medio de hidrólisis, este proceso da lugar a la fragmentación de las grandes cadenas, lo que abre paso a la segunda fase que es el ataque a las zonas cristalinas, este proceso es más lento por que estas zonas ofrecen mayor resistencia a las soluciones salinas [7].

Los poliésteres se hidrolizan produciendo cadenas cortas con grupos terminales de ácido y alcohol, como se muestra en la ecuación 1:



Ecuación 1. Hidrólisis de un poliéster

La separación de la cadena da como resultados un polímero de cadena corta y un aumento en la concentración final del grupo de ácido carboxílico [COOH].

Una característica única de un α -hidroxipoliéster (donde los grupos éster son separados por un carbono y escrito como es el alto grado de disociación del ácido del grupo final y la contribución que se espera de la acidez del proceso total de hidrólisis [8].

1.2 Recubrimiento Electroforético

La electroforesis se define como el método de separación de sustancias cargadas al aplicar un campo eléctrico, de modo que se diferencian en el diferente comportamiento en un campo eléctrico. Aquellas partículas cargadas positivamente (cationes) migrarán hacia el cátodo y las cargadas negativamente (aniones) hacia el ánodo. Puede haber dos tipos de deposición electroforética dependiendo del electrodo en función (figura 2) [9].

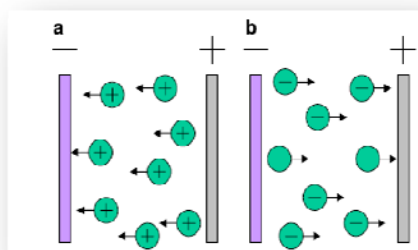


Figura 2: Ilustración esquemática del proceso de electrodeposición catódica.
a) Catódica, b) Anódica.

1.3 Microbalanza de cristal de cuarzo

La QCM está basada en la oscilación/resonancia de un cristal de cuarzo piezoeléctrico, es un aparato capaz de determinar in situ un cambio de masa del electrodo a nivel de nanogramos. En la figura 3 se puede observar algunas partes que conforman la QCM 200, el oscilador, el holder y los cristales de cuarzo.



Figura 3: Fotografía de la QCM 200

La relación entre los cambios en masa por unidad de área (Δm) y la frecuencia (Δf) es dado por la ecuación Sauerbrey (ecuación 2), que da por supuesto que la combinación del cristal y masa adsorbida:

$$\Delta f = -\frac{2\pi^2 \rho_s \nu^3}{A} \Delta m$$

Donde (Δf) es la medida del cambio de frecuencia (Hz), ν es la frecuencia aparente de la QCM (9×10^6 Hz), Δm es la cantidad adsorción (ng), ρ_s es la densidad del cuarzo (2.65 g/cm^3), ν^3 es el modulo de corte del cuarzo ($2.95 \times 10^{11} \text{ din/cm}^2$), y A (cm^2) es el área efectiva del electrodo [10].

1.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica EIE

EIE es una técnica que caracteriza materiales e interfaces, que ha emergido con el desarrollo de instrumentos capaces de medir impedancia en un gran rango de frecuencia (entre 10^{-6} Hz y 10^9 Hz). Es una herramienta exitosa para determinar las propiedades eléctricas de sistemas heterogéneos establecidos por un conjunto imponente de serie de capas con características eléctricas diferentes como polímero/electrolito, permitiendo una evaluación separada de la contribución eléctrica de cada interface. Las medidas de EIE facilitan obtener información acerca de las interfaces, usando impedancias y modelos de circuitos equivalentes [11].

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Durante el desarrollo experimental de esta investigación se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- Recubrimiento electroforético del polímero sobre el cristal de cuarzo.
- Pruebas de caracterización

2.1 Materiales y Equipos

El material empleado para los recubrimientos fue PLA obtenido de la síntesis del ácido L-láctico mediante policondensación [12].

2.1.1 Probetas de Ensayo

Se utilizaron cristales de cuarzo de electrodo Au-Cr, de una pulgada cuadrada de diámetro, de 0.4430 g y de espesor de 0.0132 pulgadas aproximadamente.

2.1.2 SOLUCIÓN RINGER

El suero Ringer es una solución salina para uso parenteral en infusión continua. Está indicada en la restitución y/o mantenimiento de volumen circulante, en pacientes con pérdidas patológicas que requieren de aporte calórico y electrolítico. La composición del suero Ringer se puede observar en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de la solución Ringer [13]

Sustancia	Cantidad
NaCl	8.6 g
KCl	0.374 g
NaHCO ₃	2.444 g
CaCl ₂	0.374 g
pH	7.4
dH ₂ O	Aforar 1 litro

2.1.3 SOLUCIÓN PBS

El PBS es una solución salina amortiguada por fosfatos (abreviada PBS por sus siglas anglosajonas) constituye una solución comúnmente empleada para procedimientos bioquímicos. Su osmolaridad y concentración de iones (Cl^- , Na^+ y K^+) es muy semejante a la del líquido extracelular de los mamíferos. Esta solución se prepara a partir de cloruro de sodio, fosfato de sodio. La composición del PBS se puede observar en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de la solución PBS [14]

Sustancia	Cantidad
NaCl	8.6 g
KCl	0.22g
NaH_2PO_4	2.444 g
KH_2PO_4	0.374 g
dH_2O	Aforar 1 litro
pH	7.4

2.1.4 Equipos

- Balanza marca Mettler AE 240.
- Plancha de calentamiento con agitación magnética. Marca SCHOTT.
- Fuente de voltaje EC570-90. Marca thermo electron corporation.
- Potenciostato Gamry 600
- Microbalanza de cristal de cuarzo QCM 200
- Baño termostado HUBER
- Electrodo de referencia Ag Ag-Cl
- Electrodo auxiliar de grafito

2.2 Metodología Experimental

En el siguiente diagrama se observa de forma esquemática la metodología experimental usada para esta investigación (figura 4).

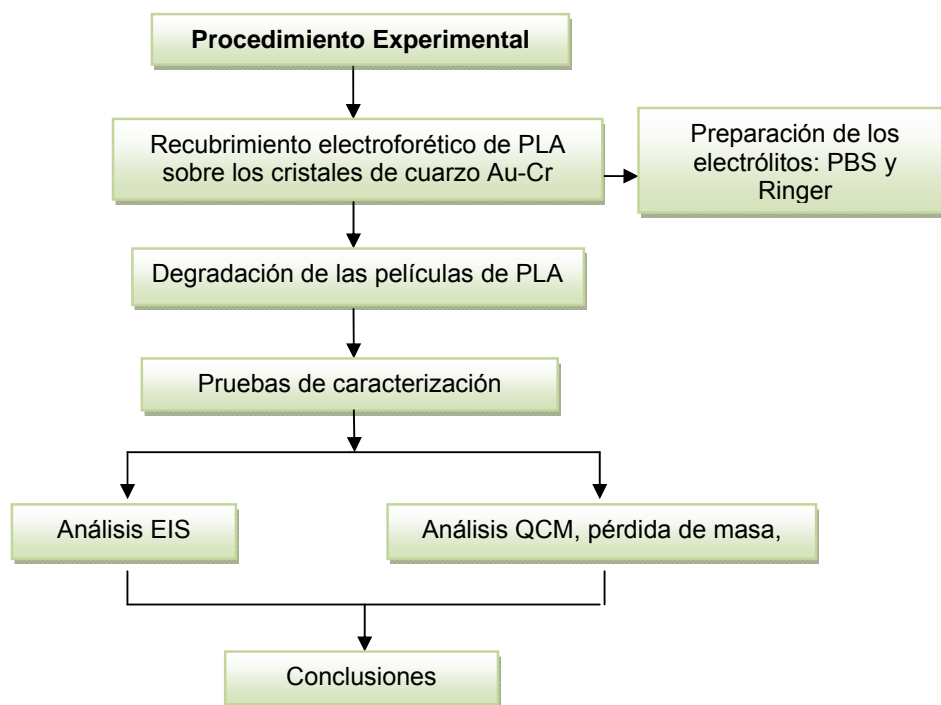


Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental

2.2.1 Recubrimiento Electroforético

Se utilizó una fuente de voltaje para aplicar una diferencia de potencial entre 3 y 9 voltios, empleando el cristal de cuarzo de Au-Cr como cátodo y una lámina de acero como ánodo, durante 5 minutos, a temperatura ambiente y presión atmosférica. La figura 5 muestra el esquema de la electrodeposición del polímero en el cristal de cuarzo. La tabla 3 resume las especificaciones de los recubrimientos de polímero que se hicieron a los cristales. En la figura 6 se puede observar la película de polímero electrodepositada en el cristal de cuarzo.

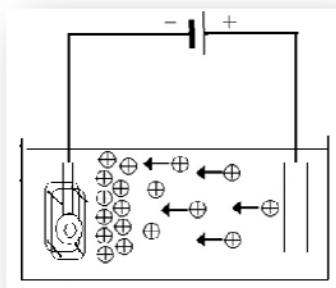


Figura 5. Montaje para hacer pruebas de recubrimiento electroforético en los cristales

Tabla 3: Especificación de cristales recubiertos con PLA

Número de Cristales recubiertos	Concentración % p/v	Voltaje Voltios
2	30	9
2	30	3
2	15	3



Figura 6. Micrografía de un cristal de cuarzo Au-Cr a 5X. Cristal de cuarzo sin recubrimiento, izquierda y cristal de cuarzo con recubrimiento, derecha.

En la micrografía de la derecha se observa irregularidades debido al atrapamiento de aire dentro de la película de polímero.

2.2.2 Pruebas de Caracterización

Para el proceso de degradación del PLA se emplearon dos electrolitos: Ringer y PBS, y se realizó una evaluación de las propiedades electroquímicas (resistencia de la solución electrolítica, resistencia a la polarización e impedancia de transferencia de carga eléctrica en función de la frecuencia), del sustrato formado, en un ambiente biológico simulado. Esta evaluación se realizó utilizando EIE, la cual permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado.

Las pruebas de EIE se realizaron utilizando un potenciostato Gamry disponiendo de una celda plana vertical con su respectivo cristal recubierto de PLA, el cual fue ubicado dentro del holder de la QCM, sistema que fue llenado con el suero fisiológico simulado (PBS ó Ringer). El contra-electrodo fue grafito y el electrodo de referencia, Ag-AgCl. Para simular las condiciones corporales se utilizó un ambiente con 5% de CO₂, en una celda inmersa en un baño

termostatado, con el cual se mantuvo el sistema estudiado a una temperatura de 37.5°C. Los ensayos de EIE se realizaron a una amplitud de voltaje de corriente alterna de 10 mV, con un barrido de frecuencia desde 0,01 Hz hasta 100.000 Hz. En el esquema de la figura 7, se muestra el montaje realizado para la caracterización electroquímica y las pruebas simultáneas de QCM.

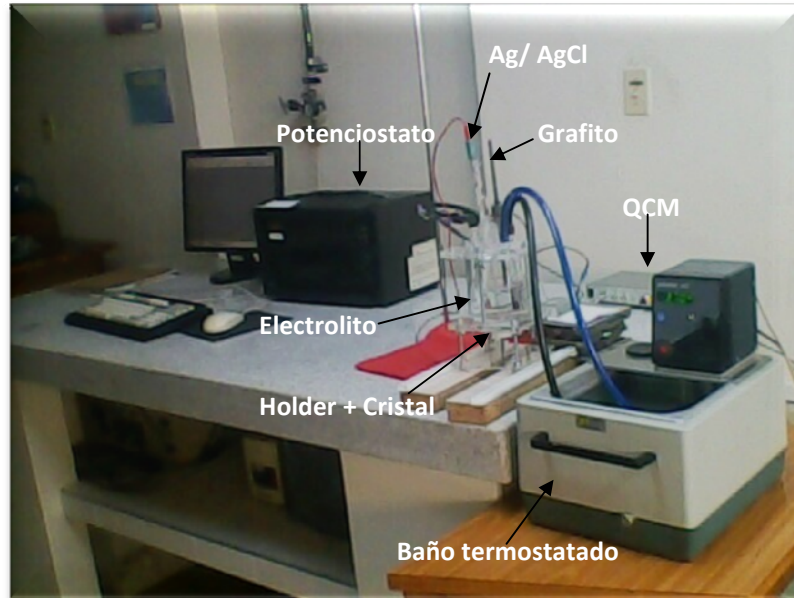


Figura 7. Montaje celda-equipos para realizar las pruebas electroquímicas

El proceso de degradación de las películas de PLA inmovilizadas electrolíticamente en los cristales de cuarzo, fue llevada a cabo de la siguiente manera: la degradación se realizó durante tres días consecutivos. Para cada día se realizaron tres mediciones electroquímicas y mediciones de pérdida de masa, simultáneamente. La tabla 4 especifica para cada película de polímero, el correspondiente electrolito en el cual se realizó la degradación. La figura 8 muestra las micrografías las películas de PLA degradadas.

Tabla 4. Degradación de las películas

Película de Polímero	Recubrimiento		Degradación
	Concentración %p/v	Voltaje Voltios	Electrólito
1	30	9	PBS
2	30	9	Ringer
3	30	3	PBS
4	30	3	Ringer
5	15	3	PBS
6	15	3	Ringer

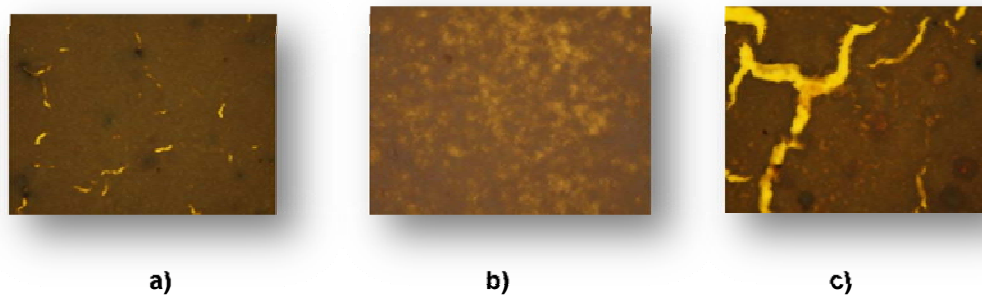


Figura 8. Micrografías de una película de PLA degradada
+
. Tomadas a a) 5X, b) 10X y c) 20X respectivamente

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los diagramas de Bode mostrados en la figura 9 muestran los espectros obtenidos del Gamry 600 y los de la simulación con el programa zview 3.1, para dos de las seis películas obtenidas de la electroforesis.

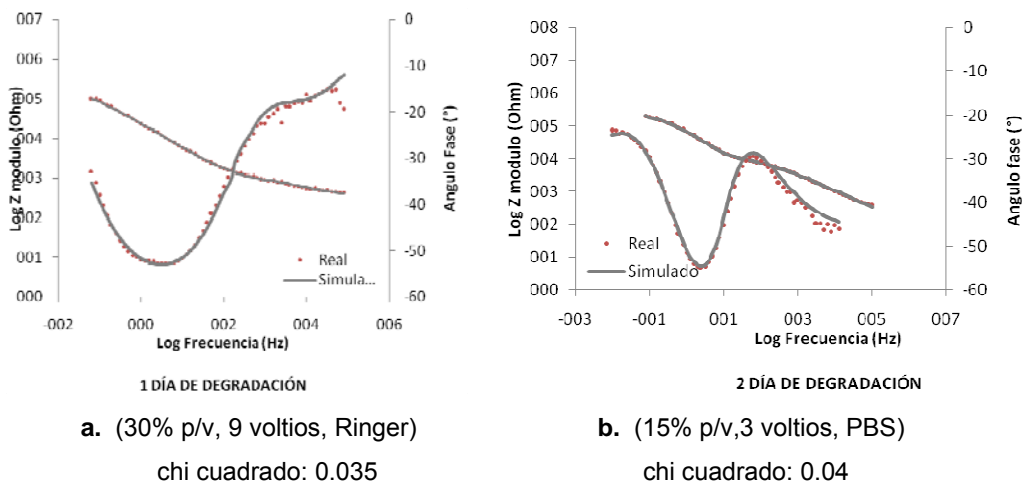


Figura 9. Diagrama de Bode y simulación obtenida con el programa zview 3.1, para dos películas de PLA inmovilizadas electroquímicamente en cristales de cuarzo Au-Cr.

Un parámetro importante en la caracterización electroquímica por EIE fue la resistencia del polímero relacionada con la resistencia del cristal, debido a que este valor representa de forma indirecta el estado degradado del polímero.

En la Figura 9a y 9b se puede observar que en el rango de frecuencias medias de 10 a 1000 Hz, se presentó un cambio en la pendiente en la curva del módulo de impedancia vs la frecuencia, con valores en esta pendiente, por encima de 0.5, mostrando un comportamiento capacitivo por la alta resistencia de la doble capa electroquímica en la transferencia de carga de la interface polímero/electrolito. En el rango de frecuencias bajas de 0.01 a 10 Hz, se observa un cambio en la pendiente en la curva del módulo de impedancia, con valores menores de 0.5, mostrando un comportamiento resistivo debido a la formación de poros en la película de polímero, producto de la biodegradación, mostrando valores bajos del modulo de impedancia.

En la figura 10 se analizan los valores de R_{pol} obtenidos de los espectros de Nyquist para dos películas de polímero en el primer y segundo día de degradación.

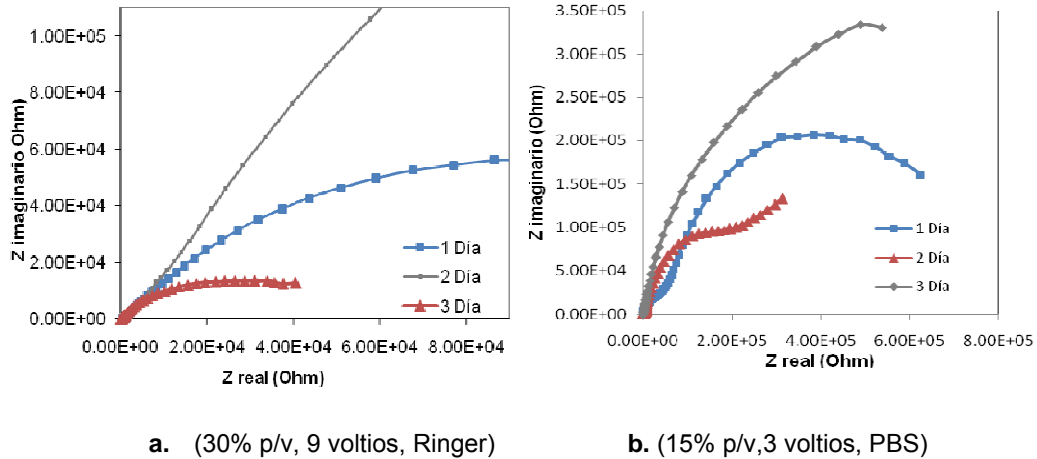


Figura 10. Diagrama de Nyquist para dos películas de PLA.

Se puede observar un aumento en el modulo de impedancia en el segundo día de degradación, debido posiblemente al hinchamiento de la película por la absorción del medio acuoso.

Mediante la técnica de EIE se determinaron los valores de resistencia a la solución a altas frecuencias, la resistencia del polímero R_{pol} (resistencia de la doble capa, relacionada con la transferencia de carga de la interface polímero/solución) a medias frecuencias y la resistencia del cristal R_{cris} (resistencia de la doble capa, relacionada con la transferencia de carga de la interface cristal/polímero) a bajas frecuencias, para los distintos voltajes de electrodeposición y de solución salina, están mostrados en la tabla 5 y 6 respectivamente.

La corriente que pasa a través de la interface polímero/electrolito, es conducida por los iones en solución, el efecto resistivo en la migración de los iones es representado por la resistencia del polímero R_p . De la tabla 5 se puede observar que el valor mayor de R_p se presentó el segundo día de degradación de la película de polímero (15%p/v, 3 voltios, Ringer) indicando una disminución en la degradación del material. Finalmente, el valor más alto de

Rcristal en la tabla 6 se observó en la película de PLA (30% p/v, 9 voltios, Ringer) en el segundo día de degradación, la cual mostró posiblemente una mayor resistencia a la degradación debido a la estabilidad y compactibilidad que presentó la capa de polímero.

La tabla 6 muestra los valores que se obtuvieron de Rcristal en de dos días de degradación.

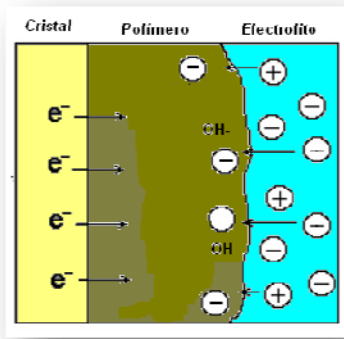
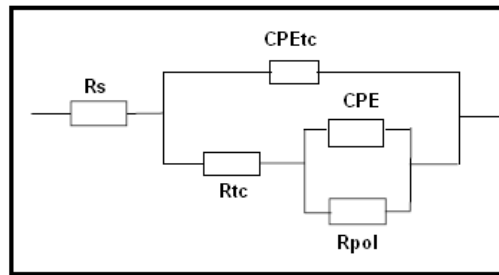
Tabla 5. Valores de R polímero para dos días de degradación

Película	Concentración (%p/v)	Voltaje (Voltios)	Electrolito	R _{pol} día 1 (Ohm)	R _{pol} día 2 (Ohm)
6	15	3	Ringer	134090.58	220115.33
5	15	3	PBS	54207.84	68022.68
4	30	3	Ringer	7867.32	16914.68
3	30	3	PBS	17754.63	28445.08
2	30	9	Ringer	20312.16	27528.49
1	30	9	PBS	2536.83	3103.15

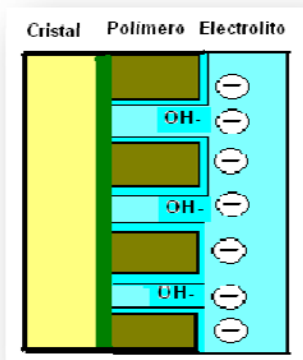
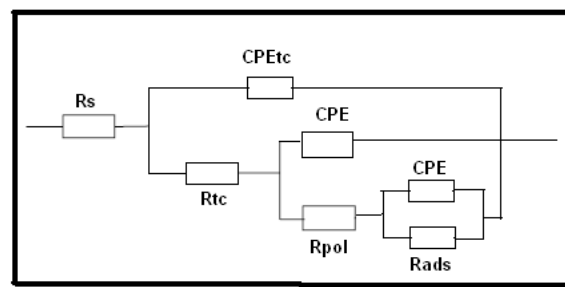
Tabla 6. Valores de R cristal para dos días de degradación

Película	Concentración (%p/v)	Voltaje (Voltios)	Electrolito	R _{crist} día 1 (Ohm)	R _{crist} día 2 (Ohm)
6	15	3	Ringer	225016.42	306560.27
5	15	3	PBS	124666.64	321330.49
4	30	3	Ringer	29689.97	265590.15
3	30	3	PBS	62030.45	75492.58
2	30	9	Ringer	157616.97	406845.37
1	30	9	PBS	20756.145	42981.65

La degradación del polímero medida por la técnica electroquímica fue representada por medio del circuito equivalente mostrado en la figura 11, en el cual se puede observar los elementos que hacen parte del circuito, como resistencias y elementos de fase constante.



A)



B)

Figura 11. Circuitos equivalentes: a) Circuito con dos interfaces, b) Circuito con tres interfaces

La figura 11A) representa la degradación de las películas de PLA (30% p/v, 9 voltios, Ringer), (30% p/v, 9 voltios, PBS), (30% p/v, 3 voltios, PBS), (30% p/v, 3 voltios, Ringer) y (15% p/v, 3 voltios, Ringer), estas películas presentan dos interfaces: polímero/electrolito y cristal/polímero.

En la figura 11B) representa la degradación de la película de PLA (15% p/v, 3 voltios, PBS) donde se observan tres interfaces: polímero/electrolito, capa adsorbida/polímero y cristal/polímero. En este caso, se presentan tres constantes de tiempo, pero estas constantes se traslapan debido a las similitudes en el transporte de carga entre las interfaces. La presencia de una interface relacionada con adsorción, se debe a la posible interacción entre los iones calcio y fosfato del electrolito, formando productos en la superficie del polímero en constante degradación.

Los masogramas mostrados en la figura 12 muestran los datos de dos películas de polímero de PLA obtenidos de la microbalanza de cristal de cuarzo debido a la degradación con las soluciones salinas respectivas.

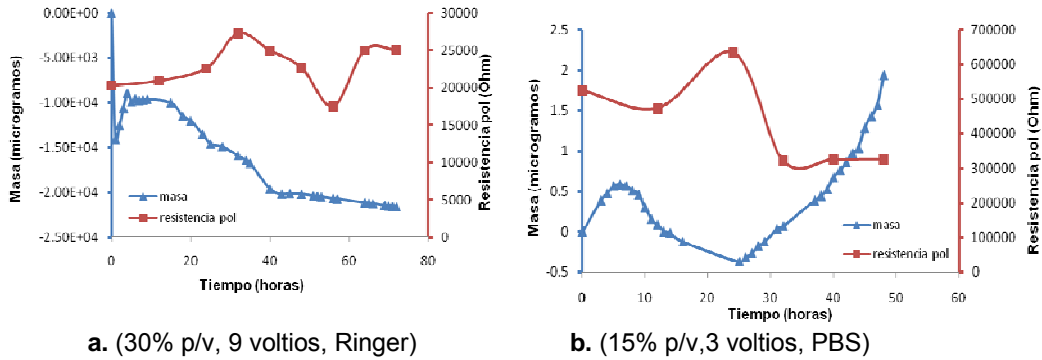


Figura 12. Variación de la masa con el tiempo y la medida de la resistencia del polímero para cada prueba de EIS. 12a) tres días de degradación, 12b) dos días de degradación

De la figura 12a se puede observar que la película (30% p/v, 9 voltios, Ringer) presentó hinchamiento las primeras 15 horas, después se observa la degradación de la película asociada a una disminución de la masa del recubrimiento, lo cual aumenta el comportamiento resistivo por la formación de poros. El incremento en el valor de la resistencia se debe principalmente a la formación de poros en la película de PLA y a la captura de electrolitos en estos poros. Después de penetrar en los poros, la propagación del electrolito entre el metal y la película delgada, aumenta la fracción del área del cristal humedecido.

De la figura 12b se puede observar que la película de (15% p/v, 3 voltios, PBS) presentó un comportamiento de hinchamiento a las primeras 10 horas, después, presentó degradación constante, incrementando el valor de la resistencia hasta un tiempo aproximado de 30 horas y por último la película presentó hinchamiento debido a la penetración de agua en el polímero. Los valores de resistencia disminuyen con el incremento de la masa debido a la disminución en la superficie activa del polímero degradado.

4. CONCLUSIONES

- ✚ Por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se observó que las películas de PLA inmovilizadas electroquímicamente en los cristales de cuarzo aumentaron considerablemente los valores de la resistencia del polímero con los días de ensayo, debido a que mostró una mayor incidencia el hinchamiento del polímero que la degradación.
- ✚ La información obtenida utilizando ambas técnicas es realmente complementaria. Se puede demostrar que la película de PLA es degradada, por el constante aumento en la capacitancia de todo el proceso de degradación. Sin embargo, sólo mediante la comparación de los datos de EIE con los resultados de la medición de la QCM, se concluye que existe una pérdida de masa y un hinchamiento de la película de polímero.
- ✚ El aumento de la pendiente en el elemento de fase constante, está relacionado con la pérdida de masa de la superficie de la película de PLA, mostrando que un aumento en la fase del elemento capacitivo, como factor de rugosidad, muestra una mayor degradación.

5. RECOMENDACIONES

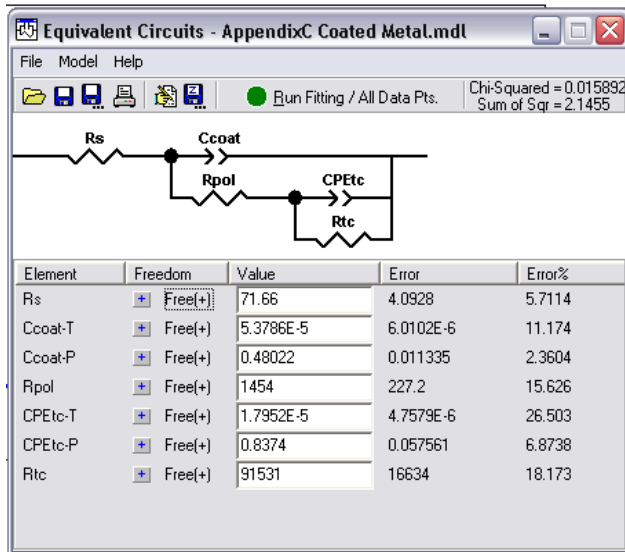
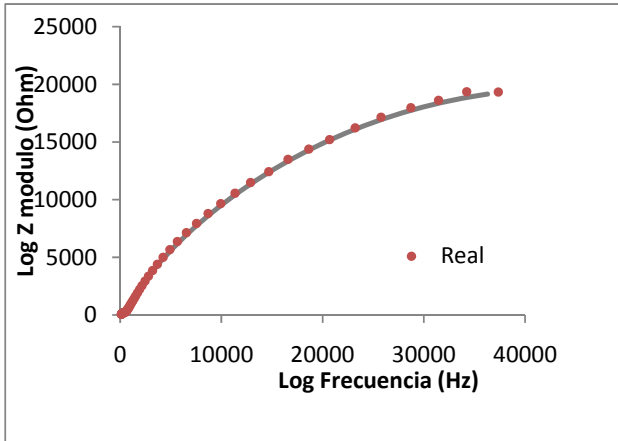
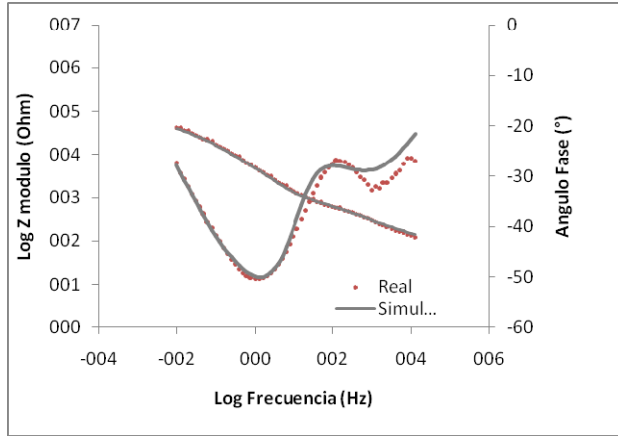
- ❖ Hacer nuevos recubrimientos electroforéticos variando las condiciones de recubrimiento, donde se pueda obtener más masa de polímero adherida al cristal, para que el espesor de la película sea mayor.
- ❖ Hacer mediciones con más días de degradación, para ampliar el análisis de la pérdida de masa y de los cambios de las propiedades interfaciales de las películas de polímero.

6. BIBLIOGRAFIA

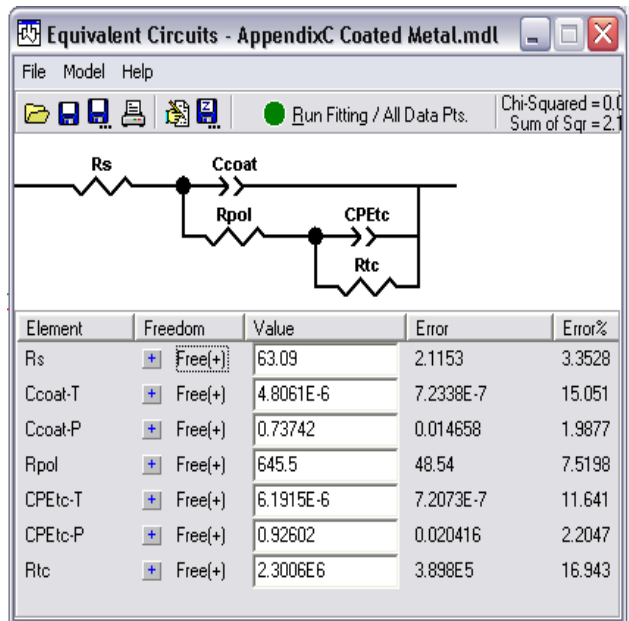
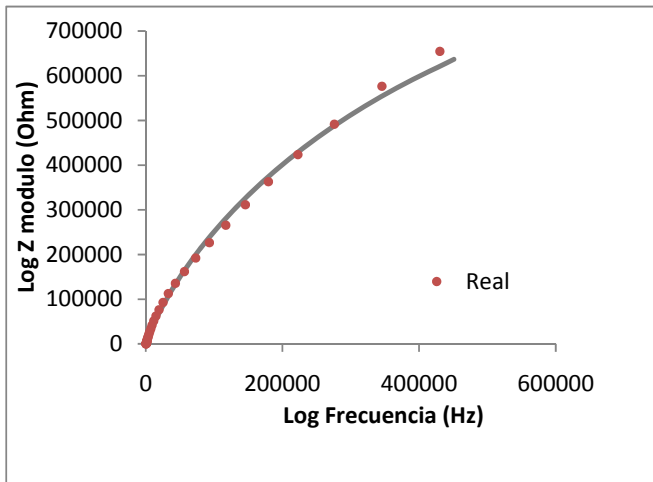
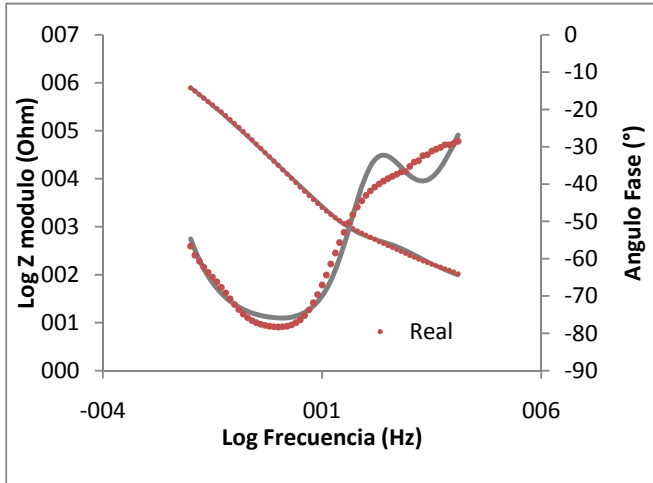
- [1] A. CONDE, J.J DE DAMBORENEA. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. *Corrosion Science*. Vol. 44 Sep. 2001 pp. 155-1567
- [2] N. ALVAREZ, J. MANTILLA. Trabajo de Grado “evolución de la cristalinidad de copolímeros de plga (70:30 y 50:50) mezclados con hidroxiapatita al 5% y al 10%, sometidos a degradación hidrolítica en fluido fisiológico simulado a 37°C” (2009)
- [3] RODRIGUEZ RUIZ, Daniel. Obtención de capas denitrado de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.
- [4] ANDREA S; STEFFI K; simultaneous quartz crystal microbalance impedance and electrochemical impedance measurements. investigation into the degradation of thin polymer films, Department Of Chemistry, The University Of Sheffield. *Analytical Chemistry*, Vol. 74, No. 14, July 15, 2002. Pág: 3304 – 3311.
- [5] PETER X. Ma; BIOMIMETIC MATERIALS FOR TISSUE ENGINEERING. *Advanced Drug Delivery Reviews* 60 (2008) 184–198
- [6]http://www.stratasys.com/uploadedFiles/North_America/Products/Arcam/Ti6Al4V%20ELI%20matspeFIN.pdf
- [7] Estudio de copolímeros poli (p-dioxanona)/poli-glicólico. Pág. 17.
- [8] GEORGETTE L. SIPARSKY, KENT J. VOORHEES, FUDU MIAO. Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Vol. 6, No. 1, 1998.p:31-41.
- [9] Laxmidhar Besra, Meilin Liu. a review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (epd). *Progress in Materials Science* 52 (2007) 1–61
- [10] ADRIAN W. BOTT, Ph.D. Characterization of films immobilized on an electrode surface using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Current Separations* 18:3 (1999). Pág: 79 – 82
- [11] FLAVIO S; RENATA KELLY M; LAURO T; applications of qcm, eis and spr in the investigation of surfaces and interfaces for the development of biosensors, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 6, 970-979, 2004. Pág: 1- 5
- [12] D. C. PARADA QUINAYA, P. González Trabajo de Grado “Obtención, electrodeposición y caracterización de un polímero bioabsorbible a partir de ácido l-láctico para aplicaciones biomédicas” (2007).
- [13]<http://www.farmaciasahumada.cl/fasaonline/fasa/MFT/PRODUCTO/P6799.HTM>

ANEXOS

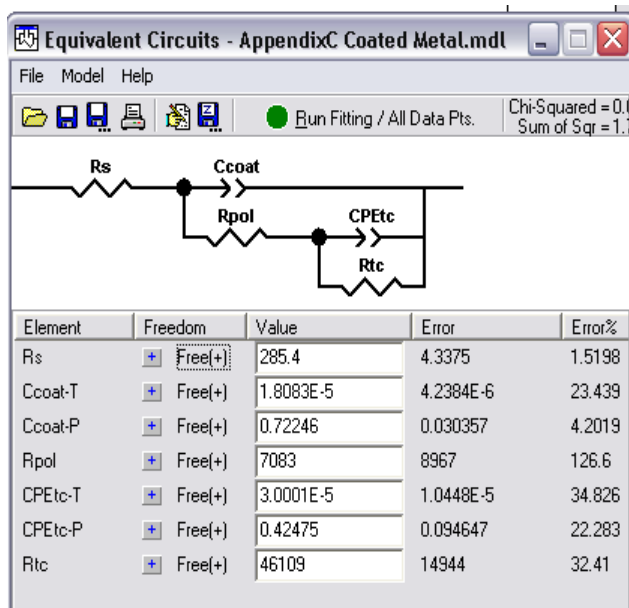
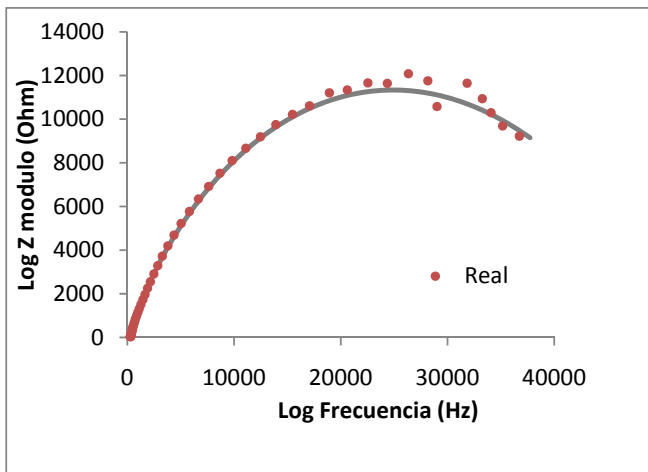
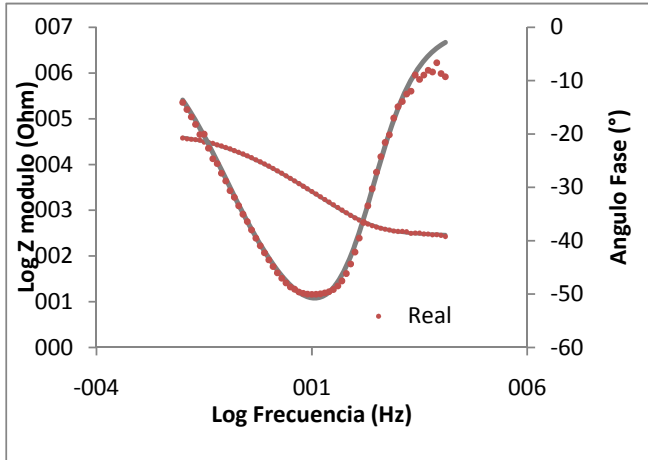
ANEXO A: DIAGRAMAS DE BODE Y SIMULACIONES CON EL ZVIEW 3.1



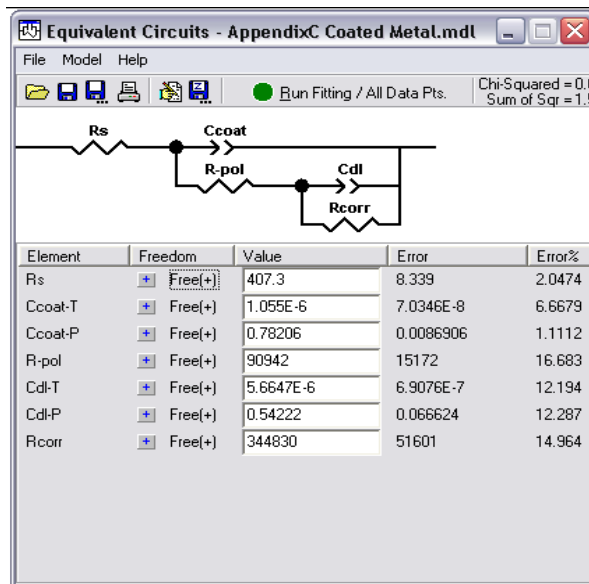
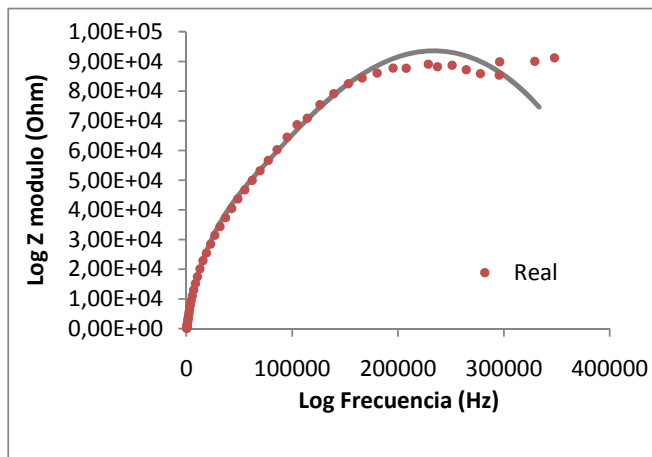
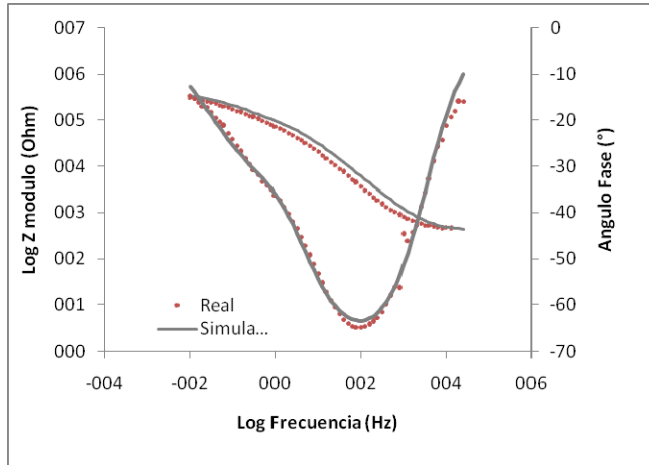
(30% p/v, 9 voltios, PBS)



(30% p/v, 3 voltios, PBS)

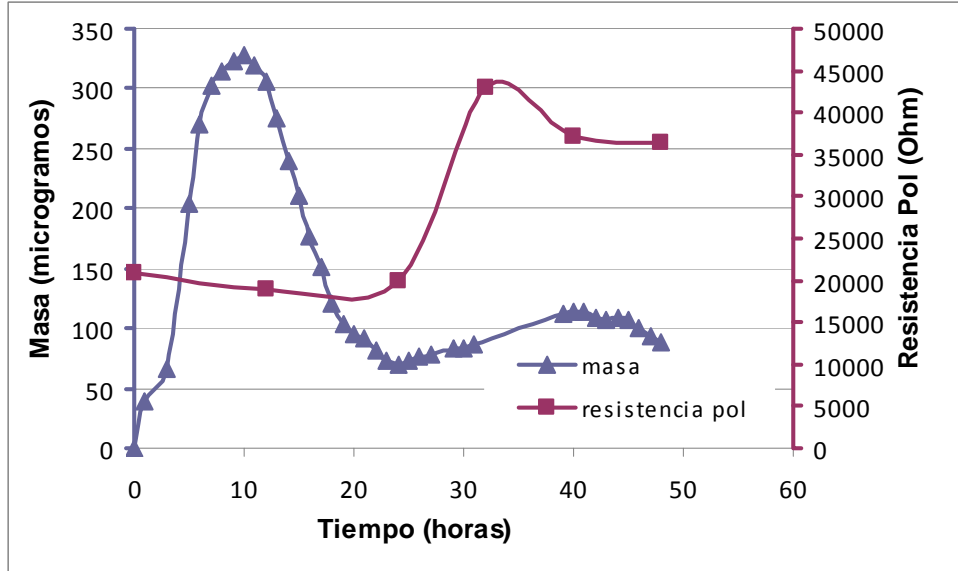


(30% p/v, 3 voltios, Ringer)

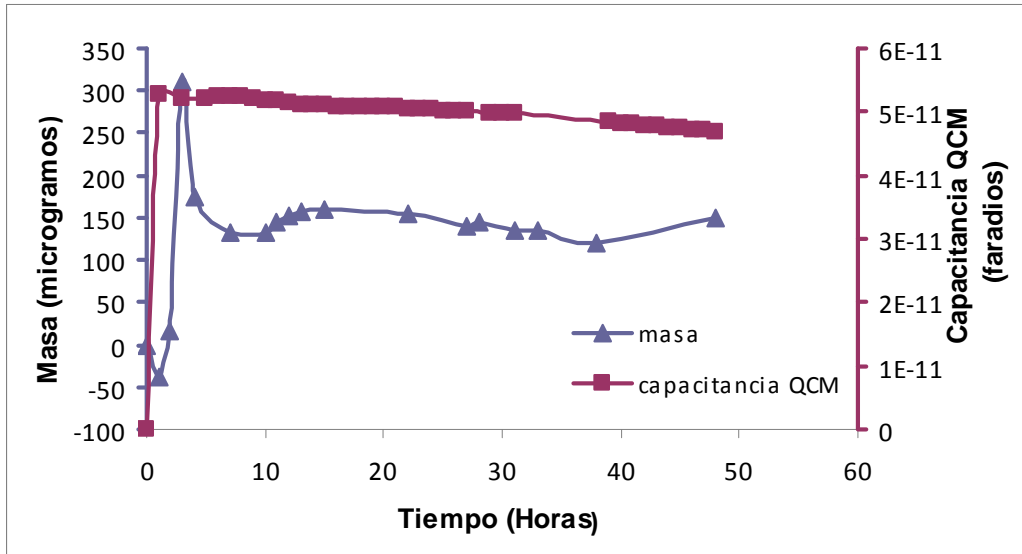


(15% p/v, 3 voltios, Ringer)

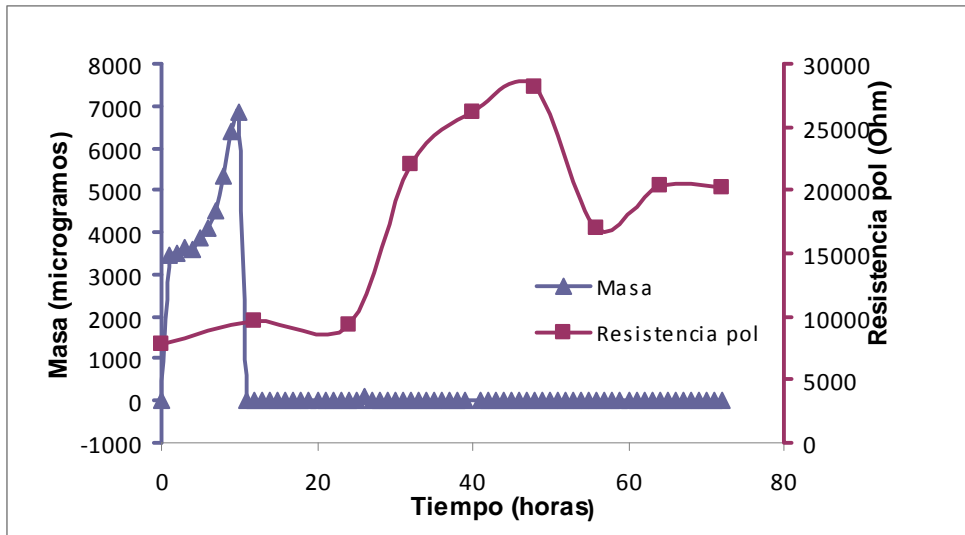
ANEXO B.
DIAGRAMAS DE MASA Y RESISTENCIA EN EL TIEMPO



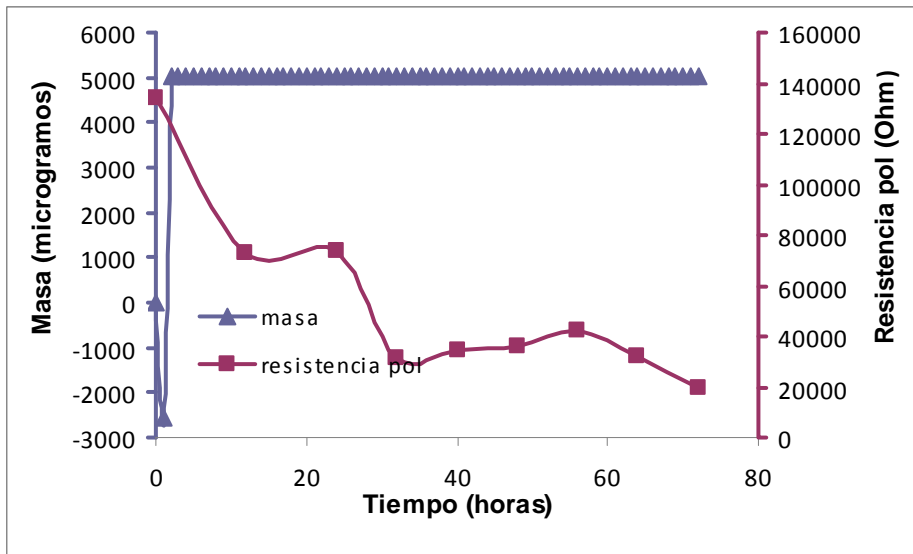
(30% p/v, 9 voltios, PBS)



(30% p/v, 3 voltios, PBS)



(30% p/v, 9 voltios, Ringer)



(15% p/v, 9 voltios, Ringer)