

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Electrodeposición de quitosano y nano celulosa fibrilada oxidada
y nativa para futura aplicación médica.**

María José Álvarez Muñoz

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito para la obtención del título
de Ingeniería Química

Quito, 20 de diciembre de 2021

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Electrodeposición de quitosano y nano celulosa fibrilada oxidada
y nativa para futura aplicación médica.**

María José Alvarez

Nombre del profesor, Título académico

José Alvarez, PhD

Juan Fonseca, PhD

Quito, 20 de diciembre de 2021

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: María José Alvarez

Código: 00201392

Cédula de identidad: 1719468488

Lugar y fecha: Quito, 20 de diciembre de 2021

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

Resumen

En el Ecuador los ingresos a hospitales por fracturas que requerirán de una prótesis son muy altos. A pesar del avance en esta área, el porcentaje de rechazo de la prótesis es alto. Dando lugar a varias investigaciones para mejorar este procedimiento y el recubrimiento de este metal ha tenido gran auge. Este trabajo se centra en el estudio de variables en el proceso de recubrimiento de superficies metálicas por electrodeposición con una mezcla de quitosano y nano-celulosa. Contrariamente de las investigaciones orientadas en este campo el uso de polímeros como nano-celulosa y quitosano CH no se ha analizado en detalle por separado, incluso peor una mezcla de ambos. Para evaluar el rango de las variables de los polímeros, se realizaron análisis con FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy y SEM Scanning Electron Microscope, las cuales detallaron la importancia de las composiciones en el recubrimiento final. Se evaluó la estabilidad de los recubrimientos más prometedores con un tejido similar al cuerpo. La propuesta realizada logro comprobar que la nano celulosa nativa es más estable a largo plazo y al electro depositar la sustancia mezclada con quitosano se observa una estructura muy organizada. A menos de 3 horas de incubación posterior al momento de la electrodeposición tanto la nano celulosa nativa como la nano celulosa oxidada (TOCNF) tiene estabilidad muy parecida manteniendo el mismo comportamiento. Se demostró que los mejores parámetros para electro depositar nano celulosa nativa y TOCNF en quitosano son 2V por 40 min.

Abstract

In Ecuador the hospital admissions due to fractures that require a prosthesis are very high. Despite the huge advance of this area, the amount of prosthesis that are reject from the people are even more high. Leading to a camp of investigation in which the objective is to improve this procedure and an ingenious technique of coating the prosthesis are booming. This work is devoted to study the variables of electrodeposition in the coating of a metal surface with nano-cellulose and chitosan. Aversely of the many investigations oriented in this field, the use of polymers like nano-cellulose and chitosan CH have not been analyze in detail separately, even worse together. To evaluate the range of variables of the polymer, it has been used an analysis in the FTIR and SEM, which give a great importance of the compositions in the final coating. It was also evaluated the stability of the coatings more promising with a similar tissue of the human body. The proposal proves that the native nano cellulose is more stable in long-term achieving a mora organized structure. In short term, less than 3 hours the electrodeposition of either nano cellulose native or rusty (TOCNF) with chitosan have similar stability because it maintains similar behavior. It probes that the best parameters for electroplating the native nano cellulose and TOCNF with chitosan are 2V for 40min.

Tabla de Contenido

Resumen.....	5
Abstract.....	6
Índice de figuras.....	8
Índice de Tablas.....	9
Índice Anexos.....	9
1. Introducción.....	10
2. Metodología.....	12
2.1 Materiales.....	12
2.1.1 Preparación de quitosano.....	12
2.1.2 Preparación de la superficie discos de Ti6Al4V.....	12
2.1.3 Análisis FTIR.....	12
2.1.4 Análisis del SEM.....	12
2.1.5 Análisis de estabilidad.....	13
3. Resultados y discusiones.....	13
3.1 Rango de trabajo de variables: composición y voltaje.....	13
3.1.1 Análisis de composiciones FTIR.....	14
3.1.2 Evaluación morfológica de composición prometedora.....	17
3.2 Evaluación de estabilidad del recubrimiento.....	22
4. Conclusiones.....	24
5. Recomendaciones.....	25
Referencias.....	26
Anexos.....	30

Índice de figuras

Figura 1. Representación de enlaces de hidrogeno e interacciones electroestáticas de CH y TOCNF.....	14
Figura 2. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier de muestras con: A) TOCNF y B) nano celulosa nativa.....	14
Figura 3. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier demuestras con: A) únicamente nano celulosa nativa, B) 0.5µl de quitosano con 0.5g nano celulosa nativa, C) 0.5µl de quitosano con 0.4g nano celulosa nativa, D) 0.5µl de quitosano con 0.3g nano celulosa nativa E) 0.5µl de quitosano con 0.2g nano celulosa nativa, F) 0.5µl de quitosano con 0.1g nano celulosa nativa.....	15
Figura 4. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier de muestras con: A) únicamente TOCNF, B) 0.5µl de quitosano con 0.5g TOCNF, C) 0.5µl de quitosano con 0.4g TOCNF, D) 0.5µl de quitosano con 0.3g TOCNF, E) 0.5µl de quitosano con 0.2g TOCNF y F) 0.5µl de quitosano con 0.1g TOCNF.....	16
Figura 5. Micrografía electrónica de barrido de recubrimientos en Ti6Al4V por electrodeposición a 4V-20min de A) 0.5g Nano celulosa nativa en 30ml de quitosano a una magnificación de × 200 (calibración 100µm) B)0.5g de nano celulosa oxidada TOCNF en 30ml de quitosano a una magnificación de × 200 (calibración 100µm).....	17
Figura 7. Micrografía electrónica de barrido de 30ml de quitosano 2V – 20min min con magnificación de A) ×50 (calibración 500µm), B) ×200 (calibración 100µm), C) × 500 (calibración 50µm), D) × 700 (calibración 20µm).....	18
Figura 8. Micrografía electrónica de barrido de Quitosano 2V-40min con magnificación de A) ×50 (calibración 500µm), B) ×200 (calibración 100µm), C) × 500 (calibración 50µm), D) × 1000 (calibración 10µm).....	19
Figura 9. Micrografía electrónica de barrido de Quitosano y Nano celulosa 2V-40min con magnificación de A) ×50 (calibración 500µm), B) ×200 (calibración 100µm), C) × 500 (calibración 50µm), D) × 1000 (calibración 10µm).....	20
Figura 10. Micrografía electrónica de barrido de Quitosano y Nano celulosa oxidada TOCNF 2V-40min con magnificación de A) ×50 (calibración 500µm), B) ×200 (calibración 100µm), C) × 500 (calibración 50µm), D) × 1000 (calibración 10µm).....	21
Figura 11. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier de muestras electrodepositadas de A) Quitosano solo, B) Nano celulosa nativa con quitosano, y C) TOCNF con quitosano a 2V y 40min.....	22
Figura 5. Micrografía electrónica de barrido de muestra sin pulir Quitosano 2V-40min con magnificación de A) ×50 (calibración 500µm), B) ×200 (calibración 100µm), C) × 500 (calibración 50µm), D) × 1000 (calibración 10µm).....	23
Figura 13. Cinética Hinchamiento de recubrimientos electrodepositados de quitosano con nano celulosa nativa y TOCNF.....	24
Figura 14. Estadísticas de egresos de hospitales por fracturas (seleccionada con amarillo fracturas de fémur) proporcionado por INEC.....	30

Índice de Tablas

Tabla 1. Iteración para calcular longitud de onda.....	30
Tabla 2. Pesos de 3 muestras electrodepositadas de nano celulosa nativa con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas.....	30
Tabla 3. Pesos de 3 muestras electrodepositadas de TOCNF con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas.....	31
Tabla 4. Porcentaje de hinchamiento para las 3 muestras electrodepositadas de nano celulosa nativa con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas.....	31
Tabla 5. Porcentaje de hinchamiento para las 3 muestras electrodepositadas de TOCNF con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas.....	31

Índice Anexos

1. Egresos hospitales:.....	30
2. Modificación de datos para ingreso en origen 8 pro:.....	30
3. Cálculos de estabilidad.....	30

1. Introducción

En 2015 en Ecuador se registraron 40343 personas egresadas de hospitales por fracturas (anexo 1), de las cuales 40131 fueron egresados vivos y 212 fueron fallecidos(1). Esta estadística muestra una tasa de letalidad muy baja, pero es sorprendente la gran frecuencia de ingresos. De todos los ingresos según el INEC se estima que en más de la mitad se realizó el inserto de una prótesis. Las prótesis se usan desde el ámbito odontológico hasta el traumatológico. La osteointegración es una conexión funcional y estructural directa entre el hueso vivo y la superficie de un implante endóseo funcional, produciendo una unión mecánica directa y estable(2). En la implantología tiene como premisa lograr una rehabilitación protésicas exitosa, por lo cual el estudio del proceso de osteointegración contribuye al estado de éxito(2). El Ti6Al4V se ha convertido en uno de los materiales más usados para la construcción de prótesis debido a sus propiedades mecánicas, baja densidad, excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad (3,4). Las limitaciones del Ti6Al4V se han identificado con mayor frecuencia en los implantes dentales ya que un 52,5% de los implantes fallaron por infecciones bacterianas (colonización microbiana)(4,5). El Ti6Al4V tiene una baja bioactividad, como es un material altamente reactivo forma óxido de titanio al tener contacto con altas temperaturas(4).

La administración local de agentes antimicrobianos representa una estrategia inteligente para impedir la adhesión y proliferación bacteriana, razón por la cual, el recubrimiento del implante se ha diseñado como una solución para estas limitaciones ya que desempeñan el papel de prevenir infecciones(5). Los recubrimientos comunes son el fosfato de calcio en especial la hidroxiapatita HA, que al ser un análogo del componente mineral óseo genera una gran biocompatibilidad y estabilidad in vivo(6,7). Los recubrimientos con HA aumentan el contacto con el hueso y mejoran el crecimiento óseo después de un largo desempeño, con lo que concluyeron varios casos clínicos los recubrimientos podrían liberarse con el tiempo y provocar un delaminado del implante que produzca inflamación local, reabsorción del hueso e incluso falla del implante(6). Existen casos de inflamaciones post cirugía que provoca el uso de antibióticos constantes que causan complicaciones renales y hepáticas(4). Para mitigar las inseguridades de los recubrimientos cerámicos o HA han tomado gran interés los recubrimientos poliméricos con características antibacteriales. Los biopolímeros tienen características de degradación enzimática, poca encapsulación fibrosa, angiogénesis acelerada, capacidad de crecimiento y mejora celular(8). Entre los biopolímeros se encuentra pectina, quitina, celulosa y quitosano(9). El quitosano CH (polisacárido natural) ha demostrado tener la propiedad de reducir la presencia de patógenos en el hueso postcirugía, la proliferación de fenotipos de células, buena estabilidad química, biocompatibilidad y biodegradabilidad(4,7).

La nano celulosa fibrilada se presenta como una promesa de recubrimiento o films no solo por su bajo peso, más bien por sus beneficios de renovabilidad, reciclabilidad, procesabilidad y

compatibilidad(10). No se encuentra literatura previa de nano celulosa en recubrimientos metálicos, pero si para films biodegradables(10).

Se han realizado estos recubrimientos poliméricos de prótesis por medio de varias técnicas basadas en adsorción y electroforética. Dentro de la electroforética se encuentra varias técnicas que se han estudiado con gran interés últimamente como es la electrodeposición. El principio básico de la electrodeposición es la electrolisis y tiene la interesante capacidad de formar películas o revestimientos. Generalmente se usa electrodeposición para recubrir superficies metálicas para aplicaciones protectoras o decorativas(11), pero también incluye desde la deposición de materiales sólidos como metales y aleaciones hasta semiconductores en nano escala o meso escala(12). El proceso consiste en simular una celda galvánica donde, tenemos el ánodo que es un electrodo de platino, el cátodo que es el objeto que deseamos recubrir en este caso Ti6Al4V, una fuente de poder, y una sustancia de quitosano con nano celulosa nativa o nano celulosa oxidada. Lo que ocurre es una electrodeposición de quitosano por un diferencial de carga, ya que al disolver el quitosano en ácido queda protonada y el Ti6Al4V es negativo formando un recubrimiento. Al simular la celda galvánica ocurren dos reacciones en el proceso: primero la reacción de reducción que ocurre en el cátodo y la reacción de oxidación que ocurre en el ánodo. La reacción redox forma un material firme y robusto en el cátodo(11). La electrodeposición ha tomado gran auge en las investigaciones para films o recubrimientos porque se trabaja a bajas temperaturas, donde se tiene mejor control del grosor y composición del recubrimiento, genera una gran adherencia y se lo puede realizar con cualquier material como los biopolímeros. Otras técnicas como la adsorción se han descartado por la cinética poco eficiente, dependencia de temperatura y concentración, tiempos largos de recubrimiento, baja adherencia y carencia de homogeneidad.

En la literatura se ha podido encontrar varios artículos con recubrimientos de quitosano en metales como Ti que describen gran potencial(13). El quitosano mejora la osteointegración, incluso se ha estudiado la encapsulación de sustancia bioactivas que contribuya a la eficiencia del recubrimiento. La nano celulosa es prometedora para los recubrimientos por sus propiedades y estructura rígida que ayuda al crecimiento celular. La nano celulosa no está reportada en literatura en estudios de electrodeposición, en especial de una mezcla de quitosano y nano celulosa. Planteando una estrategia de aprovechar las interacciones entre los compuestos para inducir la deposición de nano celulosa.

El presente trabajo busca estudiar los efectos de las variables voltaje y composición polimérica en el proceso de recubrimiento de superficies metálicas a través del método de electrodeposición de una mezcla de quitosano y nano-celulosa.

Para lo cual, se establece un rango de trabajo de las variables: composición y voltaje. Con los rangos establecidos se evalúa el efecto de distintas variables sobre los recubrimientos. Por último, se definió las condiciones de proceso que resulten en recubrimientos estables en condiciones fisiológicas.

2. Metodología

2.1 Materiales

Quitosano de peso molecular medio, quitina desacetilada y poli(D-glucosamina) obtenidos por Aldrich.

Celulosa nano fibrilada sin modificar de concentración $1.7 \pm 0.02\%$ p/v y celulosa nano fibrilada oxidada (TOCN) de concentración $1.7 \pm 0.02\%$ p/v.

Ácido acético 1M e hidróxido de sodio 10M.

Cilindros de Ti6Al4V.

2.1.1 Preparación de quitosano

Una solución 0.5% p/v se preparó disolviendo el quitosano de peso molecular medio en ácido acético 1M. El pH final de la solución de quitosano se ajustó a 5.5, lo cual, es importante para tener una correcta electrodeposición.

2.1.2 Preparación de la superficie discos de Ti6Al4V

Las muestras de Ti6Al4V fueron cortadas en discos cilíndricos en iguales proporciones con un diámetro de 1.6cm y un ancho de 0.3cm. Para un posterior proceso de pulido con 4 lijas de 120, 240, 360, 600. La superficie se esterilizó con alcohol etílico al 80%.

2.1.3 Análisis FTIR

Se tomaron los espectros FTIR de las muestras utilizando un espectrómetro Car 630 FTIR. Antes de ingresar las muestras al FTIR se liofilizaron en el liofilizador BK-FD 10 BIOBASE (18) y se congelaron hasta la medición. Posterior a la obtención de resultados del FTIR se realizó un ajuste de la línea base utilizando la aplicación Origin 8 pro que es un software de análisis de datos y gráficos, con automatización de datos o parámetros para crear varios trabajos en una plantilla (19).

2.1.4 Análisis del SEM

Las estructuras y propiedades morfológicas de muestras liofilizadas se visualizaron mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL IT300 InTouch Scope. El SEM tiene una observación de alta calidad de imagen, un sistema de vacío y sistema de procesamiento de señales que puede operar con un alto rendimiento(20).

2.1.5 Análisis de estabilidad.

El análisis de estabilidad se lo realizo de dos composiciones: 30 ml de quitosano con 0.5g de nano celulosa nativa y 30 ml de quitosano con 0.5g de TOCNF. Se replicó 3 veces cada composición para aumentar el nivel de confianza del análisis. Las muestras se sumergieron en buffer fosfato salino PBS y se pesaron a seis tiempos: cero, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 24 horas y 48 horas. En el lapso de cada pesaje se colocaron las muestras en una incubadora a 37°C. A cada set de pesos se calculó el porcentaje de hinchamiento de cada tiempo como se muestras en el anexo 3.

. La fórmula para obtener el porcentaje de hinchamiento es:

$$\%hinchamiento = \frac{Pf - Pi}{Pi} \times 100$$

3. Resultados y discusiones

El estudio se enfocó en determinar las mejores composiciones y parámetros de electrodeposición de quitosano con nano celulosa nativa y TOCNF mediante las micrografías electrónicas de barrido y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR. Adicionalmente, se estudió el comportamiento de la nano celulosa con el quitosano mediante los espectros infrarrojos por la transformada de Fourier.

3.1 Rango de trabajo de variables: composición y voltaje

La nano celulosa se oxido usando un radical 2,2,6,6 tetrametilpiridina 1 oxil (TEMPO) que se ha popularizado como una reacción prometedor para convertir los grupos hidroxiles primarios en carboxilos o como pretratamiento para producción de nano celulosa(14,15). Oxidando celulosa nano fibrilada seguida de varios procesos mecánicos se incrementan los grupos carboxilos y aldehídos obteniendo nano celulosa oxidada (TOCNF). Se los considera favorables para recubrimientos por sus propiedades biodegradables, estabilidad biológica, hidrofóbica, e hidrofílica. Su estructura permite el incremento de grupos carboxílicos y aldehídos en la superficie sin deterioras propiedades mecánicas dando lugar a una estable adsorción de quitosano(14). La adición del TOCNF mejora la biocompatibilidad ya que la estructura rígida sirve como plataforma para crecimiento y proliferación de células(16).

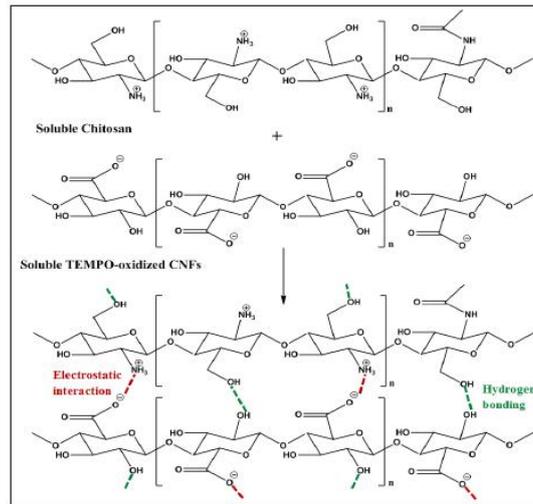


Figura 1. Representación de enlaces de hidrogeno e interacciones electroestáticas de CH y TOCNF.

La combinación de los polímeros de quitosano y nano celulosa oxidada TEMPO tiene una gran fuerza impulsora entre los enlaces de hidrogeno y la atracción electroestática de los grupos carboxilatos cargados negativos (-COO) y el grupo positivo amino (-NH₃) del quitosano(16). Los enlaces fuertes proporcionan una gran compatibilidad de ambos biopolímeros(16).

3.1.1 Análisis de composiciones FTIR

Para comenzar el estudio se realizó el análisis de las interacciones entre la nano celulosa nativa y TOCNF mediante la espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier (figura 2).

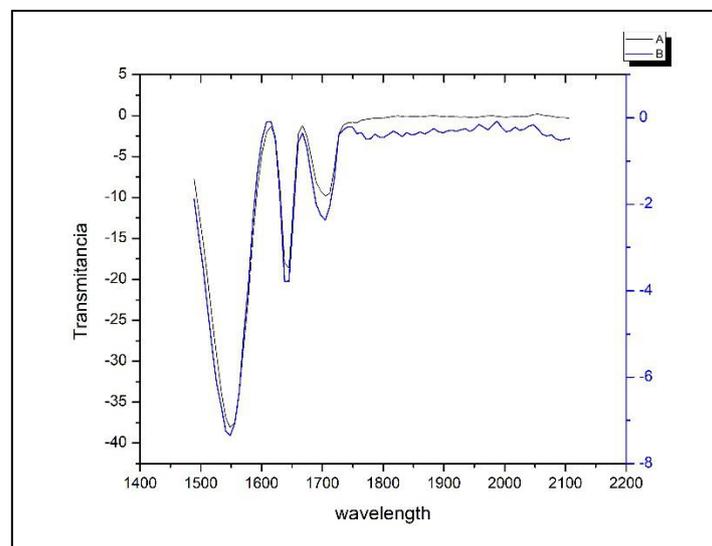


Figura 2. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier de muestras con: A) TOCNF y B) nano celulosa nativa.

Los espectros de la figura 2 proporcionan las diferencias entre ambas nano celulosas, lo cual, nos permite especular del comportamiento de cada uno al juntarse con el quitosano o al ser electrodepositadas. La figura 2 indica que la banda espectral dominante está cerca de 3500

correspondiente a las vibraciones de los grupos OH y CO. En el rango de 1600-1700 sobresale un pico dada por el OH de agua absorbida en la formulación de nano celulosa(21,22). La reducción de la intensidad espectral indica la eliminación de fracciones de hemicelulosa y lignina(22). El espectro de la sustancia con TOCNF mantiene un pico prominente cercano a 1600 correspondiente a grupos carbonilo(22). Los picos observados cercanos a 1400 se debe al movimiento del CH₂ en la celulosa y cercano al 1000 corresponde a la vibración de estiramiento del anillo COC en la celulosa(22). También se observa el mismo pico, pero con más intensidad en el TOCNF cerca del 800 relacionado con la mejora de enlaces glicosídicos celulósicos. Los espectros de nano celulosa muestran a las dos nano celulosas como prometedoras para tener interacciones con quitosano que ayuden a mejorar los recubrimientos poliméricos. Para comprobar las interacciones entre las dos nano celulosas y quitosano se realizaron seis mezclas variando la composición de nano celulosa en quitosano con cada tipo de nano celulosa.

En el caso de nano celulosa nativa, para cada muestra se mezcló 0.5 μ l de quitosano y las distintas composiciones de nano celulosa que fueron 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5g; tomando en cuenta que se realizó una muestra base de solo nano celulosa nativa.

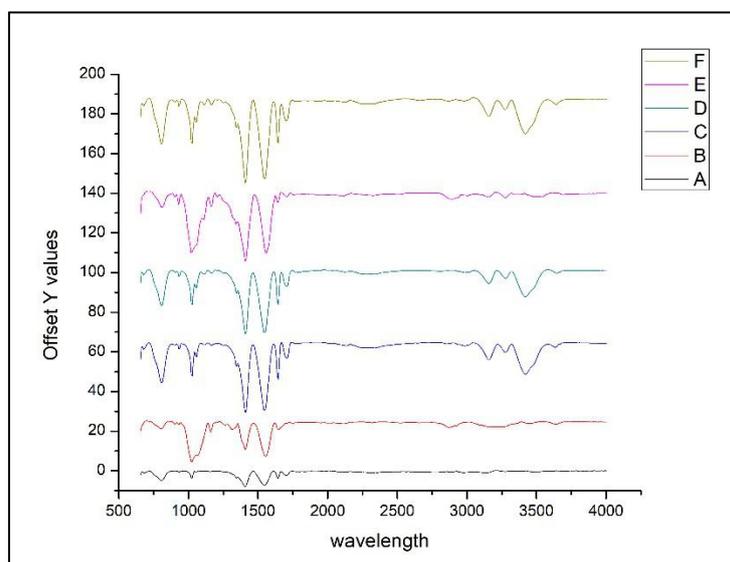


Figura 3. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier demuestras con: A) únicamente nano celulosa nativa, B) 0.5 μ l de quitosano con 0.5g nano celulosa nativa, C) 0.5 μ l de quitosano con 0.4g nano celulosa nativa, D) 0.5 μ l de quitosano con 0.3g nano celulosa nativa E) 0.5 μ l de quitosano con 0.2g nano celulosa nativa, F) 0.5 μ l de quitosano con 0.1g nano celulosa nativa

En la figura 3 el pico alrededor de 3500 se atribuye al estiramiento de enlaces OH con enlaces de hidrogeno. La baja similitud entre ellas se debe a decrecimientos en la intensidad del espectro, pero si se visualizan las mismas curvaturas. La reducción de intensidad del espectro al aumentar

la concentración de nano celulosa se observa en los picos entre 1600 y 1700 que se debe a las interacciones entre el quitosano y nano celulosa(23,24). Incluso las interacciones entre ambos compuestos se observan antes de 3500 donde aumenta los picos en 0.1g de nano celulosa, al contrario al tener concentraciones de 0.5g de nano celulosa los picos se reducen(23,25). En literatura se encuentra que los espectros de nano celulosa y quitosano no muestra gran diferencia en FTIR por la similitud química entre quitosano y nano celulosa(25). El aumento drástico alrededor de 1000 atribuidas a enlaces CO, CC y anillos corroborando la reticulación entre quitosano y nano celulosa. Una banda antes de 3000 se debe al estiramiento de NH₃ y cerca de 1400 se asigna al enlace de CH y CH₂ del glutaraldehído(24).

De la misma manera (figura 4) se realizaron seis espectros con diferentes composiciones de quitosano y nano celulosa, sin embargo, en este caso se realizaron las muestras con nano celulosa oxidada TEMPO (TOCNF) en quitosano en aumentos de 0.1g cada muestra. Es decir, que se disolvió 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5g de TOCNF en 0.55μl de quitosano.

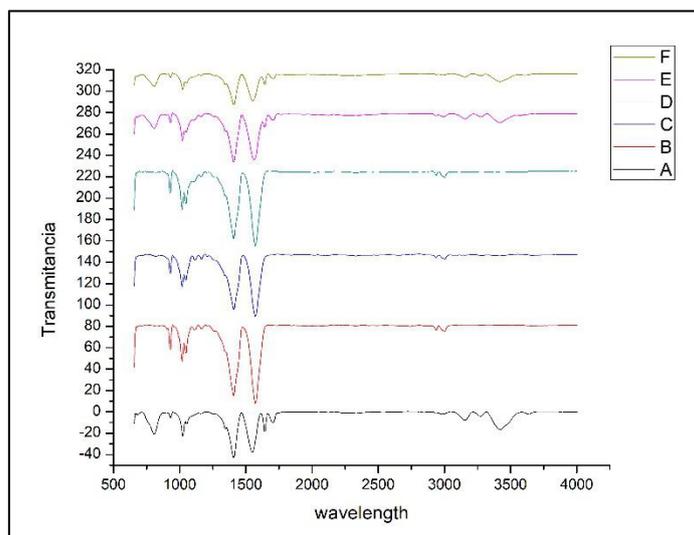


Figura 4. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier de muestras con: A) únicamente TOCNF, B) 0.5μl de quitosano con 0.5g TOCNF, C) 0.5μl de quitosano con 0.4g TOCNF, D) 0.5μl de quitosano con 0.3g TOCNF, E) 0.5μl de quitosano con 0.2g TOCNF y F) 0.5μl de quitosano con 0.1g TOCNF.

Estos espectros muestran lo mencionado previamente respecto a la nano celulosa oxidada TEMPO (TOCNF) evidenciadas como promotoras a las interacciones del compuesto. La figura 4 mostro dos bandas que se destacan, entre 3250-3500 y antes de 3000 que corresponden a vibraciones de OH y CH(26). La presencia de picos alrededor de 3500 desaparece por interacciones electroestáticas entre grupos carboxilos y aminos del quitosano(27). Como se mencionó previamente el TOCNF tiene grupos carboxilos y carbonilos que fomentan la interacción electroestática entre carbonilos que pierden un hidrogeno y queda COO negativo y

aminas protonadas NH_3 , los cuales se comprueban con la eliminación de los picos cercanos a 3500. La banda en 1600 se atribuye a la flexión del grupo OH de agua absorbida y la banda cercana a 1500 es de flexión de CH_2 (28,29). Las bandas entre 1300 y 1350 surgen del balance de OH, vibraciones de CH y CO de los anillos polisacáridos y deformación de CH(27). Las curvaturas entre 1000 y 1250 corresponden a los estiramientos de CO y CH de las vibraciones del anillo piranosa(28). Se observa en la figura 4 aumento de intensidad curvas que confirma la incorporación exitosa entre nano celulosa y quitosano. Se visualizan más estas interacciones al aumento de nano celulosa lo cual, se ejemplifica en el pico entre 3250 y 3400 donde el aumento de nano celulosa indica la formación de enlaces de hidrogeno entre quitosano y nano celulosa.

3.1.2 Evaluación morfológica de composición prometedora

Al comprobar la prometedora interacción entre nano celulosa y quitosano dada por los FTIR anteriores, se comenzó la experimentación para establecer los parámetros óptimos para trabajar con 0.5g de nano celulosa nativa y TOCNF con 30ml de quitosano. La condición inicial usada fue una corriente 4V en un tiempo de 20 min. Condiciones a las cuales se ha comprobado en proyectos de la Universidad San Francisco previos de Doménica Alvarez en los cuales, genero un mejor recubrimiento de quitosano a estas condiciones (30).

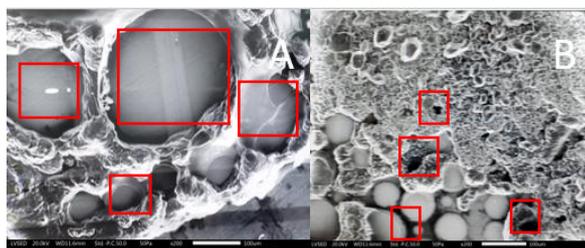


Figura 5. Micrografía electrónica de barrido de recubrimientos en Ti6Al4V por electrodeposición a 4V-20min de A) 0.5g Nano celulosa nativa en 30ml de quitosano a una magnificación de $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$) B) 0.5g de nano celulosa oxidada TOCNF en 30ml de quitosano a una magnificación de $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$).

Sin embargo, al usar los parámetros antes mencionados se visualizó en el SEM que los recubrimientos generaron burbujas como agujeros (figura 5), independientemente del uso de nano celulosa nativa o TOCNF. La aparición de burbujas se tiene que evitar puesto que el objetivo es producir un recubrimiento uniforme. El obtener un recubrimiento no homogéneo influye en la estabilidad del recubrimiento y puede afectar la osteointegración homogénea por toda la superficie (31). Los cuadrados rojos de la figura 5 indican los lugares donde se observan las burbujas formadas que son perjudiciales en el recubrimiento, mientras que los alrededores se presenta aglomeración de la sustancia electrodepositada. Para mejorar la deposición y tener el recubrimiento deseado (uniforme), se modificó el parámetro de voltaje en la electrodeposición

disminuyendo el voltaje de 4V a 2V. Es decir, que se realizaron las muestras con parámetros de voltaje 2V y un tiempo de 20min con 30 ml y 0.5g de nano celulosa nativa y TOCNF, respectivamente.

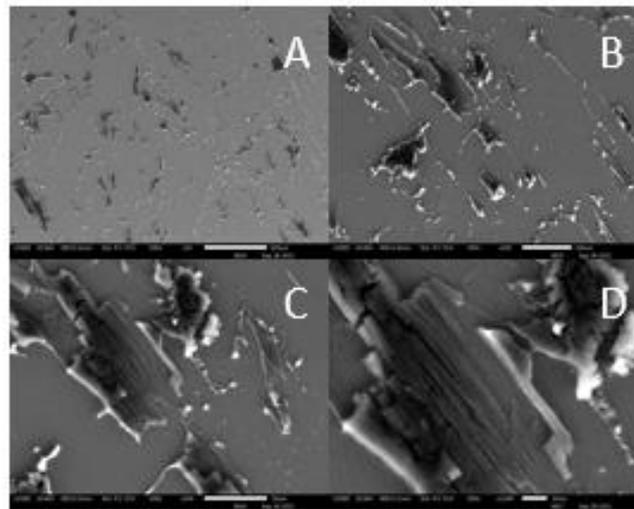


Figura 6. Micrografía electrónica de barrido de 30ml de quitosano y 0.5g de Nano celulosa oxidada TOCNF 2V - 20 min con magnificación de A) $\times 50$ (calibración $500\mu\text{m}$), B) $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$), C) $\times 500$ (calibración $50\mu\text{m}$), D) $\times 1000$ (calibración $10\mu\text{m}$)

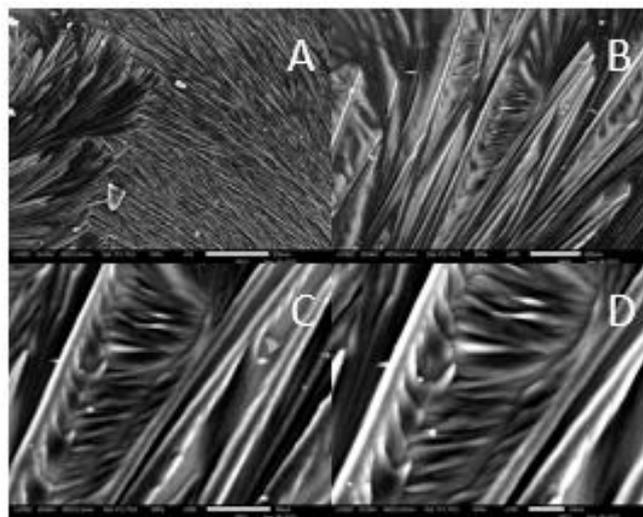


Figura 7. Micrografía electrónica de barrido de 30ml de quitosano 2V - 20min min con magnificación de A) $\times 50$ (calibración $500\mu\text{m}$), B) $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$), C) $\times 500$ (calibración $50\mu\text{m}$), D) $\times 700$ (calibración $20\mu\text{m}$)

En la figura 6 y 7 se observa una muy ligera capa de deposición, sin embargo, desaparecieron las burbujas lo que confirma el parámetro de voltaje. Mientras más se acerca a la estructura desde la figura A hasta la D se permite visualizar de mejor la superficie del metal y la capa electrodepositada. Esta diferencia de capa se debe a la finura de la capa depositada. Se realiza la

comparación con los mismos parámetros, usando solo quitosano (figura 7) y quitosano con TOCNF (figura 6) en donde se observan las estructuras de la deposición claramente. A pesar de usar los mismos parámetros las estructuras son muy diferente. En la figura 6 se observan como rupturas en la superficie que viene a ser las partes que no contienen recubrimiento. El quitosano solo genera una estructura que se visualiza claramente en la figura 7, presenta líneas depositadas y líneas vacías. Se atribuye esta estructura al poco tiempo de deposición provocando una capa muy fina representada en líneas como se mencionó anteriormente. Como vimos en la figura 6 y 7 los recubrimientos fueron no uniformes por sus capas delgadas, lo que indica la necesidad de modificar los parámetros. Para lo cual, se realizó la electrodeposición manteniendo las composiciones y voltaje, pero aumentando el tiempo de deposición a 40min.

Las estructuras en la figura 8, 9, 10 muestran estructuras más complejas, se visualiza un recubrimiento completo. En dichas figuras se observa aglomeraciones en ciertas partes formando estructuras que atraen gran interés para ser analizadas.

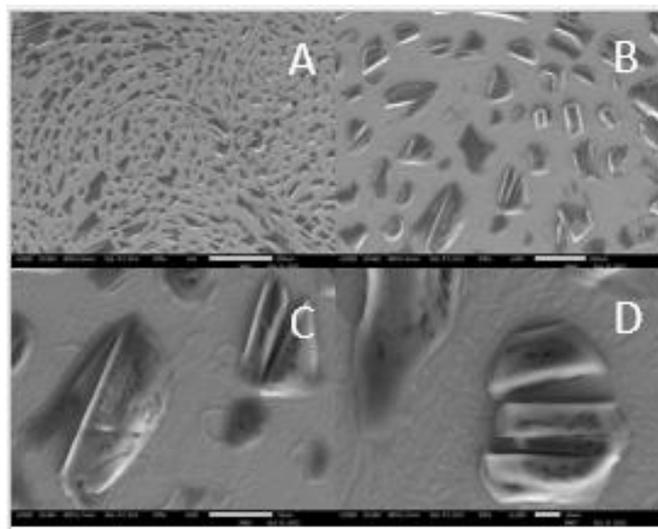


Figura 8. Micrografía electrónica de barrido de Quitosano 2V-40min con magnificación de A) $\times 50$ (calibración $500\mu\text{m}$), B) $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$), C) $\times 500$ (calibración $50\mu\text{m}$), D) $\times 1000$ (calibración $10\mu\text{m}$)

La figura 8 contiene una deposición únicamente de quitosano que se empleó como punto de referencia para las demás muestras porque se puede visualizar una diferencia si se efectuó el recubrimiento sobre la superficie de nano celulosa y TOCNF. En la figura 8B se observa una estructura porosa parecida aun hidrogel que coincide con lo reportado por Doménica Alvarez y Matheo Hernández, ya que el tiempo y voltaje son muy importantes para el grosor y morfología del recubrimiento al usar la técnica de electrodeposición(30,32). En las figuras A y B parece existir zonas no electrodepositadas al aumentar la definición a las figuras C y D, se observa películas electrodepositadas en la parte inferior, lo que quiere decir, que el total de la superficie

se encuentra recubierto con quitosano. El éxito de este recubrimiento comprueba que los parámetros utilizados son adecuados y se prosigue con el uso de los mismos parámetros para las composiciones restantes con nano celulosa y TOCNF.

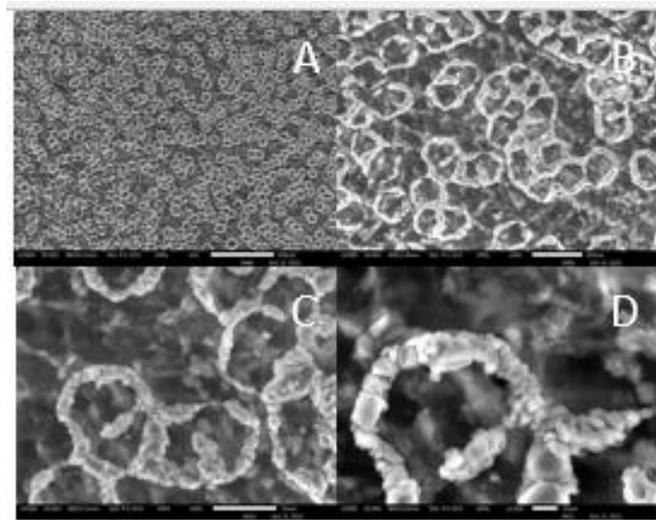


Figura 9. Micrografía electrónica de barrido de Quitosano y Nano celulosa 2V-40min con magnificación de A) $\times 50$ (calibración $500\mu\text{m}$), B) $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$), C) $\times 500$ (calibración $50\mu\text{m}$), D) $\times 1000$ (calibración $10\mu\text{m}$)

La figura 9 muestra una estructura parecida a cadenas de anillos enlazadas tipo panal abeja y mientras se aumenta la definición se ven aglomeraciones de la sustancia depositada. Al analizar en específico estas aglomeraciones y sus alrededores figura 9 D, la nano celulosa nativa genera una estructura más organizada en donde al parecer las estructuras de celulosa nano fibrilada se alinean con los poros de quitosano. En la figura 9 B se ven partículas también solas en medio de las estructuras externas. En medio de los anillos se visualiza otra estructura de la parte inferior, estructuras sobre estructuras recubriendo por completo toda la superficie.

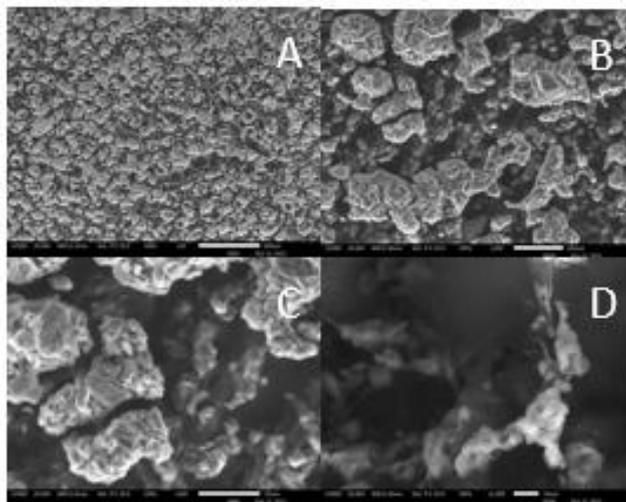


Figura 10. Micrografía electrónica de barrido de Quitosano y Nano celulosa oxidada TOCNF 2V-40min con magnificación de A) $\times 50$ (calibración $500\mu\text{m}$), B) $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$), C) $\times 500$ (calibración $50\mu\text{m}$), D) $\times 1000$ (calibración $10\mu\text{m}$)

En la figura 10 A se visualiza una gran cantidad de aglomeraciones de la sustancia depositada en ciertas zonas de la superficie donde cada una se acerca a la otra, pero no llegan a juntarse por completo entre ellas. Sin embargo, al aumentar la definición a ciertas zonas (figura 10 D) podemos observar unas películas parecidas a telarañas, las cuales conectaban las aglomeraciones entre ellas. Se puede ver que las aglomeraciones se distinguen unas divisiones en la superficie de Ti6Al4V que indican una estructura muy desorganizada. Se puede especular que los cúmulos observados en la figura 10 indican una interacción entre el TOCNF y el quitosano en el paso previo a la electrodeposición, es decir, cuando se mezclan ambas sustancias. Esta especulación se reafirma con los FTIR de la figura 4 que proporcionan evidencia de las fuertes interacciones de las sustancias al mezclarse. En donde se observa una mayor interacción por la desaparición de varios picos explicados anteriormente. La desorganización y acumulación de las sustancias depositadas se atribuyen a la estructura de la nano celulosa pues tienen una región amorfa y otra cristalina en forma de tubos o cilindros, que son los que se observan con mayor claridad en las imágenes 10D (16).

Dado que las figuras del SEM 9 y 10 comprueban la hipótesis del uso de nano celulosa para obtener un recubrimiento más uniforme y homogéneo. Para lo cual, se realizó en el FTIR las muestras ya electrodepositadas de 0.5g TOCNF en 30 ml de quitosano, 0.5g de nano celulosa nativa en 30 ml de quitosano, y 0,5g de solo quitosano bajo los parámetros de 2V y 40min.

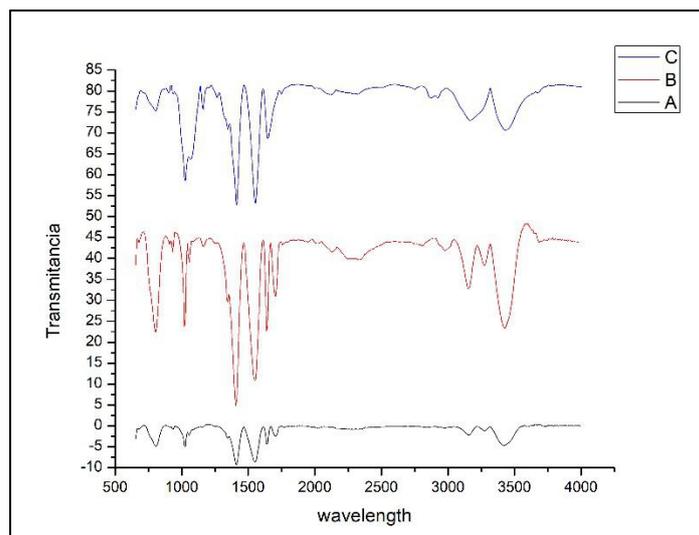


Figura 11. Espectroscopia infrarrojos por transformada de Fourier de muestras electrodepositadas de A) Quitosano solo, B) Nano celulosa nativa con quitosano, y C) TOCNF con quitosano a 2V y 40min.

Las muestras con la composición y morfología más prometedora se observaron bajo el FTIR para analizar sus espectros (figura 11). Los espectros señalan las mismas desapariciones que se visualizaron en el FTIR de la figura 3 y 4. No obstante, se observó la desaparición del pico alrededor de 3250 con la TOCNF y la aparición de un pico entre 2000 y 2500 con ambas nano celulosas. Los picos mencionados se deben a la interacción del quitosano con nano celulosa nativa y NOCNF(23), brevemente mencionada en los FTIR de la imagen 3 y 4. A pesar de que se visualiza una gran similitud entre ellas y las figuras 3 y 4 la variación de intensidad de los picos es muy notoria, pero no siempre genera gran confianza.

3.2 Evaluación de estabilidad del recubrimiento

Con la confirmación de los parámetros, composiciones y morfología de los recubrimientos mayormente favorables. Se realizó las pruebas de estabilidad para las últimas muestras estudiadas, donde se visualizó una electrodeposición en discos de Ti6Al4V sin pulir y únicamente con quitosano a 2V y 40min.

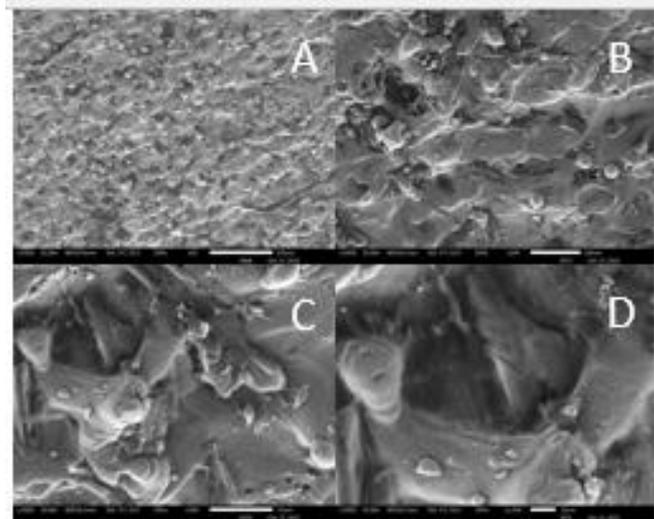


Figura 5. Micrografía electrónica de barrido de muestra sin pulir Quitosano 2V-40min con magnificación de A) $\times 50$ (calibración $500\mu\text{m}$), B) $\times 200$ (calibración $100\mu\text{m}$), C) $\times 500$ (calibración $50\mu\text{m}$), D) $\times 1000$ (calibración $10\mu\text{m}$)

La electrodeposición en discos de Ti6Al4V sin pulir (figura 12) como se mencionó en el trabajo de Doménica Alvarez no es la mejor, pero si se visualiza una deposición no uniforme con aglomeraciones en ciertas partes del disco(30). Incluso en la figura 12 A se observa partes donde no hay recubrimiento y se ve el corte del disco.

A pesar de que la deposición no es la más adecuada el estudio de estabilidad se realizó en muestras sin pulir. Se evaluó la composición más prometedora de 0.5g de nano celulosa nativa en 30ml de quitosano y 0.5g de TOCNF en 30ml de quitosano. Para el estudio de estabilidad se realizaron 3 réplicas de la electrodeposición de cada composición y con los parámetros establecidos en la primera parte del estudio de 2V y 40min. Los promedios de hinchamiento (anexo 3) se graficaron con respecto a los tiempos, incluyendo sus respectivas desviaciones estándar como se puede ver en la figura 13.

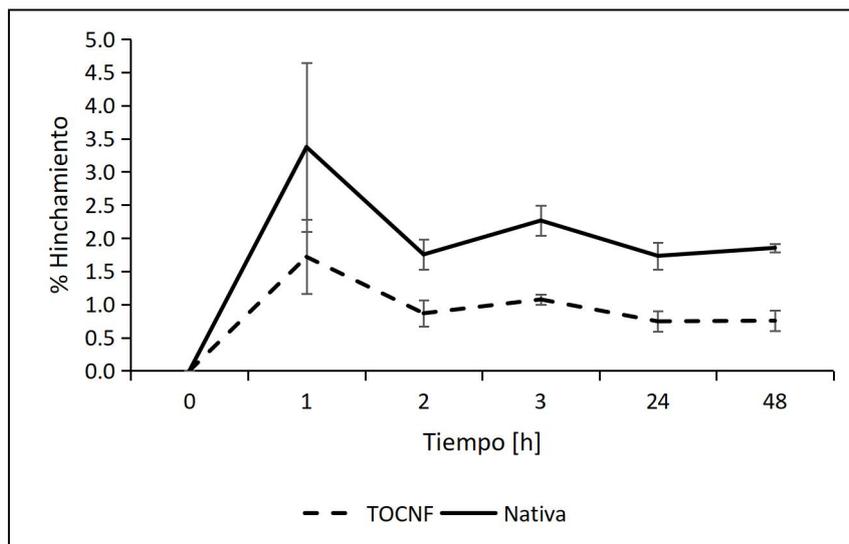


Figura 13. Cinética Hinchamiento de recubrimientos electrodepositados de quitosano con nano celulosa nativa y TOCNF.

La figura 13 nos indica que la nano celulosa nativa y TOCNF son extremadamente similares en la primera hora de incubación. Lo cual, quería decir que no importa cual nano celulosa escojas para trabajar ya que deberías tener un comportamiento similar, si no es el mismo. Sin embargo, la TOCNF muestra que al sobrepasar la primera hora una ligera diferencia comienza a aparecer. Como se puede ver en la figura 13 la desviación estándar deja una menor diferencia entre las nano celulosas. Esta pequeña modificación indica una tendencia del TOCNF a ser menos estable que la nativa. Esta observación comprueba la discusión tanto de la organización como estructura de los resultados del SEM y FTIR (figuras 4 y 10, respectivamente) con TOCNF. Ambas figuras proponían una menor estabilidad debido a que la nano celulosa y el quitosano interactúan previo la electrodeposición, dejando ya grumos que se electro depositan enteros.

4. Conclusiones

Los parámetros se modifican al electro depositar nano celulosa nativa y TOCNF al quitosano, razón por la cual, se definió la electrodeposición a 2V por 40 min. Estas condiciones fueron las propicias para tener un recubrimiento homogéneo por medio de electrodeposición. La adición de nano celulosa nativa y TOCNF al quitosano para generar por electrodeposición un recubrimiento continuo fue exitoso. Se demostró que existe gran interacción entre la nano celulosa (nativa y TOCNF) con el quitosano provocando una estructura muy interesante visualizadas en el SEM. No existe gran diferencia entre usar nano celulosa nativa o TOCNF porque en la primera hora de incubación el porcentaje de hinchamiento es muy similar y ambos generan aglomeraciones de nano celulosa. Sin embargo, al pasar de la primera hora de deposición comienzan a existir ligeros cambios en el porcentaje de hinchamiento que indican una mayor estabilidad de la nano celulosa nativa. La estabilidad de la nano celulosa nativa

genera una estructura más ordenada, mientras que la TOCNF genera interacciones previo la electrodeposición dejando aglomeraciones desordenadas que indican baja estabilidad. Los recubrimientos de nano celulosa nativa y quitosano tienen gran potencial para una futura aplicación en el área biomédica para uso en prótesis metálicas.

5. Recomendaciones

Para futuros trabajos se recomienda los parámetros de 2V y 40 min para la electrodeposición de nano celulosa nativa y TOCNF en quitosano. Se espera una ligera mejora en los recubrimientos al usar nano celulosa nativa con los mismos parámetros anteriores. Esta composición se recomienda para una futura aplicación al encapsular antibióticos y usarlos en recubrimientos de prótesis metálicas.

De la misma manera, se recomienda realizar un estudio variando la composición o parámetros para compararlos con los resultados dados en la presente investigación para contribuir a una futura aplicación médica.

Referencias

1. Ministerio Salud Publica Ecuador. Anuario_camas_y_egresos_hospitalarios_2015. Quito: INEC; 2015.
2. Yoel González Beriau EECB. Comportamiento del proceso de osteointegración en implantes transalveolares inmediatos [Internet]. MediSur ISSN 1727-897X. Cienfuegos; 2016 Feb [cited 2021 Sep 6]. Available from: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1727-897X2016000100007
3. Galindo-Valdés JS, Cortés-Hernández DA, Ortiz-Cuellar JC, De la O-Baquera E, Escobedo-Bocardo JC, Acevedo-Dávila JL. Laser deposition of bioactive coatings by in situ synthesis of pseudowollastonite on Ti6Al4V alloy. Opt Laser Technol [Internet]. 2021 Feb 1 [cited 2021 Mar 11];134:106586. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399220312196>
4. Zujur D, Moret J, Rodriguez D, Cruz L, Lira J, Gil L, et al. A novel photocrosslinkable and cytocompatible chitosan coating for Ti6Al4V surfaces. J Appl Biomater Funct Mater. 2015;13(3):e210–9.
5. Bonifacio MA, Cometa S, Dicarlo M, Baruzzi F, de Candia S, Gloria A, et al. Gallium-modified chitosan/poly(acrylic acid) bilayer coatings for improved titanium implant performances. Carbohydr Polym. 2017 Jun 15;166:348–57.
6. Wang J, Sun C, Wang Y, Wang Y. Early bone apposition and 1-year performance of the electrodeposited calcium phosphate coatings: An experimental study in rabbit femora. Clin Oral Implants Res. 2010 Sep;21(9):951–60.
7. Park KH, Kim SJ, Hwang MJ, Song HJ, Park YJ. Pulse electrodeposition of hydroxyapatite/chitosan coatings on titanium substrate for dental implant. Colloid Polym Sci. 2017 Oct 1;295(10):1843–9.
8. Pishbin F, Mouriño V, Gilchrist JB, McComb DW, Kreppel S, Salih V, et al. Single-step electrochemical deposition of antimicrobial orthopaedic coatings based on a bioactive glass/chitosan/nano-silver composite system. Acta Biomater. 2013 Jul;9(7):7469–79.
9. Man Z, Sha D, Sun S, Li T, Li B, Yang G, et al. In Vitro Bioactivity Study of RGD-Coated Titanium Alloy Prosthesis for Revision Total Hip Arthroplasty. Biomed Res Int. 2016;2016.
10. Hubbe MA, Ferrer A, Tyagi P, Yin Y, Salas C, Pal L, et al. Nanocellulose in packaging. BioResources. 2017;12(1):2143–233.

11. Nasirpouri F, Alipour K, Daneshvar F, Sanaeian M-R. Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings. *Corros Prot Nanoscale*. 2020;473–97.
12. Fritsch RJ, Krause I. ELECTROPHORESIS. *Encycl Food Sci Nutr* [Internet]. 2003 [cited 2021 Sep 6];2055–62. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012227055X014097>
13. Altomare L, Draghi L, Chiesa R, De Nardo L. Morphology tuning of chitosan films via electrochemical deposition. *Mater Lett*. 2012 Jul 1;78:18–21.
14. Korica M, Peršin Z, Trifunovic S, Mihajlovski K, Nikolic T, Maletic S, et al. Influence of Different Pretreatments on the Antibacterial Properties of Chitosan Functionalized Viscose Fabric: TEMPO Oxidation and Coating with TEMPO Oxidized Cellulose Nanofibrils. *Mater (Basel, Switzerland)* [Internet]. 2019 Oct 1 [cited 2021 Nov 16];12(19). Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31561509/>
15. Nguyen THM, Abueva C, Ho H Van, Lee SY, Lee BT. In vitro and in vivo acute response towards injectable thermosensitive chitosan/TEMPO-oxidized cellulose nanofiber hydrogel. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2018 Jan 15 [cited 2021 Nov 16];180:246–55. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29103503/>
16. Soni B, Hassan EB, Schilling MW, Mahmoud B. Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2016 Oct 20 [cited 2021 Nov 16];151:779–89. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27474625/>
17. Technologies A. Manual FTIR Agilent. Grup Biomaster [Internet]. Available from: <https://grupobiomaster.com/espectrometro-cary-630-ftir/>
18. Galileo E seminuevo de investigación. Tabletop Freeze Dryer.pdf [Internet]. Available from: <https://www.galileoequipos.com/es/liofilizador-bk-fd10-series.html>
19. Korea O. Origin 8 . 1 Getting Started Booklet Origin Korea. Orig Corp. 2009;
20. BAPPENAS-ICCTF (Angela Nikolic). Standard Operating Procedure Standard Operating Procedure (Draft). Deakin Univ. 2011;(October):1–24.
21. Coseri S, Biliuta G, Zemljic LF, Srndovic JS, Larsson PT, Strnad S, et al. One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate. *RSC Adv* [Internet]. 2015 [cited 2021 Nov 8];5(104):85889–97. Available from: https://www.researchgate.net/publication/282427406_One-shot_carboxylation_of_microcrystalline_cellulose_in_the_presence_of_nitroxyl_radicals_and_sodium_periodate

22. Soni B, Hassan EB, Mahmoud B. Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2015 Aug 24 [cited 2021 Nov 8];134:581–9. Available from: https://www.researchgate.net/publication/281206854_Chemical_isolation_and_characterization_of_different_cellulose_nanofibers_from_cotton_stalks
23. Van Hai L, Zhai L, Kim HC, Panicker PS, Pham DH, Kim J. Chitosan Nanofiber and Cellulose Nanofiber Blended Composite Applicable for Active Food Packaging. *Nanomater* (Basel, Switzerland) [Internet]. 2020 Sep 1 [cited 2021 Nov 20];10(9):1–14. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32899841/>
24. Elias N, Chandren S, Attan N, Mahat NA, Razak FIA, Jamalis J, et al. Structure and properties of oil palm-based nanocellulose reinforced chitosan nanocomposite for efficient synthesis of butyl butyrate. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2017 Nov 15 [cited 2021 Nov 20];176:281–92. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28927609/>
25. Gunathilake TMSU, Ching YC, Chuah CH. Enhancement of Curcumin Bioavailability Using Nanocellulose Reinforced Chitosan Hydrogel. *Polymers* (Basel) [Internet]. 2017 [cited 2021 Nov 20];9(2):64. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30970742/>
26. Costa SM, Ferreira DP, Teixeira P, Ballesteros LF, Teixeira JA, Figueiro R. Active natural-based films for food packaging applications: The combined effect of chitosan and nanocellulose. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2021 Apr 30 [cited 2021 Nov 20];177:241–51. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33631258/>
27. Tang Y, Zhang X, Zhao R, Guo D, Zhang J. Preparation and properties of chitosan/guar gum/nanocrystalline cellulose nanocomposite films. *Carbohydr Polym*. 2018 Oct 1;197:128–36.
28. Wang Y, Zhang Z, Wang M, Guo C, Liu H, Zeng H, et al. Direct electrodeposition of carboxymethyl cellulose based on coordination deposition method. *Cellulose*. 2018 Jan 1;25(1):105–15.
29. Chen QJ, Zhou LL, Zou JQ, Gao X. The preparation and characterization of nanocomposite film reinforced by modified cellulose nanocrystals. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2019 Jul 1 [cited 2021 Nov 20];132:1155–62. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30981769/>
30. Doménica Nicole Álvarez Balladares. Aplicación de un Recubrimiento Funcional para Prótesis Metálicas, Basado en Quitosano. Univ San Fr Quito. 2019;

31. Dong H, Liu H, Zhou N, Li Q, Yang G, Chen L, et al. Surface Modified Techniques and Emerging Functional Coating of Dental Implants. *Coatings* [Internet]. 2020 Oct 22 [cited 2021 Mar 11];10(11):1012. Available from: <https://www.mdpi.com/2079-6412/10/11/1012>
32. Hernandez M. Recubrimientos Biofuncionales de Quitosano e Hidroxiapatita sobre superficies de Ti6AL4V para aplicaciones en prótesis metálicas Christian Mateo Hernández Pillajo Ingeniería Química Trabajo de integración curricular presentado como requisito Colegio de Ci. Universidad San Francisco de Quito; 2020.

Anexos

1. Egresos hospitalares:

Grupos de morbilidad	Total egre	Sexo paciente	Condición egreso						Tasa de	
271 Fractura del cráneo y de los huesos faciales	3.333	2.641	692	3.311	2.621	690	22	20	2	0,66
272 Fractura del cuello, del tórax o de la pelvis	1.890	1.170	720	1.867	1.154	713	23	16	7	1,22
273 Fractura del fémur	7.296	3.699	3.597	7.143	3.635	3.508	153	64	89	2,10
274 Fracturas de otros huesos de los miembros	32.770	22.351	10.419	32.716	22.314	10.402	64	37	17	0,16
275 Fracturas que afectan múltiples regiones del cuerpo	273	192	85	272	190	82	5	2	3	1,81

Figura 14. Estadísticas de egresos de hospitales por fracturas (seleccionada con amarillo fracturas de fémur) proporcionado por INEC

2. Modificación de datos para ingreso en origen 8 pro:

Para graficar los espectros de transmitancia vs longitud de onda con los datos proporcionados por el equipo FTIR, se interpola para obtener la columna de longitud de onda.

$$\text{iteración} = \frac{(\text{ultimo dato de espectro} - \text{ultimo dato del espectro})}{\text{cantidad de datos}}$$

Formula 1. Calculo iteración

Tabla 1. Iteración para calcular longitud de onda

cantidad de datos	451
primer dato del espectro	4003,16084
último dato de espectro	648,556784
iteración	7,43814646

3. Cálculos de estabilidad

Se realizaron los análisis de estabilidad para los tiempos 1, 2, 3, 24 y 48 horas con muestras electrodepositadas de la mezcla de nano celulosa nativa o TOCNF en quitosano. Para el estudio de estabilidad se mantiene a las muestras en una incubadora hasta poder pesarlos a las horas establecidas previamente.

Tabla 2. Pesos de 3 muestras electrodepositadas de nano celulosa nativa con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas

Nativa 2V-40min	Tiempos					
	0 horas	1 hora	2 horas	3 horas	24 horas	48 horas

	1	1,6713	1,6853	1,6902	1,6935	1,6864	1,6887
	2	1,6493	1,6659	1,6634	1,6646	1,6632	1,6673
	3	1,6459	1,6973	1,6570	1,6675	1,6659	1,6650

Tabla 3. Pesos de 3 muestras electrodepositadas de TOCNF con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas

TOCNF 2V- 40min		Tiempos					
		0 horas	1 hora	2 horas	3 horas	24 horas	48 horas
	1	1,6442	1,6622	1,6587	1,6618	1,6590	1,6579
	2	1,6461	1,6820	1,6570	1,6626	1,6559	1,6556
	3	1,6461	1,6770	1,6635	1,6651	1,6583	1,6602

Tabla 4. Porcentaje de hinchamiento para las 3 muestras electrodepositadas de nano celulosa nativa con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas

Nativa 2V- 40min		Tiempos				
		1 hora	2 horas	3 horas	24 horas	48 horas
	1	0,83767127	1,13085622	1,32830731	0,9034883	1,04110573
	2	1,0064876	0,85490814	0,92766628	0,84278179	1,0913721
	3	3,12291148	0,67440306	1,3123519	1,21514065	1,16045932
	Promedio	1,65569012	0,88672247	1,18944183	0,98713691	1,09764572
	Des. Estándar	1,27345146	0,22988363	0,2268446	0,19977637	0,05992361

Tabla 5. Porcentaje de hinchamiento para las 3 muestras electrodepositadas de TOCNF con quitosano a 1, 2, 3, 24, y 48 horas

TOCNF 2V- 40min		Tiempos				
		1 hora	2 horas	3 horas	24 horas	48 horas
	1	1,09475733	0,88188785	1,07042939	0,9001338	0,83323197
	2	2,18091246	0,66217119	1,00236924	0,59534658	0,57712168
	3	1,87716421	1,05704392	1,15424336	0,74114574	0,85657007

	Promedio	1,71761133	0,86703432	1,07568066	0,74554204	0,75564124
	Des. Estándar	0,5603803	0,19785497	0,07607312	0,15244117	0,15504223