

[dx.doi.org/10.17488/RMIB.38.1.4](https://doi.org/10.17488/RMIB.38.1.4)

Comportamiento morfológico y electroquímico de un recubrimiento Dip Coating policaprolactona-quitosano-colágeno sobre Ti6Al4V

Morphological and electrochemical behavior of polycaprolactone-chitosan-collagen film fabricated by Dip Coating on Ti6Al4V

García Rueda, F. C.¹, Peña Ballesteros, D. Y.², Estupiñán Durán, H. A.³

^{1,2}Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, Piedecuesta, Colombia. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

³Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

RESUMEN

En este trabajo se presenta, la caracterización mediante las técnicas de Infrarrojo, Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía Electrónica de Barrido y ángulo de contacto de los recubrimientos poliméricos de la mezcla binaria de policaprolactona-quitosano y su modificación tras la adición de colágeno que fueron depositados mediante la técnica de Dip Coating sobre la aleación de Ti6Al4V; además, se evaluó mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica la aleación Ti6Al4V recubierta por las mezclas de polímeros a cero días de inmersión en Fluido Corporal Simulado y la capacidad de adsorción de calcio a 21 días de inmersión. De esta manera, se encontraron efectos representativos sobre el papel del colágeno para el aumento de la rugosidad superficial, mayores valores en la resistencia a la polarización del Ti6Al4V, mejor comportamiento en los parámetros de energía libre, adsorción atómica de calcio y la consolidación de una nueva interfase asociada a la monocapa de calcio simulada mediante circuitos equivalentes y observada por Microscopía Electrónica de Barrido.

PALABRAS CLAVE: Ti6Al4V, policaprolactona, quitosano, colágeno, adsorción de calcio.

ABSTRACT

This paper presents the characterization by the infrared technique, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and contact angle of the polymer coatings of the binary mixture of polycaprolactone-chitosan and its modification after addition of collagen were deposited by the technique of Dip Coating on Ti6Al4V alloy; also by the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy were evaluated the Ti6Al4V alloy coated by polymer blends zero days immersion in Simulate Bode Fluid and of adsorptivity calcium to 21 days immersion. Thus, representative effects on the role of collagen to increase the surface roughness, higher values in the polarization resistance of Ti6Al4V, better behavior parameters free energy, atomic adsorption of calcium and the consolidation of a found new interface associated with the monolayer calcium simulated by equivalent circuits and observed by Scanning Electron Microscopy.

KEYWORDS: Ti6Al4V, polycaprolactone, chitosan, collagen, calcium adsorption.

Correspondencia

DESTINATARIO: García Rueda, F. C.

INSTITUCIÓN: Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC
del Parque Tecnológico Guatiguará

DIRECCIÓN: Kilómetro 2, vía el Refugio, Guatiguará,
Piedecuesta, Colombia.

CORREO ELECTRÓNICO: rancy_327@hotmail.com

Fecha de recepción:

25 de mayo de 2016

Fecha de aceptación:

11 de octubre de 2016

INTRODUCCIÓN

Para la sustitución de tejidos duros es común la implementación de materiales de tipo metálico, como los aceros inoxidable, las aleaciones cromo-cobalto, el titanio y sus aleaciones como el Ti6Al4V^[1]. De manera general, estos materiales presentan buenas propiedades mecánicas para requerimientos de tipo estructural y temporal que garantizan un buen proceso de regeneración, compatibilidad biológica con los tejidos, baja toxicidad y resistencia a la corrosión en ambientes hostiles como el cuerpo humano, que puede llegar a debilitar el material o desprender productos de corrosión^[2,3].

La aleación Ti6Al4V, ha resultado ser el biomaterial metálico más atractivo para aplicaciones biomédicas, sin embargo, su inercia química lo hace carente de capacidad bioactiva, por esa razón en los últimos años se ha tratado de mejorar las características superficiales, como la topografía, composición química y energía superficial del sustrato, mediante diversas técnicas como el patronamiento, la litografía, la polimerización superficial, la electrodeposición localizada y los recubrimientos superficiales^[1].

Por otra parte, los recubrimientos poliméricos de carácter protector surgen a partir de la expectativa de seguir mejorando las funciones, durabilidad, adecuada adherencia y velocidad de integración de los implantes con el tejido óseo, incluso de ser metabolizado por el organismo en el caso de los polímeros biodegradables^[2,3].

La policaprolactona ha sobresalido en investigaciones del área de los biomateriales y se ha promovido el mejoramiento de sus propiedades al combinarlas con otro tipo de biomateriales; además, el uso de polímeros naturales tales como la albúmina, gelatina, colágeno y quitosano han llamado la atención, pues la mezcla de dos o más polímeros han permitido el desarrollo propiedades sobresalientes que un polímero individual no podría llegar a presentar.

En consecuencia, los estudios referidos a la mezcla binaria de policaprolactona-quitosano indicaron un mejoramiento en la hidrofobicidad de la policaprolactona (P) y las propiedades del quitosano (Q) relativas a la mecánica de compresión, la actividad celular y la rugosidad^[4,5]; además, un mejoramiento en proceso de adsorción y precipitación de calcio en relaciones 50:50 en peso de P:Q^[6], convirtiéndose en una mezcla con un alto potencial para diversas aplicaciones de regeneración de tejidos.

Estudios previos han demostrado que la mezcla de policaprolactona-quitosano en relaciones 50:50 en peso, forma capas homogéneas y poco porosas que siguen la morfología del sustrato, actuando como inhibidores de la corrosión^[6], donde el quitosano aporta resistencia mecánica y rápida degradación^[7], mientras la policaprolactona tiende a formar matriz extracelular, con velocidades de degradación un poco más lentas^[8].

Hasta el momento la importancia de agregar colágeno se ha referido al favorecimiento de propiedades del quitosano como la adhesión celular, las característica de absorción de humedad e hinchamiento^[9]; también, se tiene evidencia del efecto de colágeno a bajos contenidos, alrededor del 6% en peso o menos junto a la distribución aproximadamente equitativa de policaprolactona y quitosano que tienden a regular de manera efectiva las tasas de degradación de conductos con los tres polímeros policaprolactona-quitosano-colágeno^[10].

Entonces, el interés por desarrollar recubrimientos de tipo poliméricos de policaprolactona-quitosano con adiciones de colágeno sobre la aleación Ti6Al4V residió en que hasta el momento se cuentan con reducidos estudios de caracterización en aspectos como la morfología, composición, comportamiento electroquímico y capacidad de adsorción de calcio sobre el Ti6Al4V modificado superficialmente.

Teniendo en cuenta que la aplicación de los tratamientos alcalino-térmico al Ti6Al4V brinda excelentes beneficios en la rugosidad y activación superficial^[11], se realizaron los respectivos tratamientos para posteriormente hacer la deposición de los recubrimientos poliméricos mediante la técnica de Dip Coating, siendo esta última una herramienta de trabajo de gran simplicidad, asequible a la automatización y de práctico uso industrial que proporciona espesores de película controlados por la viscosidad del revestimiento y la velocidad de retirada^[12].

METODOLOGÍA

Reactivos y materiales

Se utilizan los siguientes reactivos: ácido acético glacial al 100% (Marca Merck), hidróxido de sodio (Sigma Aldrich). Los polímeros policaprolactona, quitosano de conchas de camarón grado práctico y colágeno de piel de becerro Bornstein y Traub tipo I (Sigma Aldrich). Y los materiales como Discos de Ti6Al4V.

Preparación superficial del Ti6Al4V

Para el proceso de preparación superficial y limpieza, se implementaron los métodos señalados por la norma ASTM E3-11: primero el desbaste con papel de carburo de silicio número 120, 320, 400, 600, 1000 y 1500 en medio húmedo y posteriormente, el pulido en el paño con alúmina 3 μm durante 180 s a 15.71 rad/s rotando la probeta en sentido contrario al giro del disco para obtener una superficie con apariencia de espejo.

Luego, con base a la norma ASTM E 407-E07 se pulió químicamente en solución (10% HF, 45% HNO₃ y 45% agua desionizada) durante 10 segundos, se mantuvo en el baño ultrasónico con etanol y agua desionizada para finalmente secar con aire caliente.

Tratamiento alcalino y térmico

Las condiciones de aplicación para los tratamientos alcalino y térmico, se implementaron tras la revisión de investigaciones preliminares, en las cuales se esta-

blecieron las condiciones más favorables para la activación superficial referidas a tiempo, temperatura y concentración del medio, para el tratamiento alcalino y la temperatura de tratamiento térmico sobre el Ti6Al4V^[13].

Por consiguiente, el tratamiento alcalino se realizó al Ti6Al4V en una solución al 5 molar de hidróxido de sodio durante 3 días a 353.15 K; seguidamente, los discos metálicos se lavaron con abundante agua destilada y se secaron a 313.15 K durante 20 h.

También, se hizo el tratamiento térmico a 873.15 K durante 1 h para la conformación de la capa de hidrogel de Na₂TiO₃, en donde se implementó una velocidad de calentamiento de 4.636 K/s y el enfriamiento lento en el horno hasta temperatura ambiente.

Preparación de mezclas poliméricas

Se tomó como referencia la mezcla binaria de policaprolactona-quitosano y se prepararon dos soluciones adiciones con variaciones de colágeno.

- Condición I: mezcla de policaprolactona/Quitosano (P/Q) al 50/50 peso/peso (p/p) y el 77% en volumen de ácido acético.

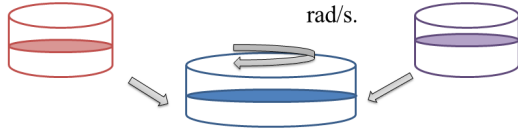
Para la condición II y III que corresponden a las mezclas de policaprolactona/ quitosano/ colágeno (P/Q/C), se parte del 86.66% en volumen del total de la solución correspondiente a la solución de (P/Q) (condición I), más el 13.33% en volumen restante correspondiente a una solución de colágeno que varía su concentración, tal como se evidencia a continuación:

- Condición II: solución de colágeno al 0,2% peso/volumen (p/v) en solución al 50/50 volumen/volumen (v/v) de agua/ácido acético.

- Condición III: solución de colágeno al 0,4% (p/v) en solución al 50/50 (v/v) de agua/ácido acético.

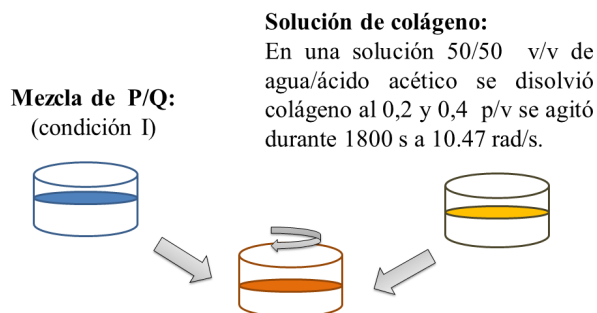
Solución de quitosano (Q):
En una solución ácido acético al 0,5 molar se disolvió quitosano al 1% p/v y se agitó durante 1800 s a 83.78 rad/s y 1800 s a 20.94 rad/s.

Solución de policaprolactona (P):
En una solución de ácido acético al 100 % se disolvió policaprolactona al 0.3% p/v y se agitó durante 7200 s a 136 rad/s.



Se mezcló P/Q en relación de 10/3 v/v lo cual equivale a obtener una solución P/Q 50/50 p/p y 77% v/v de ácido acético. Se agitó durante 3600 segundos a 41.89 rad/s.

FIGURA 1. Esquema para la preparación de la condición I.



Se mezcló la solución P/Q (condición I) y la solución de colágeno en relación de 13/2 v/v durante 3600 segundos a 10.47 rad/s

FIGURA 2. Esquema para la preparación de la condición II y III.

Deposición de recubrimientos poliméricos

Mediante la técnica de Dip Coating se obtuvieron los respectivos recubrimientos para cada condición o tipo de mezcla polimérica; a una velocidad controlada de 1mm/s (ascenso-descenso) y 20 segundos en estado inmerso entre cada una de las 5 capas depositadas sobre el Ti6Al4V previamente tratadas alcalina y térmicamente. Además, durante la deposición de cada capa polimérica, se secó secuencialmente durante 1800 s a 313.15 K y 1800 s al aire para propiciar la eliminación del solvente.

Caracterización de los minerales

Los equipos de Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés) modelo Quanta 650 FEG y *SEM* Carl Zeiss EVO MA10, permitieron realizar el estudio morfológico del Ti6Al4V tratado alcalina y térmicamente, además de sus respectivas modificaciones superficiales tras la deposición de los diferentes recubrimientos poliméricos de las condiciones I, II y III. Las imágenes *SEM* se obtuvieron de manera inmediata a la fabricación de los recubrimientos y posteriormente a 21 días de inmersión en Fluido Corporal Simulado (*SBF*, por sus siglas en inglés) (8.035 g de NaCl, 0.355 g de NaHCO_3 , 0.225 g de KCl, 0.231 g de $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.311 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39 mL de 1M-HCl, 0.292 g de CaCl_2 , 0.072 g de Na_2SO_4 , 5.118 g de Tris, 0-5 mL de 1 M HCl) [14]. Las condiciones implementadas por los equipos *SEM* corresponden a magnificaciones de 5000X, presión de 70 Pa, 10.000 V, señal de electrones secundarios con un detector EDAX Apolo X (resolución 1.26 eV Mn K α) para el análisis complementario de composición química elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (*EDS*, por sus siglas en inglés).

En la determinación de la topografía y los principales parámetros de rugosidad superficial se utilizó el equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*, por sus siglas en inglés) modelo Nx10 de Park Systems y el software de control ProScan 19 y el Software para el tratamiento de imagen XEI versión 1.8.2.

El espectrómetro 8400 Shimadzu se implementó para obtener los respectivos perfiles espectrales en un intervalo de 4000 cm^{-1} y 250 cm^{-1} , para lo cual se retiraron y obtuvieron los polvos de los diferentes recubrimientos poliméricos.

El equipo de ángulo de contacto marca Dataphysics modelo OCA15 y el software SCA20 se utilizaron para determinar la tendencia a la mojabilidad como parámetro importante en los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida; bajo operación

automática se dejó caer una gota de volumen correspondiente a 0.001 m^3 de solución SBF a una temperatura de 3310.15 K , una velocidad de $0.005 \text{ m}^3/\text{s}$ sobre una superficie de 0.0003 m^2 , lo suficiente para permitir la expansión de la gota; se promediaron los valores de los ángulos de contacto derecho e izquierdo.

Para la caracterización electroquímica a cero días de inmersión en SBF y a 21 días de exposición en soluciones SBF se estudió los fenómenos de adsorción de calcio a diferentes concentraciones e implementó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) que permite obtener información de los recubrimientos poliméricos y del Ti6Al4V mediante la generación de circuitos equivalentes en los programa Zview y Zplot, que reflejan las variaciones de impedancia en función de las estructuras físicas y a los procesos químicos que ocurren.

Para la caracterización electroquímica, se utilizó un montaje que consta de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600 controlado por un ordenador, una incubadora GAMRY y la celda corrosión plana de vidrio con tres electrodos: electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de grafito, termómetro y los electrodos de trabajo, que en este caso fueron los diferentes discos de Ti6Al4V después del tratamiento alcalino-térmico y con los recubrimientos poliméricos.

Las condiciones de trabajo bajo las cuales se operó el sistema corresponden a un potencial sinusoidal de 0.005 V , tiempo de estabilización de la celda 1800 s , rango de frecuencias $100000 - 0.01 \text{ Hz}$, densidad de datos 10 puntos por década, temperatura de la solución SBF 310.15 K , área expuesta de $7.85\text{E-}7 \text{ m}^2$.

Como ensayo complementario para la cuantificación del calcio adsorbido por los diferentes recubrimientos poliméricos, se utilizó el equipo de Adsorción Atómica Agilent Technologies 200 Serie AA, el cual dispuso de un

límite de detección de $1.25\text{E-}3 \text{ mol}/\text{m}^3$ de calcio por el método de llama. Las soluciones SBF utilizadas se preparan de manera similar al procedimiento mencionado por Kokubo y Takadama variando la cantidad de CaCl_2 [14].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización morfológica y semicuantitativa del Ti6Al4V con tratamiento alcalino-térmico

En la Figura 3 se observa la imagen SEM del Ti6Al4V posterior a la inmersión en solución de NaOH al 5 molar durante 3 días a 353.15 K y tratados térmicamente a 873.15 K .

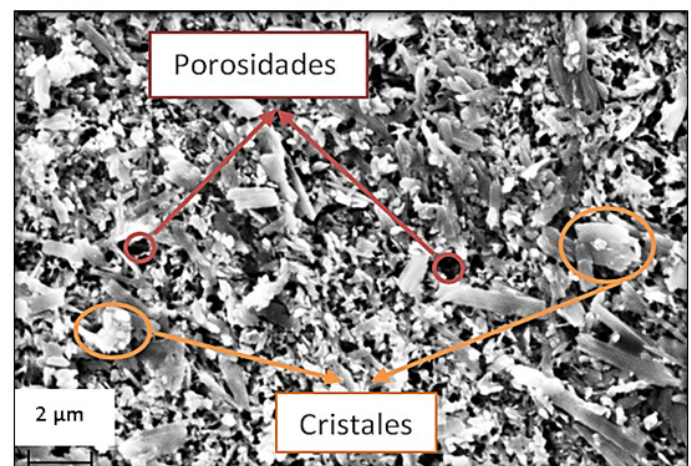


FIGURA 3. Imagen SEM de la superficie del Ti6Al4V después del tratamiento alcalino-térmico a 5000x.

La Figura 3 muestra una estructura de red porosa formada sobre la superficie del Ti6Al4V, la cual incrementa de manera significativa el área superficial, las fuerzas de adhesión entre el Ti6Al4V con los recubrimientos poliméricos y los posibles sitios óptimos para el anclaje de los fosfatos de calcio durante pruebas de inmersión en SBF^[15].

TABLA 1. Composición elemental del Ti6Al4V después de tratamiento alcalino y térmico.

Elemento	Wt%	At%
C	01.10	02.42
O	33.07	54.72
Na	10.14	11.67
Al	00.42	00.41
Ca	02.41	01.59
Ti	51.85	28.65
V	01.01	00.53
Matrix	Correction	ZAF

De acuerdo con los resultados de EDS de la Tabla 1, se identifica de manera semicuantitativa la presencia de elementos como el titanio, oxígeno y sodio en mayor cantidad sobre la superficie del Ti6Al4V, lo cual es un indicativo de la posible formación del hidrogel de titanato de sodio y sodio residual reportado por otros autores^[13].

Caracterización composicional de los recubrimientos poliméricos

En la Figura 4 se muestra el espectro IR del recubrimiento polimérico de policaprolactona-quitosano (condición I) y los espectros de los recubrimientos con adiciones de colágeno (condición II y III) obtenidos a partir de la deposición por *Dip Coating*. En la Tabla 2, se resumen las comparaciones de los estiramientos registrados para los diferentes recubrimientos poliméricos de colágeno y Estiramientos $-CH_2$ simétrico de la policaprolactona y el estiramiento CH-R del quitosano a 2854 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} para cada uno de los recubrimientos contenidos en la Figura 4^[16, 17, 18, 19].

Para el caso de los recubrimientos con adiciones de colágeno (condiciones II y III) se identifican varios solapes, como por ejemplo a 1652 cm^{-1} para la Amida I y a 1552 cm^{-1} para la Amida II entre los enlaces del quitosano y el colágeno, como también a 1240 cm^{-1} y 1238 cm^{-1} los solapes entre los enlaces de la policaprolactona estiramiento COC asimétrico y del colágeno la Amida III estiramiento N-H y CH_2 de la glicina^[20].

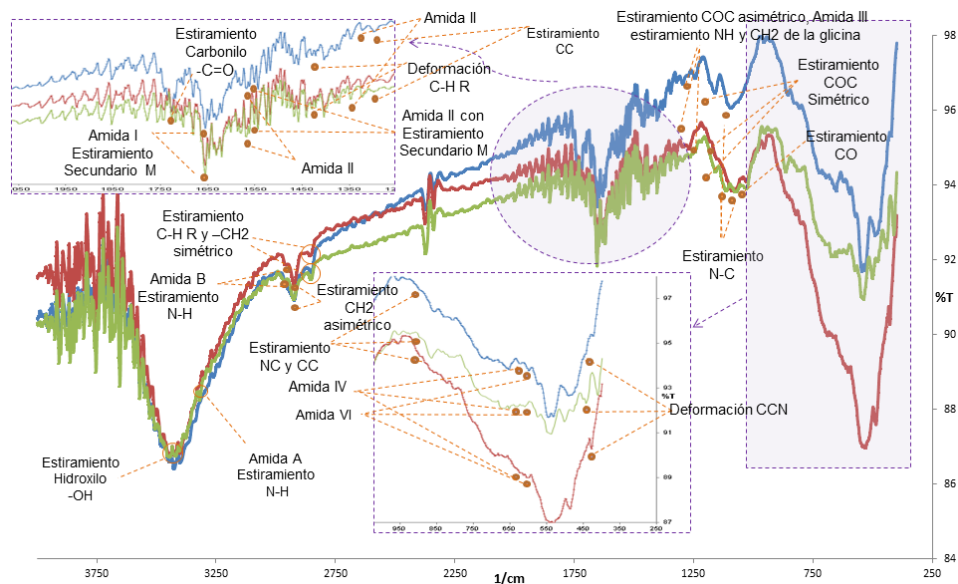


FIGURA 4. Espectro IR de los recubrimientos poliméricos. - Recubrimiento Policaprolactona-Quitosano (condición I) - Recubrimiento Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición II) - Recubrimiento Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición III).

TABLA 2. Comparación de los grupos funcionales de los reactivos con los diferentes recubrimientos polimérico de policaprolactona-quitosano y colágeno.

Grupo funcional		Estiramiento C-H R	Amida I estiramiento secundario M	Amida II	Amida II, estiramiento secundario M	Deformación C-H R	Amida III	Estiramiento NC	Estiramiento NC y CC	Amida IV	Amida VI	Deformación CCN
Señal cm^{-1}	Quitosano referenciado [16] [17]	2878	1661 y 1655	1567	1550	1420	1320	1096	881	627	600	436
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano (condición I)	2854	1666	1566	1550	1421	1321	1095	898	621	595	443
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición II)	2856	1652	1566	1552	1421	1327	1087	893	625	597	428
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición III)	2851	1652	1566	1552	1421	1319	1072	895	625	603	440
Grupo funcional		Estiramiento $-\text{CH}_2$ asimétrico	Estiramiento $-\text{CH}_2$ Simétrico	Estiramiento En tensión Carbonilo $-\text{C}=\text{O}$	Estiramiento CC			Estiramiento COC asimétrico	Estiramiento COC simétrico	Estiramiento CO		
Señal cm^{-1}	Policaprolactona referenciada [18] [19]	2949	2865	1727	1290			1240	1170	1049		
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano (condición I)	2920	2854	1730	1296			1242	1159	1097		
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición II)	2922	2856	1720	1294			1240	1175	1024		
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición III)	2920	2851	1720	1290			1238	1162	1024		
Grupo funcional		Amida A Estiramiento o N-H	Amida B Estiramiento o N-H	Amida I Estiramiento o en tensión $\text{C}=\text{O}$	Amida II Estiramiento o en tensión NH y CN			Amida III Estiramiento o N-H y CH_2 de la Glicina				
Señal cm^{-1}	Colágeno referenciado [20]	3326	2960	1658	1555			1240				
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano (condición I)	-	-	-	-			-				
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición II)	3313	2964	1652	1552			1240				
	Recubrimiento polimérico de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición III)	3317	2958	1652	1552			1238				

Caracterización morfológica de los recubrimientos poliméricos

En la Figura 5 a) b) c) se observan las superficies de los recubrimientos poliméricos, en los cuales la estructura de red porosa obtenida mediante tratamiento alcalino y térmico se conserva después de la deposición de las capas poliméricas, lo cual implica una mayor posibilidad de engrosamiento de la red porosa que previamente se obtuvo.

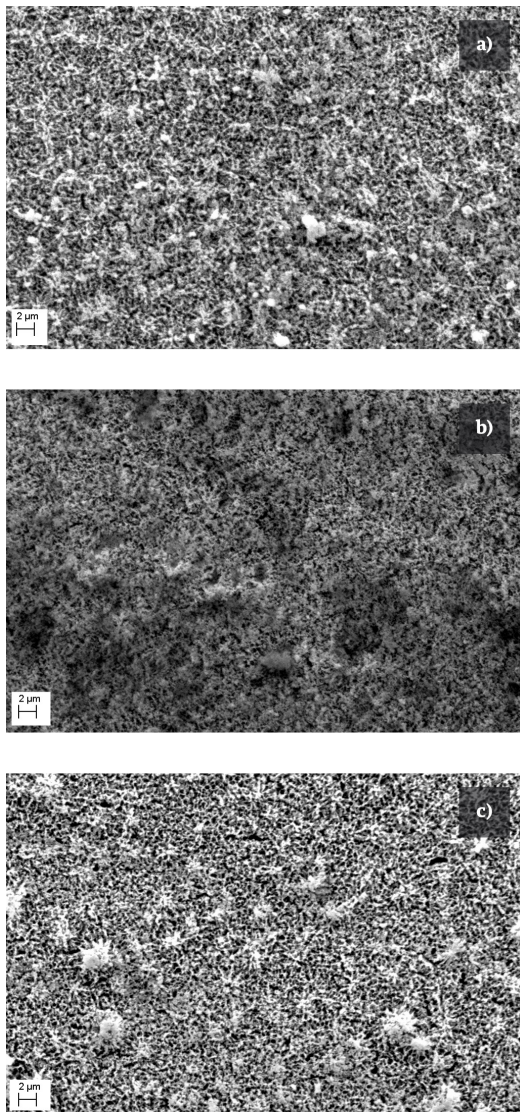


FIGURA 5. Imágenes SEM de los recubrimientos poliméricos: a) policaprolactona-quitosano (condición I), b) policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II), c) policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III).

Por otra parte los contrastes de color claros a oscuros en unas zonas más que en otras de la figura 5 c) sugieren la deposición del colágeno de manera discontinua [21] y se ha relacionado con la presencia elemental de más carbono y oxígeno^[22].

Para analizar de una manera más efectiva las mediciones de rugosidad, los parámetros de respuesta se detallan en la Tabla 3, los cuales guardan relación con las micrografías por AFM de la Figura 6 corresponden a la superficie del Ti6Al4V después del tratamiento alcalino-térmico con los diferentes recubrimientos poliméricos en una zona de 100 μm^2 .

TABLA 3. Valores de rugosidad del Ti6Al4V antes y después del tratamiento alcalino-térmico y los diferentes recubrimientos poliméricos a 100 μm^2 .

Condición	Ra (μm)	Rq (μm)	Rsk	Rku	Rp (μm)	Rv (μm)
Ti6Al4V sin modificación	0.017 4	0.022 6	- 0.564 6	4.039 6	0.118 1	0.099 2
Ti6Al4V con tratamiento alcalino-térmico	0.085 6	0.109 5	0.065 8	3.302 1	0.596 1	0.380 2
Recubrimiento polimérico de policaprolactona-quitosano (condición I)	0.202	0.254 5	0.230 9	3.087 9	0.941	0.882 4
Recubrimiento polimérico de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II)	0.168 5	0.208 8	- 0.115 5	2.897 7	0.703	0.931 5
Recubrimiento polimérico de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III)	0.242 4	0.311 7	- 0.186 2	3.192 9	0.844 4	1.196 1

En el caso del Ti6Al4V asumido como referencia, se observa una superficie de baja rugosidad con valores de rugosidad promedio Ra de $0.0174 \mu\text{m}$, valores negativos de asimetría Rsk de $-0.5646 \mu\text{m}$, máxima profundidad de valles del perfil de rugosidad Rv de $0.0992 \mu\text{m}$, máxima altura de picos del perfil de rugosidad Rp

de $0.1181 \mu\text{m}$ y los valores de Kurtosis Rku alrededor de 4.0396, lo que indica una distribución de picos más pronunciada que la típica distribución gaussiana correspondiente a una superficie sin textura definida en términos de las irregularidades en las amplitudes [23].

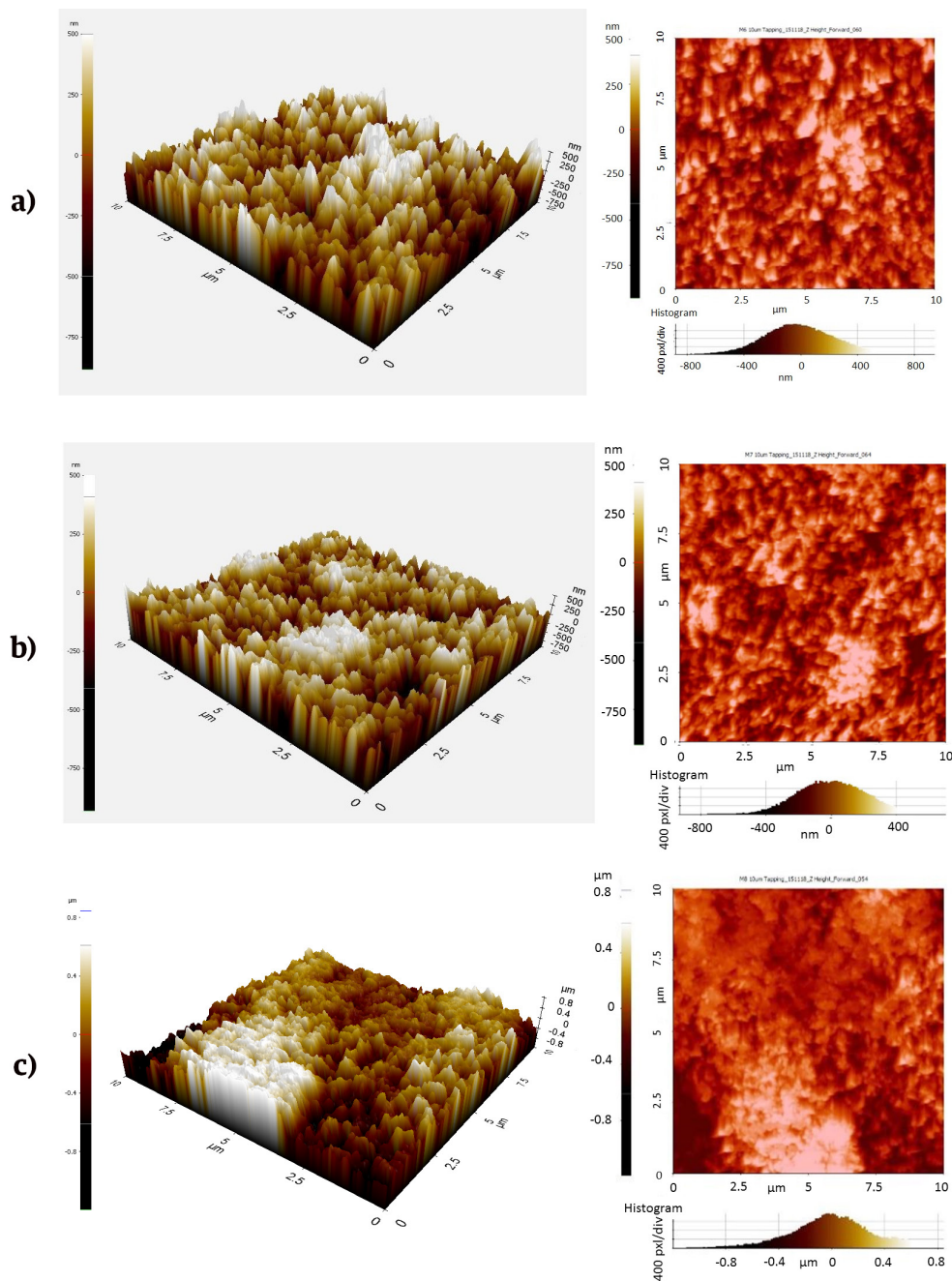


FIGURA 6. Micrografías por AFM 3D y 2D: a) policaprolactona-quitosano (condición I), b) policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II), c) policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III).

Así mismo, se observó que el tratamiento alcalino-térmico proporcionó un aumento de la rugosidad superficial promedio a $0.0856 \mu\text{m}$ y al hacer las deposiciones de los diferentes recubrimientos se encontró que para las mezclas poliméricas se sigue una tendencia creciente en los registros de rugosidad; de esa manera, los valores fueron mayores para los recubrimientos poliméricos con mezcla de los tres polímeros y mayor contenido de colágeno, es decir, el recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III), en el cual fue visible el efecto reportado en otras investigaciones, donde el colágeno en contacto con el quitosano incrementa la rugosidad superficial debido a que el colágeno disminuye el papel filmogénico del quitosano y la miscibilidad de los dos polímeros se ve favorecida por el carácter hidrofílico que los caracteriza^[9].

Los valores de asimetría Rsk son negativos para el caso del Ti6Al4V sin modificación y los recubrimientos de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II y III) lo que indica que existió una mayor distribución de valores hacia la izquierda de la media, caso contrario para los recubrimientos restantes con valores positivos que indicaría mayor distribución hacia la derecha de la media.

Adicional, los valores de Kurtosis Rku se mantienen cercanos a 3 para la mayoría de los recubrimientos, indicando una tendencia gaussiana con numerosas irregularidades que no marcan una tendencia definida a excepción de los altos valores de Kurtosis Rku encontrados para el caso de la superficie del Ti6AL4V, el cual también poseen altos valores de Rsk que pronuncian su carácter no gaussiano. Finalmente los valores de máxima altura de picos Rp aumentan tras el tratamiento alcalino-térmico al Ti6Al4V y se pronuncian con la deposición de los recubrimientos de policaprolactona-quitosano y colágeno hasta $0.941 \mu\text{m}$ y $0.8444 \mu\text{m}$; mientras, las profundidades máximas de valles Rv del perfil de rugosidad corresponden a la mezcla polimérica de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III) con valores de $1.1961 \mu\text{m}$.

Caracterización de la mojabilidad de los recubrimientos poliméricos

En la Tabla 4, se observan los valores promedios de las mediciones de ángulo de contacto para el Ti6Al4V antes y después del tratamiento alcalino-térmico y los diferentes recubrimientos poliméricos de manera posterior a un tiempo de estabilización de 600 runs durante las cuales se registraron ligeras evoluciones del ángulo de contacto en retroceso; parte de estas variaciones de deben a la influencia de diferentes factores como: las superficies absorbentes o porosas lo que guarda relación con la rugosidad de los recubrimientos, la compatibilidad química asociada a las posibles interacciones en el límite líquido y sólido, los cambios en la temperatura del fluido, la transferencia de energía mecánica, entre otras^[24].

TABLA 4. Ángulos de contacto del Ti6Al4V antes y después del tratamiento alcalino- térmico y los diferentes recubrimientos poliméricos.

Condición	Ángulo de Contacto promedio (°)
Ti6Al4V sin modificación	76.1
Ti6Al4V con tratamiento alcalino-térmico	20.35
Recubrimiento de policaprolactona-quitosano (condición I)	21.5
Recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II)	10.1
Recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III)	14.05

Para el Ti6Al4V antes de modificarse por algún tratamiento se obtuvo un ángulo de contacto promedio de 76.1° lo que sugiere un comportamiento entre hidrofóbico e hidrofílico reportado por la literatura^[26], si fuera el caso que los ángulos de contacto superase los 90° se diría que las superficies son hidrofóbicas, es decir, con poca mojabilidad^[25].

Para el Ti6Al4V después de tratamiento químico-alcalino se evidencia un mejoramiento en la mojabilidad de la superficie debido a la estructura porosa que disminuyó el ángulo de contacto hasta 20.35° .

Posteriormente con la deposición de los diferentes recubrimientos poliméricos se obtuvieron valores de mojabilidad de 21.5° para el recubrimiento polimérico binario de policaprolactona-quitosano, lo cual implica un mejoramiento en la tendencia hidrofílica debido a la mayor rugosidad promedio y la disminución del efecto filmogénico del quitosano al mezclarse; mientras que las adiciones de Colágeno en los recubrimientos de las condiciones II y III pronunciaron aún más los ángulos de contacto acercándolos a 10.1° y 17.05° respectivamente, precisamente por la propiedad hidrofílica del reactivo agregado.

Evaluación electroquímica de los recubrimientos poliméricos

Para simular la interacción biológica con el cuerpo se analizan las propiedades electroquímicas del Ti6Al4V y cada uno de los diferentes recubrimientos a cero días de inmersión en SBF mediante la técnica EIS. En las figuras 7 a) y b) referidas al módulo y el ángulo de fase de Bode respectivamente, se dividió el eje horizontal de la frecuencia Hz en tres regiones: $1.00E5-1.00E2$ (altas frecuencias), $1.00E2-1.00E0$ (medias frecuencias), $1.00E0-1.00E-2$ (bajas frecuencias).

Para el caso del Ti6Al4V se registran valores altos de impedancia como se muestra en la Figura 7 a), lo cual se asocia con el sustrato y la formación de una película de óxido pasiva, compacta y delgada de TiO_2 como se ha reportado por otros autores, esta capa tiende a ser estable durante las primeras 24 h de exposición del sustrato en SBF^[27] y por esa razón la respuesta es muy cercana a un único comportamiento capacitivo como lo ilustra la figura 7 b) donde el ángulo de fase se define en un único domo muy cerca de los -90° con un amplio rango de frecuencias e impedancias reales e imaginarias de la Figura 7 c).

Para el Ti6Al4V después de tratamiento alcalino-térmico, se observa en la Figura 7 b) una respuesta muy cercana a un único comportamiento capacitivo en la zona de altas y medias frecuencias, lo cual se relaciona con la capa porosa de Na_2TiO_3 formada sobre la superficie del Ti6Al4V^[13], mientras a bajas frecuencias se evidencia la formación de un domo de menor tamaño referido a la película de óxido formada sobre el Ti6Al4V; lo anterior también se evidencia en la figura 7 a), en la cual se adiciona un cambio de pendiente en la zona de bajas frecuencias respecto al Ti6Al4V sin modificación y en la figura 7 c), dada la definición de dos domos.

Para los recubrimientos poliméricos se observa en la figura 7 c) la presencia de un domo capacitivo o una forma de radio semicircular acompañada de una larga prolongación recta en la región de bajas frecuencias, muy similar al comportamiento reportado por otros autores sobre polímeros de carácter protectores^[32,33]. El semicírculo imperfecto está asociado a un comportamiento no ideal en cada uno de los diferentes recubrimientos poliméricos, lo cual también guarda relación con la Figura 7 c) en donde las inclinaciones de las pendientes de las gráficas del módulo se encuentran desviadas de -1 y se relacionan con las variaciones de rugosidad en las superficies^[34].

Los ángulos de inclinación de la prolongación recta a bajas frecuencias varía entre 50° y 65° aproximadamente, lo cual sugiere la existencia de un proceso de difusión a través de los poros de la interfase definida por cada polímero y el Na_2TiO_3 acoplados [35, 36]; este acople entre el Na_2TiO_3 y cada uno de los diferentes recubrimientos se corrobora con el comportamiento observado en la figura 7 a), en la cual se conservan los mismos cambios de pendientes asociados al Ti6Al4V después de tratamiento alcalino-térmico, sin embargo, ahora con mayores valores de impedancia y con un único domo en la región de altas, medias e incluso parte de las bajas frecuencias en la figura 7 b).

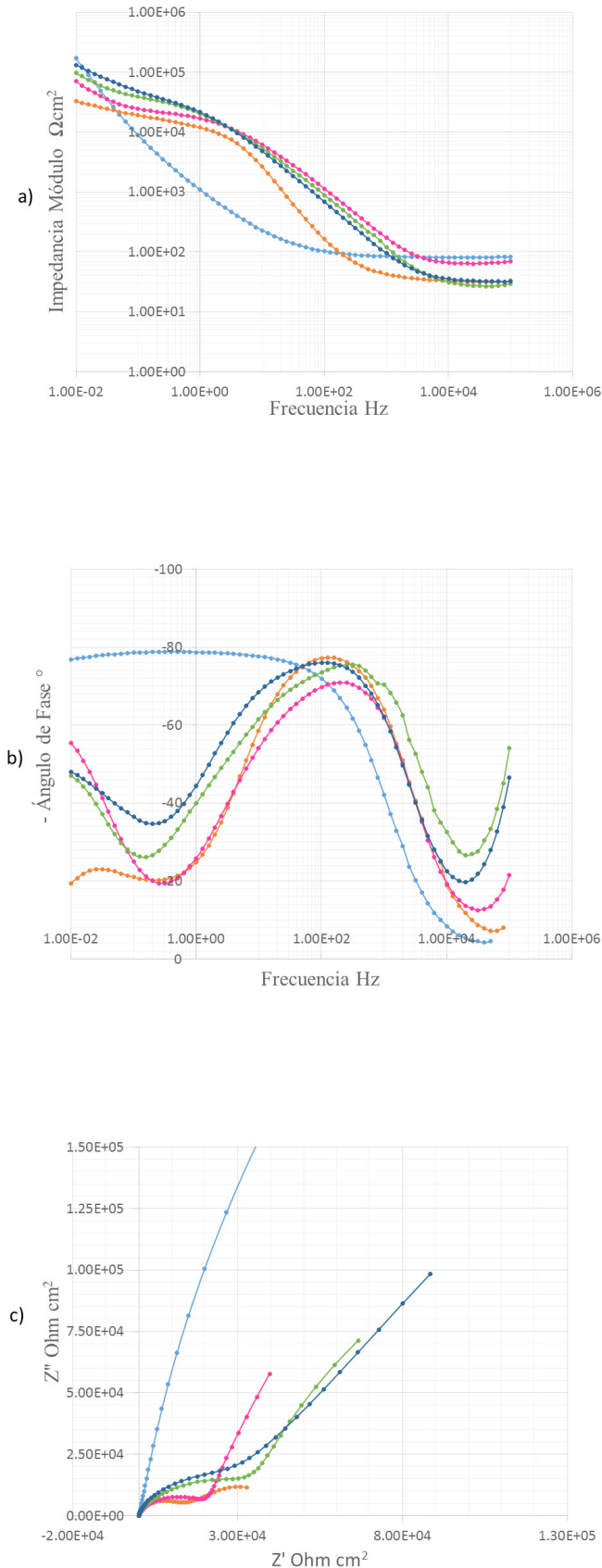


FIGURA 7. Diagrama del Ti6Al4V y los diferentes recubrimientos poliméricos a cero días de inmersión: a) módulo de Bode, b) ángulo de Bode, c) Nyquist (-Ti6Al4V sin modificación, - Ti6Al4V con tratamiento alcalino-térmico, - Recubrimiento de Policaprolactona-Quitosano (condición I), - Recubrimiento de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición II), - Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición III)).

Los elementos de los circuitos equivalentes asociados a la Figura 8 se explican a continuación; R_{sol} : resistencia de la solución, CPE_b : elemento de fase constante asociado al TiO_2 , R_b : resistencia asociado al TiO_2 , CPE_p : elemento de fase constante asociado al recubrimiento (sólo Na_2TiO_3 o polímero- Na_2TiO_3 acoplados), R_p : resistencia asociado al recubrimiento (sólo Na_2TiO_3 o polímero- Na_2TiO_3 acoplados), W_o : Warburg asociado al efecto de los recubrimientos poliméricos hacia el sustrato.

El circuito equivalente mostrado en la Figura 8 a), presenta altos valores de resistencia a la transferencia de carga (Tabla 5), aproximadamente de $1.844E6 \Omega cm^2 \pm 6.628\%$ referida a la capa de TiO_2 formada sobre el Ti6Al4V al entrar en contacto con el SBF y que determina la resistencia a la corrosión del biomaterial^[27]. Lo reportado por otros autores para tiempos prolongados de inmersión del sustrato de Ti6Al4V es el aumento en la densidad de la capa compacta y la formación adicional de una capa porosa^[28,29] de naturaleza química aún no definida pero con indicios de prolongación de TiO_2 hacia ésta^[30]; además, con tiempos de inmersión superiores a 10 días se empieza a fragilizar y ocasiona caídas en los altos valores de impedancia^[27].

TABLA 5. Parámetros de circuitos equivalente para las probetas a cero días de inmersión en SBF.

Condición Parámetros	Ti6Al4V sin modificación	Ti6Al4V con tratamiento alcalino- térmico	Recubrimien to de Policaprolact ona- Quitosano (condición I)	Recubrimien to de Policaprolact ona- Quitosano- Colágeno (condición II)	Recubrimien to de Policaprolact ona- Quitosano- Colágeno (condición III)
Rsol ± %error	83.29± 0.65357	31.37 ± 0.4899	55.03 ± 1.1429	22.4 ± 1.8883	30.69 ± 0.75363
CPEp-T ± %error	-	3.7058E-6 ± 1.2301	3.7161E-6 ± 2.1315	4.4144E-6 ± 2.5637	4.6913E-6 ± 1.3025
CEPp-P ± %error	-	0.91664 ± 0.1804	0.85292 ± 0.34601	0.86436 ± 0.3965	0.8924 ± 0.19799
Rp ± %error	-	11363 ± 2.2766	14662 2.1758±	15834 ± 5.7382	14131 ± 4.5851
CPEb-T ± %error	2.7971-5 ± 0.40467	1.0503E-4 ± 2.426	-	-	-
CEPb-P ± %error	0.90221 ± 0.12171	0.45213 ± 4.0455	-	-	-
Rb ± %error	1.844E6 ± 6.628	90145 ± 15.825	-	-	-
Wo-R ± %error	-	-	20457 ± 5.5957	61965± 9.8536	58531± 6.1277
Wo-T ± %error	-	-	4.119 ± 12.633	11.69 ± 16.536	5.056 ± 11.193
Wo-P ± % error	-	-	0.40648 ± 1.6497	0.36741 ± 4.1793	0.32262 ± 1.3153
Chi- Squared	1.5331E-3	7.7959E-4	1.9913E-3	3.434E-3	5.6621E-4

En la Figura 8 b) se observa la simulación mediante circuitos equivalentes del Ti6Al4V después de tratamiento alcalino-térmico a cero días de inmersión en SBF [31], de esa manera se obtienen los valores de resistencia asociados a la capa porosa de titanato de $11363 \Omega \text{ cm}^2 \pm 2.2766\%$ y valores de resistencia relativos a la capa de óxido de $90145 \Omega \text{ cm}^2 \pm 15.825\%$ (tabla 5); la disminución

en el valor de la resistencia a la transferencia de carga para la capa de óxido puede ser debido a la disolución parcial de la película pasiva tras la participación del TiO_2 en las reacciones de formación del titanato hidratado $\text{TiO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HTiO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ como primera etapa de la formación del Na_2TiO_3 [11].

Tras la simulación mediante circuitos equivalente para los recubrimientos poliméricos a cero días de inmersión en SBF se considera un modelo aproximado y común, ver la Figura 8 c), donde la R_p se relaciona con las reacciones generadas a través del recubrimiento polimérico unido al Na_2TiO_3 poroso que proporcionan un valor de protección a la superficie del Ti6Al4V, mientras, la W establecida como la impedancia de Warburg se asocia al contacto de la solución y el sustrato metálico^[33] como también hace referencia al transporte de masa o la difusión de especies electroactivas a través de los poros o los defectos del recubrimiento hacia el Ti6Al4V^[34].

De manera consecuente se identifica un aumento en los valores de R_p respecto al valor del Na_2TiO_3 debido al reforzamiento que cumple cada polímero al ser depositados sobre la estructura porosa preliminar (Tabla 5); así mismo, se observa un aumento en los valores de R_p al adicionar a la mezcla binaria de policaprolactona y quitosano hasta $15834 \Omega \text{ cm}^2 \pm$

5.7382%; y finalmente la R_b relacionada con la resistencia del Ti6Al4V, manifiesta variaciones asociadas al efecto de los diferentes recubrimientos poliméricos con las adiciones de colágeno que aumentan hasta valores de $61965 \Omega \text{ cm}^2 \pm 9.8536\%$ y $58531 \Omega \text{ cm}^2 \pm 6.1277\%$.

Evaluación de la capacidad de adsorción de calcio para los recubrimientos poliméricos

Para estudiar el efecto de cada uno de los recubrimientos polimérico y además la influencia de las variaciones en la concentración de calcio de las soluciones SBF sobre la capacidad de adsorción de la superficie, se obtuvieron simulaciones de circuitos equivalentes y los datos termodinámicos que se asocian a los procesos de adsorción; cabe recordar que se utilizaron elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores puros, lo cual resulta pertinente ya que proporciona un mayor grado de ajuste del Chi-Squared del orden de 10^{-4} como se observa en la Tabla 6.

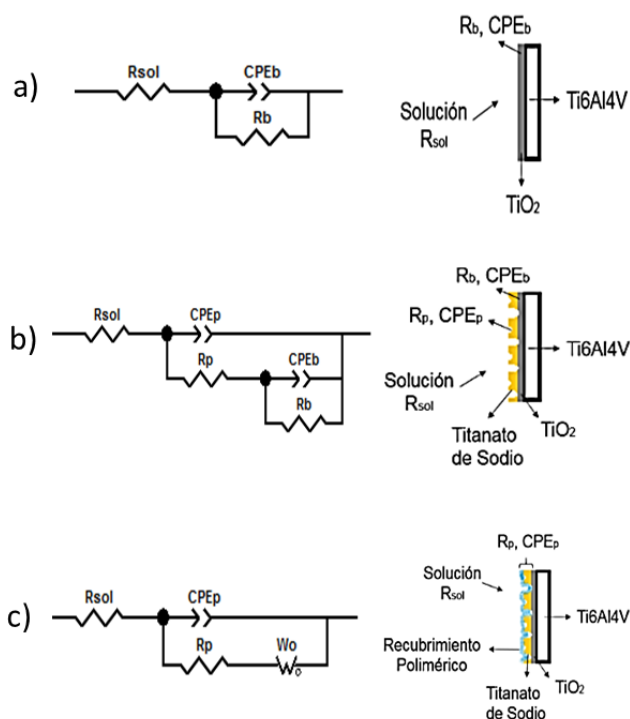


FIGURA 8. Circuitos equivalentes obtenidos para el Ti6Al4V a cero días de inmersión en SBF a) sin modificación superficial b) después de tratamiento alcalino-térmico c) recubierto por los diferentes polímeros.

TABLA 6. Parámetros de circuitos equivalente para las probetas a 21 días de inmersión en soluciones SBF con diferentes concentraciones de calcio.

Condición	Parámetros											
	Concentración de calcio en SBF	$R_{sol} \pm \%$ error	CPE_p-T CPE_m-T $\pm \%$ error	CEP_p-P CEP_m-P $\pm \%$ error	R_p R_m $\pm \%$ error	CPE_b-T CPE_m-T CPE_p-T $\pm \%$ error	CEP_b-P CEP_m-P CEP_p-P $\pm \%$ error	R_b R_p $\pm \%$ error	W_o-R W_s-R CPE_b-T $\pm \%$ error	W_o-T W_s-T CPE_b-P $\pm \%$ error	W_o-P W_s-P R_b $\pm \%$ error	Chi-Squared
Ti6Al4V con modificación alcalino-térmica	0.00263 6	29.59 \pm 1.1837	3.9252E -6 \pm 2.3669	0.8567 1 \pm 0.3380	4077 \pm 2.3454	0.00010923 \pm 1.1218	0.49899 \pm 1.9554	103650 \pm 10.9	-	-	-	9.5293E-4
	0.00329 7	70.43 \pm 13.067	5.7549E -6 \pm 5.8986	0.5386 9 \pm 1.2365	9602 \pm 5.4213	-	-	-	60672 \pm 5.7954	78.82 \pm 12.911	0.35368 \pm 3.1545	9.1414E-4
	0.00658 4	29.52 \pm 3.8611	8.785E- 5 \pm 7.7891	0.5272 3 \pm 1.7253	1212 \pm 9.0949	-	-	-	98464 \pm 10.219	41.72 \pm 6.9823	0.64895 \pm 2.3795	9.719E-4
Recubrimiento de policaprolactona-quitosano (condición I)	0.00263 6	27.33 \pm 0.7026	4.7386E -6 \pm 1.1608	0.8648 6 \pm 0.1744	21264 \pm 6.0125	9.5158E-6 \pm 6.1843	0.61564 \pm 5.2435	-	148400 \pm 0.50771	10.18 \pm 9.0078	0.31206 \pm 1.3614	2.238E-4
	0.00329 7	25.02 \pm 1.3165	2.7798E -5 \pm 6.7879	0.7305 9 \pm 0.8144	8546 \pm 7.1389	1.606E-6 \pm 9.6494	1.142 \pm 1.5518	-	210700 \pm 17.406	196.2 \pm 35.902	0.4577 \pm 1.9166	6.6660E-4
	0.00658 4	19.6 \pm 1.9861	1.9558E -5 \pm 5.0875	0.7097 6 \pm 0.6644	10229 \pm 5.1598	4.7028E-7 \pm 15.068	1.238 \pm 1.8652	-	240410 \pm 8.7247	110.5 \pm 15.127	0.50656 \pm 1.4214	9.7156E-4
Recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II)	0.00263 6	30.32 \pm 0.6071	4.8871E -6 \pm 1.9547	0.9095 3 \pm 0.2606	5457 \pm 7.4537	1.7598E-5 \pm 9.7341	0.63612 \pm 5.8014	25949 \pm 15.036	0.0001192 \pm 3 \pm 20.725	0.63176 \pm 10.89	44339 \pm 18.129	2.2724E-4
	0.00329 7	34.21 \pm 0.6449	2.8576E -6 \pm 1.9962	0.9027 2 \pm 0.2536	6106 \pm 7.0075	1.1429E-5 \pm 6.4883	0.59998 \pm 3.6645	62201 \pm 13.177	4.7413E-5 \pm 11.981	0.5884 \pm 9.0529	314497 \pm 25.456	1.7022E-4
	0.00658 4	103.9 \pm 0.3750	4.6612E -6 \pm 2.7233	0.8960 4 \pm 0.3759	4918 \pm 9.8453	1.39E-5 \pm 5.1307	0.58875 \pm 3.4624	40508 \pm 9.1693	210510 \pm 26.382	233.5 \pm 58.48	0.50221 \pm 3.851	1.1848E-4
Recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III)	0.00263 6	24.21 \pm 1.1479	2.7937E -6 \pm 5.0918	1.008 \pm 0.7919	1360 \pm 6.1281	2.2722E-5 \pm 0.82647	0.62066 \pm 0.4635	39877 \pm 1.6241	0.0001504 \pm 4 \pm 2.3652	0.62373 \pm 0.75685	300720 \pm 18.069	5.3632E-5
	0.00329 7	30.78 \pm 0.5893 1	5.6018E -6 \pm 1.9788	0.8961 4 \pm 0.2625	5000 \pm 10.542	1.9433E-5 \pm 12.196	0.56426 \pm 7.4957	28545 \pm 24.209	8.9759E-5 \pm 20.037	0.49884 \pm 16.639	153040 \pm 19.821	1.0568E-4
	0.00658 4	101.4 \pm 0.4527	5.2693E -6 \pm 2.833	0.8968 7 \pm 0.4113 9	9932 \pm 16.642	8.8896E-6 \pm 10.508	0.66056 \pm 7.1442	95801 \pm 19.492	3.4289E-5 \pm 9.7833	0.83353 \pm 7.4097	292430 \pm 10.312	7.2983E-4

Para el Ti6Al4V con tratamiento alcalino-térmico se obtiene el circuito de la figura 9 a), el cual consta de tres resistencias y dos elementos de fase constante, donde R_s es la resistencia del electrolito SBF que debido a la migración de iones presenta un comportamiento óhmico, R_p es la resistencia total a la transferencia de carga de adsorción de calcio y de degradación en la interfase porosa electrolito-recubrimiento

polimérico a altas frecuencias, R_b es la resistencia total a la transferencia de carga de adsorción a bajas frecuencias, CPE_p es la capacitancia a altas frecuencias asociada a la interfase porosa electrolito-recubrimiento polimérico y CPE_b es la capacitancia a bajas frecuencias asociada a los procesos de carga de adsorción en la interfase electrolito-Ti6Al4V.

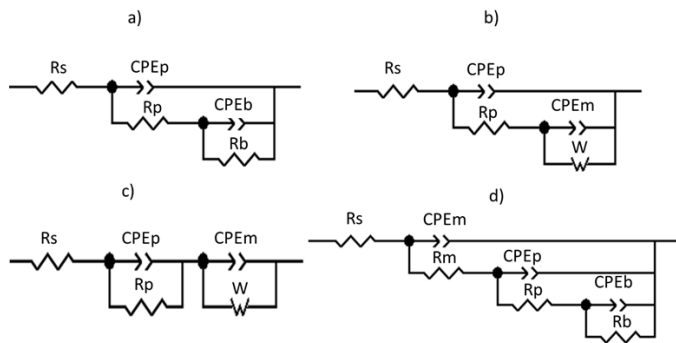


FIGURA 9. Circuitos equivalentes para simular la adsorción de calcio a diferentes concentraciones en SBF, durante 21 días para: a) Ti6Al4V con modificación alcalino-térmica, b) y c) recubrimiento de policaprolactona-quitosano d) recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II y III).

Para simular el circuito equivalente de los recubrimientos binarios de policaprolactona-quitosano se obtuvo el diseño de la Figura 9 b) y c), en los cuales se observa el cambio de la configuración en paralelo a serie entre los elementos del circuito equivalente; además, la presencia de dos resistencias R_s y R_p , dos elementos de fase constante CPE_p y CPE_m , en donde CPE_m se relaciona con la capacitancia de los precipitados o el calcio adsorbido en los poros del recubrimiento polimérico entre la interfase electrolito-recubrimiento polimérico y electrolito-Ti6Al4V y por último el elemento Warburg.

Ahora, para los recubrimientos con mezclas poliméricas con adiciones de colágeno predominó el circuito equivalente observado en las Figura 9 d), básicamente consta de una configuración que define la presencia de tres interfaces con los siguientes elementos: cuatro resistencias R_s , R_p , R_b y R_m , esta última es la resistencia a la transferencia de carga debido a la formación de una monocapa de precipitados con calcio en la interfase electrolito-monocapa a altas frecuencias y tres elementos de fase constante CPE_p , CPE_b y CPE_m , este

último que es la capacitancia a altas frecuencias asociada a la interfase electrolito-monocapa.

Los cambios observables entre los valores de las resistencias de la Tabla 5 y la Tabla 6, indican la formación de una monocapa de precipitados relacionada previamente a la aparición de CPE_m y R_m ; los valores de R_p aumentan tras la inmersión durante 21 días en solución SBF posiblemente por la alta interacción de disolución y precipitación de la misma monocapa y además los valores de R_b siguen la misma tendencia debido a la precipitación de calcio en los poros que definen la interfase electrolito-Ti6Al4V. En la Figura 10 se evidencia el resultado EDS sobre los precipitados, con picos pronunciados de calcio y fósforo que guardan relación con lo mencionado por otros autores, en cuanto a las morfologías de tipo globular que caracterizan las formaciones de apatitas [13].

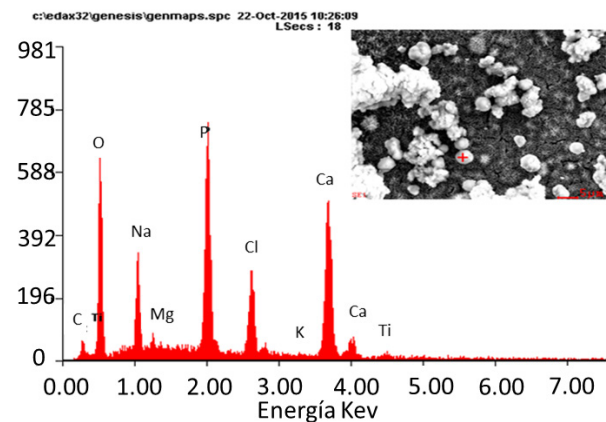


FIGURA 10. Precipitados globulares después de 21 días de inmersión en SBF, sobre el Ti6Al4V recubierto de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III).

Se ha demostrado en investigaciones previas que existe una proporcionalidad directa entre la concentración superficial saturada de apatita Γ [$mol \cdot cm^{-2}$] y $1/R_b$, es decir, el inverso de la resistencia a la transferencia de carga del sustrato de Ti6Al4V, la cual se utiliza como una medida de la velocidad de reacción y de la cantidad de iones adsorbidos en la superficie [37].

La adsorción de calcio puede ser descrita mediante la ecuación de Langmuir (1) y por tal razón los valores de concentración de calcio en *moles/L* utilizadas durante la preparación de las diferentes soluciones de SBF y los valores de R_p se ajustaron a la isoterma de Langmuir.

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{B_{\text{ads}} \Gamma_{\max}} \quad (1)$$

Donde, C [mol/L] es la concentración de calcio en el equilibrio, Γ [mol/L] es la cantidad de calcio adsorbida en el equilibrio o concentración superficial de calcio, Γ_{\max} [mol/L] es la capacidad máxima de adsorción de calcio correspondiente a la formación de una monocapa de apatita que cubre los sitios activos de la superficie del recubrimiento y B_{ads} [L/mol] es el coeficiente de adsorción que representa la afinidad de los iones de calcio hacia los sitios de adsorción de la superficie [38]. B_{ads} y Γ_{\max} se obtienen respectivamente a partir del intercepto y la pendiente de la curva C/Γ versus C de la Figura 11; finalmente como el B_{ads} se encuentra relacionado con la afinidad del calcio para ser adsorbido a cierta temperatura, se puede obtener la energía libre de adsorción mediante la ecuación (2).

$$\Delta G_{\text{ads}} = - RT \text{Ln} (55.5 B_{\text{ads}}) \quad (2)$$

Donde, ΔG_{ads} [J/mol] es la energía libre, R es la constante de los gases 8,31434 [J/mol*K], T es la temperatura 310.15 [K] y la constante 55.5 [mol/dm³] es la concentración molar del agua, la cual es una aproximación válida para la solución fisiológica^[39].

FIGURA 11. Ajuste de datos experimentales a la isoterma de Langmuir a) Ti6Al4V con modificación alcalino-térmica, b) recubrimiento de policaprolactona-quitosano (condición I), c) recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición II), d) recubrimiento de policaprolactona-quitosano-colágeno (condición III).

En la Tabla 7 se observan los valores de la energía libre de adsorción o adsorción iónica espontánea para el caso de los recubrimientos con mezclas de polímeros que adicionan el colágeno a la mezcla previa de policaprolactona-quitosano (condición II y III) se evidencia una mayor tendencia al favorecimiento en la irreversibilidad de la reacción de disolución-precipitación de apatita frente a la mezcla binaria (condición I), lo cual guarda relación con la formación de las monocapas de precipitados^[40].

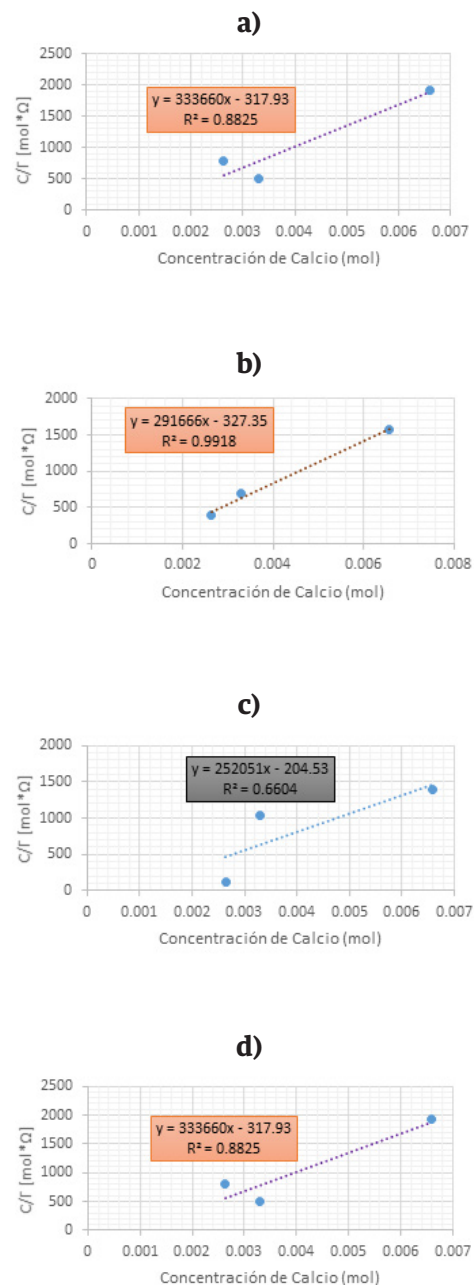


TABLA 7. Datos termodinámicos del proceso de adsorción.

Condición	Γ_{\max} [mol/L]	B_{ads} [L/mol]	$-\Delta G_{\text{ads}}$ [KL/mol]
Na_2TiO_3	9.2326E-06	1.3875E+03	2.9014E+04
Recubrimiento de Policaprolactona-Quitosano	3.4286E-06	8.9099E+02	2.7872E+04
Recubrimiento de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición II)	3.9675E-06	1.2323E+03	2.8709E+04
Recubrimiento de Policaprolactona-Quitosano-Colágeno (condición III)	2.9971E-06	1.0495E+03	2.8295E+04

En cuanto al B_{ads} que se relaciona con la afinidad de Los iones de calcio hacia los sitios de adsorción de la superficie, se encontró que las mayores tendencias de adsorción de iones en la superficie para los recubrimientos fue congruente con las tendencias de los valores de energía libre de adsorción más espontáneos; esta afinidad depende de características superficiales del material, tales como porosidad, energía libre, grupos funcionales, carga superficial, entre otros .

Finalmente, por medio de la técnica de adsorción atómica AA se calculó de forma directa la cantidad total de calcio adsorbida para cada condición de recubrimiento en las condiciones iniciales de concentración de calcio de las soluciones SBF; obteniéndose registros de variaciones similares para todos los recubrimientos dentro de un rango de concentraciones totales adsorbidas de 0.002215 moles/L y 0.00323575 moles/L; sin embargo, los recubrimientos con mezclas poliméricas con adiciones de colágeno, presentaron los mayores valores de adsorción total de calcio de 0.00258825 moles/L y 0.00323575 moles/L respecto a la mezcla binaria con 0.002215 moles/L; de esta manera se secundan las tendencias sobresalientes de los recubrimientos con mezclas poliméricas que adicionaron

el colágeno frente a la formación de las monocapa de precipitados de calcio asociada a los elementos CPE_m y R_m , los respectivos aumentos en la R_b y los valores superiores en los ΔG_{ads} frente al recubrimiento binario.

CONCLUSIONES

La modificación del Ti6Al4V mediante tratamiento alcalino-térmico, adquirió gran trascendencia en la medida que estableció el patrón de red porosa inicial, sobre la cual cada una de las diferentes mezclas poliméricas hicieron sus modificaciones de rugosidad y morfología; lo que ocasionó en primer lugar, la mejor adherencia durante el *Dip Coating* refutada mediante los análisis de FTIR que indicaron la plena deposición de los polímeros tras la lectura asociada a los diferentes grupos funcionales; y en segundo lugar, se generaron los sitios óptimos para la precipitación de especies tal como se evidenció durante los procesos de adsorción de calcio.

La técnica de AFM identificó para las mezclas poliméricas, mayores valores de rugosidad cuando se le adicionó colágeno (condición III) a la mezcla binaria de policaprolactona-quitosano (condición I), lo que se debió en gran medida a la capacidad del colágeno para: ser miscible con el quitosano, disminuir la hidrofobicidad de la solución total y adaptarse a la morfología de la superficie; en consecuencia, mediante la técnica de EIS se asoció un carácter protector dados los mayores valores de resistencia del recubrimiento R_p y el mejor carácter protector al sustrato R_b para las mezclas poliméricas con adiciones de colágeno (condición II y III) respecto a la mezcla binaria de policaprolactona-quitosano.

Finalmente, mediante la técnica de adsorción atómica AA se determinó que las mezclas poliméricas con adiciones de colágeno (condición II y III) presentaron los mayores valores de adsorción de calcio respecto a la mezcla binaria de policaprolactona-quitosano (condición I), lo que guardó correlación con los valores de la

energía libre de adsorción que señalaron la espontaneidad de los procesos de adsorción de calcio y los valores de las resistencias que ejemplificaron los comportamientos de las R_p y la R_b durante los procesos de disolución de los recubrimientos poliméricos y la pre-

cipitación de calcio; lo anterior lleva a pensar que indudablemente el colágeno cumple un papel influyente sobre la inducción a la formación de cristales de apatita cuando se introduce en una solución de fosfato de calcio.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos por la oportunidad y la colaboración económica de COLCIENCIAS Y la Universidad Industrial de Santander-Colombia para el desarrollo del presente trabajo de investigación. También, al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente GIMBA y el Laboratorio de Electroquímica del Parque Tecnológico Guatiguará.

Finalmente, agradecimientos a la ingeniera química M.Sc Nerly Deyanira Supelano y el profesor Titular Laureado M.Sc Custodio Vásquez Quintero por las asesorías académicas.

REFERENCIAS

- Gil F, Ginebra M, Planell J. “Metales y aleaciones para sustitución de tejidos duros”, *Rev. Biomecánica*, vol. 7, no. 13, pp. 73-78, 1999.
- [2] Vallet Regí M. “Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos”, [informe científico] Universidad de Complutense, Madrid (España), 2006.
- [3] Armelin E. “Síntesis y caracterización de nuevas poliesteramidas: estudio de sus propiedades”, [tesis doctoral] Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona (España), 2002.
- [4] Sarasam A, Madihally S. “Characterization of chitosan-polycaprolactone blends for tissue engineering applications”, *Biomaterials*, vol. 26, no. 27, pp. 5500-5508, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.071>
- [5] Neves S C, Teixeira L S M, Moroni L, Reis R L, Van Blitterswijk C A, Alves N M, et al., “Chitosan/Poly (ϵ -caprolactone) blend scaffolds for cartilage repair”, *Biomaterials*, vol. 32, no. 4, pp. 1068-1079, 2011. 10.1016/j.biomaterials.2010.09.073
- [6] Quintero Jaime A F, Peña Ballesteros D Y, Estupiñán Durán H A. “Obtención y evaluación de superficies de policaprolactona-quitosano patronadas por ablación laser”, [tesis de grado] Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2013.
- [7] Gupta K C, Ravi Kumar M N V, J. *Macromol Sci. Rev. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, vol. C4, no. 4, pp. 273-308, 2000.
- [8] Collet G. “Anexo C: “Polímeros biodegradables con aplicaciones en suturas quirúrgicas”, en: *Estudio de copolímeros poli (p-dioxanona) / poliglicólico*, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona (España), 2010.
- [9] Zamora V, Sibaja M, Vega Baudrit J. “Diseño de un biofilm a partir de colágeno de pieles de Tilapia y de quitosano de camarón como soporte para aplicaciones en ingeniería de tejidos”, *Rev. Iberoam. Polím.*, vol. 11, no. 7, pp. 607-619, 2010.
- [10] Wan Y, Huang J, Zhang J, Yin D, Zheng Z, Liao C, et al., “Investigation of mechanical properties and degradability of multi-channel chitosan-polycaprolactone/collagen conduits”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 1, pp. 122-132, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.020>
- [11] Liu X, Chu P K, Ding C. “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, no. 3, pp. 49-121, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
- [12] Schröder H. “Física de películas delgadas”, Academic Press, Nueva York (Londres), vol. 5, pp. 87-141, 1969.
- [13] Fatehi K, Moztarzadeh F, Solati-Hashjin M, Tahriri M, Rezvannia M, Ravarian R. “In vitro biomimetic deposition of apatite on alkaline and heat treated Ti6Al4V alloy surface”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, no. 2, pp. 101-108, 2008. 10.1007/s12034-008-0018-0
- [14] Kokubo T, Takadama H. “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907-2915, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- [15] Du J, Liu X, He D, Liu P, Ma F, Li Q, et al., “Influence of alkali treatment on Ti6Al4V alloy and the HA coating deposited by hydrothermal-electrochemical methods”, *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 43, no. 4, pp. 830-835, 2014. 10.1016/S1875-5372(14)60093-X
- [16] Huerta A C, Rincón M C, Inciarte A C, López A. “Obtención y caracterización de películas de quitosano elaborado a partir de los desechos de la industria cangrejera”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 13, pp. 3, 2012.
- [17] Van de Velde K, Kiekens P. “Structure analysis and degree of substitution of chitin, chitosan and dibutylchitin by FT-IR spectroscopy and solid state ^{13}C NMR”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 58, no. 4, pp. 409-416, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.004>
- [18] Elzein T, Nasser Eddine M, Delaite C, Bistac S, Dumas P. “FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 273, no. 2, pp. 381-387, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.001>
- [19] Zhang Q, Lv S, Lu J, Jiang S, Lin L. “Characterization of polycaprolactone/collagen fibrous scaffolds by electrospinning and their bio-activity”, *International journal of biological macromolecules*, vol. 76, pp. 94-101, 2015. 10.1016/j.ijbiomac.2015.01.063
- [20] Li C, Tian Z, Liu W, Li, G. “Structural properties of pepsin-solubilized collagen acylated by lauroyl chloride along with succinic anhydride”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 55, pp. 327-334, 2015. 10.1016/j.msec.2015.05.055
- [21] Wang R, Hsieh M C, Yang S P, Chuang P K, Lin J C, Yang C Y, et al., “Characteristics and cyto-compatibility of Collagen/Ca-P coatings on Ti6Al4V substrate”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 19, pp. 4683-4689, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.029>
- [22] García Rueda F, Peña Ballesteros D Y. “obtención de recubrimientos de policaprolactona-quitosano-colágeno sobre la aleación Ti6Al4V para potenciales aplicaciones en el área de los biomateriales”, [proyecto de investigación] Universidad Industrial de Santander y Colciencias, Bucaramanga (Colombia), 2016.
- [23] Cely Bautista M. “Efecto de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)”, [tesis doctoral] Universidad Nacional de Colombia, Medellín (Colombia), pp. 54-55, 2013.
- [24] Rodríguez García Cebadera Á. “Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales”, [tesis de grado] Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior, pp. 8-14, 2010.
- [25] Santos A R. “Efeito da oxidação anódica de titânio comercialmente puro revestido ou não com fibronectina na interface osteoblastos humanos-superfície de titânio”, [tesis doctoral] Dpto. Eng. Metalúrgica e de Materiais UFRJ, Rio de Janeiro (Brasil), 2008.
- [26] Aparicio Bádenas C. “Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales”, [tesis doctoral], Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona (España), 2005.
- [27] Alves V A, Reis R Q, Santos I C B, Souza D G, Goncalves T D F, Pereira-da-Silva M A, et al., “In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C”, *Corrosion Science*, vol. 51, no. 10, pp. 2473-2482, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.035>
- [28] El-Basiouny M S, Mazhar A. “Electrochemical behavior of passive layers on titanium”, *Corrosion*, vol. 38, no. 5, pp. 237-240, 1982. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3577344>

- [29] De Assis S L, Wolyne S, Costa I. "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques", *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8, pp. 1815-1819, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>
- [30] Pan J, Thierry D, Leygraf C. "Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen peroxide", *Journal of biomedical materials research*, vol. 28, no. 1, pp. 113-122, 1994. 10.1002/jbm.820280115
- [31] Wang C X, Wang M, Zhou X. "Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study", *Biomaterials*, vol. 24, no. 18, pp. 3069-3077, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00154-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00154-6)
- [32] Jebakumar Immanuel Edison T, Sethuraman M G. "Electrochemical Investigation on Adsorption of Fluconazole at Mild Steel/HCl Acid Interface as Corrosion Inhibitor", *ISRN Electrochemistry*, vol. 2013, 2012. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/256086>
- [33] Baldissera A F, Ferreira C A. "Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals", *Progress in Organic Coatings*, vol. 75, no. 3, p. 241-247, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.05.004>
- [34] Turdean G L, Fort I C, Simon V. "In vitro short-time stability of a bioactive glass-chitosan composite coating evaluated by using electrochemical methods", *Electrochimica Acta*, vol. 182, pp. 707-714, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.132>
- [35] Alsamuraee A, Jaafer H I. "Electrochemical impedance spectroscopic evaluation of corrosion protection properties of polyurethane/polyvinyl chloride blend coatings on steel", *J. Sci. Ind. Res.*, vol. 2, pp. 761-768, 2011. 10.5251/ajsir.2011.2.5.761.768
- [36] Garcia C, Cere S, Duran A. "Bioactive coatings deposited on titanium alloys", *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, no. 32, pp. 3488-3495, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.110>
- [37] Jerez L M, Supelano N D, Jaimes Y, Duran H, Ballesteros D Y, Quintero C V, et al., "Evaluación del direccionamiento electroquímico de proteínas sobre recubrimientos de ácido poliláctico", *Rev. ION*, vol. 24, no. 1, 2011.
- [38] Estupiñán H A, Peña D Y, Laverde D. "Estudio electroquímico de la electroactivación de osteoblastos inmovilizados en compuestos poliméricos semiconductores de PLA-PLG-Biocerámico", [tesis doctoral] Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 2011.
- [39] Smiechowski M, Lvovich V F, Roy S, Fleischman A, Fissell W, Riga A T. "Electrochemical detection and characterization of proteins", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, no. 5, pp. 670-677, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2006.02.008>
- [40] Omanovic S, Roscoe S. "Interfacial behavior of β -lactoglobulin at a stainless steel surface: an electrochemical impedance spectroscopy study", *Journal of colloid and interface science*, vol. 227, no. 2, pp. 452-460, 2000. 10.1006/jcis.2000.6913
- [41] Estupiñán H, Peña D, Vásquez C, Laverde D, Lozano L A, et al., "Efecto de la adición de biovidrio e hidroxiapatita en ácido poli-L-láctico sobre la adsorción superficial de fosfatos", *AVANCES Investigación en Ingeniería* 12, pp. 33-42, 2010.