

**SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS BIOCERÁMICOS DE HA REFORZADA CON
TiO₂ SOBRE ACERO QUIRÚRGICO 316L**

**SONIA JUDITH FLÓREZ GARCÍA
SILVIA CRISTINA PARDO MONSALVE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

**SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS BIOCERÁMICOS DE HA REFORZADA CON
TiO₂ SOBRE ACERO QUIRÚRGICO 316L**

**SONIA JUDITH FLÓREZ GARCÍA
SILVIA CRISTINA PARDO MONSALVE**

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

**Director
Ph. D. ELCY MARIA CORDOBA TUTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

*A Dios.
Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para
lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.*

*A mis padres y hermanos
Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la
motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien,
pero más que nada, por su amor.*

*A mis amigos.
Que me han apoyado y han sido una voz de aliento
para conseguir mis metas.*

Sonia

*Dedico primero que todo a DIOS, Mi creador; ya que por su Amor y
misericordia puedo ver culminados cada uno de mis logros
Gracias: Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a
conocer y valorarte cada día más.*

*A mis padres (gracias a ellos soy lo que soy, espero no se sientan defraudados),
hermanos y demás familiares
Por quererme y aceptarme como soy, por su confianza
y por su apoyo incondicional*

*A mis amigos
Gracias por la confianza, su amistad y todos esos momentos de alegría y
tristezas que hemos compartido,*

Silvia

AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta tesis expresan sus más sinceros agradecimientos a:

La doctora Elcy María Córdoba Tuta directora del proyecto, por su apoyo y la confianza depositada para la realización y de este trabajo.

Al grupo de investigación en desarrollo y tecnología de nuevos materiales.

A la *Corporación para la Investigación de la Corrosión*, en especial al Ingeniero *Daniel Martínez* por su colaboración en los ensayos de adherencia y las pruebas electroquímicas.

A Eduardo Carreño y Wilson Carreño técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de la escuela de Ingeniería Química por su colaboración.

A Ambrosio Carrillo técnico de la escuela de Ingeniería Metalúrgica por su disposición y colaboración.



CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	2
1.1. OBJETIVO GENERAL	2
1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	2
2. FUNDAMENTO TEORICO	3
2.1. BIOMATERIALES	3
2.2. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS BIOCERÁMICAS POR EL MÉTODO DE SOL-GEL Y LA TÉCNICA DIP-COATING	4
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	7
3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS	7
3.1.1. Reactivos Utilizados	7
3.1.2. Equipos Utilizados	8
3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	8
3.2.1. Obtención de los soles de HA, TiO ₂ Y HA/TiO ₂	9
3.2.1.1. Preparación del sol de HA	9
3.2.1.2. Preparación del sol de TiO ₂	9
3.2.1.3. Obtención del sol de HA/TiO ₂	9
3.2.2. Conformación de Películas en el sustrato	9
3.2.2.1. Ensayos Preliminares	10
3.2.2.1.1. Tratamiento superficial del Sustrato	10
3.2.2.1.2. Capa intermedia de TiO ₂	10

3.2.2.2. Ensayos Finales	11
3.2.3. Caracterización electroquímica de las películas	11
3.2.4. Estudio de la bioactividad de los recubrimientos	12
4. RESULTADOS Y ANALISIS	13
4.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS POLVOS DE HA SINTERIZADOS	13
4.2. CONFORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE HA/TiO ₂	14
4.2.1. Ensayo Preliminares	14
4.2.1.1. Tratamiento superficial del sustrato	14
4.2.1.2. Capa Intermedia De TiO ₂	15
4.2.2. Ensayos finales de conformación de películas de HA/TiO ₂	16
4.2.2.1. Efecto de la temperatura de sinterización sobre las fases cristalinas de los recubrimientos	16
4.2.2.2. Efecto de la temperatura de sinterización y de la relación HA/TiO ₂ sobre la adherencia de las películas	17
4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS	18
4.4. DETERMINACION DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	21
4.4.1. Efecto de la relación HA/TiO ₂ en la bioactividad de los recubrimientos	21
4.4.2. Efecto de la temperatura de sinterización en la bioactividad <i>in vitro</i> de los recubrimientos con una relación HA/TiO ₂ (50 / 50)	23
5. CONCLUSIONES	26
6. RECOMENDACIONES	27
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	28
8. ANEXOS	32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tecnología del Sol-Gel y sus productos	5
Figura 2. Etapas de la técnica dip-coating	6
Figura 3. Metodología Experimental	8
Figura 4. Celda para Pruebas Electroquímicas	12
Figura 5. Espectro FT-IR del polvo de HA	13
Figura 6. Difractograma del polvo de HA	14
Figura 7. Apariencia de la película de HA/TiO ₂ con diferente tratamiento del sustrato	14
Figura 8. Valores de adherencia para diferentes tratamientos en la superficie del sustrato	15
Figura 9. Valores de adherencia de las películas mixtas de HA/TiO ₂ con y sin capa intermedia de TiO ₂	16
Figura 10. Difractograma de las películas de HA/TiO ₂	

calcinadas a varias Temperaturas	17
Figura 11. Efecto de la Temperatura de sinterizacion y del contenido del TiO_2 en la adherencia de las películas	18
Figura 12. Curvas Tafel	19
Figura 13. Resistencia a la polarización Lineal	20
Figura 14. Diagramas de Nysquit	20
Figura 15. Microfotografías SEM de los recubrimientos de HA/TiO_2 sinterizados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ antes de inmersión en SBF	22
Figura 16. Microfotografías SEM de los recubrimientos de sinterizados a diferente temperatura con 50% de TiO_2 antes de inmersión en SBF	24

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reactivos	7
Tabla 2. Equipos	8
Tabla 3. Procedimientos para Tratar el sustrato	10
Tabla 4. Diseño Experimental de los ensayos finales de conformación de las películas de HA/ TiO ₂	11
Tabla 5. Comparación entre el Fluido Corporal y el SBF	12
Tabla 6. Parámetros electroquímicos de las probetas	21
Tabla 7. Relaciones atómicas entre los principales elementos de los recubrimientos con diferente %TiO ₂ y sinterizados a 500 °C antes y después de inmersión en SBF para la matriz	23
Tabla 8. Relaciones atómicas entre los principales elementos de los recubrimientos con diferente temperatura de sinterización y 50% de TiO ₂ antes y después de inmersión en SBF para la matriz	25



LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Obtención del sol de Hidroxiapatita	32
Anexo 2. Obtención del sol de TiO_2	33
Anexo 3. Equipo de inmersión-extracción con velocidad variable	34
Anexo 4. Cálculo de la Rugosidad	35
Anexo 5. Apariencia de las Películas de HA/ TiO_2 a diferentes temperaturas de sinterización	37

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS BIOCERÁMICOS DE HA REFORZADA CON TiO_2 SOBRE ACERO QUIRÚRGICO 316L[†]

AUTORES: FLÓREZ GARCÍA, Sonia Judith; PARDO MONSALVE, Silvia Cristina[‡].

PALABRAS CLAVES: acero 316L, Hidroxiapatita, TiO_2 , Sol-gel, biorecubrimientos, aplicaciones biomédicas.

CONTENIDO

Con el objetivo de mejorar la resistencia mecánica de las películas de hidroxiapatita (HA), en el presente trabajo se desarrollaron recubrimientos de HA reforzada con TiO_2 sobre acero quirúrgico 316L. La obtención de los compuestos de HA y TiO_2 se realizó mediante el proceso de sol-gel. Donde, el sol de hidroxiapatita se preparó usando como precursores nitrato de calcio tetrahidratado y di-amonio hidrógeno fosfato y, para el sol de TiO_2 se empleó como precursor isopropóxido de titanio IV. Una vez estabilizados los dos soles, éstos se mezclaron bajos diferentes proporciones, obteniéndose soles mixtos de HA/ TiO_2 con diferente contenido de TiO_2 . La deposición de las películas de HA/ TiO_2 sobre sustratos de acero 316L se realizó con la ayuda de la técnica dip-coating. Tales recubrimientos se caracterizaron con ayuda de las técnicas DRX, FT-IR, SEM-EDS; también se hicieron pruebas de adherencia y bioactividad *in vitro* mediante su inmersión en solución fisiológica simulada (SBF), durante 4 semanas. Los resultados muestran que se mejora la adhesión sustrato-recubrimiento y que además los recubrimientos obtenidos sirven como capa protectora minimizando la velocidad de corrosión del sustrato. Por lo tanto, se comprueba que el TiO_2 es un efectivo refuerzo de la hidroxiapatita, al aumentar notablemente su resistencia mecánica y mantener su carácter bioactivo.

[†] Trabajo de Grado

[‡] Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería química. Directora Ph.D Elcy María Córdoba Tuta

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF HA BIOCERAMS COATINGS REINFORCED WITH TiO₂ ON SURGICAL STEEL 316L[†]

AUTHORS: FLÓREZ GARCÍA, Sonia Judith; PARDO MONSALVE, Silvia Cristina[‡].

KEYS WORDS: steel 316L, Hydroxyapatite, TiO₂, Sol-gel, bio-coatings, biomedical applications.

DESCRIPTION

In order to improve the mechanical strength of the films of hydroxyapatite (HA), in this work were developed HA coatings reinforced with TiO₂ on 316L surgical steel. Obtaining compounds HA and TiO₂ was performed using sol-gel process. Where the hydroxyapatite sol was prepared using like precursors calcium nitrate tetrahydrate and di-ammonium hydrogen phosphate and, for TiO₂ sol was used as titanium IV isopropoxide precursor. Once stabilized, these were mixed different proportions, resulting in mixed HA/TiO₂ soles with different TiO₂ content. The deposition of HA/TiO₂ films on 316L steel substrates was performed with the help of the dip-coating technique. These coatings were characterized using XRD, FT-IR, SEM-EDS techniques, also were tested for adhesion and bioactivity in vitro by immersion in simulated physiological solution (SBF) for 4 weeks. The results show that it improves the adhesion substrate-coating and coatings also serve as a protective layer obtained by minimizing the rate of corrosion of the substrate. Therefore, it is found that the TiO₂ is an effective reinforcement of hydroxyapatite, by markedly increasing its mechanical strength and maintain its bioactivity.

[†] Research Work

[‡] Physical-chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Advisor Ph.D Elcy María Córdoba Tuta

INTRODUCCIÓN

De las aleaciones tradicionalmente utilizadas en implantes óseos, el acero inoxidable AISI-SAE 316L es la más económica, siendo utilizada en países en vía de desarrollo como implante permanente a pesar de que presenta corrosión localizada liberando iones Fe hacia los tejidos circundantes, pudiendo producir fibrosis en los tejidos que rodean el implante.

Para minimizar este problema se han venido desarrollando recubrimientos biocerámicos sobre el implante metálico. Tales recubrimientos no solo deben servir como barreras que protejan el implante del ataque por los iones en los fluidos fisiológicos, si no que también deben ser reactivos y osteoconductores.

Para tal fin, los cerámicos de preferencia son los fosfatos cálcicos, especialmente la hidroxiapatita (HA) por ser el componente mineral de hueso y dientes. Sin embargo, se han encontrado dos problemas que limitan el uso de la hidroxiapatita como recubrimiento: baja adherencia al sustrato metálico y alta fragilidad.

Por lo anterior, en este trabajo se desarrollaron recubrimientos mixtos de hidroxiapatita/TiO₂ sobre acero AISI-SAE 316L, con el fin de mejorar las propiedades de los recubrimientos de hidroxiapatita; lo cual es posible con dicha mezcla, dado que el TiO₂ tiene mejores propiedades mecánicas que la HA y mayor afinidad química con el sustrato metálico. Los recubrimientos de hidroxiapatita reforzados con TiO₂ fueron obtenidos por el método sol – gel y la técnica dip – coating; caracterizándose química y electroquímicamente y midiendo su fuerza de adherencia; además se evaluó su bioactividad al estar inmersas en solución corporal simulada.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la adición de TiO_2 a la Hidroxiapatita sobre las características físico-mecánicas, químicas, morfológicas, electroquímicas y bioactivas de recubrimientos de tal mezcla cerámica, depositados sobre acero AISI-SAE quirúrgico 316L.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desarrollar recubrimientos compuestos de Hidroxiapatita/ TiO_2 por el proceso de sol-gel y la técnica dip-coating, bajo diferentes condiciones de composición y temperatura de sinterización.
- ✓ Determinar las características físico-mecánicas, químicas, morfológicas y electroquímicas de los recubrimientos.
- ✓ Evaluar la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos en una solución fisiológica simulada.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. BIOMATERIALES

Los biomateriales son aquellos materiales específicamente diseñados para ser utilizados en la fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales, así como para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo humano ^[1].

Al principio era suficiente que un material fuera inerte y no tóxico para ser considerado biomaterial; pero debido a que esta clase de material no interactúa con los sistemas biológicos, se comporta como un cuerpo extraño siendo responsable de los micro-movimientos en la interface hueso-implante que se incrementan con el tiempo produciendo fallas en algunas prótesis.

Más adelante las investigaciones se concentraron en materiales capaces de producir interacción positiva con el tejido vivo y colaborar al proceso natural de sanación del hueso, es decir bioactivos y biocompatibles ^[2]. De este grupo hacen parte los fosfatos cálcicos, de los que se destacan dos tipos; el fosfato tricálcico y la hidroxiapatita sintética, los cuales tienen propiedades biológicas muy distintas. El primero, con la fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, tiene una relación calcio-fosfato de 1.5 a 1 y es biodegradable por una combinación de disolución fisicoquímica y fragmentación. Y el segundo, la Hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, comúnmente denominada como HA, es el principal componente inorgánico de los tejidos duros (huesos y dientes). Además de presentar características como la biocompatibilidad y bioactividad, posee estabilidad química y osteoconducción; de ahí su uso en aplicaciones biomédicas ^[3,4]. Sin embargo por su carácter rígido y quebradizo, carece de la fuerza necesaria para soportar zonas de carga, impacto y tensión. Estas pobres propiedades mecánicas inhiben su uso de manera directa

en implantes ortopédicos ^[5]. Debido a esto el uso principal de la HA es como recubrimiento de implantes metálicos, minimizando su corrosión al estar en contacto con los fluidos corporales y evitando de esta forma la generación de tejidos fibrosos alrededor del implante ^[6].

Una de los biometales más susceptibles a sufrir corrosión cuando es implantado en el cuerpo humano es el acero inoxidable 316L, el cual ha sido ampliamente utilizado como implante temporal por dicho problema, aunque en países subdesarrollados también se usa como implante permanente por ser la opción más económica con respecto a otras aleaciones utilizadas para este fin, como las de titanio y cobalto-cromo.

Debido a que la fuerza de adhesión del recubrimiento de HA con el sustrato metálico no es muy intensa, se ha investigado la mezcla de la HA con un material cerámico el cual le mejore sus propiedades mecánicas, encontrándose una alternativa en el TiO_2 , pues no solo mejora la adherencia del recubrimiento al sustrato, sino también mejora la osteoconducción y la resistencia a la corrosión ^[7].

2.2. OBTENCIÓN DE PELICULAS BIOCERÁMICAS POR EL MÉTODO DE SOL-GEL Y LA TÉCNICA DIP-COATING

En las últimas décadas, se han estudiado diferentes técnicas para producir recubrimientos biocerámicos entre las que se destaca la deposición electrofotérica, esmaltado, hilado, deposición de láser pulsado y proyección térmica; esta última ha sido la única que ha logrado éxito comercial ^[8]. Sin embargo estas técnicas tienen ciertas desventajas como: fallas en la adhesión, dificultad para controlar microestructura de los recubrimientos, no presentar composición homogénea para todo el recubrimiento debido a su rápida solidificación, y en algunos casos requieren de temperaturas muy altas, generando transformaciones de fase o precipitación de carburos sobre los sustratos metálicos, lo cual limita su aplicación sobre aceros inoxidables ^[9].

El proceso sol-gel se convierte en una alternativa importante dadas las ventajas que ofrece: permite obtener materiales sintetizados a bajo costo, con alta pureza y homogeneidad (siendo una gran ventaja para sistemas de multicomponentes, pues la mezcla de los compuestos se hace a nivel intermolecular); además de un amplio rango en composición y propiedades en el material resultante. Otra gran ventaja es que las temperaturas involucradas en la deposición y sinterización de los recubrimientos son relativamente bajas ^[10]. Esta técnica consiste básicamente en la adición de un precursor que por vía polimérica, es decir a través de reacciones de hidrólisis y condensación, forma un sol (suspensión coloidal) que subsecuentemente se convierte en un gel viscoso y desde allí en un material sólido ^[11].

En La **Figura 1**, se resumen las diferentes rutas del proceso para desarrollar materiales con diferentes propiedades, tales como fibras, polvos, cerámicos densos o monolitos y películas delgadas.

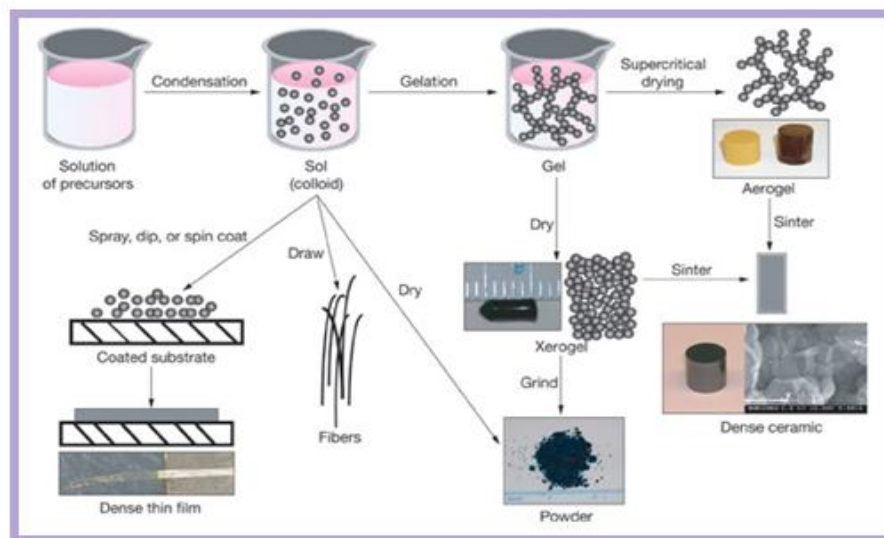


Figura 1. Tecnología del Sol-Gel y sus Productos ^[12]

Uno de los aspectos tecnológicos más importante del proceso sol-gel es que, antes de la gelación, el sol es ideal para la obtención de películas delgadas por

técnicas sencillas, entre las que se encuentran el “*Spin y Dip-Coating*”; que comparadas con los métodos convencionales, tales como CVD (Chemical Vapor Deposition), deposición química y electroquímica, etc; necesitan de menos equipos, lo que la hace más barata. La ventaja más importante es que permite controlar la microestructura de la película formada (tamaño y volumen del poro y el área de superficie) [13].

La técnica “*Dip-coating*” (**Figura 2**) es bastante sencilla, consiste en la inmersión y extracción del sustrato dentro del sol, a velocidades controladas. La película se forma por el drenado del sol durante la extracción vertical y controlada del sustrato. Este proceso tiene las ventajas de poder operarse en estado continuo y que el sustrato puede tener cualquier forma. Las etapas que comprende el método son: inmersión, extracción, evaporación y drenaje. El espesor de la capa depende del balance entre la fuerza viscosa de arrastre, la gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo [14]. Las películas obtienen sus propiedades finales luego del tratamiento térmico adecuado, donde se eliminan los solventes y se sinterizan las partículas que la componen.

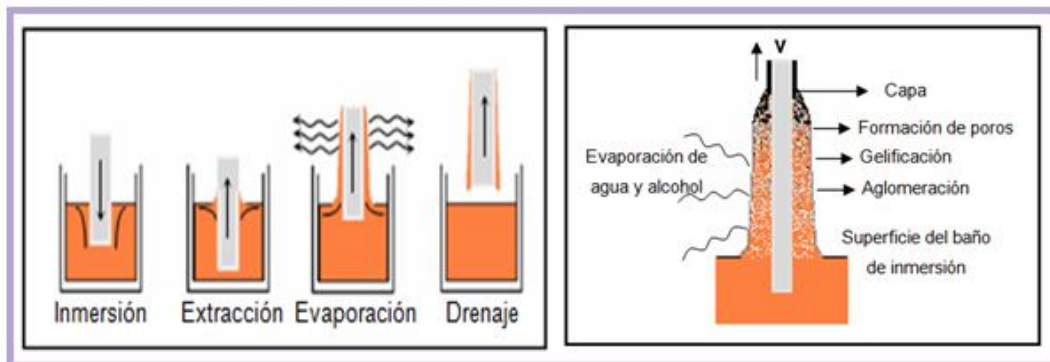


Figura 2. Etapas de la técnica dip-coating [12]

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

3.1.1. Reactivos Utilizados

REACTIVO	FORMULA QUIMICA	ESPECIFICACIÓN
Acero AISI SAE 316 L		Imporinox S.A
Tetraisopropóxido de Titanio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97% (Aldrich)
Isopropanol	$CH_3CHOHCH_3$	99,5% (Merck)
Acetilacetona	$CH_3COCH_2COCH_3$	99%(Aldrich)
Agua destilada	H_2O	
Nitrato de Calcio	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Analítico (Merck)
Di-amonio hidrógenofosfato	$(NH_4)_2HPO_4$	Analítico (Merck)
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	Merck
Etanol	CH_3CH_2OH	99%(Merck)
Etilendiamina	$C_2H_8N_2$	Merck
Cloruro de Sodio	$NaCl$	Analítico (Merck)
Bicarbonato de Sodio	$NaHCO_3$	99,7% (Merck)
Cloruro de Potasio	KCl	99,5% (Merck)
Di Potasio hidrogeno fosfato	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	98% (Carlo Erba)
Cloruro de Magnesio	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	99% (Carlo Erba)
Acido Clorhídrico	HCl	Analítico (Merck)
Cloruro de Calcio	$CaCl_2$	98% (Merck)
Sulfato de Sodio	Na_2SO_4	99,% (Merck)
TRIS-Hidroximetil Aminometano	$NH_2C(CH_2OH)_3$	Analítico (Merck)

Tabla 1. Reactivos

3.1.2. Equipos Utilizados

EQUIPO	APLICACIÓN
Agitador magnético FM-008	Mezcla de soles
pH-metro Thermo Scientific (Orión 3 Star)	Medición de pH
Baño Ultrasónico Elma E3OH (Emasonic)	Limpieza de Sustrato y preparación de Sol HA
Equipo de inmersión con velocidad variable "Dip-Coater"	Elaboración de películas
Horno modelo 0.8 serie 2094	Sinterización de películas
Baño Termostataado Mermmet	Control de Temperatura inmersión de sustratos recubiertos en SBF
Equipo de FT-IR (Bruker)	Caracterización de polvo HA
Difractómetro de rayos X (Phillips X Pert- pro)	Determinación de fases cristalinas
Microscopio electrónico de Barrido	Determinación de morfología de películas
Microscopio Óptico HIROX	Determinación de rugosidad, Microfotografías de películas
Potenciostato/Galvasostato 2RA GAMRY Referencia 600	Pruebas electroquímicas

Tabla 2. Equipos

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo metodológico se llevó a cabo en cuatro etapas experimentales: obtención de soles de HA, TiO_2 y HA/ TiO_2 , Conformación de películas de HA, TiO_2 y HA/ TiO_2 , caracterización electroquímica de los películas y estudio de bioactividad *in vitro* de los recubrimientos, tal como se resume en la **Figura 3** y se describen a continuación.

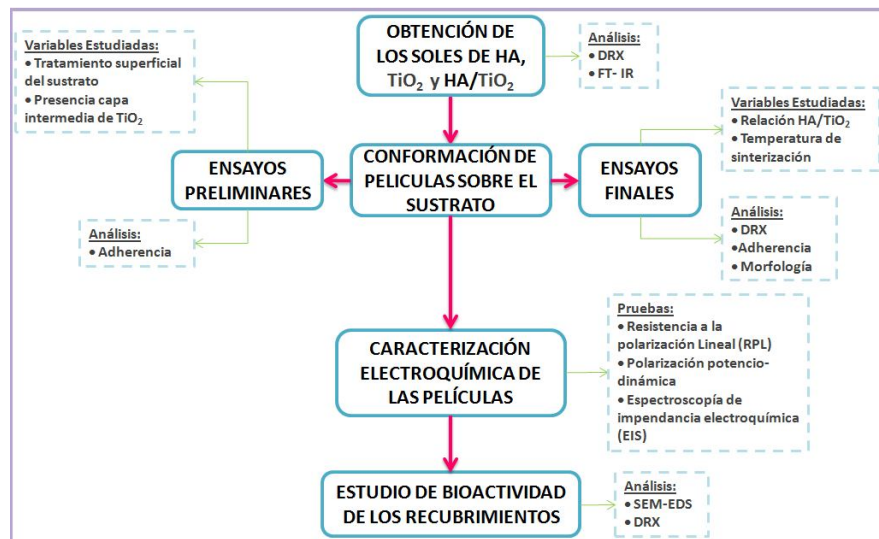
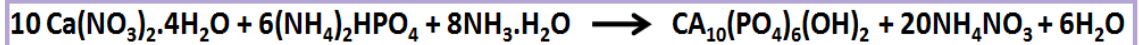


Figura 3. Metodología Experimental

3.2.1. Obtención de los soles de HA, TiO₂ Y HA/TiO₂

3.2.1.1. Preparación del sol de HA

Para la preparación del sol de HA, primero se obtuvieron los polvos de HA. Estos se sintetizaron mediante precipitación química húmeda [15]. Se usaron como precursores nitrato de calcio tetrahidratado y di-amonio hidrógenofosfato; de acuerdo con la siguiente reacción:



La solución de di-amonio hidrógenofosfato se añadió lentamente a la solución de nitrato de calcio tetrahidratado, de modo que la relación Ca/P fuera de 1.67 (relación estequiometría de estos elementos en HA). El pH durante la reacción se mantuvo en el rango de 10-11, mediante la adición de solución de hidróxido de amonio, siempre bajo agitación constante. El precipitado se añejó, filtró y secó a 80°C por dos horas, luego se calcinó a 900°C con velocidad de calentamiento de 5 $\frac{\text{min}}{\text{min}}$. Por último los polvos obtenidos se suspendieron en etanol anhidro, con ayuda de un baño de ultrasonido, para producir el sol de HA (Ver **Anexo 1**).

Los polvos de la HA fueron caracterizados químicamente por difracción de rayos X, DRX (Phillips X Pert- pro) y espectroscopia de infrarrojo, FT-IR (Bruker).

3.2.1.2. Preparación del sol de TIO₂

Para la preparación del sol, se siguió el protocolo desarrollado en un trabajo de investigación anterior [16] (Ver **Anexo 2**).

3.2.1.3. Obtención del sol de HA/TIO₂

Los soles mixtos de HA/TiO₂ se obtuvieron a partir de la mezcla de los soles de HA y TIO₂ en diferentes proporciones.

3.2.2. Conformación de películas en el sustrato

Las películas se conformaron sobre probetas de acero AISI-SAE 316L con tamaño de 25mm*15mm*3 mm por medio de la técnica “*dip-coating*” con los soles

obtenidos por el método de sol-gel; para lo cual se utilizó un equipo inmersor de velocidad variable (Ver **Anexo 3**), operado con una velocidad constante en 6cm/min.

3.2.2.1. Ensayos Preliminares

Teniendo en cuenta que los factores más influyentes en la adherencia de las películas son el acabado superficial del sustrato y la afinidad química entre este y la película ^[16-19], se evaluó en primer lugar el efecto de tales variables sobre la adherencia de las películas de HA/TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 316L.

3.2.2.1.1. Tratamiento superficial del sustrato

Se compararon dos procedimientos: pulido y chorreado por arena (Sand blasting), utilizando para este último dos abrasivos: SiC y Al₂O₃, como se especifica en la **Tabla 3**.

PROCEDIMIENTO	DESCRIPCIÓN
PULIDO ^[16]	Pulido manual usando papel abrasivo de SiC números 80,120,150, 240, 320, 400 y 600
SAND BLASTING1	Proceso de sandblasting, utilizando SiC como abrasivo
SAND BLASTING2	Proceso de sandblasting, utilizando Alumina como abrasivo

Tabla 3. Procedimientos para tratar el Sustrato

Después del tratamiento superficial, las probetas se limpiaron en un baño ultrasónico con etanol anhidro durante treinta minutos, se secaron al ambiente, se recubrieron con el sol de HA/TiO₂ (Relación 1:1) y se sinterizaron a 700°C.

La rugosidad del sustrato se evaluó por medio de reconstrucciones hechas en el microscopio óptico Hirox.

3.2.2.1.2 Capa intermedia de TiO₂

Tal como se explicó en el apartado de fundamento teórico, el acero presenta mayor afinidad química con el TiO₂ que con los fosfatos de calcio; por tal motivo es de esperarse que al aplicar una capa intermedia de TiO₂ entre el sustrato y la capa biocerámica HA/ TiO₂ se mejore la adherencia de esta última. Para la

confirmación de dicha hipótesis se desarrollaron dos probetas del sistema sustrato-película de HA/ TiO₂, una con una capa intermedia de TiO₂ y la otra sin ella. Las películas obtenidas por dip-coating se sinterizaron a 700 °C.

El efecto de la capa intermedia de TiO₂ se evaluó mediante la medida de adherencia del sustrato-película de HA/ TiO₂, según la norma ASTM D 4541-02^[20] utilizando un medidor de adherencia hidráulico HATE.

3.2.2.2. Ensayos Finales

Teniendo en cuenta las mejores condiciones obtenidas en los ensayos preliminares se diseñó el protocolo de las películas (tratamiento del sustrato y necesidad o no de la capa intermedia). En la **Tabla 4** se presentan los niveles de estudio de las dos variables evaluadas en esta etapa del proyecto: relación HA/TiO₂ y temperatura de sinterización. Conformandose en total 20 películas diferentes.

Nuevamente la variable respuesta fue la fuerza de adhesión entre el acero y la película de HA/TiO₂. Las películas también se caracterizaron por DRX, para evaluar el efecto de la temperatura sobre la composición química de las mismas.

CONFORMACIÓN DE PELÍCULAS				
% TiO ₂ en el sol mixto de HA/ TiO ₂	TEMPERTURA [°C]			
	300	500	700	900
100	P1	P2	P3	P4
75	P5	P6	P7	P8
50	P9	P10	P11	P12
25	P13	P14	P15	P16
0	P17	P18	P19	P20

Tabla 4 Diseño Experimental de los ensayos finales de conformación de las películas de HA/ TiO₂

3.2.3. Caracterización electroquímica de las películas

La reactividad del sistema sustrato-recubrimiento-solución de fluido corporal simulado fue evaluada mediante las técnicas electroquímicas de espectroscopia

de impedancia electroquímica (EIS), resistencia a la polarización lineal (RPL) y curvas de polarización potencio dinámicas (Curvas Tafel).

Estas pruebas electroquímicas fueron realizadas con ayuda de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600 junto con la celda mostrada en la **Figura 4**; usando como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl, como contraelectrodo un electrodo de platino, mientras que los electrodos de trabajo fueron las probetas recubiertas y obtenidas bajo diferentes condiciones.

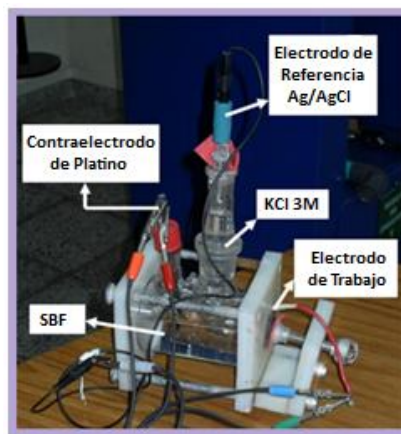


Figura 4. Celda para Pruebas Electroquímicas

3.2.4. Estudio de la bioactividad de los recubrimientos

La bioactividad *in vitro* de los recubrimientos fue evaluada sumergiendo las películas obtenidas en 80 mL de solución de fluido corporal simulado (SBF) ^[20] a 37°C, durante cuatro semanas. Luego de su permanencia en SBF las probetas fueron analizadas por SEM-EDS (JEOL JSM-6490LV) para determinar los cambios morfológicos y químicos de las películas.

El SBF utilizado fue el propuesto por Kokubo ^[21], cuya composición se compara con la del plasma humano en la **Tabla 5**.

SOLUCION	Composición [mmol/L]								
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	pH
SBF	142.0	5.0	1.50	2.50	147.8	4.20	1.0	0.50	7.25
PLASMA HUMANO	142.0	5.0	1.50	2.50	103.0	27.0	1.0	0.50	7.2-7.4

Tabla 5 Comparación entre el Fluido Corporal y el SBF

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS POLVOS SINTERIZADOS DE HA

En la **Figura 5** se muestra el espectro de infrarrojo del polvo de HA sinterizado. En el espectro se observan las bandas típicas de la HA, es decir los grupos funcionales O-H y P-O. En el espectro se observan visiblemente dos picos de intensidad significativa en 1043 y 1093 cm^{-1} ; estas bandas surgen debido a la vibración fundamental ν_3 asociada a los iones PO_4^{3-} [22-23]. Las bandas de $956 - 960$ y $565-600\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de estiramiento simétrico ν_1 y ν_4 respectivamente, también debida a los iones PO_4^{3-} [22]. Dos picos asociados a bandas de O-H en 630 y 3570 cm^{-1} que se observan claramente en el espectro reflejan la normal estructura de la HA.

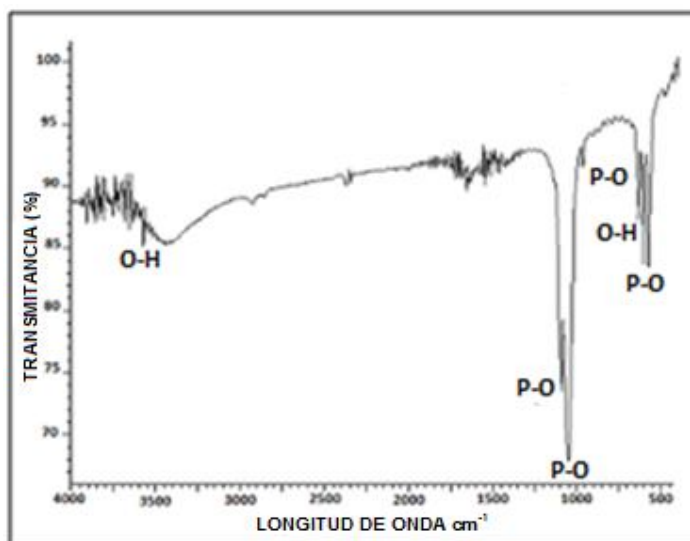


Figura 5. Espectro FT-IR del polvo de HA

El difractograma del material sinterizado (**Figura 6**) confirma que la hidroxiapatita es el principal componente, aunque también se evidencia la formación de fosfato de calcio, como componente secundario.

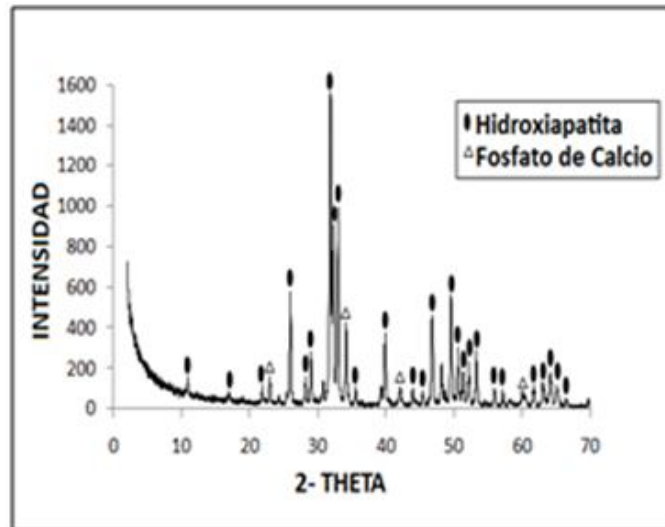


Figura 6. Difractograma del polvo de HA

4.2. CONFORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE HA/TiO₂

4.2.1. Ensayos Preliminares

4.2.1.1. Tratamiento superficial del sustrato

En la **Figura 7** se muestra la apariencia de las películas de HA/TiO₂ sinterizadas a 700°C y soportadas sobre acero AISI-SAE 316L con diferentes tratamientos superficiales. Se observan efectos de borde típicos del proceso de deposición sol-gel/dip-coating. Macroscópicamente solo se observa diferencia en la coloración; la película en la probeta pulida tiene un color tornasol mientras que en las otras dos toma el color del sustrato.

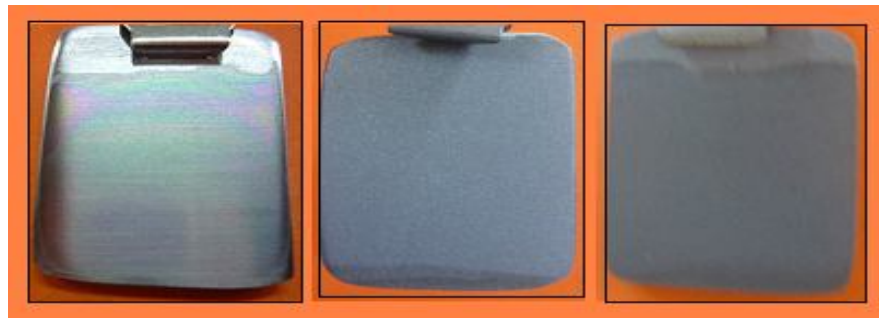


Figura 7 Apariencia de la películas de HA/TiO₂ con diferente tratamiento del sustrato
a) Pulida, b) Sand Blasting1 y c) Sand Blasting2

La rugosidad del sustrato desarrollada durante los tratamientos de pulido manual y sand blasting con los dos abrasivos (SiC y alúmina) fue de 1.6, 11.2 y 8.6 μm respectivamente (ver **Anexo 4**).

En la **Figura 8** se muestra la variación de la adherencia con los diferentes tratamientos superficiales; se observa que la mayor adherencia se obtiene con el tratamiento del sustrato con sand blasting1, mientras que la menor adherencia con el sustrato pulido. Estos resultados son evidencia clara de que la mayor rugosidad del sustrato favorece la adhesión de los recubrimientos. Con base en esto, se escoge el proceso de sand blasting1 como el tratamiento superficial adecuado para la obtención de las películas.

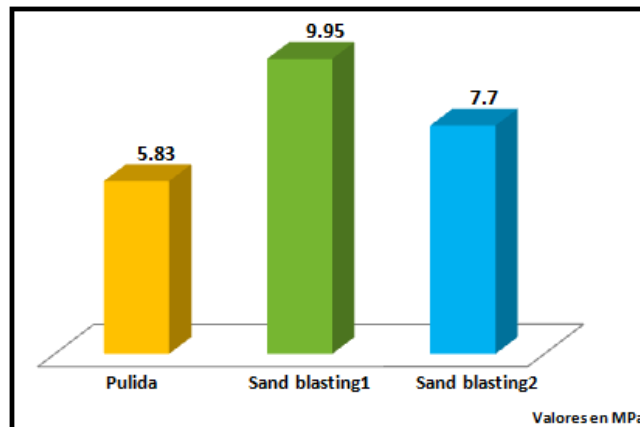


Figura 8. Valores de adherencia para diferentes tratamientos en la superficie del sustrato

4.2.1.2. Capa Intermedia De TiO_2

En la **Figura 9** se presentan los resultados de adherencia obtenidos con y sin capa intermedia de TiO_2 . Se observa que la adherencia del recubrimiento de HA/TiO_2 al sustrato se aumenta casi tres veces por la presencia de la capa intermedia de TiO_2 ; demostrando que evidentemente el TiO_2 mejora la adhesión del sustrato metálico-recubrimiento cerámico. Por lo tanto para los siguientes ensayos de conformación de las películas de HA/TiO_2 los sustratos se recubrieron previamente con TiO_2 .

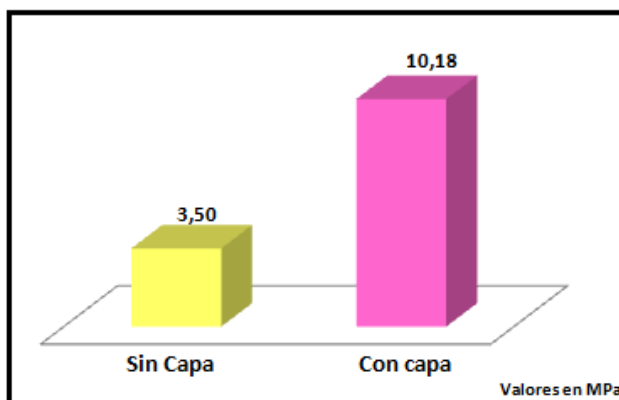


Figura 9. Valores de adherencia de las películas mixtas de HA/TiO₂ con y sin capa intermedia de TiO₂

4.2.2. Ensayos finales de conformación de películas de HA/TiO₂

Las películas desarrolladas bajo diferentes condiciones de relación HA/TiO₂ y temperatura de sinterización muestran una alta homogeneidad, aunque en algunas se ven marcas de playa (efectos de borde típicos del proceso dip-coating). Macroscópicamente solo se observa un cambio en la coloración de las probetas sinterizadas a 900 °C, siendo estas más oscuras (Ver **Anexo 5**); este suceso seguramente está relacionado con la oxidación de la superficie del sustrato metálico.

4.2.2.1. Efecto de la temperatura de sinterización sobre las fases cristalinas de los recubrimientos

En la **Figura 10** se muestran los difractogramas correspondientes a las películas de HA/TiO₂ (Relación 50%/50%) y sinterizadas a diferentes temperaturas (300 – 500 – 700 - 900) °C. el principal efecto de la temperatura de sinterización es sobre la cristalización de fases de TiO₂; entre 300 y 700 °C solo cristaliza anatasa (β-TiO₂), mientras que a 900 °C la mayor parte de la anatasa se transforma en rutilo (α-TiO₂).

En el rango de temperatura entre 300 y 700 °C la altura de los picos de la anatasa se incrementan con la temperatura mientras que los anchos se disminuyen; lo cual es un indicativo del aumento en el tamaño de grano.

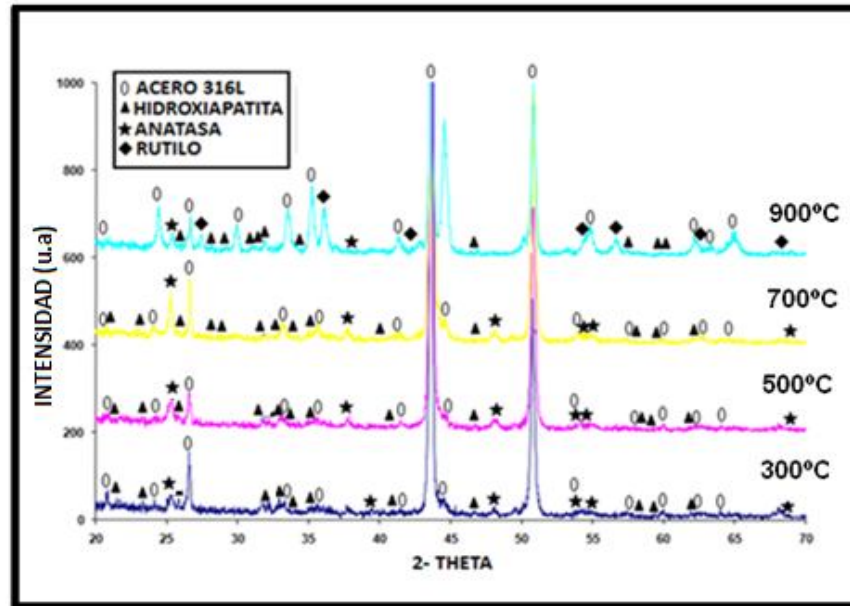


Figura 10. Difractograma de las películas de HA/TiO₂ calcinadas a varias Temperaturas

En el intervalo de temperatura de 700-900°C continúa el crecimiento de la anatasa cristalina y también hay transformación de fase (anatasa - rutilo); ha sido reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400 y 1000 °C [26] dependiendo de diversas variables del proceso de sinterización, tal como pH y naturaleza del sustrato. El porcentaje másico de rutilo en la película sinterizada a 900 °C puede ser calculado con la ayuda de la ecuación de Spurr y Mayers [27]:

$$x = (1 + 0.8 I_A / I_R)$$

Donde I_A y I_R son las intensidades de los picos más importante de la anatasa y del rutilo respectivamente. Despreciando las influencias del sustrato y de la HA; su valor sería de 72%. Es decir que a 900 °C prevalece rutilo como fase cristalina del TiO₂.

4.2.2.2. Efecto de la temperatura de sinterización y de la relación HA/TiO₂ sobre la adherencia de las películas

En la **Figura 11** se muestran los valores de adherencia de las 20 películas conformadas (ver **Tabla 4**), con diferentes contenidos de TiO₂ y sinterizadas a varias temperaturas. Se observa que para cualquier temperatura de sinterización

la adherencia de la película aumenta con el contenido de TiO_2 ; Obteniéndose el menor valor para las películas de HA (sin TiO_2), mientras que la máxima adherencia la tiene las películas de TiO_2 puro.

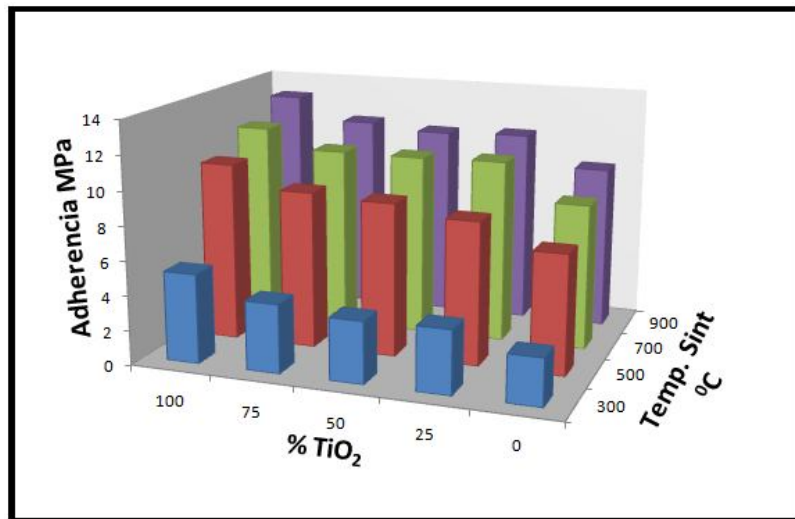


Figura 11. Efecto de la Temperatura de sinterización y del contenido del TiO_2 en la adherencia de las películas

En cuanto al efecto de la temperatura hay un aumento considerable del valor de adherencia para las temperaturas de 500 a 900 $^{\circ}\text{C}$ con respecto a la de 300 $^{\circ}\text{C}$, lo cual pone de manifiesto la necesidad de sinterizar estas películas biocerámicas a temperaturas superiores a 300 $^{\circ}\text{C}$.

4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS

Cuando los biometales, como el acero AISI-SAE 316L, son introducidos en el cuerpo humano interactúan con el fluido fisiológico provocando procesos de naturaleza electroquímica, tales como pasivación y disolución de metales [28]; motivo por el cual es importante determinar el efecto que tienen los recubrimientos desarrollados sobre la reactividad electroquímica entre el sustrato metálico y el fluido simulado.

Como se mencionó en el apartado metodológico, el estudio electroquímico se llevó a cabo utilizando tres técnicas: espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y curvas de Tafel.

En la **Figura 12** se muestran las curvas de Tafel, que permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso; las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión [29].

Se observa que hay un amplio desplazamiento hacia la izquierda de la curva correspondiente a la probeta descubierta tratada con sandblasting, indicando que es la más susceptible a la corrosión en el SBF. Esto se explica por el aumento del área superficial relacionada con una mayor rugosidad.

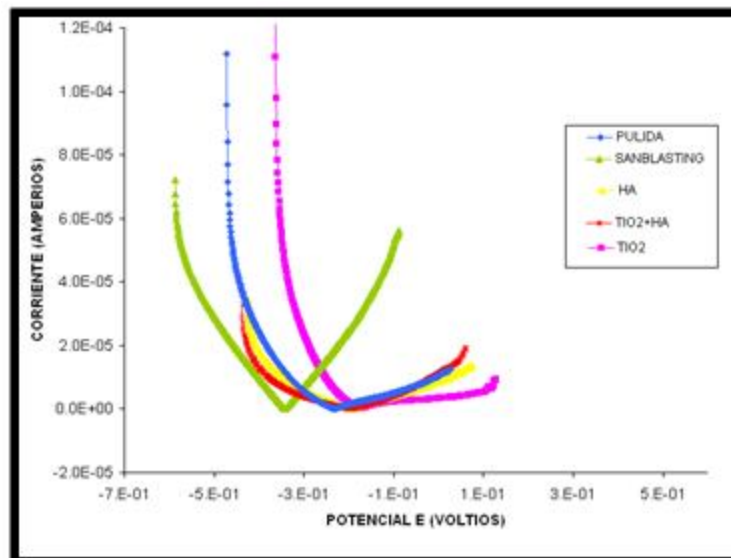


Figura 12. Curvas Tafel

En las curvas de resistencia a la polarización, mostradas en la **Figura 13**, es evidente que las mayores pendientes se presentan en las curvas correspondientes a las probetas recubiertas; presentando éstas una mayor resistencia a la polarización que las probetas descubiertas. Tales resultados demuestran el carácter protector de las películas desarrolladas en el acero AISI-SAE 316L.

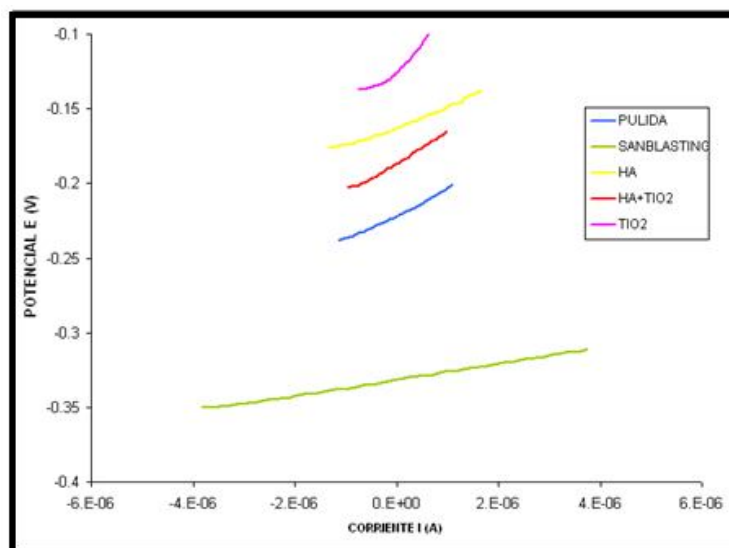


Figura 13. Resistencia a la polarización lineal

Los diagramas de Nysquit obtenidos para este sistema se muestran en la **Figura 14**, donde se puede ver que los domos de las probetas con recubrimiento son más grandes y, por tanto, presentan una resistencia a la polarización (R_p) mayor, lo cual implica una corriente y velocidad de corrosión menor. Por el contrario, las probetas desnudas “Pulida” y “tratada por sandblasting” presentan un domo más pequeño; evidenciando un notable aumento de la resistencia a la polarización al recubrir el sustrato. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos con la técnica RPL.

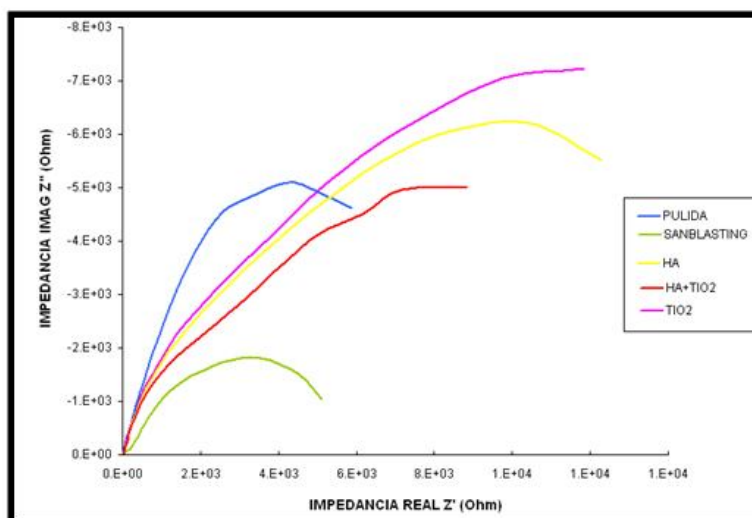


Figura 14. Diagrama de Nysquit

En la **Tabla 6** se resumen los resultados obtenidos a través de las curvas de polarización RPL, los diagramas de Nysquit y las curvas Tafel. Donde se puede ver perfecta concordancia en los resultados obtenidos por las tres técnicas. Es decir, las corrientes y las velocidades de corrosión son menores para las probetas recubiertas que para las descubiertas, y la resistencia a la polarización son mayores para las primeras. Las resistencias a la polarización de las probetas recubiertas con HA, HA + TiO₂ y TiO₂, son respectivamente 3.9, 3.4, y 6.1 veces mayor que la probeta descubierta y tratada por sandblasting, lo cual demuestra el carácter protector de tales recubrimientos.

Entre las dos probetas descubiertas, la tratada por sandblasting presenta una mayor velocidad de corrosión que la pulida, debido a la mayor rugosidad superficial de la primera.

Es evidente que la probeta recubierta con TiO₂ es la menos reactiva con el fluido fisiológico simulado, lo cual está relacionado con el carácter bioinerte de dicho material.

MUESTRA	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mpy)	R _p (Ω)
PULIDA	2.66	1.23	13656.67
SANBLASTING	8.76	4.14	5334.47
HA	1.78	0.82	20702.67
HA + TIO2	1.94	0.92	18377.00
TIO2	1.15	0.53	32743.33

Tabla 6 Parámetros electroquímicos de las probetas

4.4. DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.4.1. Efecto de la relación HA/TiO₂ en la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos

En la **Figura 15** se muestran las microfotografías tomadas para películas conformadas con diferente contenido de TiO₂ y sinterizadas a 500°C, antes y después de las cuatro semanas de inmersión en SBF. La morfología de las películas se observa áspera y rugosa, en todas se observan partículas de SiC provenientes del tratamiento superficial hecho al sustrato, así como grietas generadas por la

contracción de la película durante el proceso térmico. Las películas están conformadas por una matriz compuesta principalmente de TiO_2 acompañada con partículas de HA en menor cantidad; también presentan incrustaciones de HA porosa en forma de coliflor, excepto para la película de TiO_2 puro que no tiene HA. Estas incrustaciones aumentan cuando el porcentaje de TiO_2 disminuye, siendo mayores para la película de HA (sin TiO_2 en la película exterior).

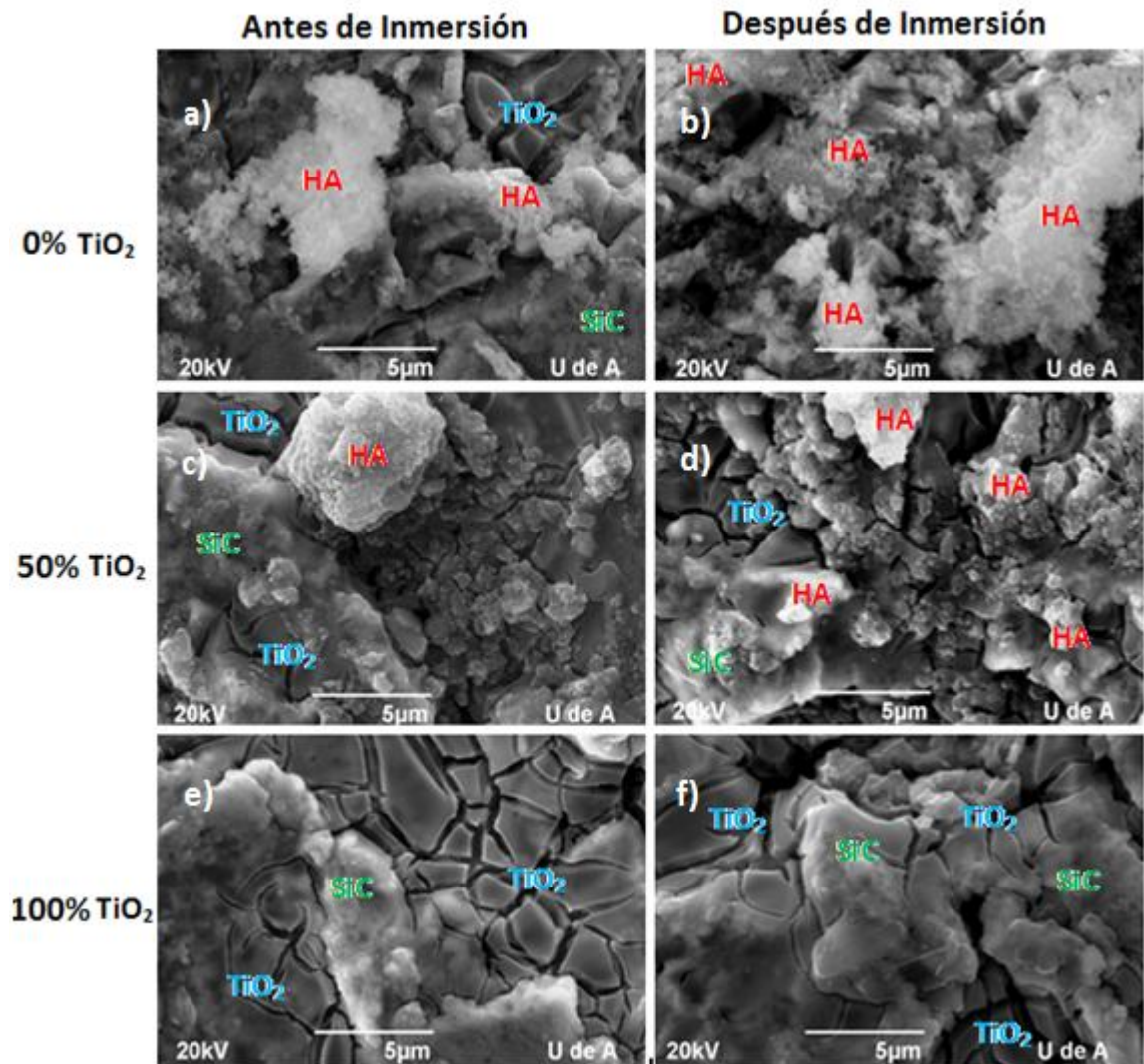


Figura 15. Micrografías SEM de los recubrimientos de HA/ TiO_2 sinterizados a 500°C antes de inmersión en SBF

Después de cuatro semanas de inmersión en SBF la película de TiO_2 no presenta cambios morfológicos ni químicos (Ver **Figura 15e y 15f** y **Tabla 7**), pues el

análisis EDS no revela presencia de Ca y P luego de la inmersión; indicando que no crecieron apatitas y por esto se concluye que las películas de TiO₂ obtenidas en este trabajo no son bioactivas.

% TiO ₂	Ca/P		Ca/Ti		P/Ti	
	Sem 0	Sem 4	Sem 0	Sem 4	Sem 0	Sem 4
100	-----	-----	0	0	0	0
75	-----	1,2	0,12	1,96	-----	1,65
50	-----	1,1	-----	1,13	-----	1,03
25	-----	1,24	-----	3,57	-----	2,88
0	-----	1,2	0,06	7,98	-----	6,88

Tabla 7 Relaciones atómicas entre los principales elementos de los recubrimientos con diferente %TiO₂ y sinterizados a 500 °C antes y después de inmersión en SBF

Aunque los cambios morfológicos de las películas con contenidos intermedios de TiO₂ (25, 50 y 75%) no son evidentes luego de cuatro semanas de inmersión en SBF, los microanálisis EDS (**Tabla 7**) si revelan crecimiento de apatitas, alcanzándose relaciones Ca/Ti y P/Ti de hasta 3,57 y 2,88 respectivamente; mientras que antes de la inmersión el Ca y P no eran detectables en tales películas.

Las relación Ca/P en las películas crecidas durante la inmersión en SBF es alrededor de 1,2, lo que indica la formación de fosfatos de calcio diferentes a la HA.

Estos resultados confirman el carácter bioinerte de las películas de TiO₂. Sin embargo, las películas mixtas de HA/TiO₂ si son bioactivas.

4.4.2. Efecto de la temperatura de sinterización en la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos con una relación HA/TiO₂ (50% / 50%)

En la **Figura 16** se observan las micrografías de las películas sinterizadas a diferentes temperaturas, antes y después de su inmersión en SBF. La morfología de las películas es muy similar a las descritas anteriormente, es decir compuesta de una matriz rica en TiO₂ acompañada de afloraciones de HA.

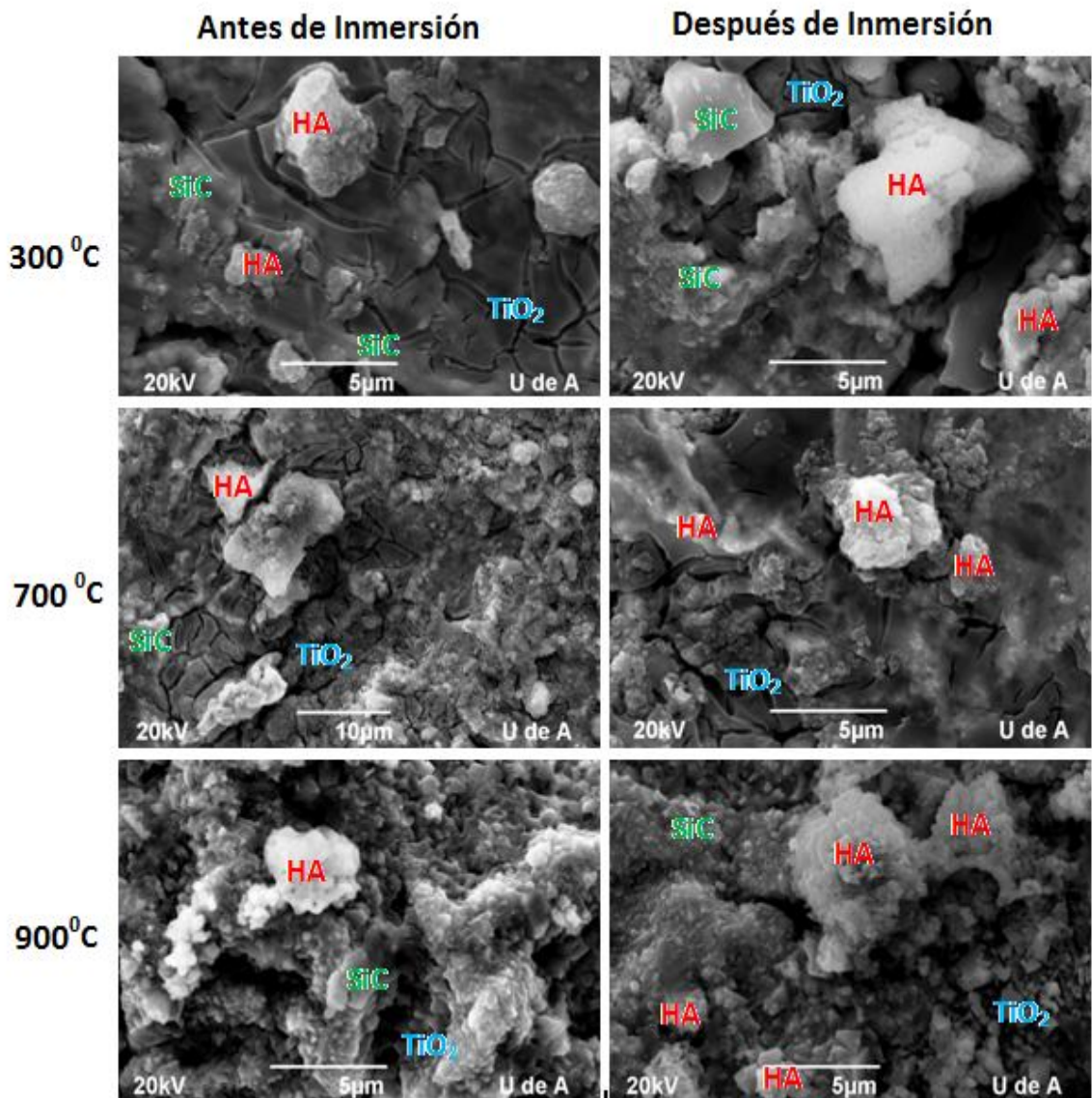


Figura 16. Micrografías SEM de los recubrimientos de sinterizados a diferente temperatura con 50% de TiO₂ antes de inmersión en SBF

Temp. Sint. °C	Ca/P		Ca/Ti		P/Ti	
	Sem 0	Sem 4	Sem 0	Sem 4	Sem 0	Sem 4
900	----	1,11	0,09	1,50	-----	1,35
700	----	1,19	0,09	1,96	-----	1,65
500	----	1,1	-----	1,13	-----	1,03
300	---	1,13	0,08	3,57	-----	2,88

Tabla 8 Relaciones atómicas entre los principales elementos de los recubrimientos con diferente temperatura de sinterización y 50% de TiO₂ antes y después de inmersión en SBF

El efecto de la temperatura de sinterización sobre la bioactividad de las películas está directamente relacionado con las fases cristalinas presentes en ellas; siendo así que el mayor crecimiento de apatitas se obtuvo para una temperatura de sinterización de 300 °C, a la cual la única fase de TiO₂ presente era anatasa poco cristalina tal como lo mostró el difractograma de dicha película (**Figura 10**). Las relaciones Ca/Ti y P/Ti encontradas para la película en mención fueron de 3,57 y 2,88 respectivamente (ver **Tabla 8**). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores ^[24], en el sentido de que la anatasa es más bioactiva que el rutilo.

5. CONCLUSIONES

- ♣ La adherencia de los recubrimientos de HA/TiO₂ al acero 316L se mejora notablemente aumentando la rugosidad por medio de un tratamiento superficial al sustrato y recubriéndolo previamente con una capa de TiO₂, dado que este tiene mayor afinidad química con el sustrato metálico que los fosfatos de calcio.
- ♣ La temperatura de sinterización y el porcentaje de TiO₂ en la película mixta son directamente proporcionales a la fuerza de adhesión de los recubrimientos al sustrato.
- ♣ La velocidad de corrosión del acero quirúrgico 316L en SBF se aumenta al incrementarse la rugosidad de su superficie, sin embargo el biorecubrimiento de HA/TiO₂ actúa como una capa protectora minimizando la velocidad de corrosión.
- ♣ El TiO₂ puede ser un buen candidato para reforzar la hidroxiapatita, ya que mejora notablemente la adhesión de la HA al sustrato sin alterar su carácter bioactivo, esto a pesar de no ser bioactivo por si solo.

6. RECOMENDACIONES

- Dado que con metodología utilizada en el presente proyecto se obtuvieron películas con bajo contenido de HA, se sugiere utilizar otro precursor de P que permita obtener soles estables y de esta forma poder controlar la composición de las películas.
- Profundizar en los estudios de caracterización de los recubrimientos para determinar el efecto de las diferentes variables sobre las propiedades mecánicas de las películas.
- Determinar los cambios en las propiedades mecánicas del sustrato metálico (acero 316L) al ser sometidos a diferentes temperaturas de sinterización de los recubrimientos, para precisar si dicho tratamiento perjudicaría algún funcionamiento del material como implante óseo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. MILOSEVSKI, M., MILOSEVSKA, D., SPASESKA, J., BOSSERT, J. and BOCCACCINI. A.R. Preparación y propiedades de materiales cerámicos Bioinertes en el sistema $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 35 (6) (1998).
- [2]. SALINAS A. J. and VALLET-REGI M., The Sol-Gel Production of Bioceramics. Key Engineering Materials Vol 391 pp 141-158.
- [3]. BOGDANOVICIENE I., BEGANKIENE A., TONSUUAADU K., GLASER J., MEYER H. and KAREIVA A. Calcium Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing. Materials Research Bulletin 4. Pp 1754-1762. (2006)
- [4]. LONDOÑO M., ECHAVARRÍA E. y DE LA CALLE F. Características cristaloquímicas de la Hidroxiapatita Sintética tratada a diferentes Temperaturas. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 5p. 109-118 Junio (2006).
- [5]. MO D., TROCZYNSKI T. and TSENG W. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. Biomaterials 22 (2001) 1721-1730
- [6]. SRIDHAR T. M., KAMACHI U. and SUBBAIYAN M. Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel. Corrosion Science 45 (2003) 237-252

- [7]. HAN J. Y., YU Z. T. and ZHOU L. Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by the sol-gel method. *Biomed. Mater.* **3** (2008).
- [8]. WEN C. E., XU W., HU W. Y. and HODGSON P. D. Hydroxyapatite/titania Sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* **3**. Pp. 403-410. (2007).
- [9]. MENDOZA E. y GARCÍA C. Recubrimientos por Sol-Gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado de arte. *Dyna*, Año 74, Nro 153, pp. 101-110.
- [10]. MENDOZA E. y GARCÍA C. Recubrimientos por Sol-Gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado de arte. *Dyna*, Año 74, Nro 153, pp. 101-110.
- [11]. WRIGHT J. D. and SOMMERDIJK N. *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications* (Advanced Chemistry Texts, Vol.4). Chapter 1. Gordon and Breach Publishing (2001).
- [12]. CANDAL R., RODRÍGUEZ J., COLÓN G., GELOVER S., VIGIL E., JIMENEZ A. y BLESA M. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Cap. 7. Madrid: Editores M.A. Blesa; B. Sánchez. pp. 152. (2001).
- [13]. BRINKER C. J., SCHERER G. W. *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc. Chapter 14. San Diego-USA (1990).

- [14]. MITZI D. (ed). Solution Processing of inorganic Materials. Wiley VCH. Pp 49-52. January (2009).
- [15]. GUO L. F., ZHANG W. G. and WANG C. T. Preparation and crystallization control nanoparticle hydroxyapatite. J. Univ. Sci. Technol. 11. Beijing, No. 5, Pp 449 (2004)
- [16]. CARDENAS GUERRERO D. C. Desarrollo de Recubrimientos de Hidroxiapatita/TiO₂ por Sol-gel sobre Acero Inoxidable Quirúrgico 316L para aplicaciones Biomédicas. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (2009)
- [17]. RODRIGUEZ P. A. y SIERRA G. V. Recubrimientos de pisos en áreas controladas de la producción de biológicos. VacciMonitor Año 16 No. 3 (2007)
- [18]. MONTENERO A., GNAPPI G., FERRARI F. and CESARI M. Sol-gel derived Hydroxyapatite coatings on titanium substrate. Journal of Materials Science. Vol 35, Pp 2791-2797. (2000).
- [19]. KIM H. W., KOH Y. H., LI L. H., LEE S. and KIM H. E. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method. Biomaterials 25 Pp. 2533–2538. (2004)
- [20] Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers. ASTM International D 4541-02.
- [21]. KOKUBO T., KUSHITANI H., SAKKA S., KITSUGI T. and YAMAMURO T. "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W", *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, 721-734 (1990).

[22]. HAE-WON K., YOUNG-HAG K., YOUNG-MIN K., JUN-GU K. and HYOUN-EE K. Strontium substituted calcium phosphate biphasic ceramics obtained by a powder precipitation. *J. Material Science in Medicine* 15 pP 1129-1134 (2004)

[23]. CHU T., HALLORAN J., HOLLISTER S. and FEINBERG S. Hydroxyapatite implants with designed internal architecture. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*

[24]. SU B., ZHANG G., YU X. and WANG C. Sol-gel derived bioactive hydroxyapatite/titania composite films on Ti6Al4V. *Journal of University of Science and technology Beijing*. Vol 13, Number 3, Pp 469-475. October (2006).

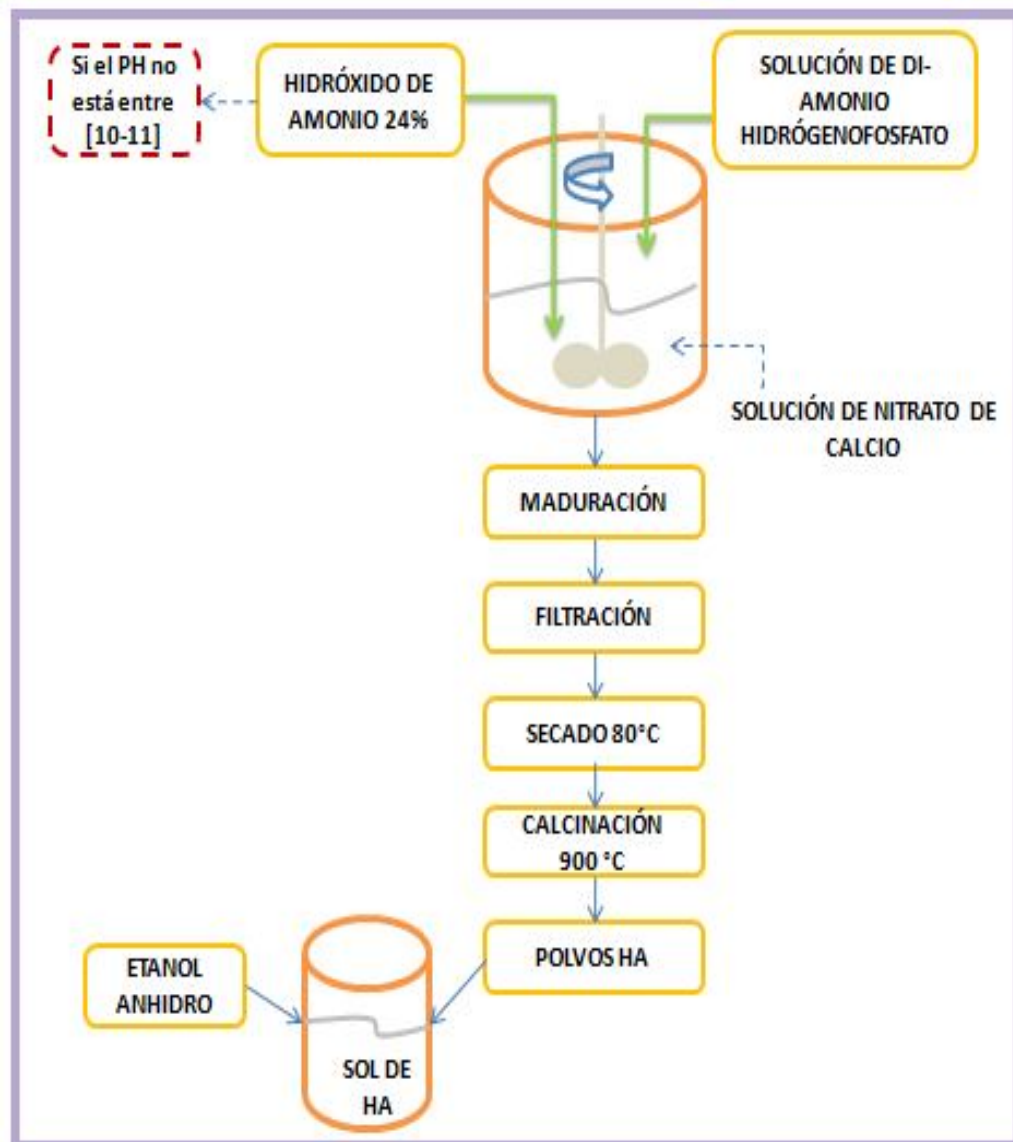
[25] MENDOZA D., SALAS P., ANGELES C., PEREZ R. y CASTAÑO V. Caracterización estructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista Mexicana de Física* 50 suplemento , 12-16 Junio (2004)

[26] SPURR R. and MYERS H., Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal. Chem.*, 29, 760-762 (1957)

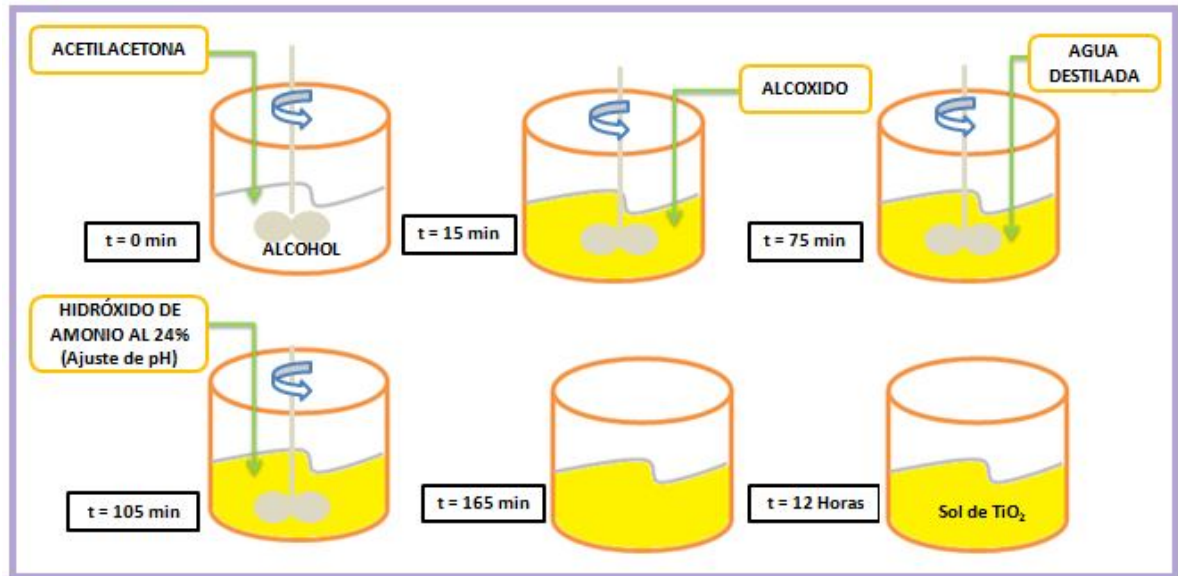
[27] SCHÄFER H. et. al. *Corrosion Science*, 953, 47 (2005).

8. ANEXOS

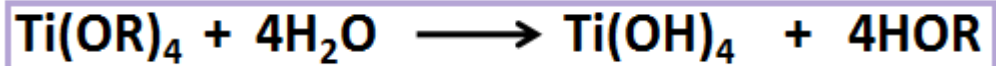
ANEXO 1. OBTENCIÓN DEL SOL DE HA



ANEXO 2. OBTENCIÓN DEL SOL DE TiO₂



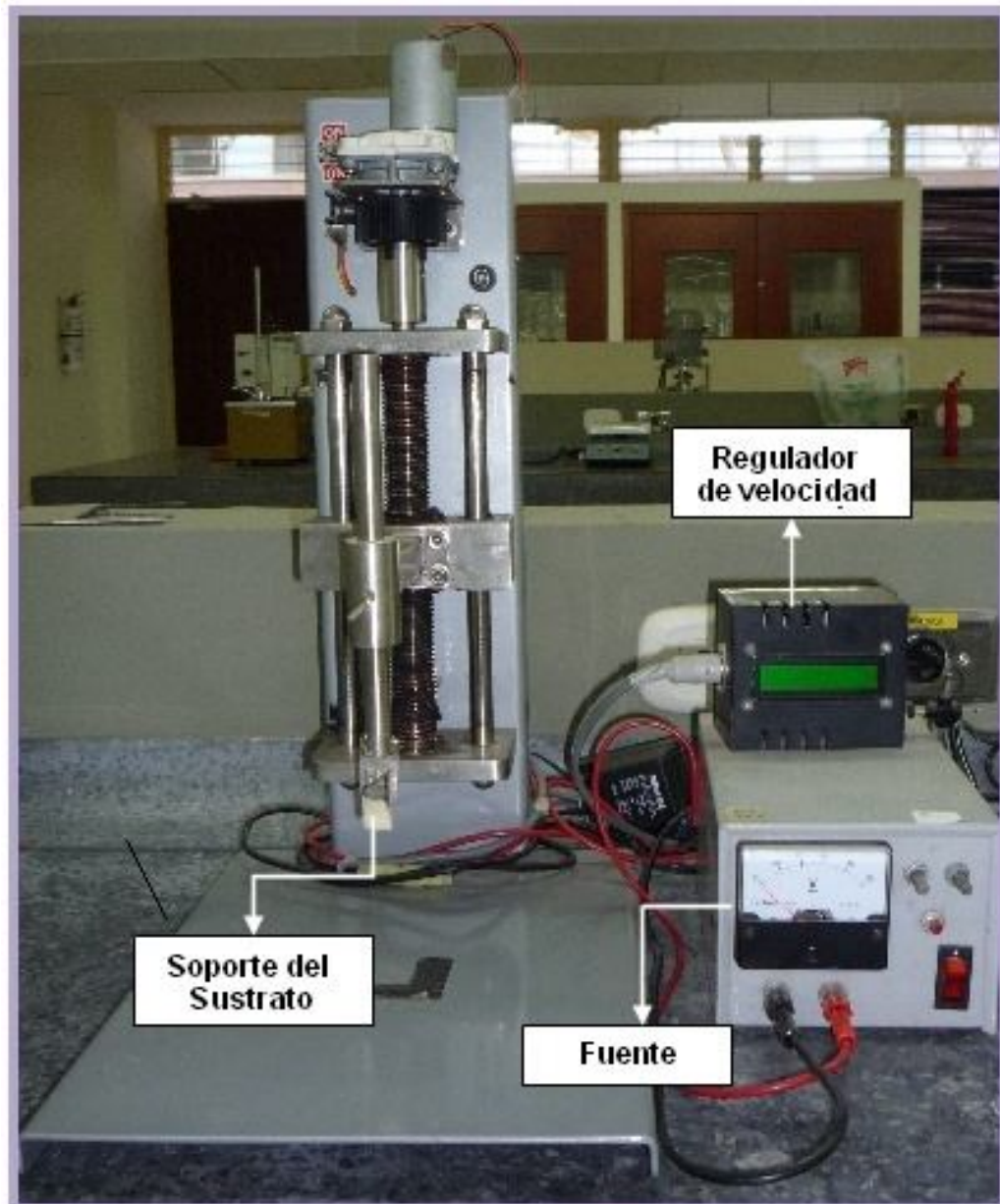
REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN



REACCIÓN GLOBAL



ANEXO 3. EQUIPO DE INMERSIÓN-EXTRACCIÓN CON VELOCIDAD VARIABLE

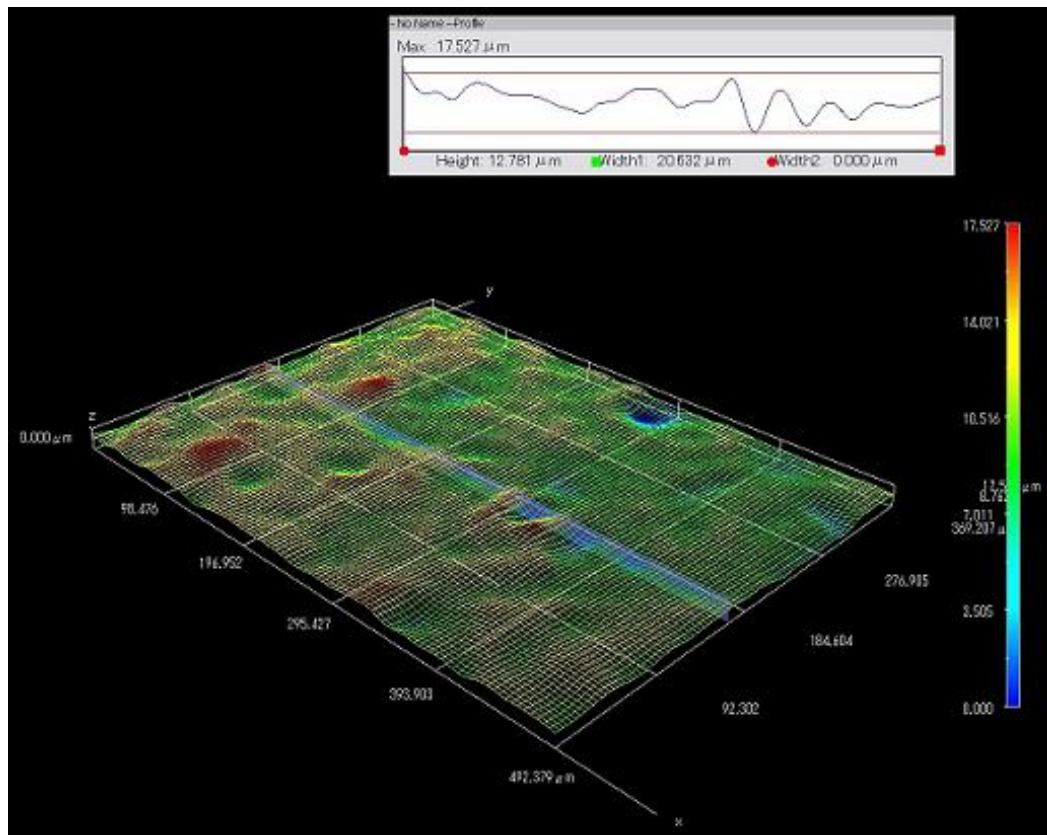


ANEXO 4. CÁLCULO DE LA RUGOSIDAD

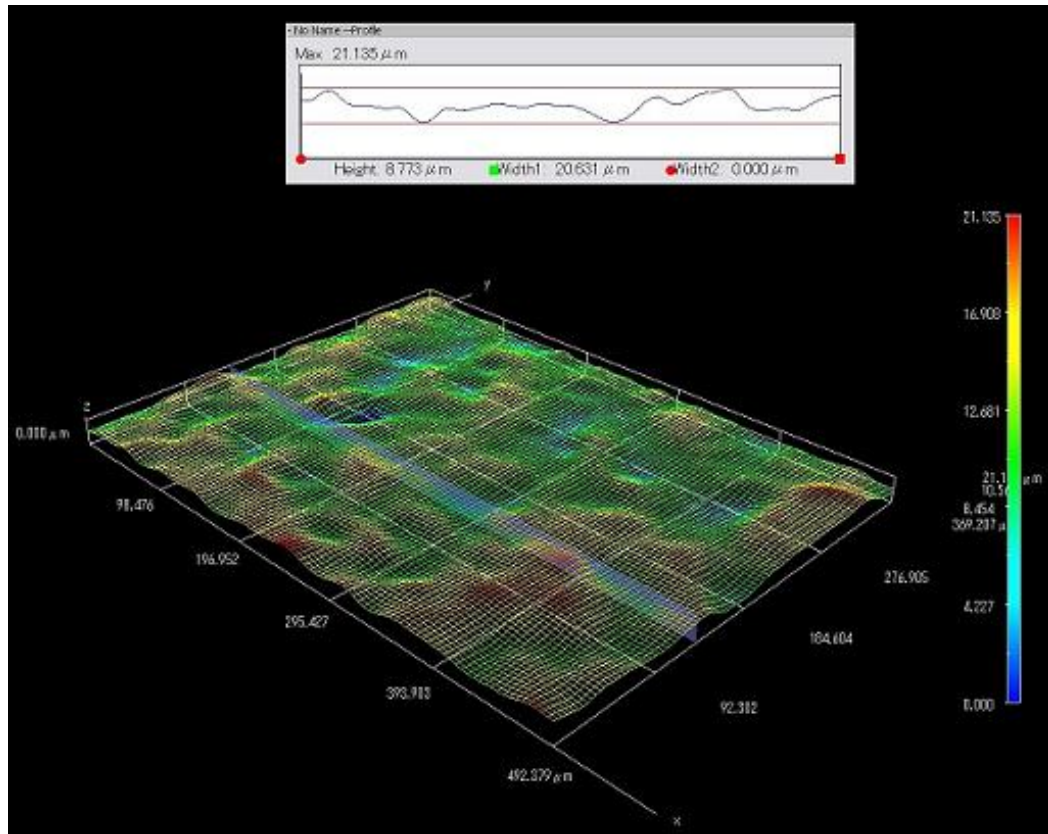
El cálculo de la rugosidad de los sustratos tratados superficialmente por el proceso de Sand blasting, se hizo a través de valores tomados en diferentes puntos de las reconstrucciones hechas en el microscopio óptico Hirox.

A cada probeta o sustrato se le hizo 3 reconstrucciones en tercera dimensión a 700x, midiendo su rugosidad en 10 puntos en distintas posiciones de cada reconstrucción

En las siguientes figuras se muestra un ejemplo de una de las 3 reconstrucciones que se le hicieron a cada probeta.



Reconstrucción en 3d hecha para Sand Blasting1 a 700x



Reconstrucción en 3d hecha para Sand Blasting2 a 700x

Los datos obtenidos para cada reconstrucción hecha a cada sustrato se muestran en las siguientes tablas:

DATOS DE RUGOSIDAD PARA SAND BLASTING1		
Reconstrucción 1	Reconstrucción 2	Reconstrucción 3
9,893	11,037	12,636
10,407	8,871	8,777
11,511	13,538	16,609
10,572	8,181	14,690
17,176	9,053	13,669
10,305	6,114	11,998
13,864	9,699	9,024
11,693	10,556	13,258
8,773	9,029	11,439

DATOS DE RUGOSIDAD PARA SAND BLASTING2		
Reconstrucción 1	Reconstrucción 2	Reconstrucción 3
7,286	11,438	9,433
10,305	4,716	10,838
7,004	6,654	8,241
6,263	6,425	8,666
6,876	11,983	6,749
10,518	10,380	6,684
7,721	6,974	11,125
9,332	9,552	7,362
12,781	10,782	5,961

Datos en μm

Obteniéndose los siguientes datos de rugosidad:

	Sand Blasting1	Sand Blasting2
Rugosidad	11,20	8,60
Desviación Estándar	1,48	0,23

Datos en μm

ANEXO 5. APARIENCIA DE LA PELÍCULAS DE HfTiO_2 A DIFERENTES TEMPERATURAS DE SINTERIZACIÓN

CONFORMACION DE PELICULAS					
$\% \text{TiO}_2$	0	25	50	75	100
T. SINTERIZACION					
300					
500					
700					
900		