

**EVALUACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO VITROCERAMICO DEL  
SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  OBTENIDO MEDIANTE  
MICROOXIDACIÓN POR PLASMA QUÍMICO Y TRATAMIENTO TERMICO**

**ANDREA DEL PILAR CABEZAS LEON**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

**EVALUACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO VITROCERAMICO DEL  
SISTEMA SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O OBTENIDO MEDIANTE  
MICROOXIDACIÓN POR PLASMA QUÍMICO Y TRATAMIENTO TERMICO**

**ANDREA DEL PILAR CABEZAS LEON**

**Trabajo de investigación para optar el título de  
Ingeniero Químico**

**Director: M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO  
Profesor UIS**

**Codirector: M.Sc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN  
Profesor UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

## DEDICATORIA

*A Dios, por ser mi amigo inseparable e incondicional, que me brinda con su amor la fortaleza para seguir adelante.*

*A mis padres, Myriam y Héctor por su inmenso amor y apoyo y a quien les debo todo lo que soy.*

*A mi hermanita Camila, por su apoyo incondicional, colaboración y cariño.*

*A mi hermano Rodolfo por su colaboración y compañía en todo momento.*

*A todos mis amigos y compañeros, a Jeimy, Andrea y Raúl, por brindarme su apoyo pero especialmente por darme su cariño.*

*Y a todos ustedes que creyeron en mí...*

**ANDREA DEL PILAR C.**

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa sus más sinceros agradecimientos a:

Custodio Vásquez, miembro directivo del Grupo de Investigaciones en el área de Corrosión (GIC-Guatiguará). M. Sc director de ésta investigación.

Hugo Armando Estupiñan Durán Ingeniero metalúrgico M. Sc codirector de ésta investigación.

Darío Yesid Peña Ballesteros Ingeniero metalúrgico Ph. D.

Los ingenieros, Yesid Orlando García, Ricardo Martínez, Carlos Mauricio Ordoñez, Paola Juliana Reyes integrantes del grupo de Investigaciones en corrosión, por su amable y valiosa ayuda.

A todos mis compañeros y amigos: Jeimy Marcela, Jennifer, Yeinmy Paola, Camila y a todas las personas que de una u otra forma colaboraron en ésta investigación.

ANDREA DEL PILAR

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
1. INTRODUCCION	1
2. MARCO TEORICO	2
2.1. BIOMATERIALES	2
2.1.1. Cerámicas cristalinas bioactivas	2
2.2. ANODIZADO POR MEDIO DE UN PLASMA QUÍMICO (APQ)	3
2.3. IMPORTANCIA DE LA CRISTALINIDAD EN UN BIOMATERIAL	4
2.4. TRATAMIENTOS DE CRISTALIZACIÓN	4
2.4.1. Tratamiento térmico	4
2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	5
2.5.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	5
2.5.2. Técnica de Voltametría Cíclica (VC)	5
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	6
3.1. REVISIÓN CLASIFICACION Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	7
3.2. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	7
3.3. PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS Y EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN Y EVALUACIÓN	7
3.3.1. Técnicas de evaluación:	7
3.3.2. Técnicas de caracterización aplicadas	7
3.3.3 Equipos utilizados	8
3.4. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO	8
3.5. OBTENCIÓN DEL BIOVIDRIO POR APQ	8
3.6. OBTENCION DE LOS VITROCERAMICOS MEDIANTE TRATAMIENTO TERMICO	9
3.7. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS VITROCERAMICOS	9

3.7.1. Preparación del electrolito para las pruebas de EIE	9
3.7.2. Evaluación electroquímica	9
3.8. BIOMINERALIZACION DE LA MEJOR CONDICION DE TRATAMIENTO TERMICO EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (SBF)	10
3.9. ANALISIS DE PROCESO DE OXIDO-REDUCCION DURANTE LA BIOMINERALIZACION MEDIANTE VOLTAMETRIA CICLICA	10
4. RESULTADOS Y DISCUSION	11
4.1. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ CON TRATAMIENTO TÉRMICO	11
4.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	13
4.3. ESTUDIOS DE BIOMINERALIZACIÓN POR INMERSIÓN EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO.	14
4.4. MECANISMO DE ADSORCION EN LA BIOMINERALIZACION	17
4.5. ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE ÓXIDO REDUCCIÓN	18
4.6. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	20
4.6.1. Análisis por SEM y EDS	20
4.6.2. Análisis por DRX	21
4.6.3. Análisis por espectroscopia de infrarrojo	22
4.6.4. Análisis por SEM-EDS después de la biomineralización	23
4.7. DISCUSION	24
5. CONCLUSIONES	25
BIBLIOGRAFIA	26
ANEXOS	29

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de la metodología experimental	6
Figura 2. Log  Z  Vs. Log Frecuencia (izquierda) y Angulo de fase Vs. Log Frecuencia (derecha)	11
Figura 3. Circuito equivalente que representa el comportamiento electroquímico del recubrimiento	13
Figura 4. Diagrama de Pareto	14
Figura 5. Espectros de Impedancia para los diferentes tiempos de biomineralización. Log  Z  vs. Log Frecuencia (izquierda) y Angulo de fase Vs. Log Frecuencia (derecha)	15
Figura 6. Circuito equivalente que representa el comportamiento de la muestra con tratamiento térmico a diferentes tiempos de Biomineralización en SBF.	16
Figura 7. Efectos de la capa a diferentes tiempos de biomineralización, $R_p$ Vs. tiempo; capacitancia capa interna Vs. Tiempo	17
Figura 8. Voltagramas de la muestra con biomineralización 14 días a) 5 ciclos b) 10 ciclos y c) 15 ciclos	19
Figura 9. Diagrama de Bode de la muestra con biomineralización a condición de 14 días, para representar la resistencia de transferencia de carga después de 0, 5, 10, 15 ciclos	19
Figura 10. Micrografías SEM a) sin tratamiento térmico, b) 600°C-1 hora, c) 600°C-2 horas, d) 600°C-3 horas	20

Figura 11. Espectro EDS del recubrimiento obtenido por APQ tratado a 600°C y 1 hora	21
Figura 12. Perfiles DRX de los recubrimientos tratados a 600°C y diferentes tiempos. a) Blanco b) 1 hora c) 2 horas d) 3 horas.	21
Figura 13. Espectros comparativos de FTIR de las muestras con tratamiento térmico y el blanco	22
Figura 14. Micrográficas SEM biomineralización por inmersión a la mejor condición de tratamiento térmico. a) 7 días, b) 14 días, c) 21 días, d) 28	23
Figura 15. Espectro EDS del recubrimiento tratado por biomineralización, a) 14 días, b) 28 días	23

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables del proceso de tratamiento térmico	7
Tabla 2. Valores de Resistencia, capacitancia del recubrimiento vitrocerámico a 600°C con diferentes tiempos de tratamiento	13
Tabla 3. Valores de Resistencia, capacitancia del recubrimiento vitrocerámico a diferentes tiempos de biomineralización	16

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. TITANIO Y SUS ALEACIONES	30
ANEXO B. PREPARACION DE LA SOLUCION ELECTROLITICA DE ANODIZADO	32
ANEXO C. MATRIZ DE EXPERIMENTOS	34
ANEXO D. MONTAJE DEL PROCESO DE ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO (APQ)	35
ANEXO E. EQUIPO UTILIZADO PARA LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS	36
ANEXO F. PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	37
ANEXO G. PROTOCOLO PARA EL EQUIPO GAMRY.	40
ANEXO H. EQUIPO UTILIZADO PARA LA BIOMINERALIZACION POR INMERSION.	42
ANEXO I. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE EIS	43
ANEXO J. ANÁLISIS ESTADISTICO	46

## RESUMEN

**TÍTULO: EVALUACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO VITROCERAMICO DEL SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  OBTENIDO MEDIANTE MICROOXIDACIÓN POR PLASMA QUÍMICO Y TRATAMIENTO TERMICO.\***

**AUTOR: ANDREA DEL PILAR CABEZAS LEON.\*\***

**PALABRAS CLAVES:** biomineralización, materiales vitrocerámicos, EIE, Voltametría cíclica

### DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

Materiales vitrocerámicos son estructuras microcristalinas obtenidas a partir de un vidrio por tratamiento térmico, con el fin de cristalizar, aproximadamente, el 90% de la masa vítrea, el objetivo del tratamiento térmico es producir el crecimiento de determinadas fases cristalinas que quedan inmersas en la matriz vítrea residual siendo el  $\text{SiO}_2$ , el formador de red. Los vitrocerámicos poseen la característica común de generar una capa de hidroxiapatita equivalente, desde el punto de vista químico y estructural, al mineral biológico del hueso. En el campo de los biomateriales, estos vitrocerámicos poseen excelentes propiedades en comparación con las cerámicas tradicionales y se sintetizan con la esperanza de mejorar las pobres propiedades mecánicas de los vidrios, sus precursores.

Recubrimientos cristalinos biocompatibles de  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  (vitrocerámicos) sobre la aleación Ti6Al4V fueron obtenidos mediante anodizado por plasma químico y por tratamientos térmicos. Los recubrimientos vitrocerámicos obtenidos fueron evaluados por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) en un fluido fisiológico simulado (SBF). Estudios de biomineralización en SBF A 0, 7, 14, 21 y 28 días fueron realizados a la mejor respuesta electroquímica obtenida. En estos estudios se evaluaron las posibles reacciones de interacción de los compuestos de fosfato de calcio del SBF y los compuestos de la superficie del recubrimiento en oxidorreducción por medio de la técnica de voltametría cíclica, de igual forma se evaluó la cristalinidad, composición y morfología de los recubrimientos vitrocerámicos obtenidos a partir de tratamiento térmico, por medio de DRX, FT-IR, SEM-EDS.

---

\* Trabajo de Grado

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

Director: M. Sc Custodio Vasquez Quintero. Codirector: M. Sc. Hugo Armando Estupiñán

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF A VITROCERAMIC COATING OF THE SYSTEM  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  OBTAINED BY MICRO OXIDATION BY CHEMIC PLASMA AND HEAT TREATMENT\*.

**AUTHOR:** ANDREA DEL PILAR CABEZAS LEON.\*\*

**KEYWORDS:** Biomineralization, ceramic materials, EIS, Cyclic voltammetry

### DESCRIPTION

Vitroceraamics materials are microcrystallines structures obtained from glass by heat treatment, with the purpose to crystallize, approximately 90% of the vitreous mass, the objective of the heat treatment is to produce the growth of determine crystalline phases that stay immerse in the residual vitreous matrix being the  $\text{SiO}_2$ , the one who forms the mesh. The vitroceraamics materials have the common characteristic to generate a hydroxyapatite layer, equivalent, from the chemical and structural point of view, to the biological minerals from the bone. In the biomaterials field, this vitroceraamics have some excellent properties in comparison with the traditional ceramics, and are synthesized trying to improve the poor mechanical properties of the glasses, where they come from crystalline coating biocompatible of  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  (vitroceraamics ) over alloy Ti6Al4V were obtained by anodization by chemical plasma and by thermal treatment. The vitroceraamic coating obtained were evaluated by the electrochemist impedance spectroscopy (EIS) in a simulated physiological fluid.(SBF). Biomineralization studies in SBF at 0, 7, 14, 21, 28 days were made at the best electrochemical response obtained. In this studies were evaluated the possible interaction reactions of the compounds of phosphate and calcium from SBF and the compounds of the coating surface in oxide reduction by the cyclic voltimetric technique, at the same way it was evaluated the crystallinity, composition and morphology of the vitroceraamic coatings obtained by the heat treatment by the DRX, FT-IR, SEM-EDS.

---

\* Degre Project

\*\* Physical – Chemical Engineeres Faculty, Chemical Engineeres Director: Custodio Vasquez Quintero. M. Sc. Codirector: Hugo Armando Estupiñán M.Sc.

## 1. INTRODUCCION

Los defectos óseos son problemas que se presentan frecuentemente, motivo por el cual se utilizan distintas técnicas quirúrgicas y una amplia gama de materiales de sustitución ósea; estos materiales deben ser biocompatibles y tienen que favorecer una respuesta en el tejido óseo, tener buenas propiedades mecánicas y ser reabsorbibles a mediano plazo. Durante el último tercio del siglo XX, los biomateriales eran esencialmente materiales industriales seleccionados con el criterio de que fueran capaces de cumplir ciertos requisitos de aceptabilidad biológica. Sin embargo, hoy en día muchos biomateriales son diseñados, sintetizados y procesados con el único fin de tener una aplicación en el campo médico. Un material bioactivo al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos de un organismo, no es rechazado y por el contrario desarrolla una capa superficial que es compatible con los tejidos vivos [1], Por esta razón son ampliamente usados en la reparación y sustitución de estructuras biológicas deterioradas, cumpliendo una función interfacial entre el tejido vivo y el implante ortopédico [2].

En esta investigación se propuso obtener recubrimientos con alto grado de cristalinidad, de carácter biocompatible y del sistema  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  (vitrocerámicos) a partir de tratamientos térmicos, con el fin de determinar su estabilidad, su velocidad de degradación y biomineralización por inmersión mediante el estudio de sus propiedades electroquímicas por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica EIE y voltametría cíclica en un fluido fisiológico SBF. De igual forma se evaluó la presencia de compuestos cristalinos por DRX, la composición y presencia de grupos funcionales por FT-IR, y EDS y la morfología por microscopía electrónica de barrido SEM.

## 2. MARCO TEORICO

### 2.1. BIOMATERIALES

Son materiales que están diseñados para interactuar con sistemas biológicos con el fin de restaurar o sustituir algún tejido, órgano función del cuerpo. Por tal motivo es necesario que sea resistente a la corrosión, que tenga propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación para la cual se requiere y principalmente, que sea biocompatible tanto química como biológica y mecánicamente [3].

**2.1.1. Cerámicas cristalinas bioactivas.** Estos biomateriales cerámicos se unen al tejido óseo por fijación bioactiva, enlazando directamente con el hueso sin interposición de tejido fibroso en su unión. A este grupo de cerámicas pertenecen dos representantes principales que corresponden a los vidrios bioactivos y las vitrocerámicas.

**2.1.1.1. Vidrios bioactivos.** Son biomateriales capaces de establecer enlaces químicos con los ambientes fisiológicos donde son implantados. Desde el punto de vista de su microestructura, los vidrios bioactivos corresponden a sólidos amorfos, es decir, a materiales poseedores de un elevado desorden estructural, determinado por la carencia de una periodicidad atómica tridimensional [4; 5]. La composición de los vidrios bioactivos es fundamental para permitir el enlace con los tejidos del receptor, ya que diferentes estudios han mostrado que la adhesión a éstos es posible con materiales que contienen dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), óxido disódico ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y óxido cálcico ( $\text{CaO}$ ), en proporciones bien definidas.

**2.1.1.2. Vitrocerámicos.** Los materiales cerámicos han adquirido recientemente una gran importancia como candidatos para la fabricación de implantes. Uno de los principales dentro de esta categoría son los vitrocerámicos basados en  $\text{SiO}_2$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  y algunos en  $\text{MgO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Estos son obtenidos a partir de tratamientos térmicos adecuados en un vidrio enriquecido en silicio y fosfato de calcio, con el objeto de producir determinadas fases cristalinas inmersas en una matriz vítrea residual. [6]. La bioactividad de estos recubrimientos vitrocerámicos está dada por una serie de reacciones superficiales que involucran: intercambio de iones alcalinos, rompimiento de enlaces Si-O-Si y generación de grupos silanoles (Si-OH), regeneración de la capa superficial de sílice, precipitación de iones calcio y fosfato en la superficie, cristalización de una capa de hidroxiapatita y finalmente unión al tejido vivo [7].

## **2.2. ANODIZADO POR MEDIO DE UN PLASMA QUÍMICO (APQ)**

El proceso de anodizado por plasma químico puede llevarse a cabo a voltajes que sobrepasen el límite dieléctrico de la capa de óxido, obtenida normalmente bajo la aplicación de una carga galvanostática. Esta técnica es conocida también como oxidación por microarco o de chispa [8,9]. Más específicamente consiste en una anodización a alto voltaje en una solución electrolítica, cuyos iones quedan incorporados en la capa de óxido como consecuencia de un proceso de fusión o plasma gaseoso en la superficie. La alta temperatura es generada por la producción al azar de chispas originadas durante el proceso por la ruptura dieléctrica de la capa de óxido. Los recubrimientos obtenidos por esta técnica poseen buenas propiedades mecánicas y químicas así como un grado de microporosidad considerable [10].

### **2.3. IMPORTANCIA DE LA CRISTALINIDAD EN UN BIOMATERIAL**

La bioactividad es una propiedad fundamental en los materiales utilizados para aplicaciones ortopédicas y dentales. Algunos investigadores han sugerido evaluarla sumergiendo el material estudiado en un Fluido Fisiológico Simulado (SBF) [11, 12]. Se considera que aquel material que forma apatita en la interfase SBF-recubrimiento, también puede hacerlo en un cuerpo vivo y puede enlazar el tejido óseo a través de la apatita.

Kokubo y col., consideraron que los grupos silanol formados en la superficie del vitrocerámico son los responsables de la formación de la capa de hidroxiapatita, al proporcionar sitios favorables para su nucleación y crecimiento. Su hipótesis la sustentan en el siguiente mecanismo de formación de la capa de hidroxiapatita sobre el vitrocerámico: los iones calcio se disuelven desde la superficie del vitrocerámico incrementando el producto de actividad iónica de la apatita en suero fisiológico artificial, mientras que la sílice hidratada en la superficie del vitrocerámico proporciona sitios favorables para la nucleación de la hidroxiapatita [13].

### **2.4. TRATAMIENTOS DE CRISTALIZACIÓN**

**2.4.1. Tratamiento térmico.** El tratamiento térmico consiste en el calentamiento lento de la muestra hasta llegar a una temperatura constante durante un tiempo determinado para permitir que ocurran cambios de fase u ordenamiento atómico [3]. Generalmente el tratamiento térmico se lleva a cabo en hornos o muflas con o sin atmósfera [14, 15]. Se requiere emplear una rampa de calentamiento lenta, para impedir al máximo, la acumulación de esfuerzos residuales en la superficie del material y así evitar la ruptura del mismo por las diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica entre el metal y el recubrimiento [16].

## **2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

**2.5.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).** Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad de corriente resultante. A partir de las mediciones de desfase y de la amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas, las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático adecuado. La interpretación de los resultados experimentales, en términos de los parámetros de corrosión, requiere del uso de una analogía, entre el sistema material-medio estudiado y un circuito con elementos resistivos o capacitivos eléctricos, en este orden de ideas, existe una amplia variedad de modelos con circuitos equivalentes que permiten simular diferentes comportamientos electroquímicos de manera aproximada en superficies de biomateriales. En estos análisis, un parámetro importante es la resistencia a la polarización **R<sub>p</sub>**, ya que este valor representa de forma indirecta, la velocidad de degradación de un material. [17, 18].

**2.5.2. Técnica de Voltametría Cíclica (VC).** Es una técnica electroquímica de microelectrólisis, que se basa en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Permite estudiar los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. Además es ampliamente usada para adquirir información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas, identificación de reacciones en los electrodos y el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción; además proporciona información sobre la termodinámica de los procesos redox, la cinética de las reacciones, y los procesos de adsorción. [19]

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 1 se muestra la metodología experimental de esta investigación.

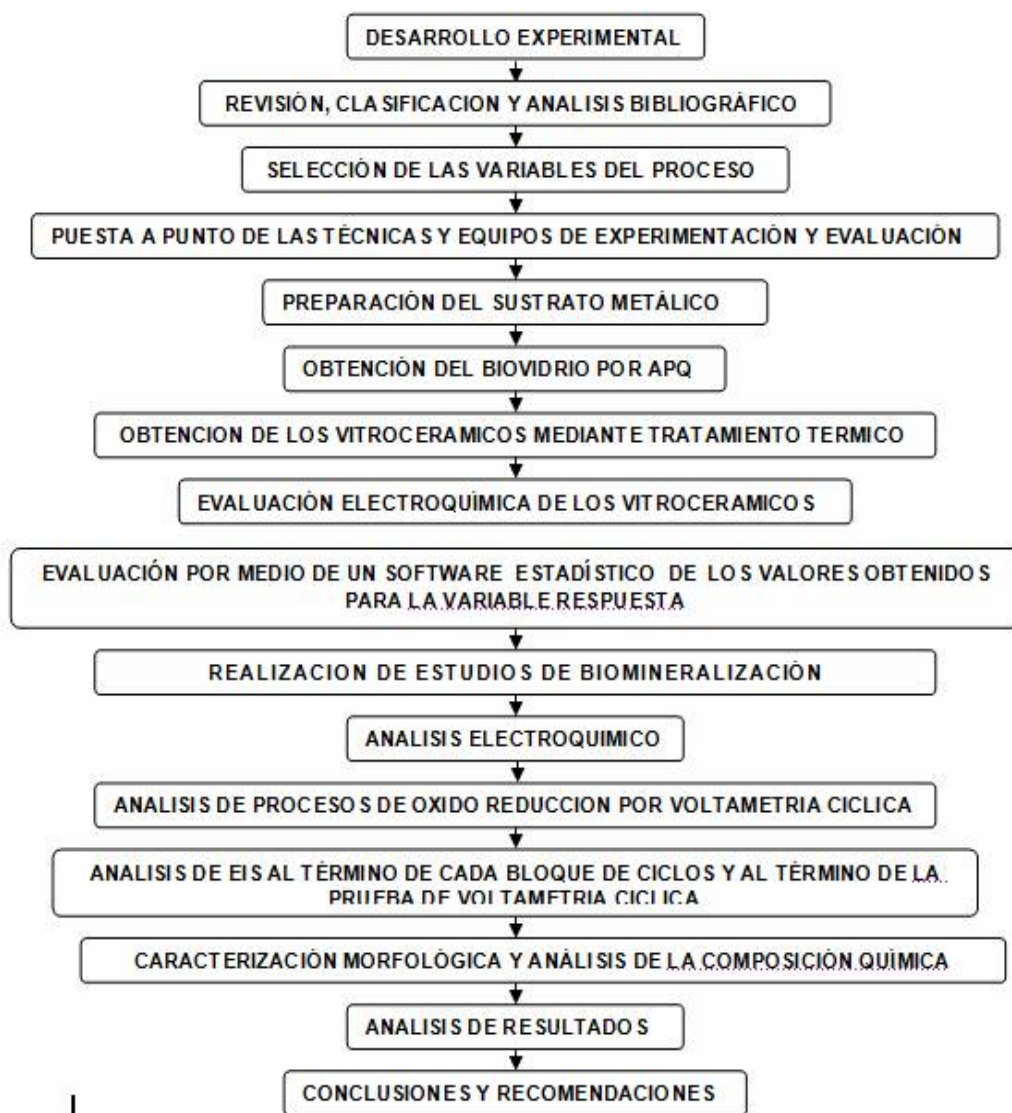


Figura 1. Esquema de la metodología experimental

### 3.1. REVISIÓN CLASIFICACION Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Se llevó a cabo una búsqueda de información de diferentes fuentes tales como: Bases de datos internacionales en Internet, Bases de datos de acceso en la Universidad Industrial de Santander, Proyectos y trabajos de grado relacionados.

### 3.2. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Las variables del proceso se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Variables del proceso de tratamiento térmico**

VARIABLES INDEPENDIENTES	RANGOS DE TRABAJO			VARIABLE RESPUESTA
TEMPERATURA (°C)	400	600	800	RESISTENCIA A LA
TIEMPO DE RESIDENCIA (h)	1	2	3	POLARIZACION

Un procedimiento para obtener un recubrimiento del sistema  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  fue realizado APQ a 4 minutos, 300 mA y 350rpm de agitación del electrolito de anodizado, en un electrolito compuesto por los reactivos que se encuentran en el anexo B el cual se modificó con la adición de 0,1 M de silicato de calcio, diseño de experimentos (diseño  $3^2$ ), (Anexo C).

### 3.3. PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS Y EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN Y EVALUACIÓN

**3.3.1. Técnicas de evaluación:** Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), Voltametría cíclica

**3.3.2. Técnicas de caracterización aplicadas:** Difracción de Rayos X: Análisis de composición de las fases cristalinas depositadas; SEM – EDS (Microscopía Electrónica de Barrido, Espectrometría de Energía Dispersa):

Morfología del recubrimiento, análisis elemental de las fases; FT-IR (Análisis de infrarrojo por Transformada de Fourier): Determinación de grupos funcionales sobre la superficie del recubrimiento (Caracterización de compuestos no cristalinos).

**3.3.3 Equipos utilizados.** Plancha de calentamiento con agitación magnética, balanza, Celda de acero inoxidable, Fuente de potencia galvanostática/potenciostática de 2.5 A y 500V de corriente directa, Electrodo de referencia de calomel saturado, Electrodo auxiliar de grafito, Celda plana, Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry, Horno tubular, Microscopio electrónico de barrido con sonda EDS, Difractómetro.

#### **3.4. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO**

Se utilizaron probetas de Ti6Al4V de forma cilíndrica con 12 mm de diámetro (aproximadamente 3.016 cm<sup>2</sup> de área expuesta) y de 2 mm de espesor, sometidas a las siguientes etapas de preparación:

El pulido de las probetas se realizó en húmedo sobre papel abrasivo desde #180 hasta #600, luego se sometieron en un baño ultrasónico con alcohol industrial por 15 minutos a 40°C para eliminar impurezas. Por último éstas fueron secadas con aire frío en flujo laminar. Luego las probetas fueron guardadas en bolsas de polietileno con cierre hermético que sirvieron como cubierta protectora.

#### **3.5. OBTENCIÓN DEL BIOVIDRIO POR APQ**

Se utilizó un volumen aproximado de 300 ml de electrolito de trabajo en una celda de acero inoxidable, la cual sirvió también como cátodo en el proceso. Se sumergió completamente la probeta con la ayuda de un soporte del mismo material. (Anexo D) Se ajustaron los parámetros de operación en la fuente de potencia galvanostática/potenciostática, de acuerdo con la

condición de obtención deseada. El proceso se llevó a cabo galvanostáticamente y se registró cada 10 segundos el cambio en el voltaje hasta que el sistema se estabilizó a la corriente de trabajo.

### **3.6. OBTENCION DE LOS VITROCERAMICOS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO**

Los recubrimientos de naturaleza vitrocerámica se obtuvieron mediante tratamientos térmicos en un horno tubular (Anexo E). Las probetas con recubrimientos enriquecidos con compuestos de fosfato, calcio y silicio, se sometieron al tratamiento térmico sobre una rejilla metálica con el fin de exponer las dos caras de las probetas al ambiente del tratamiento. El calentamiento se llevó a cabo a una velocidad de 10°C/min, hasta llegar a la temperatura de sostenimiento, la cual se mantuvo durante el tiempo de trabajo.

### **3.7. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS VITROCERÁMICOS**

**3.7.1. Preparación del electrolito para las pruebas de EIE.** Con el objetivo de simular las especies iónicas del fluido corporal humano, se preparó un fluido fisiológico simulado (SBF) descrito por Kokubo [20], con el fin de someter las muestras a la caracterización electroquímica. La solución se mantuvo a una temperatura de 37° C con un pH de 7.25. (Anexo F)

**3.7.2. Evaluación electroquímica.** La caracterización electroquímica se llevó a cabo por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry (Anexo G), bajo la aplicación de una onda de potencial sinusoidal de 30 mV, con un tiempo de estabilización de la celda electroquímica de 15 minutos, un rango de frecuencia entre 100.000 - 0.01 Hz y una densidad de datos de 7 puntos

por década de frecuencia. Los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos mediante las pruebas de EIE, permitieron el cálculo de las resistencias a la transferencia de carga (Resistencia a la polarización) de cada recubrimiento analizado. Estos valores fueron introducidos en un software estadístico con el objetivo de evaluar la influencia de cada una de las variables independientes seleccionadas sobre la variable respuesta.

### **3.8. BIOMINERALIZACIÓN DE LA MEJOR CONDICIÓN DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (SBF)**

Las muestras tratadas térmicamente a la mejor condición, fueron sometidas a inmersión en 15 ml de fluido corporal simulado SBF, por un tiempo de 7, 14, 21, y 28 días [21, 22], Las muestras se mantuvieron a un temperatura de 37°C en un baño termostatazo, (Anexo H). La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica fue usada para la investigación de nucleación y crecimiento de la apatita a diferentes tiempos de inmersión en la solución SBF sobre las muestras tratadas térmicamente.

### **3.9. ANÁLISIS DE PROCESO DE OXIDO-REDUCCIÓN DURANTE LA BIOMINERALIZACIÓN MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA**

Este estudio se llevó a cabo usando la técnica de voltametría cíclica bajo las siguientes condiciones (Anexo G), Rango de potencial -1.8 - 0.5V, velocidad de barrido para estudio de óxido- reducción 10 mV/s, aplicación de 15 ciclos, con pruebas de EIE cada 5 ciclos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ CON TRATAMIENTO TÉRMICO

Se aplicó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIE, con el fin de determinar la resistencia a la polarización de los recubrimientos vitrocerámicos, a las diferentes condiciones de obtención del diseño preliminar. Se representa, en forma general, en la Figura 2, la respuesta del comportamiento electroquímico de un sistema sustrato recubrimiento en diagramas de Bode y Nyquist para las muestras con tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  a diferentes tiempos de obtención y con el blanco (sin tratamiento térmico), para la correspondiente comparación. Los diagramas de las demás pruebas realizadas se encuentran en el (Anexo I)

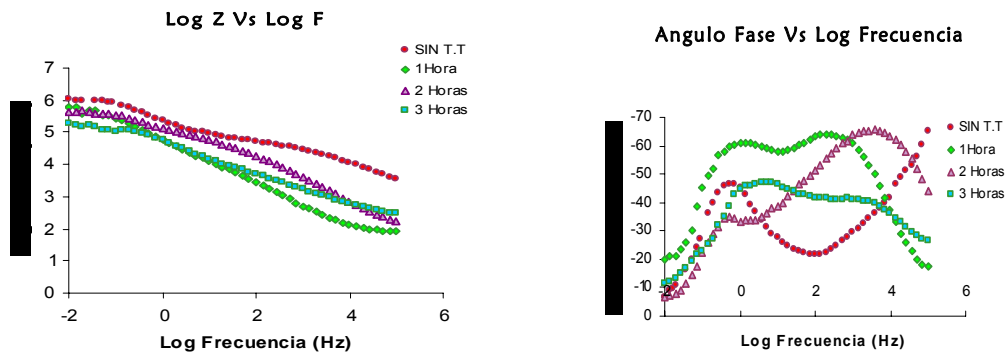


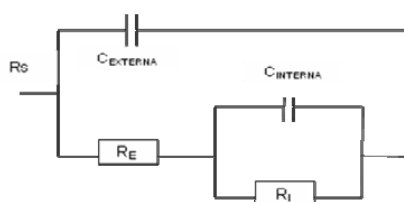
Figura 2. Log  $|Z|$  Vs. Log Frecuencia (izquierda) y Angulo de fase Vs. Log Frecuencia (derecha)

Para un mejor análisis de los diagramas de Bode, se planteó subdividirlos en tres zonas: altas [ $10^5\text{-}10^3$  Hz], medias [ $10^3\text{-}10^1$  Hz] y bajas [ $10^0\text{-}10^{-2}$  Hz] frecuencias.

En la Figura 2, se identifican dos constantes de tiempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ), a los diferentes tiempos de obtención del recubrimiento vitrocerámico. En los espectros mostrados en los diagramas de Bode a alta frecuencia, se observa una constante de tiempo ( $\tau_1^{AF}$ ), con cambios de pendiente de la gráfica de ángulo de fase con respecto al logaritmo de frecuencia, En los espectros de 1 y 2 horas le corresponde una pendiente de -0.7, con un máximo ángulo de fase, este valor es propio de comportamientos capacitivos. En el perfil de 3 horas se presenta una pendiente de -0.4, con un ángulo de fase pequeño, lo cual es propio de un comportamiento resistivo, Lo que indica la posible presencia de una superficie heterogénea del recubrimiento vitrocerámico. A media frecuencia se detectó una constante de tiempo ( $\tau_2^{MF}$ ), en los perfiles de 1 y 3 horas. En el caso de 1 hora, se puede observar un ángulo de fase en este rango de frecuencia, pequeño, lo cual corresponde a un comportamiento resistivo. En el perfil de 3 horas se observa el máximo ángulo de fase, en la cual la pendiente es cercana a -1 lo que corresponde a un comportamiento capacitivo de los electrodos, describiendo las propiedades dieléctricas cercanas a la superficie. En estos perfiles se aprecia la aparición de una capa fina y homogénea de  $TiO_2$ . Mientras en el perfil de 2 horas no se detecta la presencia de una constante en este rango de frecuencia. En este mismo caso y a baja frecuencia, se puede observar una constante de tiempo ( $\tau_1^{BF}$ ) en el espectro obtenido de la muestra sin tratamiento térmico y la de 2 horas, en las cuales se detecta los procesos de transferencia de carga electrónica, procesos de transferencia de masa y relajación de otros procesos que tienen lugar en la interface entre la película y el electrolito [23].

Se propuso un modelo de circuito equivalente para ajustar los resultados obtenidos del análisis de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico del recubrimiento obtenido. Cada constante de tiempo representa un sistema

RC. A alta frecuencias y en serie con la resistencia a la solución ( $R_s$ ), el sistema RC representa los procesos de electrodo de la doble capa en la interface recubrimiento-electrolito. Este sistema está en paralelo con un sistema de capacitancia y resistencia correspondiente a los procesos de electrodo de la doble capa metal-recubrimiento.



**Figura 3. Circuito equivalente que representa el comportamiento electroquímico del recubrimiento**

En la Tabla 2 se presenta los valores de resistencia y capacitancia de los recubrimientos vitrocerámicos obtenidos, calculados a partir del modelo propuesto de la Fig. 3.

**Tabla 2 Valores de Resistencia, capacitancia del recubrimiento vitrocerámico a 600°C con diferentes tiempos de tratamiento**

T (horas)	$R_s$ (ohm)	$R_c$ Externa (ohm)	$R_c$ interna (ohm)	$R_p$ (ohm)	C externa (F)	C interna (F)
0	3370,273		273009,422	1106772,647		4,08E-06
1	83,153	1721,225	47273,950	624053,677	4,03E-07	4.67E-06
2	169,287	1517,372	176986,328	434368,907	2,93E-05	3,14E-06
3	305,054	1094,636	31403,056	189477,019	4,24E-05	1,18E-05

## 4.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Utilizando un paquete estadístico y asumiendo, como variable respuesta, la  $R_p$ , se realizó el análisis de los datos obtenidos en el diseño experimental, este análisis fue representado mediante un diagrama de pareto, en él cual

se puede apreciar el efecto de las variables independientes del tratamiento térmico sobre la variable respuesta seleccionada.

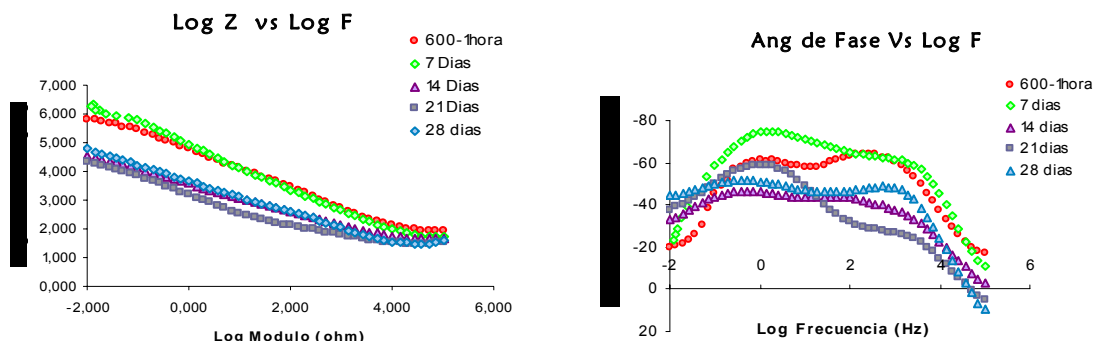


**Figura 4. Diagrama de Pareto**

En la Figura 4 se puede apreciar que la variable de mayor influencia sobre la variable respuesta seleccionada, fue el tiempo de tratamiento térmico y la de menor influencia fue la temperatura de tratamiento térmico. Sin embargo a menor tiempo de tratamiento se presentó la mayor Rp, tal como se observa en el Anexo J.

#### **4.3. ESTUDIOS DE BIOMINERALIZACIÓN POR INMERSIÓN EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO.**

Para simular la bioactividad del recubrimiento obtenido en los posibles procesos de biomineralización con el cuerpo humano, o en otras palabras, la capacidad de formar una capa de fosfato de calcio sobre su superficie o incrementar la cantidad de los ya presentes, se realizaron ensayos de EIE y voltametría cíclica a las muestras sumergidas en SBF a 0, 7, 14, 21 y 28 días de inmersión. Los ensayos se realizaron a una temperatura de 37°C utilizando el método de preparación de SBF descrito por Kokubo (Anexo E). Para el proceso de biomineralización se escogió la mejor condición de Rp de las muestras obtenidas en el tratamiento térmico. La voltametría cíclica fue realizada para evaluar las posibles reacciones de oxidación-reducción del sistema.

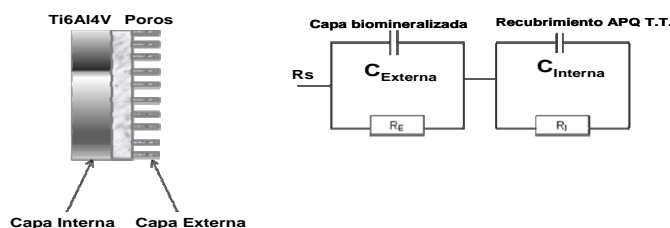


**Figura 5. Espectros de Impedancia para los diferentes tiempos de biomineralización. Log |Z| vs. Log Frecuencia (izquierda) y Angulo de fase Vs. Log Frecuencia (derecha)**

En la Figura 5 se observan a diferentes tiempos de biomineralización, 2 constantes de tiempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ), en los espectros de Bode mostrados las pendientes presentan valores por debajo de  $-0.5$ , lo cual es propio de comportamientos resistivos. En la zona de frecuencia media, se puede observar una constante de tiempo en los diferentes espectros, con pendientes superiores a  $-0.5$  esto corresponde a un comportamiento más capacitivo, propio de una capa compacta con un ángulo de fase elevado. A bajas frecuencias se puede observar una constante de tiempo, desde la región de media frecuencia indicando procesos de transferencia en la interface película-metal. Se puede concluir que el sistema pasa de un comportamiento resistivo a capacitivo en todos los perfiles de tiempo de biomineralización, disminuyendo el modulo de impedancia a mayores tiempos de biomineralización, el cual es menor que el correspondiente al de 600-1hora. Estas diferencias son debidas a un probable incremento en la transferencia de masa por disolución de borde, haciendo referencia a las porosidades y a la atenuación de las líneas de rompimiento dieléctrico, las cuales permiten con mayor facilidad el paso del electrolito al interior del recubrimiento, formando además sitios activos en el interior o en la superficie

metálica. Los valores de pendiente cercanos a -0.5, evidencian, un posible mecanismo de difusión en el interior de los poros.

El circuito equivalente de la figura 6 consta de tres elementos (una  $R_s$  y dos RC) los cuales se encuentran en serie entre si, el externo o de altas frecuencias, está asociado a los procesos capacitivos y resistivos del estrato irregular de fosfato de calcio producido en la biomineralización y el interno, representa el comportamiento electroquímico del estrato compacto del recubrimiento.



**Figura 6. Circuito equivalente que representa el comportamiento de la muestra con tratamiento térmico a diferentes tiempos de Biomineralización en SBF.**

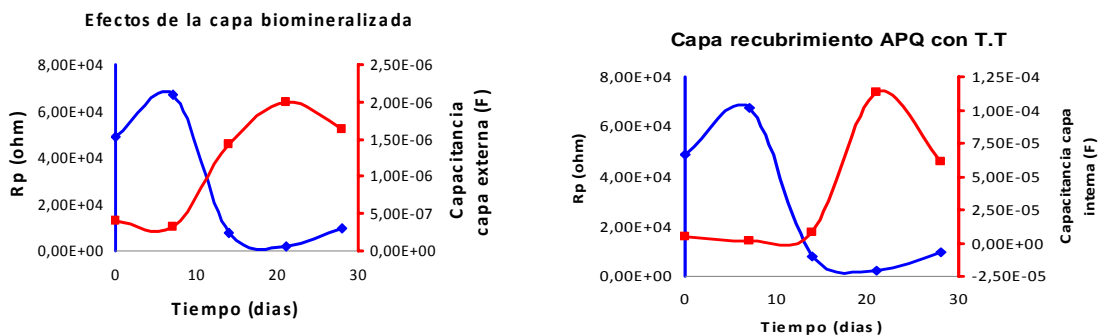
En la Tabla 3 se presenta los valores de resistencia y capacitancia de los recubrimientos vitrocerámicos a diferentes tiempos de biomineralización obtenidos, calculados a partir del modelo propuesto de la Fig. 6.

**Tabla 3 Valores de Resistencia, capacitancia del recubrimiento vitrocerámico a diferentes tiempos de biomineralización**

T (días)	$R_s$ (ohm)	$R_c$ Externa (ohm)	$R_c$ interna (ohm)	$R_p$ (ohm)	C externa (F)	C interna (F)
0	83,153	1721,225	47273,950	48995.175	4,03E-07	4.67E-06
7	55.953	360.525	66951.949	67312.474	3.18E-07	1.71E-06
14	47.373	153.625	7532.851	7686.476	1.44E-06	7.18E-06
21	34.399	57.388	1957.513	2014.901	2.00E-06	1.13E-04
28	37.173	135.566	9667.438	9803.004	1.63E-06	6.14E-05

En la Figura 7 se observan los efectos de la biomineralización de los recubrimientos vitrocerámicos expuestos a inmersión a diferentes tiempos.

La resistencia a la polarización para estos recubrimientos varió a lo largo del tiempo, inicia con un aumento del Rp, asociado a un proceso de compactación de la capa, así como a un proceso de adsorción de iones calcio y fosfato, seguido de una disminución del Rp asociada a disolución, posteriormente ésta aumentó y las capacitancias disminuyeron, indicando que el proceso de adsorción es continuo donde las reacciones no son

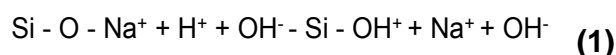


homogéneas a lo largo de la superficie del recubrimiento, tal como se corrobora con las micrografías de SEM.

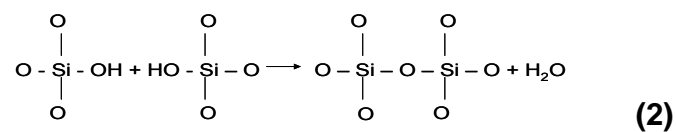
**Figura 7. Efectos de la capa a diferentes tiempos de biomineralización, Rp Vs. tiempo; capacitancia capa interna Vs. Tiempo**

#### 4.4. MECANISMO DE ADSORCIÓN EN LA BIOMINERALIZACIÓN

Las reacciones entre el material bioactivo y el tejido, permite el desarrollo de capas ricas en SiO<sub>2</sub>, Ca y P. La capa rica en sílice se debe al intercambio entre los iones alcalinos del vidrio o vitrocerámica, (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ó Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) que se intercambian con los iones de hidrógeno (H<sup>+</sup> o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) provenientes del fluido simulado del cuerpo (SBF), este intercambio es fácil ya que los iones alcalinos no son formadores de la red vítrea, ellos sólo la modifican, se puede representar de la siguiente forma:



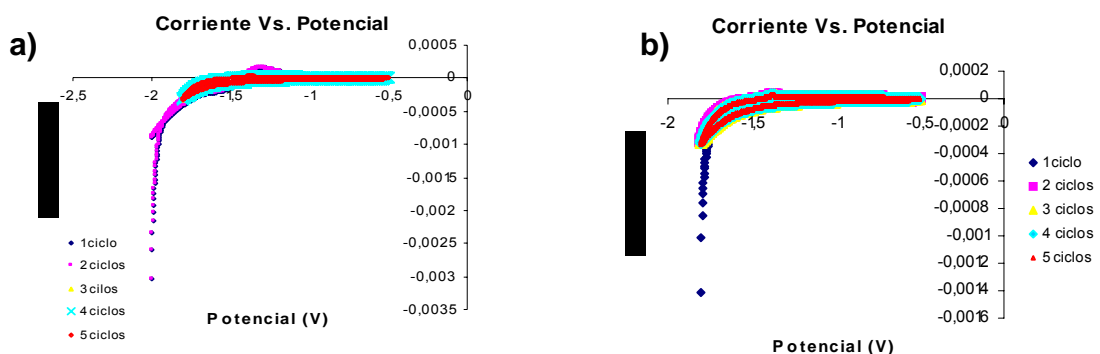
Es importante mencionar que durante este intercambio, el resto de los componentes del recubrimiento vitrocerámico no se ven afectados. Luego hay una disolución interfacial de la red, que provoca la ruptura de los enlaces Si-O-Si, creándose enlaces del tipo silanol (Si-OH), en la superficie del material en contacto con la solución SBF. Ocurriendo arreglos por policondensación de los grupos silanol vecinos, resultando en una capa rica en silicio, de gel de sílice, característica de los materiales bioactivos.

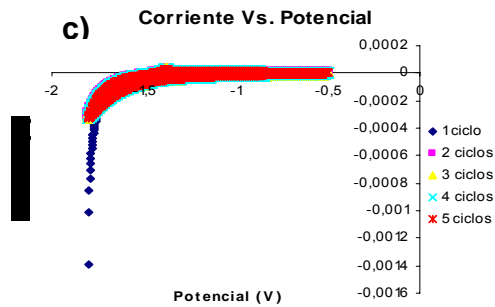


Como principal efecto de la inmersión del material vítreo en solución fisiológica SBF, fue un intercambio iónico en la superficie del material, lo que dió paso a la migración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{2-}$  a través de la capa rica en silicio, desde el interior del recubrimiento vitrocerámico hacia la zona más externa de la capa [7], para formar apatita, que posteriormente se convirtió en hidroxiapatita (HAP).

#### 4.5. ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE ÓXIDO REDUCCIÓN

Por medio de la técnica de voltametría cíclica, a partir de un potencial de barrido se pudo observar procesos donde ocurren reacciones químicas asociados a la transferencia de carga y transferencia de masa, los cuales se identifican en el voltagrama.

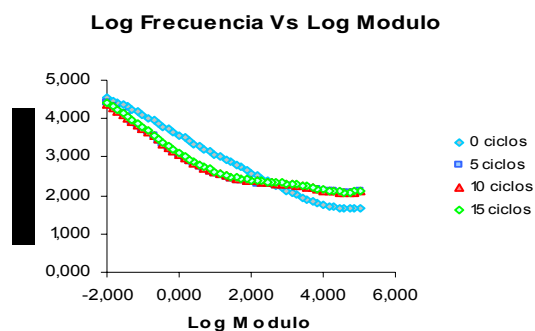




**Figura 8. Voltagramas de la muestra con biomineralización 14 días a) 5 ciclos b) 10 ciclos y c) 15 ciclos**

En el barrido anódico que se aplicó (-1.8 a -0.5V), se observa un pico de oxidación a -1.4V, indicando posiblemente, la reacción del silicio de la capa, con los hidróxidos del electrolito. Se observa que en todos los casos y a partir del tercer ciclo, este pico desaparece, indicando que ha sucedido la reacción de calcificación y fosfatación.

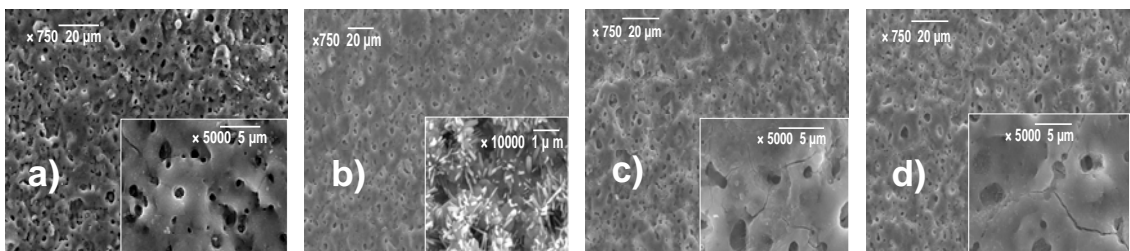
En el diagrama de la Figura 8 se observa una disminución en el valor de la resistencia a la polarización respecto al perfil de ciclos, mostrando que la voltametría cíclica evidencia el grado de reversibilidad de la biomineralización en el recubrimiento.



**Figura 9. Diagrama de Bode de la muestra con biomineralización a condición de 14 días, para representar la resistencia de transferencia de carga después de 0, 5, 10, 15 ciclos**

## 4.6. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

**4.6.1. Análisis por SEM y EDS.** Se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido y microanálisis (SEM/EDS) de las diferentes muestras compactas antes y después del tratamiento térmico, obteniéndose las micrográficas mostradas en la figura 9.



**Figura 10. Micrografías SEM a) sin tratamiento térmico, b) 600°C-1 hora, c) 600°C-2 horas, d) 600°C-3 horas**

En la figura 9 se aprecia que todas las muestras presentaron una estructura porosa, lo cual puede favorecer la oseointegración del implante con el hueso. La muestra tratada a 600°C, 1 hora, permite ver claramente la formación de estructuras aciculares en forma de cristales en la superficie, evidenciándose el posible crecimiento de fases cristalinas en la matriz vítrea residual, siendo la de SiO<sub>2</sub> el formador de red, la morfología superficial del vitrocerámico, permanece firmemente sujeto al substrato de titanio, lo que manifiesta la buena adhesión entre el recubrimiento y el substrato lo que hace atractiva la HAP producida para su uso como biomaterial en implantes óseos. Mientras en las muestras tratadas a 600°C, 2 y 3 horas, no se observan las formas aciculares anteriores, por consiguiente se puede concluir que al aumentar la temperatura hay una transformación de fase sobre la superficie. La Figura 8 muestra el espectro EDS para la muestra tratada a 600°C y 1 hora.

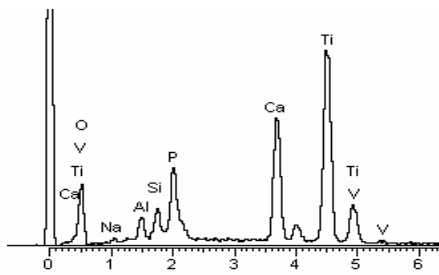


Figura 11. Espectro EDS del recubrimiento obtenido por APQ tratado a 600°C y 1 hora

Mediante el análisis de los espectros de EDS de la Figura 11 se encontró que los cristales que se observaron en la micrografía SEM correspondiente a esta muestra, poseen una relación Ca/P 1.6. Esta relación es cercana a la hidroxiapatita lo que indica que a estas condiciones de tratamiento térmico y tiempo de residencia formaron hidroxiapatita cristalina. De igual manera se puede observar en el espectro los altos porcentajes de oxígeno, Ti y Si, los cuales, permanecen en forma de  $TiO_2$  y  $SiO_2$ .

**4.6.2. Análisis por DRX.** El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras se realizó mediante comparación de los perfiles observados en la Figura 12 con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

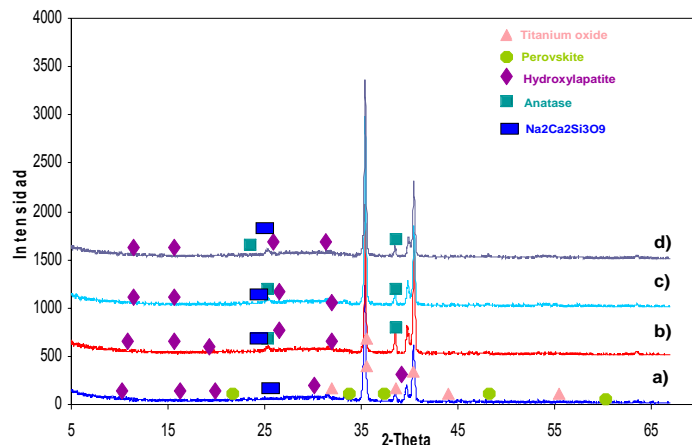
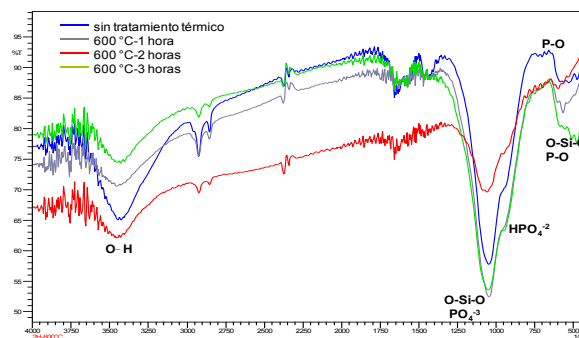


Figura 12. Perfiles DRX de los recubrimientos tratados a 600°C y diferentes tiempos. a) Blanco b) 1 hora c) 2 horas d) 3 horas.

Se observa la presencia de compuestos cristalinos de anatasa, perovskita e hidroxiapatita, así como la presencia de  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$

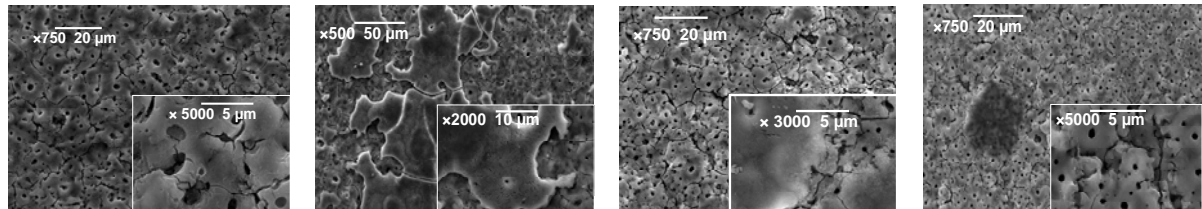
**4.6.3. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.** Se realizaron análisis de espectroscopia de infrarrojo para las muestras tratadas térmicamente a las condiciones de  $600^\circ\text{C}$  con diferentes tiempos de obtención, con la finalidad de observar la presencia de especies presentes sobre la superficie de la muestra, y se realizó una comparación con la muestra sin tratamiento térmico.

En la figura 13 se presenta el espectro FTIR de las muestras tratadas térmicamente y el blanco, los resultados mostraron que las tres muestras presentan los mismos picos de absorción en comparación con el blanco. Bandas de estiramiento a  $1082\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace (O-Si-O) correspondiente al grupo  $\text{SiO}_2$ , solapadas con el enlace P-O correspondiente al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , Bandas de flexión a  $470\text{ cm}^{-1}$  de enlace iónico Si-O, Bandas de intensidad media  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas de vibración de alargamiento del enlace O-H del grupo  $\text{OH}^-$ , Bandas de flexión a  $470\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace P-O, Frecuencia de  $970\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



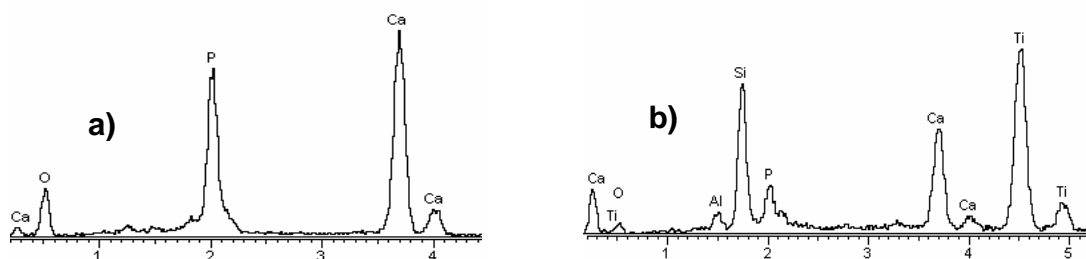
**Figura 13. Espectros comparativos de FTIR de las muestras con tratamiento térmico y el blanco**

#### 4.6.4. Análisis por SEM-EDS después de la biomineralización



**Figura 14. Micrografías SEM biomineralización por inmersión a la mejor condición de tratamiento térmico. a) 7 días, b) 14 días, c) 21 días, d) 28 días.**

En la Figura 14, se puede observar las morfologías realizadas a las muestras de biomineralización, en la muestra de 14 días se puede apreciar un crecimiento de una capa en la superficie de la probeta tratada térmicamente, en la que se detecta la presencia de Ca, P, O, sin la presencia de Si, Na, esto puede deberse a que la capa formada, debido a su espesor y densidad, ha cubierto totalmente la superficie. Esto se pudo corroborar en el análisis mediante los espectros de EDS Figura 15 donde la relación de Ca/P es 1.67. Mientras en la muestra de 21 y 28 días se observó una superficie porosa, trascurrido el tiempo de inmersión disminuyó la capa de apatita debido probablemente a una disolución de especies de la superficie de la muestra. En el espectro de EDS de la Figura 15, se aprecia la presencia de Ca, P, O, Si, Na, Ti, Al y V, difiriendo entre 14 y 28 días al proceso reversible de formación de la capa de silanol y de reacción del calcio con esta.



**Figura 15. Espectro EDS del recubrimiento tratado por biomineralización, a) 14 días, b) 28 días**

#### 4.7. DISCUSION

El recubrimiento que presentó mayor cristalinidad fue el correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 600°C y 1 hora. Este mismo recubrimiento presentó el valor más alto de resistencia a la transferencia de carga en el análisis electroquímico. Se confirmó con los resultados obtenidos en el análisis por SEM-EDS y DRX, presentan cristales de HAP y compuestos de sílice en la superficie de la muestra tratada térmicamente. Por infrarrojo se corroboró las bandas características de enlace Si-O-Si que corresponde al grupo SiO<sub>2</sub>, el cual es el formador de la red vítrea, y el enlace P-O que corresponde al grupo PO<sub>4</sub>. Con el estudio de bimineralización se encontró que la muestra con un tiempo de inmersión de 14 días formó una capa de hidroxiapatita en la superficie del recubrimiento aumentando la relación Ca/P con respecto a la muestra tratada térmicamente esto se confirmó con SEM-EDS. De la misma forma a 21 y 28 días se evidenció el proceso reversible de formación de la capa enriquecida en silanol, corroborando, lo observado en los diagramas de voltametría cíclica.

## 5. CONCLUSIONES

Mediante los tratamientos térmicos de cristalización en los recubrimientos obtenidos, se desarrollaron claramente cristales de interés en la superficie, los cuales, son estequiométricamente más estables que los compuestos de fosfato de calcio y son empleados como biomateriales por su bajo nivel de reacción adversa con las células del cuerpo humano.

Mediante un software estadístico se estableció que la variable de mayor influencia, fue el tiempo de tratamiento térmico sobre la variable respuesta utilizada, y la de menor influencia fue la temperatura de tratamiento térmico.

La muestra tratada térmicamente presentó una relación Ca/P 1.6, esto debido a los grupos silanol formados en la superficie del recubrimiento, estos son los responsables de la formación de la capa de hidroxiapatita cristalina, al proporcionar sitios favorables para su nucleación y crecimiento.

Los resultados de SEM y de DRX mostraron una mayor cristalinidad de los recubrimientos tipo APQ en la muestra tratada a 600°C, con un tiempo de residencia de 1 hora. La presencia de estos cristales en la superficie se debe a la formación de hidroxiapatita.

En el proceso de biomineralización, se pudo apreciar un crecimiento de una capa en la superficie del recubrimiento vitrocerámico con tiempo de inmersión de 14 días, en la que se detectó la presencia de Ca, P, O, esto puede deberse a que la capa formada, debido a su espesor y densidad, cubrió totalmente la superficie.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. PARK J.B., LAKES R.S., Biomaterials and Introduction, ed. 2nd, Plenum Press, New York, 1992.
- [2]. RAVAGLIOLI A., KRAJEWSKI A., Bioceramics, Ed. Chapman & may, New York (USA), 1992.
- [3]. SASTRE, ROBERTO. DE AZA, SALVADOR. SAN ROMÁN, Julio. Biomateriales. *CYTED*. (2003).
- [4]. HENCH LL, PASCHALL HA. Direct Chemical Bond of Bioactive Glass-Ceramic Materials to Bone and Muscle. *Journal of Biomedical Materials Research* 1973; 7(3):25-42.
- [5]. PIOTROWSKI G, HENCH LL, ALLEN WC, MILLER GJ. Mechanical Studies of Bone Bioglass Interfacial Bond. *Journal of Biomedical Materials Research* 1975; 9(4):47-61.
- [6]. CAI YURONG , ZHOU LIAN, Effect of thermal treatment on the microstructure and mechanical properties of gel-derived bioglasses, *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 283–287.
- [7]. OGINO M, OHUCHI F, HENCH LL. Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass. *J Biomed Mater Res*; 14:55-64, 1980.

- [8]. CHIESA, R AND OTHERS. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*. (2003).
- [9]. LIU, FU AND OTHERS. Formation Characterization of Hydroxyapatite on Titanium by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment. (2005).
- [10]. ARSTILA, L. HUPA, K.H. KARLSSON, M. HUPA. Influence of heat treatment on crystallization of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* (2007).
- [11]. T. KOKUBO, T. HAYASHI, S. SAKKA, T. KITSUGI. Structure and properties of a load- Bearable Bioactive Glass-Ceramic. 1986.
- [12] LI, H AND OTHERS. Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy- fuel (HVOF) spray (2002).
- [13] KIJK KVAN, SCHAEKEN HG, WOLDE JGC, JANSEN JA. Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings. *Biomaterials*, Vol 17. p. 405–10. (1996)
- [14]. LEE Y., WANG C., HUANG T., CHEN C., KAO C., DING S. In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings (2004).
- [15]. MENDOZA, J. DURAN, R. GENESCÁ, J. Notas Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en corrosión. Instituto mexicano del petróleo. Facultad de química Universidad Autónoma de México.

[16]. KELLY, R. SCULLY, J. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Editorial Marcel Dekker. Nueva York 2002.

[17]. R. ORTIZ, Y. MARTINEZ. Practicas de electroanalitica. Laboratorio de análisis instrumental, Univ. de los Andes.. pp. 5-26, Merida 2003

[18] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, KITSUGI T, YAMAMURO T: Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W3. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol 24. p. 721-734. (1990).

[19]. DAQING WEI, YU ZHOU , DECHANG JIA, Biomimetic apatite deposited on microarc oxidized anatase-based ceramic coating. February 2007.

[20]. D.A. CORTES, A. MEDINA, J.C. ESCOBEDO. Uso de sistemas bioactivos en la formación de apatita en la superficie de aleaciones base cobalto. *Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. (2004).

[21]. M. METIKOS-HUKOVIC, E. TKALCEC, A. KWOKAL. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*. (2003).

[22] V.M. FRAUCHIGER, F. SCHLOTTIG, B. GASSER, M. TEXTOR. Anodic Plasma chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications. *Biomaterials* 25 (2004), p.593-606.

[23] MING-FAHSIEH AND OTHERS Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor. (2002).

# **ANEXOS**

## ANEXO A. TITANIO Y SUS ALEACIONES

Los implantes de titanio y de sus aleaciones, en particular Ti6Al4V, poseen en sus superficies una capa de óxido de titanio cuyas propiedades están estrechamente relacionadas con la biocompatibilidad. Así, para mejorar la osteointegración del titanio, la modificación de la superficie del implante parece inevitable.

El titanio y sus aleaciones son metales muy utilizados como biomateriales, en particular para la sustitución de tejidos duros. Se explica por la buena biocompatibilidad del titanio. Sin embargo existen materiales implantables cuya osteointegración es mejor a la del titanio, por ejemplo el biovidrio [23] o materiales a base de fosfato y calcio (CaP). Sin embargo para aplicaciones donde se requiere una cierta resistencia mecánica los metales son más adecuados.

El logro de una osteointegración rápida y estable entre el implante y los tejidos óseos es el objetivo principal en el desarrollo de implantes. Siendo que las propiedades de superficie y su composición química tienen un papel crítico en una buena osteointegración, la investigación trata de modificar superficies de titanio y mejorar su biocompatibilidad. Varias estrategias han sido probadas para recubrir superficies de titanio con materiales de tipo CaP.

Las aleaciones de titanio tienen como principal objetivo mejorar las propiedades mecánicas del material manteniendo una buena resistencia a la corrosión. Además su empleo en la fabricación de implantes quirúrgicos requiere la obtención de unas buenas características de biocompatibilidad.

Entre los principales materiales empleados en el campo de los biomateriales cabe destacar el titanio comercialmente puro, si bien su utilización está

restringida como consecuencia de sus limitadas propiedades mecánicas. En aquellos casos en que se requieran unas buenas características mecánicas, se está empleando la aleación ti6al4v.

### **ALEACIÓN TI6AL4V**

Una de las aleaciones más utilizadas en la fabricación de implantes para soporte de carga es la aleación Ti6Al4V o ASTM F136 ya que es resistente a la corrosión a temperaturas altas y moderadas y tiene un módulo de elasticidad y densidad bajos con respecto a otros metales, lo que le permite presentar un comportamiento mecánico semejante al del hueso y así mantener un equilibrio de cargas entre el hueso y el implante [24]. Además es biocompatible y es capaz de integrarse con los huesos y tejidos. Estas características se requieren de un material para poder estar en contacto continuo con el hueso y otros tejidos del cuerpo humano. La composición típica de la aleación de Ti6Al4V se muestra en la tabla A.1

**Tabla A.1. Composición química del Ti6Al4V**

	C	Fe	N	H	O	Al	V	Ti
Composición (%)	0.08	0.25	0.05	0.012	0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	Balance

## ANEXO B. PREPARACION DE LA SOLUCION ELECTROLITICA DE ANODIZADO

El papel del calcio di-hidrógeno fosfato es traer calcio y fósforo, el acetato de calcio y el silicato de calcio aporta sólo calcio. Así el electrolito consiste en una solución acuosa de fosfato, calcio y silicio, este último bajo forma acomplejada debido a la adición de  $\text{Na}_2$  (EDTA) ( $\text{Na}_2$  (EDTA) es  $\text{Na}_2\cdot\text{H}_2\text{Y}$  con  $\text{Y} = [\text{2}(\text{OOC})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COO})_2]^{4-}$ ). La acomplejación de  $\text{Ca}^{2+}$  para formar  $[\text{Ca}\cdot\text{Y}]^{2-}$  tiene 2 consecuencias: primero aumentar la solubilidad de Ca para evitar la precipitación de CaP cuando la concentración de Ca es elevada. Segundo, los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  se convierten en aniones  $[\text{CaY}]^{2-}$  que son atraídos (al lugar de ser repelidos como iones  $\text{Ca}^{2+}$ ) por el electrodo de titanio cargado positivamente durante la APQ (Anodic Spark Deposition). En efecto, debido a sus cargas positivas los iones calcio están rechazados por las cargas positivas de la superficie de titanio polarizada anódicamente, lo que tiene por efecto de reducir la incorporación del calcio en el recubrimiento. Al contrario, los aniones fosfato y silicato son atraídos por el sustrato de Ti polarizado positivamente y se incorporan a una tasa más elevada. La reacción de formación del complejo  $[\text{CaY}]^{2-}$  es la siguiente [ec. 3]



Cuando se aumenta el pH, la reacción precedente se desplaza hacia la derecha. Sin embargo a los pH estudiados la variación en el equilibrio de la [ec. 3] es poco significativo.

**Tabla A.2. Reactivos para la preparación de electrolito de trabajo**

REACTIVOS	CONCENTRACIÓN (G/L)
Calcio bis- (di-hidrógeno-fosfato)-monohidratado ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	6.3
Acetato de calcio-X hidratado ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )	12.76
Ácido etilen-diamino-tetra-acético Sal disódica dihidratada ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ )	44.67
Silicato de Calcio ( $\text{CaSiO}_3$ )	0.1

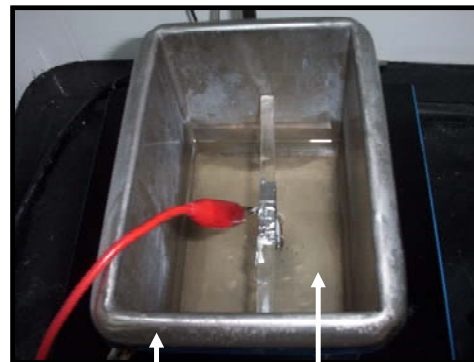
## ANEXO C. MATRIZ DE EXPERIMENTOS

Tabla A.3. Matriz de experimentos

ENSAYO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
1	800	2
2	400	1
3	400	2
4	600	3
5	800	1
6	400	3
7	600	1
8	800	3
9	600	2
10	400	2
11	800	2

## ANEXO D. MONTAJE DEL PROCESO DE ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO (APQ)

Figura A.1. Equipos y montaje utilizados para el proceso de APQ



## ANEXO E. EQUIPO UTILIZADO PARA LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Figura A.2. Horno tubular



## **ANEXO F. PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

### **Preparación del SBF**

El SBF es una solución meta estable que contiene iones de calcio y fósforo saturados con respecto a la apatita, esta es preparada de la siguiente manera:

#### **(a) Limpieza**

- Limpiar todas las botellas, beakers, etc. Con HCl diluido, agente esterilizante y agua destilada.
- Sumergir los recipientes anteriores en HCl diluido por varias horas, retirarlas de la solución y enjuagar con agua.
- Sumergir los recipientes en un agente esterilizante toda la noche. Retirarlos del mismo y lavar con agua destilada.
- Lavar los recipientes con agua ionizada varias veces y taparlos con una película. Las botellas no necesitan secarse, si se considera necesario secar a 50°C.

#### **(b) Disolución de los reactivos**

- Colocar 750 ml de agua destilada en un beaker de 1000 ml (preferiblemente de polietileno). Mantener agitación con un agitador magnético, así como mantener la temperatura a 36.5 °C. El beaker es preferible colocarlo en un lugar limpia para evitar que se ensucie con polvo.
- Adicionar cada reactivo de acuerdo a la tabla A.1 al agua hasta el reactivo No 8, uno por uno hasta que cada reactivo se disuelva completamente.
- La adición del reactivo No 9 se adiciona en cantidades menores a 1 g para evitar un incremento localizado del pH.

### **(c) Ajuste del pH**

- Calibrar el pH-metro con una solución Buffer Standard. Después de adicionar el reactivo No 9 ajustar la temperatura a 36.5 °C en este punto el pH debe estar alrededor de 7.5. Con una solución 1 M de HCL ajustar el pH a 7.25 o 7.4.
- Después de ajustado el pH transferir la solución a un balón aforado de 1000 ml, lavando el beaker con agua destilada varias veces y adicionar la solución al frasco.
- Adicionar agua ultra pura a la solución ajustando el volumen a 1000 ml y agitar muy bien. Mantener la solución en el frasco a temperatura ambiente hasta que la temperatura baje a 20 °C y agitar muy bien.

### **(d) Almacenamiento**

- Lavar la botella de polietileno con un poco de solución al menos tres veces. Transferir la solución a esta botella.
- Almacenar la botella en un refrigerador a temperaturas de 5 a 10°C.

### **(e) Notas**

- Para examinar la estabilidad de la solución. Ponga 50 ml de solución en una botella de poliestireno a 36.5 °C. después de 2 a 3 días verifique que tanto se ha precipitado. Si existe alguna precipitación no usar la solución.
- Los frascos donde existe precipitación no deben usarse para futuros experimentos, por que algunos fosfatos de calcio pueden adherirse a las paredes. Una precipitación de fosfatos de calcio induce formación de hidroxiapatita en la solución por ende se precipitará.

Tabla A.4. Reactivos para la preparación de SBF (pH 7.25, 1 L).

Orden	Reactivo	Cantidad
#1	NaCl	7.996 g
#2	NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g
#3	KCl	0.224 g
#4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.228 g
#5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.305 g
#6	1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	40 cm <sup>3</sup>
#7	CaCl <sub>2</sub>	0.278 g
#8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071 g
#9	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057 g
#10	1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	ajustar el pH

## **ANEXO G. PROTOCOLO PARA EL EQUIPO GAMRY.**

Antes de realizar cualquier ensayo electroquímico en el equipo GAMRY, es necesario poner a punto el equipo; por esta razón debe encender por lo menos 30 minutos antes de su uso.

Las conexiones entre el equipo y la celda electrolítica deben ir ajustadas de la siguiente manera:

Conexión verde Electrodo de trabajo

Conexión Azul Electrodo de trabajo

Conexión Blanca Electrodo de referencia, Electrodo de calomel saturado (SCE).

Conexión roja Contraelectrodo, Grafito.

Conexión negra Polo a tierra.

La continuidad entre las conexiones para un buen funcionamiento del equipo fue considerado un parámetro importante para el desarrollo de los ensayos. Se midió el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Se ingresó al software Gamry Framework. Este software permite determinar velocidades de corrosión mediante técnicas de corriente alterna (CA) y corriente directa (CD).

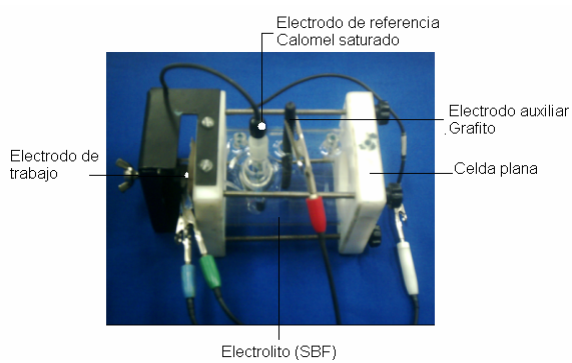
Se hizo necesario verificar la estabilidad del potencial de corrosión. Este se verificó con el objetivo de mirar la estabilidad de sistema para así continuar con el desarrollo de las técnicas requeridas.

## Esquema del montaje utilizado para la caracterización electroquímica

Figura A.3. Potenciostato-galvanostato tipo Gamry



Figura A.4. Montaje en la celda plana



**ANEXO H. EQUIPO UTILIZADO PARA LA BIOMINERALIZACION POR INMERSION.**

**Figura A.5. Baño termostataado**

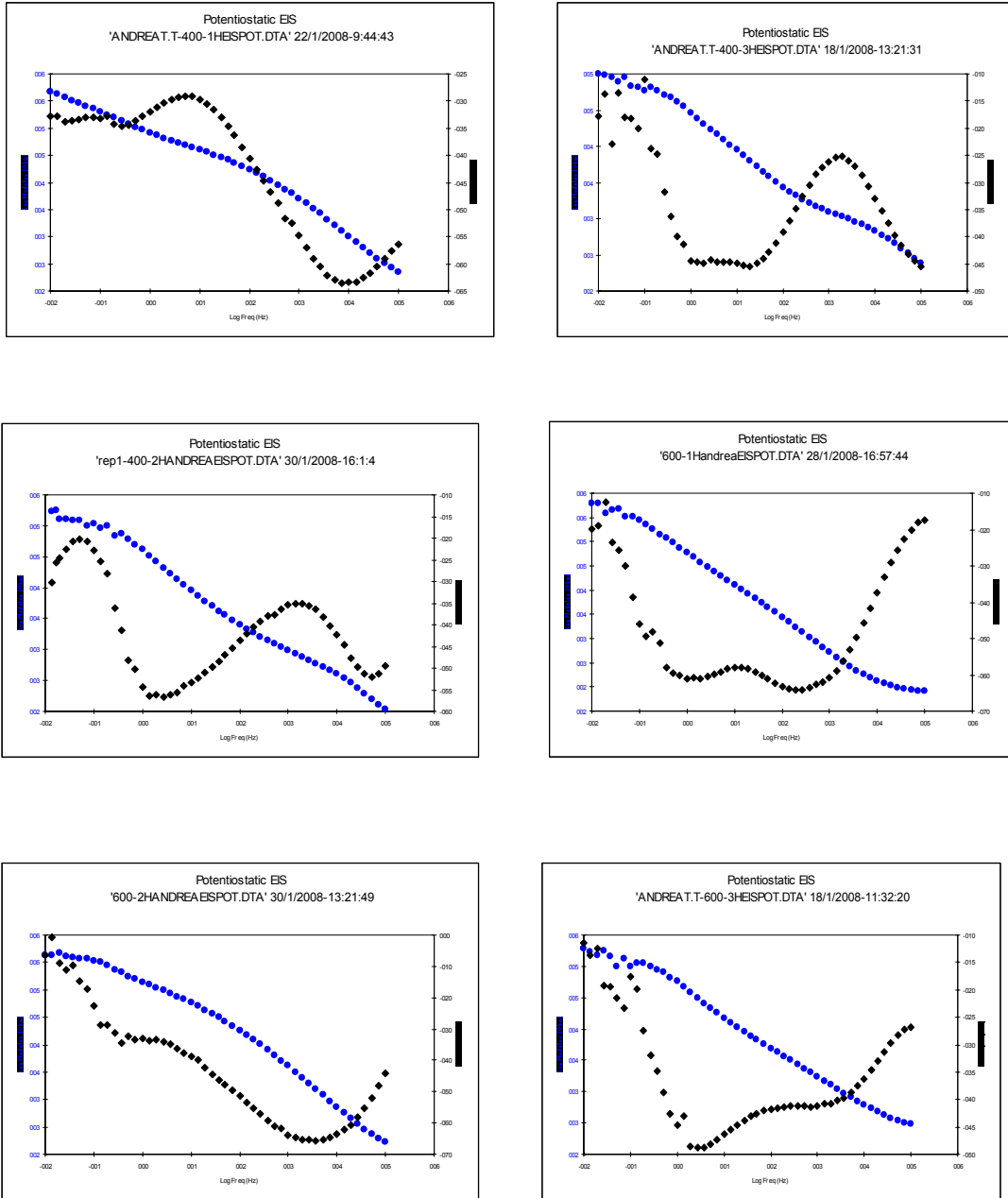


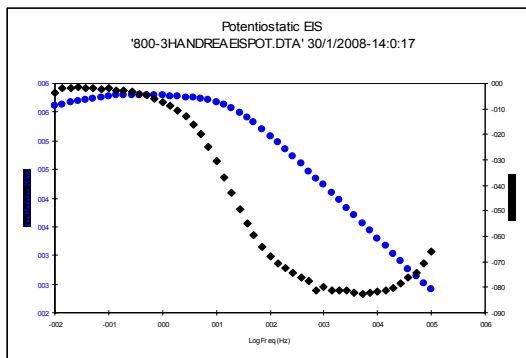
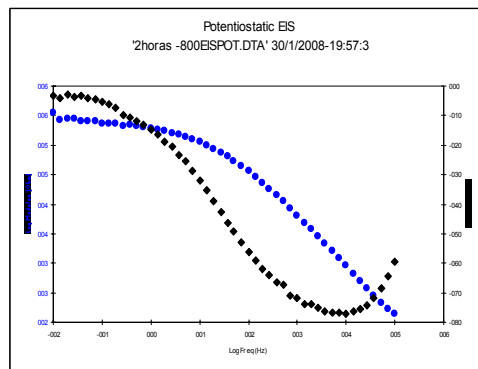
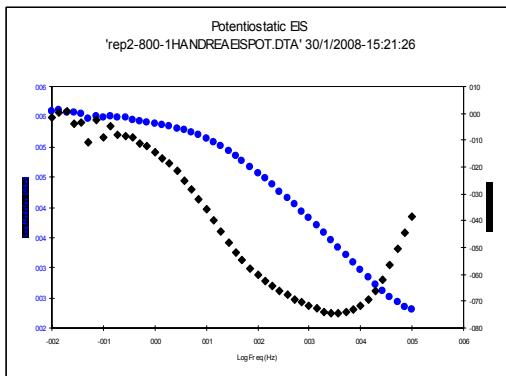
**Figura A.6. Inmersión de probetas en SBF**



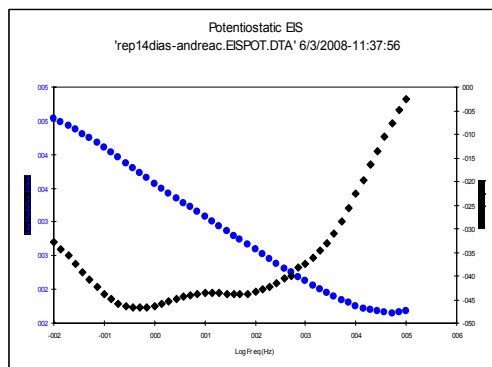
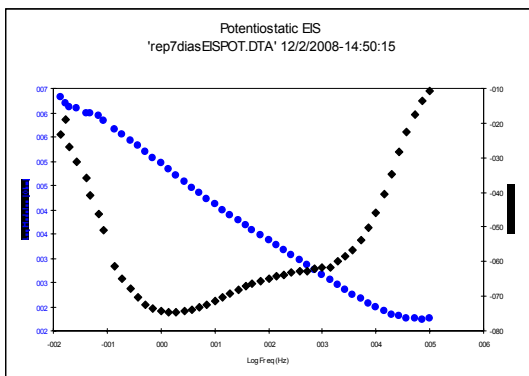
## ANEXO I. DATOS OBTENIDOS MEDIANTE EIS

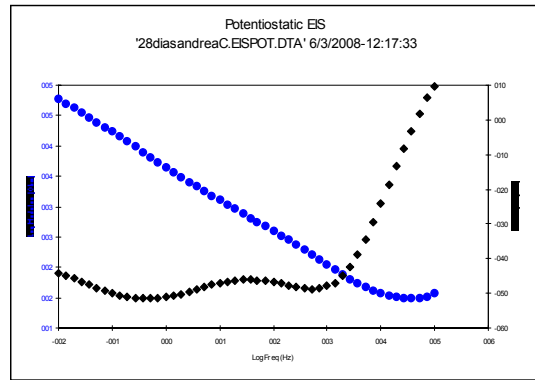
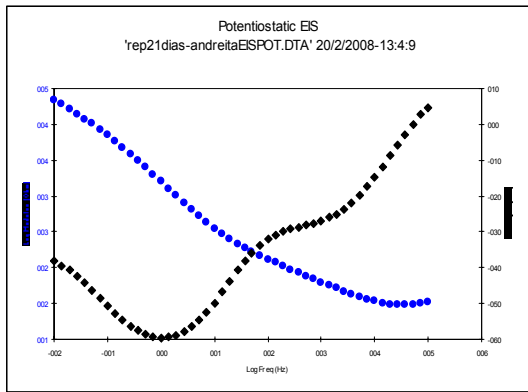
Figura A.7. Diagramas de Bode de las muestras analizadas termicamente





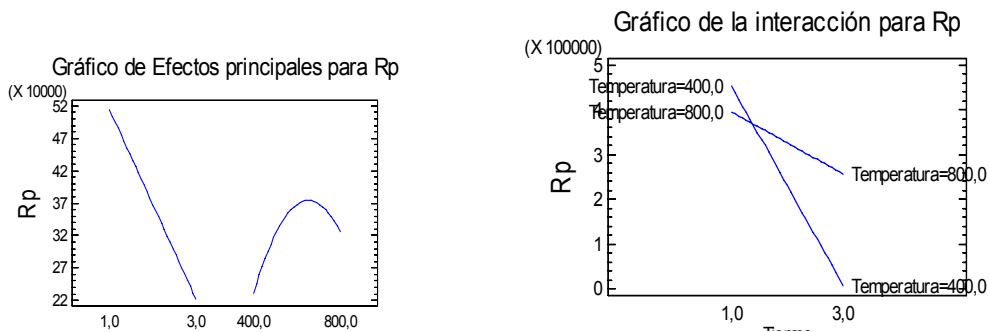
**Figura A.8. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras después de biomineralización**





## ANEXO J. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

**Figura A.9. Gráficos de Efectos principales y de interacción para Rp**



### Análisis de la Varianza para Rp

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Tiempo	1,2799E11	1	1,2799E11	38,76	0,0016
B:Temperatura	1,8224E10	1	1,8224E10	5,52	0,0656
AB	2,3514E10	1	2,3514E10	7,12	0,0444
BB	1,62094E10	1	1,62094E10	4,91	0,0776
Bloques	1,36329E10	1	1,36329E10	4,13	0,0979
Error Total	1,65105E10	5	3,30209E9		
<b>Total (corr.)</b>	<b>2,28157E11</b>	<b>10</b>			

R-cuadrado = 92,7635 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 87,9392 por ciento

Error Estándar de Est. = 57463,8

Error absoluto de la media = 31577,9

Estadístico Durbin-Watson = 2,31864 (P=0,2753)

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,163886

El StatAdvisor

-----

La tabla de ANOVA divide la variabilidad en Rp en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después pruebe la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental. En este caso, 2 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 92,7635% de la variabilidad en Rp. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 87,9392%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 57463,8. El error absoluto de la media (MAE) de 31577,9 es el promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0.05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

El StatAdvisor

---

Esta tabla muestra la combinación de niveles de factores que maximizar Rp por encima de la región indicada. Utilice el cuadro de diálogo Opciones del Análisis para indicar la región en la que se realizará la optimización. Puede determinar el valor de uno o más factores para una constante fijando los límites inferior y superior en ese valor.

Coef. De regresión para Rp

-----  
Constante = 166830,0

A:Tiempo = -376068,0

B:Temperatura = 2172,71

AB = 383,357

BB = -2,25065  
-----

El StatAdvisor

---

Esta ventana muestra la ecuación de la regresión que se ajustado a los datos. La ecuación del modelo ajustado es

$$Rp = 166830,0 - 376068,0 * \text{Tiempo} + 2172,71 * \text{Temperatura} + 383,357 * \text{Tiempo} * \text{Temperatura} - 2,25065 * \text{Temperatura}^2$$

Siendo los valores de las variables especificados en sus unidades originales.

### Respuesta Optimizada

-----  
Meta: maximizar Rp

Valor Optimo = 516494,0

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Tiempo	1,0	3,0	1,0
Temperatura	400,0	800,0	600,0