

**EVALUACIÓN NANOGRAVIMETRICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA  
INTERACCIÓN SUPERFICIAL ENTRE FLUIDO CORPORAL SIMULADO  
PBS Y POLÍMEROS BIODEGRADABLES MEZCLADOS CON  
HIDROXIAPATITA**



**ADRIANA DEL PILAR CÓRDOBA CASTELLANOS  
OSCAR MAURICIO MORALES RUEDA**



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

**2010**

**EVALUACIÓN NANOGRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA  
INTERACCIÓN SUPERFICIAL ENTRE FLUIDO CORPORAL SIMULADO  
PBS Y POLÍMEROS BIODEGRADABLES MEZCLADOS CON  
HIDROXIAPATITA**

**ADRIANA DEL PILAR CÓRDOBA CASTELLANOS  
OSCAR MAURICIO MORALES RUEDA**

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

**Director**

**CUSTODIO VÁSQUEZ 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**

**2010**

*A Dios...por permitirme vivir este triunfo junto con Mis seres amados.*

*A mis padres... Cecilia y Alipio por su amor incondicional y apoyo en todas las  
decisiones de mi vida.*

*A mi preciosa hija Valeria Salomé... por ser mi motivo más grande para  
triunfar en mi vida*

*A mi compañera de proyecto y esposa...por ser mi soporte y mi confidente en  
todos los aspectos de mi vida*

*A mis tías, Nelly, Martha y Gladys...por su interés y permanente apoyo en mi  
vida*

*A mi tío Arturo QPD...por inspirarme a estudiar esta carrera*

*Y a todos aquellos que me han brindado su amor y cariño.*

*Oscar Mauricio.*

*A Dios por darme cada día de vida, y permitirme cumplir esta meta.*

*A mi madre Stella por su continuo apoyo e impulso para obtener este gran logro.*

*A mi padre Álvaro por su apoyo, comprensión, y consejos.*

*A mi Valeria Salome por ser mi todo y mi por todo.*

*A la memoria de mi nonita Marcela por su dedicación, apoyo, consentimientos, en fin por el gran amor que me entrego.*

*A mi tía Myriam por su cariño.*

*A Oscar, mi esposo por ser en mi camino, mi colaborador y compañero.*

*A todos los que de una u otra manera me colaboraron y me dieron la oportunidad de conocerlos.*

*Adriana*

## **AGRADECIMIENTOS**

***Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:***

CUSTODIO VÁZQUEZ QUINTERO Ing Ms C, director de este proyecto.

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN M.sC, codirector de este proyecto.

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS Ph.D, coordinador GIC.

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN, por abrirnos las puertas para llevar a cabo esta investigación.

VIE-UIS y al proyecto interno: Evaluación del crecimiento y diferenciación de osteoblastos sobre colágeno direccionado electroquímicamente mediante nanogravimetría

A el profesor Arturo Plata y el grupo GOTS de la UIS.

Las estudiantes de maestría Diana Parada y Marcela Gelvez, por su interés, apoyo, dedicación y gran ayuda en la realización de este proyecto

Las estudiantes de maestría Luisa Fernanda y Nerly, por sus valiosos aportes.

A todos nuestros compañeros del GIC por tantas alegrías y buenos recuerdos.

## CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN .....	1
2	MARCO TEÓRICO .....	3
2.1	BIOMATERIALES Y BIOCOMPATIBILIDAD .....	3
2.1.1	ACIDO POLI LÁCTICO (PLA) .....	3
2.1.2	ACIDO POLIGLICOLICO (PLG) .....	3
2.1.3	HIDROXIAPATITA (HAP) .....	4
2.1.4	SOLUCIÓN BUFFER DE FOSFATOS (PBS) .....	4
2.2	MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO .....	4
2.3	IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA .....	8
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	10
3.1	MATERIALES REACTIVOS.....	10
3.1.1	PBS .....	10
3.1.2	PLA (ACIDO POLI-LÁCTICO) .....	10
3.1.3	PLG (ACIDO POLIGLICOLICO) .....	10
3.1.4	HAP (HIDROXIAPATITA) .....	10
3.2	EQUIPOS .....	11
3.3	DESARROLLO METODOLÓGICO. ....	11

3.3.1	PRELIMINARES	12
3.3.2	DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DEL POLÍMERO SOBRE EL CRISTAL DE CUARZO.	12
3.3.3	DETERMINACIÓN MORFOLÓGICA.	13
3.3.4	PRUEBAS DE GRAVIMETRÍA	13
3.3.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	14
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS	16
4.1	ENSAYOS PRELIMINARES	16
4.1.1	CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA OBTENIDA.	16
4.1.2	RECUBRIMIENTOS DE PLA- PLG MEZCLADOS CON HAP	16
4.1.3	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS	16
4.2	ANÁLISIS NANOGRAVIMÉTRICO.	17
4.3	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO (EIS).	21
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	25
7	BIBLIOGRAFÍA	26
8	ANEXOS	29.

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Diagrama esquemático de la microbalanza de cristal de cuarzo. [5] ...6	6
<b>Figura 3.1</b> Esquema deposición electroforética de PLA-PLG-HAP para los recubrimientos. Fuente los autores. ....12	12
<b>Figura 3.2</b> Montaje QCM para determinación de ángulos de contacto. Fuente los autores .....14	14
<b>Figura 3.3</b> Montaje pruebas EQCM para determinación de capacitancia. Fuente los autores. ....15	15
<b>Figura 4.1</b> Recubrimiento PLA 100% (zoom 20 x). Fuente los autores.....16	16
<b>Figura 4.2</b> Recubrimiento PLA 100 % (zoom 5x). Fuente los autores.....16	16
<b>Figura 4.3</b> Recubrimiento PLA30PLG70Hap5(zoom 20x). Fuente los autores....17	17
<b>Figura 4.4</b> Recubrimiento PLA 100 Hap 10 (zoom 20x). Fuente los autores.....17	17
<b>Figura 4.5</b> Equilibrio de tensiones. Fuente [5] .....19	19
<b>Figura 4.6</b> Panorámica gota. Fuente los autores. ....19	19
<b>Figura 4.7</b> Topografía gota. Fuente los autores .....19	19
<b>Figura 4.8</b> Circuito equivalente [33]. Fuente los autores .....21	21
<b>Figura 4.9</b> Diagrama Nyquist, para PLA/PLG-.. .....23	23
<b>Figura 4.10</b> Diagrama de bode, para recubrimientos PLA/PLG.....23	23
<b>Figura 4.11</b> Diagrama Bode para recubrimientos PLA/PLG 70 30 con diferentes %HAP.....24	24
<b>Figura 4.12</b> Diagrama Nyquits para recubrimientos PLA/PLG70-30.....24.	24

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 3.1</b> formulación PBS .....	10
<b>Tabla 3.2</b> Soluciones preparadas para la deposición electroforética. ....	12
<b>Tabla 3.3</b> Variables pruebas QCM. ....	14
<b>Tabla 3.4</b> Variables independientes EIS.....	15
<b>Tabla 4.1</b> Ángulos de contacto y tensión superficial .....	19
<b>Tabla 4.2</b> Trabajos de cohesión, adhesión y difusión para las combinaciones PLA- PLG y Hap .....	20
<b>Tabla 4.3</b> Capacitancias y constantes dieléctricas .....	23

## LISTADO DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> PREPARACIÓN DE SOLUCIONES Y RECUBRIMIENTOS PLG/ PLA MEZCLADOS CON HAP .....	29
<b>ANEXO B.</b> PROTOCOLO SÍNTESIS HAP .....	30
<b>ANEXO C</b> CELDAS, MONTAJES Y DISEÑO EXPERIMENTAL.....	34
<b>ANEXO D</b> GRAFICAS QCM Y EIS PARA DIFERENTES MEZCLAS DE PLG-PLA Y HAP.....	38
<b>ANEXO E</b> TABLAS DE CAPACITANCIAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DETERMINADAS POR EIS .....	42
<b>ANEXO F</b> SIMULACIÓN ZWIEW .....	43
<b>ANEXO G</b> ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	44
<b>ANEXO H</b> HISTÉRESIS .....	47

## RESUMEN

### TÍTULO:

EVALUACIÓN NANOOGRAVIMETRICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA INTERACCIÓN SUPERFICIAL ENTRE FLUIDO CORPORAL SIMULADO PBS Y POLÍMEROS BIODEGRADABLES MEZCLADOS CON HIDROXIAPATITA \*

### AUTOR:

ADRIANA DEL PILAR CÓRDOBA CASTELLANOS\*\*  
OSCAR MAURICIO MORALES RUEDA

### PALABRAS CLAVES:

(QCM) micro balanza de cristal de cuarzo, (EIS) espectroscopia de impedancia electroquímica, hidroxiapatita, biomateriales, interacción superficial, PLG-PLA, hidrofiliidad.

### DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

En el estudio de biocompatibilidad para materiales de oseo-integración, es fundamental el análisis de la interacción superficial con el cuerpo humano.

El medio fisiológico humano reúne las condiciones apropiadas para que se puedan producir con facilidad procesos hidrolíticos. Para ello el material a utilizar debe poseer enlaces hidrolíticamente inestables, para que el proceso biodegradativo se produzca y la hidrólisis se pueda realizar en condiciones de pH fisiológico.

El ácido poliglicólico (PLG), ácido poliláctico (PLA) y la hidroxiapatita (Hap) son materiales biodegradables con importantes características individuales, comúnmente usados para diversas aplicaciones biomédicas. Con el propósito de evaluar propiedades interfaciales entre un fluido corporal simulado y mezclas de PLA, PLG y Hap, en este trabajo se determinaron los ángulos de contacto, tensiones superficiales y capacitancias interfaciales para diferentes combinaciones de los polímeros PLA-PLG mezclado con Hap, mediante la comparación de las técnicas nanogravimetría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y microscopia óptica. El contraste entre las técnicas evidenció una mejora en la interacción superficial entre el fluido corporal simulado (PBS) y la mezcla polimérica de PLA-PLG al mezclarse con la hidroxiapatita, dando como resultado un material más hidrofílico, por tanto más biocompatible para aplicaciones biomédicas.

---

\* Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Custodio Vásquez M.s.C. Codirector: Hugo Armando Estupiñán M.s.C.

## ABSTRACT

### TITLE

MICROGRAVIMETRIC AND ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF SURFACE INTERACTIONS BETWEEN SIMULATED BODY FLUID (PBS) AND BIODEGRADABLES POLYMERS MIXED WITH HIDROXYAPATITE.\*

### AUTHOR

ADRIANA DEL PILAR CÓRDOBA CASTELLANOS<sup>4</sup>  
OSCAR MAURICIO MORALES RUEDA

**KEYWORDS:** (QCM) quartz crystal microbalance, (EIS) electrochemical impedance spectroscopy, hidroxyapatite, Biomaterial, surface interaction, PLG-PLA, hydrophilicity.

### DESCRIPTION

In the biocompatibility studies for osseointegration materials is necessary to analyze the interaction with the human body surface.

The human physiological environment meets the appropriate conditions so that they can easily produce hydrolytic processes. For this, the material used must have hydrolytically unstable bonds, in order to the biodegradable process can produce and hydrolysis can be performed at physiological pH conditions.

Polyglycolic acid (PLG), polylactic acid (PLA) and hidroxyapatite (Hap) are biodegradable materials with important individual characteristics, commonly used for various biomedical applications.

In order to evaluate interfacial properties between a simulated body fluid and mixtures of PLA, PLG and Hap, in this study was determined contact angles, surface tension and interfacial capacitances for different combinations of PLA and PLG polymers mixed with Hap, by comparing techniques such as nanogravimetric, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical microscopy. The contrast between the techniques showed a better surface interaction between the simulated body fluid (PBS) and the polymer matrix of PLA / PLG mixed with Hap, giving as a result a material more hydrophilic and therefore more biocompatible for biomedical applications.

---

\*Trabajo de grado

<sup>4</sup> Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.  
Director: Custodio Vásquez M.s.C. Codirector: Hugo Armando Estupiñán M.s.C.

## 1 INTRODUCCIÓN

La investigación en el área de los biomateriales inició hace siglos, ya que se han encontrado trazas de prótesis implantadas en momias egipcias [1], Sin embargo, es a partir de la segunda guerra mundial que en el intento de resolver los problemas cotidianos asociados al tratamiento masivo de pacientes, aparece un vasto campo asociado a la tecnología médica que fue tomando cuerpo en la Ingeniería de tejidos.

La ingeniería de tejido óseo surge como una nueva opción para el tratamiento de muchos tipos de afecciones, entre ellas las enfermedades óseas, permitiendo resolver múltiples problemas en el área médica. El éxito de la ingeniería de tejidos depende del desarrollo de matrices porosas que proporcionen el soporte necesario a las células para su proliferación y el mantenimiento de sus funciones diferenciadas o señales biológicas requeridas para la conservación de la expresión específica de los genes en el tejido [2].

Estudios previos han investigado diferentes materiales incluyendo metálicos, polímeros, cerámicos y combinaciones de estos. En particular, la hidroxiapatita ha alcanzado un éxito notable para estas aplicaciones, debido principalmente a que presenta una estructura y composición química muy similares a la del soporte mineral del tejido óseo y dental humano, de ahí la elevada biocompatibilidad demostrada en su amplio uso clínico en los últimos 20 años como biomaterial de implante óseo [3].

En este orden de ideas, ha sido necesario el estudio de los materiales para implantación en condiciones in vitro, utilizando fluidos simulados que proporcionan resultados confiables, permitiendo cumplir con los requisitos necesarios para ser implantados en el cuerpo humano,

es decir, que sean biocompatibles, osteoconductivos, bioabsorbibles en el medio, acercándonos de esta forma a las condiciones complejas del medio de implantación [4]

El objetivo principal de este trabajo fue el estudio de la interacción superficial de los polímeros ácido poliláctico (PLA) y ácido poliglicólico (PLG) mezclados con hidroxiapatita (HAP) sumergidos en fluido simulado PBS. Se desarrolló como primer análisis la obtención del ángulo de contacto y tensión superficial para diferentes combinaciones PLA-PLG y HAP, usando como técnica la nanogravimetría, basada en investigaciones anteriores donde se ha demostrado la capacidad de la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) para medir cambios de masa asociados a un cambio de frecuencia resonante [5]. Paralelo a esto se evaluó la interfase de la doble capa electroquímica formada por cada uno de los materiales en contacto con el PBS, usando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [6].

La técnica EIS permitió determinar las propiedades eléctricas de este sistema heterogéneo estableciendo la conformación de interfases entre monocapas diferentes, tales como: electrolito-recubrimiento, recubrimiento-electrodo, usando espectros de impedancias y modelos de circuitos equivalentes.

Este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto de Investigación titulado “Desarrollo de Soportes y Películas de PLA/Biocerámico sobre Ti6Al4V para regeneración ósea como producto de innovación tecnológica de la Empresa Quirúrgicos Especializados S.A” financiado por Colciencias y realizado por el grupo de investigación en corrosión UIS, y el proyecto interno financiado por la VIE-UIS: Evaluación del crecimiento y diferenciación de osteoblastos sobre colágeno direccionado electroquímicamente, mediante análisis nanogravimétrico.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 BIOMATERIALES Y BIOCOMPATIBILIDAD

La definición de biomaterial más amplia y ajustada, se acordó como: "*Un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo*"[1].

Sobre la base de la duración y la forma del contacto que se establece con el organismo, los biomateriales se han usado en dispositivos destinados al soporte, al diagnóstico o al tratamiento de tejido óseo. Los biomateriales con mejor aplicabilidad han sido obtenidos a partir de metales, cerámicos, polímeros y mezclas entre ellos [7]. Investigaciones en los años 70's donde por primera vez se obtuvieron los polímeros conductores (PCs), mostraron propiedades tanto eléctricas como ópticas similares a las de los metales y semiconductores inorgánicos, además propiedades asociadas con los polímeros convencionales, tales como facilidad de síntesis y flexibilidad en el procesamiento [2].

#### 2.1.1 *Acido poli láctico (PLA)*

El PLA durante su biodegradación tiene la capacidad de formación controlada de tejidos biológicos [3], además otorga propiedades como la termoplasticidad, semicristalinidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, alta resistencia a la tensión y baja elongación, lo que hace al polímero adecuado para aplicaciones en las que tienen que soportar carga, como son las suturas y fijaciones ortopédicas.

#### 2.1.2 *Acido poliglicólico (PLG)*

Es un poliéster lineal biodegradable de estructura simple, cristalinidad elevada, además sus propiedades mecánicas que lo caracterizan, tales como: tenacidad y poco flexible [8]. Se destaca por un punto de fusión elevado y una temperatura de transición vítrea relativamente baja. Estudios anteriores demuestran que las

mezclas de estos polímeros presentan mejores propiedades que los usados individualmente [7].

### 2.1.3 Hidroxiapatita (HAP)

Es un cerámico que contiene el principal componente mineral del sistema óseo, facilita los enlaces químicos con el hueso mejorando biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad [9]. La hidroxiapatita es uno de los fosfatos más eficientes debido a su estabilidad ante cambios de pH, temperatura y composición del fluido fisiológico [10].

### 2.1.4 Solución buffer de fosfatos (PBS)

Para el estudio y el análisis in vitro de estos materiales se utiliza una gran gama de fluidos corporales simulados, entre ellos se encuentra el PBS el cual es una solución salina amortiguada por fosfato, su concentración de iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) y pH de 7,4 es muy similar al fluido extracelular humano. [11-12].

## 2.2 MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO

La facilidad de medir frecuencia de resonancia con alta precisión ha hecho de la QCM una muy útil herramienta para medir cambios de masa asociados con la deposición o pérdida de un material extraño a la superficie del electrodo de la QCM en tiempos muy pequeños [5]. La base para estas medidas es la propagación de una onda transversal de corte acústico, generado por el campo eléctrico alterno, a través del cristal de cuarzo y el material extraño en la superficie de la QCM [13], si el material extraño se asume como rígido y elástico, las series de frecuencia de resonancia proporcionan una medición directa de los cambios de masa en la superficie de la QCM de acuerdo con la ecuación 2.1 [5].

$$\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / A \sqrt{\rho_q \mu_q} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia medido,  $F_0$  la frecuencia inicial de resonancia del cristal de cuarzo,  $\Delta m$  la variación de la masa,  $A$  el área activa piezoeléctrica definida por dos electrodos de oro de excitación,  $\rho_q$  la densidad de cuarzo ( $2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ), y  $\mu_q$  el módulo de corte ( $2,947 \cdot 10^{11} \text{ dinas cm}^{-2}$ ) [13].

La frecuencia de resonancia también está influenciada por la viscosidad y la densidad del fluido en contacto con la superficie de la QCM, ya que la superficie del cuarzo resonador se encuentra como antinodo de la onda de corte generada por la vibración de cristal. Esta permite la propagación de las ondas de corte, con desplazamiento en la dirección del movimiento de corte de cristal, en la solución a lo largo de una dirección normal a la superficie de la QCM [14].

El valor de  $\delta$  se determina por la frecuencia de resonancia, la viscosidad y la densidad del líquido de acuerdo a la ecuación 2.2.

$$\delta = (\eta_L / \pi f_0 \rho_L)^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde  $\eta_L$  es la viscosidad del líquido y  $\rho_L$  es la densidad del líquido ( $\delta \approx 2500 \text{ \AA}$ ) para una onda de corte de 5 MHz en el agua) [1]. En consecuencia, el cambio de frecuencia obtenido por la QCM en contacto con un líquido depende sobre estas cantidades de acuerdo a la ecuación 2.3 [14].

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\rho_L \eta_L / \pi \rho_q \mu_q} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Investigaciones anteriores han demostrado la capacidad de la QCM para analizar la interacción de la interface fluido-recubrimiento en contacto con la superficie del cristal, a través de mediciones que pueden ser utilizadas para medir la tasa a la cual películas delgadas de líquido se difunden en un substrato sólido [15]. Las tasas de propagación se calculan a partir de los cambios de frecuencia que acompañan a la introducción de una pequeña gota acuosa en el centro del

resonador de cuarzo y su subsecuente extendimiento radial a través del electrodo de oro [14].

En consecuencia, el cambio de frecuencia asociado con el área de una gota de líquido en contacto con el resonador puede ser descrito de acuerdo a la ecuación 2.4 [14].

$$\Delta f = \int_0^{2\pi} \int_0^{r_e} S(r, \theta) m(r, \theta) r \, dr \, d\theta \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde S es diferencial de sensibilidad ( $df / dm$ ) y  $m(r, \theta)$  representa la parte radial y la distribución masiva angular, de la QCM con respecto a la distancia desde el centro del resonador [14]. En el caso de un fluido newtoniano,  $m(r, \theta)$  es descrito



Figura 2.1 Diagrama esquemático de la microbalanza de cristal de cuarzo. Fuente [5]

por la masa efectiva contenida en un decaimiento de longitud  $\delta$ .

La dependencia radial del movimiento de cristal ha sido descrita por una función de Bessel modificada. [16] Sin embargo, estudios han demostrado que para líquidos newtonianos la dependencia angular y sensibilidad radial, son descritas adecuadamente por una función Gaussiana [17].

$$S(r, \theta) = S(r)_\theta = K \exp(-\beta r^2 / r_e^2) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde K representa la máxima sensibilidad en el centro del resonador ( $r = 0$ ),  $\beta$  es una constante que define la sensibilidad de la dependencia en  $r$ , y  $r_e$  es el radio del electrodo de la QCM [14]. Esta relación indica que la frecuencia de resonancia dependerá del radio de la gota de PBS centrada en el cristal recubierto de la QCM.

La masa efectiva detectada puede ser descrita generalmente por la ecuación 2.6 [13-15].

$$m = t_{\text{eff}} \rho_L = \alpha \delta \rho_L \quad \text{Ecuación 2.6}$$

El cambio de frecuencia debido a la gota agregada sobre el centro del cristal recubierto con un radio  $r$  es dada por la ecuación 2.7,

$$\Delta f_1 = -\pi \alpha \delta_1 \rho_1 K \frac{r_e^2 r}{\beta} \left[ 1 - \exp\left(-\beta \frac{r^2}{r_e^2}\right) \right] \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde  $\delta_1 = (\eta_1 / \pi f_0 \rho_1)^{1/2}$  y  $f_0$  es la frecuencia inicial de la QCM, y  $\rho_L$  y  $\eta_L$  son la densidad y la viscosidad del PBS respectivamente, que son aproximadamente la del agua ya que es una solución muy acuosa.

Estas expresiones muestran que, si la densidad y viscosidad de la gota y las constantes de sensibilidad para la QCM se conocen, el radio interfacial se puede determinar a partir del cambio de frecuencia [14]. Las expresiones se pueden simplificar aún más si se considera que el radio de la gota es mucho menor que el radio del electrodo de oro. En este caso, la ecuación 2.7 se puede simplificar a la ecuación 2.8.

$$\Delta F = -(\pi \rho_L \delta \alpha k) r^2 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Esto es simplemente equivalente a afirmar que en la vecindad de  $r=0$ , la sensibilidad de la función es relativamente plana [14-15], y por lo tanto el carácter exponencial puede pasar por alto. Si  $c = \pi \rho_L \delta \alpha k$  la relación se convierte en la ecuación 2.9.

$$\Delta F = -(\sigma)r^2 \quad \text{Ecuación 2.9}$$

El volumen de una gota líquida sobre una superficie sólida está dada por la ecuación 2.10,

$$V_d = \frac{1}{3}\pi R^3(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Donde R es el radio de curvatura y  $\theta$  es el ángulo de contacto formado entre la gota de PBS y el recubrimiento.

Si  $r = R \sin \theta$ , la ecuación 2.10 se convierte en la ecuación 2.11.

$$r^2 = \frac{(3V_d/\pi)^{2/3}(1 - \cos^2 \theta)}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{2/3}} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

### 2.3 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una de las técnicas más modernas utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas de una interface [18], presenta la ventaja de relacionar datos del desempeño de los recubrimientos, que pueden ser obtenidos in situ, de modo no destructivo. Su superioridad sobre otras técnicas de laboratorio radica en que utiliza una pequeña señal, generalmente en modo de tensión, que minimiza las alteraciones de las propiedades del medio, es decir, que el estímulo aplicado no altera las condiciones de equilibrio del sistema. La señal aplicada a las muestras permite relacionar las propiedades del líquido o sólido que se estudia, con las variaciones o cambios obtenidos en su impedancia característica. Estas variaciones obedecen a la estructura física del material, a los procesos químicos que ocurren en él o a la combinación de ambos. Consecuentemente, la espectroscopia de impedancia

electroquímica es una técnica no destructiva que proporciona mediciones robustas [19].

Los resultados de EIS permiten obtener información acerca de las diferentes subcapas de sistemas heterogéneos para poder explicar los procesos electroquímicos, usando impedancias y modelos de circuitos equivalentes [27]

Las mediciones de impedancia electroquímica son registradas en los diagramas de Nyquist y Bode, para cada recubrimiento.

Uno de los parámetros más significativos determinados por EIS, es la capacitancia que es la medida de la capacidad de almacenar carga y energía potencial eléctrica. Cuanto mayor sea la capacidad de almacenamiento de carga, mayor es la constante dieléctrica del material.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIALES REACTIVOS

##### 3.1.1 PBS

La solución salina amortiguada por fosfatos (abreviada PBS por sus siglas en ingles) se obtuvo a partir de cloruro de sodio, fosfato de sodio con un pH de 7,4.

SALES	CANTIDAD
NaCl	8,06 g
KCl	0,22 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,15 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,20 g
H <sub>2</sub> O	Aforar 1 L

Tabla 3.1 Formulación PBS

##### 3.1.2 PLA (Acido poli-láctico)

Acido poli-láctico, se sintetizó por policondensación del ácido L-láctico (MERCK) con Zn<sup>+2</sup> como catalizador. Este polímero fue disuelto en acetona (MERCK) a 10% p/v para realizar las deposiciones electroforéticas.

##### 3.1.3 PLG (Acido poliglicólico)

Se preparó ácido poliglicólico (PLG) por policondensación a partir de ácido glicólico Carlo Erba al 98%, con 0,2% de cloruro de estaño como catalizador. Este polímero fue disuelto en acetona (MERCK) a 10% p/v para realizar las deposiciones electroforéticas.

##### 3.1.4 HAP (Hidroxiapatita)

Fue sintetizado por precipitación de fosfatos de calcio a partir de las soluciones acuosas de nitrato de calcio tetrahidratado (Ca(NO<sub>3</sub>).4H<sub>2</sub>O) (Aldrich) y fosfato amónico (H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)NH<sub>4</sub>) (Aldrich) en concentraciones 1M y 0.48M respectivamente.

## 3.2 EQUIPOS

### Recubrimientos:

- ❖ Fuente de Voltaje EC570-90. Marca Thermo Electron Corporation.
- ❖ Balanza meter AE.
- ❖ Cristales de cuarzo AT-cut 5 MHz Au-Cr.
- ❖ Microscopio de contraste Olympus BX51

### QCM:

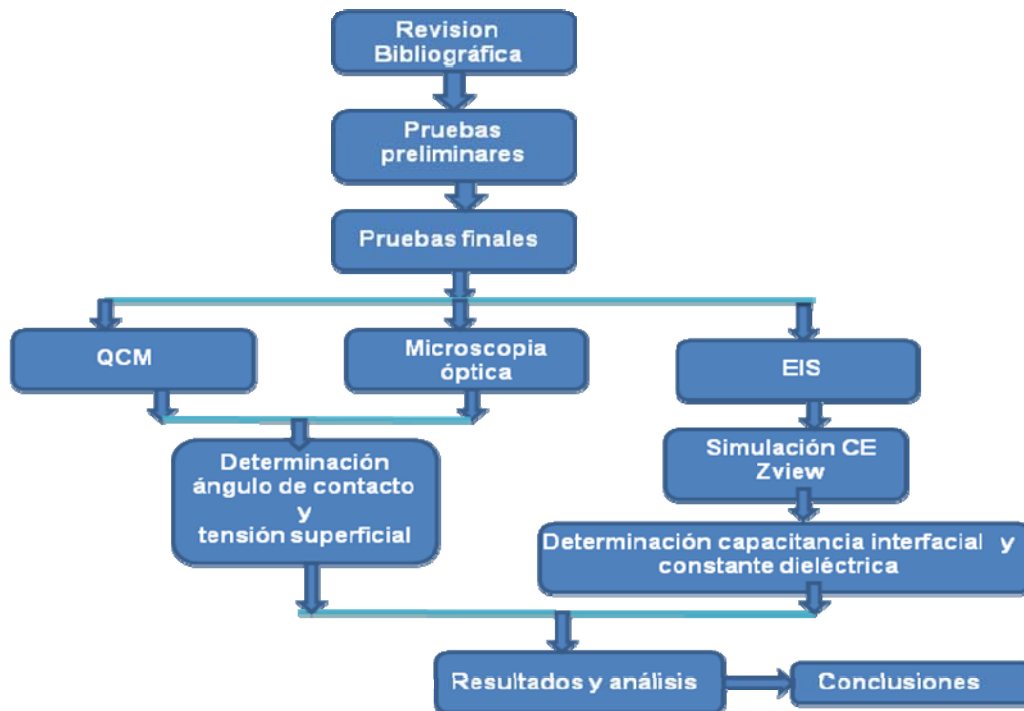
- ❖ Cristales de cuarzo con electrodo Au-Cr.
- ❖ Microbalanza de Cristal de cuarzo (QCM 200).
- ❖ Microscopio perfilometro axes.

### EIS:

- ❖ Gamry 600 (Potenciostato/Galvanostato/ZRA)
- ❖ Celda de base plana de 200 ml.
- ❖ Electrodo de grafito y (Ag/AgCl/NaCl) (3M)
- ❖ Baño termostataado HUBER con recirculación y control de temperatura.

## 3.3 DESARROLLO METODOLÓGICO.

Este proyecto se desarrollo mediante las etapas:



### 3.3.1 Preliminares

#### 3.3.1.1 Recubrimientos

Las pruebas preliminares se realizaron para obtener las mejores condiciones de trabajo por deposición electroforética de los recubrimientos. Se uso una solución al 10% de PLA en acetona. Se aplicaron voltajes de 3, 6 y 9 voltios a 5, 10 y 15 minutos (**ANEXO A**).

#### 3.3.1.2 Síntesis Hidroxiapatita.

La síntesis de hidroxiapatita se realizó por precipitación de fosfatos de calcio a partir de las soluciones acuosas de nitrato de calcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich) y Fosfato amónico ( $\text{H}_2(\text{PO}_4)\text{NH}_4$ ) (Aldrich) en concentraciones 1M y 0.48M respectivamente (**ANEXO B**). Posteriormente se evaluó las fases cristalinas presentes en el producto final por medio de difracción de rayos X. Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.

### 3.3.2 Deposición electroforética del polímero sobre el cristal de cuarzo.

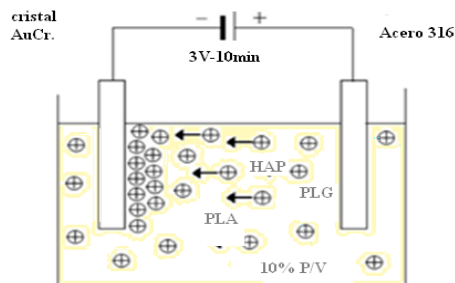


Figura 3.1 Esquema deposición electroforética de PLA-PLG-HAP para los recubrimientos. Fuente los autores.

%PLA :PLG	% HAP		
100:0	0	5	10
70:30	0	5	----
30:70	0	5	10

Tabla 3.2 Soluciones preparadas para la deposición electroforética.

Se utilizó una fuente de poder de 500V, 375W, 2.5 A y una celda para electrólisis catódica, donde el cátodo se conecta con el Acero inoxidable 316 y el ánodo a una

paleta de latón, en contacto con el electrodo de cristal de cuarzo, dentro de la celda. El ánodo y el cátodo se sumergieron en las diferentes soluciones al 10% P/V, como se muestra en la tabla 3.2; pesos y volúmenes para las soluciones preparadas están incluidas en el **(ANEXO A)**. Se aplicó un voltaje de 3 voltios durante 10 minutos, como se observa en la figura 3.1. Para los ensayos de EIS y QCM, se realizó un recubrimiento para cada prueba, debido al corto tiempo de degradación del recubrimiento.

### *3.3.3 Determinación morfológica.*

Mediante el microscopio Olympus Bx51 se obtuvo las micrografías de los recubrimientos sobre los cristales, para el posterior análisis morfológico.

### *3.3.4 Pruebas de gravimetría.*

#### *3.3.4.1 Diseño de celda*

Se diseñó una celda cilíndrica de teflón con rosca interna su parte superior translúcida y orificio circular concéntrico a su base, (figura 3.2), de manera que se pueda alojar una micropipeta alineada perpendicularmente al centro del cristal con una distancia fija, para minimizar la contribución longitudinal de las ondas estáticas y electro estáticas [14]; en los espectros se observó una estabilidad de +/- 1 Hz durante periodos largos de tiempo **(ANEXO D)**.

#### *3.3.4.2 Determinación de variables.*

Las condiciones de trabajo constantes fueron presión, temperatura, fluido PBS y volumen de la gota de PBS agregada sobre la superficie del recubrimiento depositado sobre el cristal. Las variables independientes se muestran en la tabla 3.3. La variable respuesta es ángulo de contacto. La solución de PBS se emplea en los ensayos de citocompatibilidad como medio de cultivo y crecimiento celular. Los ensayos de mojabilidad con PBS definen la interacción del medio fisiológico con el del tejido en términos de biocompatibilidad. El diseño experimental se basó

en un diseño factorial  $3^2$  que corresponde a tres niveles alto, medio y bajo con 2 variables (proporción PLG-PLA-%HAP), con 6 repeticiones. Tabla de diseño experimental (**ANEXO C**)

Niveles.	PLA :PLG %(p/p)	HAP %(p/p)
Alto	100:0	0
Medio	70:30	5
Bajo	30:70	10

Tabla 3.3 Variables independientes QCM.

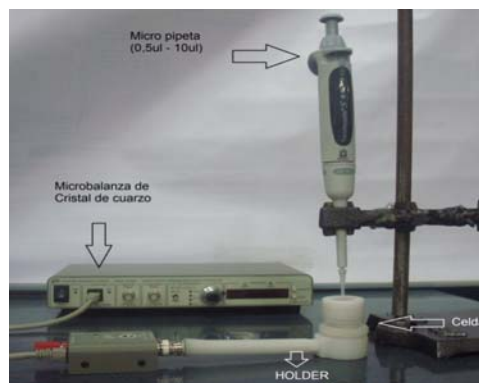


Figura 3.2 Montaje QCM para determinación de ángulos de contacto. Fuente los autores.

3.3.4.3 Determinación de ángulos de contacto y tensión superficial de los recubrimientos ensayados en PBS mediante microbalanza de cristal de cuarzo.

Para la determinación del ángulo de contacto se agregó una gota de 10  $\mu\text{l}$  de PBS en el centro de la superficie del cristal recubierto con las combinaciones de PLG-PLA mezclado con HAP, mediante la utilización de una micro pipeta de 0,5-10  $\mu\text{l}$  cuya sensibilidad fue de  $\pm 0.5 \mu\text{l}$ , mientras mediante la QCM se registraron los cambios de frecuencia producidos por el contacto de la gota con la superficie del recubrimiento (**ANEXO D**). Después de cada medición la celda fue desmontada y el cristal lavado con acetona y secado al ambiente para su reutilización.

### 3.3.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se uso una celda de base plana con capacidad de 200 ml (**Anexo C**), con un intercambiador de calor conectado a un baño termostatado con recirculación de agua. Se utilizó como contra electrodo grafito de alta pureza, el electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl) (3M) y como electrodo de trabajo cristales de cuarzo AT-

cut 5 MHz Au-Cr; el montaje puede observarse en la figura 3.3. Las mediciones de EIS fueron realizadas con siete puntos por década, desde 0.01 a 100000 Hz.

### 3.3.5.1 Determinación de variables.

Niveles	PLA- PLG(%p/p)	HAP:PLA: PLG(%p/p)
Alto	100:0	10
Medio	70:0	5
Bajo	30:70	0

Tabla 3.3 Variables independientes EIS.

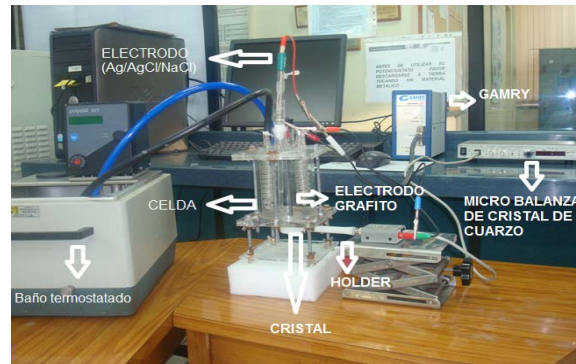


Figura 3.3 Montaje pruebas EIS para determinación de capacitancia. Fuente los autores.

El diseño experimental se realizó basado en un diseño específico con 2 variables (**ANEXO C**). Las condiciones de trabajo constantes fueron presión, temperatura y potencial aplicado de 0 V. Las variables independientes se muestran en la tabla 3.4. La variable respuesta es capacitancia interfacial.

### 3.3.5.2 Determinación de la influencia de la temperatura en QCM y EIS.

Se realizaron ensayos preliminares de medición de ángulo de contacto sobre un mismo recubrimiento a diferentes temperaturas, determinándose que la variación de la frecuencia  $\Delta f$  fue de  $\pm 10\text{Hz}$  (180 nano-gramos), el cual no presentó gran incidencia en el ángulo de contacto; sin embargo si se establece una importante incidencia en las propiedades viscoelásticas de adhesión, medidas en los componentes de tensión superficial. Pruebas preliminares para EIS se realizaron a las temperaturas de 33.5°, 36.5° y 39.5°, donde se determinó que las capacitancias no variaron significativamente, presentándose la mayor capacitancia a 36.5°C (**ANEXO E**), por tanto, las pruebas para el análisis de mojabilidad de la superficie de la mezcla polimérica con HAP, se realizaron a esta temperatura.

## 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 ENSAYOS PRELIMINARES

#### 4.1.1 Caracterización de la hidroxiapatita obtenida.

La caracterización cualitativa del biocerámico obtenido, presentó, compuestos de Hidroxiapatita y además, óxido de calcio, la cual es una fase cristalina producida por un exceso de calcio, combinado con una ambiente moderadamente oxidante durante la calcinación [20]. **(ANEXO B)**

#### 4.1.2 Recubrimientos de PLA- PLG mezclados con HAP.

Se pesaron los cristales de cuarzo con electrodo Au-Cr, antes y después de la deposición electroforética, determinando la ganancia de peso, y la homogeneidad de la superficie **(anexo A)**. Como se mencionó anteriormente las mejores condiciones para realizar la electrodeposición de la mezcla de PLA-PLG y HAP, se estableció a 3 V y 10 minutos, programados en una fuente de potencia, recomendada para este proceso.

#### 4.1.3 Caracterización morfológica de los recubrimientos.

En las micrografías de los recubrimientos se observó un cambio en la morfología, con la inclusión de partículas de HAP, con una superficie más porosa y rugosa en comparación con las microscopías de las superficies sin HAP.

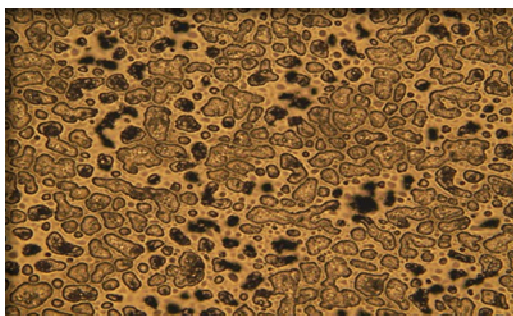


Figura 4.1 Recubrimiento PLA 100 % (zoom 20x). Fuente los autores.

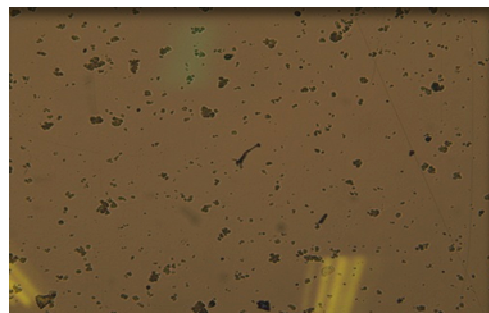


Figura 4.2 Recubrimiento PLA 100% (zoom 5 x). Fuente los autores

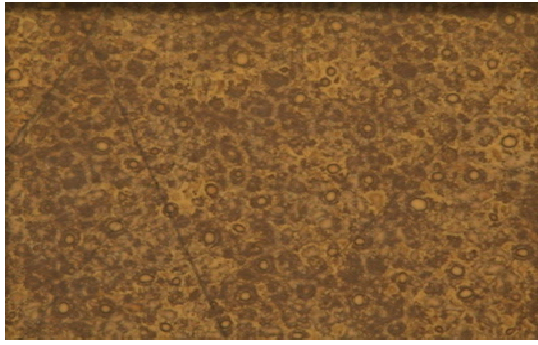


Figura 4.3. Recubrimiento PLA 30 PLG 70 HAP (zoom 20x). Fuente los autores.



Figura 4.4 Recubrimiento PLA 100 HAP 10 (zoom 5 (zoom 20x). Fuente los autores.

Para los recubrimientos con los polímeros PLA-PLG, y HAP, se observó que al adicionar una mayor composición de PLG y HAP se obtuvo una morfología más compacta y aglomerada, aunque topográficamente irregular, como se observa en la figura 4.3.

## 4.2 ANÁLISIS NANOGRÁVIMÉTRICO.

Si se conoce el volumen de la gota de PBS y el radio interfacial, el ángulo de contacto  $\theta$  puede ser determinado por la ecuación 2.11. Para la determinación experimental de la constante de sensibilidad radial K, se obtuvieron y analizaron 2 micrografías para los recubrimientos 13 y 14.

$$r^2 = \frac{\left(\frac{3V_d}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} (1 - \cos^2 \theta)}{(2 - 3\cos\theta + \cos^3 \theta)^{\frac{2}{3}}} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Para el recubrimiento obtenido con (30%PLA, 70%PLG) y 10%HAP, se obtuvo una vista panorámica de la base de la gota (figura 4.6), de donde se determinó el radio de interface, con el cual se calculó la constante K de la ecuación 2.8, con un valor  $K \approx 432,36 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{g}$ .

Para el recubrimiento obtenido con (30%PLA, 70%PLG) y 5%HAP se realizó una topografía del sistema gota-superficie del recubrimiento (figura 4.7), donde se

observo la curvatura de la gota y se determinó un ángulo de contacto de 125°. Este se comparó con el calculado al introducir la constante K del recubrimiento obtenido con (30%PLA, 70%PLG) y 10%HAP, el cual evidenció una diferencia de  $\pm 1^\circ$ . En la tabla 4.1 se presentan los resultados de ángulo de contacto calculados a partir de esta medición.

Recubrimiento	PLA % (p/p)	PLG % (p/p)	HAP % (p/p)	$\Delta f$ (Hz)	Ángulo de contacto (grados)	$\gamma_s$ (dinas/cm)
1	100	0	0	566	99	24,32
2	100	0	0	594	102	26,54
3	100	0	5	791	118	39,27
4	100	0	10	766	120	39,27
5	100	0	10	817	122	42,57
6	70	30	0	633	106	29,60
7	70	30	0	623	105	28,82
8	70	30	5	780	119	40,10
9	70	30	5	754	117	38,45
10	30	70	0	653	108	31,16
11	30	70	0	686	111	33,56
12	30	70	5	816	122	42,57
13	30	70	5	845	124	44,22
14	30	70	10	902	128	47,48

Tabla 4.1. Ángulos de contacto y tensión superficial

Para el cálculo de la energía superficial del sistema recubrimientos-fluido, se utilizó la ecuación de Young 4.1 [31].

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

El valor de  $\gamma_l$  se tomo como 72,75 (milinewton/metro) y para la determinación de  $\gamma_{sl}$  se considero la teoría de Neuman [32], donde  $\gamma_{sl} = f(\gamma_l, \gamma_s)$ . Posteriormente se ha aplicado la aproximación de Berthelot [33], que viene definida por la ecuación 4.2.

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l \gamma_s} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Substituyendo la ecuación 4.1 en 4.2 se puede obtener:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_l(1 + \cos(\theta))^2}{4} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

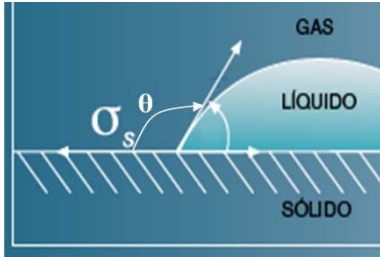


Figura 4.5 Equilibrio de tensiones. Fuente [5]

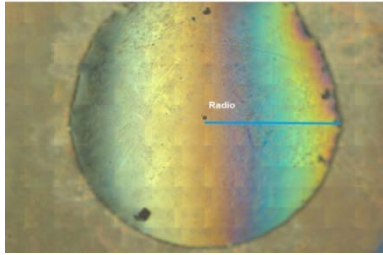


Figura 4.6 Panorámica gota. Fuente los autores.

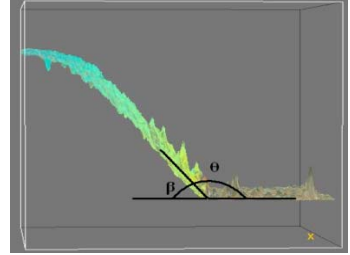


Figura 4.7 Topografía gota. Fuente los autores.

La evaluación de los ángulos mediante la QCM se enfocó en las características de humectación o mojabilidad entre los recubrimientos y el PBS.

Con el fin de determinar el trabajo necesario para separar la fase líquida y la fase sólida, se calculó el trabajo de la adherencia o la energía negativa libre asociada a la adhesión de las fases, sólida y líquida [22].

La ecuación 4.4 se emplea para expresar la fuerza de interacción entre las dos fases [32].

$$W_a = \gamma(1 + \cos\theta) \quad \text{Ecuación 4.4}$$

El trabajo necesario para separar un líquido en dos partes es una medida de la fuerza de las interacciones moleculares dentro del líquido y se expresa como:

$$W_c = 2\gamma \quad \text{Ecuación 4.5}$$

El trabajo de propagación de la energía libre negativa asociado al esparcimiento del líquido sobre superficies sólidas, se calculó de la ecuación 4.6 [23]. También se le conoce como componente difusional que se da como:

$$W_s = \gamma(\cos\theta - 1) \text{ Ecuación 4.6}$$

El ángulo de contacto indica la mojabilidad de una superficie y por lo tanto su hidrofiliidad o hidrofobicidad. Los resultados indicaron a mayor concentración de PLG y HAP en la composición del recubrimiento se obtuvieron mayores ángulos de contacto, lo anterior se explica porque al adicionar estos compuesto en el PLA se producen variaciones químicas y topográficas que influyen en la mojabilidad, reflejado en la medición del ángulo de contacto, siendo más notable la variación del ángulo en los recubrimientos con mayor cantidad de HAP, en comparación con los de la mezcla PLA-PLG.

recubrimiento	PLA % (p/p)	PLG % (p/p)	HAP % (p/p)	Wc (dinas/cm)	Wa (dinas/cm)	Ws (dinas/cm)
1	100	0	0	22,52	9,50	-13,02
2	100	0	0	29,94	11,86	-18,08
3	100	0	5	71,99	18,00	-53,99
4	100	0	10	67,59	17,93	-49,66
5	100	0	10	76,30	17,93	-58,36
6	70	30	0	44,49	15,37	-29,12
7	70	30	0	51,60	16,55	-35,04
8	70	30	5	69,80	17,98	-51,82
9	70	30	5	65,37	17,85	-47,52
10	30	70	0	39,69	14,37	-25,31
11	30	70	0	37,26	13,81	-23,45
12	30	70	5	76,30	17,93	-58,36
13	30	70	5	80,51	17,75	-62,77
14	30	70	10	88,64	17,03	-71,61

Tabla 4.2 Trabajos de cohesión, adhesión y difusión para las combinaciones PLA-PLG y HAP

La porosidad del recubrimiento, pudo influir directamente sobre el ángulo de contacto, ya que un aumento en el número de poros del recubrimiento se refleja en un aumento de la energía superficial de la misma [24]. Existen varios estudios donde se especifica la preferencia de utilizar superficies con una elevada energía superficial para implantes endo-óseos. Esta característica mejora la mojabilidad y mejora la interacción entre el implante y el medio biológico, desde un punto de

vista fisicoquímico [25], debido a que aumenta la tendencia de proliferación celular y por lo tanto, su biocompatibilidad. El análisis de las componentes de trabajo calculadas, corroboran la ocurrencia de una mojabilidad parcial ya que el trabajo de adhesión es menor que el trabajo de cohesión, por lo tanto, las fuerzas de atracción internas del fluido, son mayores que las existentes con el recubrimiento. Este análisis se complementa con el análisis estadístico (**ANEXO G**).

### 4.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO (EIS).

En la interacción superficial de los recubrimientos y el PBS, ocurren cambios que afectan la estructura química del material equivalentes a los cambios, por efecto de las condiciones del sistema biológico, resultando en una pérdida de las propiedades del mismo [19]. Por esto, la técnica EIS se emplea, para analizar el comportamiento de la interfaz electrolito-recubrimiento, y el efecto sobre este, de la temperatura. Los resultados obtenidos, se ajustaron al circuito equivalente ilustrado en la Figura 4.8 [18] utilizando el software Zview (**Anexo F**), donde se corroboró la existencia de dos constantes de tiempo, que se observan solapadas en los diagramas de Nyquist.

Con la simulación, se obtuvieron los valores de capacitancia interfacial (recubrimiento-PBS).

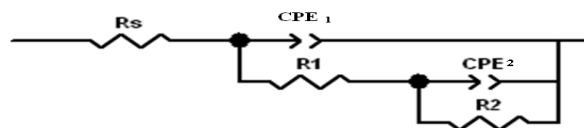


Figura 4.8 Circuito equivalente. Fuente los autores

El circuito muestra inicialmente la resistencia  $R_S$  que ejerce la solución o electrolito PBS, seguida de dos circuitos RC en paralelo, los cuales representan cada una de las constantes de tiempo;  $CPE_1$  está asociado al comportamiento de la doble capa electroquímica cargada, a partir de la interfase recubrimiento/electrolito, y  $R_1$  a la resistencia al transporte de carga a través de la película polimérica.

Por otra parte, el circuito RC interno está asociado con el comportamiento de la doble capa electroquímica cargada con los electrones provenientes del metal-óxido/recubrimiento y la adsorción de fosfatos, a partir de la interfase metal/recubrimiento, debido a que entre el cristal y el recubrimiento polimérico no existe transferencia de masa,  $R_2$  se puede asumir como la resistencia total a la transferencia de carga de adsorción y  $CPE_2$  representa la capacitancia característica de los procesos de carga y de adsorción, que se evidencia a bajas frecuencias de la doble capa electroquímica cargada [18]. Con los ajustes realizados para las pruebas EIS se determinaron los respectivos parámetros para el circuito equivalente para cada recubrimiento, encontrando buenos ajustes, con  $\chi^2$  en el orden de  $10^{-3}$  (**ANEXO F**), lo cual lo hace un ajuste aceptable. Los datos obtenidos de las capacitancias de los recubrimientos, a partir de la simulación en Zview 2, se muestran en la tabla 4.3.

La constante dieléctrica contiene la información del comportamiento del material [31]. El valor de la constante dieléctrica puede verse afectado por muchos factores, como el peso molecular, la forma de la molécula, la dirección de sus enlaces (geometría de la molécula), el tipo de interacciones que presente y la degradación. Los valores de  $\epsilon_r$  son calculados a partir de la ecuación 4.14, donde  $e$  es el espesor del recubrimiento (25 $\mu$ m),  $CPE_1$  la capacitancia del recubrimiento, y  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío, equivalente a ( $8,8542 \cdot 10^{-12}$  F/m), [31]. Los valores de las constantes dieléctricas relativas para cada recubrimiento  $\epsilon_r$ , se muestran en la tabla 4.3, y representan las variaciones en la polaridad. Una mayor capacitancia está relacionada con una mayor constante dieléctrica, y a su vez una mayor polaridad de la superficie, debido a un aumento de carga superficial sobre la misma. La polaridad de la superficie del recubrimiento indica una tendencia a tener una mayor mojabilidad, por tanto ser más afín con el medio circundante, formado en su mayor parte por compuestos polares.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon \cdot CPE_1}{\epsilon_0} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

PLA	HAP	CPE <sub>i</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	ε <sub>r</sub> (relativa)
100	0	15,399	43,4793657
100	5	20,34	57,430372
100	10	19,432	54,866617
70	0	16,942	47,8360552
70	0	16,942	47,8360552
70	5	22,967	64,8477559
70	10	19,883	56,1400239
30	0	14,713	41,5424318
30	5	21,94	61,9480021
30	10	19,861	56,0779065
30	10	19,64	55,4539089

**Tabla 4.3 Capacitancias y constantes dieléctricas.**

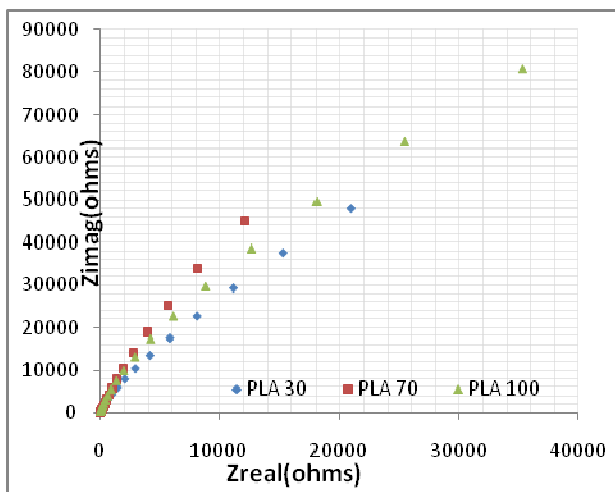


Figura 4.9 Diagrama Nyquist,(0.1-100) Hz para PLA/PLG.

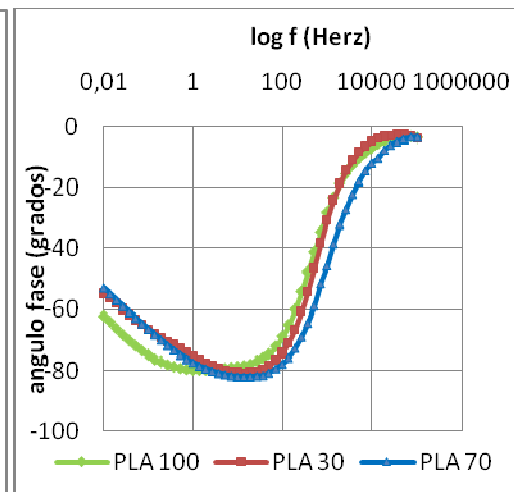


Figura 4.10 Diagrama de bode, para recubrimientos PLA/PLG.

Para la figura 4.9 en el diagrama de Nyquist se evidencia la diferente depresión de los semicírculos para cada recubrimiento. Para el PLA, se evidenció una mayor resistencia en zonas de frecuencias medias, consecuentemente un alejamiento del comportamiento de capacitor ideal por tanto una menor capacitancia. En el diagrama de bode, figura 4.10, para los recubrimientos poliméricos, se evidencia que la composición 70:30 a frecuencias medias donde se representan la interface

recubrimiento- electrolito, fue la más capacitiva; se corrobora que un mayor ángulo de fase entre los tres recubrimientos para la misma frecuencia, está asociado con una menor resistencia a la transferencia de iones en la interfaz [19], por tanto una mayor capacitancia, lo cual lo hace un material más inestable.

Para los recubrimientos 70:30, se obtuvieron mayores capacitancias que las obtenidas para 30:70, en contraste con los datos obtenidos por la QCM, donde se reporto el mayor ángulo para 30:70, esta diferencia puede producirse porque el recubrimiento con más contenido en PLG, es mas rugoso, afectando la medición por un fenómeno de histéresis (**ANEXO H**) [32].

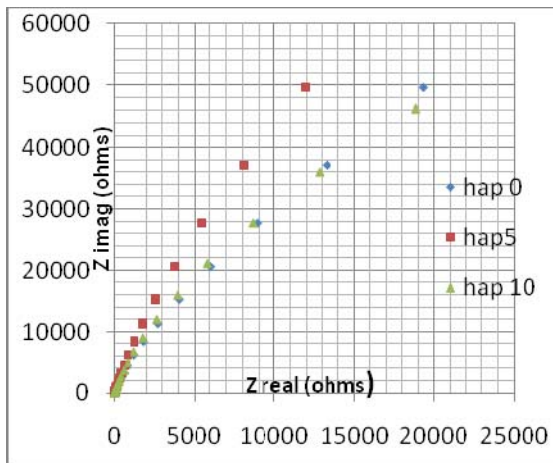


Figura 4.11 Diagrama Nyquits para recubrimientos PLA/PLG 70 30.

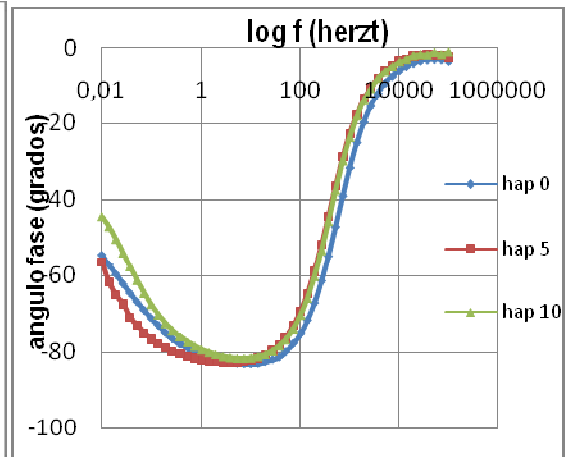


Figura 4.12 Diagrama Bode para recubrimientos PLA/PLG 70-30.

Para el porcentaje de la HAP, no se pudo establecer una tendencia, de cómo esta variable afecta la capacitancia. En la figuras anteriores se observa que para recubrimientos sin HAP, la resistencia es mayor por tanto son menos capacitivos, pero cuando el recubrimiento contiene HAP es difícil determinar si al adicionar mas hidroxiapatita, se comporta mas capacitivo porque las dos funciones se sobreponen, en este orden de ideas, la adición de HAP, modifica notablemente el comportamiento de la interfaz. Este análisis se complementa con el análisis estadístico (**ANEXO G**).

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- A partir de los ángulos de contacto determinados por nanogravimetría, se concluye que la técnica nanogravimétrica es una herramienta confiable para la determinación de ángulos de contacto comparada con la técnica de microscopía óptica, debido a que los resultados obtenidos por las dos mediciones fueron similares (diferencia de  $\pm 1$  grado).
- De los resultados obtenidos de ángulos de contacto se determinó que el factor porcentaje de HAP agregado a la mezcla polimérica, fue estadísticamente el más significativo, donde la combinación PLA30-PLG70 reportó los ángulos más hidrofílicos.
- Con las capacitancias calculadas a partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica, se determinó la constante dieléctrica para cada recubrimiento, que fue mayor para los recubrimientos que contenían HAP, relacionado con un aumento en la polaridad, evidenciando una mayor hidratación del recubrimiento.
- Basado en el análisis comparativo de las técnicas QCM y EIS se determinó que al agregar partículas de HAP en la composición de los recubrimientos, mejora la interacción superficial entre el fluido PBS y los recubrimientos.
- Para acercarse más a las condiciones reales del cuerpo humano, se recomienda utilizar fluidos simulados más complejos como DMEM o HansF:12.
- En estudios posteriores se recomienda realizar la síntesis de PLA-PLG-HAP, simultáneamente para tener una matriz más homogénea.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Segunda conferencia de consenso sobre definiciones en el campo de Biomateriales. Chester (Reino Unido) : s.n., 1991.
- [2]. Conducting polymers in biomedical engineering. GUIMARD, Nathalie K., GOMEZ, Natalia and SCHMIDT, Christine E. 32, 2007, Progress in Polymer Science, págs. 876-921.
- [3]. BUDDY RATNER, ALLAN HOFFMAN, SHOEN J., LEMONS E. Biomaterials Science, an Introduction to Materials in Medicine. Academic Press. California (1996).
- [4]. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. J., KALITA S. y A., BHARDWAJ A. AND BHATT H. 2006, Materials Science and Engineering.
- [5]. Stanford Research Systems, Inc. QCM200 Quartz Crystal Microbalance Operation and Service Manual. 2004
- [6]. Impedance spectroscopy theory experiment and applications wiley 2004.
- [7]. GRIFFITH GL. Polymer Biomaterial Acta Mater 2000; 48:263–77.
- HENCH LL. Bioceramics: From concept to clinic. Journal of the American Ceramic Society 1991; 74(7):1487-1510.
- [8]. LUNT J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Polym Deg Stab 1998; 59: 145–52
- [9] Ficha 24-33,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (hydroxylapatite), International Centre for Diffraction Data 1994. □

- [10]**. D. F. Williams en *The Williams Dictionary of Biomaterials*, Ed: D. F. Williams, Liverpool University Press, Liverpool, (1998), p. 318
- [11]**. Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T: Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W3. *Journal of Biomedical Materials Research* 1990; vol 24:721-734..
- [12]**. GIL MUR FRANCISCO. Liberación de Fármacos a partir de Recubrimientos Biocerámicos sobre Metales. Monografía: Liberación de Fármacos en Matrices Biocerámicas. Real Academia de Farmacia. España 2000.
- [13]**, Zisman, W. A., Ed. *Contact Angles, Wettability and Adhesion*; ACS Advances in Chemistry Series 43; American Chemical Society: Washington, DC, 1964.
- [14]** Determination of Contact Angles and Surface Tensions with the Quartz Crystal Microbalance. Ward, Zuxuan Lin and Michael D. 1996, *Anal. Chem.*, Vol. 68, págs. 1285-1291.
- [15]**B.Z.Pevzner.S.G.Dzhavuktsyan.V.E. Mishel. *Glass Ceramics*.29 (1972) 245
- [16]** a) Lin, Z.; Hill, R. M.; Davis, H. T.; Ward, M. D. *Langmuir* 1994, 10, 4060. (b) Lin, Z.; Stoebe, T.; Hill, R. M.; Davis, H. T.; Ward, M. D. *Langmuir*, in press.
- [17]** Schrader, M. E., Loeb, G. I., Eds. *Modern Approaches to Wettability, Theory and Applications*; Plenum Press: New York, 1992
- [18]** Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 1st ed.; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1960
- [19]** COTTIS, ROBERT; TURGOOSE, STEPHEN; *Electrochemical impedance and noise*. Nace international 1999, pag: 1-48.

**[20]** González Pilar, Parada Diana. Obtención, electrodeposición y caracterización de un polímero bioreabsorbible a partir de ácido L-láctico para aplicaciones biomédicas. Trabajo de pre-grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga 2007.

**[21]** Weast, R. C.; Astle, M. J. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1982.

**[22]** Davies, J. T.; Rideal, E. K. Interfacial Phenomena, 1st ed.; Academic Press: New York, 1961.

**[23]** KOPCEK, J. ULBRICH, K. Biodegradation of biomedical polymers, Progress in polymer science 9:1-58

**[24]**. M.S. Cortizo, D.O. Larsen, H. Bianchetto, J.L. Alessandrini. "Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalt". Polymer Degradation and Stability, 86(2), 275-282 (2004).

**[25]** LUNT J, SHAFER A L. Polylactic acid polymers from corn: applications in the textiles industry. J Ind Text 2000; 29: 191–205

**[26]** ML Williams, RF Lander, JD Ferry. J. Am. Chem. Soc. (1955); 77, 3701-3707.

**[27]** Nakabayashi N, Kojima D, Masuhara E.1982. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrate. J Biomed Mater Res; 16: 265-

**ANEXOS.**

## ANEXO A

### PREPARACIÓN DE SOLUCIONES Y RECUBRIMIENTOS PLG/ PLA MEZCLADOS CON HAP PRELIMINARES

Se preparo una solución de PLA al 10% p/v en un vaso de 100 ml

% P/V	PLA(g)	Volumen (ml) Acetona
<b>10%</b>	<b>8.0750</b>	<b>80</b>

Los recubrimientos se realizaron a las siguientes condiciones:

Experimento	Voltaje	Tiempo	$\Delta$ masa	Calidad Del Recubrimiento
<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>0.0040</b>	<b>homogéneo</b>
<b>2</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>0.0042</b>	<b>homogéneo</b>
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>15</b>	<b>0.0043</b>	<b>heterogéneo</b>
<b>4</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>0.0036</b>	<b>homogéneo</b>
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>0.0039</b>	<b>heterogéneo</b>
<b>6</b>	<b>6</b>	<b>15</b>	<b>0.0035</b>	<b>heterogéneo</b>
<b>7</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>0.0039</b>	<b>heterogéneo</b>
<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>0.0041</b>	<b>heterogéneo</b>
<b>9</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>0.0041</b>	<b>heterogéneo</b>
<b>10</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>0.0041</b>	<b>homogéneo</b>

### SOLUCIONES PREPARADAS

% P/V	W PLA(g)	W PLG(g)	W HAP(g)	Volumen (ml) Cetona
<b>10%</b>	<b>8.0750</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>80</b>
<b>10%</b>	<b>8.0750</b>	<b>0</b>	<b>0.35</b>	<b>80</b>
<b>10%</b>	<b>8.0750</b>	<b>0</b>	<b>0.70</b>	<b>80</b>
<b>10%</b>	<b>4.9003</b>	<b>2.1005</b>	<b>0</b>	<b>70</b>
<b>10%</b>	<b>4.9003</b>	<b>2.1005</b>	<b>0.35</b>	<b>70</b>
<b>10%</b>	<b>4.9003</b>	<b>2.1005</b>	<b>0.70</b>	<b>70</b>
<b>10%</b>	<b>2.1002</b>	<b>4.8999</b>	<b>0</b>	<b>70</b>
<b>10%</b>	<b>2.1002</b>	<b>4.8999</b>	<b>0.35</b>	<b>70</b>
<b>10%</b>	<b>2.1002</b>	<b>4.8999</b>	<b>0.70</b>	<b>70</b>

## ANEXO B

### PROTOCOLO SÍNTESIS HAP

Se prepararon las soluciones acuosas iniciales utilizando Nitrato de Calcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich) y Fosfato amónico ( $\text{H}_2(\text{PO}_4)\text{NH}_4$ ) (Aldrich) en concentraciones 1M y 0.48M respectivamente.

Las soluciones se basificaron independientemente a PH 10, se mezclaron en adición de nitrato de calcio al fosfato de amonio, dejando caer lentamente un reactivo sobre el otro en un balón con permanente agitación a 240 rpm por 3 horas. Luego de reposo, se recupera el precipitado, se lavo con agua destilada y se seco lentamente a  $60^\circ\text{C}$  en un periodo de 5 días y se calcino por 1 hora a  $1050^\circ\text{C}$ .posteriormente se evaluó las fases cristalinas presentes en el producto final por medio de difracción de rayos X.

Vol(ml)	Vol(ml) ( $\text{H}_2(\text{PO}_4)\text{NH}_4$ )	W hidroxiapatita(g)
50	50	2.54



# Laboratorio de Difracción de Rayos-X

INF-166-09

Bucaramanga, Diciembre 12 de 2009

SEÑORES:  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
Atn: Ing. Custodio Vasquez  
UIS/Presente

Cordial saludo,

Por medio de la presente estoy haciendo entrega de los resultados del análisis cualitativo por Difracción de Rayos-X de una (1) muestra entregada el 09 de Diciembre de 2009 identificada como "HIDROXILAPATITA".

Atentamente,

JOSE ANTONIO HENAO MARTÍNEZ  
Director  
Laboratorio de Difracción de Rayos-X  
PQ 0321

*Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Laboratorio de Postgrado 111  
Edificio Camilo Torres, Bucaramanga, PBX 6144000 Ext. 22 26, Teléfono 6147166  
Apartado Aéreo N° 678, Email: rayosx@uis.edu.co NIT 860.201.213-1*

## METODOLOGÍA

### 1. Preparación y Montaje de las muestras

La muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38  $\mu\text{m}$  (400 mesh). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio de *zero background*.

### 2. Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Voltaje		40(kV)
Corriente		30(mA)
Rendijas (Slits)	DS	1.0°
	RS	0.3mm
	SS	1.0°
Muestreo		0.02° (2 $\theta$ )
Rango de Medición		2-70° (2 $\theta$ )
Radiación		CuK $\alpha$ 1
Monocromador		Grafito
Detector		Centelleo
Tipo de barrido		a pasos
Velocidad de Barrido		1 segundo

### 3. Tipo de Análisis

#### Análisis Cualitativo

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

### 4. Información suministrada por el cliente

**Análisis elemental:** No.

**Fases de interés:** Identificación de la fase cristalina de *hidroxilapatita*.

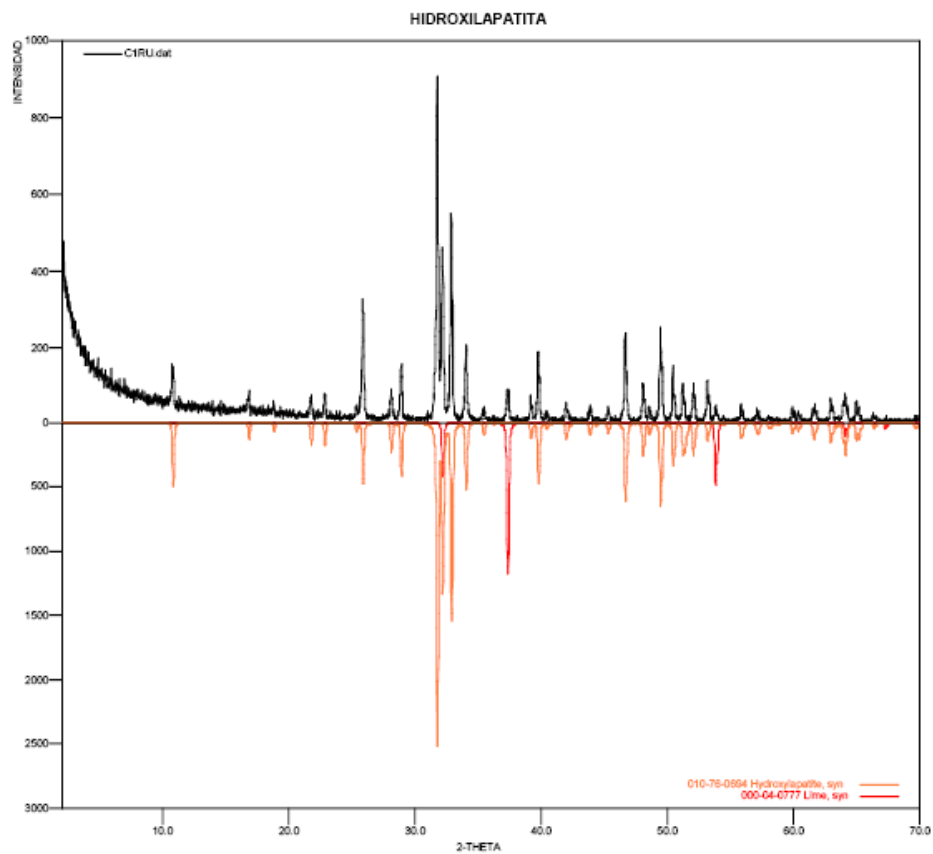
## RESULTADOS

### 1. HIDROXILAPATITA (C1RU)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Ca <sub>5</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	010-76-0694	Hidroxiapatita
	CaO	000-04-0777	Limo

#### Observaciones:

- Se recomienda realizar análisis elemental para corroborar la presencia de las fases reportadas.



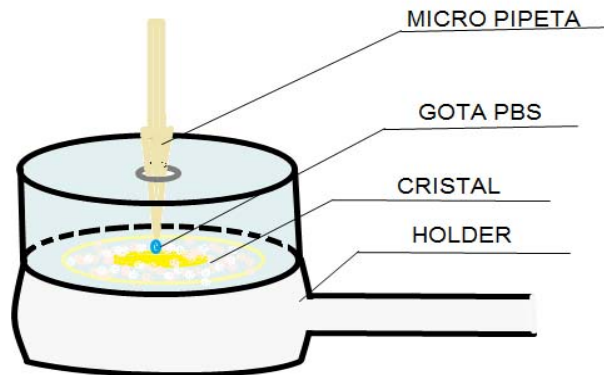
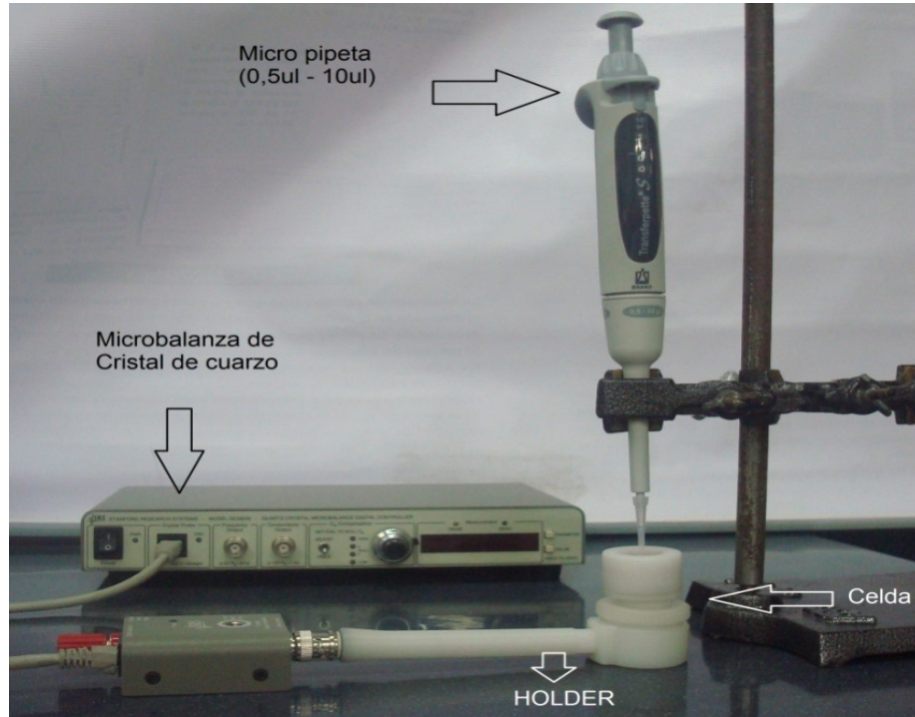
Elaboró:

Qco. José Luis Pinto C.  
Profesional Analista  
PQ. 2009

Revisó:

Qco. MSc. Jesús Andelfo Pinilla A.  
Director Técnico  
PQ. 1585

**ANEXO C.**  
**DISEÑO EXPERIMENTAL**  
**Celda y Montaje pruebas QCM.**



**Diseño experimental para QCM.**

El diseño experimental se basó en el factor de diseño  $2^3$  que corresponde a tres niveles alto y bajo con 2 variables (proporción PLG-PLA-%HAP), con 5 repeticiones al azar.

Nivel bajo (proporcion PLG-PLA: 30:70-%HAP: 5%) → 0

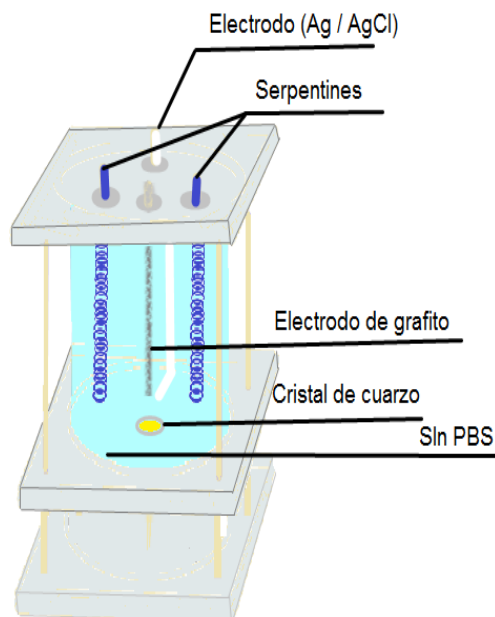
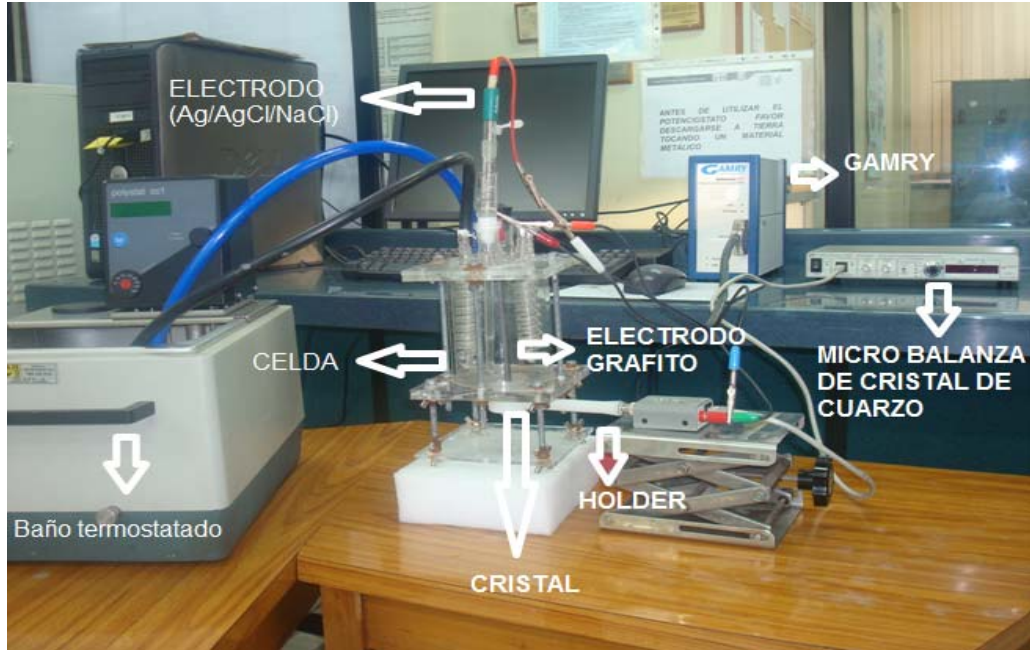
Nivel medio (proporcion PLG-PLA: 30:70-%HAP: 5%) → 1

Nivel alto (proporcion PLG-PLA: 70:30-%HAP: 10% → 2

K	PLA-PLG	%HAP
<b>1</b>	100:0	0
<b>2</b>	100:0	5
<b>3</b>	100:0	10
<b>4</b>	70:30	0
<b>5</b>	70:30	5
<b>6</b>	30:70	0
<b>7</b>	30:70	5
<b>8</b>	30:70	10
<b>9</b>	100:0	10
<b>10</b>	100:0	0
<b>11</b>	100:0	10
<b>12</b>	70:30	0
<b>13</b>	70:30	5
<b>14</b>	30:70	5

Tabla diseño experimental.

## MONTAJE Y CELDA EIS.



## DISEÑO EXPERIMENTAL EIS.

El diseño experimental se realizó basado en un diseño especificado por los autores considerando la cantidad de reactivos existentes, las condiciones del equipo, y la disponibilidad del material, usando tres niveles alto, medio y bajo con 3 variables (temperatura, % PLG-PLA-%HAP), con repeticiones al azar.

Nivel bajo (proporción PLG-PLA: 30:70-%HAP: 5%) → 0

Nivel medio (proporción PLG-PLA: 30:70-%HAP: 5%) → 1

Nivel alto (proporción PLG-PLA: 70:30-%HAP: 10%) → 2

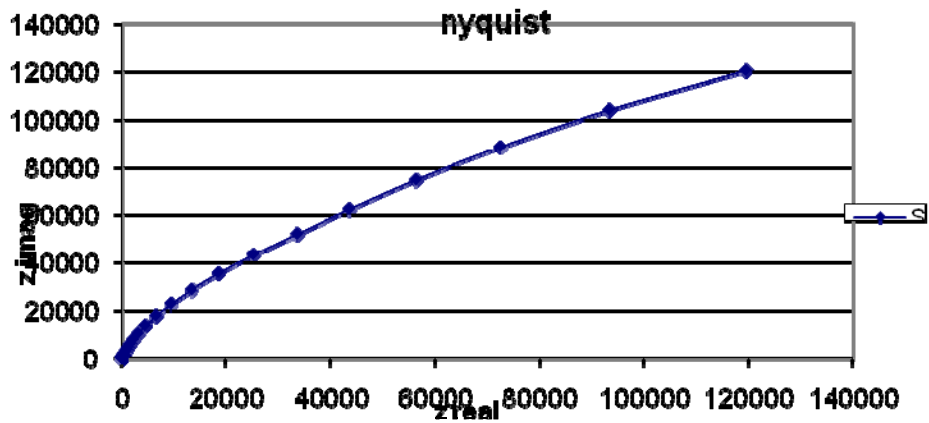
K	PLA	%HAP	Temperatura
1	100	0	36.5
2	100	5	36.5
3	100	10	36.5
4	70	0	36.5
5	70	0	36.5
6	70	5	36.5
7	70	10	36.5
8	30	0	36.5
9	30	5	36.5
10	30	10	36.5
11	30	10	36.5

Tabla diseño experimental.

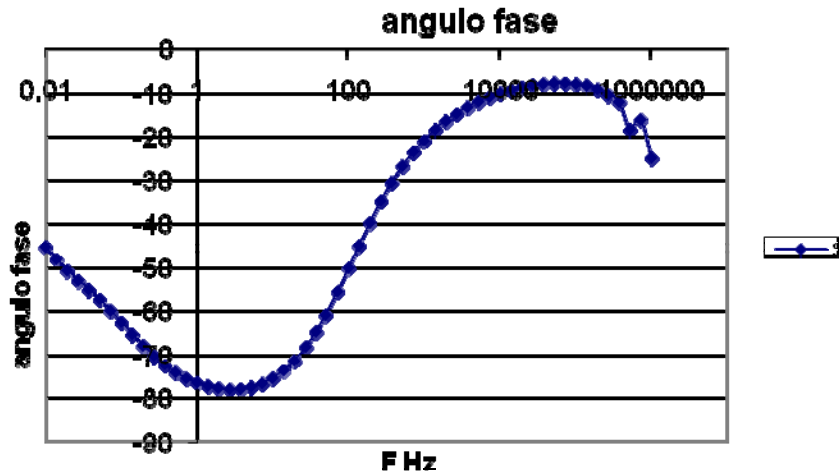
## ANEXO D

### GRAFICAS QCM Y EIS PARA DIFERENTES MEZCLAS DE PLG-PLA Y HAP

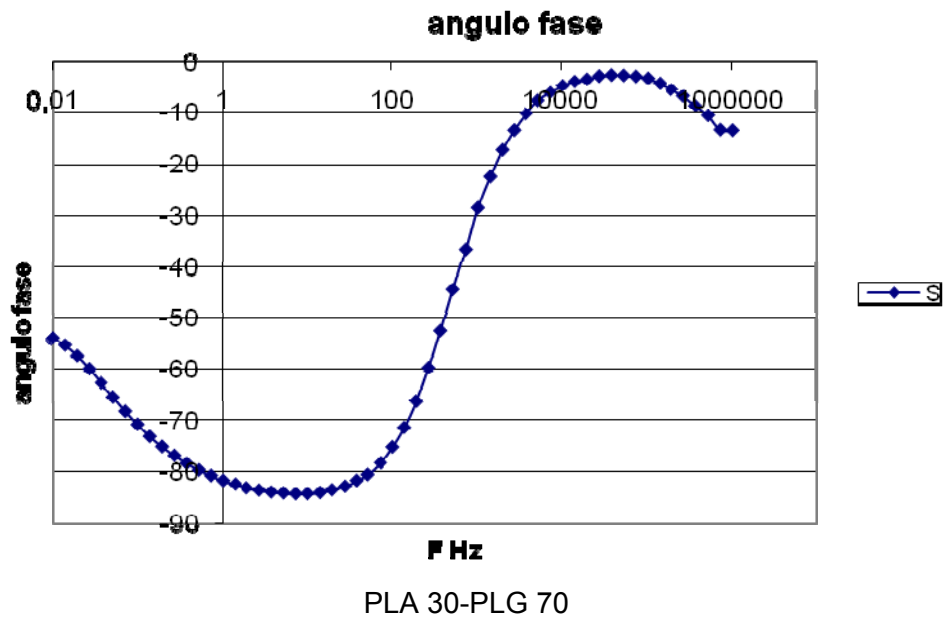
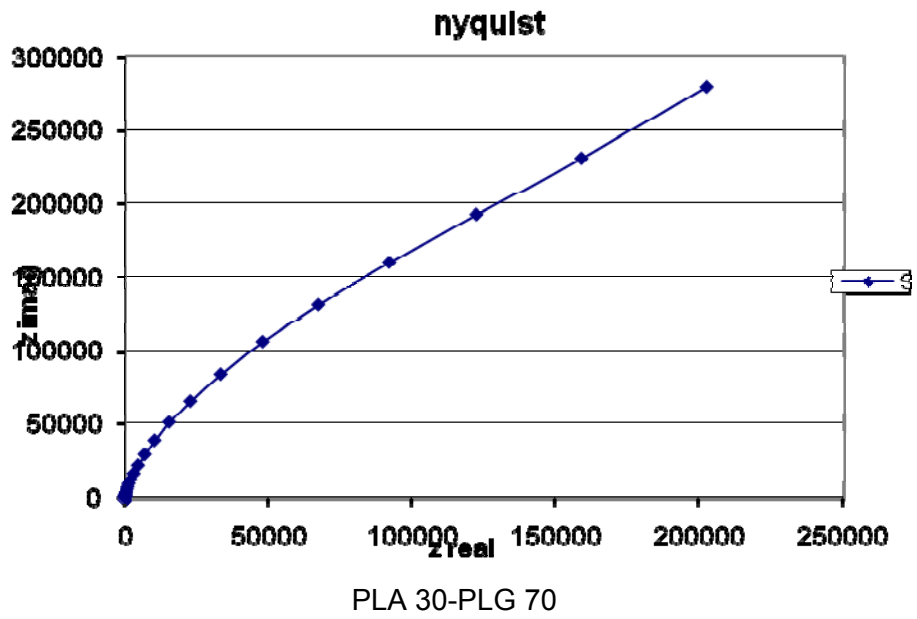
#### GRAFICAS EIS PARA DIFERENTES MEZCLAS DE PLG-PLA Y HAP



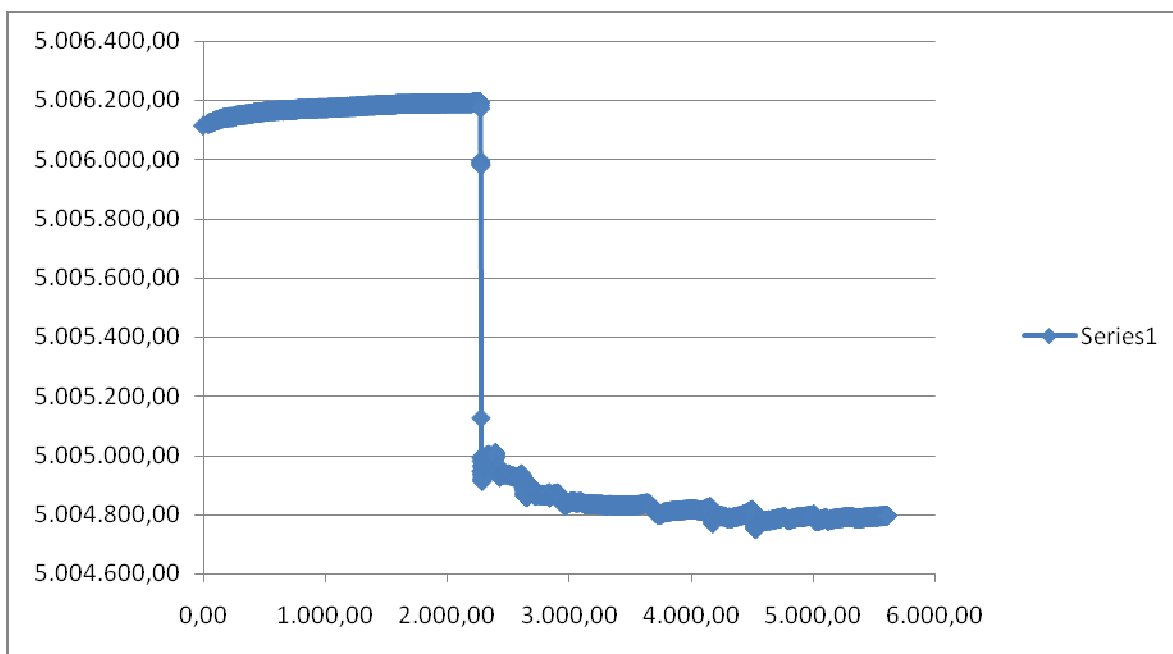
PLA 100 HAP 5



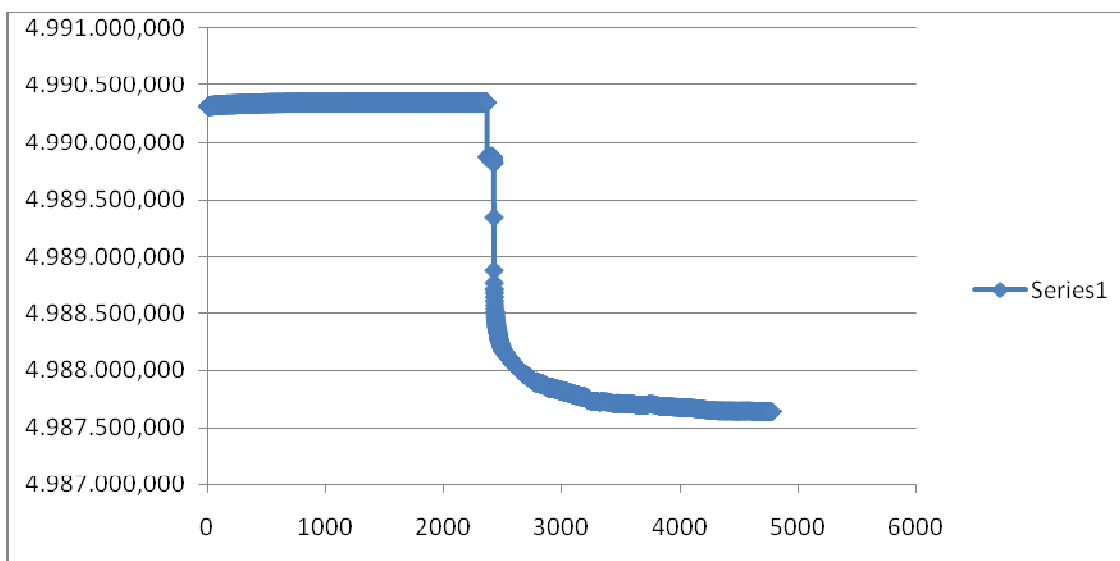
PLA 100 HAP 5



## GRAFICAS QCM PARA DIFERENTES MEZCLAS DE PLG-PLA Y HAP



pla30 HAP5



Pla100 HAP10

## ANEXO E

### TABLAS DE CAPACITANCIAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DETERMINADAS POR EIS

PLA	HAP	T	CPE1( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
100	0	33,5	14,888
100	0	36,5	15,399
100	0	36,5	15,699
100	0	36,5	15,389
100	0	39,5	15,194
70	5	33,5	21,359
70	5	36,5	22,967
70	5	39,5	22,125
30	10	33,5	19,244
30	10	36,5	19,644
30	10	39,5	19,135
30	10	39,5	19,369

## ANEXO F.

### SIMULACIÓN DE CIRCUITOS EQUIVALENTES EN ZWIEW.

PLA	HAP	Chi-Sqr	Sum-Sqr	Rs(+)	CPdl-T(+)
30	0	0,0024201	0,23475	22,18	1,47E-05
30	5	0,0025774	0,24743	22,99	2,18E-05
30	10	0,0010901	0,16356	24,45	1,96E-05
30	10	0,00090901	0,086356	24,12	1,98E-05
70	0	0,0049956	0,47459	19,72	1,69E-05
70	0	0,0049956	0,47459	19,72	1,69E-05
70	5	0,0010496	0,78721	28,71	2,29E-05
100	0	0,0029826	0,27738	17,62	1,52E-05
100	5	0,0055316	0,5255	21,56	2,03E-05
100	10	0,0019503	0,18138	25,9	1,92E-05

PLA	HAP	CPdl-P(X)	Rp(+)	Cmetal-T(+)	Cmetal-P(X)	R1(+)
30	0	0,94996	2,10E+05	2,12E-05	0,88595	6,10E+05
30	5	0,94327	0,0029979	4,32E-06	0,77876	7,14E+05
30	10	0,92734	1,37E+05	2,68E-05	0,77876	2,83E+05
30	10	0,92734	1,37E+05	2,68E-05	0,77876	2,83E+05
70	0	0,22688	1974	5,28E-07	0,7787	8,74E+05
70	0	0,22688	1974	5,28E-07	0,7787	8,74E+05
70	5	0,92335	0,053372	6,4931	7,65E-01	6,45E+05
100	0	0,93337	79296	2,50E-05	0,7876	3,07E+05
100	5	0,88827	91566	3,49E-05	0,78	2,69E+05
100	10	0,92513	1,41E+05	1,35E-05	0,77388	3,89E+05

## ANEXO G

### ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

#### *Análisis estadístico de las pruebas de QCM*

Los resultados para el ángulo de contacto fueron analizados usando un software estadístico. En el diagrama de Pareto se observó que el porcentaje de HAP fue un factor estadísticamente más determinante que las otras variables, lo cual se comprueba en el diagrama de efectos; además, para la composición definida de polímeros PLA-PLG, al variar el porcentaje de partículas de HAP, se determinó que la mezcla polimérica 30PLA-70PLG, fue en la que mayores ángulos de contacto se obtuvieron, al adicionar HAP, de acuerdo con la gráfica 4.10.

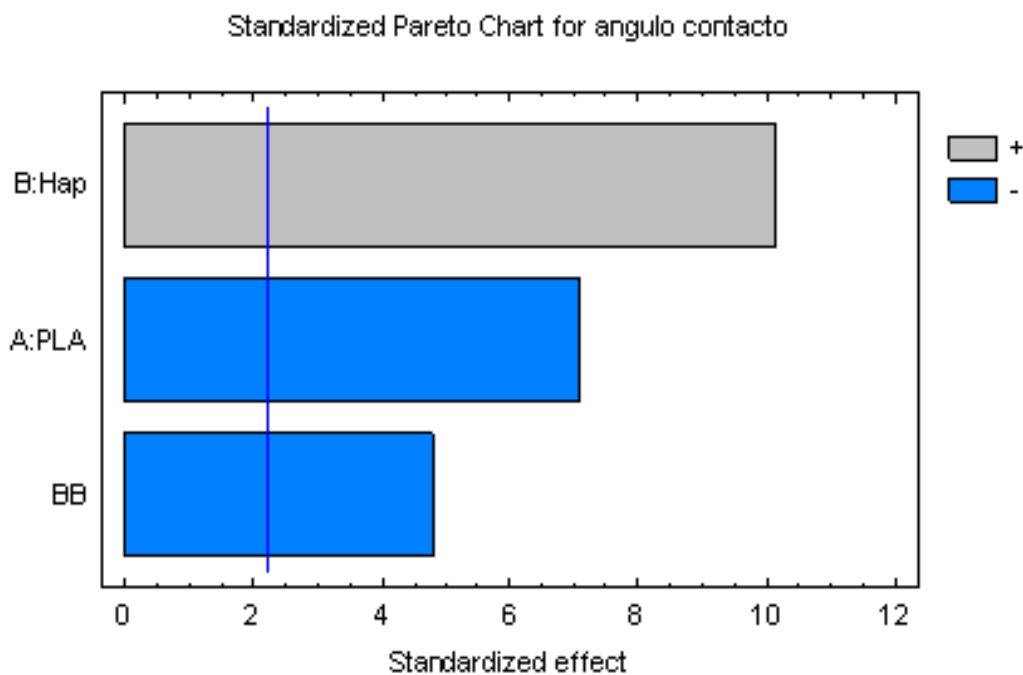
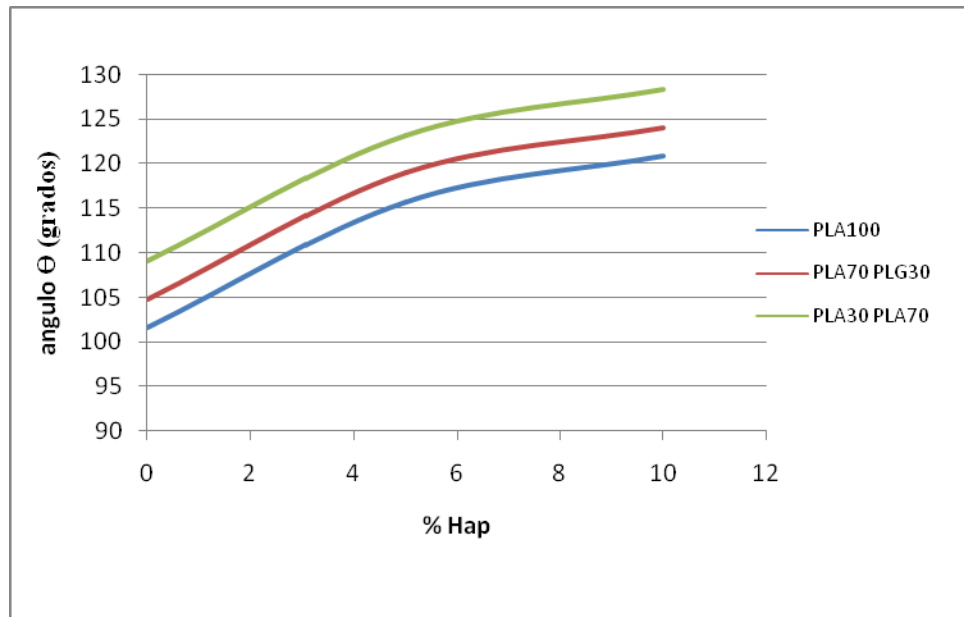
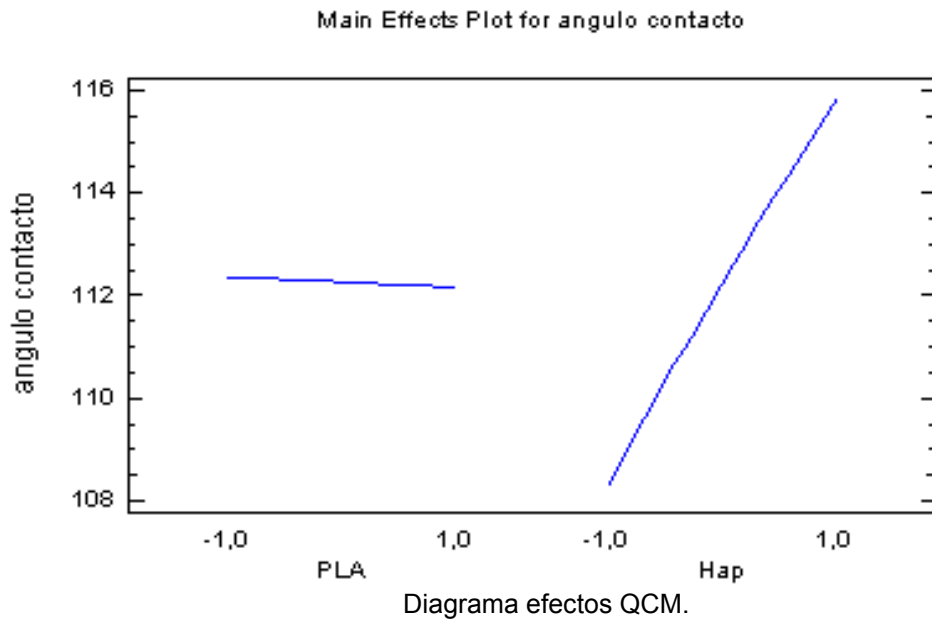


Diagrama de Pareto QCM.



Grafica de la relación del ángulo de contacto con HAP depositada

Mediante el software estadístico se determino una correlación experimental que permite calcular el ángulo de contacto con el porcentaje de partícula de HAP y la relación PLA-PLG, bajo las mismas condiciones experimentales. En la ecuación 4.7 se muestra esta correlación

$$\theta = 112,248 - 0,106219 * PLA + 3,72721 * Hap - 0,180433 * Hap^2$$

### ***Análisis estadístico pruebas EIS.***

En el análisis estadístico se determino que la HAP y el PLA tienen un efecto de interacción doble sobre los recubrimientos, estos efectos dobles se deben a cambios superficiales y químicos que están ocurriendo en la interface. Se observo que el efecto mayor lo hace la HAP.

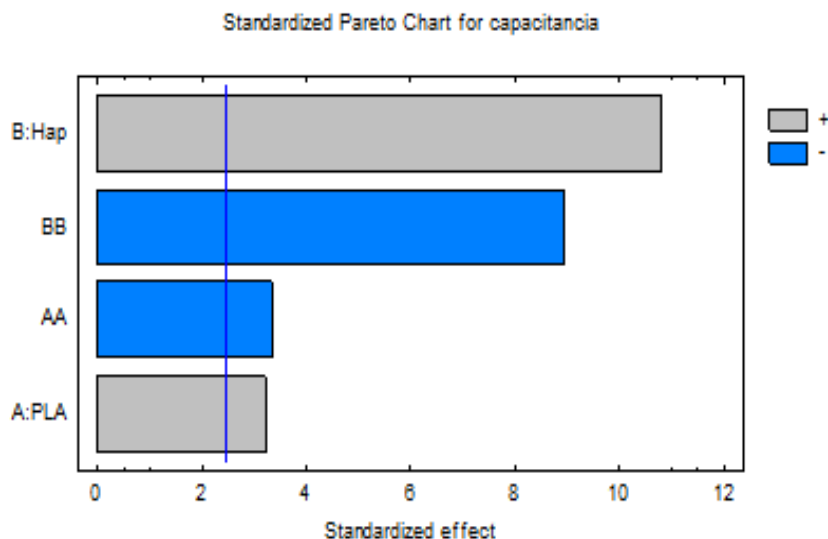


Diagrama del pareto para análisis EIS.

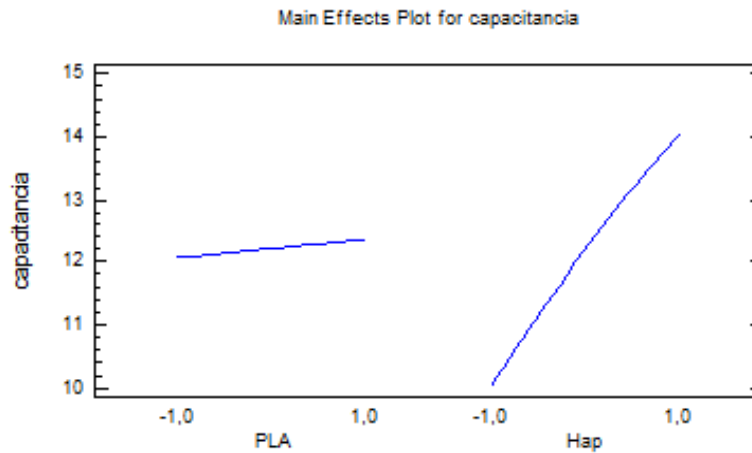
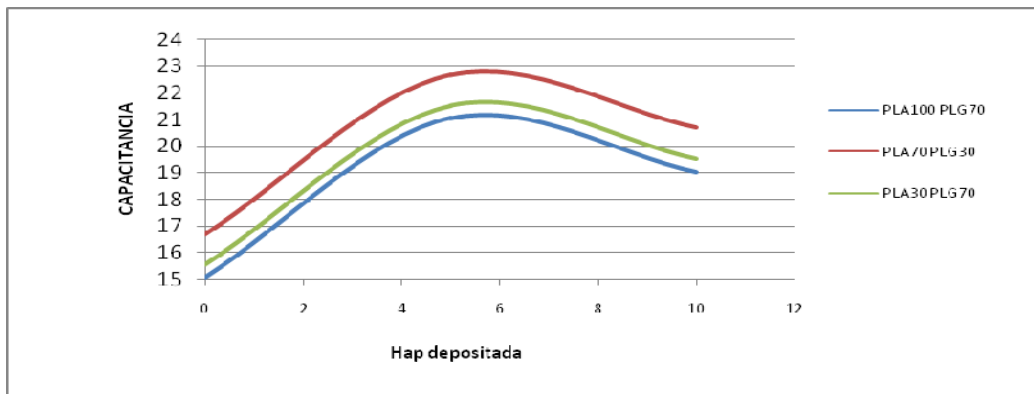


Diagrama de efectos para análisis EIS.



Relación de la capacitancia interfacial con Hap depositada.

Mediante el software estadístico se determinó una correlación experimental que permite calcular la capacitancia interfacial por medio del porcentaje de partícula de HAP y la relación PLA-PLG, bajo las mismas condiciones experimentales ecuación 4.9. Se determinó que la que la mezcla polimérica 70PLA-30PLG, fue en la que mayores capacitancias se obtuvieron (mayor polaridad superficial [27]) al adicionar HAP, de acuerdo con la gráfica de relación de capacitancia Vs Hap depositada.

$$CPE1 = 12,2099 + 0,146714 * PLA + 1,99316 * Hap$$

# Histéresis del ángulo de contacto

## Introducción

El ángulo que exhibe un líquido al mojar una superficie, el ángulo de contacto, es una medida de la mojabilidad de dicha superficie. Sin embargo, más allá de la precisión de los instrumentos que usamos para medir este ángulo, encontramos sobre la mayor parte de las superficies de los sólidos una variedad de ángulos de contacto que ponen incertidumbre en la determinación de la mojabilidad de dichas superficies. Esta aparente falta de reproducibilidad en la medida del ángulo de contacto, manifiesta una complejidad en las superficies que no puede ser explicada en términos de su descripción aparente.

El ángulo de contacto en los distintos estados de un sistema formado por un líquido mojando una superficie varía según se haya alcanzado ese estado. La dependencia del ángulo de contacto observable con los estados previos del sistema es conocida como histéresis del ángulo de contacto<sup>8</sup>.

Se apunta a la heterogeneidad química y rugosidad microscópicas de la superficie como causantes del fenómeno de histéresis del ángulo de contacto observable. Sin embargo, la descripción detallada de las características microscópicas de la superficie y su influencia en la histéresis del ángulo de contacto no están suficiente desarrolladas, y aún hoy son tema de investigación.

En este capítulo describiremos los fenómenos de histéresis desde un punto de vista fenomenológico sin atender directamente a sus causas, y relacionándolo con algunos parámetros característicos de la superficie.

## Ángulos de avance y retroceso

La histéresis del ángulo de contacto manifiesta la dependencia del ángulo de contacto con el modo en el que ese estado ha sido alcanzado. Esta naturaleza de la histéresis del ángulo de contacto se manifiesta claramente cuando la línea de contacto ha avanzado (desde zonas que ahora están mojadas) o retrocedido (desde zonas que ahora están secas) hasta llegar a su posición actual.

Los ángulos de contacto que se encuentran mediante una y otra forma se denominan ángulo de avance  $\phi_A$  y ángulo de retroceso  $\phi_R$  respectivamente.

La histéresis del ángulo de contacto se manifiesta como una cierta resistencia al movimiento de la línea de contacto, es decir, una resistencia a modificar la extensión de la superficie de contacto. Así pues en el avance el ángulo de contacto es mayor de lo esperado, pues la extensión del líquido sobre la superficie es menor de la que correspondería. Al contrario en el retroceso, la inmovilidad de la línea de contacto

permite alcanzar estados más extendidos de lo correspondiente encontrando con ello ángulos menores de lo esperado.

### Ángulo de contacto de equilibrio

Estos múltiples estados que puede alcanzar el sistema, se consideran estados metaestables, que representan mínimos locales en la energía. Mientras que sigue existiendo un mínimo absoluto en la energía que corresponde con el ángulo de contacto que verificaría la ecuación de Young o sus modificaciones (véase Sección 2.1), es decir, aquel ángulo hipotético que encontraríamos en ausencia de histéresis. Este ángulo de contacto, llamado habitualmente ángulo de equilibrio  $\phi_E$  toma un valor intermedio entre los ángulos de avance y retroceso.

$$\phi_R \leq \phi_E \leq \phi_A$$

En ocasiones se ha considerado al ángulo de equilibrio el valor medio de los otros, y aunque en algunos casos especiales, esta relación parece tener su justificación geométrica:

$$2\phi_E = \phi_A + \phi_R$$

Cuando se describen los ángulos de avance y retroceso como fruto de una resistencia al movimiento del ángulo de contacto, una cierta energía es necesaria para vencer esa resistencia, de manera que:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \phi_A + f$$

$$\sigma_{SV} + f = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \phi_R$$

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \phi_E$$

Esta fuerza de fricción  $f$  fue propuesta ya por Adam y Joseph (1925) y rescatada por Good (1952). Considerando la misma para el avance y el retroceso encontramos la siguiente relación:

$$2 \cos \phi_E = \cos \phi_A + \cos \phi_R$$

## Ciclos de histéresis

A menudo los ángulos de avance y retroceso presentan una gran reproducibilidad de manera que el intervalo de ángulos de contacto sustituye al valor único del ángulo de contacto en la descripción de la mojabilidad de la superficie. La diferencia entre estos valores máximo y mínimo del ángulo de contacto sobre una superficie se conoce también con el nombre de histéresis del ángulo de contacto  $\Delta\phi$ . De este modo cuantificamos la envergadura del fenómeno por esta diferencia de ángulos (tamaño del intervalo), cuando los ángulos de avance y retroceso son iguales, decimos de acuerdo a la definición anterior, que la histéresis es cero o que no hay histéresis del ángulo de contacto.

$$\phi_R = \phi_0 - k_R \Delta\phi$$

De acuerdo a la relación:

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R$$

sabemos que las pendientes han de estar relacionadas de la forma:

$$k_A + k_R = 1$$

Mediante un ajuste lineal de los ángulos de avance  $\phi_A$  y retroceso  $\phi_R$  frente a la histéresis  $\Delta\phi$  podemos extrapolar el valor del ángulo de contacto observable en ausencia de histéresis  $\phi_0$ .

Esta dependencia lineal no está justificada teóricamente, ya que la dependencia de la histéresis con la rugosidad no es conocida. Sin embargo esta relación lineal, como veremos más adelante conlleva una relación entre la histéresis y el factor de rugosidad.

## Medida indirecta del factor de rugosidad

Además, este modelo permite encontrar un valor indirecto del coeficiente de rugosidad de la superficie, al comparar el valor de equilibrio que podemos obtener a partir de los ángulos de avance y retroceso con aquél en ausencia de histéresis (presumiblemente en ausencia de rugosidad y que corresponde al valor 1 del factor de Wenzel).

Si tomamos, de acuerdo a Good, como valor de equilibrio el promedio de los cosenos de los ángulos:

$$2 \cos \phi_E = \cos \phi_A + \cos \phi_R$$

el factor de rugosidad vendrá dado por:

$$r_W = \frac{\cos \phi_E}{\cos \phi_0} = \frac{\cos \phi_A + \cos \phi_R}{2 \cos \phi_0}$$

esto nos permite comparar este valor indirecto y efectivo con aquel que podemos obtener a partir de medidas directas de la rugosidad de las superficies.

Nótese que esta relación presupone otra entre el factor de rugosidad y la histéresis del ángulo de contacto:

$$r_W = \frac{\cos(\Delta\phi/2) \cos[\phi_0 + (k_A - 1/2)\Delta\phi]}{\cos\phi_0}$$

## Estudio experimental

Un estudio experimental exhaustivo de sistemas reales nos permite no sólo contrastar los modelos y ecuaciones que describen los fenómenos de mojado, sino que además nos ayuda a comprender las dificultades que encuentra el científico experimental para comprender y modelar los fenómenos de mojado de interés tecnológico.

Estas dificultades tienen lugar, en muchas ocasiones, debido a la verdadera complejidad que presentan los sistemas reales, en los que a la dificultad propia de los fenómenos de

posteriormente ese volumen (retroceso). Para la realización de los ciclos con la balanza de Wilhelmy la lámina cuya mojabilidad pretende ser determinada, se introduce y extrae verticalmente del líquido obteniendo así los ángulos de avance y de retroceso.

## Análisis de la histéresis del ángulo de contacto

La histéresis del ángulo de contacto se presenta como un fenómeno difícil de evitar en el estudio de los sistemas reales. Por ello, el análisis de la histéresis resulta una herramienta imprescindible en la comprensión y el estudio del mojado de estas superficies. Principalmente se apunta a la heterogeneidad química y a la rugosidad características de estas superficies como causantes de esta indeterminación del ángulo de contacto observable.

Para hacer un estudio de la histéresis en función de la heterogeneidad de las superficies, debemos poder variar la proporción entre los materiales componentes que producen dicha heterogeneidad, y así determinar la influencia de cada uno.

Por otro lado para hacer un estudio de la histéresis en función de la rugosidad de las superficies no debemos variar la composición de la superficie (y con ello su mojabilidad intrínseca) sino sólo su morfología. Esto hace a este análisis de especial interés, ya que nos permite determinar la mojabilidad intrínseca de la superficie en el límite en el que hay ausencia de histéresis.

$$\cos \phi_E = r_W \cos \phi_0$$

donde  $\phi_E$  es el ángulo de equilibrio sobre una superficie caracterizada por el factor de rugosidad  $r_W$  y el ángulo de contacto en ausencia de rugosidad  $\phi_0$ . Como veremos, al igual que el ángulo de contacto  $\phi_E$ , la histéresis se ve influenciada por la rugosidad, siendo, habitualmente mayor cuanto mayor sea ésta.

## Modelo de Possart y Kamusewitz para la histéresis

Experimentalmente se observa, que a medida que hacemos más rugosa la superficie de un determinado material, mayor es la histéresis que presenta el ángulo de contacto sobre ella. Idealmente en ausencia de rugosidad no deberíamos encontrar histéresis, y el ángulo de contacto, sería una medida adecuada de la mojabilidad de dicha superficie.

Sin embargo, esta posibilidad no es accesible experimentalmente. Para evitar esta imposibilidad y obtener el ángulo de contacto en ausencia de histéresis, Possart y Kamusewitz proponen el siguiente modelo:

Si representamos los ángulos de avance y retroceso frente a la histéresis (su diferencia) podemos observar que la tendencia de estos ángulos parece seguir la forma de una recta. Así pues podemos plantear la siguiente dependencia:

$$\phi_A = \phi_0 + k_A \Delta\phi$$