

**EVALUACIÓN DE LA BIOCOMPATIBILIDAD DE SUPERFICIES DE TI6AL4V  
PATRONADAS POR IMPRESIÓN LÁSER INDIRECTA**

MELISSA LIZETH SUAREZ GONZALEZ  
MAYERLY VELASCO BARRERA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIONES DE CORROSIÓN GIC  
BUCARAMANGA  
2014

**EVALUACIÓN DE LA BIOCOMPATIBILIDAD DE SUPERFICIES DE TI6AL4V  
PATRONADAS POR IMPRESIÓN LASER INDIRECTA**

MELISSA LIZETH SUAREZ GONZALEZ  
MAYERLY VELASCO BARRERA

**Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

Director

M. Sc. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO

Codirector

Ph. D. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN

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

2014

## DEDICATORIA

A Dios, por bendecirme cada día.

A mi Madre, mi guerrera Favorita, gracias a su apoyo, amor y esfuerzo, tengo la oportunidad de formarme como profesional.

A mis hermanos y mi Padre, por regalarme tantas alegrías y demostrarme que siempre van a apoyarme.

Al resto de mi familia, por brindar su apoyo a mis padres, hermanos y a mí, en todo este tiempo

A mis amigos, especialmente a Mayerly, Laura, Jeissen, Juanito, Macherito, Carlos Mario y Anderson, por tantas alegrías, tristezas y situaciones compartidas durante todo este tiempo.

A mi Fafis, por todo el apoyo brindado y por tener la disposición de ayudarme siempre.

A todas las personas que he conocido, en todo este tiempo, por el efecto positivo que han generado en mí.

MELISSA LIZETH SUÁREZ GONZALEZ.

Dedico esta investigación a Dios, por darnos fuerzas ante las adversidades que se nos presentan en la vida.

A mi madre Luz Marina Barrera por su amor incondicional, su esfuerzo y apoyo para formarme como profesional.

A mi tío Leo, mi tía Luz Dary, mi padrino, mis primos y resto de familia por el cariño brindado y por brindarle apoyo a mi madre en todo este tiempo.

A mi Josecito, que me ha brindado su gran amor, cariño y en especial ese apoyo incondicional que me brindas cada día.

A mi amiga de las locuras, de las parrandas, de las tristezas, de los llantos, de los desamores, definitivamente la que siempre ha estado hay. Mi maní (Melissa).

A mis amigos, compañeros y colegas que siempre ha estado hay para apoyarme y aportar un granito más en mi vida universitaria, Laura Delgado, Juanito, Aylene Santander, Merly Salcedo, Viviana Candela, Jhon Méndez, Daniel Díaz, David Montilla, Edinson Angarita, Jackeline Jaime, Laura Miranda, Daniel Lancheros, Sanmiguel, Fabio, Chucho, Harrison Sierra, Edison Pico y Omar Serrano.

A mis amigas de aquel rincón del salón (Colegio), por su cariño y por su apoyo en mis inicios de adquisición de conocimientos, Olga Cárdenas, Laura Vanegas, Luz Helena Villamizar, Silvia Duarte, Vanessa Archila y Viviana Aceros.

A la familia Ardila por todos estos años de amistad y de compañía.

Por último le dedico esto a todos aquellos que de una u otra forma me ayudaron y dieron un granito en esta etapa que ha culminado.

Mayerly Velasco Barrera

## **AGRADECIMIENTOS**

En forma de agradecimiento frente al trabajo realizado en este proyecto, queremos dedicar nuestra gratitud a las siguientes personas y entidades:

A nuestro Director de proyecto. M.Sc. Custodio Vásquez Quintero, por su apoyo y disposición absoluta, enseñándonos dentro y fuera de clase acerca de los procesos de corrosión.

A nuestro Codirector de proyecto Ph. D. Hugo Armando Estupiñán Durán y al Director del proyecto de Colciencias Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros, por la oportunidad brindada, la dedicación y el conocimiento ofrecido para el desarrollo de esta investigación.

A los Técnicos de la carrera de Ingeniería Metalúrgica, por el tiempo dedicado y aporte brindado en las diferentes consultas realizadas en el transcurso de este proyecto. En especial a Ambrosio Carrillo y Domingo Carreño.

A todos nuestros amigos que dedicaron parte de su tiempo, para escucharnos y apoyarnos en los malos y buenos momentos durante el desarrollo del proyecto investigativo.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, los Laboratorios de Microscopia y Óptica por los servicios prestados en las diferentes pruebas de caracterización.

A la sede de Guatiguará, en especial los miembros del Grupo de investigación de corrosión (GIC) por capacitarnos y darnos la posibilidad de emplear los equipos y materiales necesarios.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por brindarnos la posibilidad de desarrollarnos como profesionales con alta calidad humana y académica

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	17
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	18
1.1. GENERAL.....	18
1.2. ESPECÍFICOS.....	18
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	19
2.1. BIOMATERIALES .....	19
2.2. ALEACIÓN TI6AL4V.....	20
2.3. FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE TITANIO .....	20
2.4. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.....	22
2.5. EVALUACIÓN DE LA PROPIEDADES DE BIOACTIVAS DE MATERIALES EN FLUIDOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS (SBF).....	23
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	24
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	25
3.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES .....	25
3.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS.....	25
3.4. OXIDACIÓN DE LA SUPERFICIE MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO .....	26
3.5. OBTENCIÓN DE SUPERFICIES PATRONADAS .....	26
3.5.1. Diseño de los Patrones .....	26
3.5.2. Adherencia de la Tinta sobre las Superficies Oxidadas .....	27
3.5.3. Formación de los Patrones sobre las Superficies de Ti6Al4V .....	28
3.6. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	29
3.7. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD .....	30
3.7.1. Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) .....	31
3.7.2. Evaluación de la Adsorción de Calcio sobre la Superficie de la Muestra Patronado por la Isoterma de Langmuir.....	33
3.7.3. Análisis Morfológico .....	34

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS</b>	<b>35</b>
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	35
4.2.	OXIDACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE LA MUESTRAS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO	35
4.3.	SUPERFICIES PATRONADAS MEDIANTE IMPRESIÓN LASER INDIRECTA	37
4.3.1.	Análisis por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	38
4.4.	EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LAS SUPERFICIES	39
4.4.1.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Diagrama de Bode y Nyquist)	39
4.4.2.	Modelo de Circuito Equivalente Asociado al Proceso de Adsorción de Calcio sobre las Superficies de las Muestras Patronadas	45
4.5.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PATRONADAS Y SUMERGIDAS EN SBF COMO MEDIO ELECTROLÍTICO	47
4.5.1.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	47
4.5.2.	Espectrometría de Energía Dispersa (EDS)	49
4.5.3.	Mecanismo Morfológico de la Superficie	52
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>53</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>55</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>56</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>61</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de fases del sistema binario Ti-O.....	21
<b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	24
<b>Figura 3.</b> Probeta de trabajo para los diferentes ensayos.....	25
<b>Figura 4.</b> Esquema del diseño utilizado para realizar el patronamiento superficial.....	27
<b>Figura 5.</b> Montaje de adherencia de la tinta sobre las superficies oxidadas...	28
<b>Figura 6.</b> Esquema del patronamiento después de inmersión en la solución de decapado.....	29
<b>Figura 7.</b> Montaje para el decapado de las probetas.....	29
<b>Figura 8.</b> Montaje para realizar pruebas electroquímicas EIS. (a) Baño termostato (b) Celda electroquímica.....	32
<b>Figura 9.</b> Micrografía de la aleación Ti6Al4V a 1000X.....	35
<b>Figura 10.</b> Diagrama de Fase Ti-O.....	37
<b>Figura 11.</b> Superficie de la muestra de Ti6Al4V con tratamiento térmico a 400°C.....	37
<b>Figura 12.</b> Superficie de Ti6AL4V oxidada térmicamente a 400°C y patronada por impresión láser indirecta.....	38
<b>Figura 13.</b> Resultado del análisis de AFM (patrón en 3D).....	38
<b>Figura 14.</b> Diagrama de Nyquist con una relación Ca/P = 2.5 mMol/L.....	40
<b>Figura 15.</b> Diagrama de Bode con una relación Ca/P = 2.5 mMol/L.....	41
<b>Figura 16.</b> Diagrama de Nyquist con una relación Ca/P = 3.08 mMol/L.....	41
<b>Figura 17.</b> Diagrama de Bode con una relación Ca/P = 3.08 mMol/L.....	43
<b>Figura 18.</b> Diagrama de Nyquist con una relación Ca/P = 3.5 mMol/L.....	43
<b>Figura 19.</b> Diagrama de Bode con una relación Ca/P = 3.5 mMol/L.....	43
<b>Figura 20.</b> Modelo del circuito equivalente para el sistema de adsorción de Ca, utilizando en el programa Zview.....	46

<b>Figura 21.</b> Micrografías de SEM, muestra de 180 $\mu\text{m}$ en una relación Ca/P=2.5 mMol/L. (a) General a 150X (b) Patrón a 1000X y (c) Borde del patrón a 30000X.....	48
<b>Figura 22.</b> Espectrometría de Energía Dispersa EDS, muestra de 180 $\mu\text{m}$ en una relación Ca/P=2.5 mMol/L (a) Interior del patrón, (b) Exterior del patrón y (c) Borde del patrón.....	50
<b>Figura 23.</b> Muestra de 180 $\mu\text{m}$ en una relación Ca/P=2.5 mMol/L. (a) Micrografía SEM a 1000X y (b) Espectrometría de Energía Dispersa.....	51

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición del Ti6Al4V.....	20
<b>Tabla 2.</b> Tamaño de los patrones.....	27
<b>Tabla 3.</b> Variables utilizadas para la realización del proyecto.....	30
<b>Tabla 4.</b> Reactivos para la preparación de un litro de SBF (pH = 7.4).....	31
<b>Tabla 5.</b> Resultados del análisis de DRX.....	36
<b>Tabla 6.</b> Datos termodinámicos del proceso de adsorción.....	47

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Reacciones de decapado de óxido de titanio.....	66
<b>Anexo B.</b> Difracción de rayos x de los óxidos de titanio obtenidos.....	67
<b>Anexo C.</b> Microscopia de fuerza atómica de los patrones obtenidos.....	69
<b>Anexo D.</b> Simulación del circuito equivalente por el medio del software Zview.....	71
<b>Anexo E.</b> Gráficas de isoterma de Langmuir.....	72
<b>Anexo F.</b> Microscopia electrónica de barrido de la muestras patronas y sumergidas en SBF.....	73
<b>Anexo G.</b> Espectrometría de energía dispersa de la muestras patronas y sumergidas en SBF.....	75

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA BIOCOMPATIBILIDAD DE SUPERFICIES DE Ti6Al4V PATRONADAS POR IMPRESIÓN LÁSER INDIRECTA\*.

**AUTORES:** SUAREZ GONZÁLEZ Melissa Lizeth; VELASCO BARRERA Mayerly\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Ti6Al4V, patronamiento, bioactividad, óxido de titanio, fluido fisiológico simulado, EIS.

### DESCRIPCIÓN

El presente trabajo se basa en crear una alternativa de patronamiento sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V, con el fin de mejorar su bioactividad, cuando se usa en contacto con fluidos fisiológicos y que a su vez sea accesible a las personas, reduciendo el costo del proceso sin sacrificar la calidad del resultado.

Inicialmente se modificó la superficie induciendo óxido de titanio por medio de tratamiento térmico, posterior a este, se realizaron diferentes patrones (tamaño micro) con el programa Adobe Photoshop 5.0; los cuales fueron impresos de madera indirecta sobre la superficie oxidada, terminando el proceso de patronamiento en una solución de decapado. Luego de tener las probetas patronadas, se estudió la capacidad de absorción de iones de calcio por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), en la cual se utilizó como electrolito el Fluido Fisiológico Simulado (SBF) con tres concentraciones diferentes (Ca/P = 2.5, Ca/P = 3.08 y Ca/P = 3,5).

En los resultados obtenidos se puede observar que la técnica de patronamiento por impresión láser indirecta fue efectiva en las probetas oxidadas térmicamente a una temperatura de 400°C; presentando una mejor biocompatibilidad las identificadas con distancia entre los patrones de 180 micras.

Las diferentes caracterizaciones que se realizaron fueron: Análisis metalográfico, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), utilizadas según recomendación de Normas ASTM.

---

\*Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería metalúrgica y Ciencia de materiales. Director: M. Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO. Codirector: PhD. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN.

## ABSTRACT

**TITLE:** BIOCOMPATIBILITY ASSESSMENT OF Ti6Al4V PRINTED SURFACES BY LASER INDIRECT PRINT\*.

**AUTHORS:** SUÁREZ GONZALEZ Melissa Lizeth; VELASCO BARRERA Mayerly\*\*.

**KEYWORDS:** Ti6Al4V, printing, bioactivity, titanium oxide, simulated body fluid, EIS.

### DESCRIPTION

This thesis is looking for a printing alternative over the Ti6Al4V alloy surface, for improving its bioactivity when used on body fluids contact, reducing costs, making it more accessible without sacrificing the result's quality.

The surface was initially modified by inducing titanium oxide with thermal treatment, different prints were created (micro size) with the Adobe Photoshop 5.0; which were printed directly over the oxidized surface, finishing the printing process in a pickling solution. After having printing test tubes, calcium ions absorption capacity was studied by the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), where a Simulated Body Fluid (SBF) was used as an electrolyte with three different concentrations.

In the obtained results the titanium oxide structure type and print size influence are defined, for the effective development of the laser induced printing (using a laser ink printer) and the bioactivity assessment of the printed surfaces.

The different characterizations realized through the thesis development for the study conclusions were: Metallographic analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS), used according to ASTM recommendations.

---

\*Research Work

\*\*Faculty Physical Chemistry of Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: M. Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO. Codirector: PhD. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN.

## INTRODUCCIÓN

Los implantes biomédicos han mejorado la calidad de vida de las personas, presentando alternativas que pueden solucionar los diferentes problemas de salud. Las aleaciones de Ti6Al4V son una buena opción como material utilizado en implantes biomédicos, debido a que tiene una buena integración con los tejidos humanos, especialmente los asociados al sistema óseo; estas aleaciones presentan una estructura bifásica, la cual brinda una buena resistencia a la corrosión, cuando están en contacto con fluidos fisiológicos.

Las diferentes investigaciones realizadas con la aleación de Ti6Al4V han llevado a resultados donde se tiene en cuenta la modificación superficial de esta aleación a escalas de nivel micro y nano, cuando son utilizadas en implantes médicos. Una alternativa de ello es el patronamiento de superficies a nivel micro, en donde por medio de una modificación inducida se pueda desarrollar estructuras ordenadas sobre las superficies que ayuden a mejorar las propiedades de biointegración con el tejido óseo.

Las superficies bioactivas con el fluido fisiológico y con un patronamiento inducido a nivel micro o nano, promueve la nucleación y el crecimiento de los fosfatos de calcio (apatita). La apatita tiene la misma composición mineralógica del hueso, que se comporta como una estructura osteoconductiva, permitiendo el crecimiento de tejido, proveniente del hueso circundante para posteriormente osificarse<sup>[13]</sup>.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. GENERAL

Evaluar la biocompatibilidad de superficies de Ti6Al4V mediante patronamiento por Impresión Láser Indirecta.

### 1.2. ESPECÍFICOS

- Obtener capas de Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre Ti6Al4V mediante tratamientos térmicos.
- Desarrollar patrones (tamaños micro) sobre la superficie de Ti6Al4V oxidada térmicamente mediante impresión láser indirecta
- Evaluar la biocompatibilidad de superficies tratadas mediante ensayos de inmersión en un fluido corporal simulado (SBF), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y Difracción de rayos X (DRX).

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. BIOMATERIALES

Generalmente se denomina Biomaterial a los productos empleados para producir la función de tejidos vivos en los sistemas biológicos de forma segura, mecánicamente funcional y aceptable fisiológicamente, que son temporal o permanentemente implantados en el cuerpo y que tratan de restaurar el defecto existente y, en algún caso, conseguir la regeneración tisular <sup>[1]</sup>. Aunque el concepto de Biomateriales ha ido evolucionando en el tiempo, de acuerdo a las necesidades y al entendimiento que se ha logrado de la interacción material – tejido vivo.

Cualquier biomaterial, para poder ser implantado, debe cumplir unos requerimientos generales: (I) biocompatibilidad; ser aceptado por el organismo sin provocar rechazo, no ser tóxico, ni carcinogénico, etc. (II) ser químicamente estable e inerte, (III) tener buenas propiedades mecánicas, tales como resiliencia, dureza, etc., (IV) tener buena resistencia a la fatiga de acuerdo al tiempo de vida programado para el implante, (V) tener una densidad y peso adecuados, y (VI) finalmente estar diseñados adecuadamente y tener adaptabilidad. Por otro lado, en los biomateriales de tercera generación, es decir, los que se encuentran en etapa de investigación en el momento, se consideran incluso que la biocompatibilidad no sea simplemente sinónimo de no-toxicidad, es decir, en lugar de materiales inertes, se plantea el reto de diseñar materiales bio-funcionales y bio-activos <sup>[2]</sup>.

## 2.2. ALEACIÓN TI6AL4V

La aleación Ti6Al4V es la más utilizada de entre todas las aleaciones de titanio para aplicaciones biomédicas, ya que presenta unas excelentes propiedades mecánicas como: resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y se pueden modificar sus propiedades, mediante tratamiento térmico. Sin embargo, no presenta una buena resistencia al desgaste, pudiendo presentar desgaste incluso con el rozamiento con tejidos blandos [3]. Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la Tabla 1 se presenta una comparación de los márgenes para la composición del Ti6Al4V por diferentes normativas [4].

**Tabla 1:** Composición del Ti6Al4V [4].

	Composición [wt%]							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	Bal.
ISO 5832-3	5,5- 6,75	3,5-4,5	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	Bal.
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	Bal.

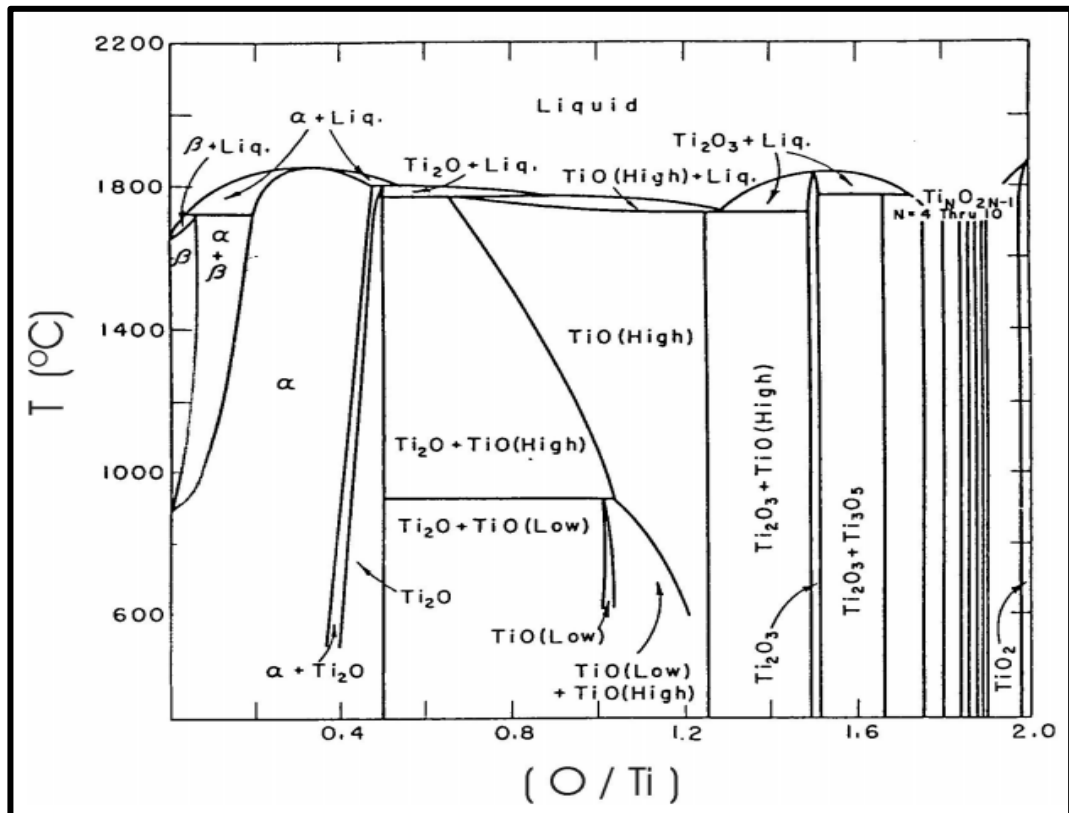
La presencia de vanadio en la aleación, la hace bifásica ( $\alpha + \beta$ ) mejorando de manera muy significativa la conformación por deformación plástica de los diferentes tipos de prótesis articulares [3]. Cuanto mayor es el contenido en oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, y a la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta [5].

## 2.3. FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE TITANIO

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser

expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 - 2. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies, como se puede observar en el diagrama de fases Ti-O (Figura 1), que presentan una gran variedad de propiedades físicas [6].

**Figura 1:** Diagrama de fases del sistema binario Ti-O [7].



Uno de los métodos para poder adquirir un óxido de titanio, concretamente el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y así mejorar las propiedades superficiales del titanio es por medio de un tratamiento de oxidación térmica.

Los tratamientos de oxidación térmica tienden a mejorar las características superficiales del titanio y sus aleaciones. La oxidación a temperaturas por encima de los 200°C promueve el desarrollo de películas de óxido cristalinas; el incremento de temperatura induce a la formación de una película gruesa acompañada con una disolución de oxígeno debajo de la película.

Las transformaciones generadas desde bajas a altas temperaturas empiezan a generar una serie de óxidos tales como anatasa y rutilo, cada uno de ellos genera una serie de características sobre la superficie <sup>[8]</sup>.

#### 2.4. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

El comportamiento de las células dependen del medio en que interaccionan, consecuentemente, las interacciones entre células y el material implantado pueden determinar la posible falla del implante médico. Se conoce muy bien que la respuesta de las células es afectada por los parámetros físico-químicos de la superficie del material, tal como la energía superficial, cargas superficiales o composición química <sup>[9]</sup>. Por lo tanto, desarrollando en la superficie del implante una estructura patronada, se logra una mejor interacción con el tejido circundante y una buena adaptación biológica. Actualmente se han investigado una gran cantidad de técnicas y metodologías de modificación superficial, una de estas es la técnica de impresión láser indirecta.

La técnica de Impresión láser indirecta, es un método de réplica por estampado que permite la transferencia de patrones topográficos, a partir de plantillas con una variedad de materiales que tienen fases precursoras líquidas o de plástico. Un requisito previo es que el material a patronar pueda soportar condiciones químicas, térmicas y mecánicas del proceso de réplica (Estampado) <sup>[21]</sup>.

## 2.5. EVALUACIÓN DE LA PROPIEDADES DE BIOACTIVAS DE MATERIALES EN FLUIDOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS (SBF)

Los biomateriales, tanto naturales como sintéticos, poseen características que definen su biocompatibilidad y bioestabilidad, las cuales deben conocerse para predecir su comportamiento durante su aplicación clínica [10]. Es por ello que, para evaluar las propiedades bioactivas se utiliza una estrategia biomimética, que consiste en preparar un fluido fisiológico semejante al plasma sanguíneo del cuerpo humano, el cual consiste en una solución metaestable que contiene calcio e iones de fosfato. A esta solución salina se le denomina Fluido Fisiológico Simulado (SBF), la cual se mantiene en condiciones semejantes a las del cuerpo humano, es decir, a una temperatura de 37°C y un pH que puede variar entre 7.25 y 7.42.

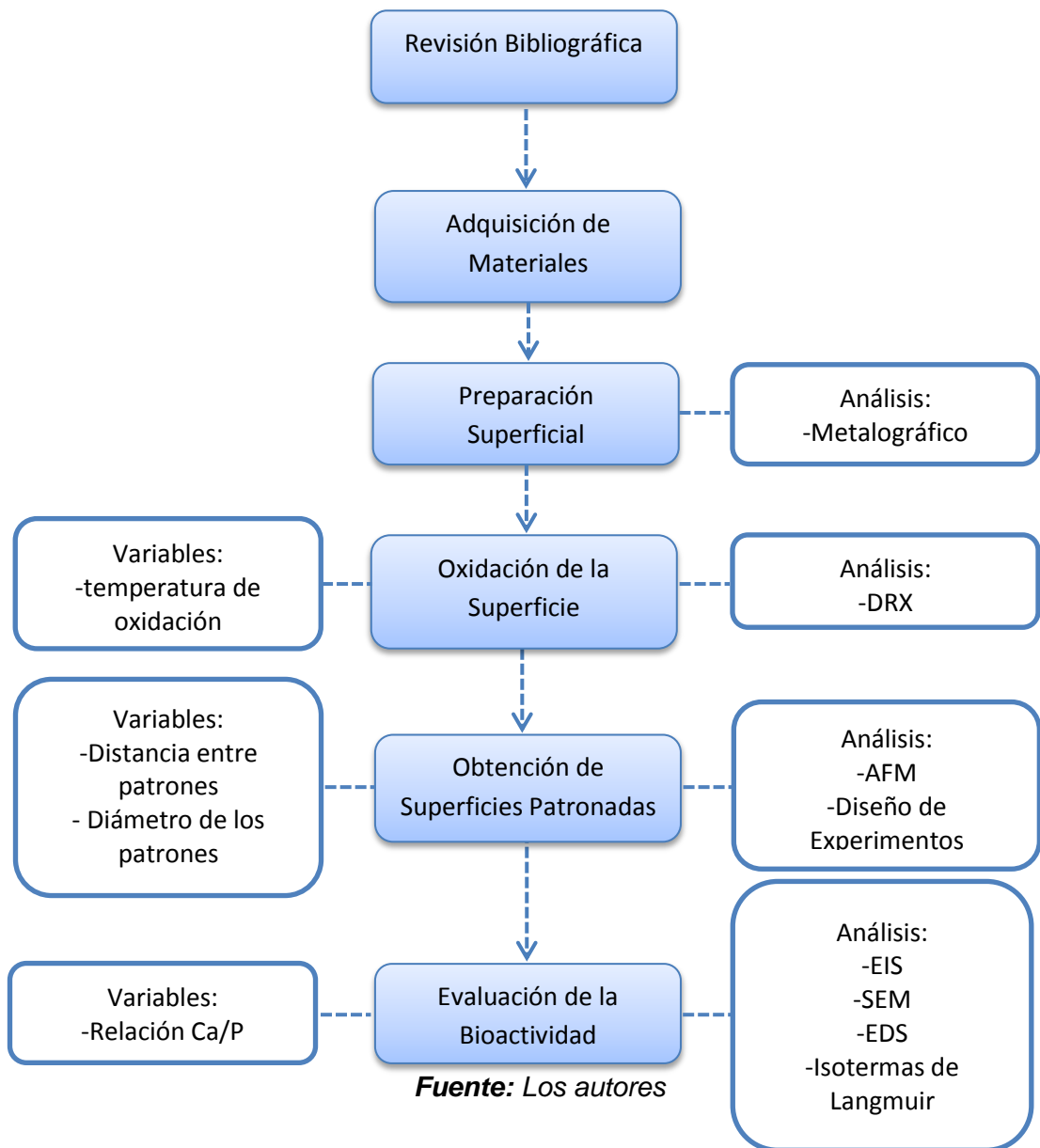
Esta técnica fue desarrollada por Kokubo y colaboradores con el objetivo de estandarizar una solución acelular que tuviera concentración de iones inorgánicos similares a los que se encuentran en los fluidos extracelulares del cuerpo humano y de esta forma producir la formación de apatita en materiales bioactivos colocados in vitro [11].

La apatita constituye una familia de compuestos iónicos descrita por la fórmula química  $M_{10} (RO_4)_6 X_2$  (donde  $M = Ca^{2+}, Pb^{2+}, Na^+$ , etc.;  $X = OH^-, F^-, Cl^-$ , etc.;  $RO_4 = PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}$ , etc.) La X será la que le dé el nombre a la apatita. En los tejidos duros, la apatita presente es una hidroxiapatita; es decir, una apatita donde la X es un  $OH^-$ . Así, la fórmula de hidroxiapatita estequiométrica, de estructura cristalina hexagonal, sería  $Ca_{10} (PO_4)_6(OH)_2$  [12].

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental para desarrollar este proyecto de investigación se muestra en el diagrama de la Figura 2. Posteriormente se presenta una explicación detallada de cada una de las etapas, que se llevaron a cabo.

**Figura 2:** Diagrama de flujo de la metodología experimental



### 3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para el desarrollo de las diferentes pruebas se realizó recopilación de información en libros, revistas, artículos, páginas web, trabajos de grado y normas relacionados con los fenómenos y procesos que se presentaron durante la realización del proyecto de grado.

### 3.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES

Se adquirieron un total de 20 probetas de la aleación Ti6Al4V, las cuales ya se encontraban cortadas y maquinadas (ver Figura 3), suministrada por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. Las dimensiones de la probeta fueron  $14\pm 1$  mm de diámetro por  $3\pm 1$  mm de espesor.

**Figura 3:** *Probeta de trabajo para los diferentes ensayos*



### 3.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS

La preparación superficial de las probetas se desarrolló mediante indicaciones de la norma ASTM E3-11<sup>[14]</sup>, en donde las superficies fueron desbastadas con papel de carburo de silicio (SiC) con granulometría de 120, 180, 240, 320 y 400 usando agua potable como medio de interacción entre la superficie del sustrato y el papel, después fueron desbastadas con papel de carburo de silicio (SiC) con granulometría de 600, 1000, 1200 y

1500 esta vez usando etanol como medio de interacción. Posteriormente, para poder obtener una superficie espejo, se realizó un pulido por paño de 1  $\mu\text{m}$  utilizando pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  en la pulidora mecánica de mesa de marca Metkon, modelo Forcipol 2V.

Después de obtener las probetas con superficie espejo, se realizó un ataque químico con una solución acida, cuya composición fue 5% v/v de  $\text{HNO}_3$ , 10% v/v de HF y agua destilada, durante 15 segundos de acuerdo con la norma ASTM E407-07<sup>[15]</sup>. Posteriormente se realizó un análisis microestructural por medio del Microscopio Óptico (Olympus GF71F) del laboratorio de metalografía de la UIS.

### 3.4. OXIDACIÓN DE LA SUPERFICIE MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO

Antes de realizar la oxidación superficial de las muestras de Ti6Al4V se llevó a cabo una revisión bibliográfica, en la cual se seleccionaron tres temperaturas de oxidación (400 °C, 500 °C y 600 °C) <sup>[16][17]</sup>.

Las probetas fueron expuestas a un tratamiento térmico en un horno mufla durante dos horas y posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente. Luego se realizó una caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), para determinar la formación de óxido de titanio en la superficie.

### 3.5. OBTENCIÓN DE SUPERFICIES PATRONADAS

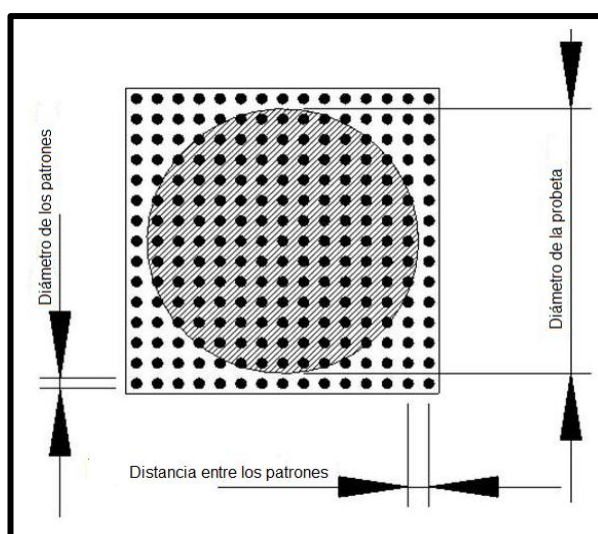
#### 3.5.1. Diseño de los Patrones

El diseño de los patrones se llevó a cabo en el programa Adobe Photoshop 5.0, los cuales se diseñaron tres clases de patrones (ver Tabla 2), teniendo como variables la distancia y el diámetro de ellos (ver Figura 4).

**Tabla 2:** Tamaño de los patrones

Tamaño diseñado en el programa Adobe Photoshop 5.0	Diámetro de los Patrones ( $\mu\text{m}$ )	Distancia entre los patrones ( $\mu\text{m}$ )
15 px	$174 \pm 0.6$	$180 \pm 0.6$
20 px	$110 \pm 0.6$	$240 \pm 0.6$
25 px	$80 \pm 0.6$	$400 \pm 0.6$

**Figura 4:** Esquema del diseño utilizado para realizar el patronamiento superficial

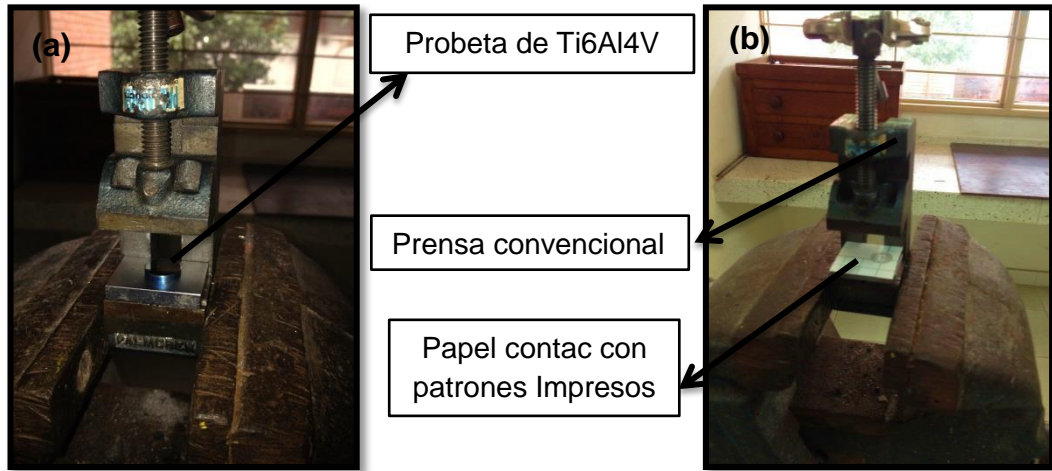


### 3.5.2. Adherencia de la Tinta sobre las Superficies Oxidadas

Los patrones fueron impresos sobre un papel contac, utilizando una impresora Samsung Láser Monocromática ML-2020 con dpi de 1200.

El papel contac fue usado como un papel adhesivo, para luego ser superpuesto cuidadosamente sobre la probeta de trabajo, cubriéndola en su totalidad y a su vez ejerciendo presión con una prensa convencional de marca Palmgren (ver Figura 5 (a) y (b)).

**Figura 5 (a) y (b):** Montaje de adherencia de la tinta sobre las superficies oxidadas.



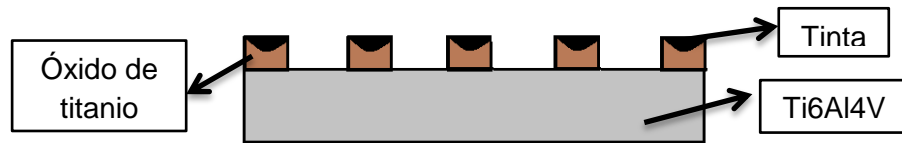
Al obtener la tinta adherida sobre la superficie, cada probeta es expuesta a un calentamiento en un horno mufla a temperatura de 120°C, durante 10 minutos, teniendo como resultado un labrado en la superficie de la aleación Ti6Al4V, lo más cercano posible a los puntos impresos en el papel contac.

### 3.5.3. Formación de los Patrones sobre las Superficies de Ti6Al4V

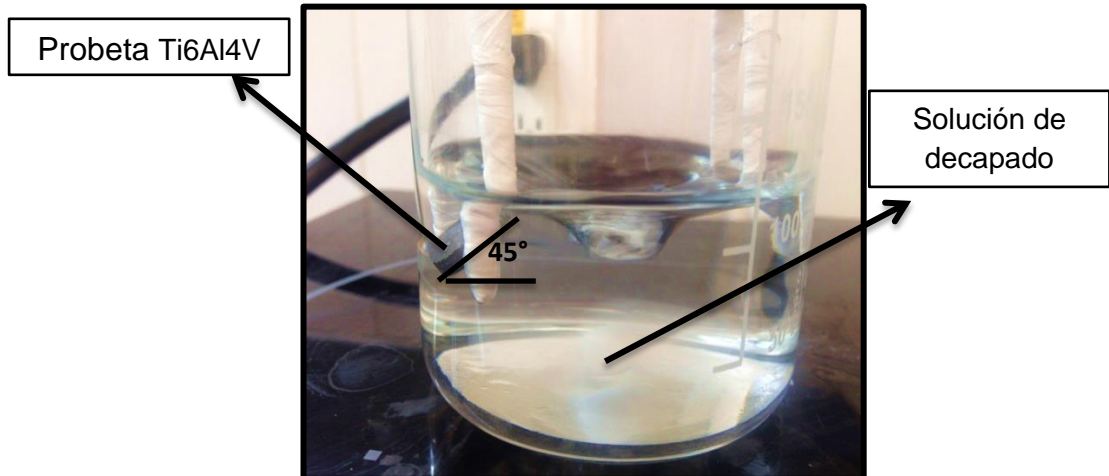
Después de obtener las superficies labradas con la máscara, las probetas fueron sumergidas en una solución de decapado compuesta por 0.3M de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) y 0.2M de HF (ácido fluorhídrico); durante 30 minutos aproximadamente con una agitación de 350±40 rpm, para así poder retirar todo el recubrimiento de óxido de titanio que no se encontraba protegido por la tinta (ver Figura 6).

Al sumergir las probetas en la solución de decapado, se tuvo en cuenta, ubicarlas a un ángulo de 45° con respecto a la turbulencia que forma la solución, inducida por el agitador magnético y las revoluciones aplicadas (ver Figura 7); se busca una mayor efectividad del patronamiento, para que la solución sea más efectiva al disolver el óxido de titanio.

**Figura 6:** Esquema del patronamiento después de inmersión en la solución de decapado



**Figura 7:** Montaje para el decapado de las probetas



Posteriormente, se realizó una limpieza a las probetas por medio de un baño ultrasónico, utilizando como solución, acetona, para poder eliminar la tinta y así observar las secciones de recubrimiento patronadas. Luego la probetas patronas fueron caracterizadas por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

### 3.6. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Basados en la efectividad del patronamiento sobre las superficies con oxidación térmica a temperaturas de 400°C, como se puede observar en los resultados y sus respectivos análisis. Se toma como referencia este resultado para la evaluación de la bioactividad de patronamiento por impresión láser indirecta.

Para desarrollar un diseño estadístico de experimentos se tuvieron en cuenta las variables de influencia (ver Tabla 3): La distancia entre patrones y la concentración del electrolito (SBF).

**Tabla 3:** Variables utilizadas para la realización del proyecto.

Variables	niveles		
	1	2	3
<b>Distancia entre Patrones</b>	180±0.6 µm	240±0.6 µm	400±0.6 µm
<b>Concentración del electrolito</b>	Ca/P=2.5	Ca/P=3.08	Ca/P=3.5

Los resultados dieron una relación de  $3^n$ , donde 3 es el número de niveles y n el número de variables; obteniendo una relación de  $3^2$  de muestras totales para la evaluación de bioactividad, adicionando el blanco (probeta de Ti6Al4V sin modificación sobre la superficie) y blanco oxidado (probeta de Ti6Al4V con oxidación térmica a 400°C), para un total de 15 pruebas.

### 3.7. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD

Para la evaluar la capacidad que tienen los patrones de promover la adsorción de iones de calcio en la superficie, se utilizó como electrolito de trabajo una solución de fluido corporal simulado (SBF), con concentraciones iónicas similares al plasma sanguíneo humano. El SBF propuesto por Kokubo, se preparó disolviendo cantidades apropiadas como se muestra en la Tabla 4 a un temperatura de  $36.5 \pm 1.5$  °C, en agua desionizada, ajustando el PH a 7.4. Se realizaron diferentes soluciones de SBF modificando la concentración de la relación Ca/P estándar <sup>[18]</sup>.

Inicialmente la solución estándar propuesta por Kokubo contiene una relación de Ca/P = 2.5 mMol/L, las otras modificaciones se realizaron según

bibliografía de otras tesis estudiadas como la relación Ca/P = 3.08 mMol/L y la última relación de Ca/P = 3.5 mMol/L hace referencia a la cantidad máxima que podría encontrarse en personas que presentan alto nivel de calcio <sup>[19]</sup>.

**Tabla 4:** Reactivos para la preparación de un litro de SBF (pH = 7.4) <sup>[18][19]</sup>.

Orden	Reactivo	Relación Ca/P		
		2.5	3.08	3.5
1	NaCl	8.035 g	8.035 g	8.035 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g	0.355 g	0.355 g
3	KCl	0.225 g	0.225 g	0.225 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.231 g	0,39 g	0.231 g
5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.311 g	0.311 g	0.311 g
6	1.0MHCl	39 ml	39 ml	39 ml
7	CaCl <sub>2</sub>	0.292 g	0.584 g	0,3884 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g	0.072 g	0.072 g
9	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.118 g	6.118 g	6.118 g
10	1.0MHCl	0- 5 ml	0- 5 ml	0- 5 ml

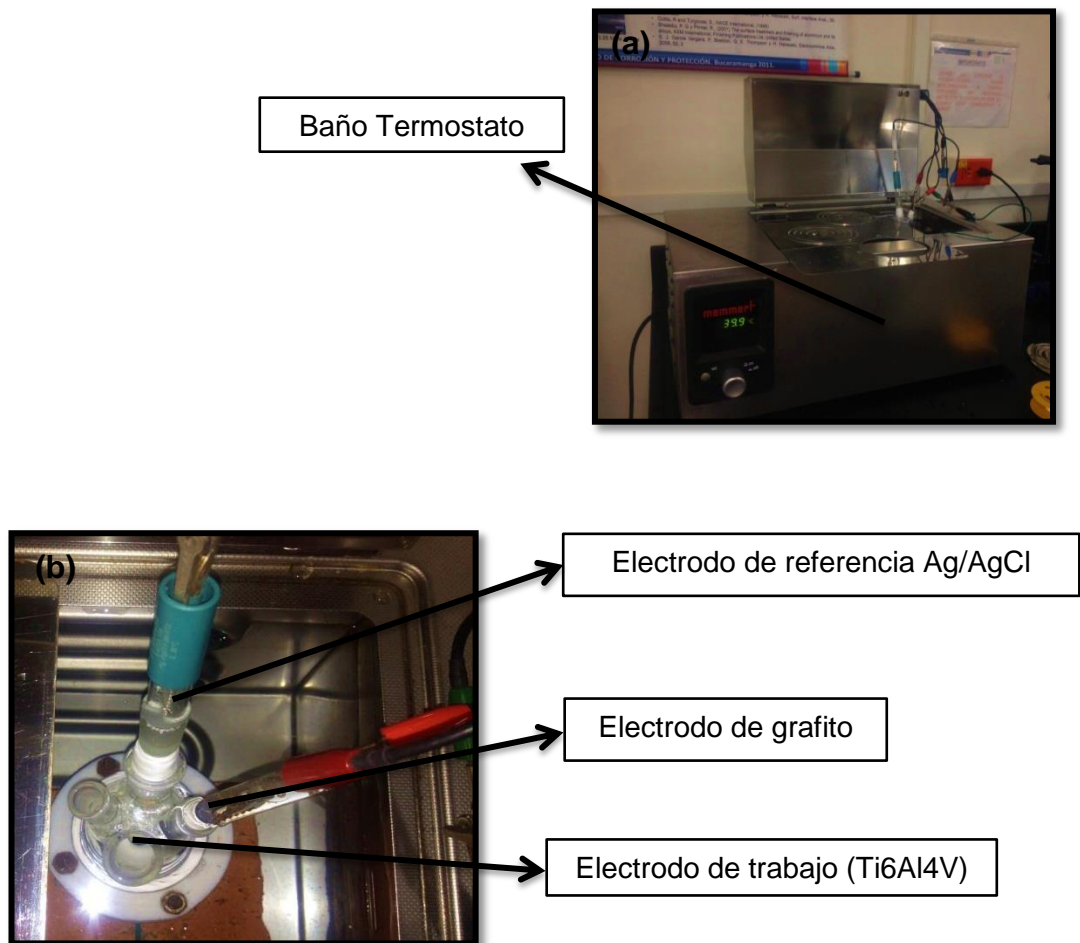
### 3.7.1. Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

Se realizó una evaluación electroquímica mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los ensayos se realizaron a cada una de las probetas patronadas y sin patronar, para evaluar el fenómeno de adsorción que ocurre en la doble capa electroquímica que se forma sobre la superficie de las probetas, al estar sumergida en las diferentes soluciones de SBF.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda plana de tres electrodos con un volumen de 45ml de SBF. En el montaje del sistema se utilizó un electrodo de Ag/AgCl saturado y pre calibrado, como electrodo de referencia; una barra de grafito como contra electrodo y la probeta de

Ti6Al4V (patronada y sin patronar) como electrodo de trabajo. Las variables utilizadas como pH y temperatura fueron controladas certificando que durante el ensayo no variaran. Las mediciones se llevaron a cabo con una temperatura de  $36.5 \pm 1.5$  °C, usando un baño termostato marca Memmert, el montaje final se muestra en la Figura 8 (a) y (b).

**Figura 8:** Montaje para realizar pruebas electroquímicas EIS. (a) Baño termostato  
(b) Celda electroquímica



Las pruebas se ejecutaron en un potenciostato/galvanostato GAMRY 600, trabajando en un intervalo de barrido de frecuencia de 100000 a 0.01 Hz con amplitud sinusoidal de 10 mV, estabilizando el sistema mediante Potencial de circuito abierto, hasta tener una variación no mayor de 5 mV durante 10 minutos.

### 3.7.2. Evaluación de la Adsorción de Calcio sobre la Superficie de la Muestra Patronado por la Isotherma de Langmuir

Para el sistema de adsorción de calcio sobre la superficie del metal patronado por impresión láser indirecta, se hizo una representación de acuerdo a la isoterma de Langmuir. Para utilizar esta representación se hace una corrección del valor obtenido de RTC (R1) por medio del programa Zview, para graficar RTC vs la concentración de calcio en Mol/L. Esta corrección se desarrolló de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(1/RTC)_c = (1/RTC) - (1/RTC)_0^{[13]}$$

La magnitud del inverso de la resistencia a la transferencia de carga  $1/RTC$  puede ser correlacionada con la concentración superficial  $\Gamma$ . De acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{B_{ads} * \Gamma} + \frac{c}{\Gamma_{max}}$$

$B_{ads}$  corresponde al intercepto de la gráfica anterior y  $\Gamma_{max}$  es la pendiente de la misma<sup>[13]</sup>.

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

Con estos valores se puede obtener la energía libre de adsorción, por medio de la ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln (55,5 B_{ads})$$

Donde  $T[k]$  es la temperatura,  $R [J/mol*K]$  es la constante de los gases,  $\Delta G_{ads} [J/mol]$  es la energía libre y la constante  $55.5 [mol/dm^3]$  es la concentración molar del agua, la cual es un aproximación válida para la solución fisiológica<sup>[22]</sup>.

### 3.7.3. Análisis Morfológico

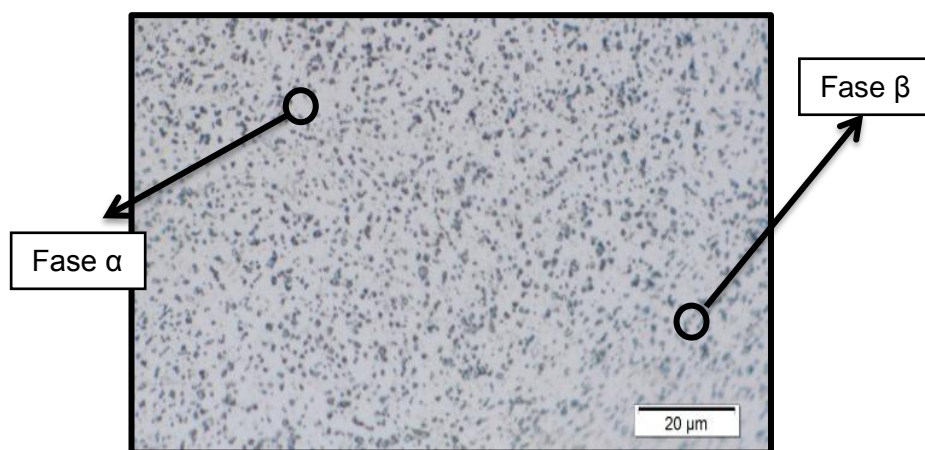
Al finalizar las pruebas electroquímicas, se realizó la caracterización de la morfología formada en la superficie, por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), con el fin de evaluar la distribución y formación de fosfatos de calcio sobre las probetas patronadas.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

En la Figura 9 se puede observar la composición metalográfica presente en el material de estudio, con una estructura bifásica ( $\alpha+\beta$ ); en la que se puede apreciar una fase beta (color oscura), contenida en una matriz de fase alfa (color claro). Esta estructura confirma la caracterización del Ti6Al4V, proporcionándole propiedades mecánicas adecuadas para ser utilizada como biomaterial <sup>[20]</sup>.

**Figura 9:** Micrografía de la aleación Ti6Al4V a 1000X.



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de metalografía,  
Equipo: Microscopio Óptico Olympus.

### 4.2. OXIDACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE LA MUESTRAS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO

Las probetas fueron caracterizadas por análisis de difracción de Rayos X (DRX) e inspección visual, para determinar la formación de óxido de titanio en las superficies.

En los resultados se obtuvo formación de óxido de forma cristalina en las probetas tratadas térmicamente con temperaturas de 500°C y 600°C; y ninguna formación de fase cristalina en las tratadas a 400°C (ver Tabla 5).

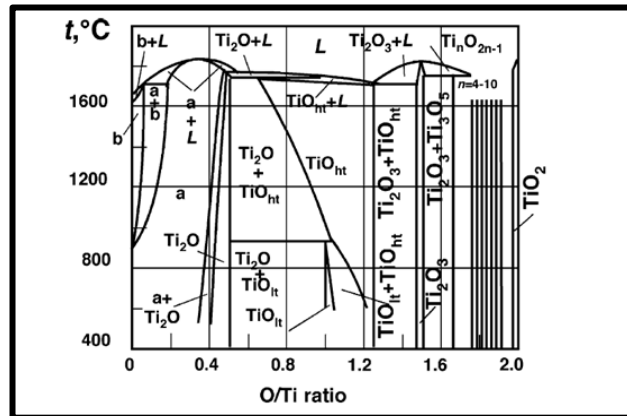
**Tabla 5:** Resultados del análisis de DRX.

Temperatura de Oxidación	Resultados del análisis de DRX
400°C	No presentó formación de fase cristalina de óxido de titanio
500°C	1 Fase Cristalina TiO <sub>2</sub> (Rutilo)
600°C	2 Fases Cristalinas TiO <sub>2</sub> (Rutilo y anatasa)

**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de DRX, Equipo: Difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE. (ANEXO B).

Sin embargo estos resultados no descartan alguna formación de óxido de titanio sobre las superficies tratadas térmicamente a 400°C, debido a que si se analiza el diagrama de fase de Ti-O (ver Figura 10), se puede observar que la formación de óxido de titanio empieza a partir de los 400°C, además al realizar una inspección visual se puede observar un color dorado homogéneo sobre la superficie (ver Figura 11), confirmando una posible formación de óxido titanio homogénea sobre la muestra de Ti6Al4V, sin embargo este se encuentra presente en fases amorfas <sup>[26]</sup>.

**Figura 10:** Diagrama de Fase Ti-O [7].



**Figura 11:** Superficie de la muestra de Ti6Al4V con tratamiento térmico a 400°C.



#### 4.3. SUPERFICIES PATRONADAS MEDIANTE IMPRESIÓN LASER INDIRECTA

En la Figura 12 se puede observar la efectividad del patronamiento, dejando una superficie con una rugosidad inducida, en la que se puede observar puntos focales (patrones) compuestos de óxido de titanio, en una matriz de Ti6Al4V.

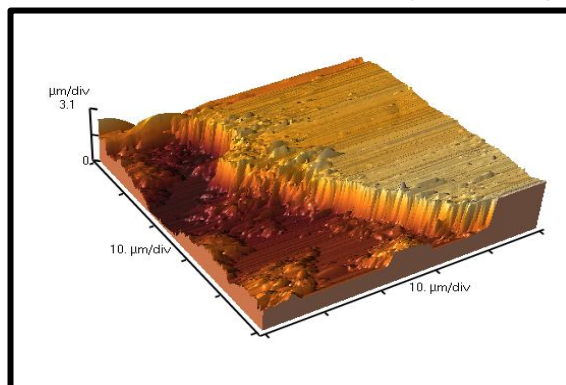
**Figura 12:** Superficie de Ti6AL4V oxidada térmicamente a 400°C y patronada por impresión láser indirecta.



#### 4.3.1. Análisis por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El análisis de microscopia de fuerza atómica (AFM), fue realizado para medir la altura promedio de los patrones, el cual se obtuvo un resultado de  $3.8 \pm \mu\text{m}$  (ver Anexo C).

**Figura 13:** Resultado del analisis de AFM (borde del patrón en 3D).



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de AFM, (ANEXO C)

En la Figura 13 se puede observar un cambio de color, corroborando la diferencia en la composición de la superficie, altura del patrón y Ti6Al4V expuesto.

#### 4.4. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LAS SUPERFICIES

##### 4.4.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Diagrama de Bode y Nyquist)

Con esta técnica electroquímica, se identificó y caracterizó el proceso de la bioactividad, analizando los fenómenos que ocurrieron en la doble capa electroquímica de las muestras sumergidas en solución de SBF hasta un tiempo comprobable de estabilización.

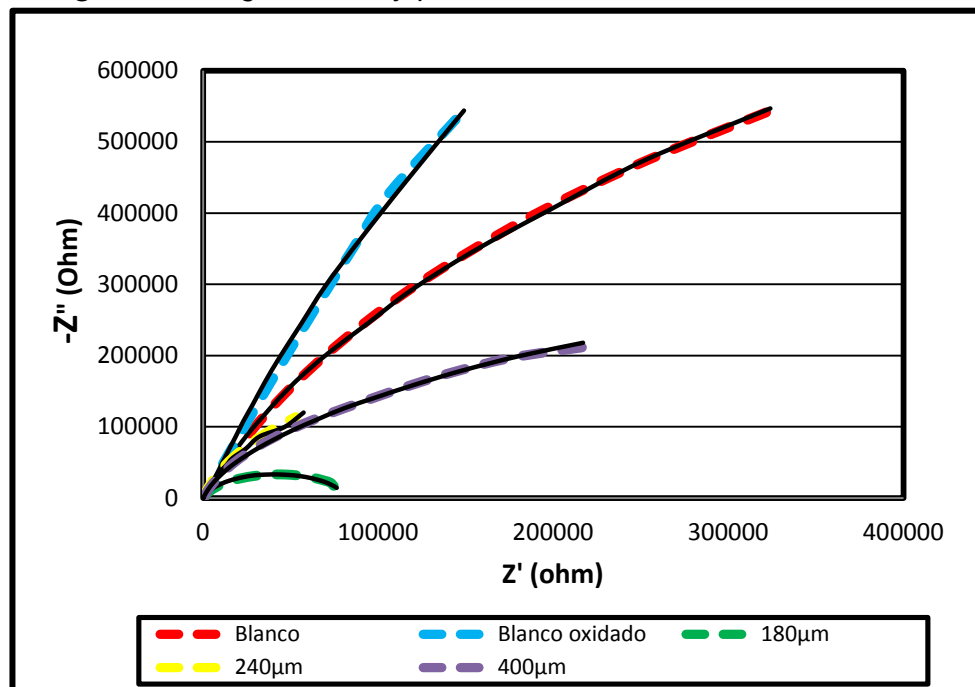
A continuación se realiza un análisis de las gráficas obtenidas al realizar las pruebas EIS, con sus respectivas aproximaciones por medio del programa Zview (curvas de color negro).

##### 4.4.1.1. *Relación de Ca/P = 2.5 mMol/L*

En el diagrama de Nyquist (ver Figura 14) se puede observar que todos los patrones aumentaron la interacción con el electrolito; esto se ve reflejado en que las curvas de los patrones que están por debajo del blanco (curva roja).

La muestra caracterizada como 180  $\mu\text{m}$ , presentó una mayor interacción con el electrolito, este comportamiento es relacionado con el tamaño de los patrones, conteniendo estas muestras un diámetro mayor de los patrones, con respecto a las demás; es decir presentan mayor área de superficies oxidadas interactuando con el electrolito; sin embargo el blanco oxidado disminuyó la interacción superficie-electrolito, teniendo una mayor superficie oxidada; esto ocurre por una reducción de corriente que afecta la transferencia de iones del electrolito a la superficie.

**Figura 14:** Diagrama de Nyquist con una relación Ca/P = 2.5 mMol/L



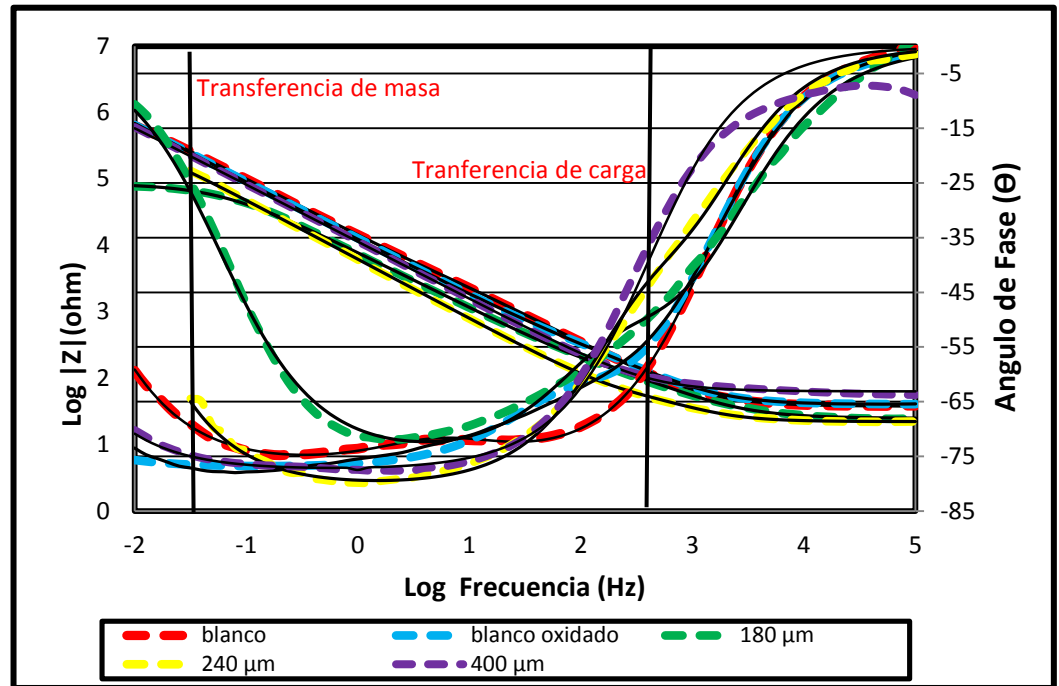
**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio GIC. Equipo: Potenciostato GAMRY referencia 600.

En el diagrama de bode (ver Figura 15) se puede observar que en la curva 180 µm (curva verde) referente al módulo de la impedancia, presenta dos regiones evidenciadas por cambios de pendiente, la primera región con una pendiente = 0 a bajas frecuencias, relacionada a procesos resistivos y la segunda región con una pendiente = -1 relacionada a procesos capacitivos, mientras que las demás muestras solo presentaron procesos capacitivos.

En las muestras patronadas y en el blanco oxidado, el punto de transferencia de iones se desplaza a una zona de menor frecuencia, comparado con el comportamiento de la curva del blanco (curva roja); es decir que en estas muestras se evidencia un aumento de la capacitancia, existiendo una mayor bioactividad sobre las superficies.

En la probeta de 180 µm se presentó, además de transferencia de carga, transferencia de masa, aumentando la bioactividad en esta superficie patronada con respecto a las demás superficies cuando está en contacto con SBF a una relación de Ca/P = 2.5.

**Figura 15:** Diagrama de Bode con una relación Ca/P = 2.5 mMol/L

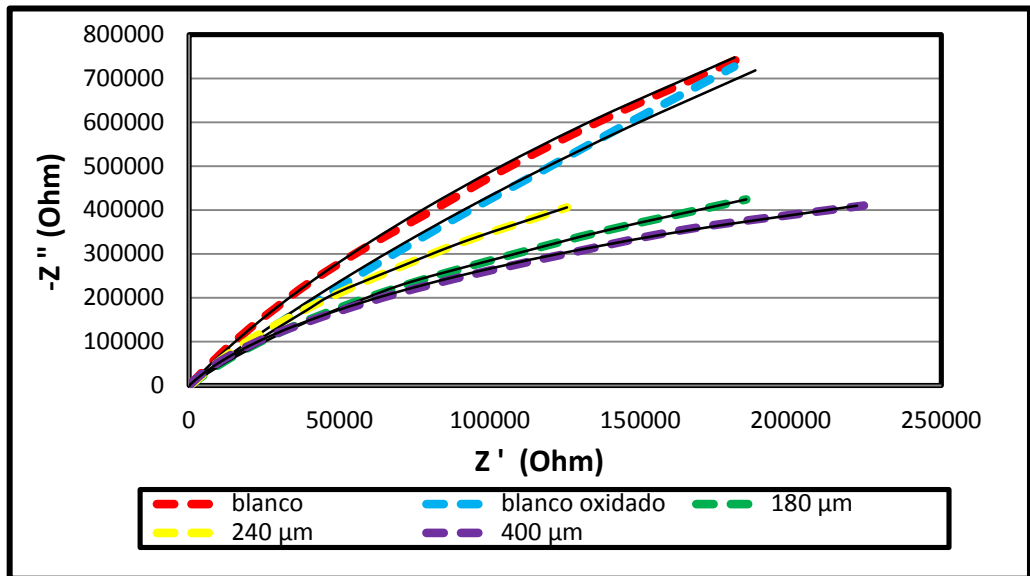


**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio GIC. Equipo: Potenciostato GAMRY referencia 600.

#### 4.4.1.2. Relación de Ca/P = 3.08 mMol/L

En el diagrama representado en la Figura 16 se observa un aumento de la resistencia a la polarización en todas las muestras patronadas, comparando con el blanco (curva roja); en donde las curvas de 180 μm y 400 μm, presentaron comportamiento similar al tener el valor de resistencia a la polarización más alta. Se evidencia un aumento a la resistencia a la corrosión de los patrones, cuando están expuestos a una solución SBF con una mayor concentración de calcio.

**Figura 16:** Diagrama de Nyquist con una relación Ca/P = 3.08 mMol/L

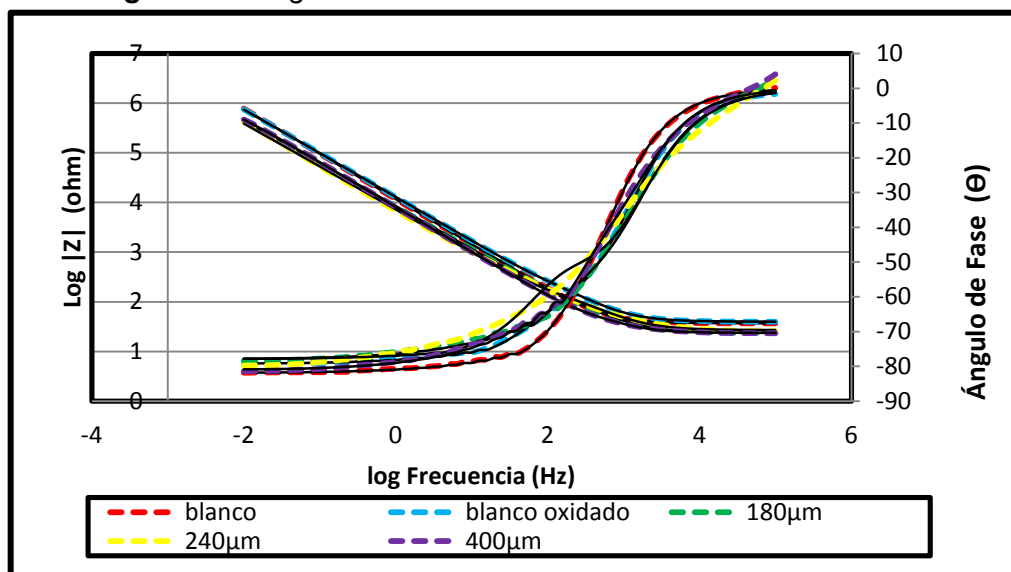


**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio GIC. Equipo: Potenciostato GAMRY referencia 600.

En las curvas comparativas del módulo de la impedancia y la frecuencia (ver Figura 17), se observa un solo cambio de pendiente, asociado a procesos capacitivos.

La modificación de la superficie por medio de patronamiento, aumento la bioactividad sobre la superficie del metal cuando está en contacto con una solución SBF, esto se evidencia al desplazarse las curvas (módulo de impedancia Vs frecuencia) de las superficies patonadas, a zonas de bajas frecuencias y presentar transferencia de carga.

**Figura 17:** Diagrama de Bode con una relación Ca/P = 3.08 mMol/L



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio GIC. Equipo: Potenciostato GAMRY referencia 600.

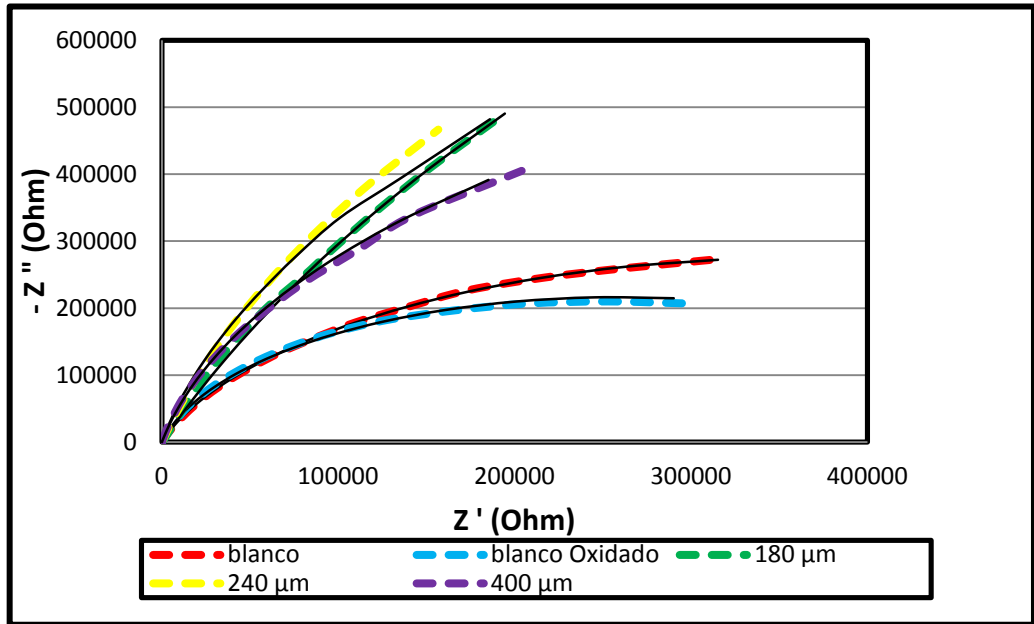
#### 4.4.1.3. Relación de Ca/P = 3.5 mMol/L

Al existir una mayor concentración de iones, existe una posible precipitación de iones en las superficies que dificulta el paso de corriente, dificultando la interacción entre la superficie patronada y el electrolito como se puede observar en el diagrama de Nyquist (ver Figura 18).

En el diagrama de Bode (ver Figura 19) se evidencia una transferencia de iones, pero esta no es mayor a la que se transfiere entre el blanco y el SBF.

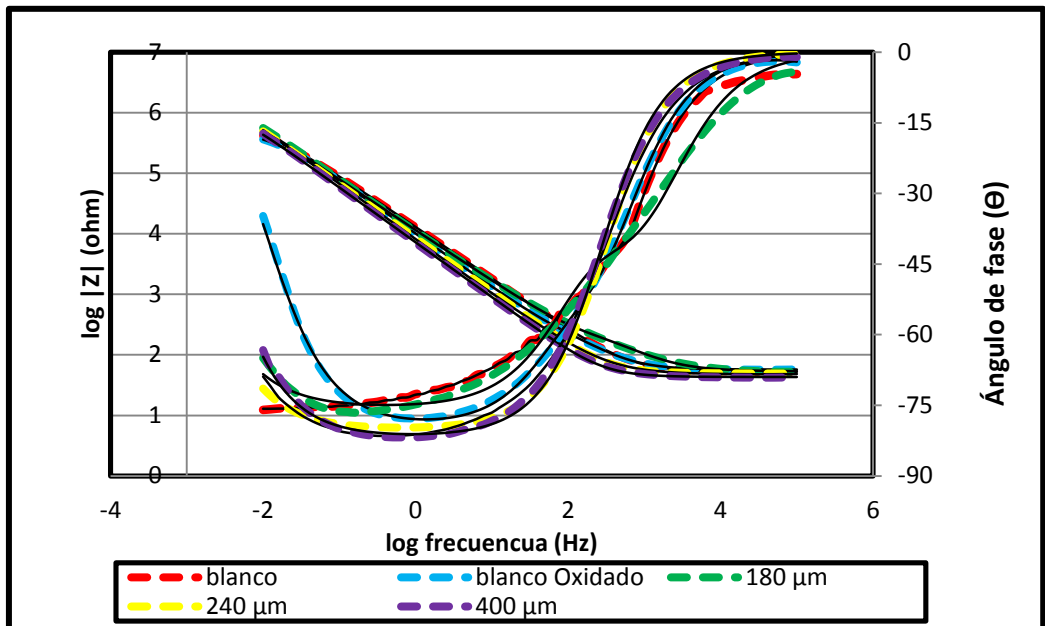
Todas las superficies presentaron bioactividad en transferencia de carga, en las diferentes concentraciones, sin embargo, en general el patronamiento es más efectivo en donde se presentaron más bajas concentraciones de calcio. En algunas superficies el aumento de concentración disminuye la interacción debido a que la cantidad de iones dificultó el paso de corriente evitando una mayor interacción entre metal-SBF.

**Figura 18:** Diagrama de Nyquist con una relación Ca/P = 3.5 mMol/L



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio GIC. Equipo: Potenciostato GAMRY referencia 600.

**Figura 19:** Diagrama de Bode con una relación Ca/P = 3.5 mMol/L



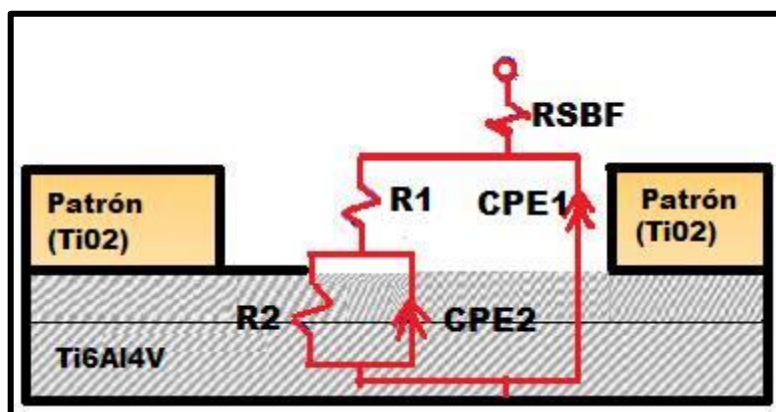
**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio GIC. Equipo: Potenciostato GAMRY referencia 600.

#### 4.4.2. Modelo de Circuito Equivalente Asociado al Proceso de Adsorción de Calcio sobre las Superficies de las Muestras Patronadas

Con base en el análisis de los datos de impedancia, y teniendo en cuenta la información teórica; donde se encontró que el modelo que más se ajusta a las muestras es el  $r2$  [23]; basados en la heterogeneidad de las superficie de las subcapas formadas, en donde los ángulos obtenidos en el diagrama de bode a media frecuencia da valores por debajo de los 90 grados ( $80 \pm 5$  grados) lo que significa que el sistema no se comporta como una combinación de elementos eléctricos puros, y por lo tanto se utilizan dos subcircuitos con elementos de fase constante para simular la heterogeneidad. Los circuitos en RC en paralelos se utilizan para capas que están compuestas de distintas naturalezas superpuestas (posible subcapa porosa y una compacta), las cuales se obtienen al realizarle patronamiento a la superficie del metal.

El circuito de la Figura 20 cuenta con los siguientes elementos: la resistencia del electrolito (RSBF) que para este estudio fue solución de Fluido Corporal Simulado, en serie un elemento de fase constante (CPE1), que a su vez se encuentra en paralelo con la resistencia de adsorción (R1), relacionada con la resistencia a la transferencia de carga del patrón realizado por impresión láser indirecta. En serie se encuentra con un segundo elemento de fase constante (CPE2), que a su vez se encuentra en paralelo con una resistencia a la polarización (R2), lo cual representa un proceso más lento asociado a la formación espontanea de los óxidos. En general las constantes de fase usadas, se permiten representar la relajación en la distribución de los tiempos de los procesos electroquímicos, como resultado de las heterogeneidades presentes a nivel microscópico en las interfaces de estudio.

**Figura 20:** Modelo del circuito equivalente para el sistema de adsorción de Ca, utilizando en el programa Zview.



Con base a este circuito, se realizan los análisis de acuerdo al comportamiento del patronamiento inducido en la superficie del metal, ajustándose de forma correcta a los resultados de las pruebas electroquímicas.

Los resultados obtenidos en el programa se filtraron con la proximidad del chi-squared igual a 1E-03. (Ver Anexo D).

Los valores de  $\Delta G$  negativos (ver Tabla 6), indica que se dio una adsorción iónica espontánea sobre la superficie del metal patronado. La probeta identificada como Ti6Al4V patronada con distancia entre patrones de 180  $\mu\text{m}$  presento el valor más negativo, indicando que la adsorción fue más espontanea<sup>[13]</sup>.

Las probetas identificadas como Ti6Al4V patronada con distancia entre patrones de 180  $\mu\text{m}$  presentaron una mayor adsorción iónica espontánea sobre la superficie del metal. La probeta identificada como Ti6Al4V patronada con distancia entre patrones de 240  $\mu\text{m}$  y 400  $\mu\text{m}$  presentaron adsorción espontanea parecida al blanco (Ti6Al4V).

La mayor cantidad de Calcio fue adsorbida sobre la superficie del metal patronada a una distancia de 180  $\mu\text{m}$ , seguido de la probeta con oxidación térmica sobre su superficie; es decir que la presencia de óxido

ayuda a la formación de compuestos de calcio sobre la superficie del metal en estudio, sin embargo, se debe tener en cuenta que esta presencia no sea tan grande, porque la adsorción podría no presentarse de manera espontánea.

**Tabla 6:** Datos termodinámicos del proceso de adsorción. (Ver anexo E)

Probetas	Concentración [mMol/L]	R1[Ohm]	$\Gamma_{max}$	Bads [L/mol]	$\Delta G$ [KJ/mol]
Blanco (Ti6Al4V)	2,5	19826	0,0000005	423,89	-25,94
	3,08	525,1			
	3,5	5,57E+05			
Ti6AL4V con oxidación térmica a 400°C por 2 horas	2,5	1218	0,00120899	160,52	-23,44
	3,08	877			
	3,5	629,3			
Ti6Al4V patronada con distancia entre patrones de 180 $\mu\text{m}$	2,5	271,1	0,00245616	1092,99	-28,39
	3,08	261,1			
	3,5	313,5			
Ti6Al4V patronada con distancia entre patrones de 240 $\mu\text{m}$	2,5	81,57	0,0000001	356,86	-25,50
	3,08	253,5			
	3,5	3,19E+06			
Ti6Al4V patronada con distancia entre patrones de 400 $\mu\text{m}$	2,5	4,02E+05	0,00000025	429,15	-25,98
	3,08	89,56			
	3,5	1,46E+06			

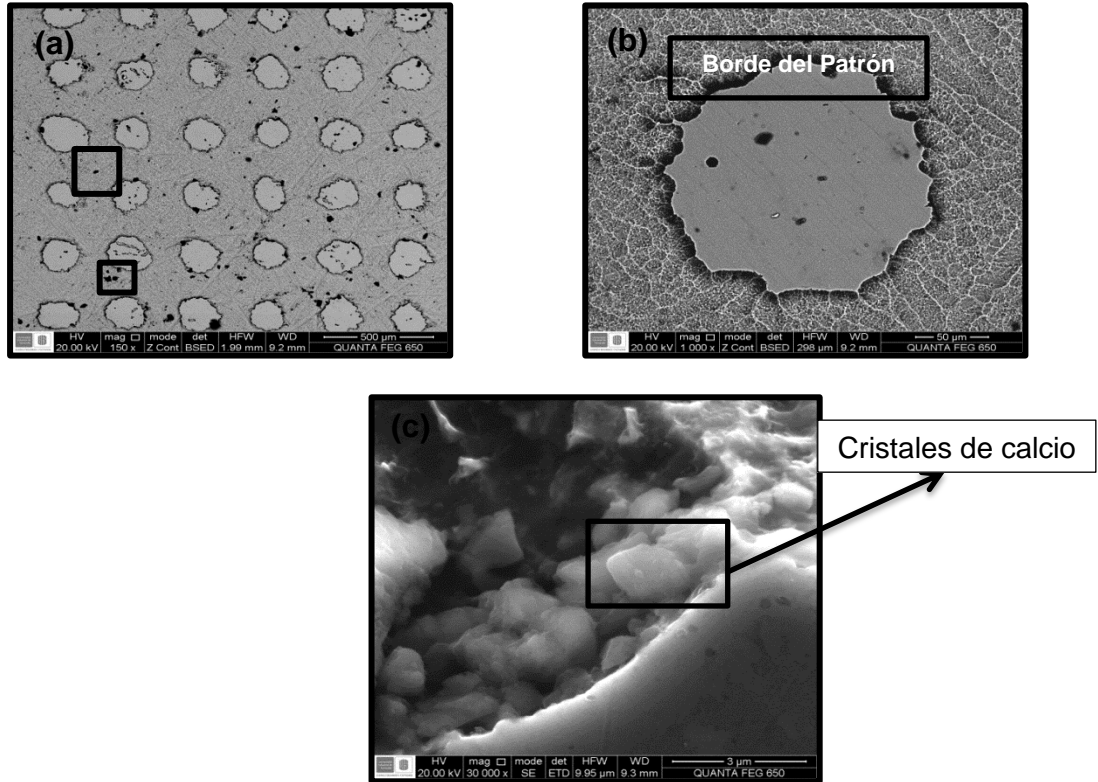
#### 4.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PATRONADAS Y SUMERGIDAS EN SBF COMO MEDIO ELECTROLÍTICO

##### 4.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas y de adsorción de calcio por la isoterma de Langmuir; en donde se encontró que la muestra caracterizada como 180  $\mu\text{m}$ , presenta una mejor adsorción de calcio cuando interactúa con las 3 relaciones de

Ca/P estudiadas, por ende, estas muestras fueron llevadas a SEM, para evaluar la morfología formada en la superficie.

**Figura 21:** Micrografías de SEM, muestra de 180  $\mu\text{m}$  en una relación Ca/P=2.5 mMol/L. (a) General a 150X (b) Patrón a 1000X y (c) Borde del patrón a 30000X



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de SEM, Equipo Microscopio Electrónico de Barrido marca QUANTA modelo FEG 650.

En los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización por SEM, se puede observar en la Figura 21(a) la superficie de la aleación de Ti6Al4V que se encuentra patronada, con formación de patrones redondeados y con poca deformidad en la forma circular de los patrones; esta afirmación es corroborada con la Figura 21(b). En los bordes de los patrones se pueden notar un cambio de color con una tonalidad de negro (ver Figura 21(b)) este cambio de color representa un cambio de morfología en la superficie.

En la Figura 21(a) también se observa puntos de color negro, es decir, que en estos puntos existe una morfología diferente, aunque generalmente esta morfología se encuentra inducida alrededor de los patrones. Analizando a mayor aumento (ver Figura 21(c)), se concluye que lo formado alrededor del borde de los patrones, en su mayoría, es calcio cristalizado, sin embargo para confirmar la hipótesis se realizan pruebas EDS, para poder identificar los cristales formados en el borde de la superficie.

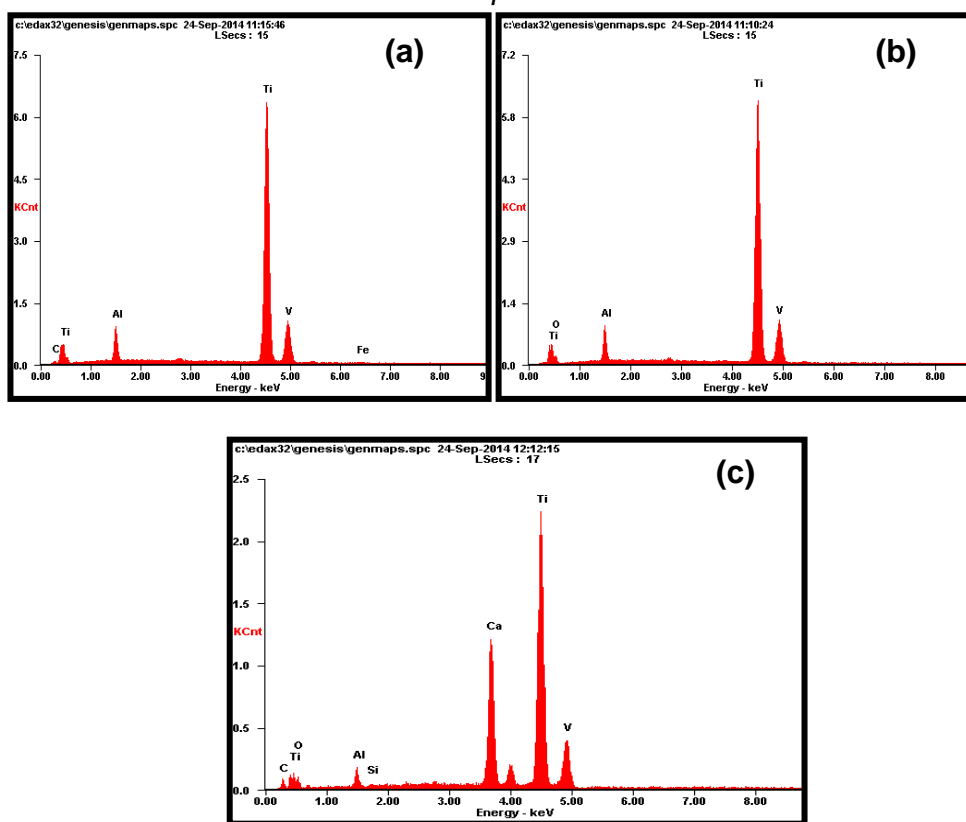
El análisis expuesto en el párrafo anterior, fue similar para las superficies patronadas de 180  $\mu\text{m}$ , cuando están interactuando con las demás relaciones ( $\text{Ca/P} = 3.08 \text{ mMol/L}$  y  $\text{Ca/P} = 3.5 \text{ mMol/L}$ ). Ver Anexo F

#### 4.5.2. Espectrometría de Energía Dispersa (EDS)

Las pruebas de caracterización EDS se realizaron para complementar el análisis de la efectividad de la modificación superficial de aleación de Ti6Al4V, esperando confirmar que el patronamiento induce la adsorción de calcio, alrededor de los patrones.

Las pruebas se realizaron a las probetas con distancia entre los patrones de 180  $\mu\text{m}$ , expuestas a las 3 relaciones,  $\text{Ca/P} = 2.5 \text{ mMol/L}$ ,  $\text{Ca/P} = 3.08 \text{ mMol/L}$  y  $\text{Ca/P} = 3.5 \text{ mMol/L}$

**Figura 22:** Espectrometría de Energía Dispersa EDS, muestra de 180  $\mu\text{m}$  en una relación  $\text{Ca/P}=2.5 \text{ mMol/L}$ . (a) Exterior del patrón, (b) Interior del patrón y (c) Borde del patrón.



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de SEM, Equipo Microscopio Electrónico de Barrido marca QUANTA modelo FEG 650.

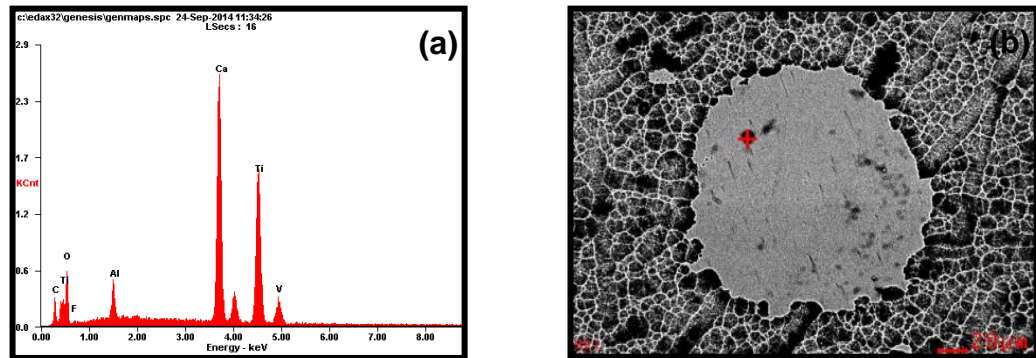
La Figura 22(b), representa la superficie del patrón donde se observa la presencia de espectros de Ti, O, Al y V; el espectro de óxígeno confirma la composición de óxido de titanio en los patrones. La Figura 22(a), representa el exterior de los patrones en la que se observan espectros de Ti, Al, V, Fe, C, confirmando la composición de la aleación de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ ; la no presencia de espectro de oxígeno, garantiza que la superficie está libre de óxido de titanio, verificando la efectividad del decapado, en la que se busca eliminar el óxido de titanio expuesto (sin tinta).

La Figura 22(c), representa el borde del patrón, en la que se observa espectros de calcio. La presencia de calcio en el borde del patrón, asegura la efectividad de modificar la superficie de la aleación por patronamiento,

debido a que se puede observar que la adsorción de calcio se realizó en el borde de los patrones.

Estos resultados respaldan la hipótesis planteada en el análisis SEM de la Figura 21(c), en donde se identifica la presencia de cristales de calcio en el borde de los patrones.

**Figura 23.** Muestra de 180  $\mu\text{m}$  en una relación  $\text{Ca/P}=2.5 \text{ mMol/L}$ . (a) Micrografía SEM a 1000X y (b) Espectrometría de Energía Dispersa.



**Fuente:** Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de SEM, Equipo Microscopio Electrónico de Barrido marca QUANTA modelo FEG 650.

La figura 23 (a) y (b), representa la identificación de los puntos con cambios de color sobre la superficie de los patrones; los cuales fueron caracterizados con presencia de calcio. De lo anterior se afirma que la adsorción de calcio es inducida de manera general por la presencia de óxido de titanio.

En las micrografías mostradas en los resultados SEM, se observan puntos oscuros en la superficie de los patrones, identificando cambios de morfología. Estos puntos se analizaron por caracterización EDS.

El análisis de los resultados de EDS, fue similar para las probetas expuestas a las relación de  $\text{Ca/P}=3.08 \text{ mMol/L}$  y  $\text{Ca/P}=3,5 \text{ mMol/L}$  (ver Anexo G).

Los resultados obtenidos por EDS, muestran espectros de Ca, P y C; identificando según referencias bibliográficas la formación de apatita, en

donde según evaluaciones histológicas in vivo, existe apatita que se forma sobre la superficie de los materiales en una etapa temprana durante el periodo de inmersión. Esta apatita consiste en cristales nanométricos de una apatita que contiene iones de carbono, una estructura defectuosa y baja cristalinidad. Esta apatita o fosfato de calcio podría estar presente como, fosfato de calcio amorfo (ACP) [24].

#### 4.5.3. Mecanismo Morfológico de la Superficie

La superficie estudiada de la muestra de Ti6Al4V, sin ser sometido a modificaciones superficiales, es porosa, brindando al material una buena resistencia mecánica; esta propiedad es importante al ser utilizado como implante, gracias a que la porosidad en el material ayuda a distribuir esfuerzos cuando es sometido a diferentes tensiones; especialmente si es utilizado en el sistema óseo. Las características de porosidad sobre la superficie, brindan a la aleación una mejor osteointegración con el hueso, ya que la morfología del hueso es porosa, y al entrar en contactos estas superficies, ayudara a facilitar la bioactividad del material.

El procedimiento de patronamiento, induce sobre la superficie de la aleación de Ti6Al4V, islas circulares de películas de Oxido de titanio en una matriz de Ti6Al4V; en donde la superficie de la muestra es sometido a tratamientos térmicos y es expuesta a ácidos durante el decapado. El tratamiento térmico y el decapado, no afectan significativamente la naturaleza porosa del material; sin embargo, el efecto de la porosidad de la superficie, afecta la homogeneidad circular de las islas o patrones, como se puede observar en la Figura 21(a) tomada por SEM a 150X.

En los resultados obtenidos por EDS, los bordes de los patrones presentan una mayor concentración de calcio, y de otros elementos que son adsorbidos al estar en contacto con la solución simulada de fluidos fisiológicos; en donde, las pequeñas irregularidades que presentan los bordes de los patrones, mejora la adsorción de elementos durante la caracterización por EIS, garantizando la finalidad y efectividad del patronamiento.

## 5. CONCLUSIONES

- El método de patronamiento por impresión láser indirecta es una técnica sencilla y económica que permitió modificar la superficie de la aleación de Ti6Al4V, mejorando su bioactividad. Los resultados de las pruebas de caracterización SEM/EDS presentan la mayor adsorción de cristales de calcio alrededor de los bordes de los patrones; afirmando la efectividad de inducir mediante la modificación superficial por patronamiento con impresión láser indirecta, formación de compuestos de calcio. Mejorando la biocompatibilidad inicial del sustrato Ti6Al4V, generando una alternativa de biomaterial en el sistema óseo.
- El procedimiento de tratamiento térmico, para la obtención de capas de óxido de titanio sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V, fue efectivo. El óxido de titanio formado a una temperatura de 400°C fue el más efectivo para la modificación de la superficie por patronamiento de impresión láser indirecta. La formación homogénea del óxido de titanio sobre la superficie, ayudo a obtener patrones con altura y formación constante.
- En los resultados de las pruebas EIS, se comprobó que la modificación superficial producida por el patronamiento con impresión láser indirecta, genero sitios activos sobre la superficie de alta energía que promovieron la nucleación y fijación de cristales de calcio, para la posible formación de compuestos de calcio.
- Los resultados termodinámicos proporcionados por el análisis de los datos obtenidos en la pruebas de impedancias electroquímicas, realizadas a las diferentes texturas de modificación superficial de la Aleación Ti6Al4V, mostraron que el patronamiento con mejor bioactividad es el identificado con distancia entre patrones de 180µm, en donde la adsorción de calcio fue mayor durante la exposición a las

diferentes concentraciones de SBF, presentando un proceso más espontáneo.

- Las tres texturas de modificación de superficies evaluadas obtuvieron un aumento de su bioactividad al ser expuestas a diferentes concentraciones de SBF, sin embargo, a altas concentraciones de iones, la adsorción de calcio está limitada por el tamaño de los patrones, es decir, falta de superficie con óxido de titanio. La presencia de óxido de titanio genera sitios bioactivos y facilita la formación inducida de adsorción de calcio.

## 6. RECOMENDACIONES

- El proceso implementado de patronamiento de impresión láser indirecta, es una técnica empírica, por ende se recomienda, la mecanización de procesos por medio de equipos que faciliten la adhesión de la tinta sobre la superficie.
- Durante la realización de pruebas electroquímicas, se podría obtener resultados específicos que garanticen la formación de fosfatos de calcio, si las probetas tienen un mayor tiempo de exposición con las diferentes concentraciones de SBF.
- Una posible variación en la forma y tamaño de los patrones, podría generar superficies con mejor bioactividad durante la modificación de la aleación de Ti6Al4V.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIZARBE, María Antonia. *Sustitutivos de tejidos: De los biomateriales a la ingeniería tisular*. En: Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 2007. Vol. 101, N° 1, pp. 227-249.
- [2] RODIL, Sandra E. *Modificación superficial de biomateriales metálicos*. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Diciembre 21 del 2009. Vol. 29, N° 2, pp. 67-83.
- [3] GIL, F.J.; GINEBRA, M.P. y PLANELL, J.A. *Metales y aleaciones para la substitución de tejido duros*. En: C.R.E.B. Centre de Recerca d'Enginyeria Biomedica. 1999. Vol. II, N° 13, pp. 73-78.
- [4] CAMACHO GRISALES, Viviana Marcela. *Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la formación de películas anódicas en la aleación Ti6Al4V*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico- Química. 2011.
- [5] RODRÍGUEZ RIUS, Daniel. *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*. Memoria de Tesis para optar al grado de Doctor Ingeniero. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. 1999. Disponible en la Web: << <http://www.tdx.cat/handle/10803/6032> >>
- [6] PÉREZ DEL PINO, Ángel. *Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser*. Memoria presentada para optar al grado de Doctor. Barcelona: Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada i Òptica. 2003. Disponible en la Web: << <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/41784> >>

[7] WAHLBECK, Phillip G. y GILLES, Paul W. *Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen*. En: Journal of the American Ceramic Society. April 1966. Vol. 49, Issue 4, pages 180-183.

[8] CELY BAUTISTA, María de las Mercedes. *Efecto de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)*. Tesis para optar el título de Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. 2013.

[9] XUANYONG, Liu; PAUL K., Chu y CHUANXIAN, Ding. *Surface nano-functionalization of biomaterials*. En: Materials Science and Engineering. November 2010. Vol. 70, Issues 3-6, pages 275-302.

[10] GUERRA LÓPEZ, Elizabeth Danae. *Síntesis y evaluación de propiedades bioactivas de compósitos de hidroxiapatita-wollastonita-quitosa*.

Disponible en la Web:  
<<[http://www.bibliotecadigital.uson.mx/bdg\\_tesisIndice.aspx?tesis=18333](http://www.bibliotecadigital.uson.mx/bdg_tesisIndice.aspx?tesis=18333)>>

[11] T., Kokubo, *et al.* *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W<sup>3</sup>*. En: Journal of Biomedical Materials Research. June 1990. Vol. 24, Issue 6, pages 721-734.

[12] MELERO, H.; FERNÁNDEZ, J. y GUILMANY, J.M. *Recubrimientos bioactivos. Hidroxiapatita y titanía*. En: Biomecánica. 2011. Vol. 19, pp. 35-48.

[13] FORERO, Susana Andrea y SÁNCHEZ, Lizeth Johana. *Evaluación de la formación de apatita sobre una superficie biocerámica patronada obtenida por electrodeposición catódica y litografía láser*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2013.

[14] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard guide for preparation of metallographic specimens*. ASTM E3-11. United States. ASTM, 2011.

[15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard practice for microetching metals and alloys*. ASTM E407-07. United States. ASTM, 2007.

[16] VERA, M.L., *et al.* *Obtención de recubrimientos cristalinos de TiO<sub>2</sub> mediante combinación de oxidación anódica de Ti6Al4V y tratamientos térmicos*. En: Congreso IBEROMET XI, X CONAMET/SAM (2 al 5 de noviembre de 2010: Viña del Mar, Chile). Instituto de Investigaciones Científicas y técnicas para la Defensa, Argentina.

[17] VERA, M.L. y NUÑEZ, J. *Oxidación térmica de la aleación Ti6Al4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico. Primeros avances*. En: 2<sup>do</sup> Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de materiales (16 – 17 de octubre del 2008: Posada, Misiones). Asociación Argentina de Materiales. Argentina.

[18] TADASHI, Kokubo y HIROAKI, Takadama. *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* En: *Biomaterials*. January 2006. Vol. 27, pages 2907-2915.

[19] BLANCO VERA, Marly Ximena y CARVAJAL REY, Jhoanna. *Obtención de superficies bioactivas sobre el sustrato Ti6Al4V mediante patronamiento por litografía láser*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2013.

[20] MANTILLA BARBA, Jorge Enrique. *Evaluación de los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno sobre la aleación de Ti6Al4V, utilizando*

*métodos electroquímicos*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2006.

[21] PETRONIS, Sarunas. *Functionalized biomaterial surfaces by micro – and nanofabrication*. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Göteborg: Chalmers University of Technology and Göteborg University, Department of Applied Physics. 2002.

[22] FLÓREZ CRISTANCHO, Jennifer Paola y MORENO PRADA, Francy Johana María. *Evaluación electroquímica de un recubrimiento anti-trombogénico obtenido por anodización de microtubos de nitinol*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2011.

[23] VÁSQUEZ GUITIÉRREZ. José Luis. *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Tesis para optar el título de Máster Oficial en Seguridad y Medio Ambiente. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, Ingeniería y Producción Industrial. 2007.

[24] BLANCO PALUMBO, Rodrigo Xavier. *Estudio in vitro del comportamiento de cementos basados es fosfato de calcio para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos*. Tesis para optar el título de Master. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalurgia. 2007.

Disponible en la Web:

<<<http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/4493?locale=en>>>

[25] SCHNEIKER, Thorsten y FORSBERG, Kerstin. *Process chemistry and management for titanium pickling processes*. Royal Institute of Technology, Dept of Chemical Engineering and Technology.

[26] BINAY, Prasai, *et al.* *Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles*. En: Springer Science + Business Media, 3 January 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard guide for preparation of metallographic specimens*. ASTM E3-11. United States. ASTM, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard practice for microetching metals and alloys*. ASTM E407-07. United States. ASTM, 2007.

BINAY, Prasai, *et al.* *Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles*. En: Springer Science + Business Media, 3 January 2012.

BLANCO PALUMBO, Rodrigo Xavier. *Estudio in vitro del comportamiento de cementos basados es fosfato de calcio para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos*. Tesis para optar el título de Master. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalurgia. 2007.

Disponible en la Web:

<<<http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/4493?locale=en>>>

BLANCO VERA, Marly Ximena y CARVAJAL REY, Jhoanna. *Obtención de superficies bioactivas sobre el sustrato Ti6Al4V mediante patronamiento por litografía láser*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2013.

CAMACHO GRISALES, Viviana Marcela. *Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la formación de películas anódicas en la aleación Ti6Al4V*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico- Química. 2011.

CELY BAUTISTA, María de las Mercedes. *Efecto de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)*. Tesis para optar el título de Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. 2013.

FLÓREZ CRISTANCHO, Jennifer Paola y MORENO PRADA, Francly Johana María. *Evaluación electroquímica de un recubrimiento anti-trombogénico obtenido por anodización de microtubos de nitinol*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2011.

FORERO, Susana Andrea y SÁNCHEZ, Lizeth Johana. *Evaluación de la formación de apatita sobre una superficie biocerámica patronada obtenida por electrodeposición catódica y litografía láser*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2013.

GIL, F.J.; GINEBRA, M.P. y PLANELL, J.A. *Metales y aleaciones para la substitución de tejido duros*. En: C.R.E.B. Centre de Recerca d'Enginyeria Biomedica. 1999. Vol. II, N° 13, pp. 73-78.

GUERRA LÓPEZ, Elizabeth Danae. *Síntesis y evaluación de propiedades bioactivas de compósitos de hidroxiapatita-wollastonita-quitosa*. Disponible en la Web: <<[http://www.bibliotecadigital.uson.mx/bdg\\_tesisIndice.aspx?tesis=18333](http://www.bibliotecadigital.uson.mx/bdg_tesisIndice.aspx?tesis=18333)>>

LIZARBE, María Antonia. *Sustitutivos de tejidos: De los biomateriales a la ingeniería tisular*. En: Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 2007. Vol. 101, N° 1, pp. 227-249.

MANTILLA BARBA, Jorge Enrique. *Evaluación de los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno sobre la aleación de Ti6Al4V, utilizando métodos electroquímicos*. Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico.

Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico - Química. 2006.

MELERO, H.; FERNÁNDEZ, J. y GUILMANY, J.M. *Recubrimientos bioactivos. Hidroxiapatita y titania*. En: Biomecánica. 2011. Vol. 19, pp. 35-48.

PÉREZ DEL PINO, Ángel. *Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser*. Memoria presentada para optar al grado de Doctor. Barcelona: Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada i Òptica. 2003. Disponible en la Web:

<< <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/41784> >>

PETRONIS, Sarunas. *Functionalized biomaterial surfaces by micro – and nanofabrication*. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Göteborg: Chalmers University of Technology and Göteborg University, Department of Applied Physics. 2002.

RODIL, Sandra E. *Modificación superficial de biomateriales metálicos*. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Diciembre 21 del 2009. Vol. 29, N° 2, pp. 67-83.

RODRÍGUEZ RIUS, Daniel. *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*. Memoria de Tesis para optar al grado de Doctor Ingeniero. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. 1999. Disponible en la Web: << <http://www.tdx.cat/handle/10803/6032> >>

SCHNEIKER, Thorsten y FORSBERG, Kerstin. *Process chemistry and management for titanium pickling processes*. Royal Institute of Technology, Dept of Chemical Engineering and Technology.

TADASHI, Kokubo y HIROAKI, Takadama. *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* En: *Biomaterials*. January 2006. Vol. 27, pages 2907-2915.

T., Kokubo, *et al.* *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W<sup>3</sup>*. En: *Journal of Biomedical Materials Research*. June 1990. Vol. 24, Issue 6, pages 721-734.

VÁSQUEZ GUITIÉRREZ. José Luis. *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Tesis para optar el título de Máster Oficial en Seguridad y Medio Ambiente. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, Ingeniería y Producción Industrial. 2007.

VERA, M.L., *et al.* *Obtención de recubrimientos cristalinos de TiO<sub>2</sub> mediante combinación de oxidación anódica de Ti6Al4V y tratamientos térmicos*. En: Congreso IBEROMET XI, X CONAMET/SAM (2 al 5 de noviembre de 2010: Viña del Mar, Chile). Instituto de Investigaciones Científicas y técnicas para la Defensa, Argentina.

VERA, M.L. y NUÑEZ, J. *Oxidación térmica de la aleación Ti6Al4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico. Primeros avances*. En: 2<sup>do</sup> Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de materiales (16 – 17 de octubre del 2008: Posada, Misiones). Asociación Argentina de Materiales. Argentina.

WAHLBECK, Phillip G. y GILLES, Paul W. *Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxigen*. En: *Journal of the American Ceramic Society*. April 1966. Vol. 49, Issue 4, pages 180-183.

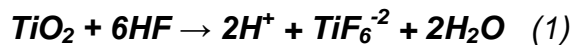
XUANYONG, Liu; PAUL K., Chu y CHUANXIAN, Ding. *Surface nano-functionalization of biomaterials*. En: *Materials Science and Engineering*. November 2010. Vol. 70, Issues 3-6, pages 275-302.

## ANEXOS

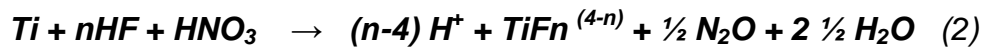
### Anexo A. REACCIONES DE DECAPADO DE ÓXIDO DE TITANIO

Durante el decapado de superficies con dióxido de titanio, en solución de HF y HNO<sub>3</sub>, se presentan dos reacciones:

- Disolución de óxido de titanio:



- Decapado de titanio



Cuando una mezcla de HF y HNO<sub>3</sub> es usado para disolver dióxido de titanio, cada solución de dióxido de titanio es realmente disuelto por HF, como se muestra en la reacción (1). El proceso de decapado del titanio resulta en la formación de gases nitruros y complejos de fluoruro de titanio, TiFn<sup>(4-n)</sup>, según reacción (2). La velocidad de degradación de titanio y aleaciones de titanio están determinadas por la composición de los ácidos y la temperatura suministrada<sup>[25]</sup>.

**Anexo B. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS ÓXIDOS DE TITANIO  
OBTENIDOS**

*Tabla B-1. Resultados por DRX de las fases cristalinas del óxido de titanio  
obtenido a 500°C*

FASE		NOMBRE
Cristalinos	TiO <sub>2</sub>	Rutilo

*Tabla B-2. Resultados por DRX de las fases cristalinas del óxido de titanio  
obtenido a 600°C*

FASE		NOMBRE
Cristalinos	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
	TiO <sub>2</sub>	Anatasa

*Figura B-1. Difractogramas de la superficie oxidada a 400°C*

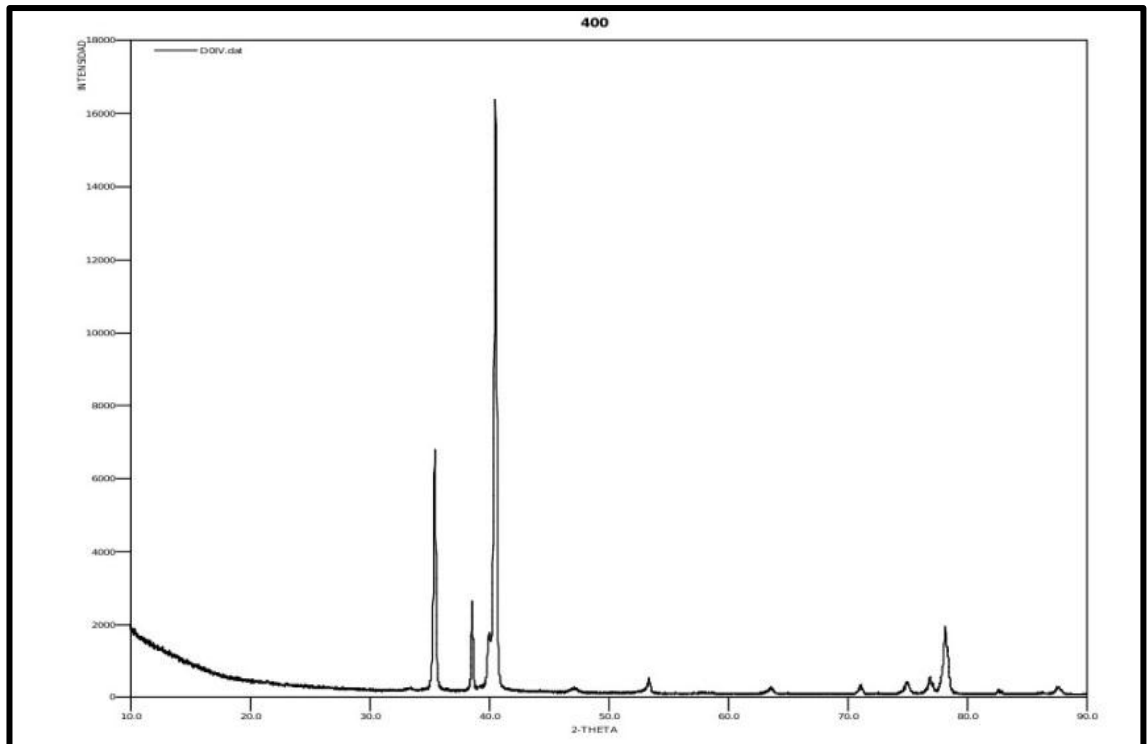


Figura B-2. Difractogramas de la superficie oxidada a 500°C

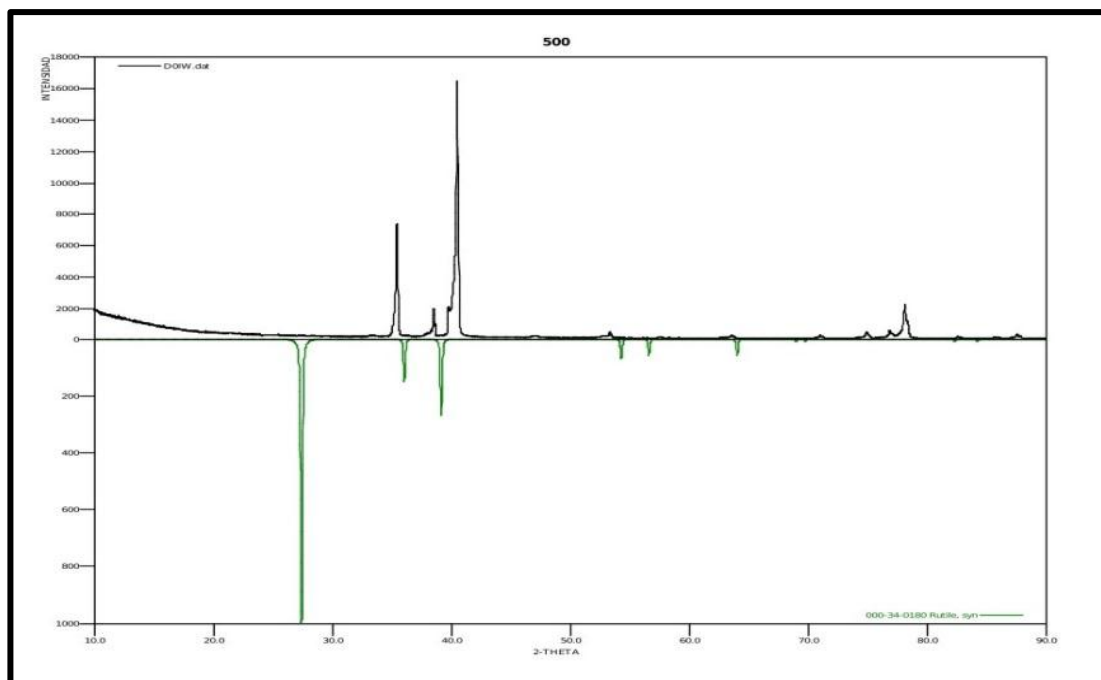
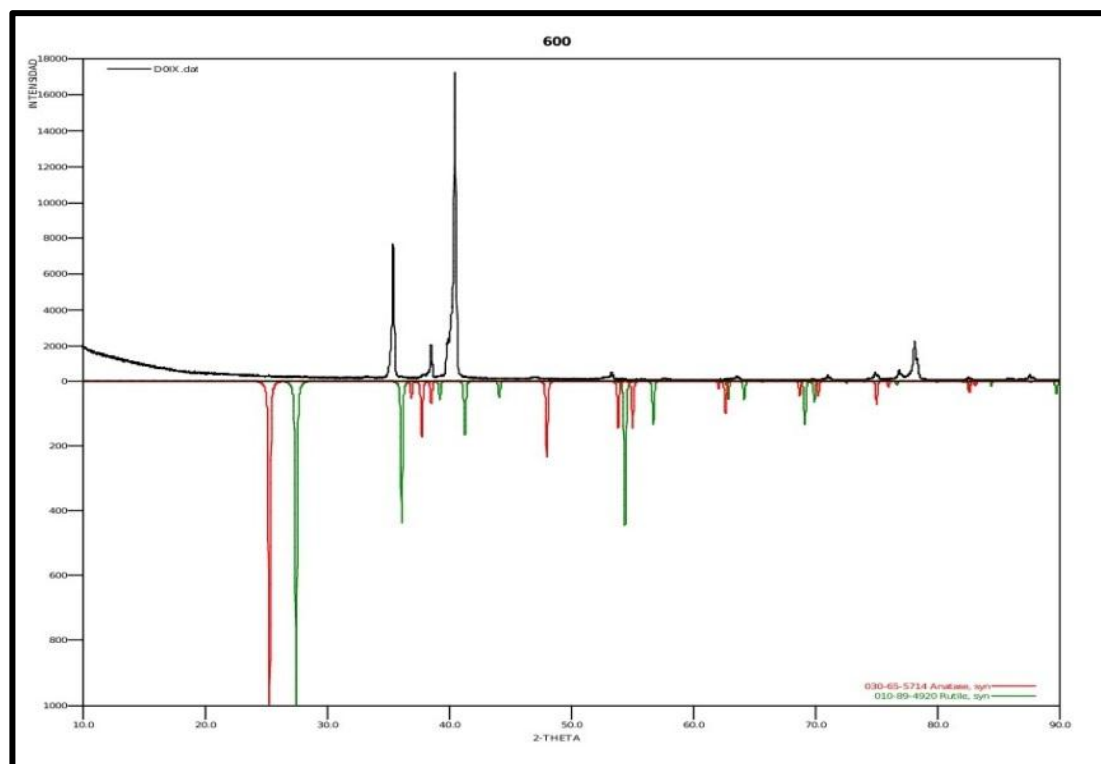


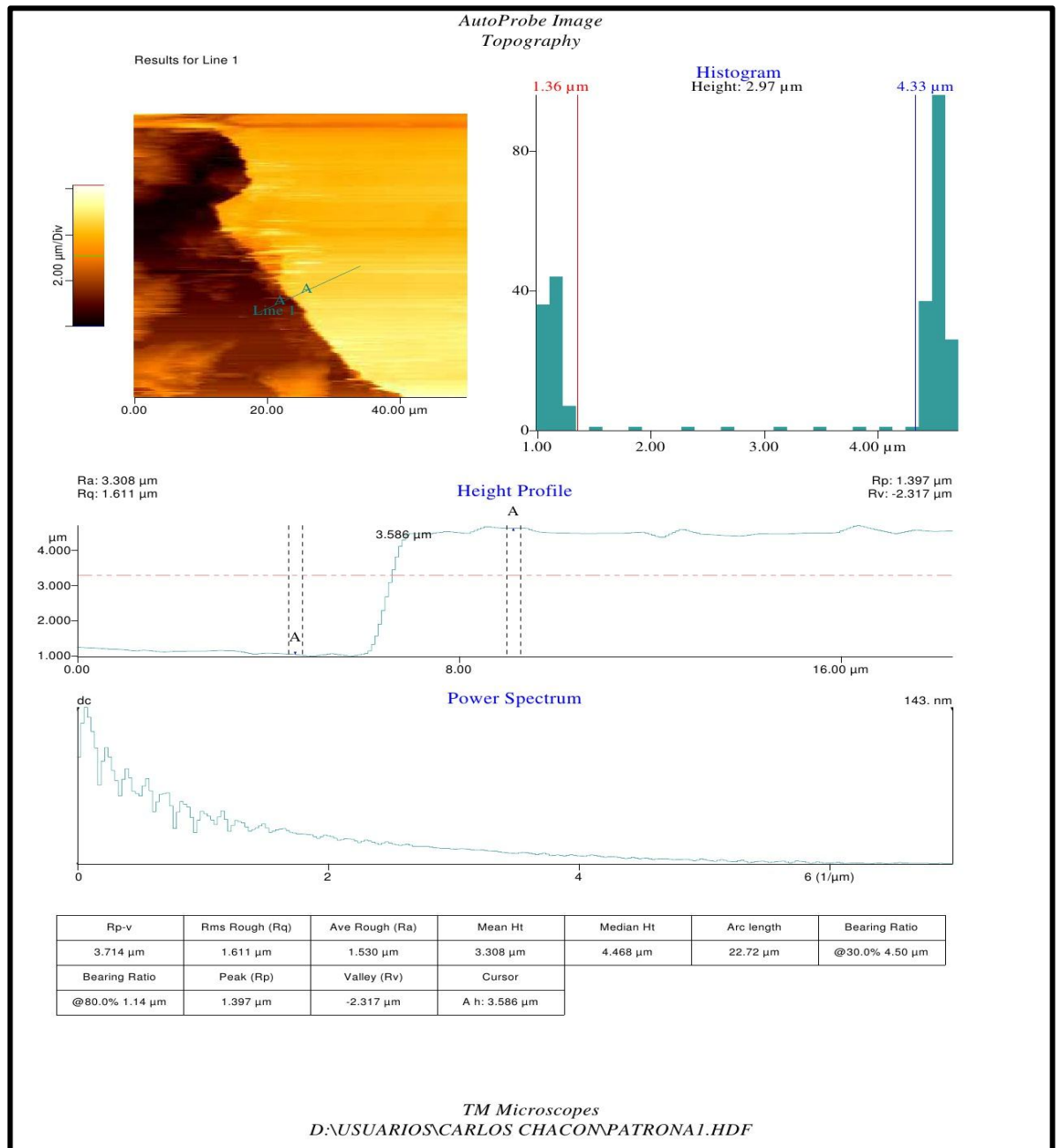
Figura B-3. Difractogramas de la superficie oxidada a 600°C



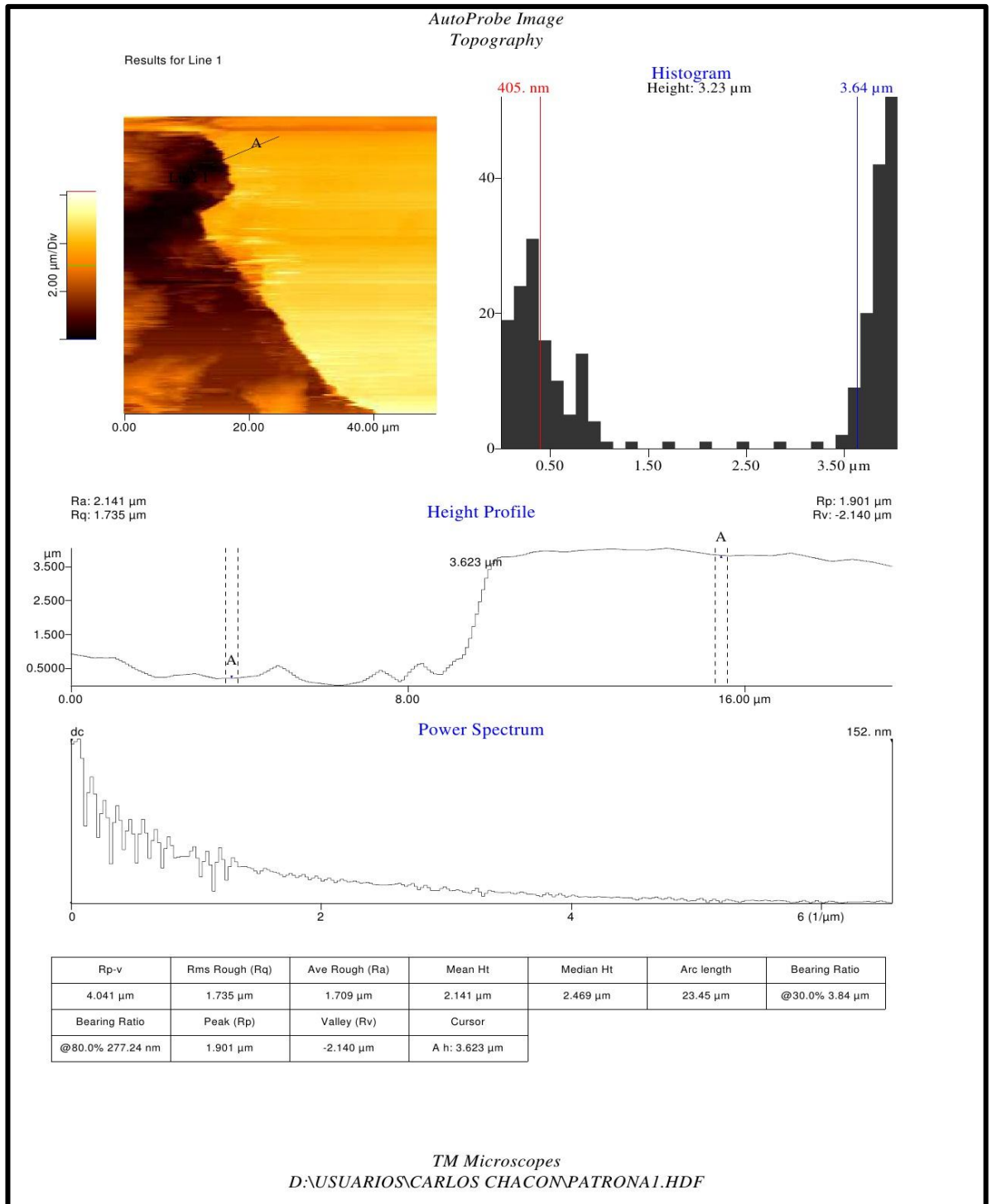
Fuente: Laboratorio de Rayos-X. Difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE

## Anexo C. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE LOS PATRONES OBTENIDOS

*Figura C-1: Primera toma de datos por AFM de la altura, rugosidad y demás datos estadísticos de los patrones.*



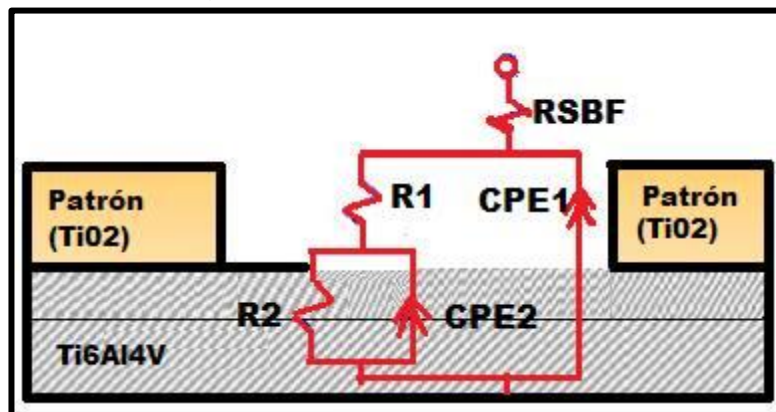
*Figura C-2: Segunda toma de datos por AFM de la altura, rugosidad y demás datos estadísticos de los patrones.*



Fuente: Laboratorio de óptica (AFM).

**Anexo D. SIMULACIÓN DEL CIRCUITO EQUIVALENTE POR EL MEDIO DEL SOFTWARE ZVIEW.**

*Figura D-1. Circuito equivalente*



*Tabla D-1. Resultados de la simulación en Zview para la relación de Ca/P = 2.5*

	RSBF	R1	R2	chi-Squared	CPE1-T	CPE2-T
<b>Blanco</b>	37,85	19826	2,03E+06	0,0001717	1,1991E-05	2,7499E-06
<b>Blanco oxidado</b>	40,44	1218	2,67E+07	0,0013037	1,0928E-05	5,3366E-06
<b>180</b>	24,84	271,1	85444	0,0024386	1,5786E-05	2,2829E-07
<b>240</b>	22,22	81,57	4,64E+05	0,0018809	1,5775E-05	1,5335E-05
<b>400</b>	61,34	4,02E+05	1,25E+05	0,0023561	2,2082 E-05	0,00015795

*Tabla D-2. Resultados de la simulación en Zview para la relación de Ca/P = 3.08*

	RSBF	R1	R2	chi-Squared	CPE1-T	CPE2-T
<b>Blanco</b>	36,9	525,1	7,72E+06	0,00015819	1,439E-05	1,502E-06
<b>Blanco oxidado</b>	39,72	877	1,02E+07	0,00024341	1,1941E-05	3,3061E-06
<b>180</b>	23,81	261,1	2,47E+06	0,0020033	1,6334E-05	7,4972E-06
<b>240</b>	26,82	253,7	1,14E+07	0,0074377	1,585E-05	1,2225E-05
<b>400</b>	23,64	89,56	1,36E+06	0,0015057	1,427E-05	9,0546E-06

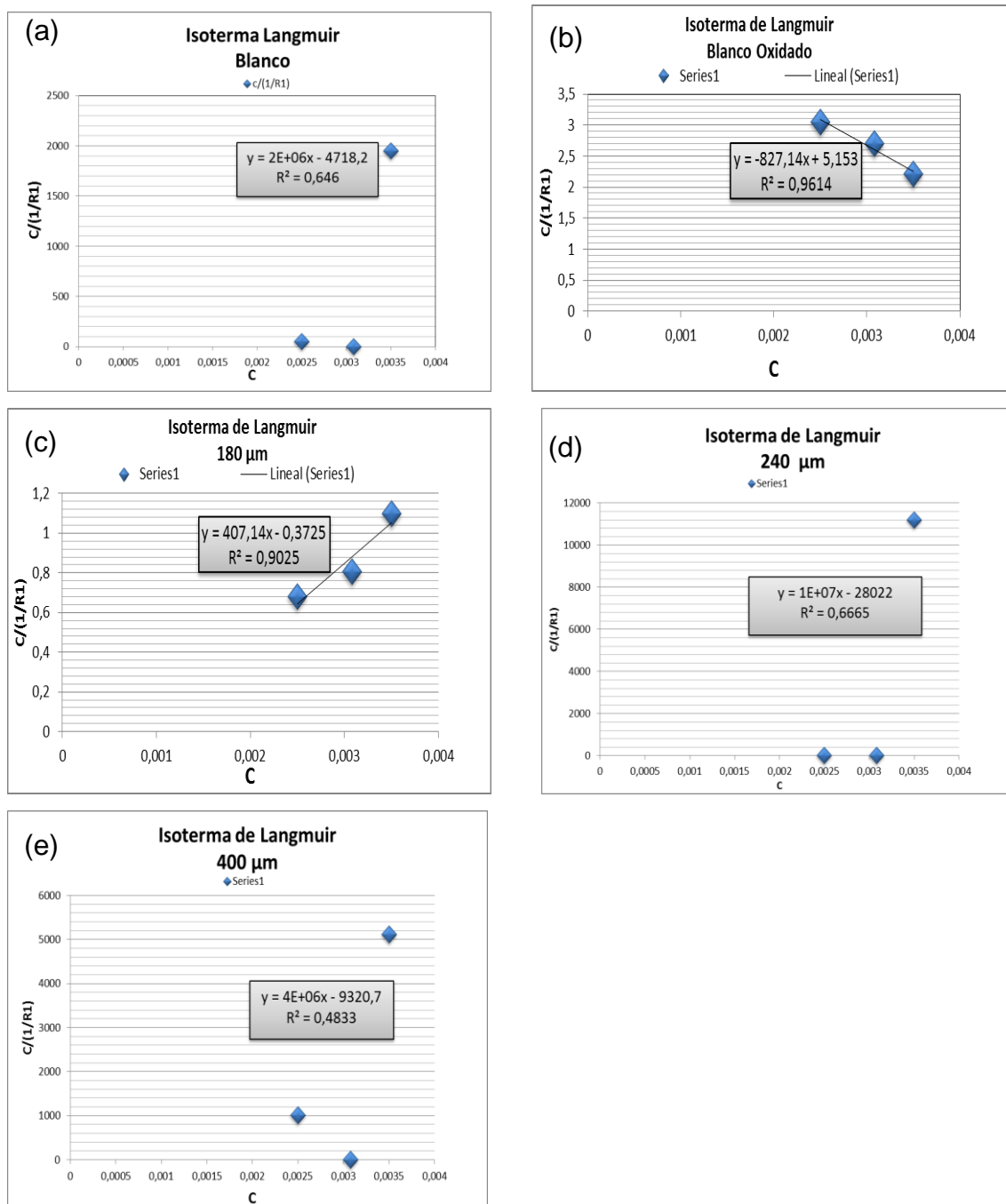
*Tabla D-3. Resultados de la simulación en Zview para la relación de Ca/P = 3.5*

	RSBF	R1	R2	chi-Squared	CPE1-T	CPE2-T
<b>Blanco</b>	52,22	5,57E+05	1,61E+05	0,0016746	1,6023E-05	2,4334E-05
<b>Blanco oxidado</b>	57,16	629,3	5,19E+05	0,00074042	1,3416E-05	6,014E-06
<b>180</b>	53,47	313,5	4,10E+06	0,0042157	8,8857E-06	9,7223E-06
<b>240</b>	49,16	3,19E+06	5,64E+00	0,0074559	2,2997E-05	0,00011433
<b>400</b>	43,08	1,46E+06	7,62E+01	0,0035968	2,6036E-05	3,3308E-05

*Fuente: Software Zview.*

## Anexo E. GRÁFICAS DE ISOTERMA DE LANGMUIR

Figura E-1. Ajuste de datos experimentales a la a isoterma de Langmuir, para los para los diferentes patronamientos (a) Blanco (b) Blanco Oxidado (c) 180  $\mu\text{m}$  (d) 240  $\mu\text{m}$  y (d) 400  $\mu\text{m}$ .



## Anexo F. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LA MUESTRAS PATRONAS Y SUMERGIDAS EN SBF

Figura F-1: Micrografías de SEM, muestra de 180  $\mu\text{m}$  en una relación  $\text{Ca/P}=3.08\text{mMol/L}$ . (a) General a 150X (b) Patrón a 1000X y (c) Borde del patrón a 30000X

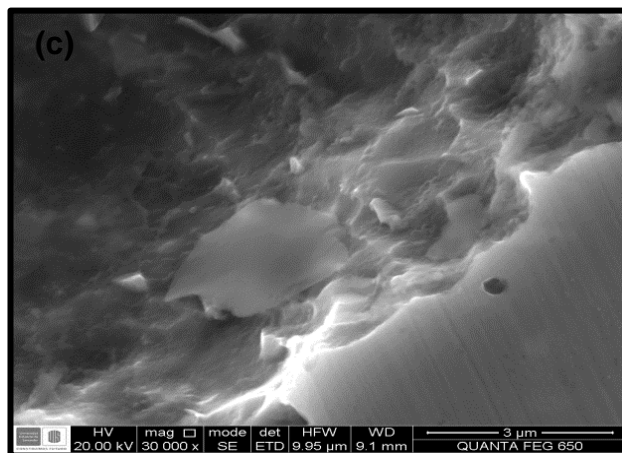
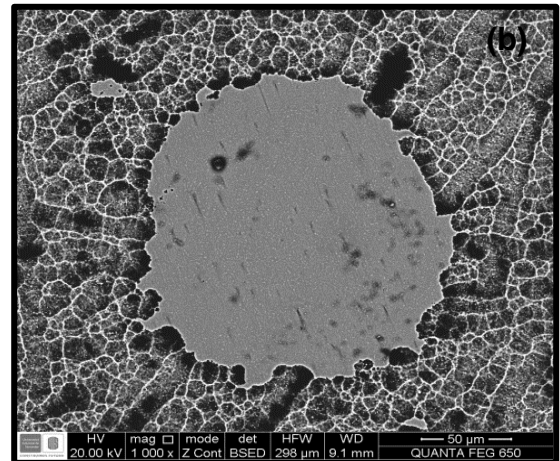
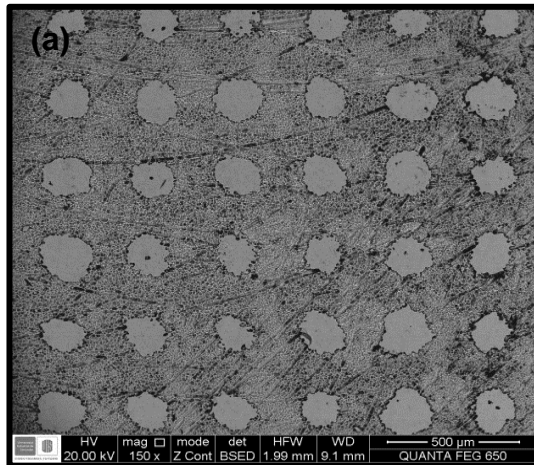
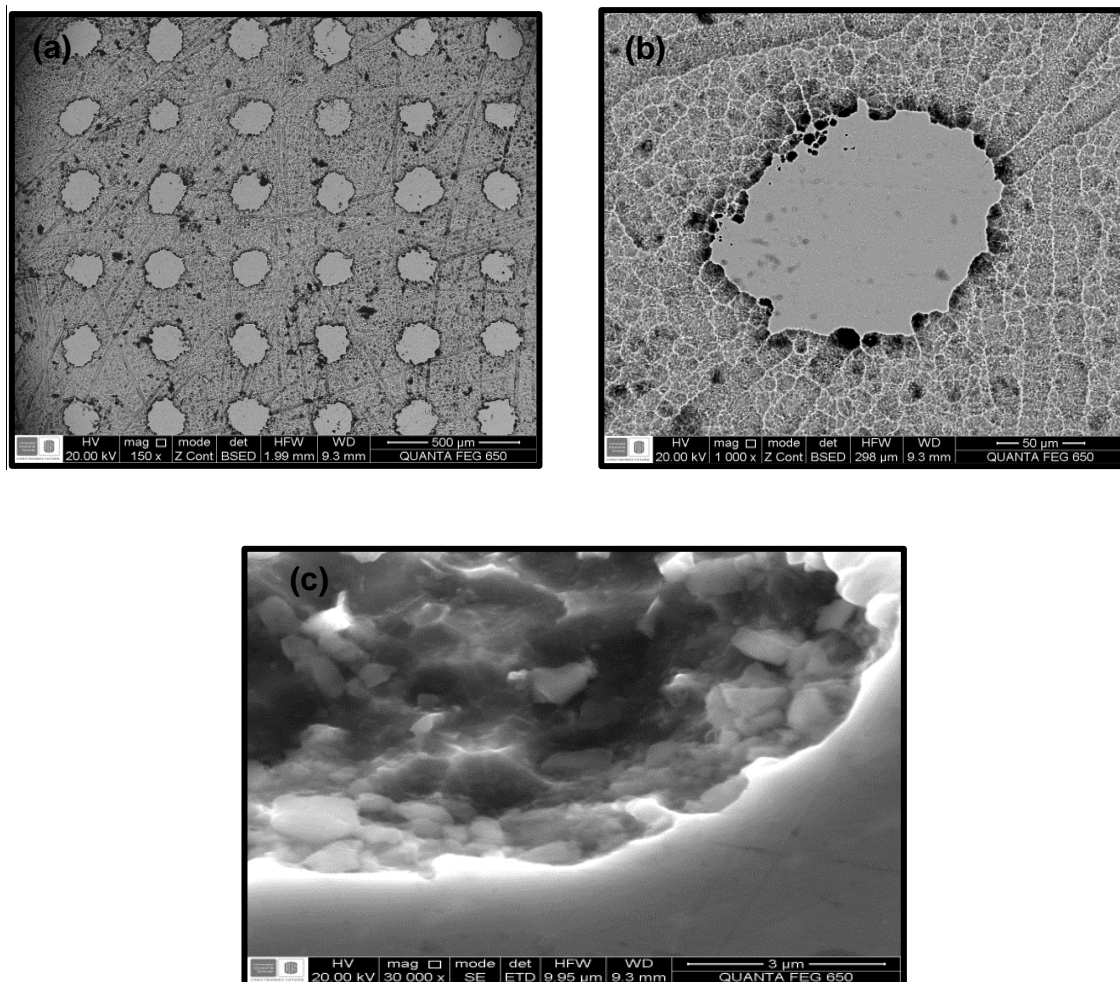


Figura F-2: Micrografías de SEM, muestra de 180  $\mu\text{m}$  en una relación Ca/P=3.5 mMol/L. (a) General a 150X (b) Patrón a 1000X y (c) Borde del patrón a 30000X

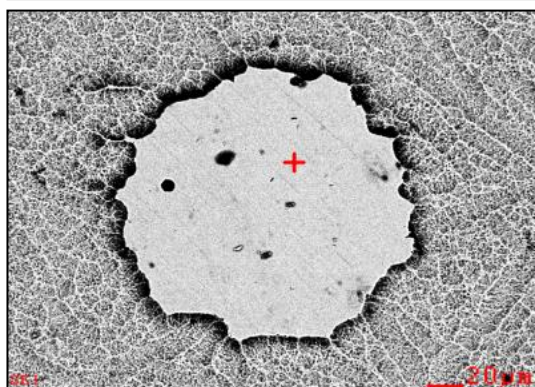
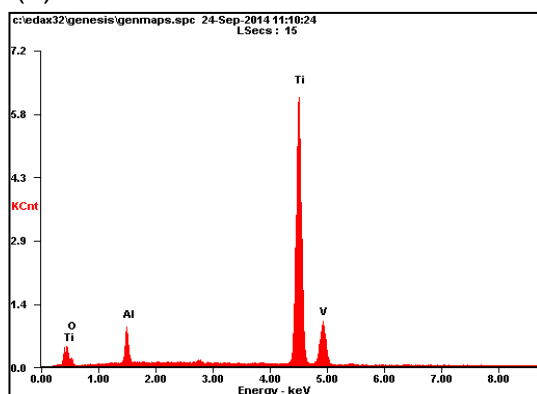


Fuente: Laboratorio de microscopia (SEM)

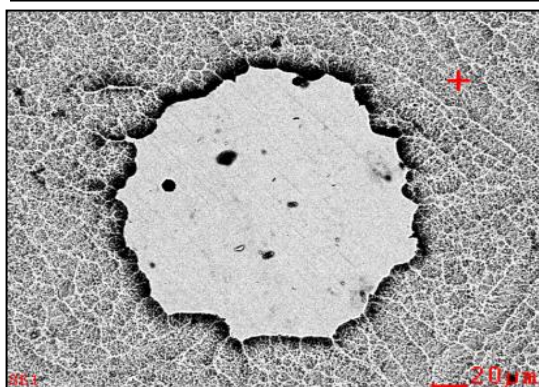
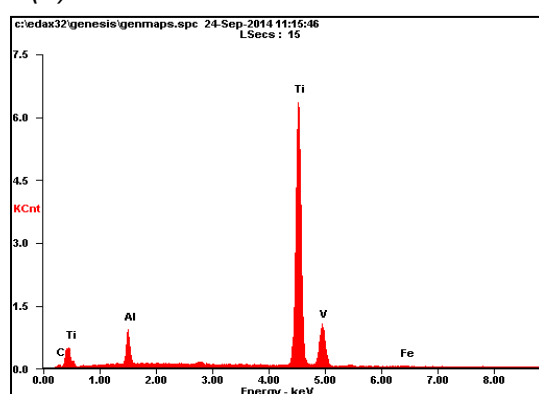
## Anexo G. ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSA DE LA MUESTRAS PATRONAS Y SUMERGIDAS EN SBF

*Figura G-1: Resultados de relación Ca/P= 2.5 mMol/L. (a) Zona: Interna del patrón, (b) Zona: Externa del patrón y (c) Zona: Borde del patrón*

(a) Zona: Interna del Patrón



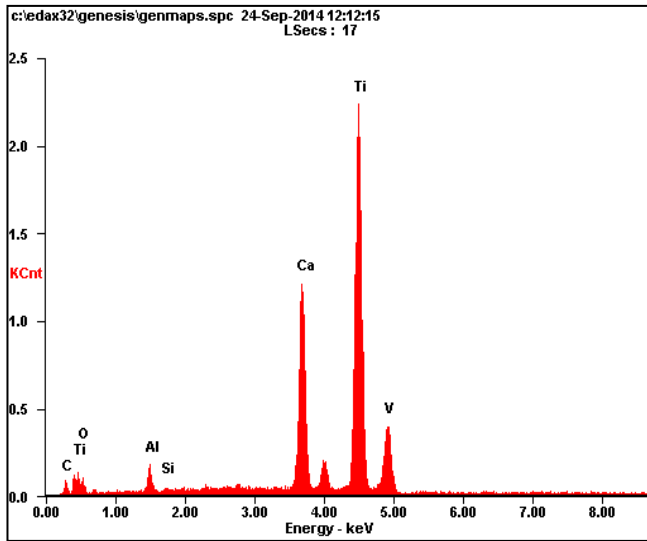
(b) Zona: Externa del Patrón



Element	Wt%	At%
OK	05.75	14.81
AIK	06.38	09.74
TiK	85.09	73.20
VK	02.77	02.24
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	01.15	04.23
AIK	07.16	11.70
TiK	87.64	80.63
VK	03.31	02.86
FeK	00.73	00.58
Matrix	Correction	ZAF

(c) Zona: Borde del Patrón



<b>Element</b>	<b>Wt%</b>	<b>At%</b>
<b>CK</b>	02.30	07.28
<b>OK</b>	06.82	16.18
<b>AlK</b>	02.26	03.17
<b>SiK</b>	00.20	00.27
<b>CaK</b>	20.70	19.60
<b>TiK</b>	64.32	50.96
<b>VK</b>	03.39	02.53
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

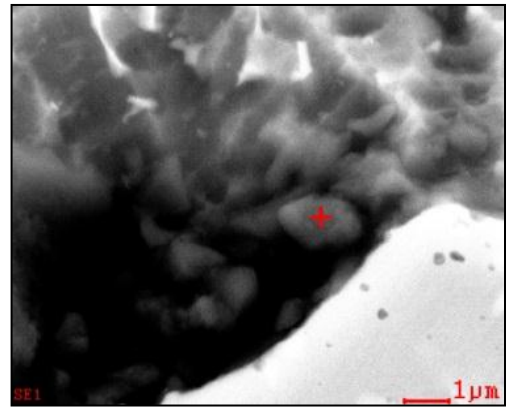
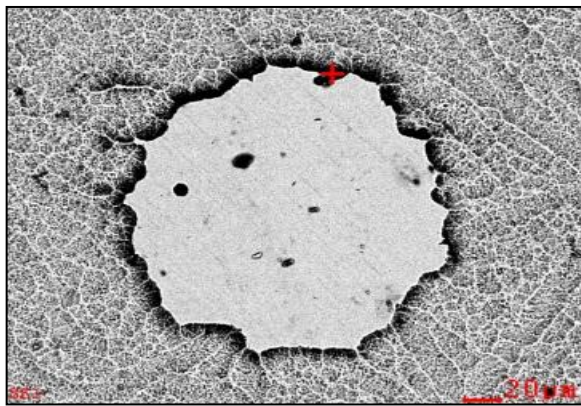
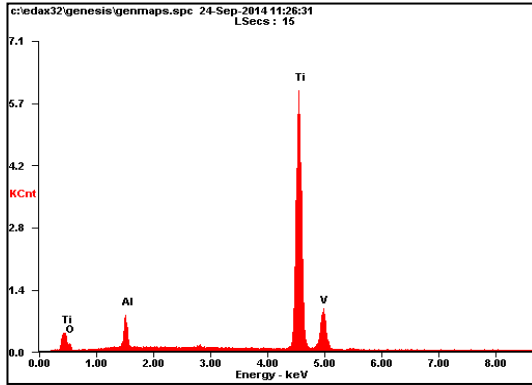
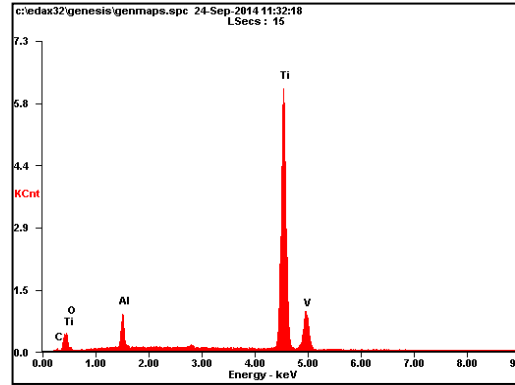


Figura G-2: Resultados de relación Ca/P= 3.08 mMol/L. (a) Zona: Interna del patrón, (b) Zona: Externa del patrón (c) Zona: Borde del patrón (d) Borde del patrón con aumento y (e) Punto dentro del patrón

(a) Zona: Interna del Patrón

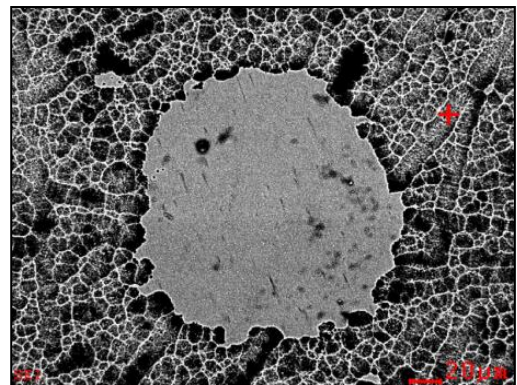
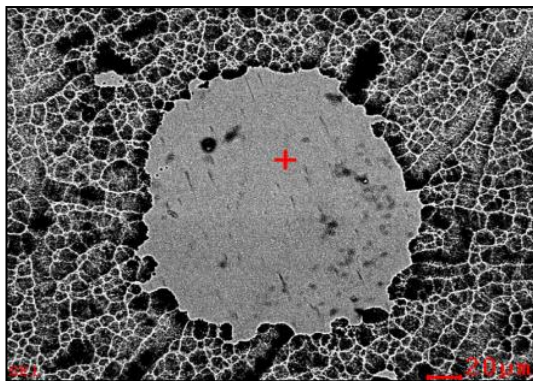


(b) Zona: Externa del Patrón

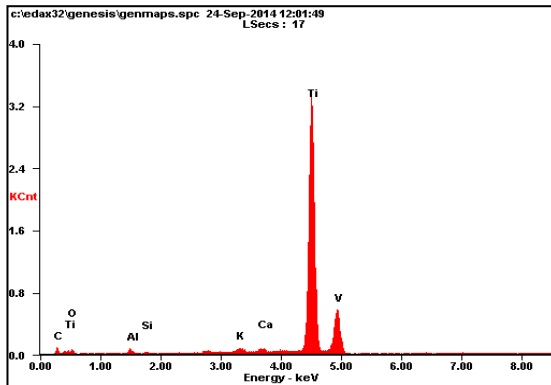


Element	Wt%	At%
OK	06.17	15.76
AlK	06.55	09.92
TiK	85.20	72.66
VK	02.07	01.66
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	00.65	02.34
OK	01.78	04.82
AlK	06.86	11.00
TiK	88.91	80.31
VK	01.80	01.53
Matrix	Correction	ZAF

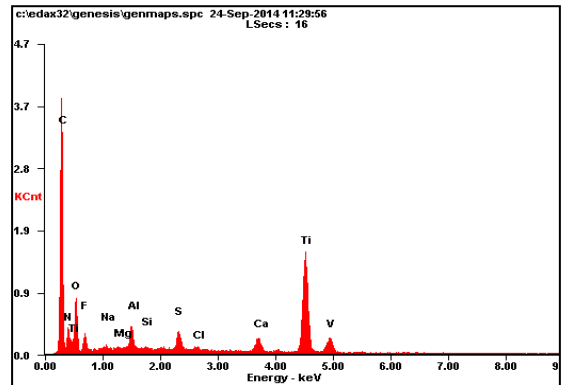


(c) Zona: Borde del Patrón

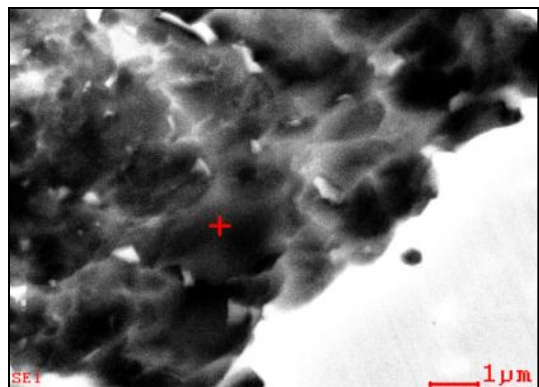
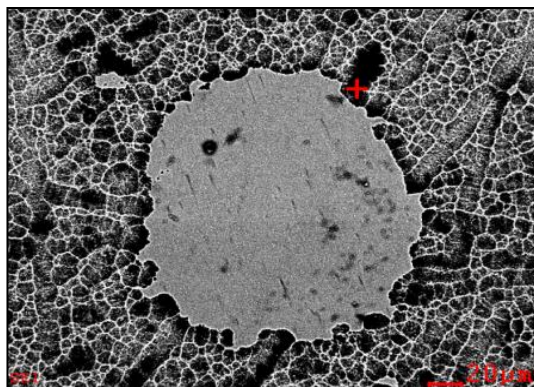


Element	Wt%	At%
CK	43.46	59.06
NK	06.08	07.08
OK	18.12	18.49
FK	06.00	05.15
NaK	00.52	00.37
MgK	00.17	00.11
AlK	02.08	01.26
SiK	00.17	00.10
SK	01.54	00.79
CIK	00.30	00.14
CaK	01.81	00.74
TiK	19.10	06.51
VK	00.65	00.21
Matrix	Correction	ZAF

(d) Zona: Borde del Patrón Aumento

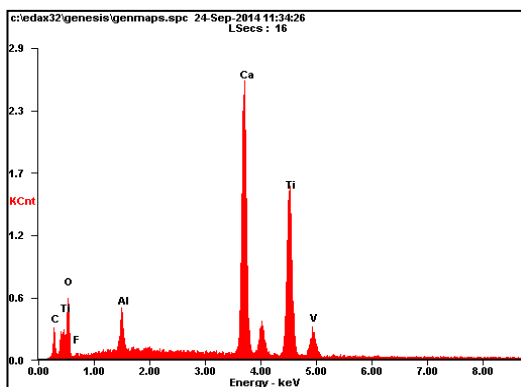


Element	Wt%	At%
CK	02.10	07.26
OK	04.15	10.77
AlK	00.84	01.29
SiK	00.15	00.23
KK	00.96	01.01
CaK	00.93	00.96
TiK	86.98	75.32
VK	03.89	03.17
Matrix	Correction	ZAF



(e) Punto dentro del patrón

Se realizó caracterización EDS de punto con cambio de color sobre la superficie del Patrón, en donde se encontró concentración localizada de adsorción de calcio.



<b>Element</b>	<b>Wt%</b>	<b>At%</b>
<b>CK</b>	05.66	12.83
<b>OK</b>	23.55	40.10
<b>FK</b>	01.96	02.80
<b>AlK</b>	03.83	03.87
<b>CaK</b>	31.35	21.30
<b>TiK</b>	32.79	18.64
<b>VK</b>	00.87	00.46
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

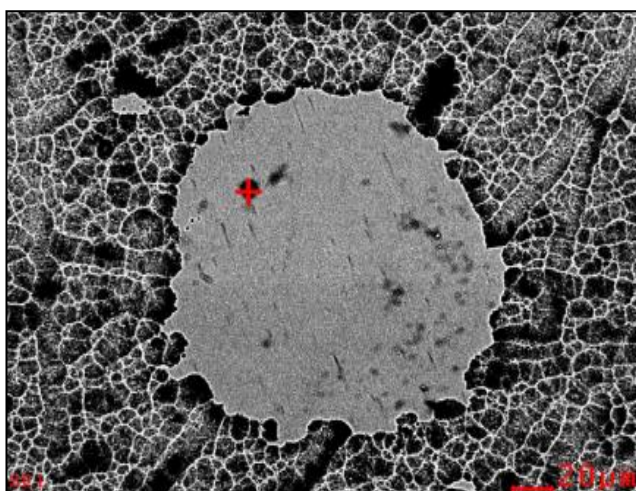
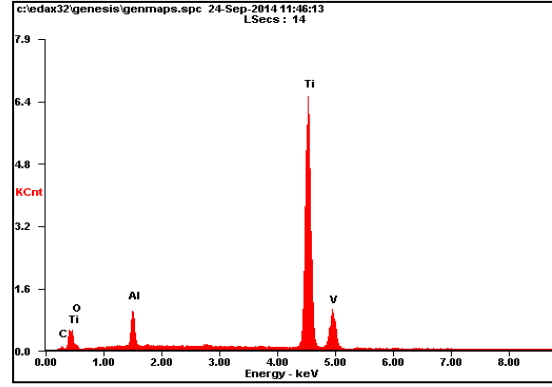
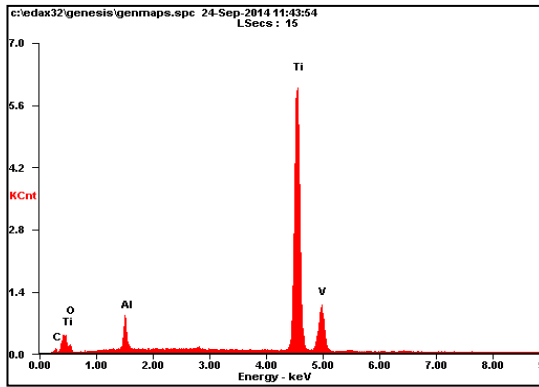


Figura G-1: Resultados de relación Ca/P= 3.5 mMol/L. (a) Zona: Interna del patrón, (b) Zona: Externa del patrón y (c) Zona: Borde del patrón

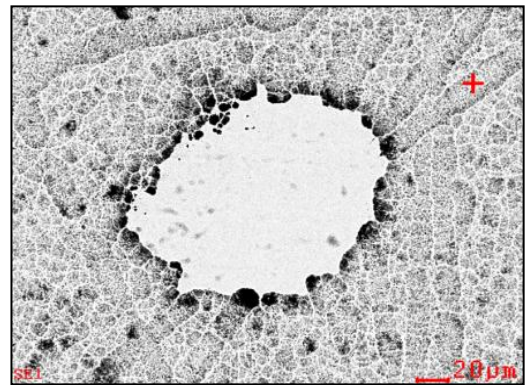
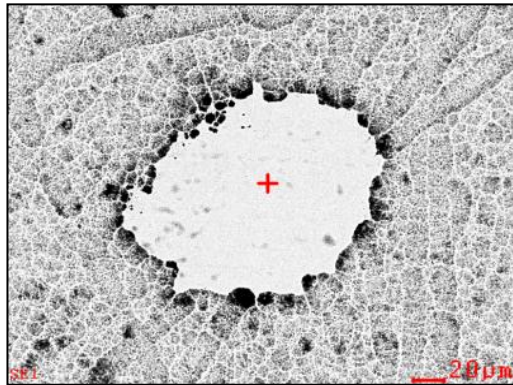
(a) Zona: Interna del Patrón.

(b) Zona: Externa del Patrón

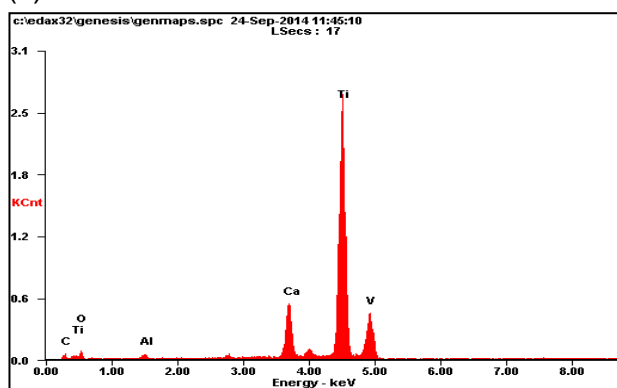


Element	Wt%	At%
CK	01.51	04.95
OK	06.50	15.97
AlK	05.86	08.55
TiK	82.62	67.83
VK	03.50	02.70
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	01.32	04.50
OK	03.45	08.86
AlK	07.82	11.89
TiK	85.41	73.15
VK	01.99	01.61
Matrix	Correction	ZAF



(c) Zona: *Borde del Patrón*



Element	Wt%	At%
CK	01.56	05.20
OK	06.36	15.91
AlK	00.87	01.29
CaK	10.00	09.98
TiK	77.21	64.48
VK	04.00	03.14
Matrix	Correction	ZAF

