

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SUSTRATOS DE  $Ti_6Al_4V$  MEDIANTE EL  
CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE  $TiO_2$  CON CONTENIDO DE  
CALCIO Y FOSFORO.**

**LAURA JULIANA MIRANDA VESGA  
JUAN SEBASTIÁN PÉREZ MARTÍNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN  
BUCARAMANGA**

**2014.**

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SUSTRATOS DE  $Ti_6Al_4V$  MEDIANTE EL  
CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE  $TiO_2$  CON CONTENIDO DE  
CALCIO Y FOSFORO.**

**LAURA JULIANA MIRANDA VESGA  
JUAN SEBASTIÁN PÉREZ MARTÍNEZ**

**Trabajo de grado para optar al título de  
INGENIERO METALÚRGICO**

**DIRECTOR: Ph.D. DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS  
CO-DIRECTOR: FÍSICO ANDERSON SANDOVAL AMADOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN  
BUCARAMANGA  
2014.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Queremos agradecer al ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros y al Físico Anderson Sandoval Amador, quienes gracias a su dedicación, entrega de conocimiento, experiencia, paciencia y motivación constante, forjaron las ideas que paso a paso construyeron esta investigación.

Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Domingo Carreño, y Mario Navarrete, técnicos y profesores que durante el desarrollo de este proyecto y el transcurso de la formación académica profesional nos brindaron las herramientas necesarias para culminar con éxito esta etapa.

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), por su colaboración durante el desarrollo de esta investigación.

A todas las personas que hacen parte de los laboratorios de caracterización de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, sede UIS Guatiguará por la colaboración para la realización de la pruebas.

DEDICATORIA.

A LA VIDA POR PERMITIRME SER PARTE DE ELLA Y PODER CONOCER SUS  
GRANDEZAS.

A MIS PADRES REINALDO MIRANDA Y MARTHA VESGA POR EL APOYO  
BRINDADO A LO LARGO DE MI VIDA, Y REGALARME LA OPORTUNIDAD DE  
FORMARME COMO PROFESIONAL.

A UNO DE LOS AMORES DE MI VIDA, MI HERMANO JULIAN MIRANDA MI  
MAYOR MOTIVACIÓN.

A MI AMIGA EN LA ETERNIDAD LISBETH NIÑO ROSAS.

A UN GRAN SER HUMANO A QUIEN SOLO TENGO PALABRAS DE GRATITUD  
YULDOR GUITIERREZ.

A TODAS LAS PERSONAS QUE ESTA ETAPA ME PERMITIÓ CONOCER.

LAURA JULIANA MIRANDA VESGA.

***A Dios por mostrarme día a día que con humildad, paciencia y sabiduría, todo es posible.***

***A mi madre, que me mostro que el amor es incondicional para lograr sueños y romper barreras, donde su esfuerzo me acompaña cada día y me recuerda lo que realmente importa en la vida.***

***A mi hermana, que me enseñó a convertir lo difícil en rutina y hacer lo imposible sea probable, donde fuimos de hierro como el martillo que nos formó.***

***A ti Juanis, que cambiaste mi vida por ese amor, cariño y en especial ese apoyo incondicional que cada día me brindas.***

***A mis amigos de la vida, de Cruz Roja Colombiana y universidad que me acompañaron y enriquecieron este camino, en cual siempre habrá un espacio en mi corazón para todos ustedes sin excepción alguna.***

***También dedico este momento tan importante e inolvidable; a mí, por no dejarme vencer, ya que en ocasiones el principal obstáculo se encuentra dentro de uno....***

***A los que se han ido, los que están presentes y los que aún tienen que llegar....***

***JUAN SEBASTIÁN PÉREZ MARTÍNEZ***

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	17
<b>OBJETIVOS</b> .....	18
OBJETIVO GENERAL .....	18
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	18
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b> .....	19
1.1 BIOMATERIALES .....	19
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES.....	19
1.2.1 BIOMTERIALES METÁLICOS.....	19
1.2.1.1 ALEACIÓN $Ti_6Al_4V$ .....	20
1.2.2 BIOMATERIALES CERÁMICOS. (BIOCERÁMICA).....	20
1.2.2.1 FOSFATOS DE CALCIO. ....	20
1.2 ANODIZACIÓN.....	21
1.4 NANOTUBOS Y NANOPOROS.....	22
1.4.1 FORMACIÓN DE NANOTUBOS Y NANOPOROS.....	23
1.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HA. ....	26
1.5.1 ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA.....	27
1.5.1.1 VARIABLES DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA...27	
1.5.1.2 ETAPAS DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.....	28
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	30
2.1 Etapa 1. Revisión bibliográfica.....	31
2.2 Etapa 2. Preparación superficial. ....	31
2.3 Etapa 3. Obtención de nanoestructuras de $TiO_2$ .....	31
2.4 Etapa 4. Pre-caracterización de las nanoestructuras de $TiO_2$ .....	33
2.5 Etapa 5. Funcionalización de las nanoestructuras de $TiO_2$ .....	33
2.6 Etapa 6. Caracterización de las superficies funcionalizadas. ....	34
2.7 Etapa 7. Evaluación de la bioactividad. ....	34
2.8 Etapa 8. Caracterización electroquímica. ....	35
<b>3. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	36

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO. ....	36
3.2 OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TiO <sub>2</sub> . ....	37
3.3 PRE-CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE TiO <sub>2</sub> . ....	38
3.4 FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE TiO <sub>2</sub> . ....	44
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES FUNCIONALIZADAS. ....	44
3.6 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD. ....	52
3.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA. ....	59
<b>4. CONCLUSIONES. ....</b>	<b>66</b>
<b>5. RECOMENDACIONES. ....</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA. ....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXOS. ....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS.

<b>Figura 1.</b> Esquema del crecimiento de capas de nanotubos nanoporos de $\text{TiO}_2$ .....	<b>23</b>
<b>Figura 2.</b> Formación de óxido de titanio compacto película. ....	<b>24</b>
<b>Figura 3.</b> Estructura del potencial de campo para la formación de los nanotubos y nanoporos.....	<b>25</b>
<b>Figura 4.</b> Diagrama desarrollo experimental. ....	<b>30</b>
<b>Figura 5.</b> Montaje para anodizado electroquímico. ....	<b>32</b>
<b>Figura 6.</b> Montaje para inmersión electrolítica.....	<b>34</b>
<b>Figura 7.</b> Montaje para pruebas electroquímicas. ....	<b>35</b>
<b>Figura 8.</b> Micrografía de la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ a 2000X atacada con solución Kroll. ....	<b>36</b>
<b>Figura 9.</b> (a) Espectro EDS, (b) porcentaje atómico y (c) porcentaje atómico según norma ASTM F-136 del sustrato $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ .....	<b>37</b>
<b>Figura 10.</b> Sustratos modificados superficialmente por anodizado electroquímico, (a) Blanco, (b) 10 V, (c) 20 V, (d) 30 V y (e) 40 V. ....	<b>38</b>
<b>Figura 11.</b> Micrografías SEM de las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V. ....	<b>39</b>
<b>Figura 12.</b> Espectros EDS para nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.....	<b>41</b>
<b>Figura 13.</b> Sustratos con nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.....	<b>44</b>

<b>Figura 14.</b> Micrografías SEM de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V. ....	<b>45</b>
<b>Figura 15.</b> Espectros EDS para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V. ....	<b>47</b>
<b>Figura 16.</b> Difractogramas de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V. ....	<b>49</b>
<b>Figura 17.</b> Curva Concentración de Ca Vs Tiempo de inmersión. ....	<b>53</b>
<b>Figura 18.</b> Difractogramas de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.....	<b>55</b>
<b>Figura 19.</b> Micrografías SEM de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V. ....	<b>57</b>
<b>Figura 20.</b> Espectros EDS para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.....	<b>58</b>
<b>Figura 21.</b> Superposición de las curvas de potencial a circuito abierto para los sustratos modificados por (a) anodizados electroquímico y (b) funcionalizados por inmersión electrolítica.....	<b>60</b>
<b>Figura 22.</b> Superposición de las curvas de resistencia a la polarización para los sustratos modificados por (a) anodizado electroquímico y (b) funcionalizados por inmersión electrolítica.....	<b>62</b>
<b>Figura 23.</b> Superposición de las curvas de polarización potenciodinámicas para los sustratos modificados por (a) anodizado electroquímico y (b) funcionalizados por inmersión electrolítica.....	<b>64</b>

## LISTA DE TABLAS.

<b>Tabla 1.</b> Lista de fosfatos de Calcio utilizados para aplicaciones biomédicas .....	<b>21</b>
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de trabajo para la anodizado electroquímico .....	<b>32</b>
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de trabajo para la inmersión electrolítica .....	<b>33</b>
<b>Tabla 4.</b> Caracterización por ángulo de contacto con sus respectivas mediciones para las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico.....	<b>43</b>
<b>Tabla 5.</b> Caracterización por ángulo de contacto con sus respectivas mediciones para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica .....	<b>52</b>
<b>Tabla 6.</b> Concentración de iones $\text{Ca}^{2+}$ en SBF en el transcurso del tiempo .....	<b>53</b>
<b>Tabla 7.</b> Valores de la resistencia a la polarización obtenidos para los sustratos y sus respectivas ecuaciones .....	<b>61</b>
<b>Tabla 8.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos para los sustratos .....	<b>65</b>

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> FOTOGRAFÍA MONTAJE PARA ANODIZADO ELECTROQUÍMICO...	<b>77</b>
<b>Anexo B.</b> FOTOGRAFÍA MONTAJE PARA ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA .....	<b>77</b>
<b>Anexo C.</b> FOTOGRAFÍA MONTAJE PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	<b>78</b>
<b>Anexo D.</b> RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL POR EDS PARA LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS A: (a) 10V, (b) 20V Y (c) 40V.....	<b>78</b>
<b>Anexo E.</b> FASES PRESENTES EN LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS A: (a) 10V, (b) 20V, (c) 40V. ....	<b>79</b>
<b>Anexo F.</b> FASES PRESENTES EN LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS LUEGO DE 7 DÍAS DE INMERSIÓN EN SBF A: (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V Y (d) 40V. ....	<b>79</b>
<b>Anexo G.</b> RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL POR EDS PARA LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS A: (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V Y (d) 40V. ....	<b>80</b>

## RESUMEN

**TÍTULO: MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SUSTRATOS DE Ti6Al4V MEDIANTE EL CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE TiO<sub>2</sub> CON CONTENIDO DE CALCIO Y FOSFORO\*.**

**AUTORES:** MIRANDA VESGA Laura Juliana; PÉREZ MARTÍNEZ Juan Sebastián \*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, nanoestructura, anodizado, funcionalizar, inmersión electrolítica, caracterización.

### DESCRIPCIÓN

La modificación superficial por medio del anodizado electroquímico de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V produce capas de TiO<sub>2</sub> más estables que las formadas naturalmente, estas capas presentan diferentes morfologías dependiendo del electrolito, tiempo y voltaje aplicado.

Para esta investigación se tomó como variable de estudio el voltaje, trabajando con 10V, 20V, 30V y 40V, en una solución de 0.3M NH<sub>4</sub>F + 1M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> durante 60 minutos, con el fin de formar nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, con lo que se obtuvieron nanotubos y nanoporos con diferentes diámetros en las superficies. Posteriormente se realizó una inmersión electrolítica, la cual se llevó a cabo en una solución de Nitrato de Calcio y Fosfato de Amonio, con un voltaje de -12 V durante 15 minutos a 60°C, con el fin de electrodepositar Ca y P sobre las nanoestructuras, luego se sumergieron en SBF durante 7 días, cambiando la solución a diario para evaluar su bioactividad, la morfología y composición del recubrimiento antes y después de inmersión se evaluó con el microscopio electrónico de barrido encontrando nanotubos para voltajes de 10 y 20 V, y nanoporos para los voltajes de 30 y 40 V respectivamente. El proceso de inmersión electrolítica permitió obtener pequeñas formaciones con forma de granos y copos, lo cual afectó notablemente los diámetros de las nanoestructuras; después de inmersión en SBF los granos y copos presentaron una variación en su tamaño, el análisis EDS reportó Ca y P en ambos casos.

Ensayos de ángulo de contacto reportaron que la superficie de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, se hace más hidrofilia con las modificaciones realizadas, finalmente las pruebas electroquímicas (OCP, RP y potenciodinámicas) indican que la nanoestructura que mejor se comporta ante ambientes corrosivos como el fluido corporal simulado, es la modificada a 40V sin inmersión electrolítica.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Anderson Sandoval Amador.

## SUMMARY

**TITLE:** Ti6Al4V SURFACE SUBSTRATES MODIFICATION THROUGH TiO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURES GROWTH WITH CALCIUM AND PHOSPHORUS \*.

**AUTHORS:** MIRANDA VESGA Laura Juliana; PÉREZ MARTINEZ Juan Sebastián \*\*.

**KEYWORDS:** Ti6Al4V, nanostructure, anodized, functionalize, electrolytic immersion, characterization.

### DESCRIPTION

Surface modification by electrochemical anodizing of alloy Ti6Al4V produces more stable layers of TiO<sub>2</sub> than the ones naturally formed; these layers have different morphologies depending on the electrolyte, time and applied voltage.

For this investigation voltage was taken as a study variable, working with 10V , 20V , 30V and 40V, in a solution of 0.3M NH<sub>4</sub>F + 1M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> for 60 minutes in order to form nanostructures with TiO<sub>2</sub> , which also created nano-pores and nanotubes with different diameters on the surfaces . Subsequently, an electrolytic immersion was conducted, which took place in a solution of calcium nitrate and ammonium phosphate at a voltage of -12 V for 15 minutes at 60 ° C, in order to electrolocate Ca and P on the nanostructures, then they were immersed in SBF for 7 days, changing the solution daily for assessing its bioactivity, morphology and composition of the coating before and after immersion. It was evaluated with scanning electronic microscope finding nanotubes for voltages of 10 and 20 V, and nano-pores to the voltages V 30 and 40 respectively. The process of electrolytic Immersion yielded formations shaped like small grains and flakes, which significantly affected the diameters of the nanostructures. After immersion in SBF grains and flakes showed differences in size, the EDS analysis reported Ca and P in both cases.

Contact angle tests reported that the surface of the Ti6Al4V alloy becomes more hydrophilic with the modifications, finally electrochemical tests (OCP, RP and potentiodynamic) indicate that the nanostructure that better behaves against corrosive environments such as simulated body fluid, is amended to 40V without electrolytic immersion.

---

\*Thesis Project

\*\* Faculty Physical Chemistry of Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Anderson Sandoval Amador.

## INTRODUCCIÓN

Materiales metálicos como la aleación Cr-Co-Mo, el acero AISI 316 LVM y el  $Ti_6Al_4V$  han sido utilizados a lo largo de los años como biomateriales de osteosíntesis obteniendo grandes resultados. El principal requerimiento de estos materiales es que sean resistentes a sufrir alguna alteración en su superficie cuando son implantados en el cuerpo y que posean óptimas propiedades mecánicas enlazadas con una excelente biocompatibilidad. Los dispositivos fabricados con estos materiales muestran un alto grado de aceptación por el cuerpo, buena respuesta celular y alta resistencia a la corrosión, donde la resistencia a la corrosión de estos materiales se deriva de la película estable de óxido que se forma en su superficie, la cual al dañarse, se reconstruye en presencia de fluidos fisiológicos [1-2].

Partiendo de la necesidad de producir mejores superficies para los materiales de implantes de regeneración ósea, se estudia la fabricación de nanoestructuras de  $TiO_2$  con contenidos de calcio fosforo a partir de  $Ti_6Al_4V$ , con el fin de mejorar la respuesta de la interfase superficial del material implantable-medio biológico y que así se favorezca la formación de hidroxiapatita, la cual es una estructura estable que facilita la oseointegración con el tejido óseo y provee al hueso de condiciones óptimas para su desempeño [1]-[3].

## **OBJETIVOS.**

### **OBJETIVO GENERAL.**

Funcionalizar superficies de  $Ti_6Al_4V$  mediante la producción de nanoestructuras de  $TiO_2$  con contenido de fosfato de calcio.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS.**

- Obtener nanoestructuras de  $TiO_2$  sobre la aleación  $Ti_6Al_4V$  mediante anodizado electroquímico en una solución de  $NH_4F + NH_4H_2PO_4$ .
- Funcionalizar las nanoestructuras de  $TiO_2$  mediante el crecimiento de cristales de fosfato de calcio obtenidos por inmersión electrolítica en  $NH_4H_2PO_4 + Ca(NO_3)_2$ .
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas, biocompatibilidad y degradación de las superficies modificadas mediante SEM-EDS, DRX, medición de ángulo de contacto, absorción atómica, resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas.

## **1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.**

### **1.1 BIOMATERIALES.**

Un biomaterial en términos generales, es aquel material biológicamente inerte, que puede ser incorporado o implantado en un sistema vivo sin sufrir alguna alteración en su superficie, con el fin de reemplazar, aumentar o restaurar alguna parte funcional, permaneciendo en contacto continuo o interrumpido con algún tipo de fluido biológico [4].

Los biomateriales producen algún tipo de respuesta al estar en contacto directo con medios fisiológicos, de acuerdo a esto, existe un tipo de biomateriales denominados bioactivos, los cuales estimulan la unión del implante al tejido circundante. Estos materiales, se caracterizan por presentar una reactividad química controlada que cambia con el tiempo, produciéndose reacciones químicas en la superficie que favorecen algún proceso biológico [4].

### **1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES.**

Atendiendo a la naturaleza del biomaterial con el que se fabrica un implante, se puede establecer una clasificación en: *metálicos*, *cerámicos*, *poliméricos* o *materiales compuestos*.

#### **1.2.1 BIOMATERIALES METÁLICOS.**

Los metales fueron los primeros materiales utilizados para reemplazar huesos humanos, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Hoy en día, es un material imprescindible, para aquellas aplicaciones biomédicas que requieran soportar algún tipo carga. Los principales metales biocompatibles son el acero inoxidable, aleaciones basadas en cobalto y aleaciones basadas en titanio [4].

### **1.2.1.1 ALEACIÓN Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V.**

Esta aleación también conocida como grado 5, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V o Ti64, es la aleación de titanio más comúnmente utilizada, tiene una composición química de 6% de aluminio, 4% de vanadio, 0,25% (máximo) de hierro, 0,2% (máximo) de oxígeno, y titanio como elemento base. Esta aleación presenta una mayor resistencia que el titanio comercialmente puro (Ti CP), mientras que ellas poseen la misma rigidez y propiedades térmicas (con exclusión de conductividad térmica, que es aproximadamente 60% menor en el Ti grado 5 que en el Ti CP). Por otra parte, encontramos que esta aleación presenta una estructura alfa-beta, que suelen clasificarse de acuerdo al arreglo geométrico de estas fases en: laminar, equiaxial y mixta (laminar y equiaxial). Es considerada la aleación del “Caballo de Batalla” en la industria del titanio. El Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V posee excelentes propiedades de biocompatibilidad, especialmente cuando se requiere trabajar en contacto directo con el tejido vivo o hueso [5].

### **1.2.2 BIOMATERIALES CERÁMICOS. (BIOCERÁMICA).**

Son materiales que pueden ser utilizados en algún implante o prótesis. Poseen una buena biocompatibilidad y oseointegración, siendo los materiales más parecidos al componente mineral del hueso. Una de las características es que pueden ser bioactivos, por lo que al estar en contacto con los fluidos fisiológicos, reaccionan produciendo hidroxiapatita, la cual es uno de los principales componentes del hueso [4].

#### **1.2.2.1 FOSFATOS DE CALCIO.**

Los fosfatos de calcio mayormente utilizados dentro del campo de los biomateriales se encuentran recopilados en la Tabla 1. Hace más de 30 años que se sabe que la hidroxiapatita es capaz de formar una unión directa con el hueso de tal forma que si se quiere extraer un implante del hueso circundante, es imposible sin romper el hueso o bien el implante propiamente. Sin embargo, es

sabido también que la bioactividad de los fosfatos de calcio es mayor en función de su semejanza a la fase mineral del hueso. Es por ello que se investiga hacia la obtención de apatitas no estequiométricas, pobremente cristalizadas, deficientes en calcio con relaciones molares de Ca/P que varían entre 1,67 y 1,50 [7].

*Tabla 1 .Lista de fosfatos de Calcio utilizados para aplicaciones biomédicas [7].*

Ca/P	Nombre	Abreviación	Fórmula	Aplicación
0,5	Fosfato Monocálcico Monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cementos
0,5	Fosfato Monocálcico anhidrico	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Cementos
1,0	Fosfato de Dicálcico Dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cementos
1,0	Fosfato Dicálcico	DCP	$\text{CaHPO}_4$	Cementos
1,33	Fosfato Octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cementos
1,5	Fosfato Tricálcico	$\alpha$ ó $\beta$ -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Cerámicas, Composites PM, Cementos Recubrimientos
	Fosfato de Calcio Amorfo	ACP	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Cementos, PM Recubrimientos
1,67	Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Cerámicas, Composites Recubrimientos, PM
2,0	Fosfato Tretacálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Cerámicas, Composites Recubrimientos, PM

## 1.2 ANODIZACIÓN.

La anodización es un proceso de tratamiento superficial electroquímico, donde conserva todas las propiedades del material, protegiéndolo de ambientes agresivos, originando una capa de óxido en la superficie del material [6].

En este tipo de procesos, hay una adsorción de aniones en la solución sobre la capa de óxido que se produce, este fenómeno también desencadena otras reacciones que pueden promover el crecimiento de óxido de titanio, que no sólo implica el estudio de la naturaleza del titanio sino también del electrolito. Otros

parámetros deben tenerse en cuenta, tales como la temperatura, la densidad de corriente aplicada y la velocidad de agitación en la solución [8].

La superficie del titanio tratado electroquímicamente desarrolla topografías específicas, que reflejan diferencias en las velocidades de pasivación/disolución del material. Se puede preparar la superficie del sustrato con composición química específica y la topografía, donde estos influirán en la oseointegración [6].

El proceso de anodización se lleva a cabo mediante el uso de un ánodo de titanio o aleación de titanio y un cátodo de platino, plata o acero inoxidable, etc, con el objetivo de producir una capa de óxido estable y biocompatible sobre la superficie del sustrato, esta película pasiva suele tener unos pocos nanómetros de espesor y diferentes óxidos pueden estar presentes, encontrando el  $\text{TiO}_2$  el más estable.

La nueva capa de óxido formada es porosa y está firmemente adherida al sustrato, lo que beneficia la respuesta biológica del implante, donde estudios recientes muestran que los implantes de titanio anodizado promueven la optimización de la interacción del metal / tejido vivo [8].

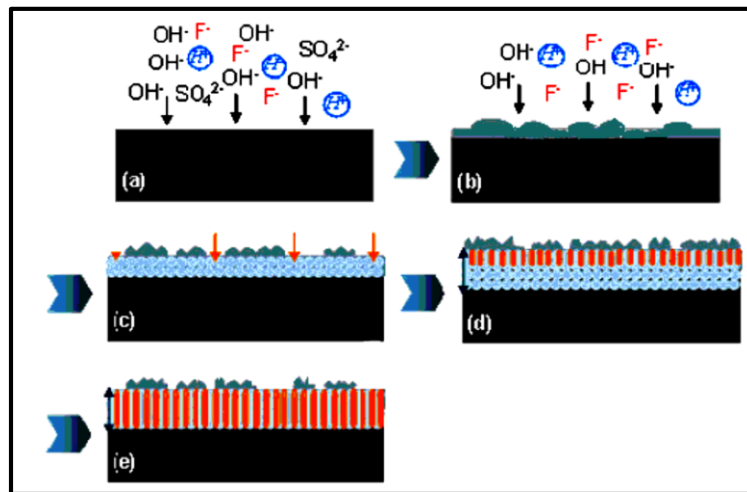
#### **1.4 NANOTUBOS Y NANOPOROS.**

La síntesis de nanotubos y nanoporos ha tenido un gran interés por parte de la comunidad científica debido a su alta relación superficie-volumen y las nuevas propiedades debido al tamaño. En particular los nanotubos y nanoporos de dióxido de titanio han demostrado tener varias aplicaciones en celdas solares y biomateriales, presentando una alta resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y una excelente biocompatibilidad lo que hace uno de los materiales con mayor aplicación en implantes dentarios y óseos [9].

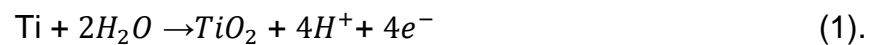
### 1.4.1 FORMACIÓN DE NANOTUBOS Y NANOPOROS.

El proceso de formación de nanotubos y nanoporos de  $TiO_2$  en el sustrato de titanio o aleación de titanio puede ser descrito como se muestra en el esquema que se muestra en la Figura 1 [8].

Figura 1. Esquema del crecimiento de capas de nanotubos nanoporos de  $TiO_2$  [10].

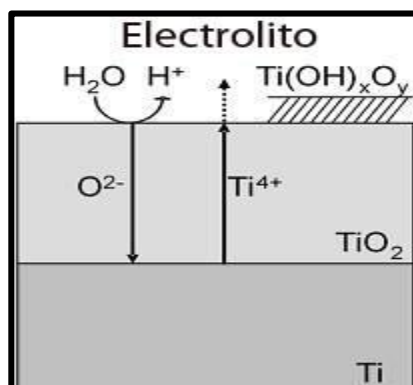


Al principio del proceso, en el que la tensión es la promoción de la ionización, el sustrato se sumerge en el electrolito y no sufre la misma influencia. Con el incremento de iones  $OH^-$  en la solución acuosa se promueve el crecimiento del óxido anódico en la superficie del metal y una ganancia adicional por el movimiento de los iones  $O^{2-}$  y  $Ti^{4+}$  en el crecimiento del óxido. La reacción (1) describe la formación de óxido de compacto en la superficie del sustrato [9].



El resultado de la formación de la película de óxido compacto se muestra esquemáticamente en la Figura 2.

Figura 2. Formación de óxido de titanio compacto película [11].

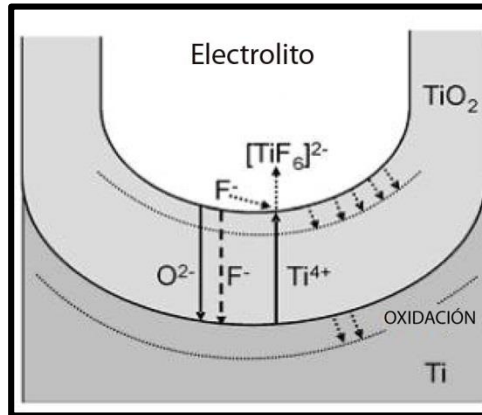


Con el crecimiento de la capa de óxido compacta, la intensidad del diferencial de potencial disminuye exponencialmente, lo que limita el espesor de la capa formada, donde los iones  $Ti^{4+}$  migran a la interfaz óxido/hidróxido del electrolito que puede formar un precipitado en el sustrato, haciendo que el voltaje aplicado presente una variación para la formación de una capa porosa adherida, demorando así la difusión en la interfaz. En presencia de iones fluoruro, este efecto se produce para reducir al mínimo la capacidad de disolución para la formación de óxido de  $Ti(F_6)^{2-}$ , como se muestra en la reacción (2) [8-9].

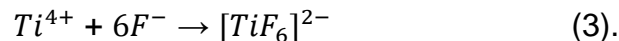


Al poseer un pequeño radio atómico, el ión fluoruro penetra fácilmente en la capa creciente de  $TiO_2$ , siendo transportado por el potencial del campo del óxido. La disolución de la capa por el electrolito causa la formación de numerosos puntos de ataque en la superficie, estos son producidos en el centro de las celdas hexagonales que inician los poros, donde cada punto de ataque o poro puede considerarse como una fuente de corriente a partir de la cual se desarrollará un diferencial de potencial [9], como se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Estructura del potencial de campo para la formación de los nanotubos y nanoporos [11].



La formación de complejos continuos de iones de flúor, promueve un ataque químico permanente o la formación de TiO<sub>2</sub>, que impiden la precipitación del hidróxido, haciendo que los iones de  $Ti^{4+}$  alcancen el óxido de la interfaz/electrolito de solvatación que se produzca  $TiF_6^{2-}$ , como se muestra en la reacción (3) [9]-[12].



Para una adecuada formación de nanotubos o nanoestructuras, además de la cinética de formación, se debe considerar una serie de parámetros fundamentales en el proceso electrolítico:

- ✓ *Electrolitos:* Las concentraciones de los electrolitos deben tener un equilibrio, ya que si son demasiado bajos, como resultado se tendrá una alta resistencia eléctrica, donde será necesario el uso de altas tensiones que impiden la correcta formación de la película de óxido, por otro lado las altas concentraciones disuelven la película de óxido muy rápido y también previenen la formación de una película adecuada [8-9].
- ✓ *Voltaje:* El voltaje habitual en el proceso de anodizado asciende entre 10 a 20 voltios, a voltajes más altos forman una capa de óxido irregular y formar capas porosas de menor espesor con menos resistencia [8-9].

- ✓ *Agitación:* Promueve la homogeneidad de los iones en la solución electrolítica, genera un ataque uniforme en toda la superficie y la formación de subcapas [8-9].
- ✓ *Temperatura:* Se necesita llevar un control estricto en la temperatura, por la formación de capas de óxidos que poseen una buena resistencia a la corrosión, originadas a bajas temperaturas. La capa anódica formada, tiene una alta resistencia eléctrica, generando calor con el paso de la corriente. Por lo tanto, existe una tendencia a un calentamiento en el proceso de anodización, donde se requiere de un enfriamiento en dicho proceso [8-9].
- ✓ *Fuente de alimentación:* Para el proceso de anodizado, es de gran importancia la corriente que fluye a través de la superficie del electrodo, esta corriente debe mantenerse constante durante todo el proceso. Dado que la resistencia del conjunto varía en todo el proceso, uno tiene dos opciones: utilizar una fuente de voltaje variable ajustado manualmente para mantener la corriente o utilizar una fuente de corriente constante regulable [8-9].

## **1.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HA.**

Existen diversas técnicas para la deposición de hidroxiapatita (HA) sobre sustratos metálicos, dependiendo del método utilizado, se pueden obtener recubrimientos con diferente morfología, estequiometría y nivel de cristalinidad. Entre estas técnicas se encuentra la deposición por sputtering de haz de electrones, los métodos sol-gel, la deposición electroforética, deposición electrolítica, los recubrimientos biomiméticos, el prensado isostático en caliente (HIP) y la proyección térmica, entre otros [13-14].

### 1.5.1 ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA.

Esta técnica es muy utilizada para cubrir superficialmente el sustrato metálico con fosfato de calcio, buscando combinar las propiedades mecánicas del material ( $Ti_6Al_4V$ ) con la aptitud de unirse al hueso de las cerámicas bioactivas (como la hidroxiapatita). La electrodeposición catódica, es un proceso de inmersión basado en el desplazamiento de partículas cargadas dentro de un campo eléctrico, donde las que presentan cargas eléctricas opuestas se atraen por la acción de la corriente eléctrica; para esto, se ioniza la solución creando un campo eléctrico y una diferencia de potencial entre los electrodos, los iones positivos y negativos del electrolito se mueven de tal forma que las partículas del electrolito son atraídas hacia la pieza metálica y de esta manera quedan depositadas formando una capa uniforme sobre toda la superficie del sustrato [14].

#### 1.5.1.1 VARIABLES DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA.

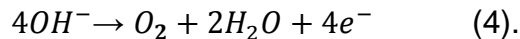
- **Concentración del electrolito precursor:** Esta es de gran importancia porque un incremento en la concentración, proporciona un aumento en la conductividad del electrolito, permitiendo tener un suministro de iones calcio y fosfato en la solución, a medida que transcurre el proceso. Por otro parte, el *pH de la solución*, determina el tipo de fosfato que finalmente se depositara sobre el sustrato [14].
- **Voltaje:** Este permite el transporte iónico tanto del calcio como del fosfato, con el fin de que estos lleguen apropiadamente a la superficie de la aleación, para que se lleven a cabo las reacciones tanto electroquímicas, químicas y de precipitación para la formación del fosfato [14].
- **Temperatura:** Influye en la solubilidad de los reactivos y determina la presencia de mayor o menor cantidad de iones en solución. Un aumento en

la temperatura genera una mayor movilidad de iones en la solución, pero esta debe controlarse para que no exista evaporación de moléculas antes de que lleguen al recubrimiento [14].

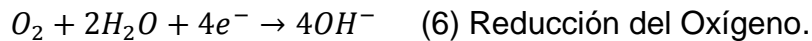
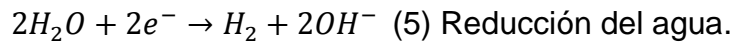
- **Agitación de la solución:** La agitación produce un suministro continuo y uniforme de iones de calcio y fosfato al cátodo, reduciendo el espesor de la película catódica y facilitando así, la llegada a la superficie de los iones necesarios para que se dé la formación de los depósitos de fosfatos de Ca [14].

#### 1.5.1.2 ETAPAS DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.

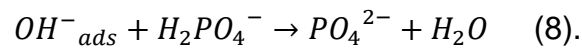
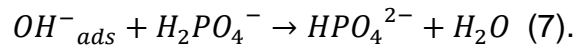
Básicamente el proceso de electrodeposición se lleva a cabo en tres etapas, la primera etapa corresponde a la nucleación (formación de los primeros cristales), en la cual en el ánodo se presenta la oxidación del hidroxilo, como se muestra en la reacción (4):



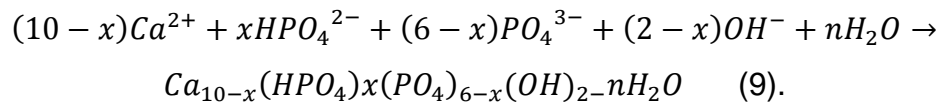
Y sobre el cátodo de  $Ti_6Al_4V$ , ocurren las siguientes reacciones (5) y (6):



Debido al campo eléctrico los primeros iones que se ubican en la superficie son los  $Ca^{2+}$ , seguidos por los iones monovalentes de sodio, siendo importante controlar el pH para que no se precipiten hidróxidos de Calcio [11-12]. En la segunda etapa, se genera un aumento local del pH producto de la saturación de iones  $OH^{-}$  en el cátodo, que junto con unas condiciones termodinámicas y cinéticas adecuadas, induciría las siguientes reacciones ácido-Base; en las que los fosfatos ácidos formados reaccionan con los iones hidroxilo produciendo el ion fosfato, el cual es indispensable para que se produzca la precipitación de la hidroxiapatita:



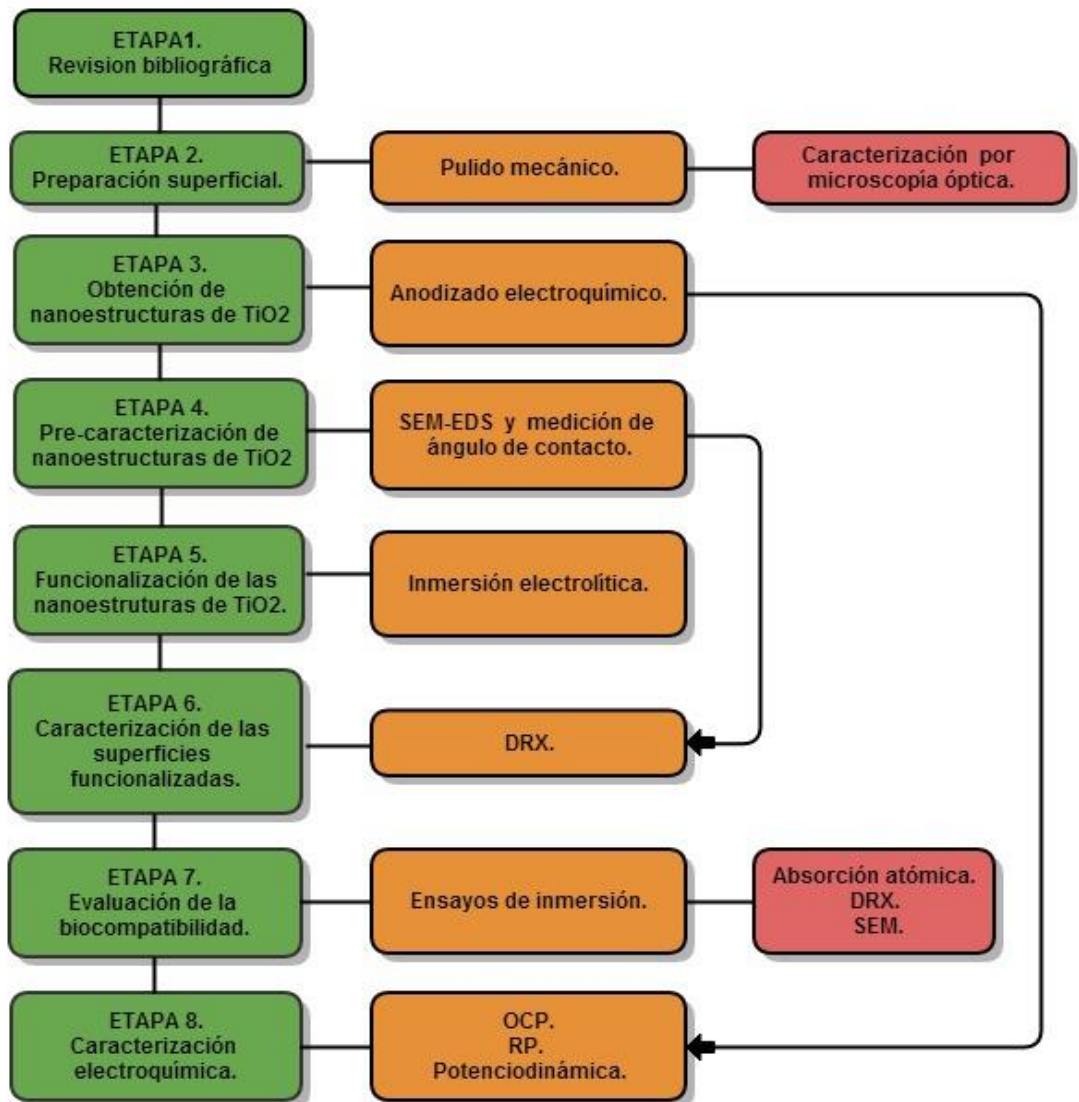
En la tercera etapa, se producen las reacciones de precipitación de los diferentes tipos de fosfatos electrodepositados sobre la superficie del cátodo, allí los iones fosfatados reaccionan con los iones  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$  y  $HPO_4^{2-}$  produciendo los fosfatos de calcio, que se muestra en la reacción (9) [14].



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La metodología experimental para desarrollar esta investigación y cumplir con los objetivos planteados se muestra en el diagrama de la Figura 4, sus 8 etapas se describen a continuación.

Figura 4. Diagrama desarrollo experimental.



Fuente: Autores.

### **2.1 Etapa 1. Revisión bibliográfica.**

Durante el desarrollo de este proyecto de investigación se revisaron diferentes fuentes bibliográficas como libros, artículos, y bases de datos relacionadas con la modificación superficial de sustratos metálicos. Dicha información facilitó el planteamiento de ensayos y la discusión de resultados.

### **2.2 Etapa 2. Preparación superficial.**

Las probetas de  $Ti_6Al_4V$  (ASTM F136 [17]) tienen un diámetro de 14 mm y 3 mm de espesor, estas muestras venían con un proceso de maquinado, por lo que la preparación superficial se llevó a cabo con papeles de desbaste de carburo de silicio (Carborundum 220, 360, 400, 600, 1000 y 1200), para obtener una superficie lisa, se continuó con un pulido por paños utilizando alúmina de 3  $\mu m$  y 0,05  $\mu m$  (marca Böhler), bajo indicaciones de la norma ASTM E3-11[18], para finalizar se atacó con solución Kroll, cuya composición fue 5% v/v de  $HNO_3$ , 10% v/v de HF y agua destilada, durante 30 segundos de acuerdo con la norma ASTM E-407 [19], para hacer análisis microestructural mediante el Microscopio Óptico Olympus BX41 a un aumento de 2000X.

### **2.3 Etapa 3. Obtención de nanoestructuras de $TiO_2$ .**

Previo a la obtención de nanoestructuras de  $TiO_2$  se realizó una limpieza ultrasónica (con un equipo de marca Elma y modelo LC30H) a las muestras de  $Ti_6Al_4V$ , con acetona durante 10 minutos, con el fin de eliminar impurezas presentes en la superficie.

La nanoestructuras de  $TiO_2$  se formaron sobre la superficie de la aleación  $Ti_6Al_4V$  al someterlas a un proceso de anodizado electroquímico en una solución de  $NH_4F + NH_4H_2PO_4 +$  agua desionizada. Para el montaje de la celda electroquímica, se utilizó como cátodo un alambre de platino y  $Ti_6Al_4V$  como ánodo. El proceso se llevó a cabo bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 2.

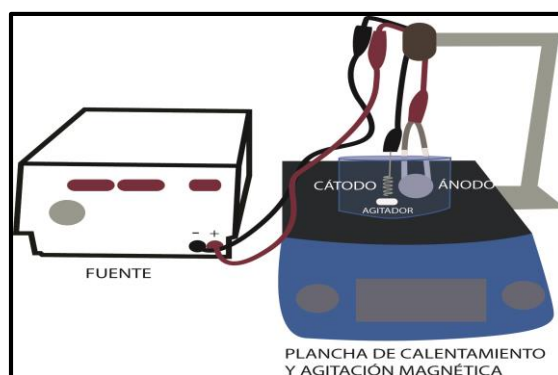
Tabla 2. Condiciones de trabajo para la anodizado electroquímico.

Condiciones de trabajo		
Distancia entre electrodos	1,5 cm	
Voltaje	10,20,30 y 40 V	
Agitación	100 rpm	
Temperatura	25 °C	
Tiempo	60 minutos	
Concentración del electrolito	NH <sub>4</sub> F	0,3 M
	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1 M

Fuente: Autores.

Se utilizó una fuente de potencia marca Thermo Electron Corporation, modelo 57090ECA-5A con un rango de corriente de 1000 mA para garantizar la estabilización del voltaje. Durante este proceso el electrolito se mantuvo bajo agitación constante con la ayuda de una plancha agitadora marca Schott Gerate GMBH modelo D-55122 Mainz, para reducir las burbujas de hidrogeno formadas en el cátodo y así permitir un flujo de iones homogéneo al ánodo. El montaje para este proceso se muestra en la Figura 5. En el anexo A se puede observar una fotografía del montaje del proceso.

Figura 5. Montaje para anodizado electroquímico.



Fuente: Autores.

Al finalizar el proceso las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron al ambiente.

#### 2.4 Etapa 4. Pre-caracterización de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.

La morfología y composición de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> obtenidas por el proceso de anodizado electroquímico se observaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS), en el microscopio electrónico QUANTA FEG 650, y la mojabilidad de las superficies mediante medición de ángulo de contacto utilizando SBF, con la ayuda del equipo marca DATAPHYSICS modelo OCA 15EC y el software SCA 20, todos estos equipos se encuentran ubicados en el parque tecnológico de Guatiguará.

#### 2.5 Etapa 5. Funcionalización de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.

Las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> obtenidas bajo el proceso de anodizado electroquímico se sometieron a una nueva limpieza ultrasónica con acetona durante 5 minutos previo al proceso de inmersión electrolítica. Para este proceso se utilizó como cátodo grafito de alta pureza y como ánodo la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V anodizada, las condiciones de trabajo se muestran en la Tabla 3. El pH inicial del electrolito se fijó en 10, debido a que este valor de pH está dentro del rango de basicidad donde el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> es la especie más estable, la cual es necesaria para que se lleve a cabo el proceso de electrodeposición de los fosfatos de calcio [14].

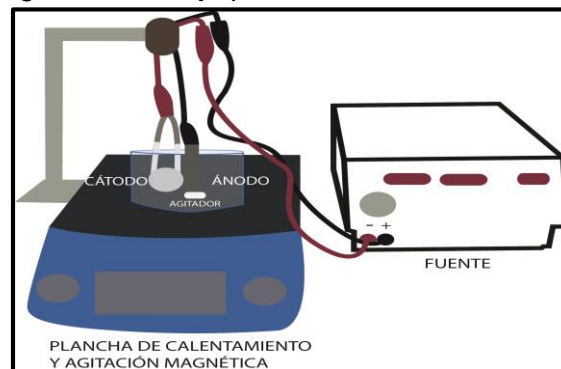
Tabla 3. Condiciones de trabajo para la inmersión electrolítica.

Condiciones de trabajo		
Distancia entre electrodos		1,5 cm
Voltaje		-12 V
Agitación		600 rpm
Temperatura		60 °C
Tiempo		15 minutos
Concentración del electrolito	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,025 M
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,042 M

Fuente: Autores.

Al terminar el proceso las probetas se lavaron con agua desionizada, secadas a temperatura ambiente y ubicadas en un desecador. En la Figura 6 se puede observar el montaje y en el anexo B se puede observar una fotografía del montaje del proceso.

*Figura 6. Montaje para inmersión electrolítica.*



*Fuente: Autores.*

## **2.6 Etapa 6. Caracterización de las superficies funcionalizadas.**

Se caracterizó la morfología, composición y mojabilidad de las superficies funcionalizadas mediante SEM-EDS, y medición de ángulo de contacto, la cristalinidad de las mismas mediante difracción de rayos X (DRX), en el difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ANVANCE, ubicado en el laboratorio de rayos X en el parque tecnológico de Guatiguará.

## **2.7 Etapa 7. Evaluación de la bioactividad.**

Para la evaluación de la bioactividad, se utilizó como electrolito una solución simulada de fluido corporal (SBF). El SBF de Kokubo [20] se preparó a 37°C adicionando las cantidades adecuadas de los diferentes compuestos, ajustando a un pH de 7,40 usando ácido clorhídrico HCl y tris (hidroximetil) aminometano (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>. Las probetas funcionalizadas se sumergieron en 30 ml de dicha solución por un periodo de 7 días a 37°C, renovando el volumen de la solución cada día y tomando una alícuota por día para la prueba de absorción atómica.

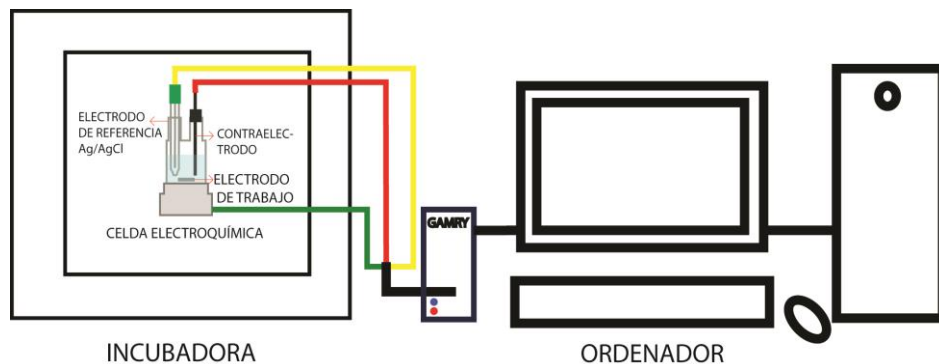
Para el ensayo de absorción atómica fue necesario diluir 1 ml de la solución por

49 ml de agua destilada ya que las alícuotas tenían una concentración muy elevada, este ensayo se realizó en el espectrómetro de absorción atómica marca BUCK modelo 210 VGP del grupo de investigación GIMBA. Seguido de este ensayo a los sustratos se les realizó difracción de rayos X (DRX) para evaluar cristalinidad, espectroscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS), para evaluar su morfología y composición.

## 2.8 Etapa 8. Caracterización electroquímica.

Todas las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en un Potenciostato GAMRY 600, empleando una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de grafito y como electrodos de trabajo la aleación Ti6Al4V modificada y funcionalizada. El electrolito consistió en SBF de Kokubo, manteniendo la celda en una incubadora a 37 °C. El montaje de la celda se observa en la Figura 7. En el anexo C se puede observar una fotografía del montaje del proceso.

Figura 7. Montaje para pruebas electroquímicas.



Fuente: Autores.

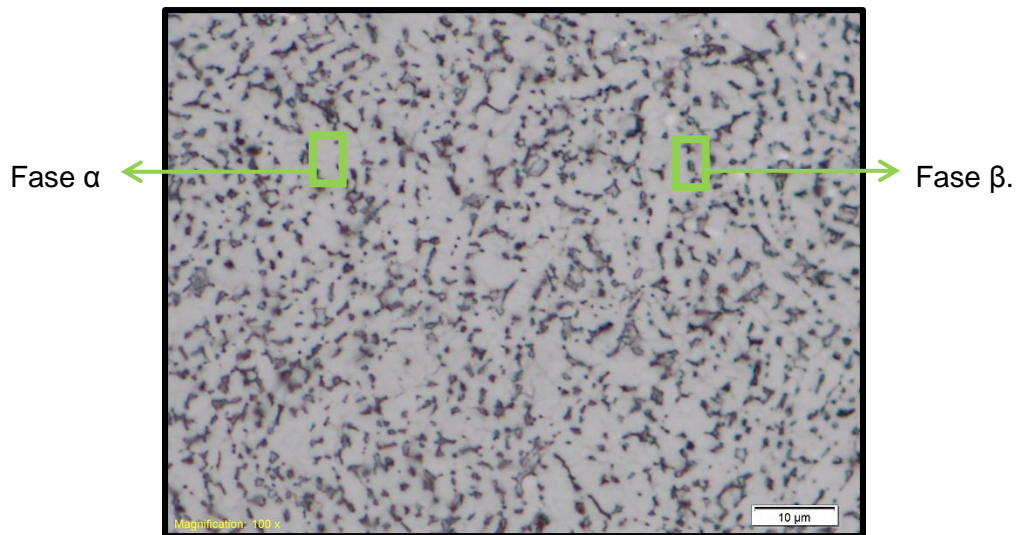
Para las medidas de potencial a circuito abierto se realizó la prueba durante 3600 s, la técnica de resistencia a la polarización se realizó aplicando un barrido de potencial de  $\pm 0.03$  V con una velocidad de barrido de 0,166 mV/s y las curvas de polarización potenciodinámicas se trazaron a una velocidad de 1 mV/s, en un intervalo de potencial entre -1 a 2 V vs Eoc.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO.

En la Figura 8 se puede observar una microestructura equiaxial, la cual es el resultado de un conformado del material y un posterior tratamiento térmico de recocido, está formada por granos finos de fase  $\alpha$  (clara) y fase  $\beta$  (oscura), esta última se encuentra distribuida en los bordes de grano, sobre la matriz de fase  $\alpha$ , estas fases son características microestructurales de las aleaciones de titanio bifásicas  $\alpha+\beta$ , las cuales le confieren a la aleación una buena combinación de propiedades mecánicas como lo son la resistencia mecánica, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga [15].

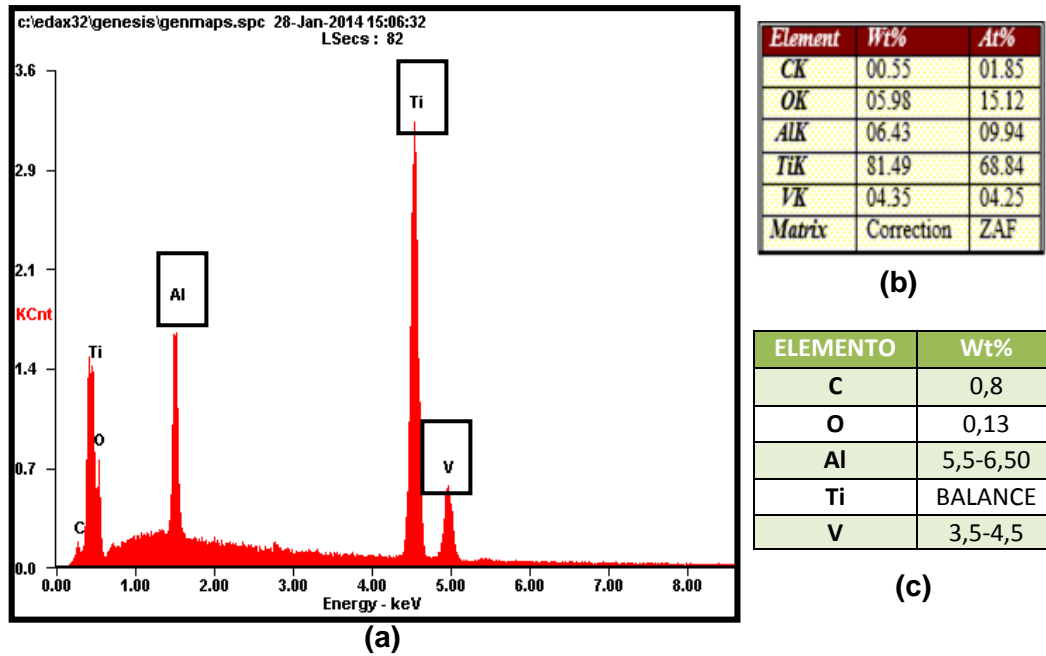
*Figura 8. Micrografía de la aleación  $Ti_6Al_4V$  a 2000X atacada con solución Kroll.*



*Fuente: Microscopio Óptico Olympus BX41.*

Un análisis de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), se realizó para confirmar la composición química del sustrato  $Ti_6Al_4V$ , en la Figura 9 se puede observar el espectro EDS y el porcentaje atómico de cada elemento, encontrándose bajo los rangos permitidos por la norma ASTM F136 [17].

Figura 9. (a) Espectro EDS, (b) porcentaje atómico y (c) porcentaje atómico según norma ASTM F-136 del sustrato  $Ti_6Al_4V$ .



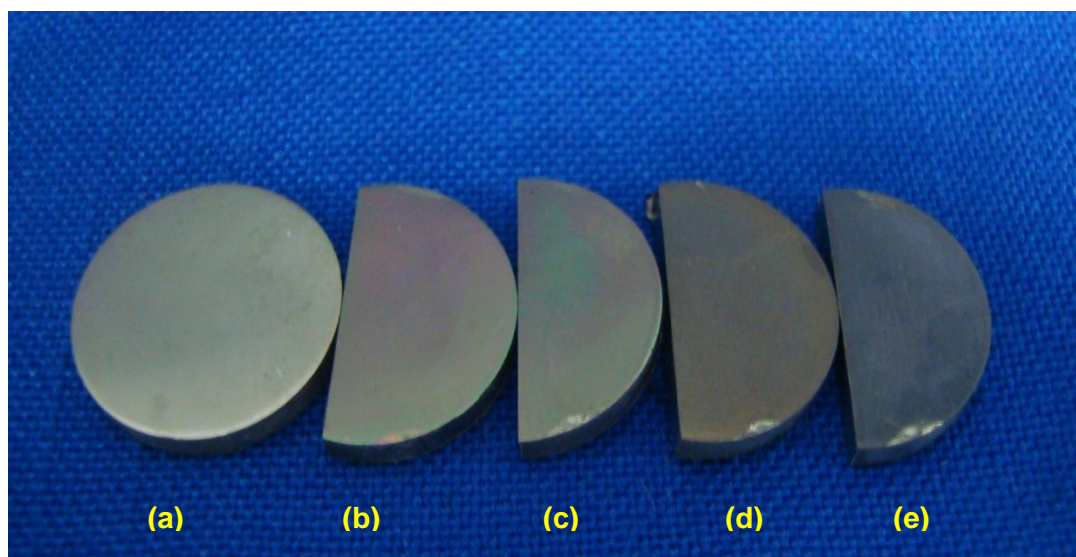
Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.

### 3.2 OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE $TiO_2$ .

La concentración del electrolito utilizado para el anodizado electroquímico, el tiempo de duración del mismo, y el contraelectrodo fueron tomados de la literatura [16], ya que bajo estos parámetros es posible obtener nanoestructuras de  $TiO_2$ .

Las superficies presentaron una variación de color, debido a los diferentes valores de voltajes aplicados, observándose que a menores voltajes las superficies son brillantes y con coloración tornasolada, mientras que a mayores voltajes la capa se hace más oscura y opaca. En la Figura 10 se pueden observar de izquierda a derecha los sustratos modificados superficialmente, iniciando con el blanco, el cual solo presenta preparación metalográfica, seguido en un orden ascendente de voltaje por los demás.

Figura 10. Sustratos modificados superficialmente por anodizado electroquímico, (a) Blanco, (b) 10 V, (c) 20 V, (d) 30 V y (e) 40 V.



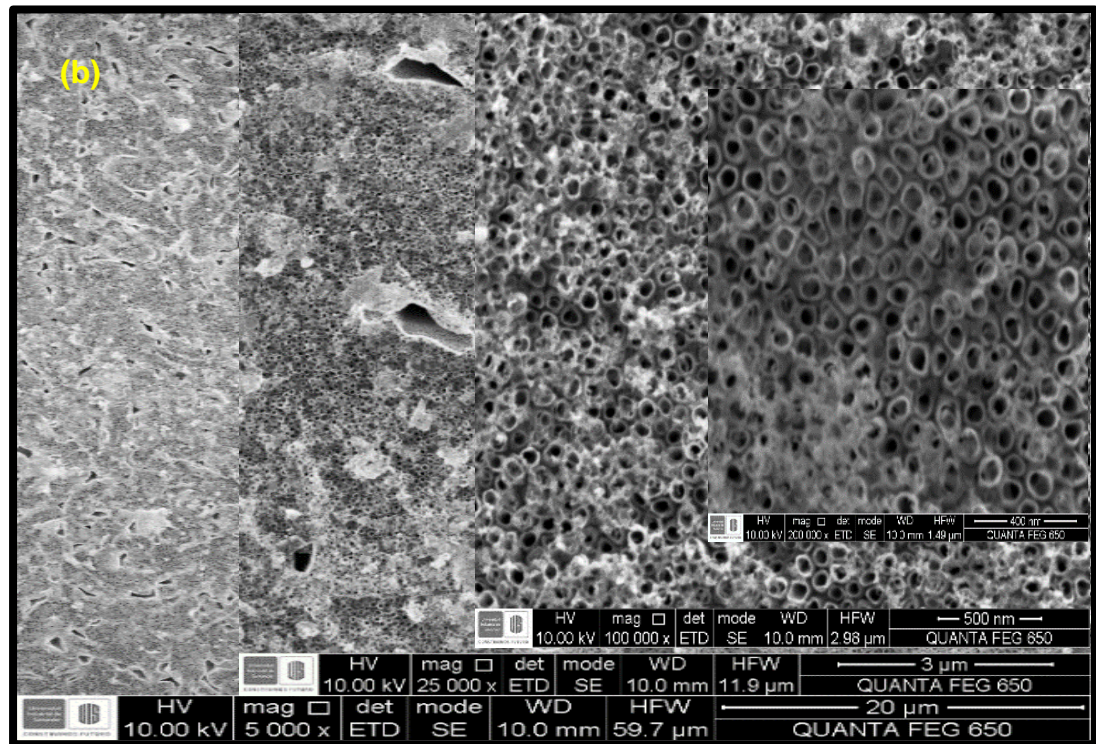
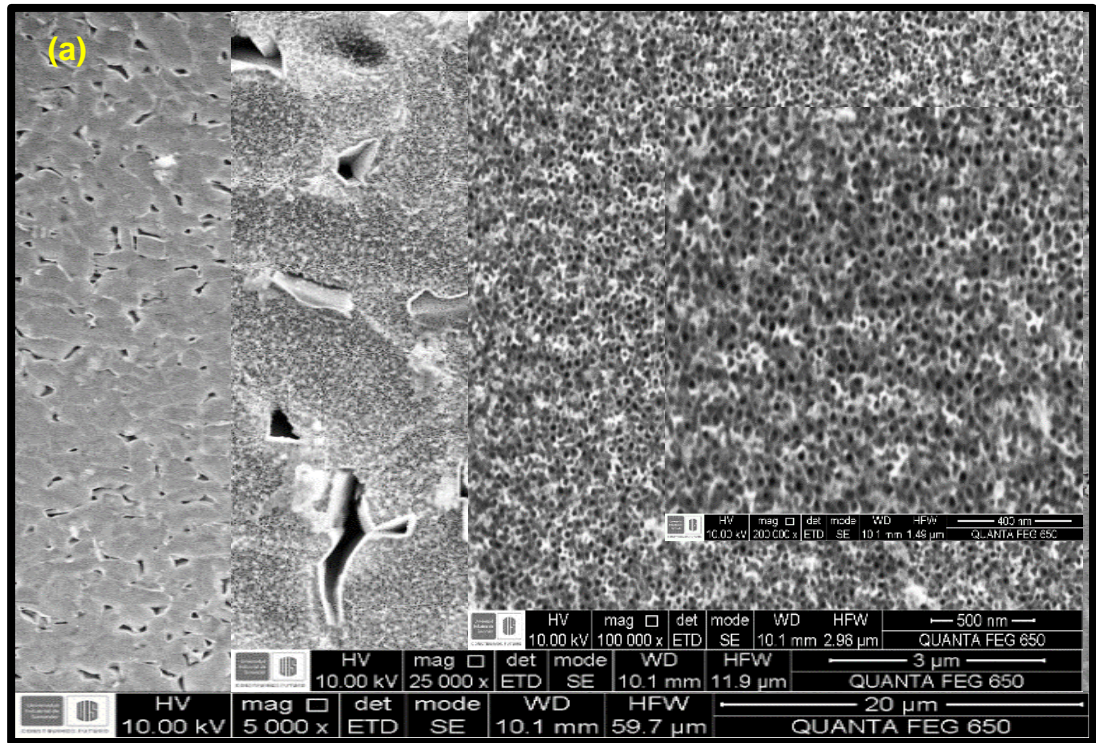
Fuente: Autores.

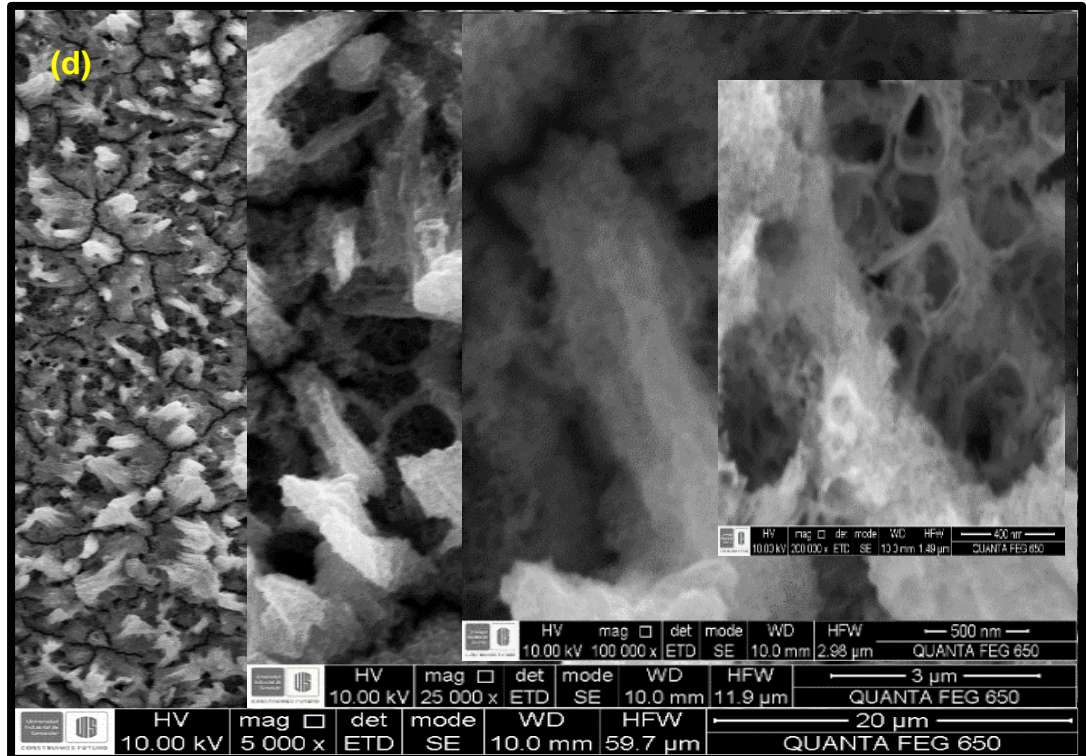
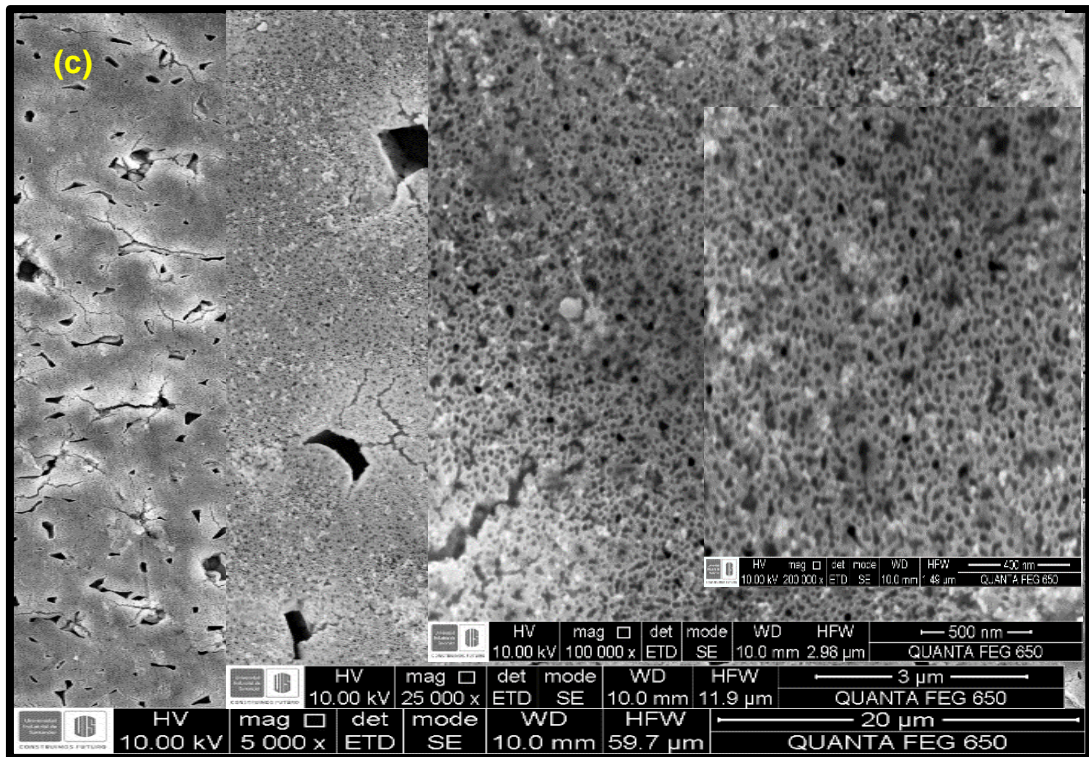
### 3.3 PRE-CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE TiO<sub>2</sub>.

La Figura 11, muestra 4 grupos de micrografías a diferentes aumentos de las nanoestructuras obtenidas por anodizado electroquímico en una solución de 0,3M NH<sub>4</sub>F + 1M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + agua desionizada, durante una 60 minutos con voltajes de (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V y (d) 40V.

Las estructuras obtenidas bajo las diferentes condiciones experimentales fueron analizadas por SEM, en las micrografías de los grupos (a) y (b) se observa una distribución homogénea de nanotubos sobre la superficie, con un diámetro promedio de 32 nm y 77 nm respectivamente, notándose una relación directa entre el voltaje y los diámetros de los nanotubos, además de pequeñas cavidades de fase  $\beta$  en las cuales crecieron nanoporos. Las micrografías de los grupos (c) y (d) muestran capas de nanoporos sobre las superficies, siendo homogéneos y con diámetro promedio de 24 nm para el grupo (c), con presencia de cavidades de fase  $\beta$ , mientras que la capa formada en el grupo (d) es irregular, presentando una superficie agrietada debajo de la cual se pueden observar los nanoporos con diámetro promedio de 216 nm.

Figura 11. Micrografías SEM de las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.



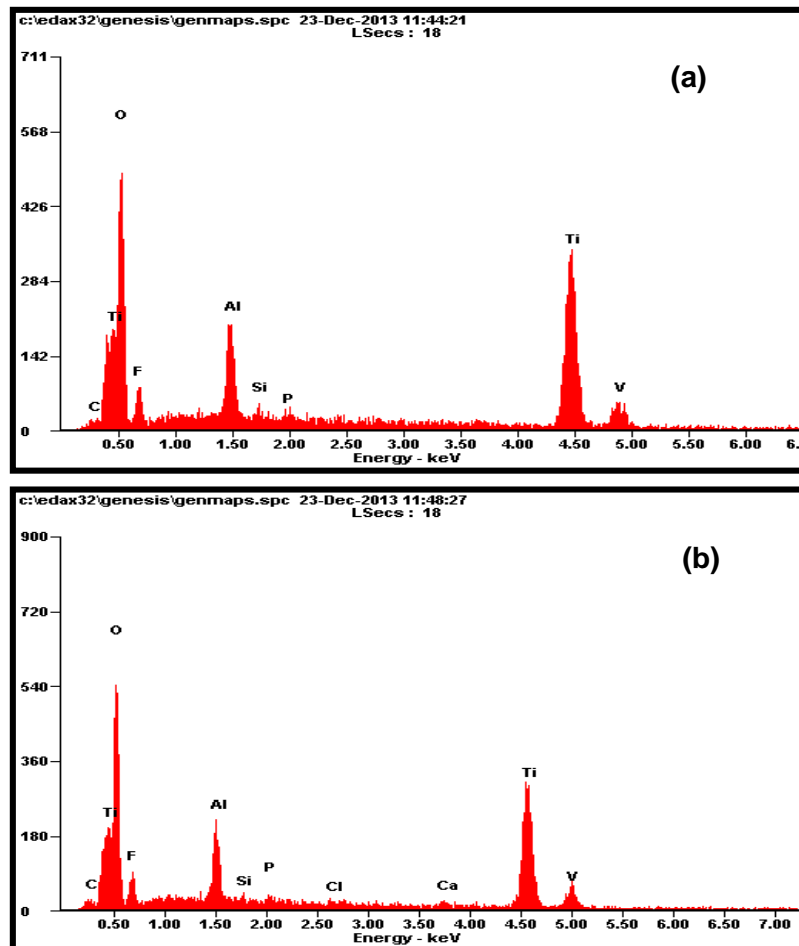


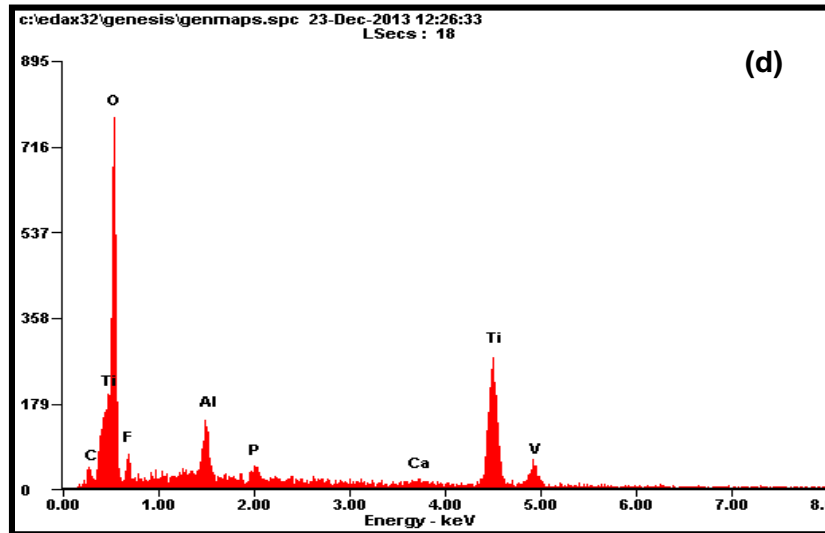
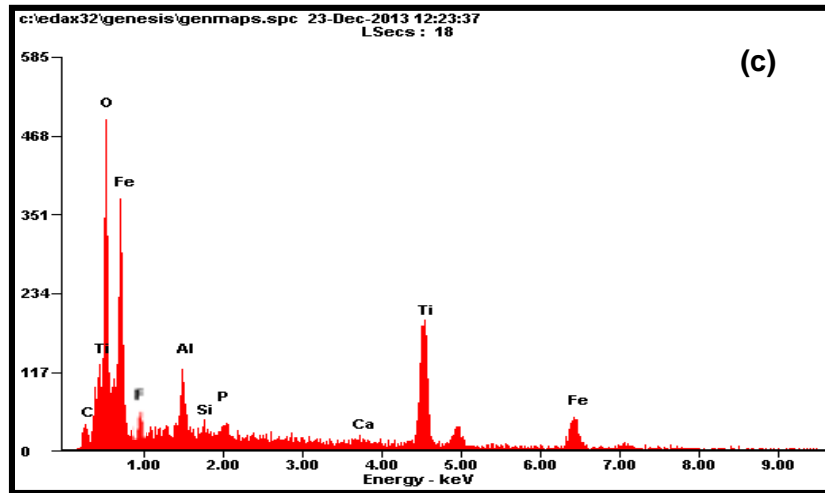
Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.

La morfología obtenida a 20V muestra los mejores resultados encontrados, desde el punto de vista de la formación de nanoestructuras, como se puede observar, presenta nanotubos homogéneos y de mayor diámetro que los obtenidos a 10V, a 30V se formaron nanoporos, y a 40V la capa que se observa debió deteriorarse por el potencial tan elevado al que fue expuesta.

Los espectros EDS de las nanoestructuras obtenidas después del proceso de anodización en la Figura 12, muestran los elementos que hacen parte de la composición química del sustrato metálico, presentando un aumento en los picos del Ti y el O<sub>2</sub> indicando que las nanoestructuras están compuestas por Ti y O<sub>2</sub>, además de F y P presentes en el electrolito utilizado.

Figura 12. Espectros EDS para nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.

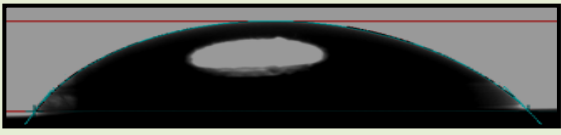
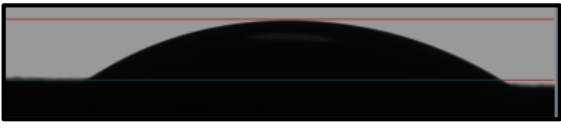
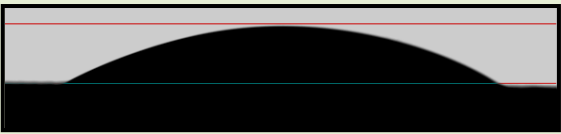

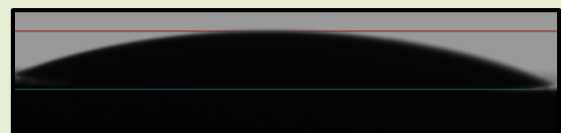




Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.

La caracterización del comportamiento de la mojabilidad en los sustratos anodizados electroquímicamente, cambia según el voltaje aplicado respecto al sustrato sin modificar, como se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Caracterización por ángulo de contacto con sus respectivas mediciones para las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico.

VOLTAJE.	FOTOGRAFÍA DE LA GOTA.	ANGULO DER.	ANGULO IZQ.
BLANCO		54,2	60,6
10V		36,5	39,5
20V		32,9	31,2
30V		76,2	73,5
40V		23,5	24,7

Fuente: DATAPHYSICS modelo OCA 15EC y software SCA 20.

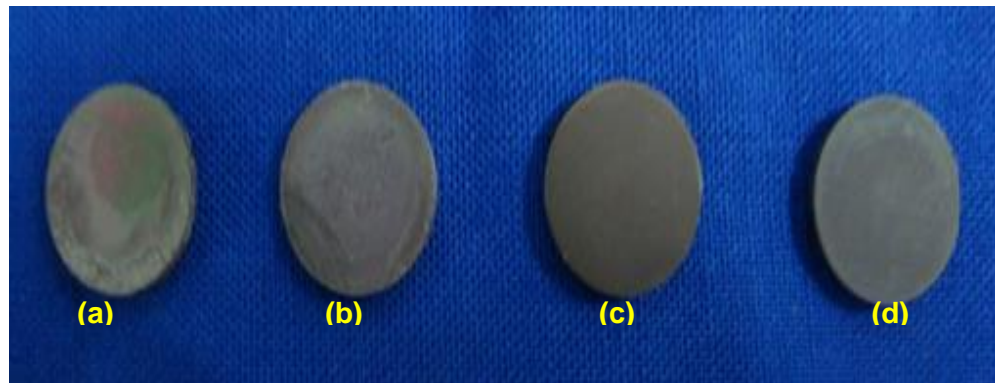
Las superficies se clasifican en hidrofílicas cuando el ángulo  $\theta < 90^\circ$  e hidrofóbicas para ángulo  $\theta > 90^\circ$  [15], comparando los valores obtenidos con las micrografías de SEM (Figura 11), se observa que para las superficies de 10V, 20V y 40V el ángulo de contacto es menor que el de la superficie de 30V y el blanco, a pesar del incremento del ángulo de contacto del sustrato de 30V, este sigue siendo inferior a  $90^\circ$ , donde poseen buena mojabilidad a pesar de la diferencia, ya que tiene un incremento hidrofílico, lo cual conlleva a decir que el líquido moja la superficie, originando así el fenómeno de adhesión entre la superficie y la solución SBF, esto solo se produce cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato.

### 3.4 FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE TiO<sub>2</sub>.

Después de obtener las nanoestructuras por anodizado electroquímico, se llevaron a inmersión electrolítica para así funcionalizarlas, siguiendo las condiciones de la etapa 5 del desarrollo experimental.

El recubrimiento obtenido sobre las superficies nanoestructuradas no fue homogéneo, notándose claramente que para la superficie tratada a menor voltaje se presentó el mejor recubrimiento en comparación con los voltajes siguientes. En la Figura 13 se pueden observar de izquierda a derecha las superficies de las nanoestructuras funcionalizadas, iniciando con el menor voltaje.

*Figura 13. Sustratos con nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.*



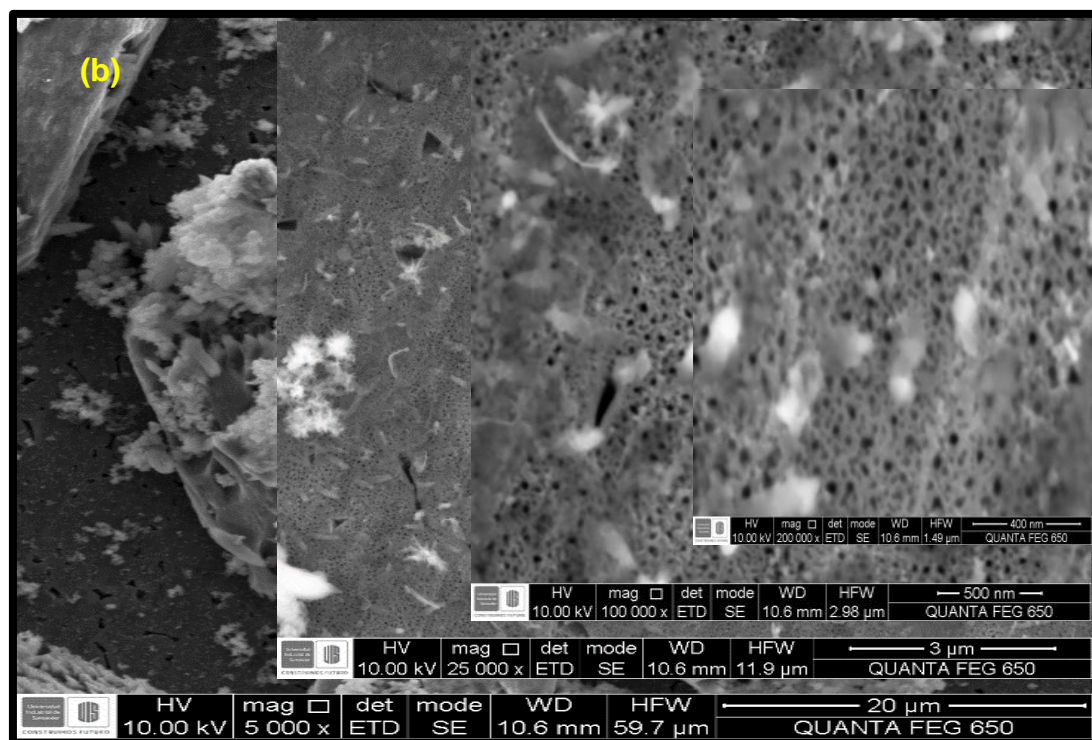
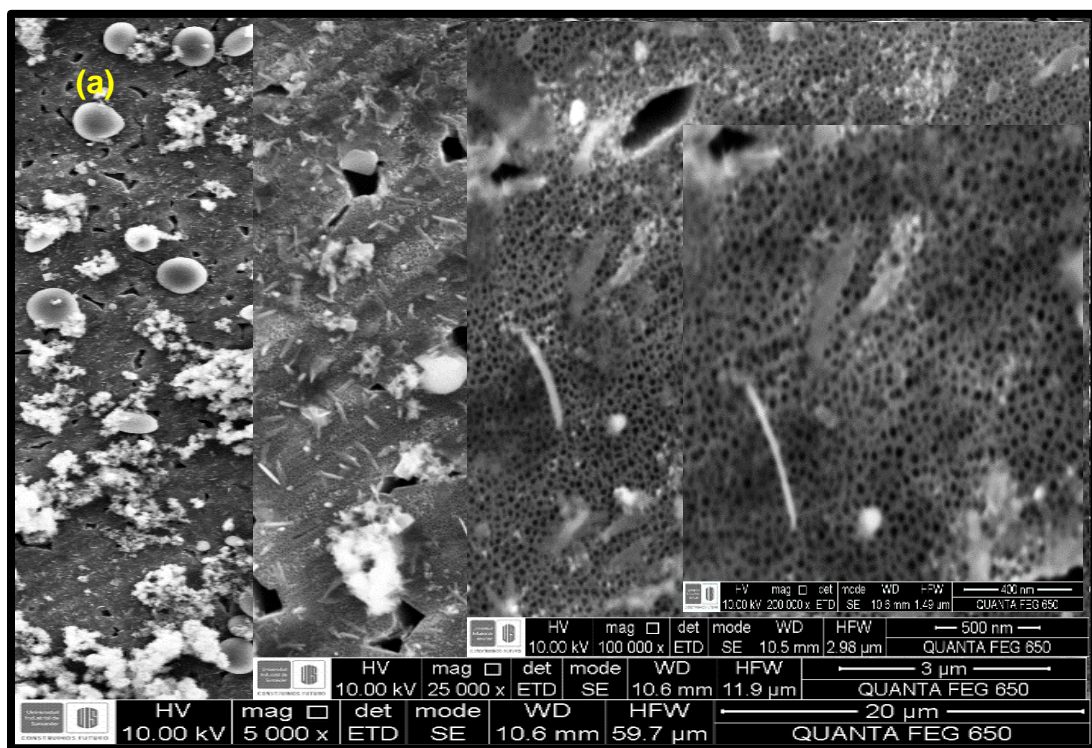
*Fuente: Autores.*

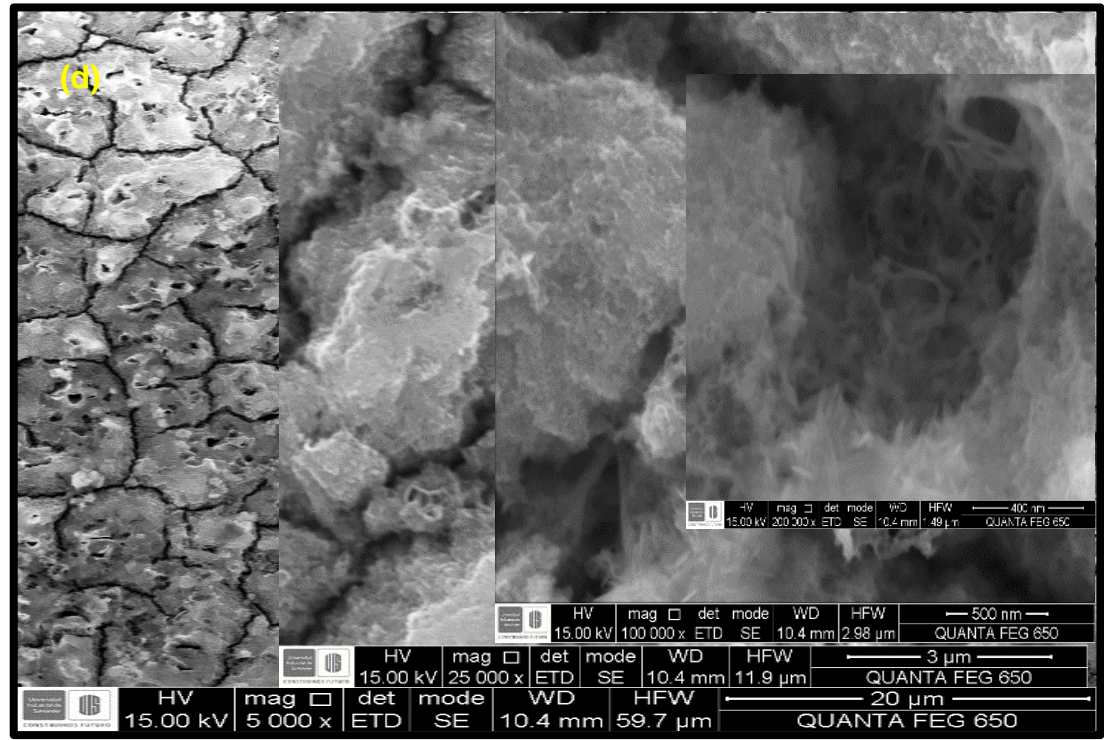
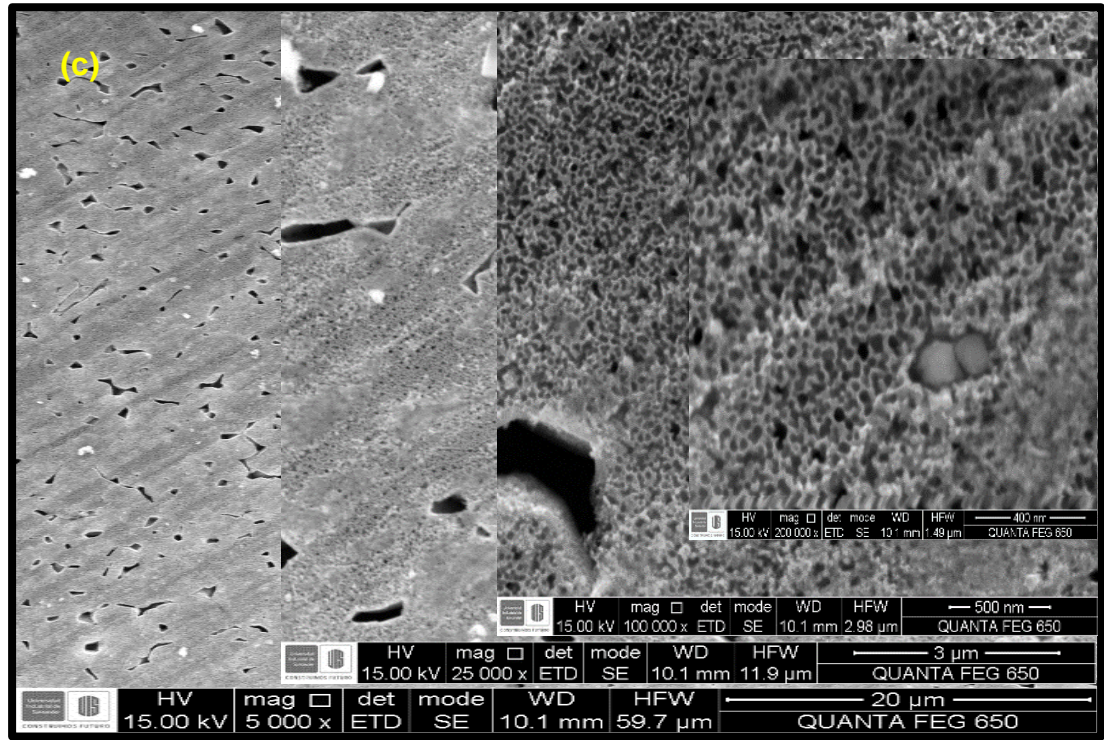
### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES FUNCIONALIZADAS.

La Figura 14, muestra 4 grupos de micrografías a diferentes aumentos obtenidas mediante SEM, de los recubrimientos depositados sobre las nanoestructuras obtenidas por anodizado electroquímico a diferentes voltajes.

Al observar las micrografías se confirma lo que a nivel macroscópico se describió anteriormente, la capa de recubrimiento disminuye sobre las superficies a medida que el voltaje aumenta, se observan granos y copos distribuidos sobre las superficies y no capas homogéneas.

Figura 14. Micrografías SEM de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.



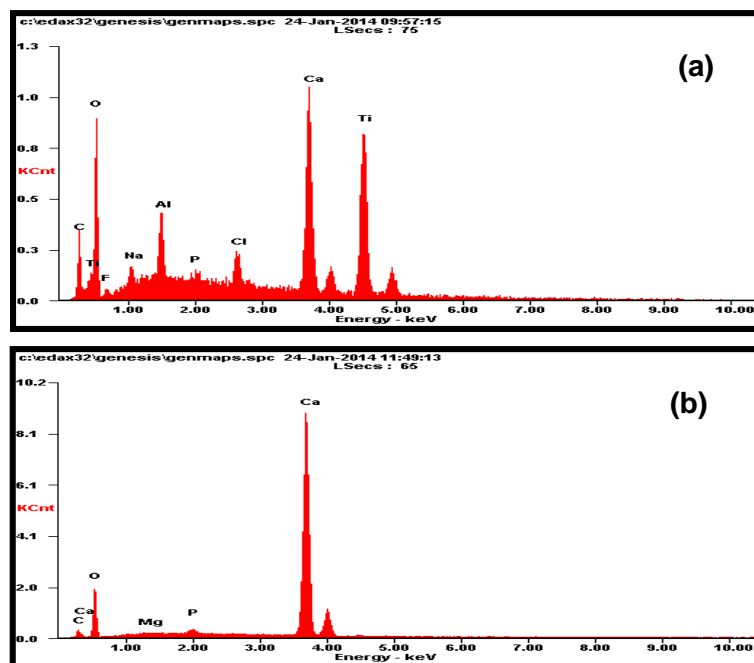


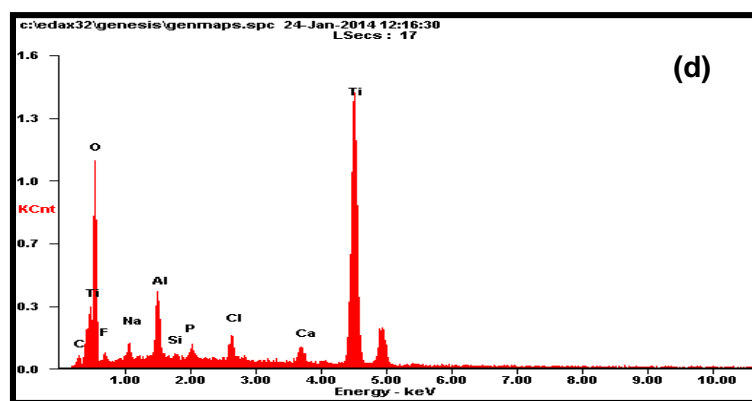
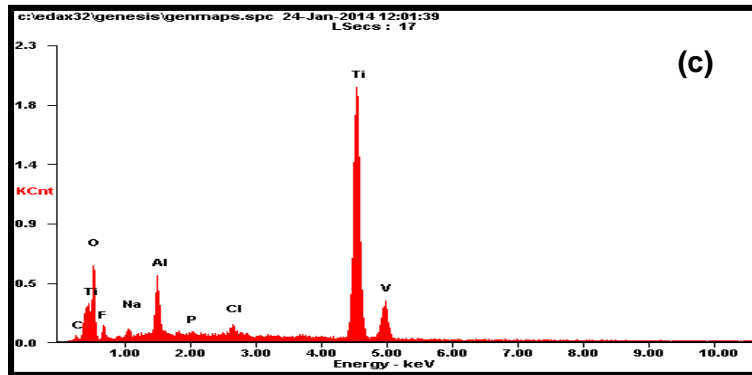
Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.

Los diámetros promedio de las nanoestructuras variaron con el proceso de inmersión electrolítica, disminuyendo para las probetas de (a) 10V, (b) 20V y (d) 40V, con valores de 24nm, 31nm y 198 nm respectivamente; mientras que para las probeta de (c) 30V se presentó un aumento con un valor de 29 nm.

Para confirmar que en la composición de los recubrimientos obtenidos se encontrara Ca y P, se les realizó un análisis de composición por EDS, los espectros EDS se muestran en la Figura 15, se observa la presencia de los elementos de la aleación Ti, Al y V; lo cual reafirma que los recubrimientos no cubren la superficie nanoestructurada, se observan además picos significativos de Ca en los espectros (a) y (b), en el espectro (d) es inferior comparado con los espectros mencionados anteriormente y para el espectro (c) es nulo, en la zona donde se realizó en análisis, los picos de P reportados para las 4 nanoestructuras funcionalizadas son muy pequeños; además reportaron picos de Na y Cl los cuales se asocian a los productos formados por el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico utilizados para estabilizar el pH del electrolito.

*Figura 15. Espectros EDS para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.*





Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.

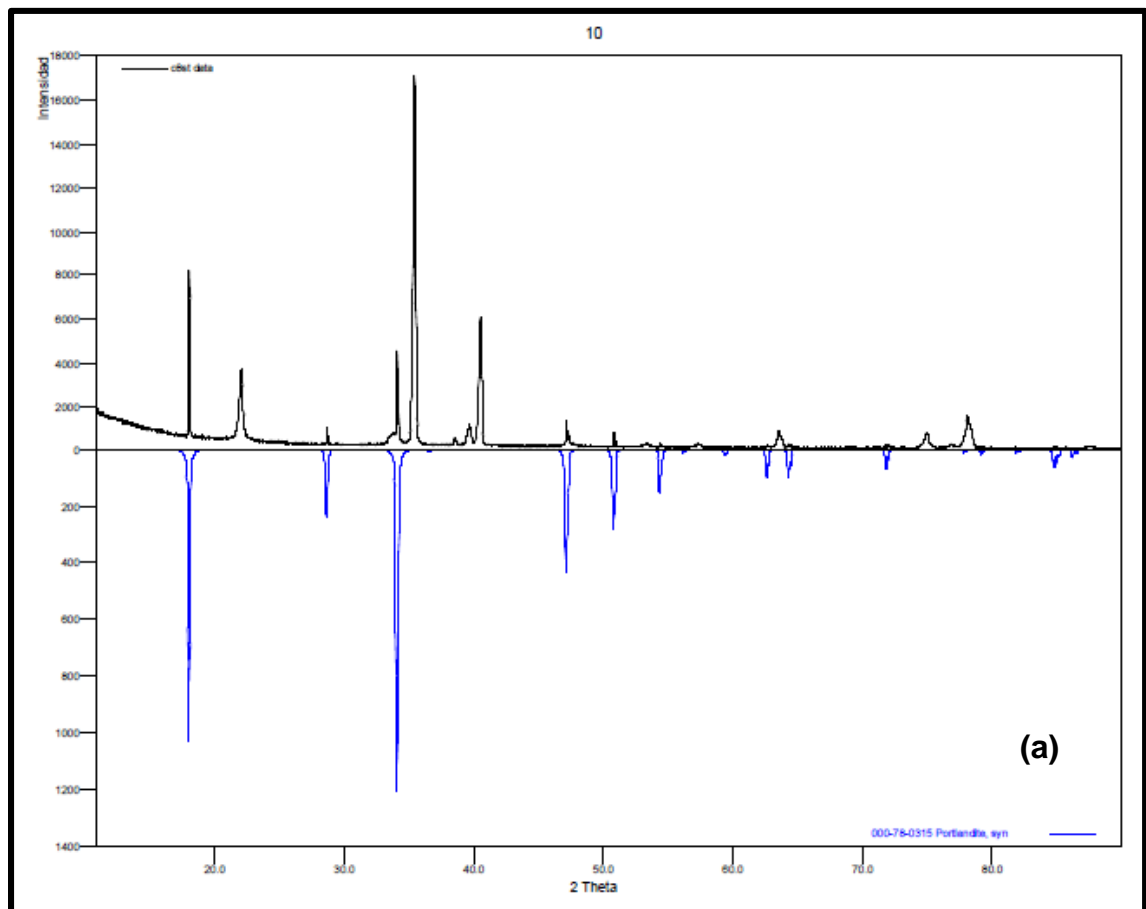
Los recubrimientos no fueron homogéneos bajo estas condiciones de trabajo, ya que lo que se buscaba era depositar Ca y P en las nanoestructuras. La baja cantidad de Ca y P reportada en los EDS se pudo presentar por el tiempo tan corto al que fue realizada la electrodeposición.

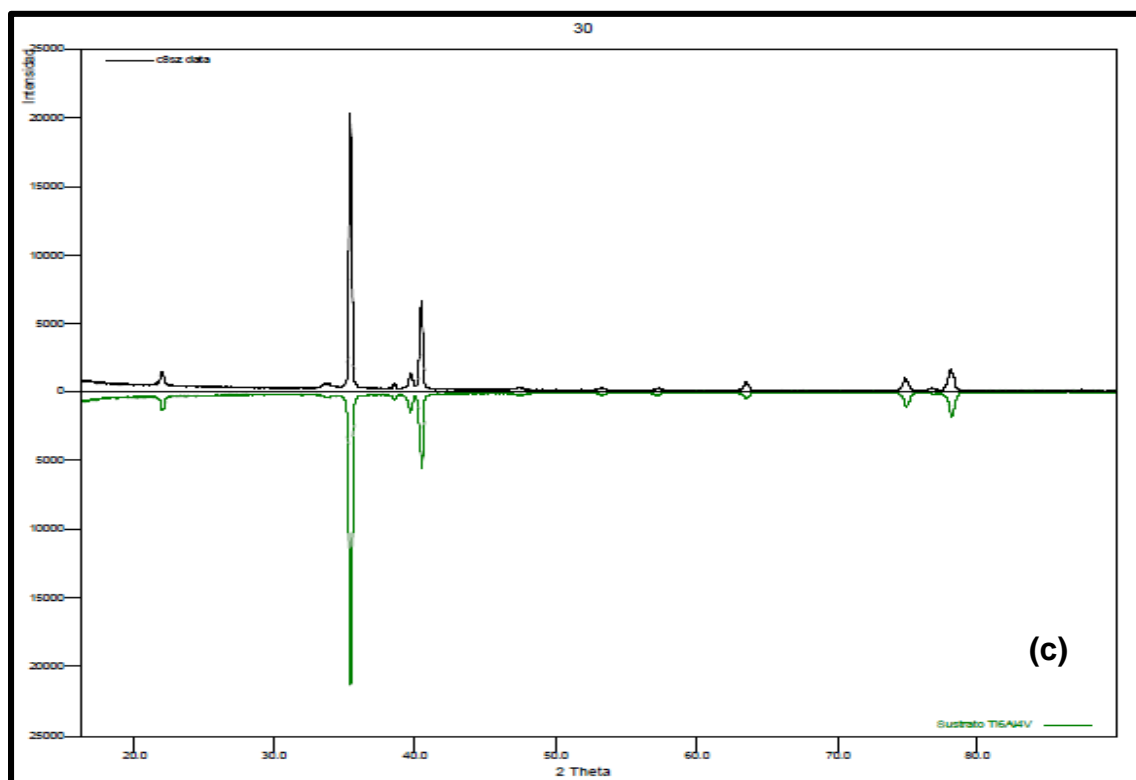
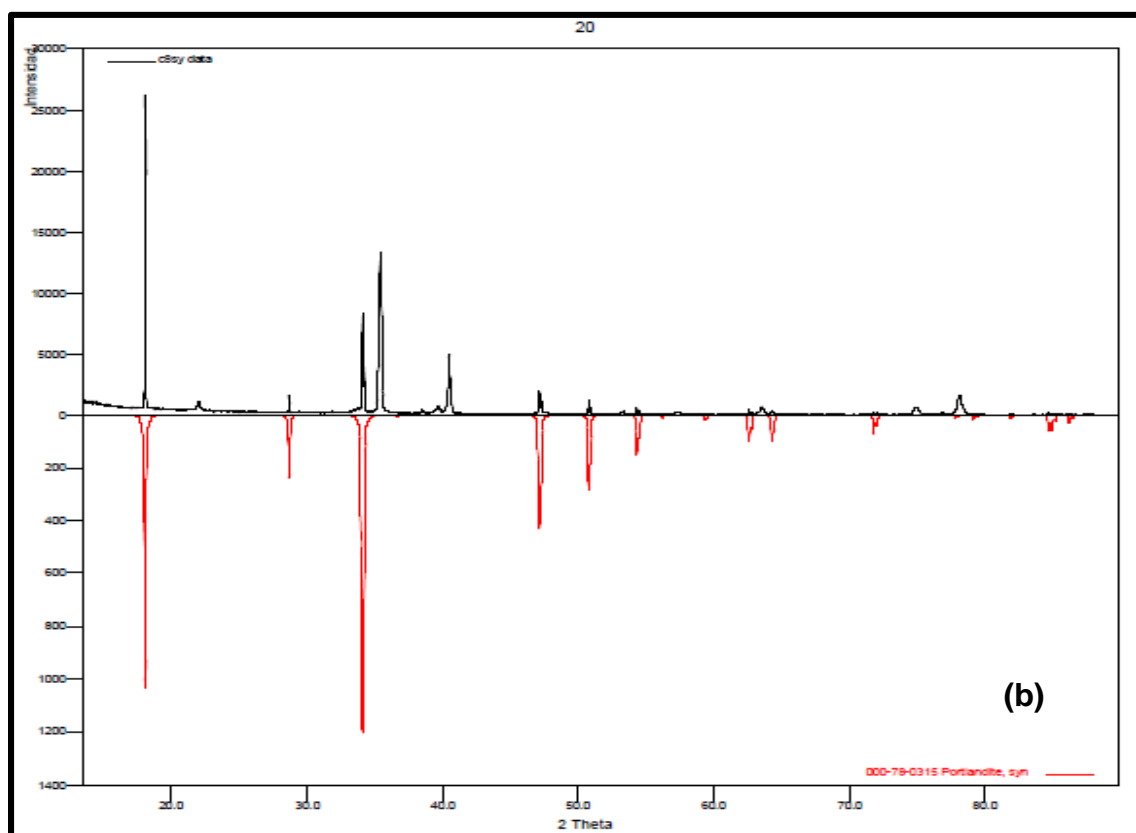
Se calculó la relación de Ca/P para las nanoestructuras funcionalizadas que presentaron estos elementos en los espectros, a partir de los porcentajes atómicos obtenidos en el análisis elemental del EDS (Anexo D), encontrando una relación de 33,73 para la de 10V, 63,48 para la de 20V y 1,84 para la de 40V, con estas relaciones de Ca/P comparadas con las relaciones de Ca/P de la Tabla 1, no hay posibilidad de formar apatitas, para los dos primeros sustratos.

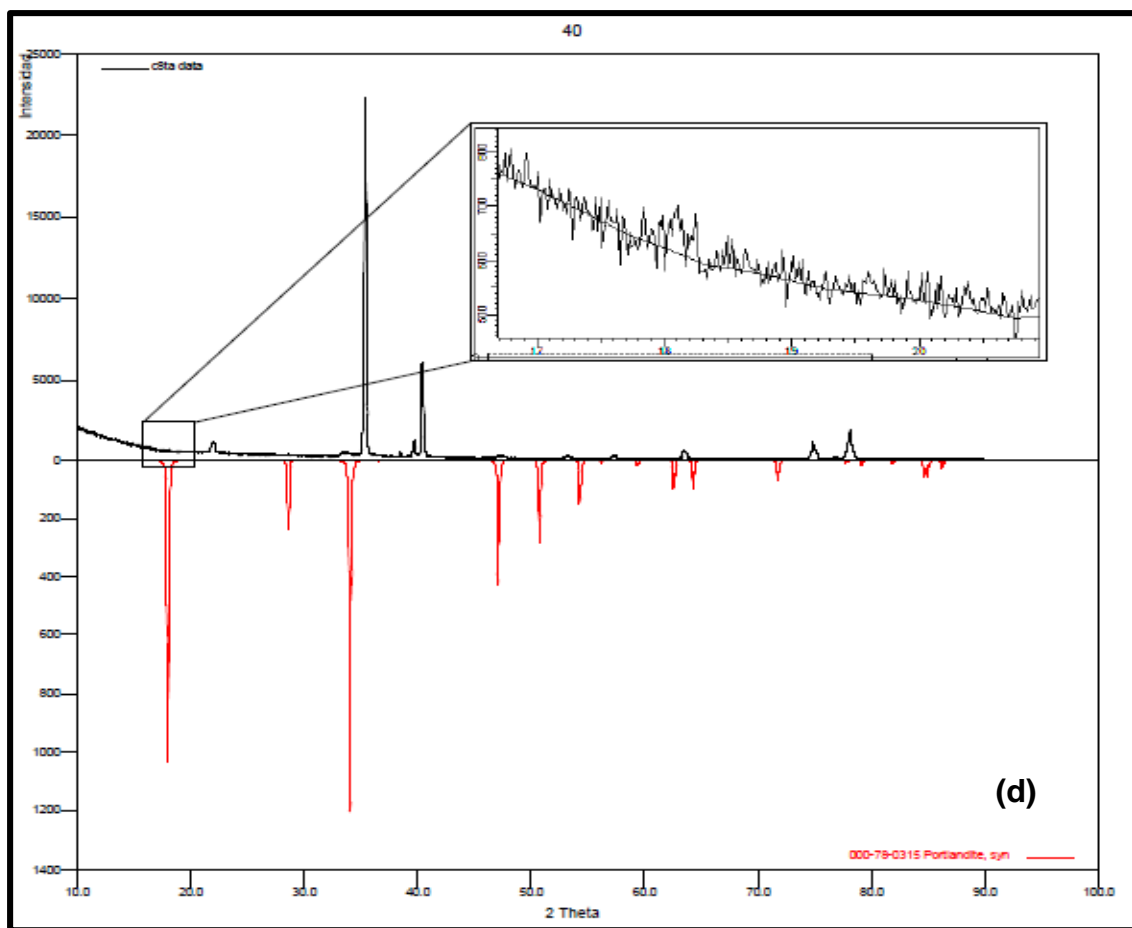
Se determinó el tipo de compuesto cristalino presente en los recubrimientos, donde se realizó un análisis cualitativo de las fases presentes en los depósitos,

comparando el perfil obtenido con las difracciones reportadas en la base de datos PDF-2 del Internacional Center for Diffraction Data. En la Figura 16 y el anexo E, se muestran las fases identificadas en cada uno de los recubrimientos electrodepositados, presentando los perfiles de difracción correspondientes.

*Figura 16. Difractogramas de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.*





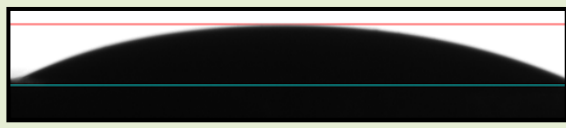

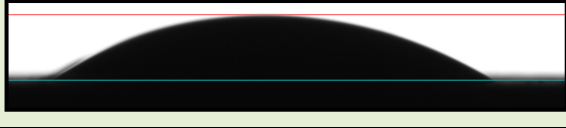



Fuente: Difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE.

Donde se pueden observar picos representativos de portlandita, confirmando la presencia de un hidróxido de calcio en las nanoestructuras funcionalizadas, originado del fosfato de calcio electrodepositado, esto para los recubrimientos de 10V, 20V y 40V, en el recubrimiento de 30V fue muy delgada la capa por lo que no se reporta alguna fase cristalina presente, según se muestra en el Anexo E.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 5, estos muestran un aumento en la mojabilidad entre la gota y el sustrato funcionalizado a medida que el voltaje disminuye, presentando un carácter hidrofílico, lo cual es muy favorable, porque poseen mayor mojabilidad respecto a los sustratos anodizados electroquímicamente (Tabla 4).

Tabla 5. Caracterización por ángulo de contacto con sus respectivas mediciones para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica.

VOLTAJE.	FOTOGRAFÍA DE LA GOTA.	ANGULO DER.	ANGULO IZQ.
10V		22,2	24,8
20V		31,7	31,7
30V		37,8	43,5
40V		30,8	33,0

Fuente: DATAPHYSICS modelo OCA 15EC y software SCA 20.

El recubrimiento produjo un aumento en la tensión superficial del líquido y una disminución en la energía superficial del sustrato y así el incremento hidrofílico, con respecto al sustrato sin modificar, indicando que el recubrimiento electrodepositado le da mayor mojabilidad al sustrato, lo cual es reflejado con un ángulo de contacto menor a 90°.

Para el sustrato de 40V funcionalizado, la formación de apatitas se podría ver favorecida, por su comportamiento hidrofílico ya que este le daría un mayor contacto entre la superficie y el líquido.

### 3.6 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD.

Para evaluar la bioactividad y la adsorción de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  en el recubrimiento, y poder entender cómo se comporta cuando es expuesto a una solución de SBF durante 6 días de inmersión, los resultados se presentan en la Tabla 6.

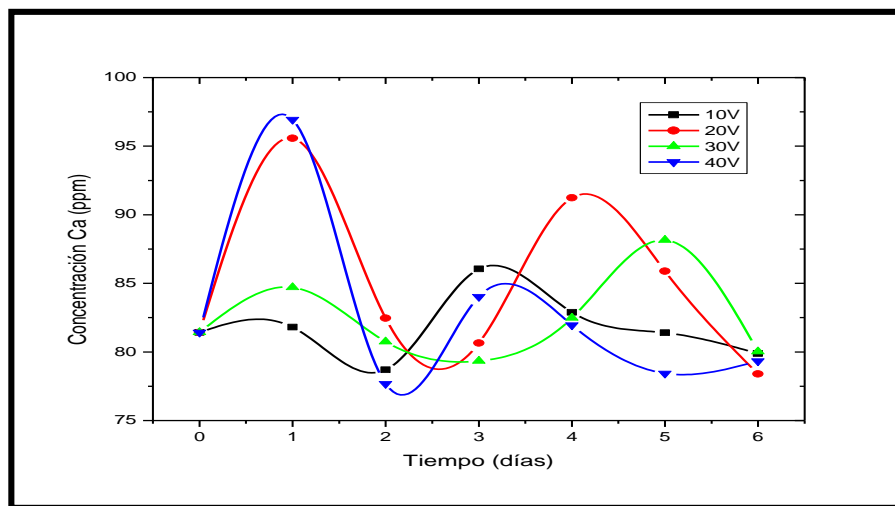
Tabla 6. Concentración de iones  $Ca^{2+}$  en SBF en el transcurso del tiempo.

Días	CONCENTRACIÓN DE IONES [ $Ca^{2+}$ ] [ppm]			
	10v	20v	30v	40v
0	81,4216667	81,4216667	81,4216667	81,4216667
1	81,8033333	95,58	84,6966667	96,9433333
2	78,6916667	82,47	80,7433333	77,69
3	86,05	80,65	79,3333333	84,03
4	82,8833333	91,245	82,4816667	81,9583333
5	81,3933333	85,885	88,1566667	78,435
6	79,8833333	78,3916667	80,0266667	79,3416667

Fuente: Autores.

La concentración de  $Ca^{2+}$  en la solución SBF inicial es de 81,4 ppm, para las 4 nanoestructuras funcionalizados, donde cada día se presentaron variaciones en las concentraciones, en el caso de un aumento de la concentración, indica que el recubrimiento presentó desorción, sin embargo, este aumento de  $Ca^{2+}$  en la solución se puede atribuir a las atracciones electrostáticas de la superficie pero no a la formación de una capa de apatita, por lo tanto ese aumento en la concentración de la solución, generó que el recubrimiento presentara gran disolución, debido al poco espesor obtenido en la electrodeposición (Figura 17).

Figura 17. Curva Concentración de Ca Vs Tiempo de inmersión.



Fuente: Espectrómetro de absorción atómica marca Buck-Scientific 210 VGP

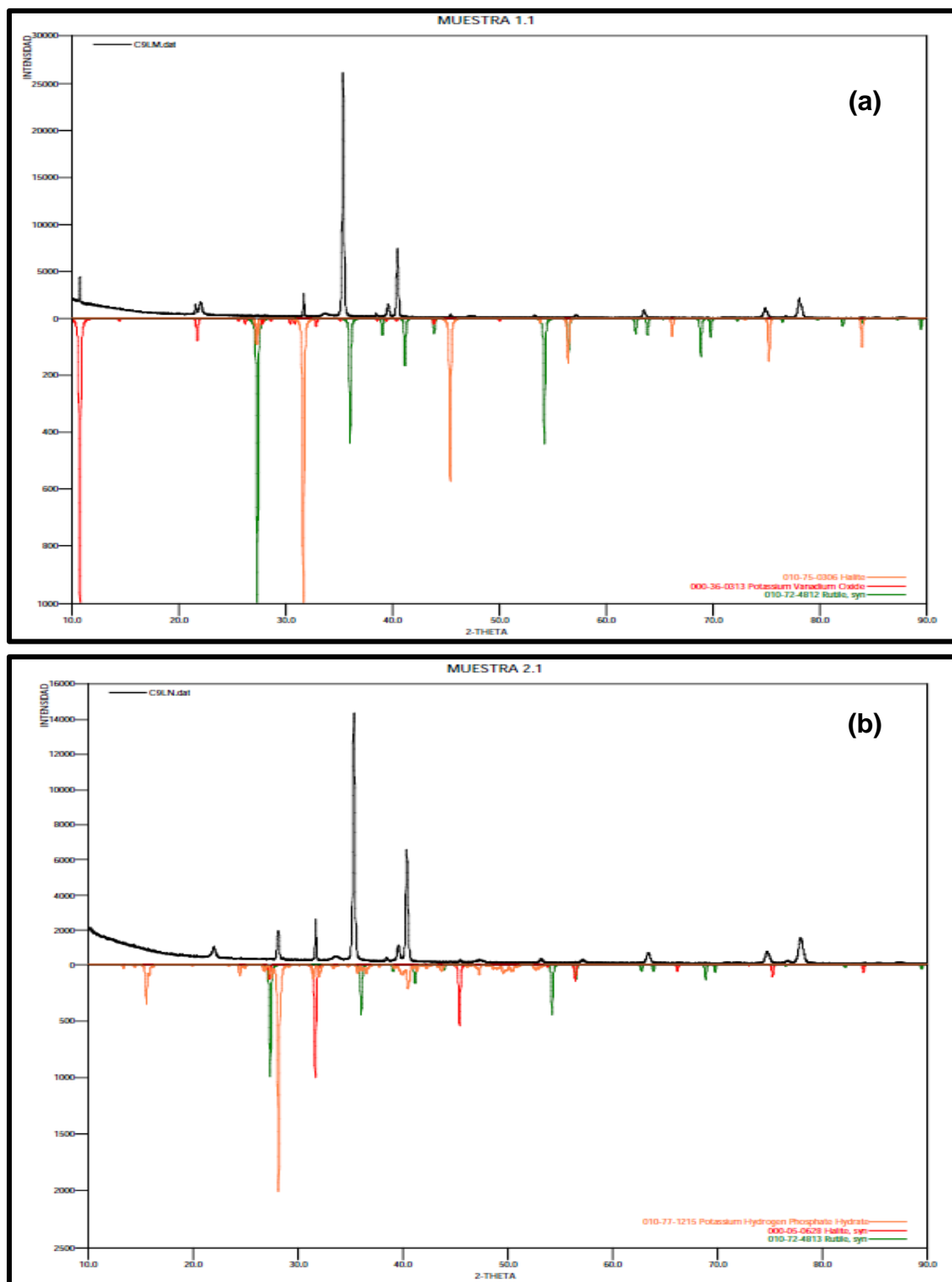
Para el caso contrario, donde muestra una disminución en la concentración, el recubrimiento presentó adsorción, donde esta disminución favorecería la formación de una capa de apatita en la superficie del sustrato, que presentó disolución en el recubrimiento, y por lo tanto la absorción de iones calcio (Figura 17).

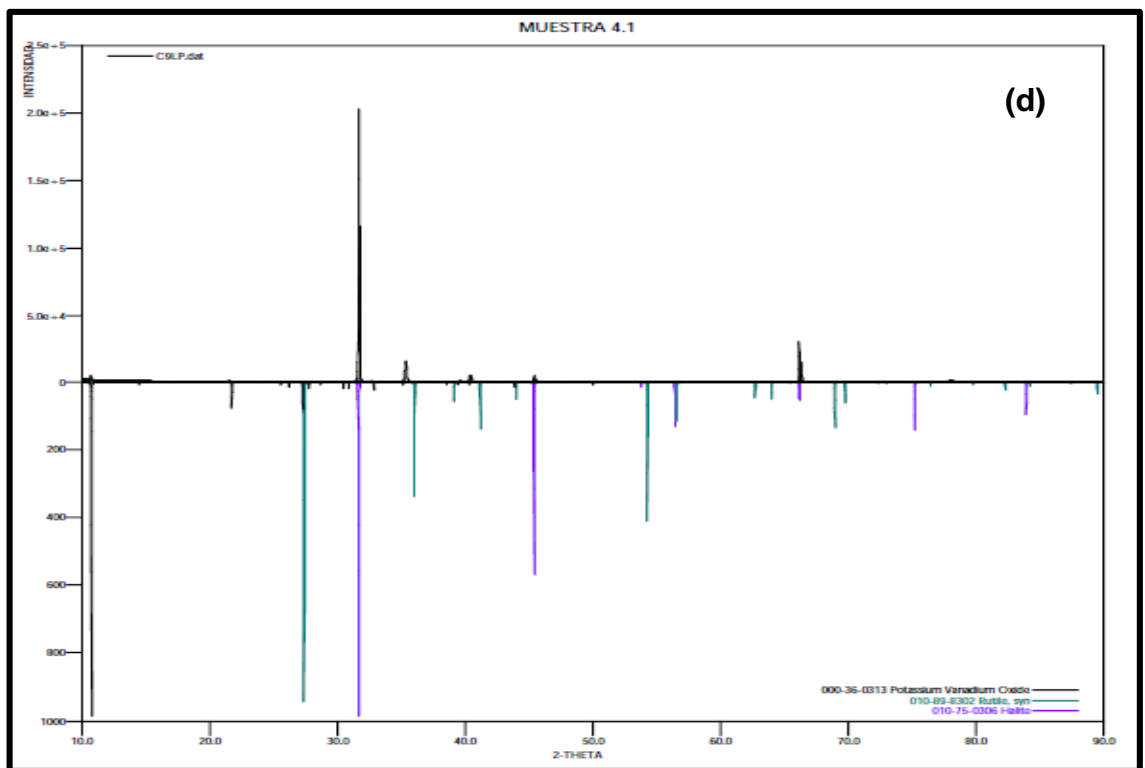
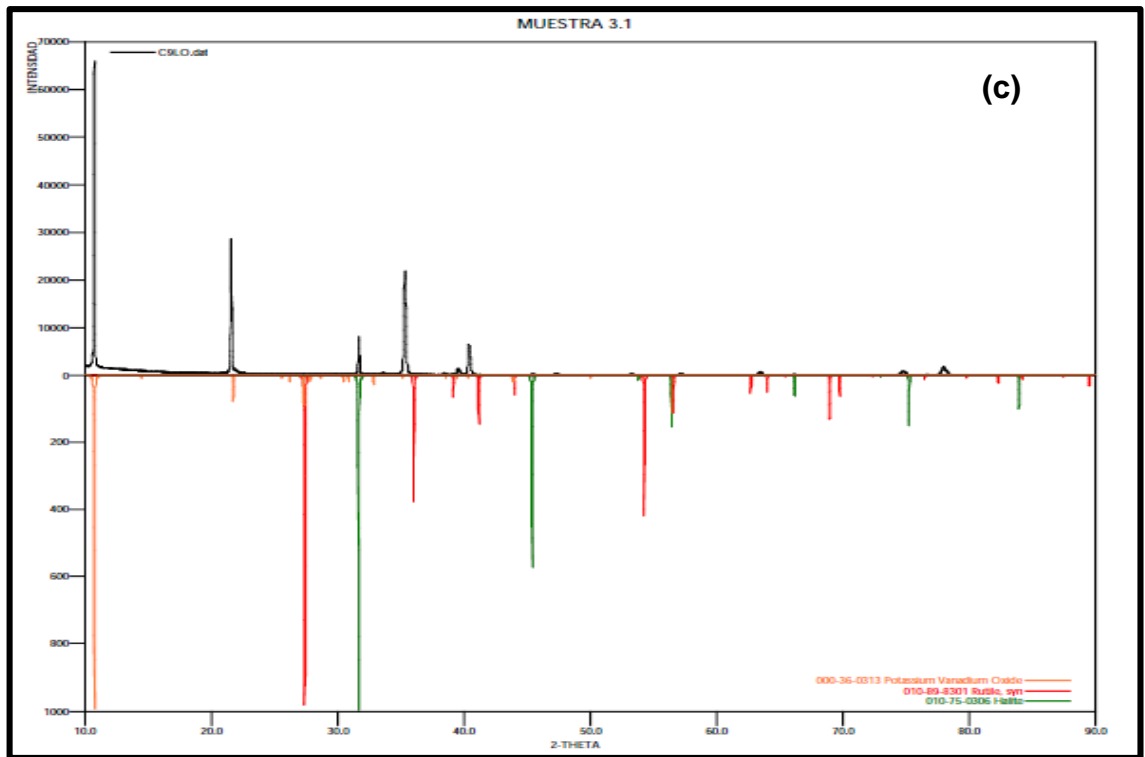
Finalmente, a partir de los resultados de concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  inicial y final, las 4 nanoestructuras funcionalizadas presentaron una adsorción, en donde se debió favorecer la formación de una capa de apatita en la superficie.

El espectro de DRX de las 4 nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica, donde es posible observar las fases cristalinas (Figura 18), que se formaron sobre los recubrimientos después de 6 días de inmersión, en el anexo F se muestran las fases identificadas en cada sustrato.

Las fases encontradas en cada uno de los recubrimientos corresponden a un tipo de óxido de titanio (Rutilo), cloruro de sodio (Halita) y óxido de potasio y Vanadio, para el caso del sustrato de 20V presenta un fase cristalina Dihidrogeno trifosfato de Potasio hidratado. En todos los sustratos funcionalizados se encontró este óxido, lo cual indica que en la inmersión se favoreció la formación de esta fase  $\text{TiO}_2$ , conocida como rutilo, la presencia de esta fase es favorable, debido a que permite mejorar la biocompatibilidad de la superficie del sustrato, pero en presencia de la fase cristalina halita, esto se puede contra restar, ya que esta fase es una sal y puede aumentar el proceso de corrosión en la superficie del sustrato.

Figura 18. Difractogramas de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.



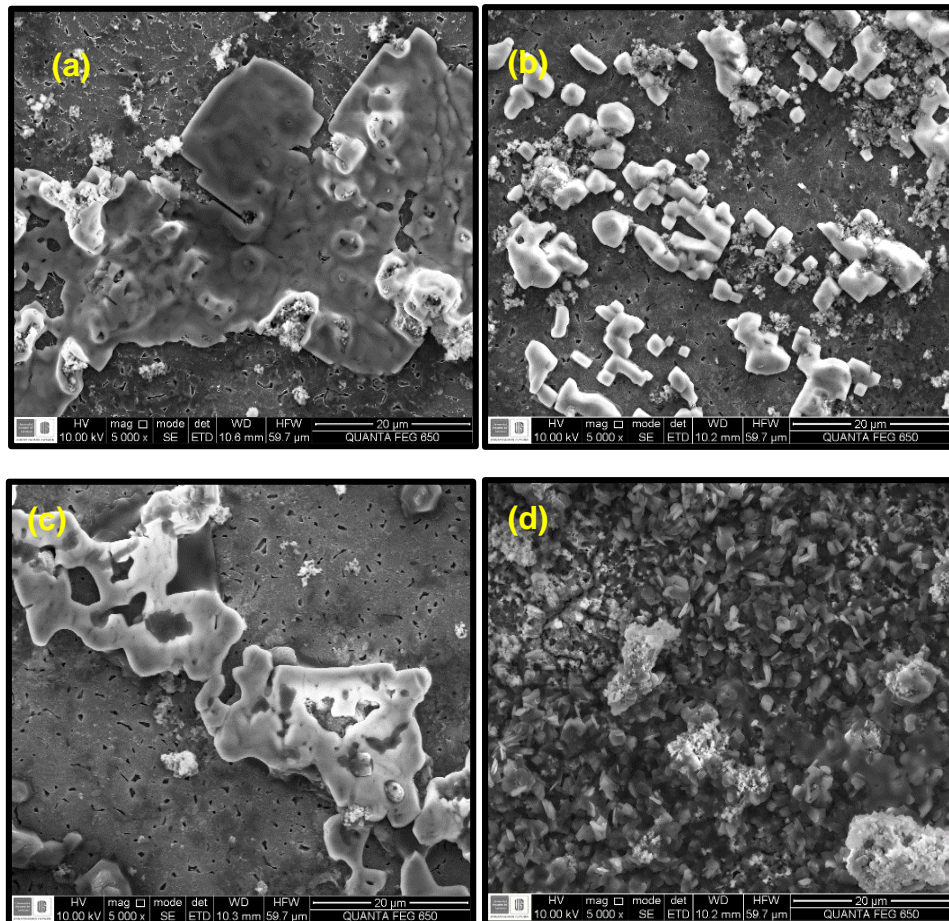


Fuente: Difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE.

Luego de realizar la inmersión en SBF de las nanoestructuras funcionalizadas, se llevó a cabo la caracterización morfológica, con el fin de comparar las micrografías de las nanoestructuras funcionalizadas antes y después de la inmersión.

La Figura 19 muestra las micrografías obtenidas a 5000X aumentos mediante SEM, después de 7 días de inmersión, los recubrimientos sobre las nanoestructuras presentan un aumento en el tamaño de sus granos y copos, la superficie del recubrimiento para sustrato anodizado electroquímicamente a 40V (d), es la que muestra mayores cambios, sus granos y poros tomaron además una apariencia esponjosa.

*Figura 19. Micrografías SEM de las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF a: (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.*

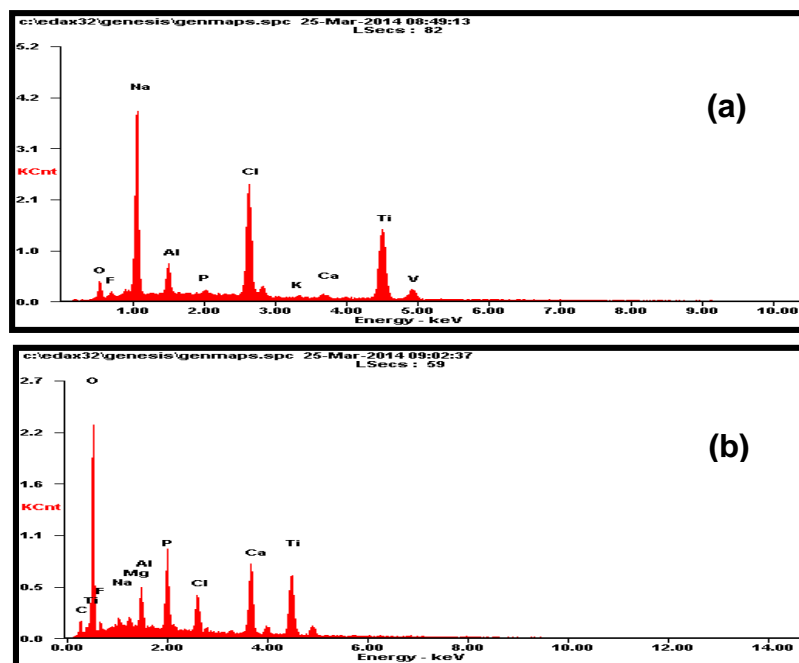


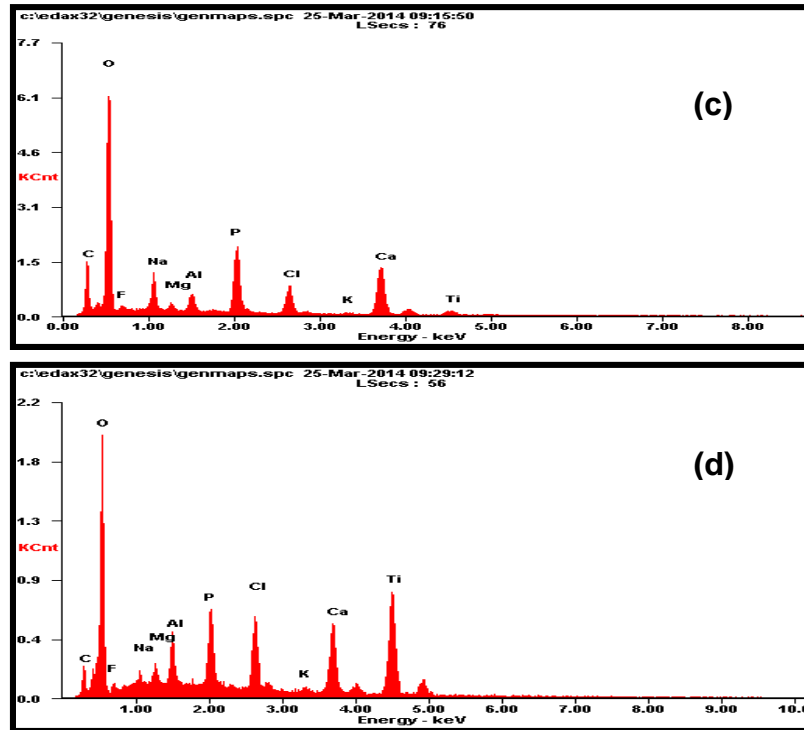
*Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.*

Se calculó la relación de Ca/P para las nanoestructuras funcionalizadas después de inmersión a partir de los porcentajes atómicos obtenidos en el análisis elemental del EDS (Anexo G ), encontrando una relación de 1,53 para la de 10V, 1,83 para la de 20V, 1,51 para la de 30V y 1,75 para la de 40V.

En la Figura 20 se muestran los espectros EDS, obtenidos para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF, al comparar los espectros EDS obtenidos para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica antes (Figura 15) y después de inmersión (Figura 20); se encontró que para las nanoestructuras funcionalizadas obtenidas a 10V y 20V, los picos de Ca disminuyeron y los de P aumentaron, esto indica que se presentó una disolución del recubrimiento, debido a que las fases no alcanzaron un grado adecuado de cristalización; mientras que en las nanoestructuras funcionalizadas obtenidas a 30V y 40V, los picos de Ca y P aumentaron; además se encontró la presencia de los elementos de la aleación Ti, Al y V, era de esperarse debido al bajo espesor inicial del recubrimiento.

Figura 20. Espectros EDS para las nanoestructuras funcionalizadas mediante inmersión electrolítica luego de 7 días de inmersión en SBF a: (a) 10V, (b) 20 V, (c) 30 V y (d) 40 V.





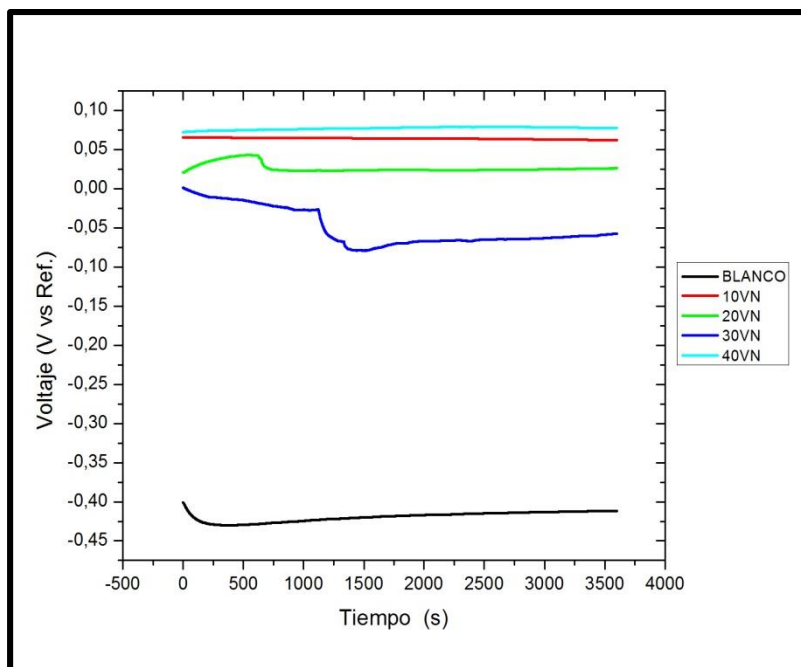
Fuente: Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650.

### 3.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

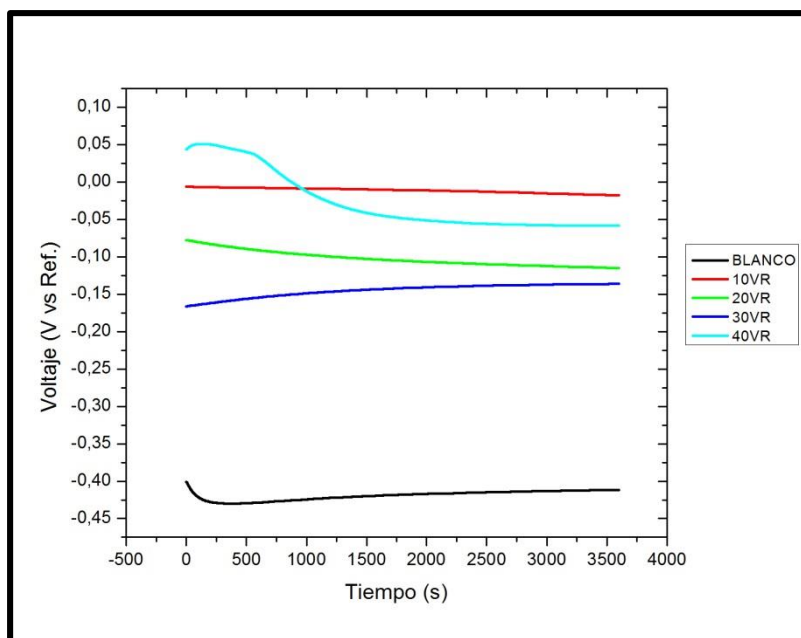
La caracterización electroquímica se realizó a los sustratos modificados por anodizado electroquímico y por inmersión electrolítica, para evaluar la degradación superficial, se utilizaron tres técnicas: Potencial a circuito abierto (OCP), resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y curvas de polarización potenciodinámicas.

Las curvas Voltaje vs Tiempo obtenidas para los sustratos modificados a 4 voltajes diferentes por anodizado electroquímico y funcionalizados por inmersión electrolítica se muestran en la Figura 21. Se observa la clara diferencia que hay entre los sustratos modificados-funcionalizados y el blanco, este último es el que presenta el menor potencial de corrosión, lo cual indica que tiene una mayor tendencia de degradación, ya que solo cuenta con la película pasiva de  $TiO_2$  formada naturalmente para protegerse.

Figura 21. Superposición de las curvas de potencial a circuito abierto para los sustratos modificados por (a) anodizados electroquímico y (b) funcionalizados por inmersión electrolítica.



(a)



(b)

Fuente: Potenciostato GAMRY 600.

En cuanto a la relación entre el potencial de circuito abierto y los diferentes voltajes aplicados, es más positivo para los voltajes de 40V y 10V, que para los voltajes de 20V y 30V, conservando esta relación para los sustratos funcionalizados por inmersión electrolítica.

Los sustratos modificados por anodizado electroquímico presentan potenciales de circuito abierto más positivos, que los funcionalizados por inmersión electrolítica, por lo tanto, frente a los procesos de degradación se protegen de manera más eficaz las superficies anodizadas electroquímicamente.

En la Tabla 7 se pueden observar los valores de la resistencia a la polarización, extraídos de las pendientes de las curvas de la Figura 22, y sus respectivas ecuaciones ajustadas a la parte recta de las mismas, para los sustratos modificados a 4 voltajes diferentes por anodizado electroquímico y funcionalizados por inmersión electrolítica.

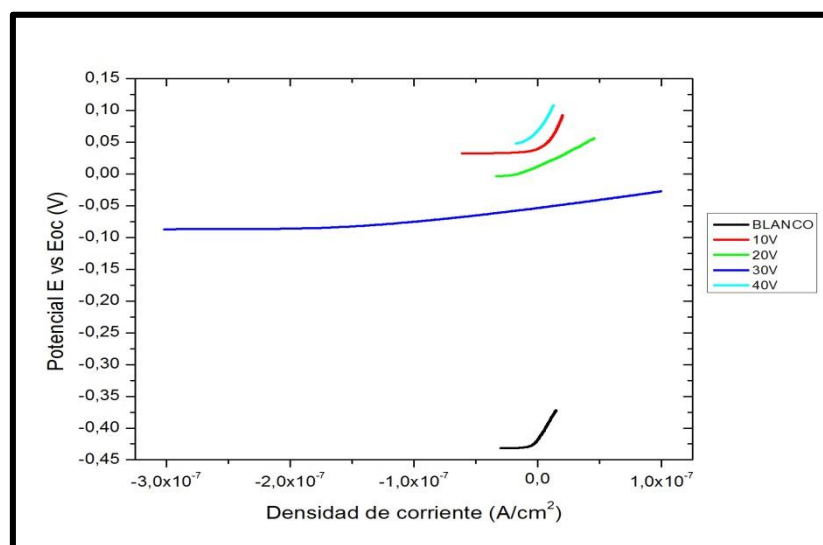
*Tabla 7. Valores de la resistencia a la polarización obtenidos para los sustratos y sus respectivas ecuaciones.*

Sustrato	Ecuación de la recta	Rp ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
<b>BLANCO</b>	$V = 7E+13I^2 + 2E+06I - 0,4171$	2E06
<b>10VN</b>	$V = 4E+13I^2 + 2E+06I + 0,0389$	2E06
<b>10VR</b>	$V = 5E+11I^2 + 225430I - 0,0488$	0,22543E06
<b>20VN</b>	$V = 5E+12I^2 + 777860I + 0,0122$	0,77786E06
<b>20VR</b>	$V = 4E+10I^2 + 69361I - 0,1409$	0,069361E06
<b>30VN</b>	$V = 4E+11I^2 + 243781I - 0,0541$	0,243781E06
<b>30VR</b>	$V = 4E+10I^2 + 63568I - 0,1514$	0,063568E06
<b>40VN</b>	$V = 7E+13I^2 + 2E+06I + 0,0682$	2E06
<b>40VR</b>	$V = 4E+11I^2 + 198617I - 0,0576$	0,198617E06

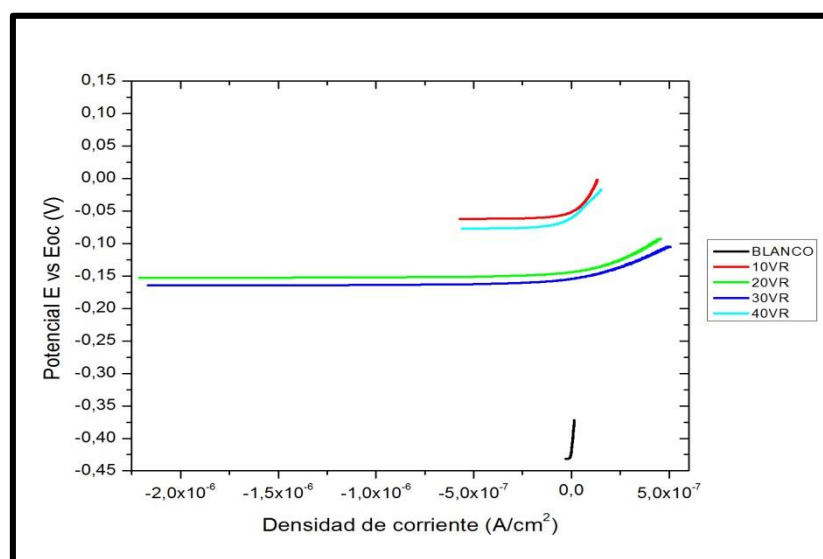
*Fuente: Autores.*

Se puede observar que el sustrato blanco es el que presenta mayor pendiente, lo que indica que las modificaciones superficiales que se le realizaron para protegerlo de ataques corrosivos, cuando es expuesto a condiciones de fluido corporal tienen un efecto mínimo, donde los sustratos modificados por anodizado electroquímico a 10V y 40V presentan igual pendiente que el sustrato blanco.

Figura 22. Superposición de las curvas de resistencia a la polarización para los sustratos modificados por (a) anodizado electroquímico y (b) funcionalizados por inmersión electrolítica.



(a)



(b)

Fuente: Potenciostato GAMRY 600.

Una de las causas de que las resistencias a la polarización obtenidas para las superficies modificadas y funcionalizadas sean menores que la del sustrato blanco, se encuentra en las especies presentes en los electrolitos utilizados para

cada proceso, ya que contenían agentes corrosivos como lo son el  $\text{NH}_4\text{F}$  y el  $\text{NaOH}$  respectivamente.

Comparando las resistencias de polarización obtenidas para los sustratos modificados por anodizado electroquímico son mayores que las obtenidas para los sustratos funcionalizados por inmersión electrolítica, presentando mejor comportamiento ante ambientes corrosivos.

En la Figura 23 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica de las superficies modificadas por anodizado electroquímico y funcionalizadas por inmersión electrolítica.

De las curvas se observa que para los sustratos modificados por anodizado electroquímico (Figura 23a), presentan un potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) mayor que el del sustrato blanco; mientras que el de los sustratos funcionalizados por inmersión electrolítica (Figura 23b) es menor, lo cual confirma lo descrito en las curvas de potencial a circuito abierto.

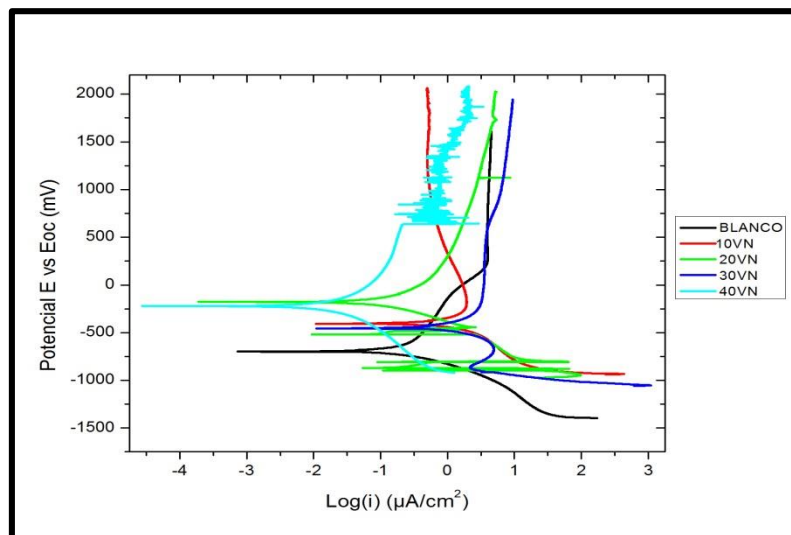
En cuanto al sustrato modificado a 20V (20VN) se presenta un cambio en la zona catódica de la curva, mostrando variaciones en la densidad de corriente, lo cual indica que se presentó producción de hidrógeno, el cual se produjo durante el proceso de anodización como producto de la reacción de las especies presentes en el electrolito, caso similar al que presenta el sustrato modificado a 30V, en el cual la producción de hidrogeno es menor.

La zona anódica del sustrato modificado a 10V (10VN) presenta una disminución en la densidad de corriente, esto se debe a que la fase  $\beta$  rica en vanadio es disuelta por la presencia de Cl en el SBF, exponiendo su superficie a dicha solución, dando lugar al proceso de pasivación del mismo.

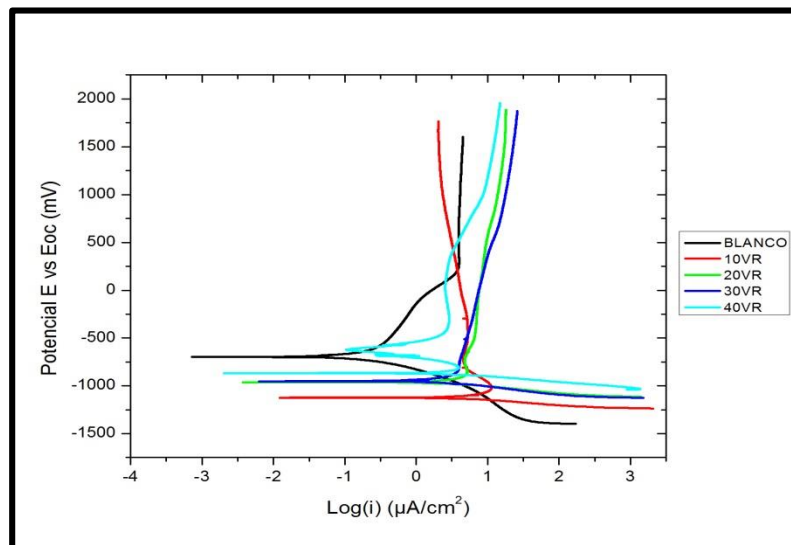
En la zona anódica del sustrato modificado a 40V (40VN) se puede observar una parte de la curva que presenta variaciones en la densidad de corriente, esto se

debe a que se rompe la pasivación del sistema y luego reconstruye, mostrando este comportamiento de manera cíclica.

Figura 23. Superposición de las curvas de polarización potenciodinámicas para los sustratos modificados por (a) anodizado electroquímico y (b) funcionalizados por inmersión electrolítica.



(a)



(b)

Fuente: Potenciostato GAMRY 600.

Las zonas anódicas para todos los sustratos funcionalizados por inmersión electrolítica (Figura 23b) presentan una disminución en la intensidad de corriente,

esto se debe a que la capa de recubrimiento depositada sobre sus superficies es muy fina, lo que hace que las superficies queden expuestas permitiendo el proceso de pasivación.

De los resultados obtenidos en la Tabla 8 se puede observar que el sustrato que menor velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) presenta es el sustrato modificado por anodizado electroquímico a 40V (40VN), teniendo un mayor carácter protector, en comparación con las demás muestras, lo cual concuerda con el valor de la resistencia a la polarización obtenida para esta muestra, la cual aunque no es superior a la del sustrato blanco, presenta un mejor comportamiento ante los procesos de degradación.

*Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos para los sustratos.*

Sustrato	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV/Dec)	$\beta_c$ (mV/Dec)	$V_{corr}$ (mpy)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
<b>BLANCO</b>	-698	125,99	-104,6	0,0253	0,0792
<b>10VN</b>	-406	128,04	-125,43	0,1367	0,4271
<b>10VR</b>	-1120	186,08	-62,629	1,5398	4,8119
<b>20VN</b>	-179	120,39	-103,38	0,0141	0,044
<b>20VR</b>	-965	187,51	-71,184	0,7660	2,3938
<b>30VN</b>	-456	104,1	-140,47	0,1615	0,5046
<b>30VR</b>	-952	157,16	-87,974	0,5229	1,6342
<b>40VN</b>	-222	115,11	-111,28	0,0019	0,0059
<b>40VR</b>	-870	478,1	-60,03	0,9849	3,0777

Fuente: Autores.

Las superficies funcionalizadas por inmersión electrolítica son las que presentan una mayor velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ), confirmando lo dicho en el análisis de las curvas de la resistencia a la polarización.

#### 4. CONCLUSIONES.

- Mediante la técnica de anodizado electroquímico fue posible obtener nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sobre la aleación  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ . Las nanoestructuras obtenidas presentaron morfologías diferentes para cada voltaje aplicado, encontrando nanotubos y nanoporos de diferentes diámetros, lo cual se verificó mediante la técnica de SEM, así como sus composiciones mediante EDS.
- Con la técnica de inmersión electrolítica se funcionalizaron las superficies anodizadas electroquímicamente, la técnica de SEM permitió observar los cambios que sufrieron las superficies, encontrando variaciones en los diámetros de las nanoestructuras y un recubrimiento formado por granos y copos compuestos de Ca y P reportado en los EDS, la relación de Ca/P superó los rangos permitidos para favorecer la formación de apatitas y el análisis de DRX reportó portlandita, la cual no hace parte del grupo de los fosfatos de calcio.
- La modificación y funcionalización de las superficies, indujo una mejor mojabilidad ya que las superficies presentaron un comportamiento más hidrofílico en comparación con la superficie sin modificar.
- La técnica de absorción atómica reportó que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , presente en el SBF disminuyó al final del proceso de inmersión, indicando su adsorción por parte de los sustratos, los cuales fueron analizados mediante EDS, donde los espectros reportaron cambios en la concentración de Ca, las nuevas relaciones de Ca/P se encontraron dentro del rango para la formación de apatitas, pero el análisis DRX no las reportó, mediante SEM se observaron cambios en el recubrimiento, presentando un incremento en el tamaño de los granos y copos.

- Los resultados obtenidos con la caracterización electroquímica de los sustratos modificados y funcionalizados, indican que la nanoestructura modificada a 40V sería la mejor de las nanoestructuras para trabajar bajo condiciones corrosivas, lo cual se justifica, debido a que presentó el potencial de circuito abierto más noble, su  $R_p$  fue la misma que la del sustrato blanco y además su velocidad de corrosión fue la menor.

## 5. RECOMENDACIONES

En la funcionalización de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , obtenidas por electrodeposición catódica, para el crecimiento de cristales de fosfato de calcio, se recomienda realizar por otra técnica diferente a la usada, puesto que la estructura obtenida no logro un sellado uniforme de la superficie.

Para mejorar la obtención de nanoestructuras, se recomienda incluir la variable tiempo, para lograr un mayor control de la nanoestructura de  $\text{TiO}_2$ , es decir una mayor uniformidad de la superficie modificada por el proceso de anodizado electroquímico.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] **L. Sánchez, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, J. Pérez.** ESTUDIO DE UNA PRÓTESIS DE CADERA DE ALEACIÓN TI-6AL-4V CON RECUBRIMIENTOS DE TI E HIDROXIAPATITA. Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos Universidad de Cantabria Avda. de Los Castros s/n. 39005 Santander, 1999.
- [2] **F.J. GIL Y J.A. PLANELL.** APLICACIONES BIOMÉDICAS DEL TITANIO Y SUS ALEACIONES. Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería metalúrgica, universidad politécnica de Cataluña. E.T.S ingenieros industriales Barcelona, diagonal 647. 08028 Barcelona, 2000.
- [3] **M. Pereyra, E. Méndez, E. A. Dalchiele,** NANOTUBOS DE ORIENTACIÓN VERTICAL AUTOENSAMBLADOS POR MÉTODO ELECTROQUÍMICO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN, Unidad de Bioquímica Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, Laboratorio de Física del Estado Sólido, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay, 2011.
- [4] **SANDRA E. RODIL.** MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOMATERIALES METÁLICOS. S.e. Rodil. Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 29 N° 2 (2009): 67-83. Universidad Nacional Autónoma de México. Coyoacán, México.
- [5] **Br. Iván Darío Talavera Jaume, Sonia Camero, Gema González.** ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN TI6AL4V UTILIZADA COMO BIOMATERIAL. Universidad central de Venezuela, Caracas junio de 2007.
- [6] **Lidong Sun, Sam Zhang, Xiao Wei Sun, Xiaoyan Wang and Yanli Cai,** DOUBLE-SIDED ANODIC TITANIA NANOTUBE ARRAYS: A LOPSIDED

GROWTH PROCESS, School of Mechanical and Aerospace Engineering and School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Avenue, Singapore 639798, Singapore, Langmuir 2010, 26(23), 18424–18429.

- [7] **M.C. Amisel Almirall La Serna, Investigador Agregado.** DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ÓSEOS MACROPOROSOS DE FOSFATO DE CALCIO. Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Avenida Universidad entre Calles G y Ronda, El Vedado, Ciudad de La Habana, Cuba. 3 de mayo del 2006.
- [8] **Luciano Herbstrith Bessauer, Dr. Roberto Hubler,** DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TIO<sub>2</sub> EN IMPLANTES DE TITANIO, Tesis realizada en el Programa de Posgrado en Ingeniería y Tecnología de Materiales (PGETEMA), Pontificia Universidad Católica de Río Grande do Sul, como parte de los requisitos para obtener el título de Maestro de Materiales de Ingeniería y Tecnología.
- [9] **S. Sobieszczyk, R. Klotzke,** NANOTUBULAR TITANIUM OXIDE LAYERS FOR ENHANCEMENT OF BONE-IMPLANT BONDING AND BIOACTIVITY, Gdansk University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering and Mechatronics, 80-233 Gdansk, Poland, Ship Design and Research Centre, Wały Piastowskie 1, 80-958 Gdańsk, Poland, DOI: 10.2478/v10077-011-0002-z.
- [10] **KASUGA, T.** FORMATION OF TITANIUM OXIDE NANOTUBES USING CHEMICAL TREATMENTS AND THEIR CHARACTERISTIC PROPERTIES. Thin solid films. V. 496, p. 141-45, 2006.

- [11] **MACAK, J. M. et al.** TIO<sub>2</sub> NANOTUBES: SELF-ORGANIZED ELECTROCHEMICAL FORMATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. Current Opinion in Solid State and Materials Science. V. 10, 2007.
- [12] **Sung Eun Kim, Jae Hoon Lim, Sang Cheon Lee, Sang-Cheol Namb, Hee-Gyoo Kang, Jinsub Choi,** ANODICALLY NANOSTRUCTURED TITANIUM OXIDES FOR IMPLANT APPLICATIONS, Nanomaterials Application Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), 233-5 Gasan-Dong, Kuemcheon Ku, Seoul 153-801, South Korea, Nuricell Inc., GS Caltex New Energy Development Center, Seoul 134-030, South Korea, Department of Biomedical Laboratory Science, College of Health Sciences, Eulji University, Gyeonggi-do, South Korea, Electrochimica Acta 53 (2008) 4846–4851.
- [13] **Lucia Gregorio-Vázquez, Cecilia Cuevas-Arteaga, Grecia Hernández, Ebelia del Ángel-Meraz,** FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS POROSAS DE TIO<sub>2</sub> MEDIANTE LA EXPOSICIÓN EN SOLUCIONES DE HF-H<sub>2</sub>O APLICANDO LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE ANODIZACIÓN, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos – México, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, C.P.86690 Cunduacán, Tabasco – México. Avances en Ciencias e Ingeniería - ISSN: 0718-8706 Av. cien. ing.: 4(1), 85-95 (Enero/Marzo, 2013).
- [14] **Autores Lizeth Johana Sánchez y Susana Andrea Forero. Director Darío Yesid Peña Ballesteros Ingeniero Metalúrgico Ph.D. Co-director Hugo Armando Estupiñán Ingeniero Metalúrgico Ph.D.** EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE APATITA SOBRE UNA SUPERFICIE

BIOCERÁMICA PATRONADA OBTENIDA POR ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA Y LITOGRAFÍA LÁSER. Universidad industrial de Santander, facultad de ingeniería físico-químicas, escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, Bucaramanga, 2013.

- [15] **Autor Jorge Enrique Mantilla Barba. Director MSc. Iván Uribe Pérez.** EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE LA ALEACIÓN DE Ti6Al4V, UTILIZANDO MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS. Universidad industrial de Santander, facultad de ingeniería físico-químicas, escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, Bucaramanga, 2006.
- [16] **Investigador Isabel Díaz Tang, Asistentes Cynthia Tsuchida, Claudia Morales, Rolf Grieseler.** Tratamientos de modificación superficial de biomateriales: Obtención de nanotubos de TiO<sub>2</sub> a partir de la aleación Ti6Al4V. Universidad Tecnológica de Ilmenau, Alemania. 2013.
- [17] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications. United States, 2012. (ASTM F136- 12a).
- [18] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. United States, 2011.(ASTM E3-11).
- [19] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. United States,2007.(ASTM E407-07)
- [20] **KOKUBO Tadashi, TAKADAMA Hiroaki.** How useful is *SBF* in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006.

## BIBLIOGRAFÍA.

**Amisel Almirall La Serna M.C.** DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ÓSEOS MACROPOROSOS DE FOSFATO DE CALCIO. Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Avenida Universidad entre Calles G y Ronda, El Vedado, Ciudad de La Habana, Cuba. 3 de mayo del 2006.

**AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** (ASTM E3-11). Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. United States, 2011.

**AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** (ASTM E407-07). Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. United States, 2007.

**AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** (ASTM F136- 12a) Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications. United States, 2012.

**Br. Iván Darío Talavera Jaume, Sonia Camero y Gema González.** ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN TI6AL4V UTILIZADA COMO BIOMATERIAL. Universidad central de Venezuela, Caracas junio de 2007.

**F.J. Gil y J.A. Planell.** APLICACIONES BIOMÉDICAS DEL TITANIO Y SUS ALEACIONES. Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería metalúrgica, universidad politécnica de Cataluña. E.T.S ingenieros industriales Barcelona, diagonal 647. 08028 Barcelona, 2000.

**Isabel Díaz Tang, Cynthia Tsuchida, Claudia Morales y Rolf Grieseler.** TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOMATERIALES: OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  A PARTIR DE LA ALEACIÓN TI6AL4V. Universidad Tecnológica de Ilmenau, Alemania. 2013.

**Jorge Enrique Mantilla Barba y MSc. Iván Uribe Pérez.** EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE LA

ALEACIÓN DE Ti6Al4V, UTILIZANDO MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS. Universidad industrial de Santander, facultad de ingeniería físico-químicas, escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, Bucaramanga, 2006.

**KASUGA, T.** FORMATION OF TITANIUM OXIDE NANOTUBES USING CHEMICAL TREATMENTS AND THEIR CHARACTERISTIC PROPERTIES. Thin solid films. V. 496, p. 141-45, 2006.

**KOKUBO Tadashi y TAKADAMA Hiroaki.** How useful is *SBF* in predicting in vivo bone bioactivity. Biomaterials, 2006.

**L. Sánchez, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez y J. Pérez.** ESTUDIO DE UNA PRÓTESIS DE CADERA DE ALEACIÓN TI-6AL-4V CON RECUBRIMIENTOS DE TI E HIDROXIAPATITA. Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos Universidad de Cantabria Avda. de Los Castros s/n. 39005 Santander, 1999.

**Lidong Sun, Sam Zhang, Xiao Wei Sun, Xiaoyan Wang y Yanli Cai,** DOUBLE-SIDED ANODIC TITANIA NANOTUBE ARRAYS: A LOPSIDED GROWTH PROCESS, School of Mechanical and Aerospace Engineering and School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Avenue, Singapore 639798, Singapore, Langmuir 2010, 26(23), 18424–18429.

**Lizeth Johana Sánchez, Susana Andrea Forero, Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros y Ph.D Hugo Armando Estupiñán.** EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE APATITA SOBRE UNA SUPERFICIE BIOCERÁMICA PATRONADA OBTENIDA POR ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA Y LITOGRAFÍA LÁSER. Universidad industrial de Santander, facultad de ingeniería físico-químicas, escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, Bucaramanga, 2013.

**Lucia Gregorio-Vázquez, Cecilia Cuevas-Arteaga, Grecia Hernández y Ebelia del Ángel-Meraz**, FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS POROSAS DE TIO<sub>2</sub> MEDIANTE LA EXPOSICIÓN EN SOLUCIONES DE HF-H<sub>2</sub>O APLICANDO LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE ANODIZACIÓN, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos – México, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, C.P.86690 Cunduacán, Tabasco – México. Avances en Ciencias e Ingeniería - ISSN: 0718-8706 Av. cien. ing.: 4(1), 85-95 (Enero/Marzo, 2013).

**Luciano Herbstrith Bessauer y Dr. Roberto Hubler**, DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TIO<sub>2</sub> EN IMPLANTES DE TITANIO, Tesis realizada en el Programa de Posgrado en Ingeniería y Tecnología de Materiales (PGETEMA), Pontificia Universidad Católica de Río Grande do Sul, como parte de los requisitos para obtener el título de Maestro de Materiales de Ingeniería y Tecnología.

**MACAK, J. M. et al.** TIO<sub>2</sub> NANOTUBES: SELF-ORGANIZED ELECTROCHEMICAL FORMATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. Current Opinion in Solid State and Materials Science. V. 10, 2007.

**M. Pereyra, E. Méndez y E. A. Dalchiele**, NANOTUBOS DE ORIENTACIÓN VERTICAL AUTOENSAMBLADOS POR MÉTODO ELECTROQUÍMICO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN, Unidad de Bioquímica Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, Laboratorio de Física del Estado Sólido, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay, 2011.

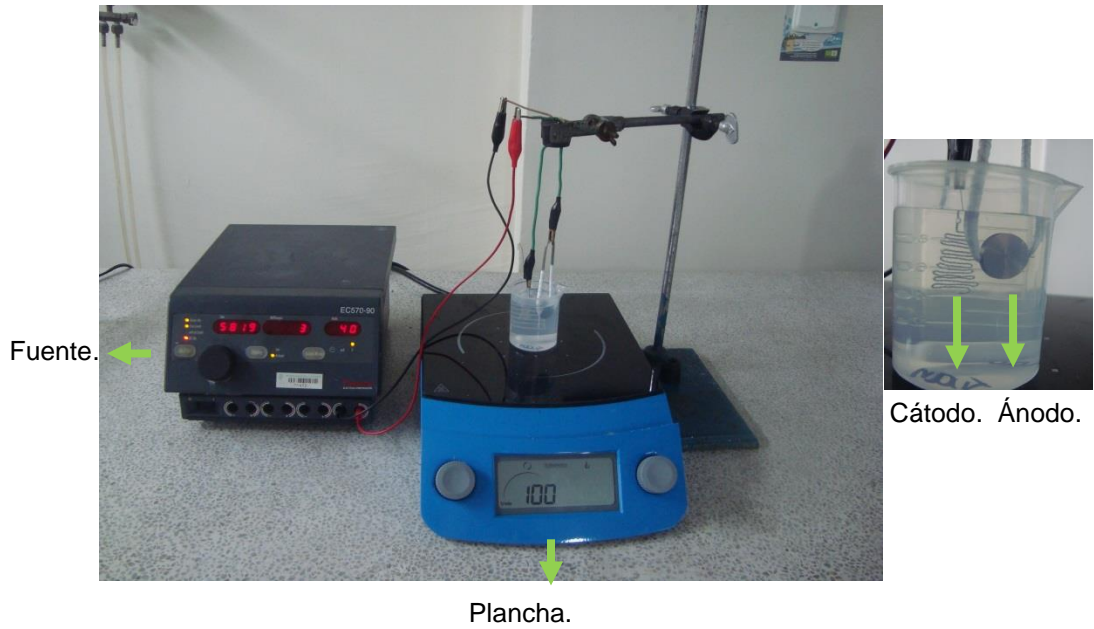
**Sandra E. Rodil.** MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOMATERIALES METÁLICOS. S.e. Rodil. Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 29 N° 2 (2009): 67-83. Universidad Nacional Autónoma de México. Coyoacán, México.

**S. Sobieszczyk y R. Klotzke,** NANOTUBULAR TITANIUM OXIDE LAYERS FOR ENHANCEMENT OF BONE-IMPLANT BONDING AND BIOACTIVITY, Gdansk University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering and Mechatronics, 80-233 Gdansk, Poland, Ship Design and Research Centre, Wały Piastowskie 1, 80-958 Gdańsk, Poland, DOI: 10.2478/v10077-011-0002-z.

**Sung Eun Kim, Jae Hoon Lim, Sang Cheon Lee, Sang-Cheol Namb, Hee-Gyoo Kangc y Jinsub Choi,** ANODICALLY NANOSTRUCTURED TITANIUM OXIDES FOR IMPLANT APPLICATIONS, Nanomaterials Application Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), 233-5 Gasan-Dong, Kuemcheon Ku, Seoul 153-801, South Korea, Nuricell Inc., GS Caltex New Energy Development Center, Seoul 134-030, South Korea, Department of Biomedical Laboratory Science, College of Health Sciences, Eulji University, Gyeonggi-do, South Korea, Electrochimica Acta 53 (2008) 4846–4851.

## ANEXOS.

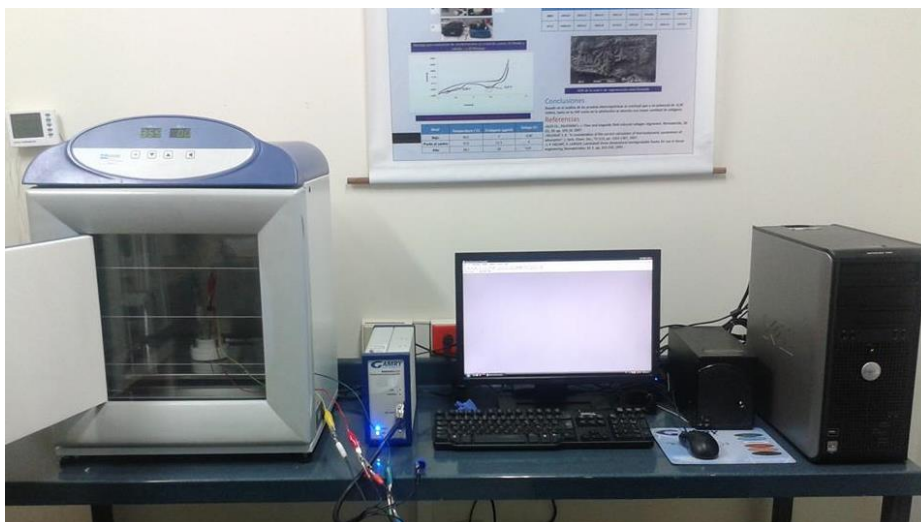
### Anexo A. FOTOGRAFÍA MONTAJE PARA ANODIZADO ELECTROQUÍMICO.



### Anexo B. FOTOGRAFÍA MONTAJE PARA ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA.



**Anexo C. FOTOGRAFÍA MONTAJE PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.**



**Anexo D. RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL POR EDS PARA LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS A: (a) 10V, (b) 20V Y (c) 40V.**

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.99	07.76
<i>OK</i>	17.18	33.51
<i>FK</i>	00.35	00.58
<i>NaK</i>	00.81	01.10
<i>AlK</i>	02.76	03.19
<i>PK</i>	00.63	00.64
<i>ClK</i>	02.78	02.45
<i>CaK</i>	27.72	21.59
<i>TiK</i>	44.78	29.18
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(a)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.32	03.04
<i>OK</i>	27.52	47.54
<i>MgK</i>	00.36	00.41
<i>PK</i>	00.85	00.76
<i>CaK</i>	69.95	48.25
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(b)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.26	02.74
<i>OK</i>	35.00	57.00
<i>FK</i>	02.50	03.44
<i>NaK</i>	01.55	01.75
<i>AlK</i>	04.10	03.95
<i>SiK</i>	00.24	00.22
<i>PK</i>	00.80	00.68
<i>ClK</i>	01.81	01.33
<i>CaK</i>	01.92	01.25
<i>TiK</i>	50.81	27.64
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(c)

**Anexo E. FASES PRESENTES EN LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS A: (a) 10V, (b) 20V, (c) 40V.**

(a)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ca(OH)}_2$	Portlandita

(b)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ca(OH)}_2$	Portlandita

(c)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ca(OH)}_2$	Portlandita

**Anexo F. FASES PRESENTES EN LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS LUEGO DE 7 DÍAS DE INMERSIÓN EN SBF A: (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V Y (d) 40V.**

(a)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ti O}_2$	Rutilo
	$\text{K}_{1,11} \text{V}_3 \text{O}_8$	Óxido de Potasio y Vanadio
	$\text{Na Cl}$	Halita

(b)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ti O}_2$	Rutilo
	$\text{K}_3 \text{H}_2 \text{P}_3 \text{O}_{10} \text{H}_2 \text{O}$	Dihidrogeno trifosfato de Potasio hidratado
	$\text{Na Cl}$	Halita

(c)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ti O}_2$	Rutilo
	$\text{K}_{1,11} \text{V}_3 \text{O}_8$	Óxido de Potasio y Vanadio
	$\text{Na Cl}$	Halita

(d)

FASE		NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ti O}_2$	Rutilo
	$\text{K}_{1,11} \text{V}_3 \text{O}_8$	Óxido de Potasio y Vanadio
	$\text{Na Cl}$	Halita

**Anexo G. RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL POR EDS PARA LAS NANOESTRUCTURAS FUNCIONALIZADAS A: (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V Y (d) 40V.**

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	03.35	07.22
<i>FK</i>	00.68	01.24
<i>NaK</i>	18.82	28.24
<i>AlK</i>	03.21	04.10
<i>PK</i>	00.62	00.70
<i>ClK</i>	21.75	21.17
<i>KK</i>	00.17	00.15
<i>CaK</i>	01.24	01.07
<i>TiK</i>	49.65	35.77
<i>VK</i>	00.51	00.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(a)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.86	04.10
<i>OK</i>	30.15	50.03
<i>FK</i>	01.13	01.58
<i>NaK</i>	00.80	00.92
<i>MgK</i>	00.57	00.62
<i>AlK</i>	02.84	02.79
<i>PK</i>	07.50	06.42
<i>ClK</i>	05.37	04.02
<i>CaK</i>	17.77	11.77
<i>TiK</i>	32.03	17.75
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(b)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	10.94	19.10
<i>OK</i>	37.54	49.20
<i>FK</i>	01.04	01.14
<i>NaK</i>	03.93	03.59
<i>MgK</i>	00.66	00.57
<i>AlK</i>	02.20	01.71
<i>PK</i>	11.00	07.45
<i>ClK</i>	06.67	03.95
<i>KK</i>	00.58	00.31
<i>CaK</i>	21.51	11.26
<i>TiK</i>	03.93	01.72
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(c)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.36	05.43
<i>OK</i>	26.53	45.78
<i>FK</i>	00.76	01.11
<i>NaK</i>	00.72	00.87
<i>MgK</i>	00.89	01.01
<i>AlK</i>	02.92	02.98
<i>PK</i>	05.73	05.10
<i>ClK</i>	07.63	05.94
<i>KK</i>	00.65	00.46
<i>CaK</i>	13.00	08.95
<i>TiK</i>	38.82	22.37
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(d)