

**“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS BIOACTIVOS DE  
HIDROXIAPATITA OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN ANÓDICA  
SOBRE ACERO INOXIDABLE 316 LVM”**



**LAURA M. LARA RODRIGUEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2007**

**“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS BIOACTIVOS DE  
HIDROXIAPATITA OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN ANÓDICA  
SOBRE ACERO INOXIDABLE 316 LVM”**

**LAURA M. LARA RODRIGUEZ**

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

Director

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

Ingeniero Metalúrgico Ph. D

Codirector

**HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN**

Ingeniero Metalúrgico M. Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2007**

**A Dios...Por las segundas oportunidades y por brindarme la fortaleza y la  
sabiduría para lograr esta meta**

**A Gabriel y Susana, mis padres.... Por ser mi mayor inspiración y por ser la  
presencia tangible de Dios en mi vida**

**A Dianita ..Por hacer mis días más alegres y por ser mi mejor amiga**

**A Alex, por brindarme su amor incondicional .. ..por hacerme sonreír**

**Laura**

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa sus más sinceros agradecimientos a:

Darío Yesid Peña Ballesteros Ingeniero metalúrgico Ph. D, director de ésta investigación.

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

Custodio Vásquez, miembro directivo del Grupo de Investigaciones en el área de Corrosión (GIC-Guatiguará).

Los ingenieros Carlos Augusto Miranda, Yesid Orlando García y Ricardo Martínez, integrantes del grupo de Investigaciones en corrosión por su amable y valiosa ayuda.

Guillermo Acero, Wilson Carreño Soler y Eduardo Carreño Perez, técnicos del Laboratorio de Ingeniería Química,

José Luis Pinto, Laboratorio de DRX UIS

Ambrosio Carrillo, Técnico de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, UIS.

A todos mis compañeros y amigos del GIC: Paolita, Shirley, Mauro, Jaquie, Jairo, Enelfo, Manuel, Marta y a todas las personas que de una u otra manera colaboraron en ésta investigación.

**Laura.**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 BIOMATERIALES	3
1.2 BIOMATERIALES CERÁMICOS	4
1.2.1 Hidroxiapatita, Fosfato Tricálcico	5
1.3 SÍNTESIS FOSFATO DE CALCIO	6
1.3.1 Síntesis Sol-Gel	6
1.3.2 Síntesis en medio Acuoso	7
1.4 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES AL SUSTRATO METÁLICO	7
1.5 RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO EN IMPLANTES METÁLICOS	8
1.5.1 Electrodeposición de Fosfatos de Calcio	9
1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA CARACTERIZAR EL RECUBRIMIENTO	10
1.6.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	10
1.6.2 Polarización Cíclica	11
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	13
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	13
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	15
2.3.1 Pruebas preliminares	15
2.3.1.1 Síntesis de Hidroaxipatita	15
2.3.1.2 Tratamientos de oxidación anódica y electrodeposición de HA	16
2.3.2 Pruebas finales	18
2.3.2.1 Caracterización de recubrimiento obtenido	19
2.3.2.2 Análisis estadístico de datos	19
2.4 INFORME FINAL	20

3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	21
3.1	PRUEBAS PRELIMINARES	21
3.1.1	Síntesis de Hidroxiapatita	21
3.1.1.1	Espectroscopia Infrarroja	21
3.1.1.2	TGA-DSC	22
3.1.1.3	Difracción de Rayos X (DRX)	25
3.1.1.4	SEM-EDS	26
3.1.2	Tratamientos de Oxidación anódica y electrodeposición	26
3.1.2.1	Polarización Cíclica	26
3.1.2.2	EIS	29
3.2	PRUEBAS FINALES	32
3.2.1	Caracterización Electroquímica	32
3.2.2	SEM-EDS	33
3.2.3	Análisis Estadístico de Datos	34
	CONCLUSIONES	
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Espectros IR y diagramas DRX del esmalte, la Hidroxiapatita y el hueso	5
Figura 2. Esquema del mecanismo de electrodeposición anódica	10
Figura 3. Diagrama de Nyquist. Componentes real e imaginario de la impedancia total	11
Figura 4. Curva de polarización cíclica	12
Figura 5. Diagrama metodología experimental	14
Figura 6. Montaje para los tratamientos de oxidación anódica	17
Figura 7. Montaje para la electrodeposición anódica de HAP	18
Figura 8. Espectro del IR síntesis sol-gel a 900 y 100°C	21
Figura 9. Termogramas muestras A, B, C	23
Figura 10. Diagrama DSC síntesis A 100°C	24
Figura 11. Diagrama DSC síntesis B 100 °C	24
Figura 12. Diagrama DSC síntesis C 100°C	25
Figura 13. Micrografías SEM: Síntesis A, B, C	26
Figura 14. Curvas de Polarización anódica para acero 316 LVM y acero 316 LVM anodizado	27
Figura 15. Curvas de Polarización anódica para diferentes condiciones de voltaje aplicado	28
Figura 16. Diagrama de Nyquist a) Acero sin tratamiento b) Acero anodizado + recubrimiento HAP	30
Figura 17. Voltaje y tiempo aplicado vs. $R_{tc}$	31
Figura 18. Circuito equivalente	33
Figura 19. Micrografías del recubrimiento obtenido.	33
Figura 20. Diagrama de Pareto	34
Figura 21. Gráfico de efectos principales para $R_{tc}$	34
Figura 22. Gráfico de interacción para $R_p$	35

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición elemental del acero 316LVM utilizado, Laboratorio EDX, CDP Joyería	17
Tabla 2. Condiciones de voltaje y tiempo para pruebas preeliminares	18
Tabla 3. Fases identificadas por DRX en cada una de las síntesis.	25
Tabla 4. Ecorr y E prot para variables tiempo y voltaje durante electrodeposición	28
Tabla 5. Valores de resistencia a la transferencia de carga y capacitancia respecto a voltaje aplicado y tiempo de electrodeposición.	31

## TABLA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A Análisis energía dispersiva de rayos x al sustrato metálico	42
ANEXO B Matriz experimental para laspruebas finales	44
ANEXO C Protocolo del galvanostato/potenciostato GAMRY	46
ANEXO D Espectros IR de polvos obtenidos por diferentes rutas de síntesis	49
ANEXO E Análisis termogravimétrico de los polvos de fosfato de calcio obtenidos por diferentes rutas de síntesis	54
ANEXO F Análisis por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de los polvos de fosfato de calcio obtenidos por diferentes rutas de síntesis	58
ANEXO G Condiciones del análisis DRX y difractogramas de los polvos de fosfato de calcio obtenidos por diferentes rutas de síntesis	62
ANEXO H Curvas de polarización cíclica para pruebas preliminares	67
ANEXO I diagramas de Bode y Nyquist de las pruebas preliminares	69
ANEXO J estimación del error en las pruebas preeliminarias	72
ANEXO K Diagramas de Bode y Nyquist para pruebas finales	74
ANEXO L Valores de parámetros para el circuito equivalente	77
ANEXO M Micrografías SEM-EDS del sustrato anodizado y recubrimientos obtenidos	79
ANEXO N Gráficas de análisis estadístico diagrama de superficie y contornos de superficie de la repuesta estimada	83

## RESUMEN

### **EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS BIOACTIVOS DE HIDROXIAPATITA OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN ANÓDICA SOBRE ACERO INOXIDABLE 316 LVM\***

AUTOR: LAURA M. LARA RODRIGUEZ \*\*

Palabras claves: 316 LVM, Hidroxiapatita, oxidación anódica, biocerámica.

#### DESCRIPCIÓN:

A pesar de las ventajas que posee el acero inoxidable 316 LVM en aplicaciones que deban soportar carga, y de los bajos costos que su uso representa en comparación con otras aleaciones usadas para el mismo fin, su uso en dispositivos médicos a largo plazo, ha sido relegado por los problemas de corrosión relacionados y la consecuente falta de biocompatibilidad debida a la liberación de iones (metalosis). La aplicación de recubrimientos de cerámicas bioactivas como la HA, ha logrado reducir estos efectos adversos, además de favorecer la unión directa entre implante y hueso. Aunque existen numerosas técnicas para la aplicación de dichos recubrimientos, la mayoría tiene desventajas como su alto costo, falta de cristalinidad del recubrimiento y hasta la descomposición térmica de la biocerámica afectando el éxito clínico del implante.

En esta investigación, se realizaron tratamientos superficiales de oxidación anódica al sustrato metálico, con el fin de reducir su susceptibilidad a la corrosión localizada. Los resultados mostraron que los tratamientos superficiales mejoraron satisfactoriamente la resistencia a la corrosión por picado de la aleación.

Además, se exploró la síntesis de cristales de Hidroxiapatita por métodos sol-gel y precipitación acuosa. Posteriormente, los productos de las diferentes síntesis fueron sometidos a tratamientos térmicos a 900°C, para ser evaluados por medio de FTIR, TGA y DSC, DRX y SEM-EDS con el fin de seleccionar los cristales para la aplicación posterior del recubrimiento sobre acero 316LVM, anodizado previamente. Los recubrimientos fueron obtenidos por electrodeposición en solución supersaturada de los cristales de Hidroxiapatita sintetizados previamente, mostrando las ventajas de la técnica sobre otros métodos utilizados actualmente para lograr estos recubrimientos.

Por último, se caracterizaron dichos recubrimientos con técnicas como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, polarización cíclica y SEM-EDS, mostrando los efectos benéficos de la capa de HA depositada sobre los parámetros electroquímicos evaluados.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química

Director: Ph. D Darío Yesid Peña Ballesteros Codirector: Hugo Armando Estupiñán Duran M. Sc

## ABSTRACT

### **ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF HIDROXYAPATITE'S BIOACTIVE COATINGS OBTAINED BY ANODIC ELECTRODEPOSITION ON STAINLESS STEEL 316 LVM.**

KEYWORDS: 316 LVM, Hydroxyapatite, anodic oxidation, bioceramic.

#### **DESCRIPTION:**

Despite the advantages that owns the stainless steel 316 LVM on applications that must bear burden, and the low cost that its use represents compared with other alloys used for the same purpose, its use in medical devices, for long term, has been relegated by related corrosion's problems, and the consequent lack of biocompatibility due to release of ions. The application of bioactive ceramic's coatings as HA, has reduced these adverse effects, in addition to improve the direct union between implant and bone. Although, there are many techniques for the application of these coatings, most have disadvantages such as high cost, coating's lack of crystallinity, and even the bioceramic's thermal decomposition affecting the clinical success of the implant.

In this investigation, surface treatments of anodic oxidation to the metallic substrate were made, in order to reduce their susceptibility to localized corrosion. The results showed that the surface treatment improved successfully, the alloy resistance to pitting corrosion.

Besides, it was explored the synthesis of crystals HA, by aqueous precipitation and Sol-Gel methods. Subsequently, the products of the different synthesis were submitted to heat treatment at 900°C, to be evaluated by means of FTR, TGA, DSC, DRX, SEM-EDS, in order to select the crystals to the next application of the coating on 316 LVM stainless steel, previously anodized. The coating were obtained, by electrodeposition on supersaturated solution of the Hydroxyapatite crystals, previously synthetized, showing the advantages of this techniques over other methods currently used to achieve these coatings.

Finally, these coatings were characterized using techniques such as Electrochemical Impedance Spectroscopy, cyclic polarization and SEM-EDS, showing the beneficial effects of the HA layers deposited, on the electrochemical parameters evaluated.

---

\* Degree Project.

\*\*Faculty of Phisical-Chemistry Engineerings. Chemical Engineer Department.

Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. PhD. Codirector: Hugo Armando Estupiñan Duran M.Sc.

## INTRODUCCIÓN

La evolución de los biomateriales es un reto permanente en ortopedia y aplicaciones dentales, constituyendo de esta manera su investigación y desarrollo como un área de gran incidencia en la salud pública y en el ámbito económico de nuestra sociedad. Estas investigaciones han cubierto dos aspectos muy importantes: primero, la selección de un material que cumpla con las especificaciones de las propiedades mecánicas, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión y segundo, propiedades de biocompatibilidad, ya que la permanencia en un medio fisiológico por parte del implante en un largo plazo, requiere de una respuesta biológica adecuada, que no cause rechazo ni daños en el tejido cercano y que estimule la restauración de las funciones del tejido deteriorado.

Entre los metales, el acero inoxidable 316LVM es el más utilizado para la fabricación de implantes, ya que su costo es menor comparado con el de los dispositivos fabricados a partir de aleaciones de titanio. Sin embargo, su uso en aplicaciones biomédicas ha sido limitado por problemas de alto peso, alto módulo de elasticidad y problemas de corrosión, como el picado y la falta de biocompatibilidad.

La aplicación de recubrimientos bioactivos con materiales cerámicos como la Hidroxiapatita, se ha propuesto como una alternativa ante esta problemática, ya que se han logrado reducir los efectos de liberación de iones metálicos con este tipo de recubrimientos, sin embargo, la disminución de los mismos requiere de un mayor desarrollo de modificaciones superficiales en este tipo de acero con sus respectivas evaluaciones *in Vitro*. En este orden de ideas se han propuesto los pretratamientos del sustrato metálico antes de la aplicación del recubrimiento, con el fin de mejorar el comportamiento biocompatible de esta aleación y hacerla conveniente para usos a largo plazo.

En este trabajo, se obtuvieron cristales de HA por tres rutas de síntesis, evaluando características como la morfología, composición química y estabilidad térmica, para la posterior aplicación del recubrimiento. Se realizaron pretratamientos superficiales de oxidación anódica al acero inoxidable 316LVM.

Posteriormente, se aplicaron los recubrimientos de HA sintetizada por electrodeposición anódica. Los recubrimientos se caracterizaron por espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y polarización potenciodinámica cíclica, evaluando los potenciales de corrosión y protección y resistencia a la polarización. La morfología de los recubrimientos y la relación Ca/P se obtuvo por SEM-EDS. Análisis posteriores, indicaron que los pretratamientos de oxidación anódica lograron evitar la aparición de corrosión por picado, mejorando sustancialmente la resistencia a la degradación localizada de esta aleación. Por otra parte, los sustratos recubiertos mostraron comportamientos más nobles del material, bajo las condiciones de análisis estudiadas.

El resultado de esta investigación, plantea una posible alternativa viable y segura aplicada a los dispositivos biomédicos que se ofrecen actualmente en los planes de salud pública colombiana, integrando las bondades mecánicas y electroquímicas del acero 316LVM con la bioactividad de la HA.

# 1. CONCEPTOS TEÓRICOS

## 1.1 BIOMATERIALES

Los biomateriales son materiales desarrollados para ser incorporados como implantes que interactúen con los tejidos humanos y que pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones en el cuerpo humano con el objetivo de sustituir, total o parcialmente, la función de un tejido u órgano del sistema músculo-esquelético. El desarrollo de nuevos y diversos biomateriales representa uno de los roles claves en las aplicaciones biomédicas, ya que se requieren combinar excelentes propiedades mecánicas como resistencia a la tensión y a la corrosión con los aspectos biológicos como biocompatibilidad y la capacidad de osteointegración del implante, con el fin de lograr que el material y el tejido puedan coexistir sin tener un efecto inapropiado entre sí, manteniendo la integridad y funcionalidad del sistema implante-tejido durante un largo plazo.

Los materiales que se emplean para la fabricación de dispositivos médicos son de naturaleza diversa, y se seleccionan en función del tipo de aplicación a la que vayan a ser destinados, ya sea en tejidos blandos o en tejidos duros. Estos se clasifican según su naturaleza, en cerámicas, polímeros y metales, también en compuestos, los cuales son obtenidos por la combinación de dos o más materiales.

Los metales y las aleaciones tienen un amplio rango de aplicación en la fabricación de implantes, gracias a sus propiedades mecánicas superiores, tales como resistencia a la tensión, tenacidad y ductilidad, entre otras; propiedades necesarias en las aplicaciones estructurales, que permiten al material soportar cargas sin que éste presente deformaciones ni cambios dimensionales permanentes. Sin embargo, son susceptibles a la degradación química o electroquímica, ya que los fenómenos de corrosión o desgaste son muy comunes, lo que puede conllevar a la liberación de iones o desprendimiento de partículas en el tejido circundante, generando a su vez, respuestas biológicas indeseables <sup>(2)</sup>.

Los implantes metálicos generalmente pueden estar fabricados con aleaciones de Co-Cr, titanio y sus aleaciones o con aceros inoxidable austeníticos, ya que se ha demostrado que estos materiales son aceptados en el cuerpo debido principalmente a la capa de óxido pasiva e inerte formada en su superficie. Comparativamente, los aceros inoxidable austeníticos (316L y 316LVM), poseen ventajas sobre los otros materiales, tales como, bajo costo y facilidad de fabricación, razón por la que son comercializados en la mayoría de países con bajo nivel de industrialización<sup>(2)</sup>. Sin embargo su uso en aplicaciones a largo plazo se ha restringido por los problemas de corrosión por picado que presentan. El picado es una forma severa de corrosión localizada que resulta en un daño extensivo y en la liberación de cantidades significativas de iones metálicos (metalosis).<sup>(2,3)</sup>

## **1.2 BIOMATERIALES CERÁMICOS**

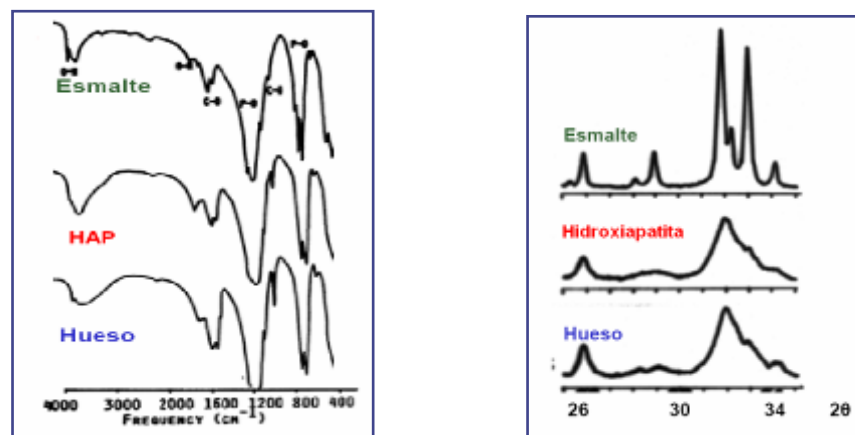
Las cerámicas utilizadas en aplicaciones médicas han sido clasificadas en cinco categorías debido a sus características superficiales y a su estabilidad química en fluidos corporales: carbón, alúmina, zirconia, biovidrios y fosfatos de calcio<sup>(2)</sup>.

Inicialmente se estableció como ventaja de las biocerámicas su baja reactividad química. Sin embargo del grupo de las biocerámicas, los fosfatos de calcio se han denominado bioactivos por su fijación química al hueso, como resultado de las reacciones sucesivas de intercambio iónico entre el material bioactivo y los fluidos corporales, en las cuales se forma una capa de apatita carbonatada, equivalente a la fase mineral del hueso el cual es responsable de la fuerte adherencia entre el implante y el hueso<sup>(3, 5)</sup>.

A pesar de sus propiedades bioconductoras y bioactivas, y de poseer propiedades físicas mejores que algunas aleaciones metálicas, tales como, resistencia a la corrosión, al desgaste y dureza, las biocerámicas presentan una pobre resistencia a la tensión y al impacto, además alta fragilidad, siendo de esta forma, inviables como implantes que tengan la función principal de soportar carga. Sus

aplicaciones incluyen, los cementos óseos para el relleno de defectos, los materiales reabsorbibles para la estimulación de la regeneración ósea, la liberación de fármacos en matrices biocerámicas y los recubrimientos de implantes metálicos entre otras. <sup>(4)</sup>

**1.2.1 Fosfato Tricálcico (TCP) E Hidroxiapatita (HAP).** Entre los fosfatos de calcio, los mas utilizados como sustitutos óseos en ortopedia y cirugía maxilofacial, son el fosfato tricálcico (TCP) y la Hidroxiapatita sintética (HAP) <sup>(9)</sup>. Estos materiales han sido foco de numerosas investigaciones en las últimas décadas, debido a la similitud de la Hidroxiapatita y la Fluoroapatita con el esmalte, la dentina y el hueso, lo cual se ha corroborado por los patrones de difracción de rayos X (figura1), y con los análisis químicos que muestran la presencia de calcio y fosfato, como los principales constituyentes en estos minerales<sup>(4)</sup>. La similitud de esta cerámica con la fracción mineral del hueso es la causa de la reacción bioquímica positiva en la interfaz cerámica-hueso. <sup>(5)</sup>



**Figura 1.** Espectros IR y diagramas DRX del esmalte, la Hidroxiapatita y el hueso. <sup>(1)</sup>

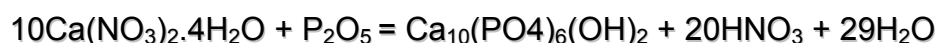
El fosfato tricálcico,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  tiene una relación molar Ca/P de 1.5. Es biodegradable y bioreabsorbible por la combinación de sus efectos de disolución y fragmentación en medios acuosos, propiedad que es aprovechada para servir de reemplazo temporal por el tejido receptor.

Por otra parte, la Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) es una apatita con una relación molar de Ca/P de 1.67. Desde el punto de vista biológico, presenta algunas ventajas, como la falta de toxicidad, ausencia de reacción inflamatoria o reacción ante la presencia de cuerpos extraños al aplicarse en bloques o partículas sueltas y ausencia de respuesta pirógena<sup>(5,4)</sup>. Contrario al TCP, la HAP es insoluble y presenta unas características bastantes consistentes *in vivo*, lo que la hace más útil en recubrimientos de implantes ortopédicos.

### 1.3 SÍNTESIS DE FOSFATOS DE CALCIO

Considerando las numerosas aplicaciones de los compuestos de fosfato de calcio en la biomedicina, se han desarrollado numerosas técnicas de síntesis. Dependiendo de la técnica de obtención, se pueden obtener materiales con diferentes y variadas morfologías, estequiometría y nivel de cristalinidad. La existencia de HAP no estequiométrica (relación molar Ca/P diferente a 1.67,  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x\text{OH}_2$ ), se debe a la capacidad de la estructura apatítica de admitir un gran número de sustituciones que dejan sin cambio la estructura cristalográfica, y que empobrecen la cristalinidad del fosfato, así como también, generan un aumento en la solubilidad<sup>(18)</sup>. Se han establecido tres formas principales de síntesis: las reacciones en estado sólido, la síntesis sol-gel y la síntesis en medio acuoso. La reacción en estado acuoso puede ser dividida en tres grupos: precipitación, tratamiento hidrotérmico e hidrólisis de otros fosfatos de calcio. Las rutas de síntesis utilizadas en esta investigación son: la síntesis sol-gel y la síntesis en medio acuoso.

**1.3.1 Síntesis Sol-gel.** Aunque varios autores reportan variaciones a la síntesis sol-gel,<sup>(19-22)</sup> básicamente el procedimiento sol-gel se realiza sometiendo a un proceso de reflujo, las disoluciones de los precursores de fósforo y calcio en etanol. En particular para  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  la reacción es:



Este procedimiento permite a los precursores pre-reaccionar, gracias a la reactividad que presenta el fósforo en el alcohol conduciendo a la formación de geles que permiten elaborar materiales con facilidad (películas densas y transparentes, polvos ultra finos). La presencia de los iones nitrato garantizan la casi total descomposición de residuos orgánicos. Esta descomposición contribuye a la formación de la fase carbohidroxiapatita. Teóricamente, la síntesis sol-gel presenta ventajas respecto a otras rutas de síntesis, tales como, alta pureza en el producto, composición homogénea y temperatura de síntesis baja <sup>(10)</sup>.

**1.3.2 Síntesis en medio acuoso.** La precipitación Química es uno de los métodos más utilizados, por su simplicidad y alto rendimiento <sup>(23,24)</sup>. Esta reacción toma lugar entre iones de fósforo y calcio, bajo condiciones controladas de pH (básico) y hasta 100°C de temperatura de la solución. Se necesita controlar cuidadosamente la relación molar Ca/P en los precursores para evitar su variación en el producto final, lo cual puede traer como resultado la formación de un producto no estequiométrico. Los tratamientos térmicos realizados por encima de 700°C, mejoran la cristalinidad y ayudan a descomponer las fases de HAP no estequiométrica en una mezcla de TCP-HAP <sup>(11)</sup>.

#### **1.4 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES AL SUSTRATO METÁLICO**

Aunque los recubrimientos de HA sobre el acero inoxidable 316LVM han mostrado la posibilidad de reducir los efectos de liberación de iones metálicos <sup>(12-14,28-30)</sup>, se hace necesario evitar en un menor grado, estos productos de corrosión, identificados por la interacción continua del implante con los fluidos fisiológicos. De esta forma se hacen necesarios los pretratamientos del sustrato metálico antes de la aplicación del recubrimiento para mejorar la protección electroquímica de esta aleación y hacerla conveniente para usos a largo plazo.<sup>(15)</sup>

Existen muchas técnicas para crear artificialmente una película pasivante en los metales (anodizado, pavonado, electropulido). Particularmente, varios autores han reportado la pasivación del acero inoxidable 316 LVM en ambientes oxidantes y no

oxidantes <sup>(12-14)</sup>. La pasivación es el enriquecimiento selectivo del material con iones provenientes del sustrato metálico, para formar un óxido, que en el caso del acero 316 LVM es un óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De esta forma, la película pasivante será de mayor espesor y más uniforme, mejorando eventualmente las características de protección contra la corrosión del acero.<sup>(16)</sup>

Otro tratamiento superficial que mejora la resistencia a la corrosión de los metales es la oxidación anódica. En este procedimiento se dispone de un cátodo inerte y de un material de trabajo asumido como ánodo, los cuales están inmersos en un electrolito (solución acuosa de ácido, base o sal). Este montaje suele ser utilizado para conseguir capas de óxido más robustas que las crecidas espontáneamente en los metales susceptibles a la pasivación (titanio, aceros inoxidable, aluminio) con el fin de proveer coloración, revestimientos porosos, resistencia a la abrasión, o capas de óxido gruesas y duras que se usan para proteger el metal contra la acción de numerosos medios agresivos. Las características de dichas capas se pueden modificar, variando las variables del proceso electrolítico, por ejemplo la densidad de corriente, la temperatura del electrolito y la naturaleza del cátodo o del electrolito.

## **1.5 RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE CALCIO EN IMPLANTES METÁLICOS**

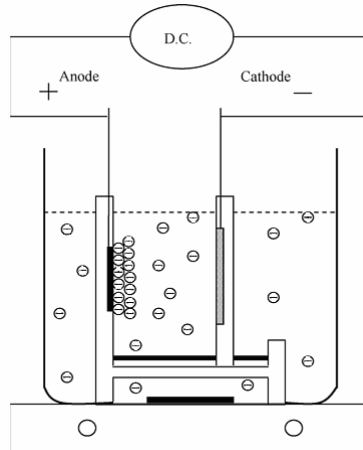
Convencionalmente, la fijación de la prótesis al hueso se realizaba de acuerdo al nivel de adherencia. De acuerdo a la ley de Wolf, las diferencias entre las propiedades mecánicas del hueso natural y del implante, causan una repartición desproporcionada en los esfuerzos aplicados, haciendo que el hueso en contacto con el implante se debilite <sup>(4,5)</sup>. La fijación de prótesis por el crecimiento de hueso en superficies porosas de los implantes, logradas por la aplicación de recubrimientos biocerámicos, se plantea como una alternativa ante esta problemática.

El proceso utilizado para recubrir un metal con Hidroxiapatita incide en las propiedades químicas, biológicas y mecánicas del compuesto depositado, ocasionando posibles fallas a causa de una aplicación inadecuada <sup>(3)</sup>. Existen diferentes técnicas para la aplicación de este tipo de recubrimientos sobre sustratos metálicos, una de las más utilizadas actualmente es la técnica de spray de plasma, en la que el plasma es creado por un arco eléctrico entre ánodo y cátodo, ionizando las partículas conducidas por un gas inerte. El polvo es derretido y alcanza el sustrato con alta velocidad, logrando adherirse. Su desventaja reside en los altos rangos de temperatura (6600-11000 °C) que causan la dehidroxilación y transformación de la fase de HAP, causando a su vez, disminución en la cristalinidad. Desde el punto de vista económico, es un método muy costoso por los equipos necesarios, además de ser requeridos posteriores tratamientos térmicos para aumentar la cristalinidad del depósito <sup>(3,7)</sup>.

**1.5.1 Electrodeposición de Fosfatos de Calcio.** La técnica de electrodeposición se utiliza para la formación de películas de materiales muy diversos. Presenta múltiples ventajas respecto a otros métodos de deposición, por su simplicidad y economía, debido a que no requiere de equipos o materiales costosos y por el hecho de que permite un buen control sobre el espesor de las películas, la uniformidad de las mismas y la velocidad de deposición. Permite recubrir sustratos con forma compleja, e incluso áreas seleccionadas de los sustratos. Además, este método elimina los inconvenientes asociados con otras técnicas de deposición de HAP, ya que es un proceso a baja temperatura con electrolitos acuosos, permitiendo obtener recubrimientos porosos y rugosos, una propiedad superficial que puede mejorar el crecimiento de hueso. Por sus ventajas operativas, el proceso puede ser transformado fácilmente de la escala de laboratorio a la de producción <sup>(6)</sup>.

Existen dos tipos de electrodeposición, la anódica y la catódica. La electrodeposición anódica se basa en la oxidación del metal o aleación en un medio de partículas suspendidas, para dar lugar a un precipitado sobre la superficie del mismo metal o aleación oxidada <sup>(6)</sup>. Para realizar la electrodeposición

de Hidroxiapatita sobre el sustrato metálico, se utiliza un electrolito con partículas de HA suspendidas en agua. El recubrimiento se logra gracias a la migración de esas partículas hacia el ánodo (figura 2).



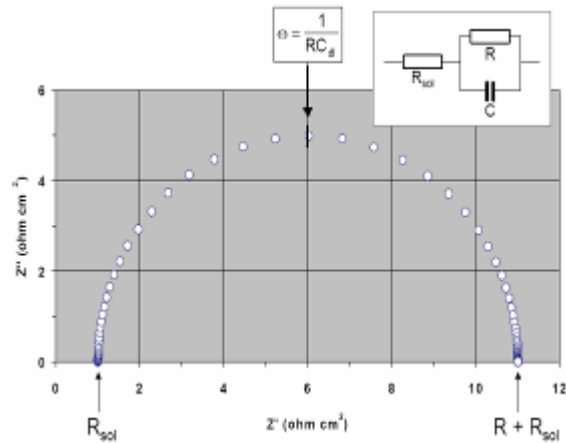
**Figura 2.** Esquema del mecanismo de electrodeposición anódica

## **1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA CARACTERIZAR EL RECUBRIMIENTO**

**1.6.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS.** Esta técnica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión. En el procedimiento experimental, se aplica una señal de potencial  $E$  a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias. El equipo electrónico usado, procesa las mediciones de potencial, tiempo y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancias correspondientes a cada frecuencia estudiada <sup>(8,17)</sup>.

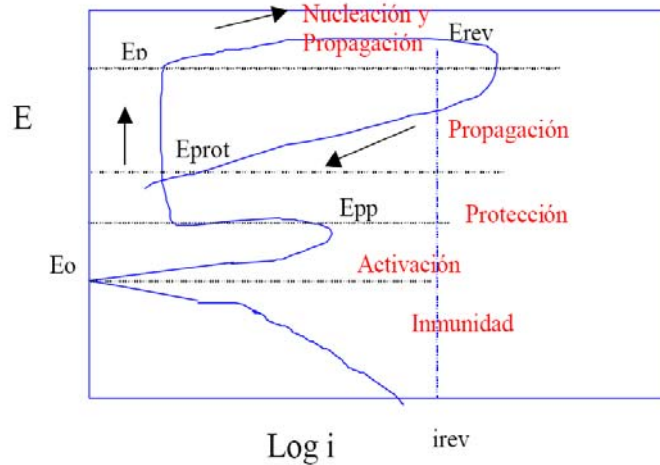
Los datos obtenidos en los ensayos de EIS, son reportados en los diagramas de Nyquist y Bode. El primero de ellos, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar  $-Z''$  vs.  $Z'$ . El diagrama de Bode es la representación de impedancia vs frecuencia y existe en 2 formas: Log en base 10 de  $|Z|$  contra Log base 10 de la frecuencia; y ángulo de fase contra Log base 10 de frecuencia (figura 3).

Para los estudios de corrosión que usan EIS, los espectros de impedancia obtenidos se analizan mediante circuitos eléctricos equivalentes. Un circuito equivalente es una combinación de elementos (resistencias, capacitancias, inductores, etc.). Los valores de estos parámetros eléctricos son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión .<sup>(8,17)</sup>



**Figura 3.** Diagrama de Nyquist. Componentes real e imaginario de la impedancia total<sup>(8)</sup>.

**1.6.2 Polarización Cíclica.** El picado, una forma de corrosión localizada a la que es susceptible el acero 316L, requiere del empleo de técnicas específicas. La polarización cíclica es la técnica más común para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada. Consiste en la polarización anódica del material desde su potencial de circuito abierto hasta alcanzar una densidad de corriente predeterminada, punto en el que el potencial hace un barrido de reversa hasta que la corriente cambia de polaridad. La curva se analiza en términos de potencial de rompimiento  $E_b$  y potencial de protección  $E_{prot}$  (ver figura 4). Los intervalos entre estos potenciales se relacionan con la aparición y propagación de picaduras. A partir del potencial de rompimiento, se tiene una zona donde las picaduras se nuclean y se propagan. Al aplicar el barrido de reversa pueden presentarse 3 casos. El primero cuando el  $E_{prot}$  cruza la curva de ida en la zona pasiva, por tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación de la misma.



**Figura 4.** Curva de polarización cíclica

El segundo caso, cuando la picadura no se detiene sino hasta un valor cercano al  $E_{corr}$  o menor, se puede decir que la picadura solo se detiene al regresar al equilibrio o cuando el material es protegido catódicamente. En este caso, el material tiene una susceptibilidad muy grande a la corrosión localizada. Cuando la curva regresa por el mismo camino o por un valor de corriente menor, el material no presenta una tendencia a la corrosión localizada.

Esta técnica, aplicada a diversos valores de agentes agresivos como, por ejemplo un medio con cloruros, permite obtener diagramas predictivos del comportamiento a la corrosión localizada, en donde es posible obtener zonas de nucleación y propagación y de protección e inmunidad.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de esta investigación se divide en las siguientes etapas:

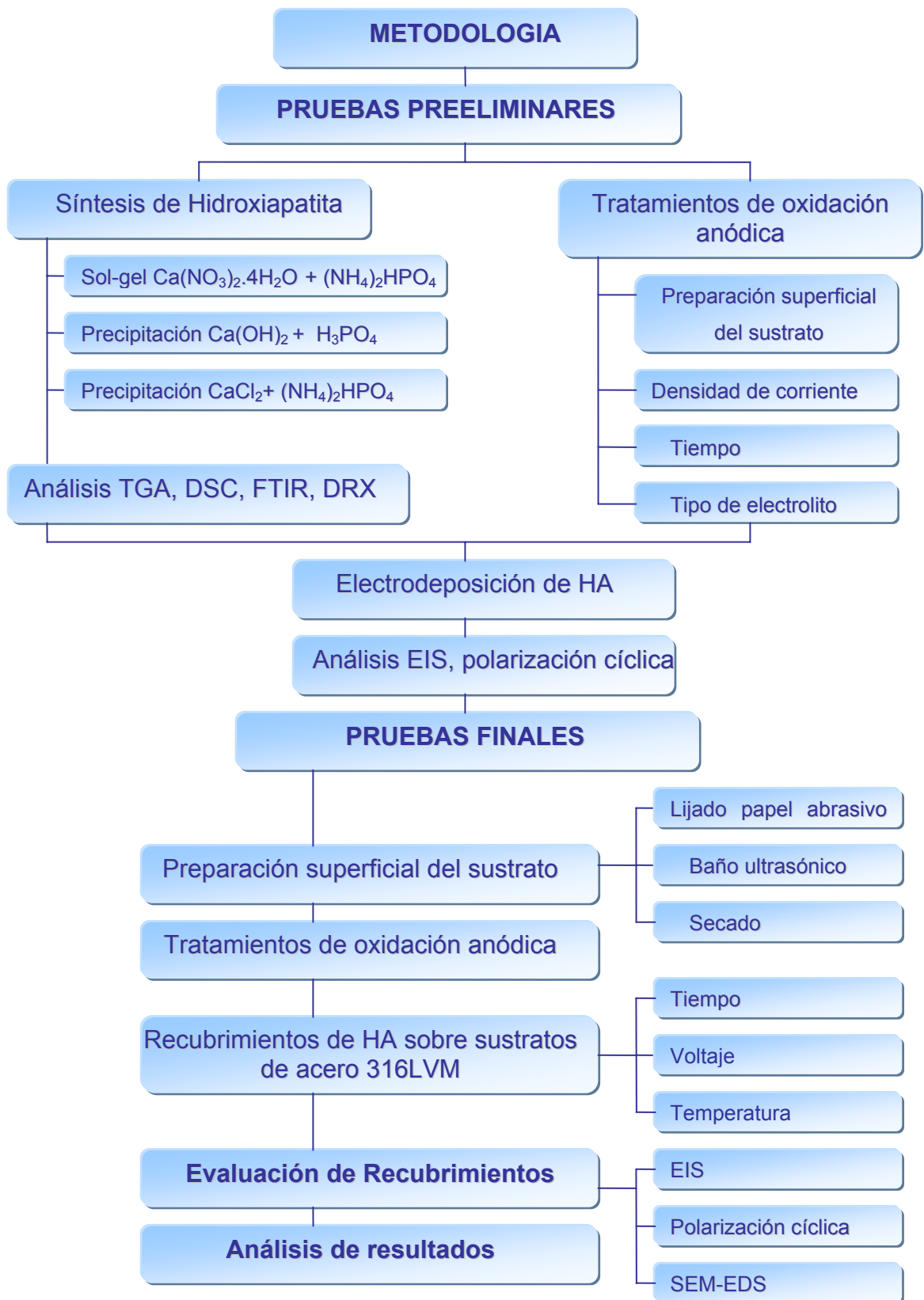
- Síntesis de la Hidroxiapatita por 3 rutas: Sol-gel y precipitación acuosa (dos tipos diferentes de precursores)
- Evaluación del fosfato de calcio obtenido
- Electrodeposición de la Hidroxiapatita sobre sustratos de acero 316LVM
- Evaluación del recubrimiento obtenido.

### 2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para análisis MERCK
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  MERCK
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% Carlo Erba
- $\text{CaCl}_2$  para análisis Carlo Erba
- $(\text{NH}_4)\text{OH}$ . (85% MERCK)
  
- Balanza marca Mettler AE 240.
- Termómetro
- Plancha de calentamiento. Marca SCHOTT
- Celda de acero inoxidable 316L
- Fuente de potencia galvanostática/potenciostática de 2.5 A y 500V de corriente directa.
- Electrodo de calomel saturado y grafito
- Multímetro.
- Galvanostato/Potenciostato GAMRY

### 2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El diagrama de la figura 5 ilustra la marcha experimental llevada a cabo.



**Figura 5.** Diagrama metodología experimental

## 2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

**2.3.1 Pruebas preliminares.** Las pruebas preliminares se dividirán en dos etapas: síntesis de la Hidroxiapatita y los pretratamientos al sustrato metálico para la ulterior electrodeposición de la biocerámica.

**2.3.1.1 Síntesis de la Hidroxiapatita.** La síntesis de polvo de Hidroxiapatita se efectuó por tres métodos. La síntesis A se realizó por sol-gel en base etanol con  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , método descrito por Kuriakose y colaboradores<sup>(21)</sup>. Las síntesis B y C se realizaron siguiendo el método de precipitación acuosa, utilizando como precursores de calcio y fósforo al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y al  $\text{CaCl}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  respectivamente, adicionados en relación molar 1.67. Luego de un tiempo de maduración de 48 horas para cada una de las muestras, los precipitados obtenidos fueron removidos de la solución por filtración. Los polvos resultantes fueron secados durante 12 horas a  $100^\circ\text{C}$  y posteriormente calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas<sup>(25-27)</sup>. Con el fin de seleccionar los cristales de HAP que fueron utilizados en la electrodeposición, se realizó la caracterización del polvo obtenido de HAP por técnicas como:

**Espectroscopia infrarrojo (FTIR):** A las muestras obtenidas se les realizaron análisis por espectroscopía de infrarrojo, para identificar por medio de sus espectros, las bandas correspondientes a las tensiones de los grupos funcionales presentes, y así mismo se pudieron determinar los cambios representativos en la estructura al someterlas a los tratamientos térmicos. Este análisis fue llevado a cabo en un equipo para espectroscopía de infrarrojo FTIR-8400 Shimadzu.

**Difracción de rayos X (DRX):** A través de esta técnica, se evaluaron, la estructura química y cristalina de los fosfatos de calcio, permitiendo identificar los patrones de difracción de las diferentes fases que pudieron formarse durante la síntesis, logrando determinar la pureza de la fase HAP<sup>(10)</sup>.

**DSC y TGA:** El análisis TGA determinó el grado de degradación térmica y las etapas de dicha degradación. Este fue llevado a cabo en una balanza termogravimétrica AT- instruments 2050, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperatura de 0 a 1000°C, bajo atmósfera de nitrógeno. Los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se realizaron para verificar puntos de fusión a lo largo del tratamiento térmico. El análisis fue llevado a cabo en un DSC AT-Instruments.

**SEM- EDS:** La microscopia electrónica de barrido, permitió visualizar las superficies del sustrato recubierto, con el fin de evaluar su morfología (porosidad, uniformidad, caracterización de defectos y disposición de núcleos de HAP en la superficie). El accesorio de EDS (espectroscopia de energía dispersa), permitió realizar un análisis cuantitativo, evaluando la composición elemental en la superficie del recubrimiento, y determinando la estequiometría del mismo, en particular, la relación Ca/P. El ensayo se realizó en un microscopio electrónico de barrido con sonda de EDS marca JEOL JSM-5910 LV Scanning Electron Microscope.

### **2.3.1.2 Tratamientos de oxidación anódica y Electrodeposición de la HAP.**

Muestras de acero inoxidable 316LVM de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor se utilizaron como sustrato metálico, la composición elemental del mismo está dada en la tabla 1. Las probetas fueron sometidas a pulido superficial con papel abrasivo 150, 240, 320, 400 y 600, desengrase en baño ultrasónico con acetona, neutralización con agua destilada, y por último, secado. Para determinar las condiciones del tratamiento de oxidación anódica, se realizaron pruebas con diferentes electrolitos, tiempos y densidad de corriente<sup>1</sup>, hasta lograr formar la capa de óxido de cromo sobre la superficie metálica. Se evaluó el sistema sustrato-capas de óxido con EIS y polarización cíclica.

---

<sup>1</sup> Trabajo de investigación llevado a cabo en el GIC, J.Sarmiento y J. Sanabria

Elemento	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	S	Si	P	V
%	61.666	18.044	14.012	2.859	1.849	0.963	0.518	0.078	0.010

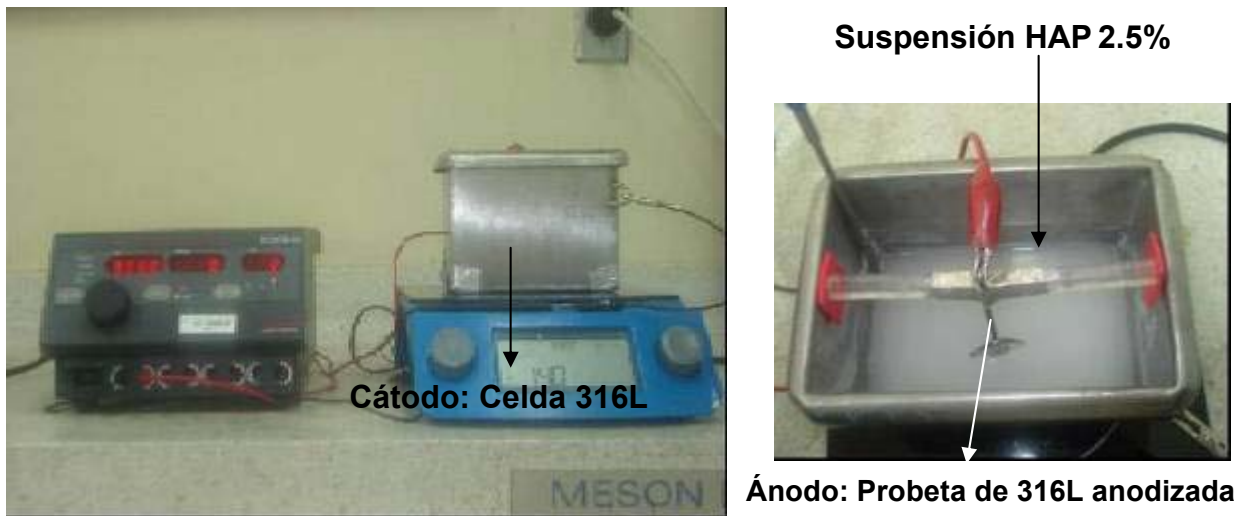
**Tabla 1.** Composición elemental del acero 316LVM utilizado, Laboratorio EDX, CDP Joyería (ANEXO A)

A partir de estas pruebas, se determinaron como condiciones del tratamiento de oxidación anódica: 500mA de densidad de corriente, tiempo 3 min, electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25%, Temperatura 26°C. La figura 6 muestra el montaje utilizado.



**Figura 6.** Montaje para los tratamientos de oxidación anódica

Tras determinar las condiciones del tratamiento superficial, se realizaron pruebas preliminares para encontrar el montaje adecuado y el rango de las variables independientes; entre otras condiciones para realizar la electrodeposición de HA sobre el sustrato previamente anodizado. El montaje obtenido se ilustra en la figura 7, utilizando como electrolito una suspensión de HA al 2.5% en agua<sup>(12-14,28-30)</sup>. Se evaluaron rangos de voltaje y tiempo según la tabla 2, realizando duplicados para cada prueba para estimar el error.



**Figura 7.** Montaje para la electrodeposición anódica de HAP

Variable			
Voltaje (V)	30	60	90
Tiempo (Min)	5	10	15

**Tabla 2.** Condiciones de voltaje y tiempo para pruebas preliminares

El análisis de estas condiciones se realizó según los resultados de ensayos electroquímicos de EIS y polarización cíclica. Se estudió el efecto de las variables independientes sobre parámetros electroquímicos como resistencia a la polarización y susceptibilidad al picado.

**2.3.2 Pruebas Finales.** La ruta de síntesis seleccionada para la ulterior electrodeposición sobre los sustratos de 316LVM fue la precipitación acuosa con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )-( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) como precursores de calcio y fósforo respectivamente, ya que, a partir de los análisis de resultados derivados de las pruebas de caracterización, su producto presentaba ventajas respecto a los otros métodos planteados. Según los análisis de las pruebas preliminares, se establecieron las pruebas finales de la electrodeposición, con un diseño factorial, contemplando como variables independientes el voltaje aplicado, tiempo de electrodeposición y temperatura del electrolito. El rango de voltaje aplicado se definió entre 60 y 120 V, tiempos de 5 y 15 minutos y la temperatura entre 25 y

60°C. Como variables fijas en el diseño se mantuvieron el % de sólidos en suspensión, las dimensiones de la celda, la distancia entre ánodo y cátodo y la velocidad de agitación. La matriz de diseño resultante se encuentra en el ANEXO B.

**2.3.2.1 Caracterización electroquímica del recubrimiento obtenido.** Las probetas con tratamientos de anodizado y electrodeposición fueron sometidas a experimentos de polarización potenciodinámica y estudios de impedancia electroquímica en solución Ringer con pH de 7.4 con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión impartida por los recubrimientos. La celda electroquímica utilizada para este fin fue ajustada con un electrodo de calomel saturado, como electrodo de referencia, un electrodo de grafito, como electrodo auxiliar y la probeta de 316LVM, como electrodo de trabajo. Los ensayos electroquímicos se realizaron en un potencióstato/galvanostato GAMRY (ver ANEXO C).

A partir de los resultados obtenidos de EIS, se planteó el circuito equivalente correspondiente, en el cual es posible representar los fenómenos electroquímicos superficiales mediante un modelo de fasores provenientes de los valores de impedancia y capacitancia. En el circuito obtenido, los elementos de fase constante representan los procesos de transferencia en la doble capa electroquímica.

La morfología del recubrimiento se estudió utilizando microscopía electrónica de barrido, SEM, permitiendo la caracterización y el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies. La herramienta de espectroscopía de energía dispersa EDS, permitió determinar las relaciones Ca/P del mismo.

**2.3.2.2 Análisis estadístico de los datos.** Se realizó un diseño experimental factorial de tres variables independientes con la ayuda de un software estadístico, con el que además se realizaron los análisis estadísticos correspondientes, teniendo como variable respuesta la resistencia a la polarización para obtener

finalmente las mejores condiciones de electrodeposición de la HA sobre sustratos de 316 LVM previamente anodizados.

## **2.4 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL**

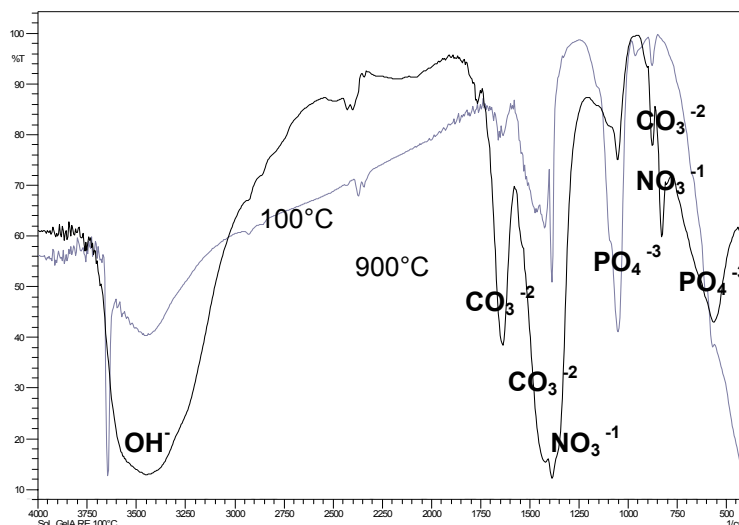
A partir de los análisis de resultados, se elaborará un informe final, enmarcado en los objetivos, alcances e hipótesis planteados al inicio de la investigación, para cuantificar el grado de cumplimiento de los mismos y plantear las conclusiones y recomendaciones de la misma.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

##### 3.1.1 Síntesis de Hidroxiapatita

**3.1.1.1 Espectroscopía de IR.** La comparación de los espectros infrarrojos de la síntesis A a 100 y 900°C se muestra en la figura 8. En ambos, se muestran los picos de absorción característicos de los grupos funcionales fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , con un pico característico de vibración de estiramiento a  $1040\text{ cm}^{-1}$  y una vibración de deformación a  $560\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente las bandas de absorción del grupo hidroxil ( $\text{OH}^-$ ), con un pico ancho de aproximadamente  $3560\text{ cm}^{-1}$  (20-22).



**Figura 8.** Espectro del IR síntesis sol-gel a 900 y 100°C

Aunque en la síntesis no se adicionó ninguna fuente de carbono, son notables las bandas de absorción del  $\text{CO}_3^{2-}$ , con un pico característico a  $1580\text{ cm}^{-1}$  y otras bandas asociadas al modo de estiramiento simétrico, a  $1440\text{ cm}^{-1}$  y al modo de tensión fuera del plano a  $870\text{ cm}^{-1}$  (22,32,33). Estas sustituciones parciales que muestran como resultado HAP carbonatada, se atribuyeron a la presencia de reactivos orgánicos (etanol) en el proceso sol-gel. La banda cercana a  $1400\text{ cm}^{-1}$

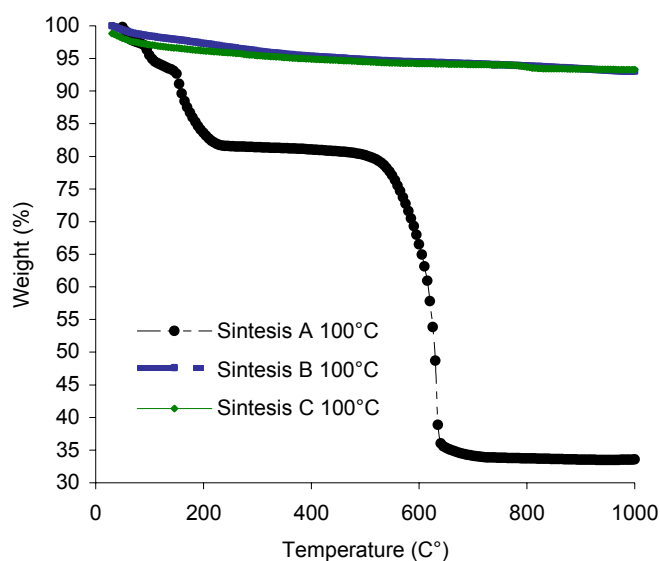
fue atribuida al grupo nitrato, como un residuo resultante de los precursores de la síntesis.

En la comparación de los espectros de la síntesis B (ANEXO D), se notó la completa correspondencia entre los espectros tratados a 100 y 900°C. Se aprecian al igual que en el caso anterior las bandas de los grupos funcionales fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ; 460, 560, 1020  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{OH}^-$  (630, 3560  $\text{cm}^{-1}$ ) y una banda ancha relativa a H-O-H en 3480  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(24,26)</sup>. El análisis de los espectros de IR de la síntesis C (precursores  $\text{CaCl}_2$  - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , ANEXO D) muestran además de los mismos picos característicos mencionados anteriormente<sup>(24,26,31)</sup>, una banda cercana a 1650  $\text{cm}^{-1}$  debida a la presencia de agua o a  $\text{NH}_4$ , un residuo de los precursores ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), banda que desapareció debido a la calcinación, como es evidente en el espectro de IR del polvo tratado térmicamente a 900 °C.

A partir de los espectros de IR de las diferentes síntesis, y en particular para la síntesis A y C, fue notable el efecto de la calcinación, ya que los productos sometidos a este tratamiento térmico mostraron bandas estrechas y bien definidas, mientras los productos secados a 100°C mostraron bandas anchas, típicas de productos amorfos <sup>(20)</sup>.

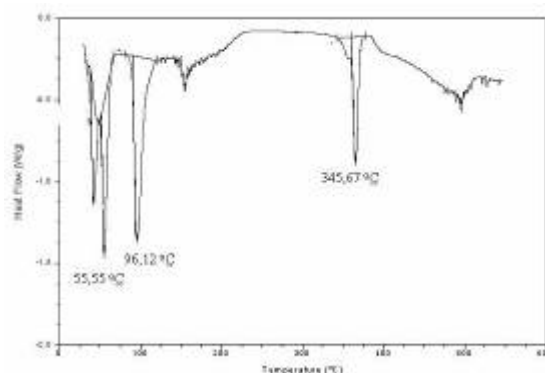
**3.1.1.2 TGA y DSC.** Los tratamientos térmicos fueron realizados para evaluar el proceso de transformación térmica de los polvos. La figura 9 corresponde al análisis termogravimétrico de los polvos obtenidos por los diferentes tipos de síntesis (Ver ANEXO E). Para el gel obtenido por procedimiento sol-gel (muestra A) se identificaron dos etapas de pérdida de peso. La primera etapa es de cerca del 17%, en un rango de temperatura de 30-210 °C, debida a la evaporación del agua absorbida y el etanol residual de la síntesis, ambas temperaturas menores de 100°C, y también a la calcinación a 180 °C del  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  (alcóxido), producto intermedio de la síntesis.

La descomposición de compuestos nitrogenados ocurre lentamente en un intervalo de 350-650°C, con una pérdida de peso de aproximadamente 43%. Esta afirmación, se ratificó con la desaparición del pico de absorción del grupo nitrato en el espectro correspondiente a 900°C (figura 9). Existe una última inclinación en la curva cerca a 700°C, probablemente debida a la liberación de gas dentro de la mezcla. No se observó ninguna pérdida adicional de peso superior a esta temperatura, lo que indicó que la fase descompuesta era térmicamente estable.



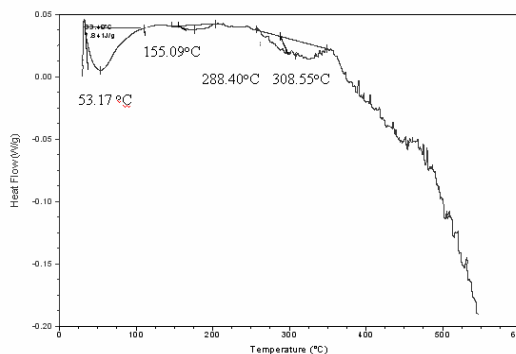
**Figura 9.** Termogramas muestras A, B, C

El análisis DSC, en la figura 10 permitió ver los cambios exotérmicos o endotérmicos asociados al tratamiento térmico de la muestra (ANEXO F). Se evidenciaron cambios endotérmicos por bandas a 41.90, 55.55, 96.12 y 365.47°C. Las bandas antes de 100°C son atribuidas a la evaporación del etanol y a la pérdida de agua presente en la muestra. El pico endotérmico a 365.47°C se debe a la eliminación de compuestos nitrogenados residuales, en completa correspondencia con los análisis TGA previos.



**Figura 10.** Diagrama DSC síntesis A 100°C

Para la muestra B, el análisis DSC (Fig.11), mostró un pico endotérmico cercano a los 100°C que corresponde a la deshidratación del precipitado y la pérdida de moléculas de agua absorbidas físicamente. En el termograma correspondiente, (Fig. 9) se evidenció una pérdida de peso asociada a este fenómeno de 3.317%, seguida por la deshidratación de  $\text{Ca(OH)}_2$  (probablemente residuo de la síntesis) entre 200 y 350°C evidenciada por una banda endotérmica débil cercana a 308°C.

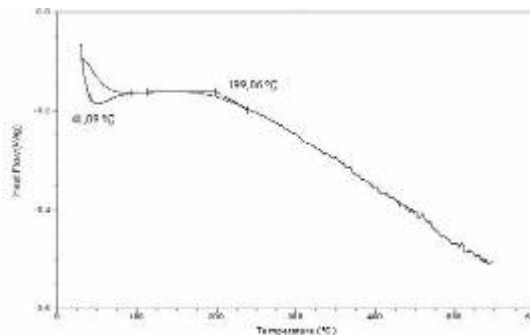


**Figura 11.** Diagrama DSC síntesis B 100 °C

El termograma de la muestra C, así como el análisis DSC (Fig. 9 y 12 respectivamente) señalaron un comportamiento muy similar al de la muestra B, ya que presentaron de igual manera el cambio endotérmico de la deshidratación y pérdida progresiva de peso.

Es notable, que a diferencia de la muestra A; los polvos sintetizados por precipitación acuosa presentaron porcentajes de pérdida de peso mucho menor

(6-8%), contrario a la pérdida de cerca del 60% en la síntesis sol-gel, representando de esta manera una ventaja en cuanto a rendimiento en peso de la síntesis acuosa respecto al sol-gel.



**Figura 12.** Diagrama DSC síntesis C 100°C

**3.1.1.3 Difracción de rayos X:** Se realizó el análisis cualitativo por comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *Internacional Center for Diffraction Data*. En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos. Las condiciones del análisis y los difractogramas correspondientes son detallados en el anexo G.

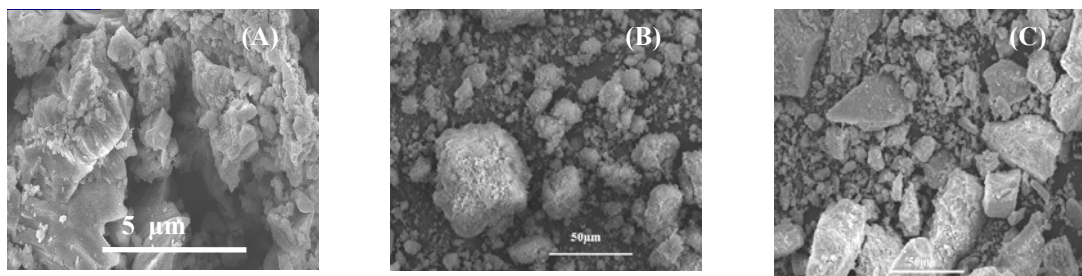
<b>Muestra</b>	<b>Fase cristalina</b>	<b>Nombre</b>
<b>Síntesis A</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>Calcita</b>
	<b>Ca<sub>9</sub>HPO<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>OH</b>	<b>Calium hydrogen Phosphate Hydroxide</b>
	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Hidróxido de calcio</b>
<b>Síntesis B</b>	<b>Ca<sub>10.132</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5.9</sub>(OH)<sub>3.258</sub></b>	<b>Hidroxiapatita</b>
<b>Síntesis C</b>	<b>Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)</b>	<b>Hidroxiapatita</b>
	<b>Ca<sub>2.993</sub>H<sub>0.014</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Withlockita</b>

**Tabla 3.** Fases identificadas por DRX en cada una de las síntesis.

Las únicas síntesis que produjeron HAP fueron la síntesis B y C, siendo el polvo sintetizado por la ruta B, una fase pura de Hidroxiapatita. Aunque los análisis de IR para la síntesis A mostraron picos de difracción de grupos funcionales

característicos de HAP, se logró establecer que el producto de esta corresponde a fases diferentes de fosfato de calcio.

**3.1.1.4 SEM-EDS.** La figura 13 muestra las micrografías de los polvos obtenidos por las tres rutas de síntesis planteadas. La micrografía de los polvos obtenidos por la síntesis A, mostró cristales aglomerados, mientras que en las micrografías de los polvos de la síntesis B y C se observaron cristales sueltos y de forma bien definida, lo que sería más benéfico en la aplicación de recubrimientos. Sin embargo, fue notable la diferencia entre estos 2 tipos de cristales, ya que mientras los cristales obtenidos por la ruta B mostraron morfología esférica, los cristales de la síntesis C tienen formas irregulares.



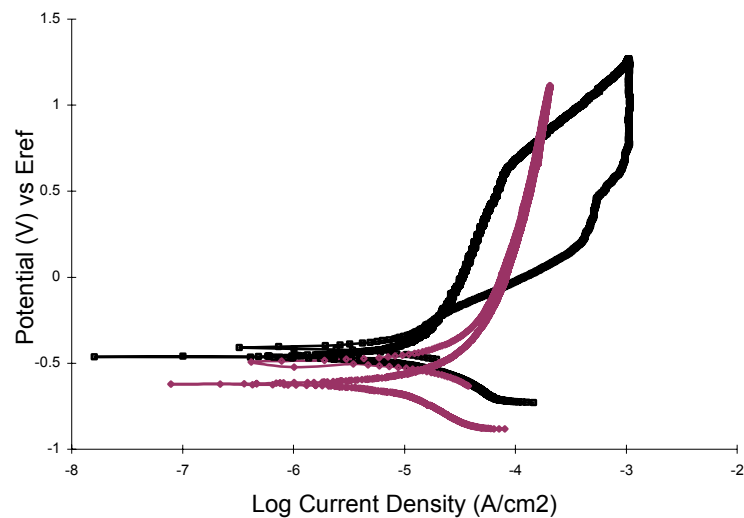
**Figura 13.** Micrografías SEM: Síntesis A, B, C

### **3.1.2 Tratamientos de oxidación anódica y electrodeposición de Hidroxiapatita**

**3.1.2.1 Curvas de Polarización Cíclica.** La evaluación electroquímica de los recubrimientos se realizó en solución de Ringer, para simular las condiciones fisiológicas del cuerpo, y representativamente, de los iones cloro, conocidos como especies agresivas y responsables de la corrosión por picado en metales y aleaciones.

Los resultados obtenidos en las curvas de polarización potenciodinámica cíclica pueden ser discutidos respecto a los cambios en la susceptibilidad a la corrosión ocasionados por los tratamientos de anodizado y la aplicación de los recubrimientos de HAP. La figura 14 muestra la curva de polarización del acero 316LVM sin tratamiento. La presencia de un amplio lazo de histéresis indicó el crecimiento y nucleación de pits de corrosión, es decir, la propagación del

mecanismo de corrosión por picado<sup>(17)</sup>, mostrando además el comportamiento de transición activo-pasivo, propio de este tipo de aleación. Para el acero con superficie modificada por el anodizado, la curva muestra la ausencia de este tipo de transición, ya que el lazo de histéresis es negativo, demostrando que la capa pasiva en la superficie modificada es completamente resistente a picado bajo las condiciones experimentales aplicadas.



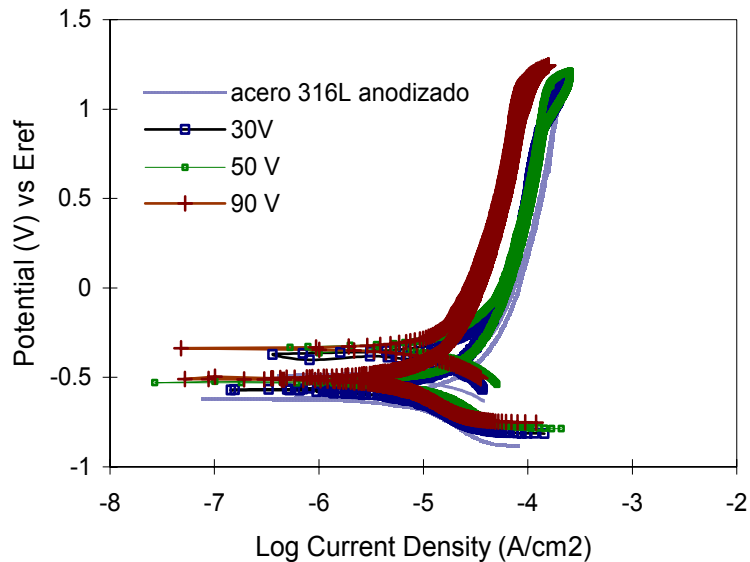
**Figura 14.** Curvas de Polarización anódica para acero 316 LVM y acero 316 LVM anodizado

Este comportamiento, de baja susceptibilidad a la corrosión por picado, fue igualmente mostrado por las curvas de polarización de los sustratos metálicos anodizados y recubiertos con HAP, demostrando la resistencia a la corrosión localizada debido a las propiedades impartidas.

En estos ensayos se evaluaron tiempo y voltaje como parámetros de electrodeposición. En la figura 15, se encuentran las curvas de polarización correspondientes al acero anodizado y a los sustratos recubiertos a 30, 60, y 90 V. Las curvas de polarización cíclica para las condiciones de 5, 10 y 15 minutos se encuentran en el anexo H.

En la tabla 4 se encuentran los valores correspondientes de  $E_{corr}$  y  $E_{protección}$  para los diferentes condiciones de electrodeposición. Al evaluar el efecto de

voltaje aplicado vs.  $E_{corr}$ , las muestras evidenciaron un aumento en el valor de potencial de corrosión comparado con el valor del anodizado, a medida que se incrementa el voltaje. Un valor más alto de potencial de corrosión indica incremento en resistencia a la corrosión, siendo el más favorable entre las condiciones de trabajo el voltaje de 90V.



**Figura 15.** Curvas de Polarización anódica para diferentes condiciones de voltaje aplicado. Por otra parte, aunque el comportamiento mostrado por las curvas de polarización cíclica para los diferentes tiempos de electrodeposición indicó que posiblemente no hay degradación por picado, no existen cambios relevantes en  $E_{corr}$  respecto a este parámetro.

Muestra	$E_{corr}$ (V)	$E_{prot}$ (V)
Acero 316LVM anodizado	-0.7	-0.52
30V	-0.6	-0.45
60V	-0.52	-0.40
90V	-0.5	-0.35
5 min	-0.7	-0.54
10 min	-0.7	-0.58
15 min	-0.7	-0.62

**Tabla 4.**  $E_{corr}$  y  $E_{prot}$  para variables tiempo y voltaje durante electrodeposición

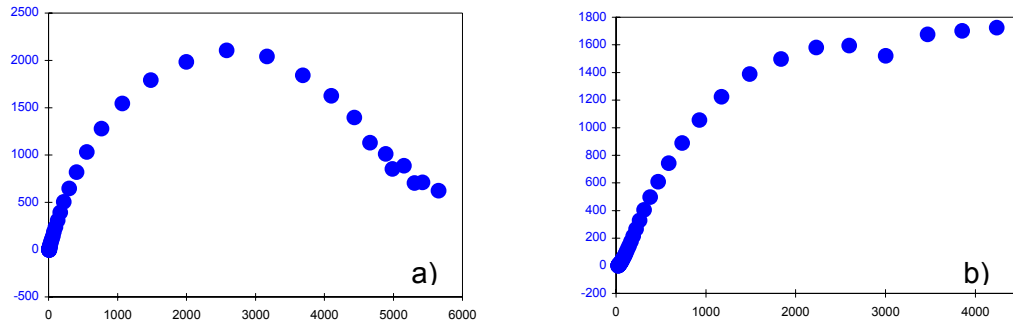
La tendencia mostrada por las variables de electrodeposición vs. el potencial de protección  $E_{prot}$  indicó una relación favorable de aumento en este parámetro al aumentar el valor del voltaje aplicado, mientras, por el contrario, al incrementar el tiempo de electrodeposición, el potencial de protección disminuye desfavorablemente.

Lo anterior indica, que aunque la capa pasiva formada por anodizado es la responsable de mejorar la resistencia a la corrosión por picadura, la aplicación del recubrimiento de HAP por su parte, mejora la estabilidad electroquímica de la superficie aumentando el potencial de corrosión y de protección del sistema.

**3.1.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).** La técnica EIS permite representar el comportamiento electroquímico de un sistema sustrato-recubrimiento en diagramas de Bode y Nyquist. El barrido se realizó con una señal alterna de 25 mV desde frecuencias de 100000 hasta 0.01 Hz. Los diagramas de Nyquist para la muestra de acero sin tratamiento y una condición representativa del recubrimiento se muestran en la figura 16. Se apreció un semicírculo casi perfecto para el acero sin tratamiento alguno, mientras, el diagrama b muestra la formación de domos superpuestos.

Los diagramas de Nyquist y Bode para otras condiciones de aplicación del recubrimiento se muestran en el anexo I. Las muestras con recubrimiento de HA mostraron 2 semicírculos superpuestos con variaciones en sus diámetros, a medida que varía la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Valores más altos de  $R_{tc}$  disminuyen la velocidad de corrosión, y subsecuentemente, la liberación de iones. Los valores de  $R_{tc}$  calculados (Tabla 5) mostraron una pequeña disminución de este parámetro para el acero expuesto a la oxidación anódica en comparación con el acero sin tratamiento, sin embargo los valores de  $R_{tc}$  para algunas condiciones de recubrimiento mostraron aumentos en este valor.

Lo anterior indicó que el recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión, ya que actúa como una barrera estable que impide el ataque de iones cloro presentes en la solución Ringer.



**Figura 16.** Diagrama de Nyquist **a)** Acero sin tratamiento **b)** Acero anodizado + recubrimiento HAP

Se encontró una relación favorable entre el aumento del voltaje aplicado y la resistencia a la transferencia de carga. Por el contrario, el aumento en el tiempo de electrodeposición genera un efecto negativo sobre el parámetro  $R_{tc}$ , siendo entre las condiciones aplicadas más favorable el tiempo de 5 minutos. Cabe anotar, que los resultados anteriores concuerdan con la relación entre  $E_{prot}$  y las variables de electrodeposición (Voltaje y tiempo) discutidas anteriormente.

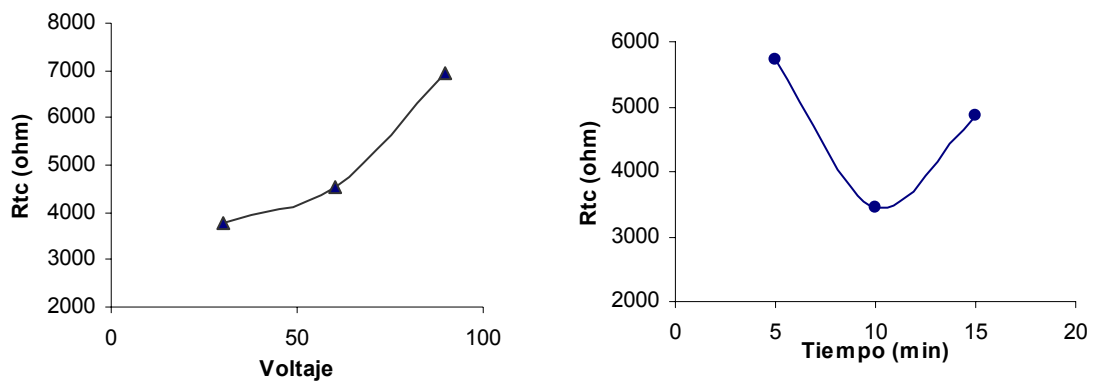
Los valores de capacitancia, calculados a partir de los diagramas de Bode, adjuntos en la tabla 5, están en completa concordancia con los valores de resistencia a la transferencia de carga, pues valores más altos de  $R_{tc}$ , junto a valores más bajos de capacitancia, indican un aumento en la resistencia a la corrosión debida a la presencia de recubrimientos de HAP.

A partir de los datos de la tabla 5, se construyen representaciones gráficas de los efectos de las variables del proceso sobre la variable respuesta (Fig. 17), estimándose además el valor del error absoluto en cada una de las mediciones, mostrando valores entre 0.03 y 3.42 %.(ANEXO J).

Muestra	R tc ( $\Omega$ )	R tc ( $\Omega$ ) duplicado)	C (F)
Acero 316L	4117.83	3892.89	5.5780E-4
Acero 316L anodizado	3865.049	4133.73	5.1453E-4
30V	3782.82	3924.33	2.9824E-4
50V	4549.265	4338.14	3.5306E-4
90V	6941.50	6945.91	2.1787E-4
5 min.	5720.765	5896.78	2.9582E-4
10 min.	3454.77	3409.20	1.9952E-4
15 mn.	4566.23	4879.22	2.8824E-4

**Tabla 5.** Valores de resistencia a la transferencia de carga y capacitancia respecto a voltaje aplicado y tiempo de electrodeposición.

El análisis de las figura 17, conduce a aumentar el rango del voltaje en las pruebas finales hasta un valor de 120 V, debido al aumento consistente de Rtc en el rango de 30-90 V. Por otra parte, se determinó evaluar los tiempos de 5 y 15 minutos, condiciones mas favorables respecto al aumento en la resistencia a la corrosión. El bajo porcentaje de error en las mediciones, evidencia la reproducibilidad y validez de las pruebas.



**Figura 17.** Voltaje y tiempo aplicado vs. Rtc

## 3.2 PRUEBAS FINALES

Se determinó como diseño final de experimentos un modelo factorial  $2^3$ , con puntos máximos y mínimos de las tres variables independientes (voltaje, tiempo y temperatura). Para el voltaje y la temperatura, se realizaron además experimentos en puntos medios, y 4 repeticiones al azar.(ver anexo B )

### 3.2.1 Polarización cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

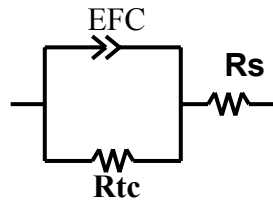
Los ensayos de polarización cíclica para las condiciones del diseño final, evidenciaron un comportamiento ausente de degradación por picado semejante al de los ensayos preeliminares, y de la misma manera, cambios favorables en potenciales de corrosión y protección. Sin embargo, el análisis estadístico y la optimización de las condiciones del recubrimiento se realizarán a partir de datos de EIS.

El análisis de EIS, en particular el diagrama de Nyquist, evidencia desviaciones de la idealidad mostrando depresiones por debajo del eje real, además de los domos superpuestos mostrados en resultados preeliminares(Ver anexo K). Aunque este fenómeno no se ha podido explicar plenamente, suele ser asociado a reacciones que suceden en varios pasos <sup>(8,34,35)</sup>. En este caso, se atribuyen a la solapación de los fenómenos de transferencia de carga en la capa pasiva de óxido inducida por el anodizado y la capa de HA electrodepositada.

Los diagramas de bode permiten estudiar el sistema sustrato-capla anódica-recubrimiento a partir de diferentes rangos de frecuencia. Los cambios en la pendiente del ángulo de fase en el diagrama de bode, inducen los cálculos de elementos como las resistencias y capacitancias del circuito equivalente.

Con el fin de ajustar los espectros de EIS con depresión que se presentaron, se utilizó un elemento de fase constante (EFC), una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. Se representa básicamente por una capacitancia ideal  $C_0$  y  $n$ , que representa la desviación de la idealidad del capacitor.

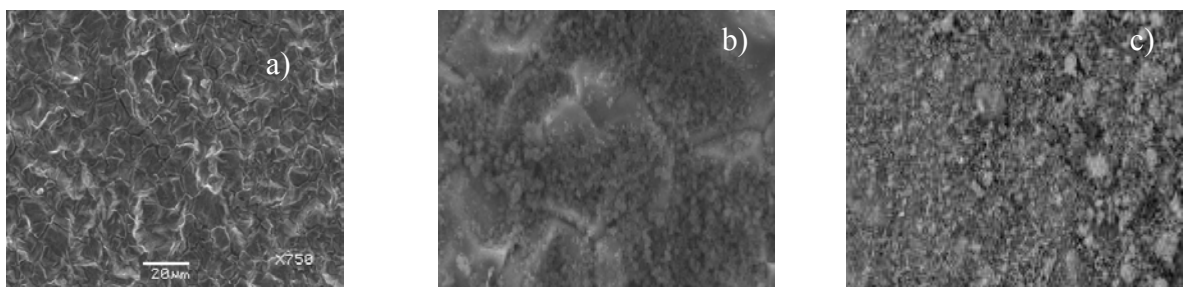
En este caso particular, el EFC reúne la capacitancia de la doble capa electroquímica del recubrimiento de HA, con la capacitancia de la doble capa electroquímica del sustrato anodizado. El circuito eléctrico equivalente que representa la capa anódica y el recubrimiento obtenido, se muestra en la figura 18.



**Figura 18.** Circuito equivalente

Los elementos resistencia a la transferencia de carga  $R_{tc}$ , resistencia de la solución y EFC fueron calculados a partir de los diagramas de bode, y se encuentran en el anexo L.

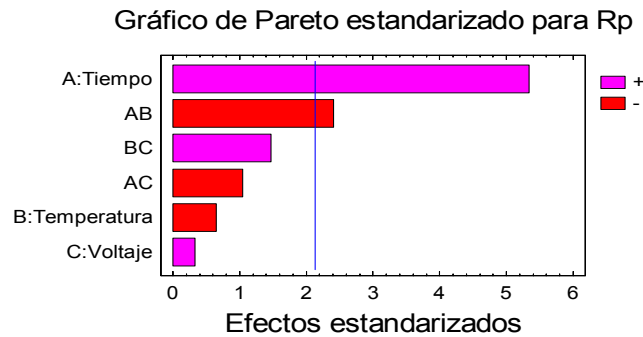
**3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido- Espectroscopia de Energía Dispersa (SEM-EDS).** La morfología de las probetas modificadas con oxidación anódica y electrodepositadas se muestra en la figura 19a y 19b-c respectivamente. Se pudo apreciar que la capa de oxido de cromo crecida artificialmente, aumenta la rugosidad superficial del material. Las micrografías del recubrimiento, (19b y 19c) mostraron la capa de HAP, haciendo apreciable el efecto que tienen las condiciones de electrodeposición sobre la homogeneidad del recubrimiento y la cantidad de núcleos de HAP en el depósito. El análisis EDS arrojó los valores para el Ca/P del recubrimiento cercanos a valores de HAP pura (ver anexo M).



**Figura 19.** Micrografías SEM: a) sustrato anodizado b) Ca/P : 1.64 c) Ca/P: 1.72.

### 3.2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS

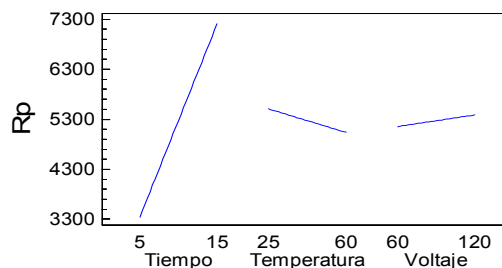
A partir de las variables independientes del proceso de electrodeposición y de la variable respuesta definida ( $R_{tc}$ ), se realizó el análisis estadístico, representado en diagramas de Pareto, gráfico de efectos principales, gráficos de interacción y de superficie. El diagrama de Pareto permite apreciar el efecto de las variables independientes involucradas en el proceso de electrodeposición (Fig. 20).



**Figura 20.** Diagrama de Pareto

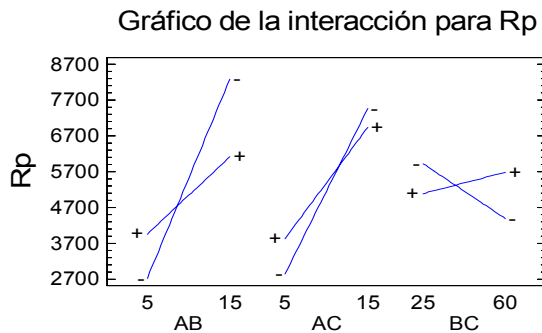
En particular, se pudo observar que el tiempo y la interacción tiempo-temperatura son los factores de mayor influencia sobre la variable respuesta  $R_p$ . De la misma manera, el análisis de varianza confirmó que estas dos variables son significativas estadísticamente, ( $p$ -valor  $< 0.05$ ). Para determinar el mejor tratamiento de los factores sobre la  $R_p$  se construyeron los diagramas de efectos principales y de efectos de interacción.

El gráfico de efectos principales (Fig. 21) evidenció la influencia preponderante del tiempo, y el efecto minoritario de factores como temperatura y voltaje. La línea de efecto del tiempo, muestra pendiente comparativamente mayor a la de las otras 2 líneas, indicando que variaciones en este parámetro representan gran influencia en la  $R_p$ .



**Figura 21.** Gráfico de efectos principales para  $R_{tc}$

De la misma manera, se encuentra un efecto benéfico en los aumentos de tiempo, mientras por el contrario, menor temperatura y voltaje reflejan mejores resultados. En la figura 22 se aprecia el gráfico de efectos para las interacciones entre las variables, donde la interacción preponderante está dada entre tiempo-temperatura (AB); se observó que el efecto de incrementar A es positivo para aumentar Rp, aún teniendo B en un nivel muy bajo.



**Figura 22.** Gráfico de interacción para Rp

Se ajustó el siguiente modelo, como representación de Rp en función de las variables del proceso a partir del diagrama de superficies (ANEXO N).

$$R_p = - 867.922 + 1024.9 \cdot \text{Tiempo} - 8.05051 \cdot \text{Temperatura} - 14.1246 \cdot \text{Voltaje} - 9.67862 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Temperatura} - 2.51984 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Voltaje} + 1.0157 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Voltaje}$$

En este caso, se obtuvo un valor de  $R^2$  de 92.8772 % indicando que el modelo ajustado explica el 92.8772 % de la variabilidad en Rp. Además, si se tiene en cuenta el  $R^2$  ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, en el que se obtuvo un valor de 84.3298 %, es posible validar el modelo para representar la variable Rtc en función de las variables del proceso de electrodeposición, ya que el valor aceptable de este parámetro es 75%.

La optimización de los parámetros en el proceso de electrodeposición, indicó como valores recomendados, para lograr un valor de Rtc máximo de 9083.11 ohm, un tiempo de 15 minutos, una temperatura de 25 °C y un voltaje aplicado de 60 °C.

## CONCLUSIONES

- Entre las rutas de síntesis de HAP evaluadas, el método por precipitación acuosa con precursores de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a temperatura ambiente y pH básico (10), proporcionó las condiciones para la síntesis de HAP pura, además, comparativamente presentó ventajas respecto a los tratamientos térmicos realizados, con porcentajes de degradación menores.
- La evaluación con técnicas de polarización cíclica permitió establecer que la aplicación de tratamientos de oxidación anódica al sustrato de acero inoxidable 316 LVM, modifica la susceptibilidad a la corrosión localizada de esta aleación, debido a las propiedades impartidas, logrando mejorar uno de los defectos más representativos que inhiben su uso en aplicaciones biomédicas a largo plazo.
- El uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sirvió para caracterizar el recubrimiento, con parámetros como  $R_{tc}$  y capacitancia. A partir de estos, se estableció que la aplicación de recubrimientos de HAP provee estabilidad electroquímica al sustrato, aumentando los valores de resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) y disminuyendo los valores de capacitancia, es decir disminuyendo la velocidad de corrosión del sustrato de acero inoxidable 316 LVM.
- El comportamiento mostrado por los diagramas de Nyquist y Bode se ajustó a un circuito equivalente con el uso de un elemento de fase constante, que reúne la solapación de procesos faradaicos en la capa pasiva de óxido de cromo crecida artificialmente y la capa de HAP electrodepositada.

- A partir de análisis estadísticos se estableció que las variables más significativas en el proceso de electrodeposición fueron el tiempo y la interacción tiempo –temperatura, logrando obtener mayores valores de  $R_{tc}$  a una temperatura ambiente, un voltaje aplicado de 60 V y tiempo de 15 minutos.
- La morfología del recubrimiento evaluada por SEM-EDS mostró la porosidad de la capa de HAP, una condición deseable para efectos de osteointegración del implante fabricado con este material.

## **RECOMENDACIONES**

Con la posibilidad de aumentar la adherencia del recubrimiento cerámico al sustrato metálico de HAP podría explorarse la aplicación de tratamientos térmicos en los recubrimientos logrados.

## BIBLIOGRAFIA

1. VALLET, M. Nanoapatitas, imitando a la naturaleza. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.
2. KAMACHI, M. SRIDHAR, M. RAJ, B. Corrosion of bioimplants. J. Sadhana 2003;28:601-637
3. JIANG, H. Trabajo de postgrado. Mechanical Engineering Department. Fabrication and characterization of microporous calcium phosphate coatings and in vitro evaluation of chemical stability. Queens University. Kingston Ontario, Canada
4. NAVARRO, M. Tesis doctoral. Departamento de ciencia de los materiales e Ingeniería metalúrgica. Desarrollo y caracterización de materiales biodegradables para regeneración ósea. Universidad politécnica de Cataluña.
5. GAONA, M. Tesis doctoral. Facultad de química. Departamento de ciencia de materiales e Ingeniería metalurgia. Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in Vitro de la función osteoblástica. Universidad de Barcelona.
6. PEIRÓ, A. M. Tesis doctoral. Unidad de química física. Departamento de Química. Nuevas aportaciones al desarrollo de la química verde. Universidad Autónoma de Barcelona
7. QUINTANA, R. PELAEZ, E. ALUJAS, A. Recubrimientos cerámicos bioactivos sobre superficies metálicas en implantes. Actualidad y perspectivas. Centro de biomateriales Universidad de la Habana.
8. MENDOZA, J. DURAN, R. GENESCÁ, J. Notas Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en corrosión. Instituto mexicano del petróleo. Facultad de química Universidad Autónoma de México.
9. MOCHALES, C. HASSANE, E. GINEBRA, M. TEROL, A. PLANELL, J. Dry mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from DCPD and Cao: Influence of instrumental parameters on the reaction kinetics. Biomaterials 25 (2004).
10. SASTRE, R. DE AZA, S. SAN ROMAN, J. Biomateriales. Faenza Editrice Iberica. Italia (2004).

11. MOSTAFFA, N. Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes. *Materials chemistry and physics*, (2005).
12. KANNAN, S. BALAMURUGAN, A. RAJESWARI, S. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a passivating medium on the localized corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2395–2403.
13. KANNAN, S. BALAMURUGAN, A. RAJESWARI, S. Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO passivated 316 L SS for implant applications. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2065-2072.
14. KANNAN, S. BALAMURUGAN, A. RAJESWARI, S. Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution. *Materials Letters* 57 (2003) 2382–2389.
15. LARA, L. ESTUPIÑAN, H. PEÑA, D. VASQUEZ, C. Comportamiento electroquímico en Ringer's de recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable 316 LVM anodizado. *Scientia et técnica* ISSN 0122-1701 Año XIII, No. 36.
16. MACDONALD, D. La función de la pasivación en la resistencia ala corrosión de metales y aleaciones. *Revista de Química Teórica y aplicada*. ISSN 0001-9704, Vol. 62, Nº. 519, 2005 , pags. 498-504.
17. KELLY, R. SCULLY, J. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. Editorial Marcel Dekker. Nueva York 2002.
18. LANDI, E. TAMPIERI, A. CELOTTI, G. VICHI, L. Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite. *Biomaterials* 25 (2004) 1763-1770.
19. LIU, M. TROCZYNSKY, T. TSENG, W. Water based sol-gel of Hydroxyapatite: process development. *Biomaterials* 22(2001): 1721-1730
20. BEZZI, G. CELLOTI, G. LANDI, E. LA TORRENTA, T.M.G, SOPYAN, I. TAMPIERI, A. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials chemistry and physics* 78 (2003)

21. KURIAKOSE, T. NARAYANA, S. PALANICHAMI, M. ARIVUOLI, D. Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol based sol-gel technique at low temperature. *J. Cristal Growth* 263(2004)
22. SHU,C. XIANZHU,Y. ZHANGYIN,X. Síntesis and sintering of nanocrystalline hydroxiapatite powders by gelatin-based method. *Ceramics International*:33(2007)193-196
23. MO-SUNG, Y. CHUL LEE, J. YANG, J. Crystallization and sintering characteristics of chemically precipitated hydroxyapatite nanopowder. *J. Cristal Growth* 262 (2004):467-472.
24. MOBASEPOUR, I. SOULATI HESHAJIN, M. KAZEMZADEH, A. ZAKERI, M. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and compounds* 430 (2007):330-333.
25. PETROV, OE. DYULGEROVA, E. PETROV, L. POPOVA, R. Characterization of calcium phosphates phases obtained during the preparation of sintered biphasic Ca-P ceramics. *Materials Letters* 48 (2001).
26. RAYNAUD, S. CHAMPION, E. BERNACHE-ASSOLLANT, D. THOMAS, P. Calcium phosphate apatites with a variable Ca/P atomic ratio. Synthesis, characterization and thermal stability of powders. *J. Biomaterials* 23(2002):1065-1075.
27. LONDOÑO, M. ECHAVARRIA, A. DE LA CALLE, F. Características cristaloquímicas de la Hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *Revista EIA ISSN 1794-1237 Número 5 p.109-118. Junio de 2006.*
28. SIDHAR, T.M. KAMACHI, U. SUBBAIYAN, M. Preparation and characterization of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel. *Corrosion Science* 45 (2003):237-252
29. SIDHAR, T.M. KAMACHI, U. SUBBAIYAN, M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. *Corrosion science*45(2003):2337-2359
30. BALAMURUGAN, A. BALOSSIER,G. KANNAN, S. MICHEL, J. Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced Hidroxiapatita bioceramic

sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications. *Ceramics International* 2600.

31. MURUGAN, R. RAMAKRISHNA, S. Aqueous mediated synthesis of bioresorbable nanocrystalline hydroxyapatite. *J. Crystal Growth* 274 (2005):209-213.
32. MURUGAN, R. RAMAKRISHNA, S. Production of ultra-fine bioresorbable carbonated hydroxyapatite. *Acta biomaterialia* 2(2006):201-206
33. BOANINI, E. BIGI, A. Biomimetic synthesis of carbonated hydroxyapatite films. *Thin solid films* 497(2006):53-57
34. FRATEUR, I. LARTUNDO-ROJAS, L. MÉTHIVIER, C. MARCUS, P. Influence of serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy. *Electrochimica Acta* 51 (2006):1550-1557
35. RONDELLI, G. TORRICELLI, P. FINI, M. In vitro corrosion study by EIS of a nickel free stainless steel for orthopedic applications. *Biomaterials* 26 (2005)739-744.

## **ANEXOS**

**ANEXO A**  
**ANALISIS ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X AL SUSTRATO METÁLICO**

Sample : CDP 210-2  
 Operator :  
 Comment : Quickleasy Air-Metal  
 Group : easy\_0516  
 Date : 2007-05-31 12:06:31

Measurement Condition

Instrument: 800HS2 Atmosphere: Vac. Collimator: 5(mm) Spint: Off  
 TG kV uA FI Acq. (keV) Anal. (keV) Time (sec) D.T. (%)  
 Ti-0 Rh 50 11-Auto -- 0 - 40 0.0 - 40.0 Live - 100 26  
 Na-5c Rh 15 77-Auto -- 0 - 20 0.0 - 4.4 Live - 100 24

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
Fe	62.000 %	( 0.101)	Quan-FP	FeKa	335.482
Cr	17.356 %	( 0.047)	Quan-FP	CrKa	329.046
Ni	13.888 %	( 0.060)	Quan-FP	NiKa	49.077
Mo	2.662 %	( 0.012)	Quan-FP	MoKa	55.961
Mn	1.843 %	( 0.025)	Quan-FP	MnKa	12.669
S	0.797 %	( 0.012)	Quan-FP	S Ka	0.849
Si	0.681 %	( 0.019)	Quan-FP	SiKa	0.210
P	0.055 %	( 0.008)	Quan-FP	P Ka	0.030
V	0.007 %	( 0.007)	Quan-FP	V Ka	0.042

Memo

Geo. M. Sc. Ojger Mendoza  
 LABORATORIO EDX CDP Joyeria

**ANEXO B**  
**MATRIZ EXPERIMENTAL PARA PRUEBAS FINALES**

<b>Ensayos</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Temperatura(°C)</b>	
1	60	5	25	
2	60	5	60	
3	60	15	25	
4	60	15	60	
5	120	5	25	Duplicado
6	120	5	60	
7	120	15	25	
8	120	15	60	
P.I	90	15	60	
P.I	90	5	60	Duplicado
P.I	120	15	45	Duplicado
P.I	90	15	45	
P.I	60	15	45	Duplicado
P.I	90	5	45	
P.I	90	5	25	
P.I	60	5	45	
P.I	90	15	25	
P.I	120	5	45	

**ANEXO C**  
**PROTOCOLO DEL GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO GAMRY**

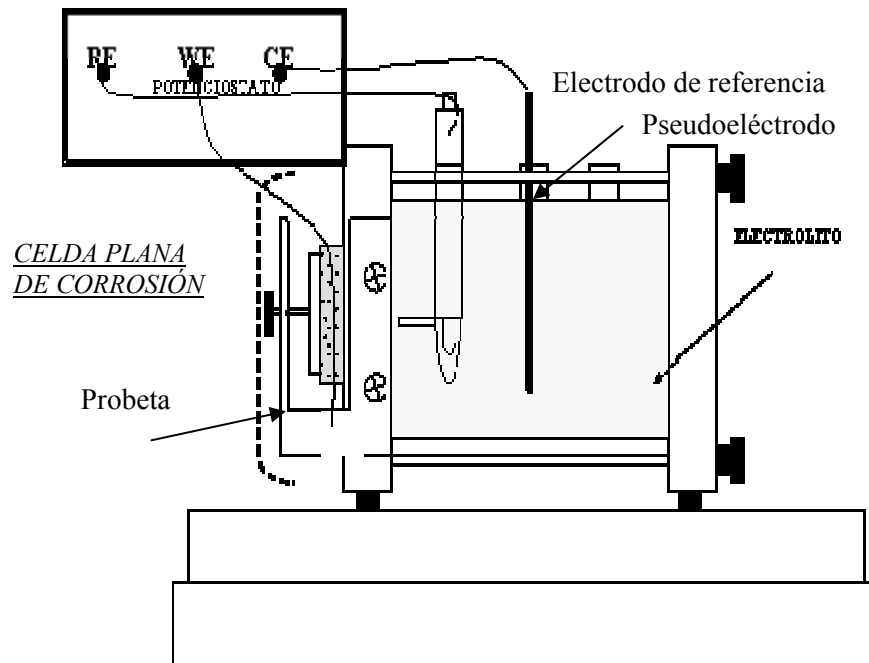
## PROTOCOLO PARA EL EQUIPO GAMRY.

- Antes de realizar cualquier ensayo electroquímico en el equipo GAMRY, es necesario poner a punto el equipo; por esta razón de 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	Probeta 316 LVM
Conexión Azul	Electrodo de trabajo	Probeta 316 LVM
Conexión Blanca	Electrodo de referencia	Electrodo de calomel saturado (SCE)
Conexión roja	Contraelectrodo	Grafito
Conexión negra	Polo a tierra	

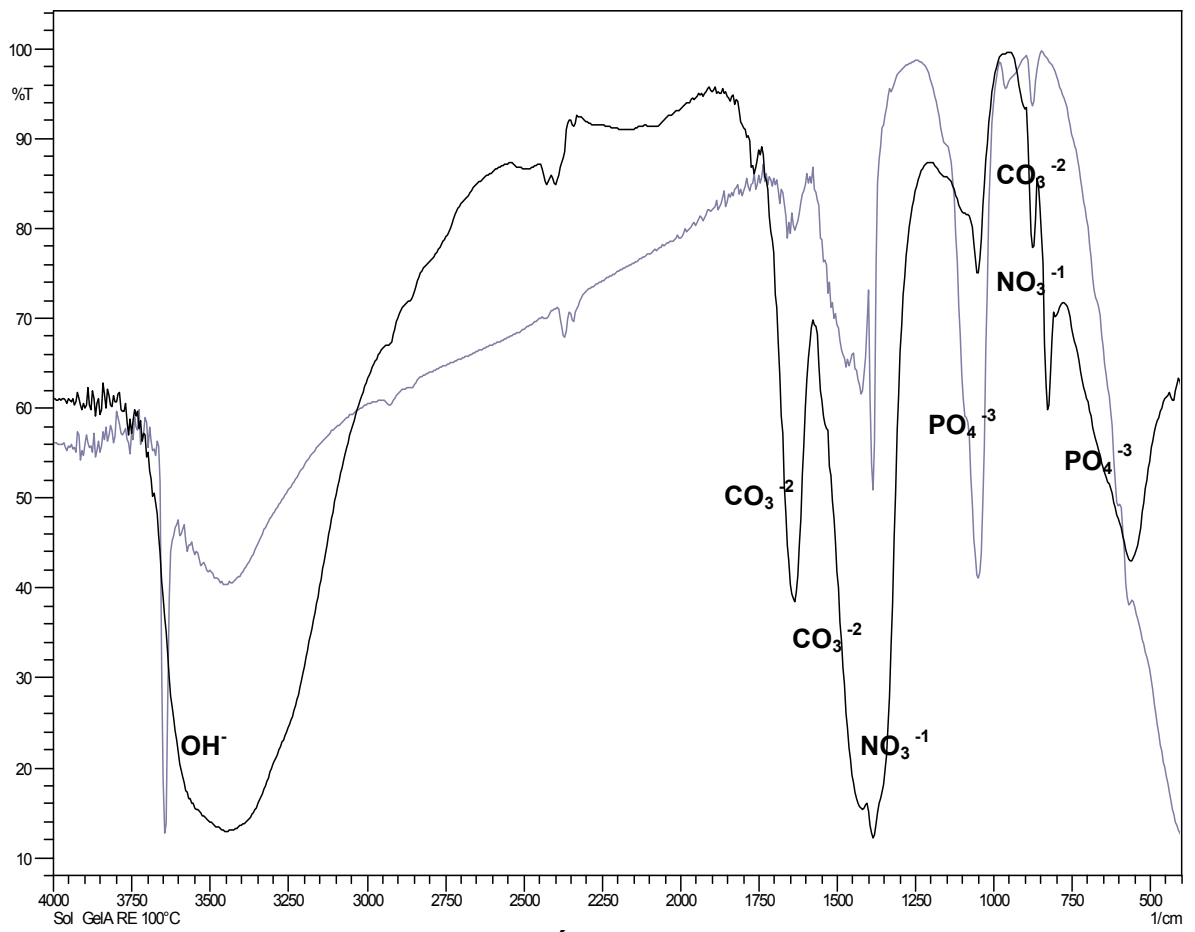
- La continuidad entre las conexiones para un buen funcionamiento del equipo fue considerado un parámetro importante para el desarrollo de los ensayos.
- Se midió el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Se ingresó al software Gamry Framework. Este software permite determinar 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.

- La temperatura de trabajo de los ensayos fue de 25 °C. Para evitar la contaminación del medio de trabajo los electrodos fueron dispuestos en agua destilada antes de sumergirlos al fluido de trabajo.

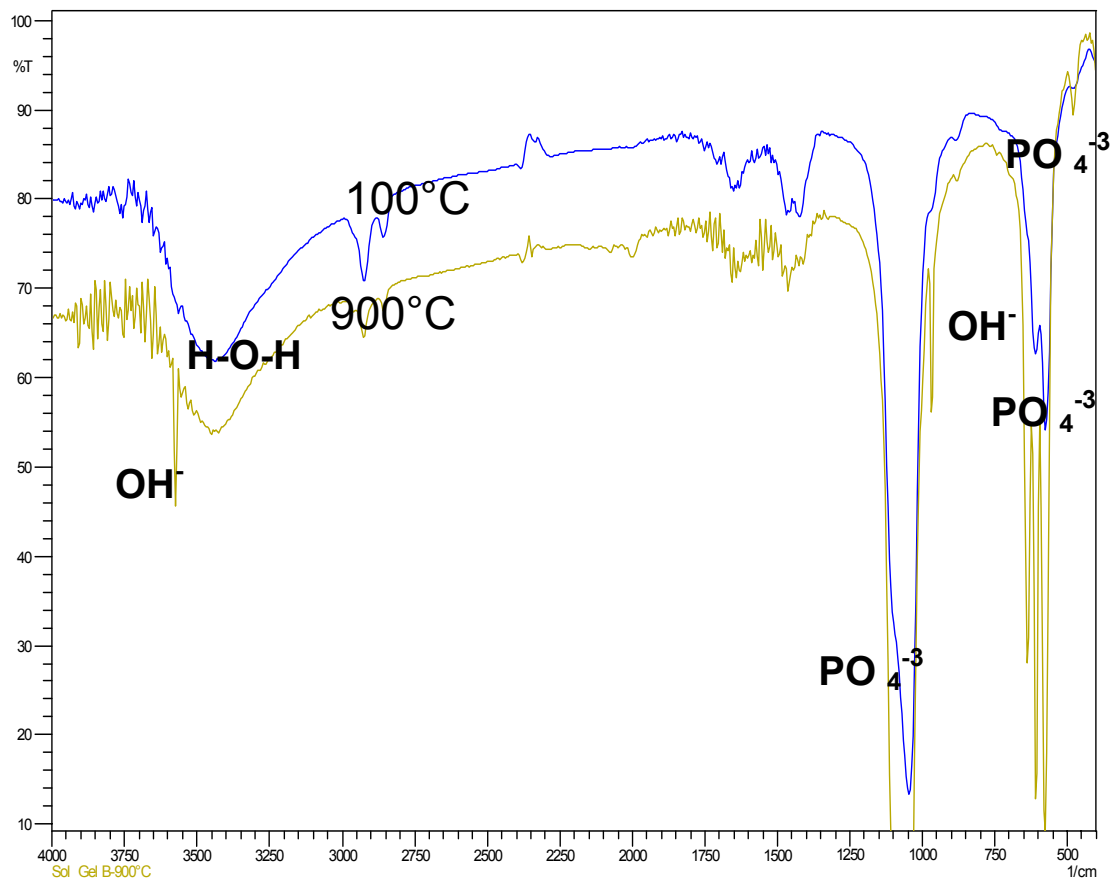


Esquema celda electrolítica tipo plana utilizada en el potencióstato/galvanostato Gamry

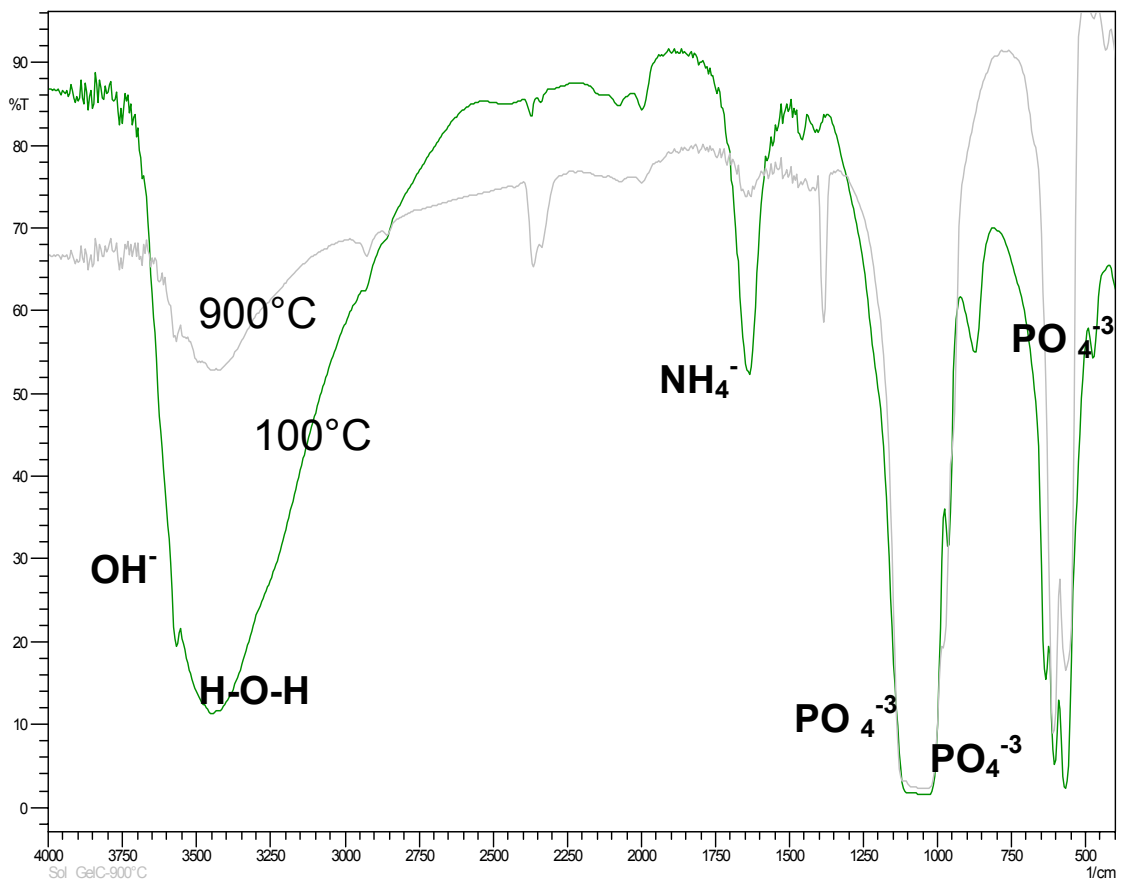
**ANEXO D**  
**ESPECTROS IR DE LOS POLVO OBTENIDOS POR LAS DIFERENTES RUTAS DE**  
**SINTESIS**



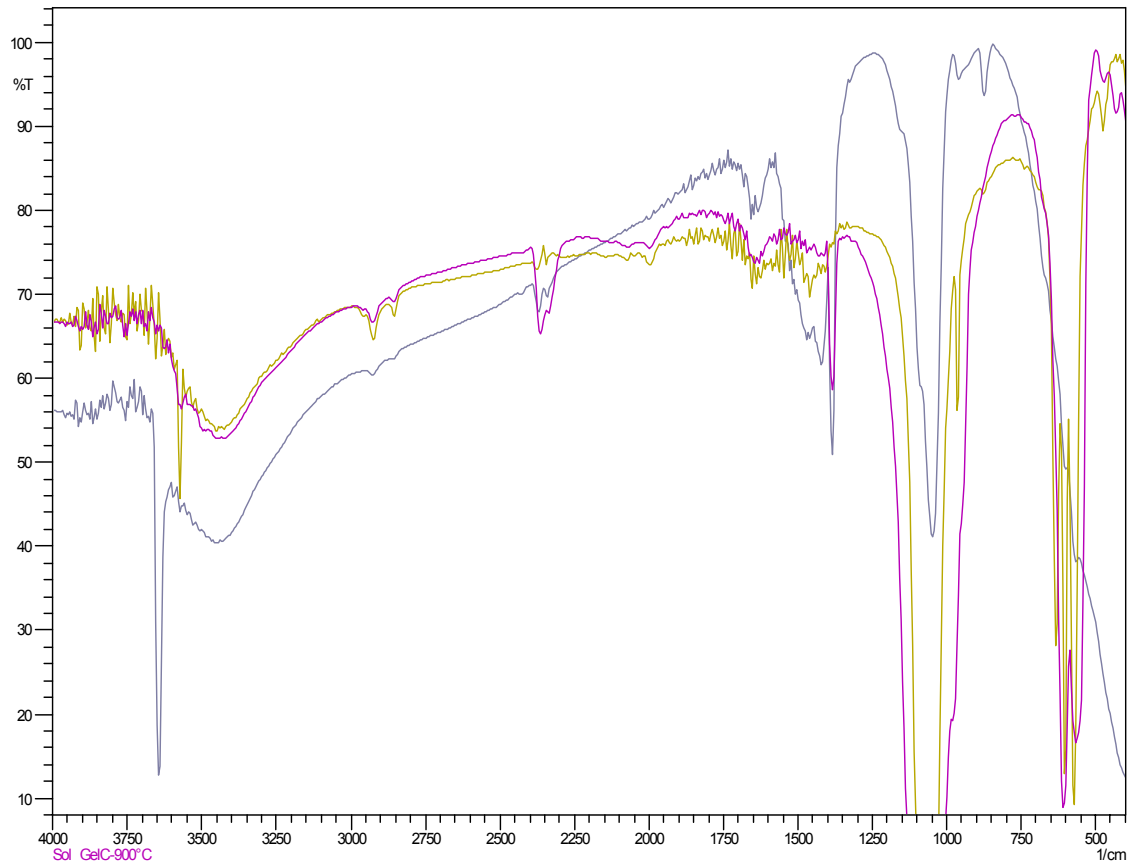
ESPECTRO IR SÍNTESIS POR SOL-GEL



**ESPECTRO IR SÍNTESIS POR PRECIPITACIÓN ACUOSA CON ACIDO FOSFÓRICO –  
HIDROXIDO DE CALCIO**



**ESPECTRO IR DE LA SÍNTESIS POR PRECIPITACIÓN ACUOSA CON CLORURO DE CALCIO – FOSFATO ÁCIDO DIAMONIO**



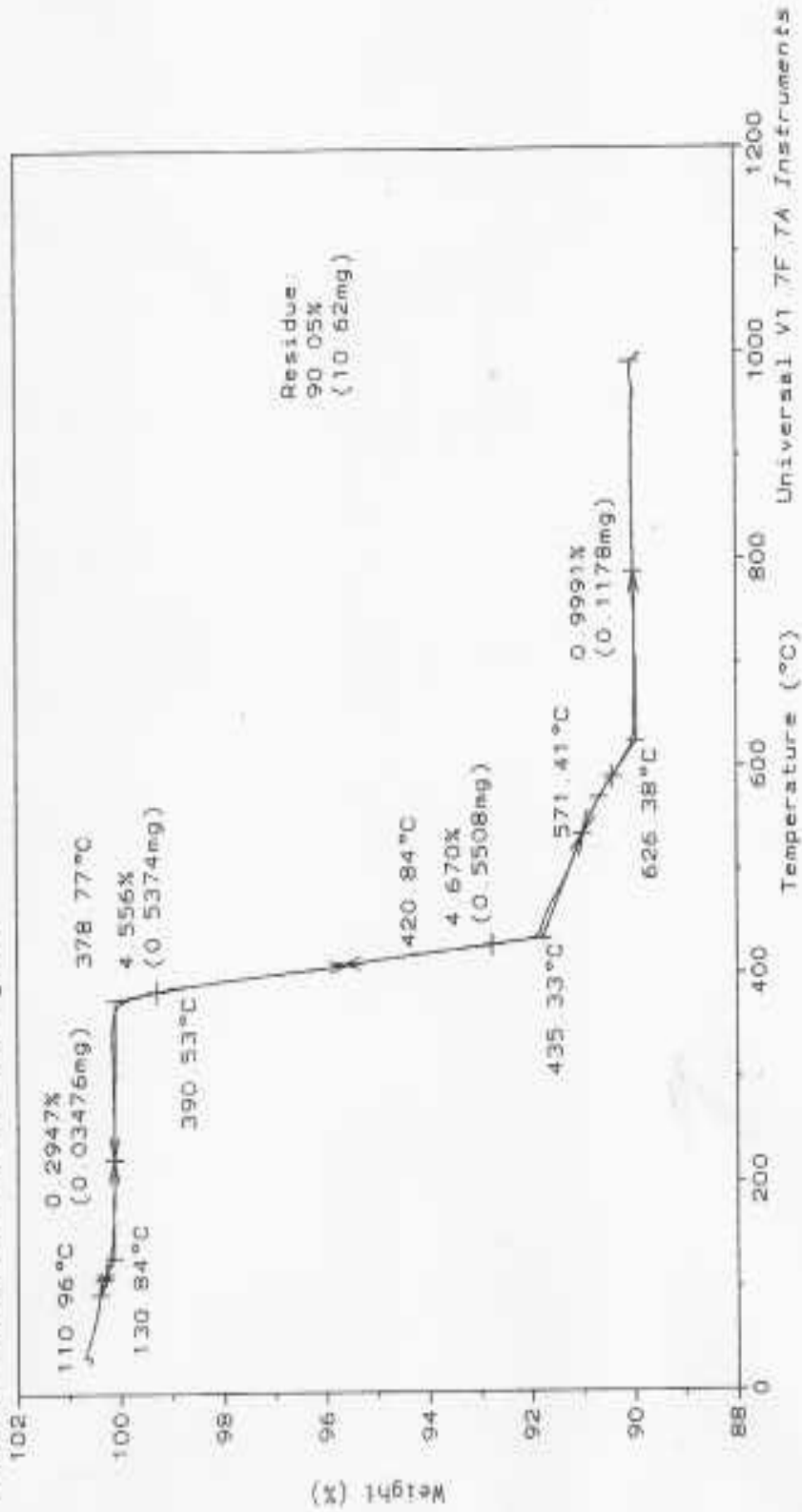
**COMPARACIÓN ESPECTROS IR DE LOS POLVOS SINTETIZADOS Y TRATADOS A 900 °C (A, B, C)**

**ANEXO E**  
**ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS POLVOS DE FOSFATO DE CALCIO**  
**OBTENIDOS POR DIFERENTES RUTAS DE SINTESIS**

File: D:\TA\DATA.85B  
Operator: GAM  
Run Date: 15-May-07 10:22

# TGA

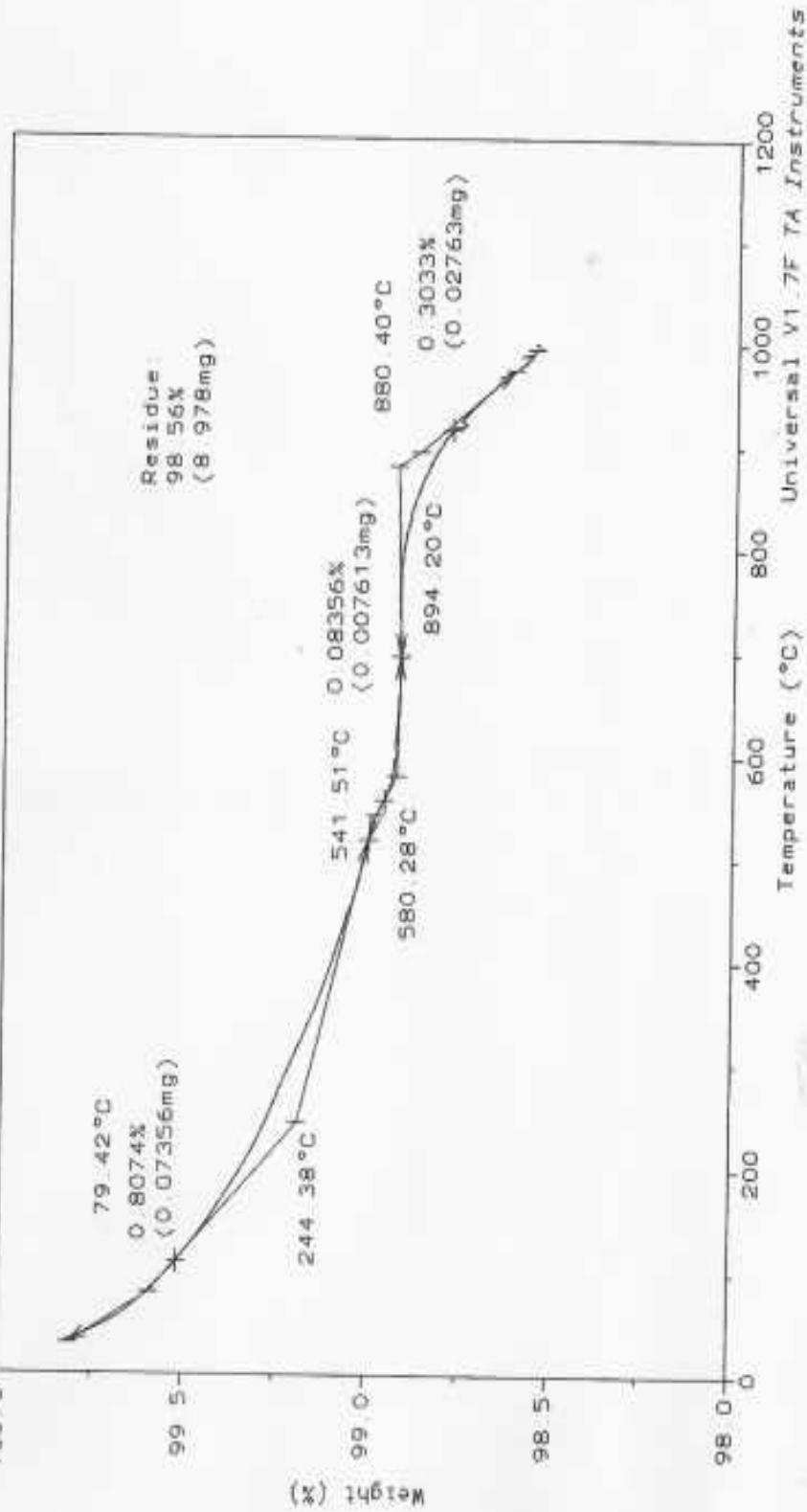
Sample: Sol Gel A-900C  
Size: 11.7950 mg  
Method: MINERAL  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno



Sample: Sol Gel B-900C  
 Size: 9.1100 mg  
 Method: MINERAL  
 Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno  
 100.0

# TGA

File: D:\TA\DATA.860  
 Operator: GAM  
 Run Date: 16-May-07 08:36

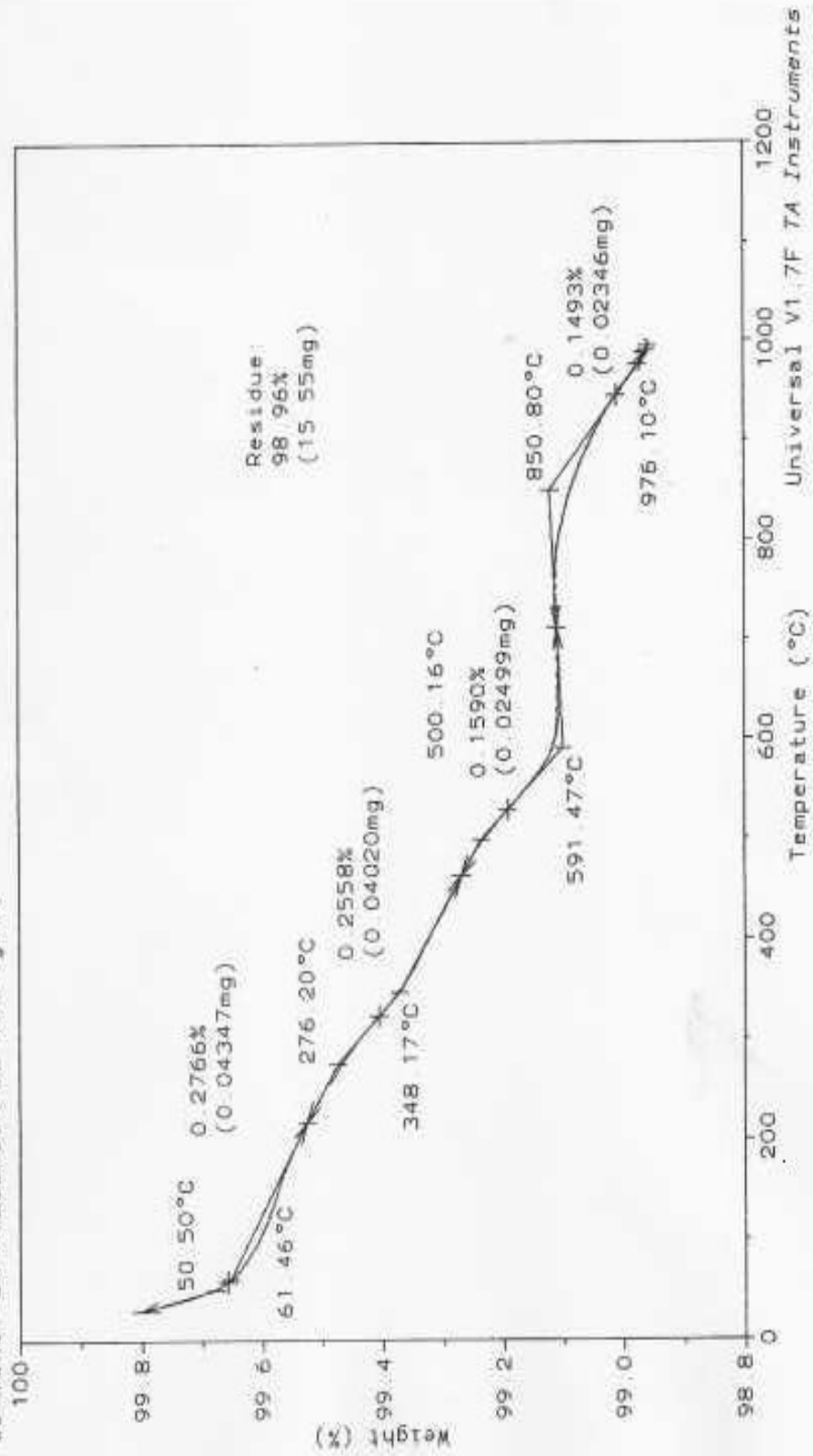


Universal V1.7F TA Instruments

Sample: Sol Gel C-900C  
Size: 15.7130 mg  
Method: MINERAL  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.861  
Operator: GAM  
Run Date: 18-May-07 09 27

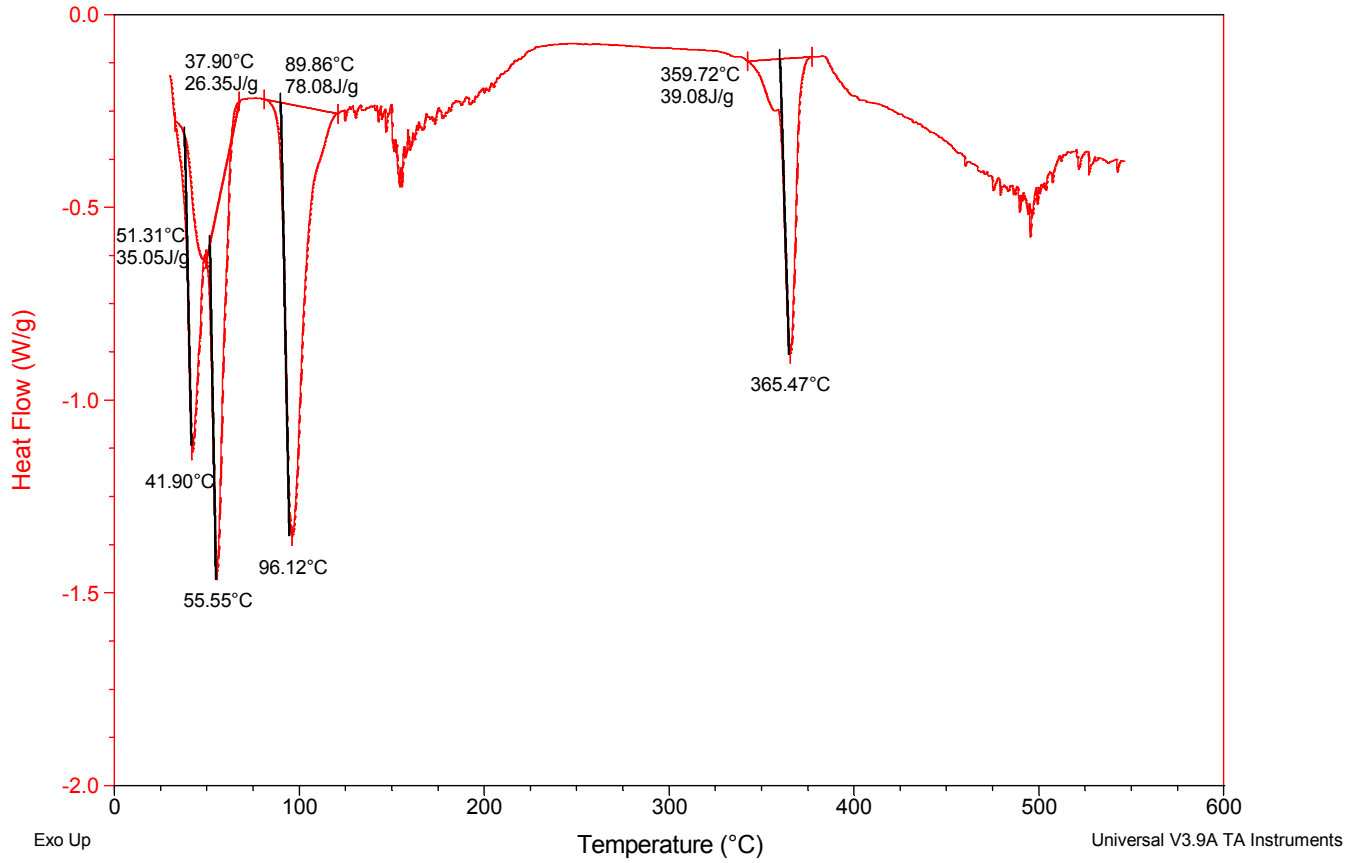


**ANEXO F**  
**ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC) DE LOS POLVOS**  
**DE FOSFATO DE CALCIO OBTENIDOS POR DIFERENTES RUTAS DE SÍNTESIS**

Sample: Sol Gel A-100°C  
Size: 13.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

### DSC

File: C:\...\DSC\Varios\Sol Gel A-100°C.001  
Operator: G.A:M  
Run Date: 08-Apr-05 14:45  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

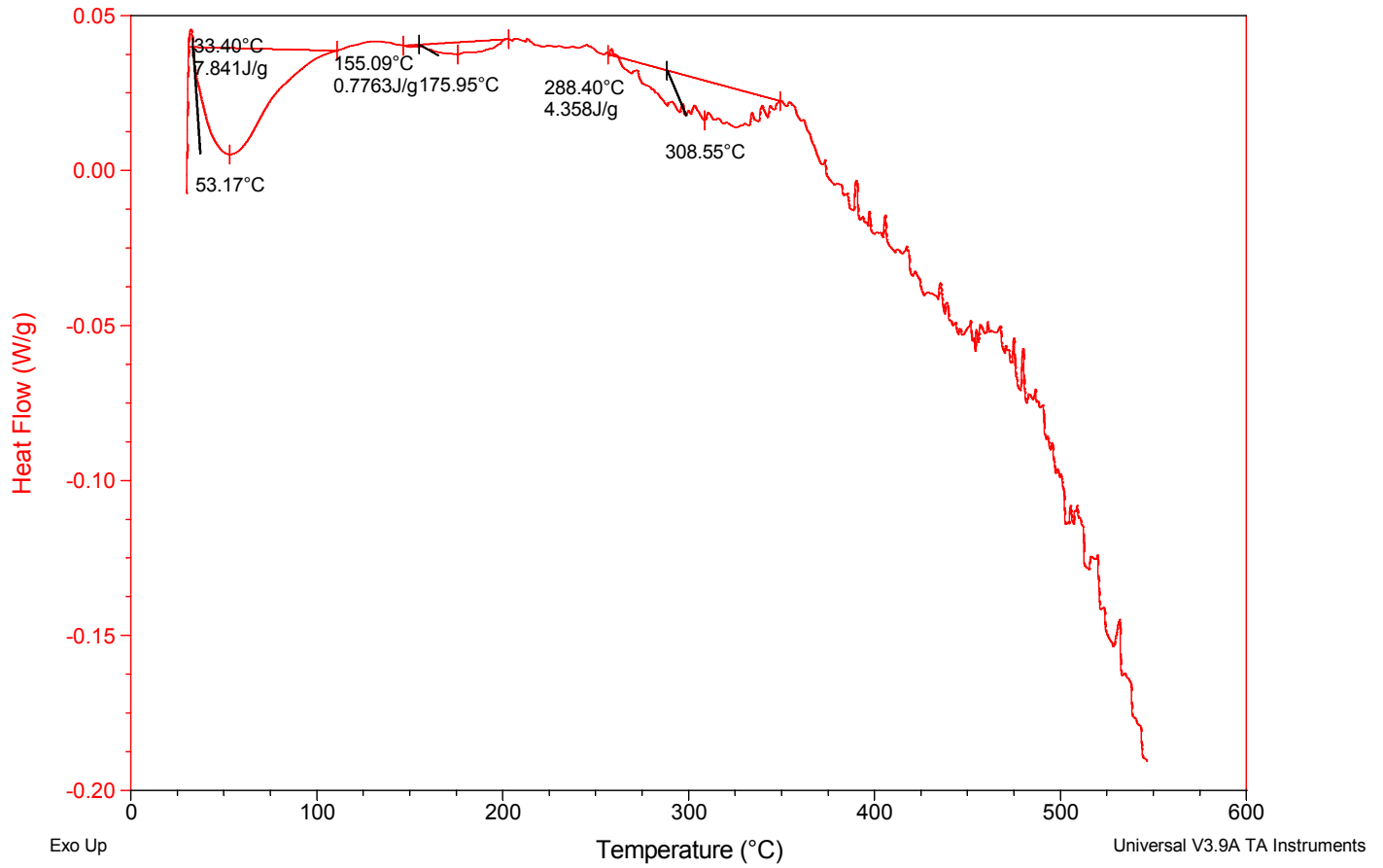


### ANÁLISIS DSC MUESTRA A

Sample: Sol Gel B-100°C  
Size: 6.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

### DSC

File: C:\...\DSC\Varios\Sol Gel B-100°C.000  
Operator: G.A:M  
Run Date: 09-Apr-05 10:40  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

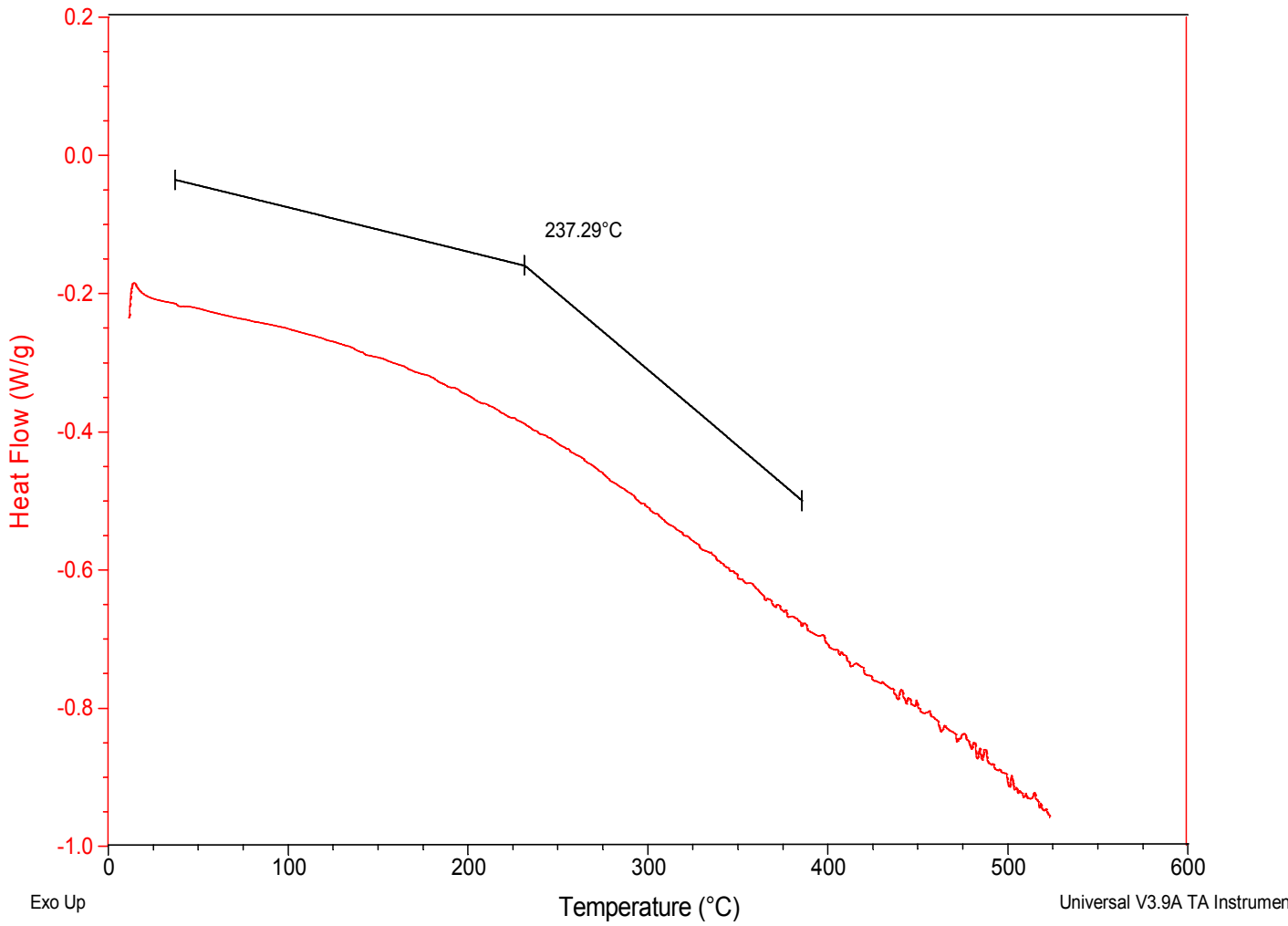


### ANÁLISIS DSC MUESTRA B

Sample: Sol Gel B-900°C  
Size: 4.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

# DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Varios\Sol Gel B900°C.000  
Operator: G.A:M  
Run Date: 09-Apr-05 16:11  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## ANÁLISIS DSC MUESTRA C

**ANEXO G**  
**CONDICIONES DEL ANÁLISIS DRX Y DIFRACTOGRAMAS DE LOS POLVOS DE**  
**FOSFATO DE CALCIO OBTENIDOS POR DIFERENTES RUTAS DE SÍNTESIS**

## METODOLOGÍA

### 1. Preparación y Montaje de las muestras

El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la *técnica de llenado lateral*.

### 2. Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes

condiciones:

Voltaje 40(kV)

Corriente 20(mA)

Rendijas (Slits) DS 1.0°

RS 0.3mm

SS 1.0°

Muestreo 0.02° 2theta

Rango de Medición 2-70° 2theta

Radiación  $\text{CuK}\alpha 1$

Monocromador Grafito

#### Identificación de fases

Tipo de barrido Continuo

Velocidad de Barrido 1.2°/minuto

### 3. Análisis por Difracción de Rayos-X

#### Identificación de fases

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del

perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

## RESULTADOS

### 1. A (B6QD)

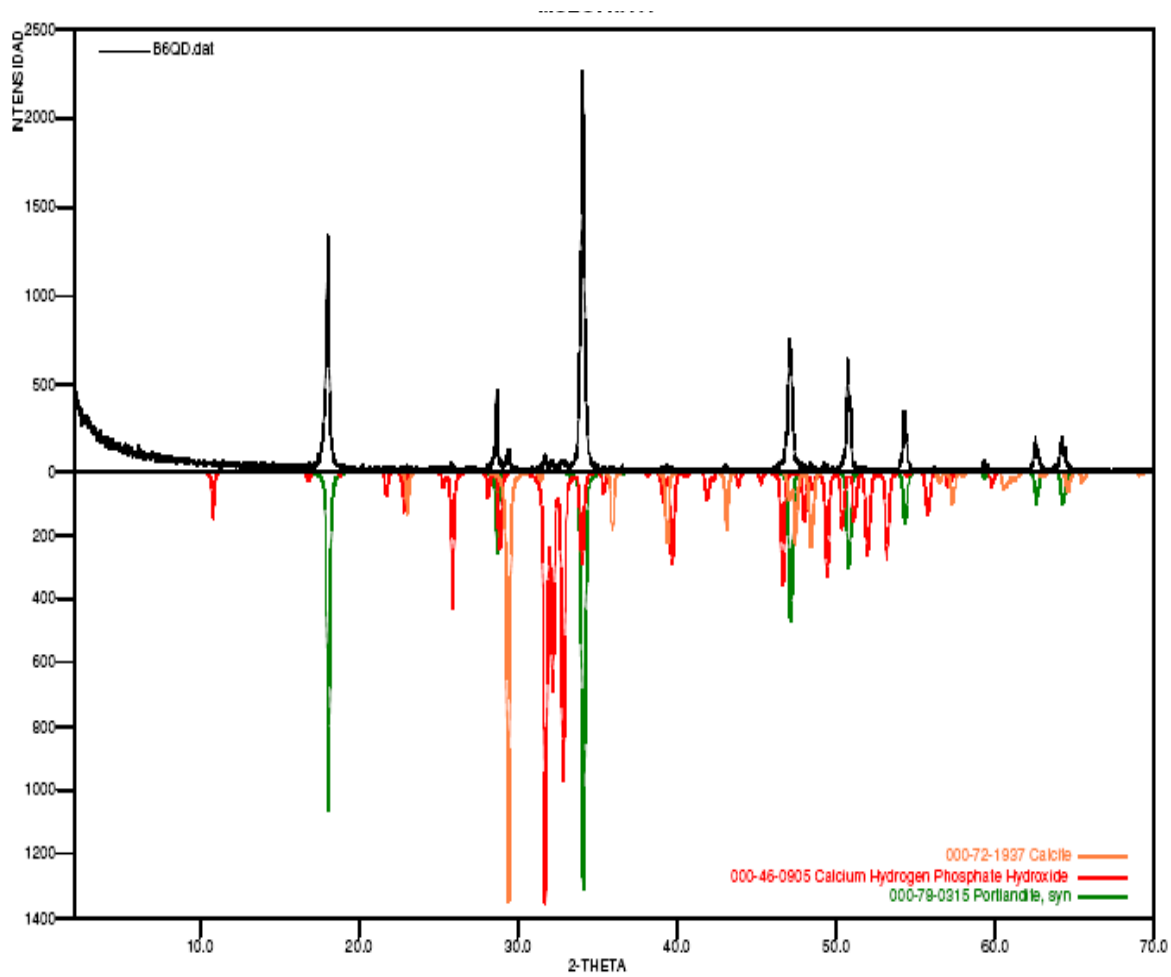
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ca CO}_3$	000-72-1937	Calcita
	$\text{Ca}_9 \text{H PO}_4 (\text{PO}_4)_5 (\text{OH})$	000-46-0905	Calcium Hydrogen Phosphate Hydroxide
	$\text{Ca} (\text{OH})_2$	000-78-0315	Hidróxido de Calcio

### 2. B (B6QE)

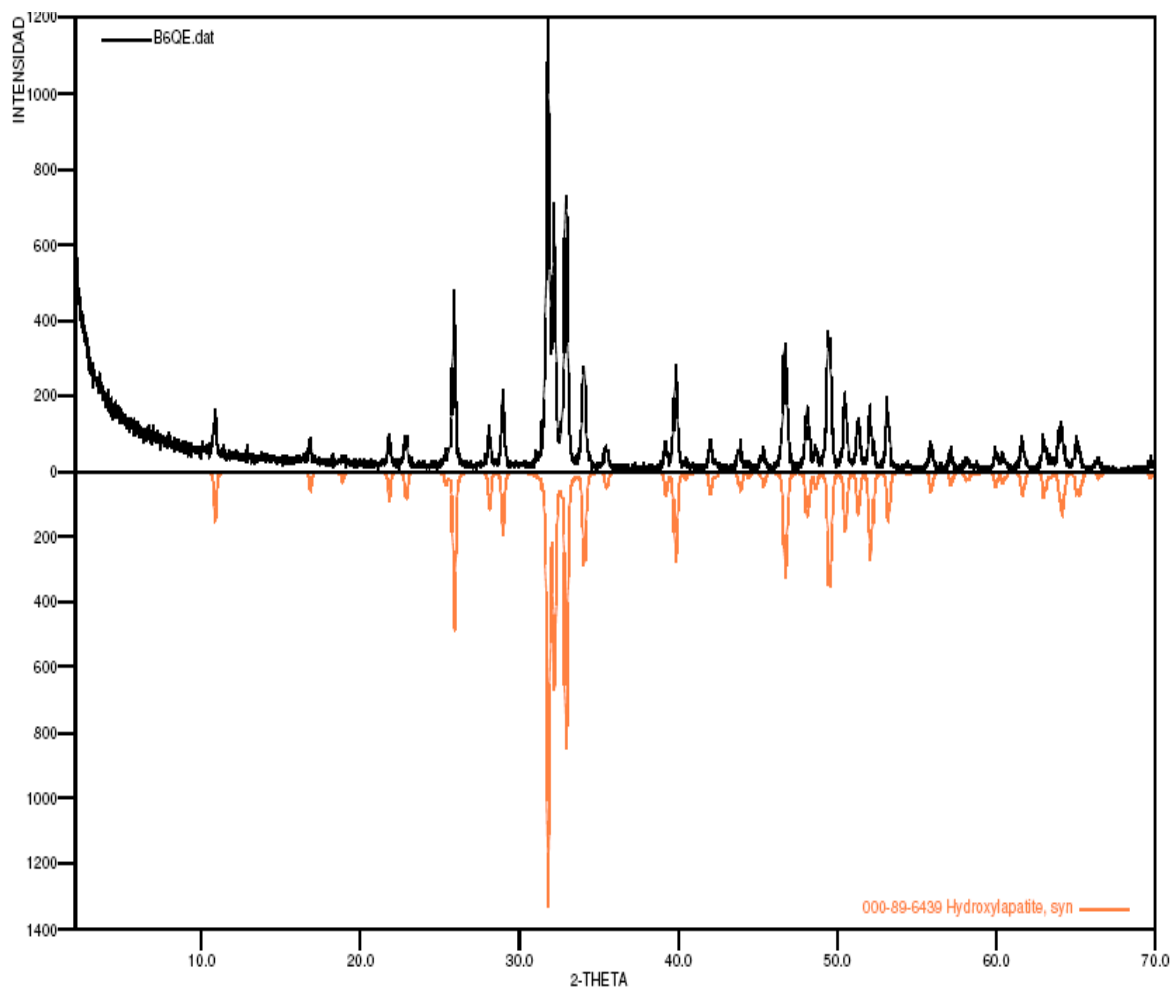
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ca}_{10.132} (\text{PO}_4)_{5.9} (\text{OH})_{3.258}$	000-89-6439	Hidroxilapatita

### 3. C (B6QF)

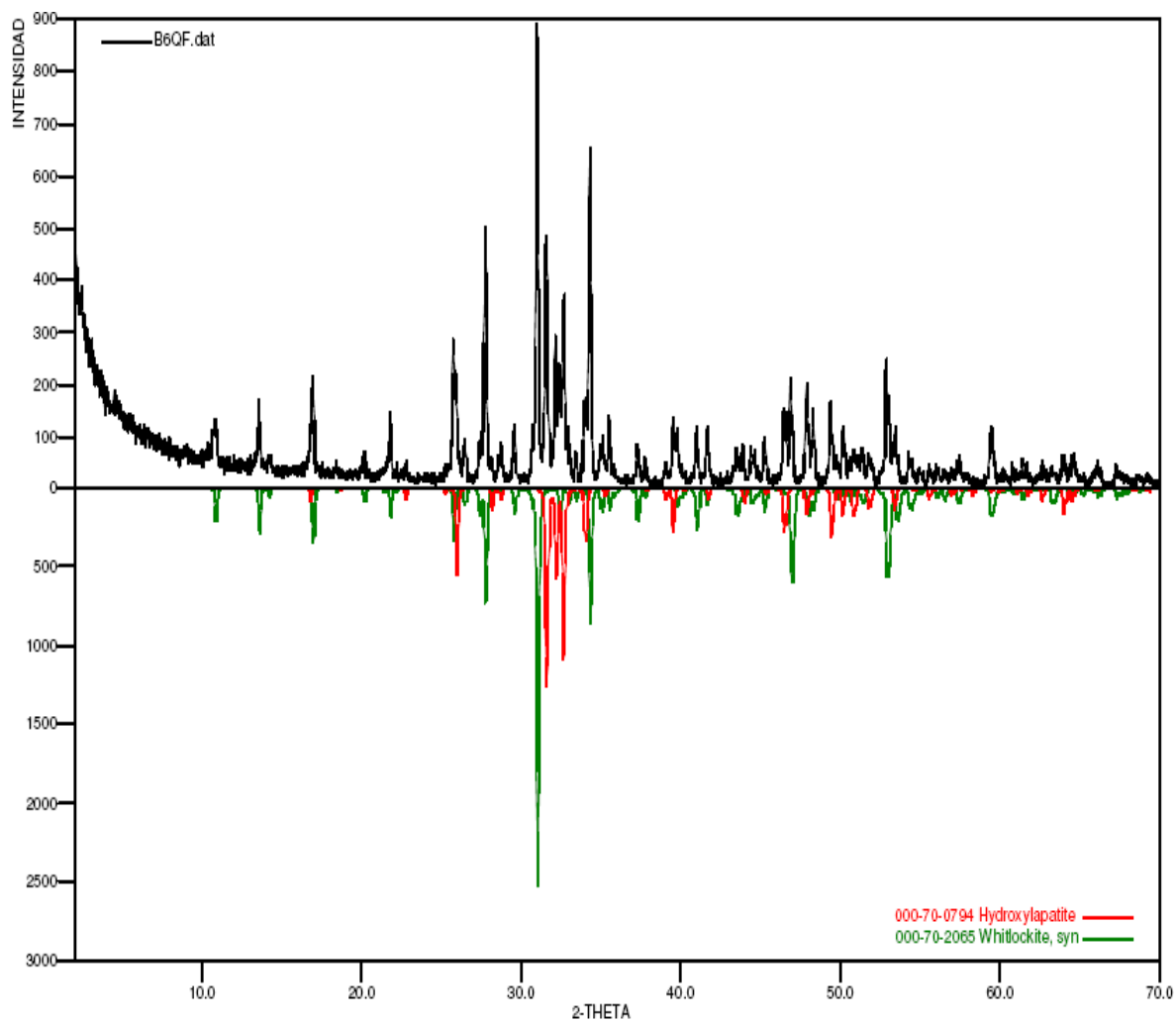
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})$	000-70-0794	Hidroxilapatita
	$\text{Ca}_{2.993} \text{H}_{0.014} (\text{PO}_4)_2$	000-70-2065	Whitlockita



**DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA DE LA SINTESIS A**

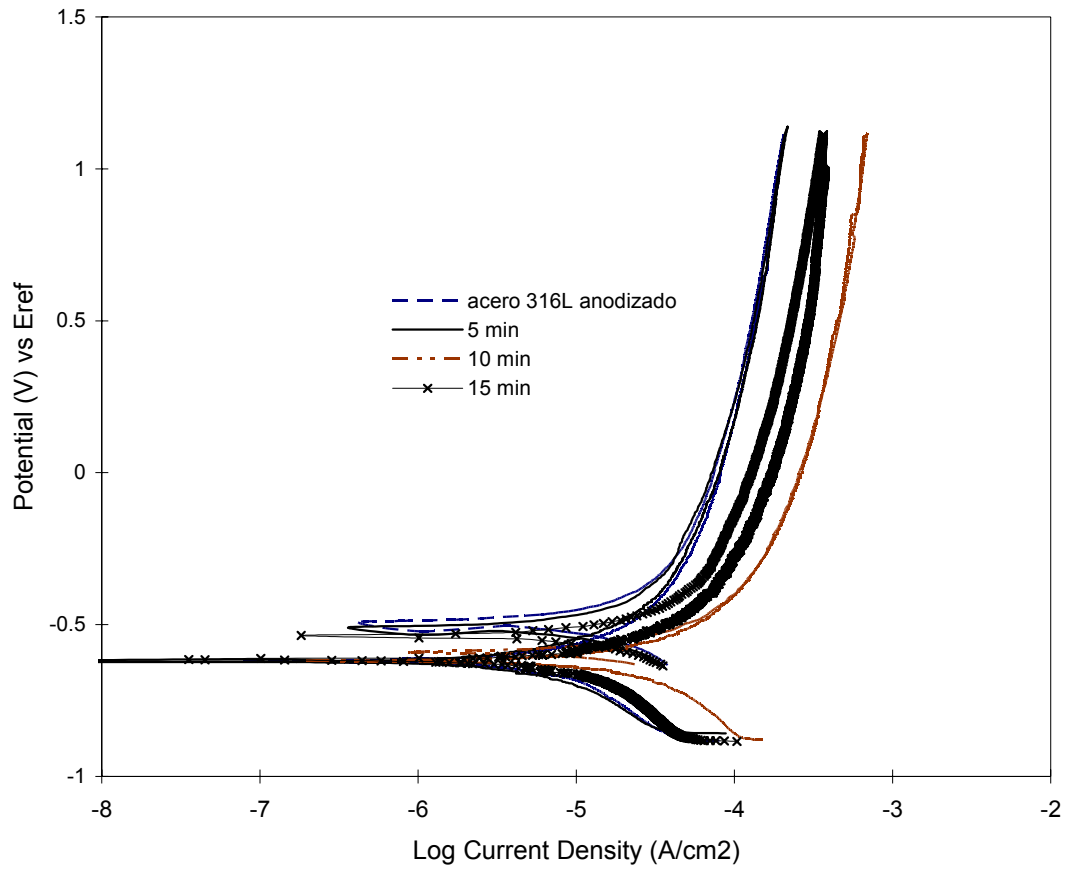


**DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA DE LA SINTESIS B**



**DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA DE LA SINTESIS C**

**ANEXO H**  
**CURVAS COMPARATIVAS DE POLARIZACIÓN CICLICA PARA PRUEBAS**  
**PRELIMINARES**

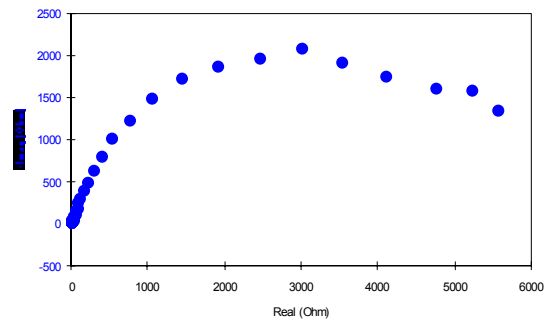
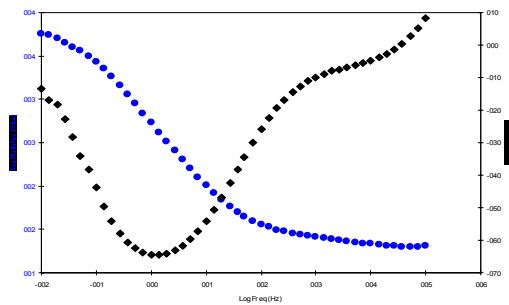


**CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA. EFECTO DEL TIEMPO DE ELECTRODEPOSICIÓN**

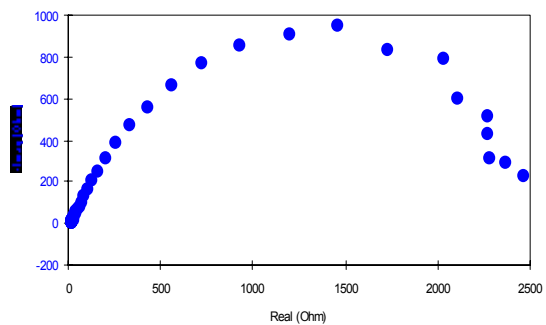
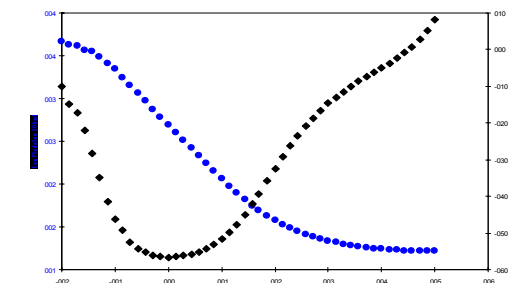
**ANEXO I**  
**DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES**

# EFFECTO DEL TIEMPO DE ELECTRODEPOSICIÓN

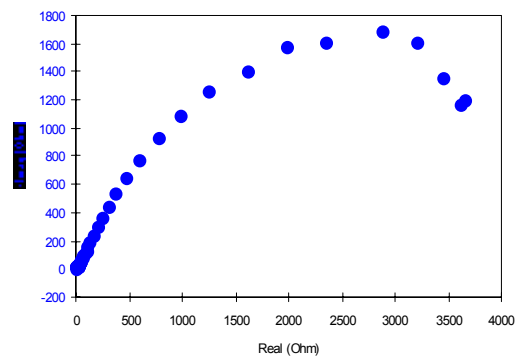
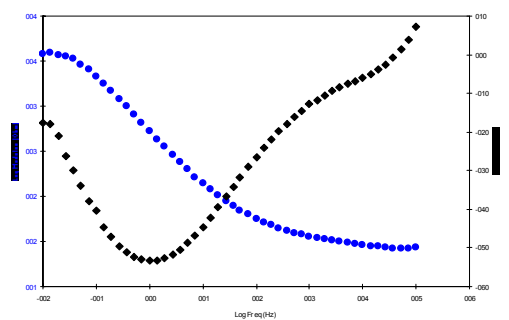
## Tiempo 5 minutos



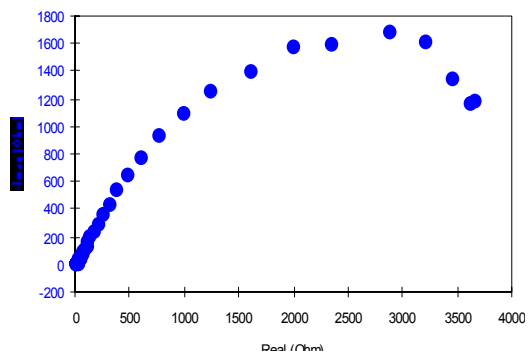
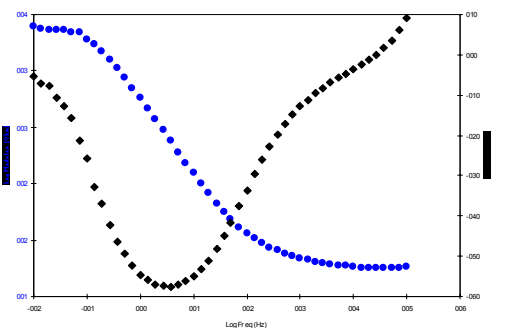
## Tiempo: 10 minutos



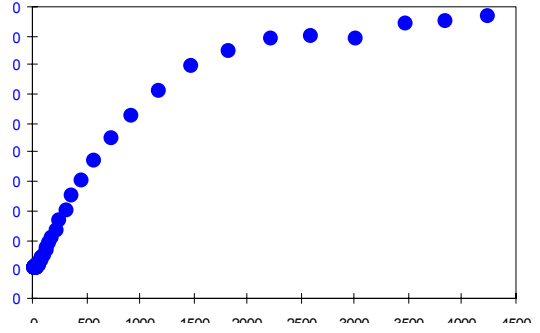
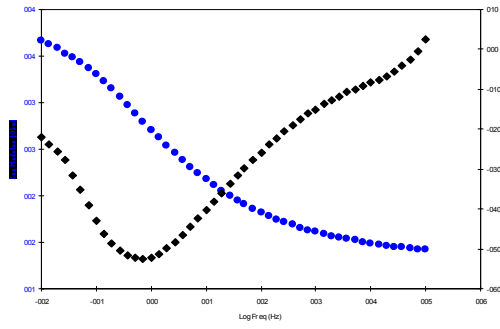
## Tiempo 15 minutos



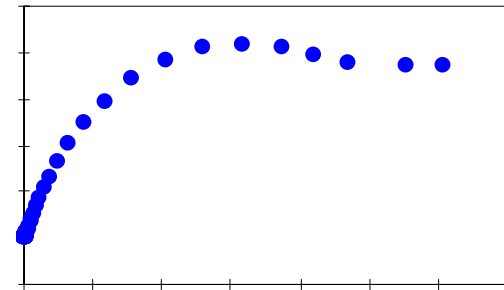
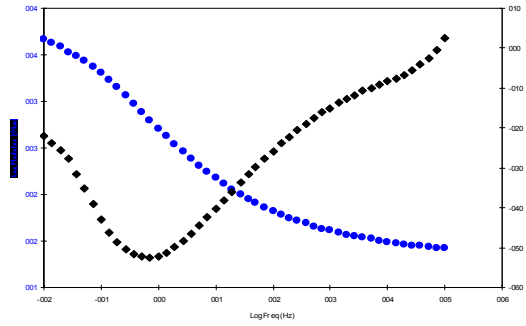
## EFFECTO DEL VOLTAJE APLICADO 30 v



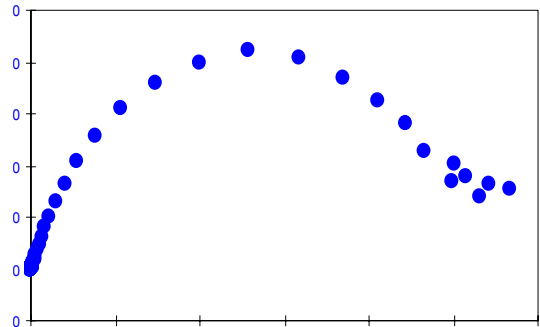
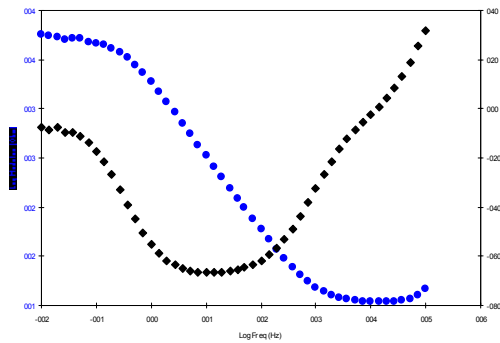
### 60 V



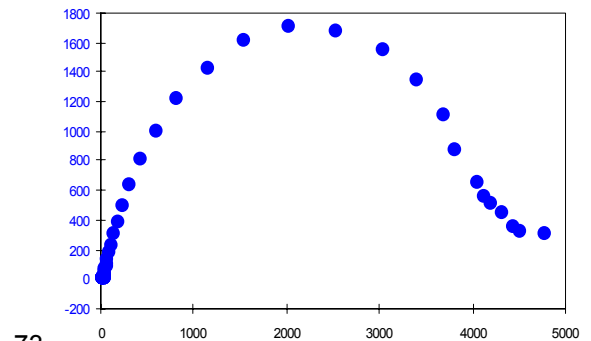
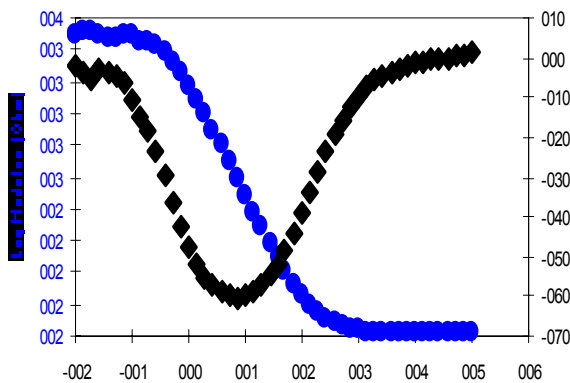
### 90 V



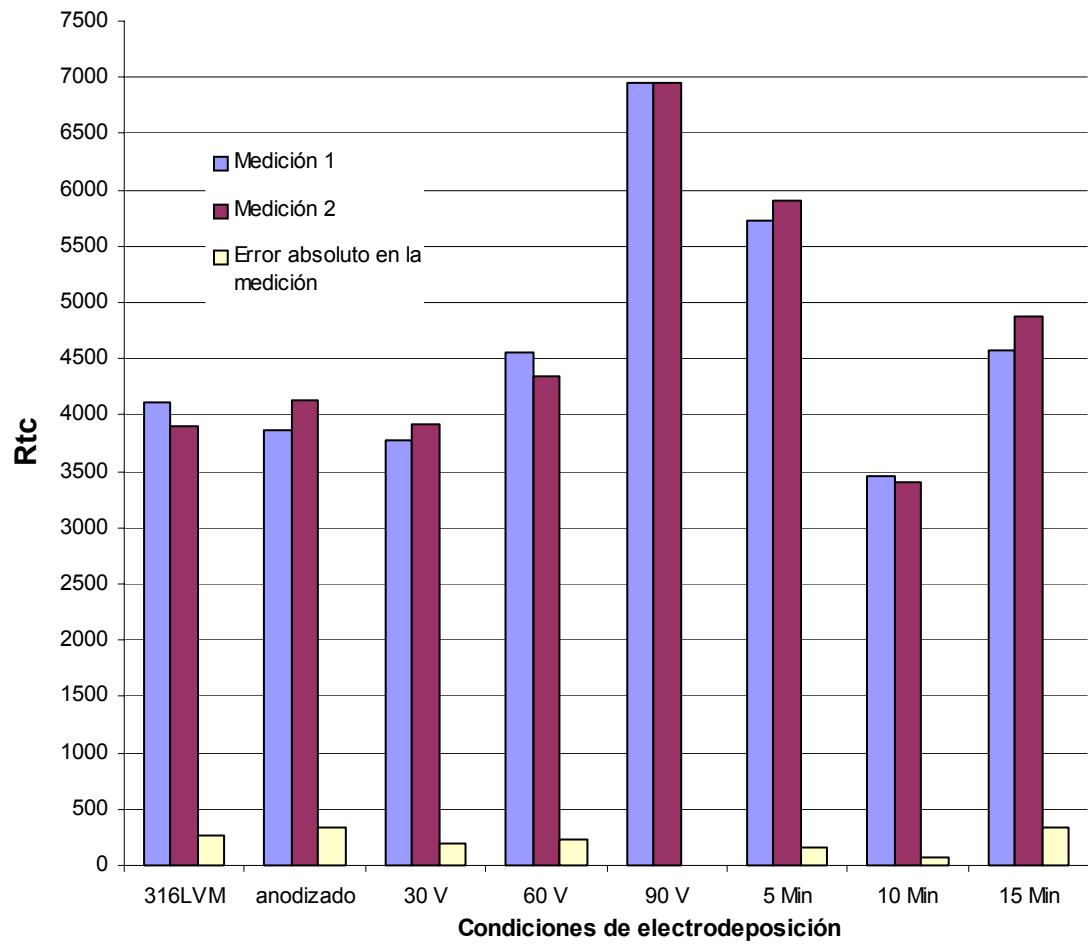
### ACERO 316 LVM



### ACERO 316 LVM MODIFICADO CON OXIDACIÓN ANODICA

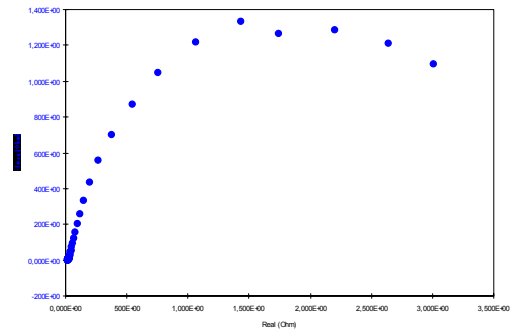
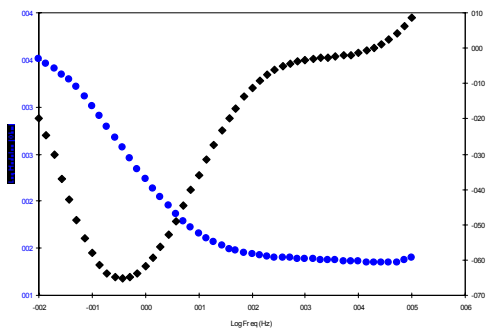


**ANEXO J**  
**ESTIMACIÓN DEL ERROR EN LAS PRUEBAS PREELIMINARES**

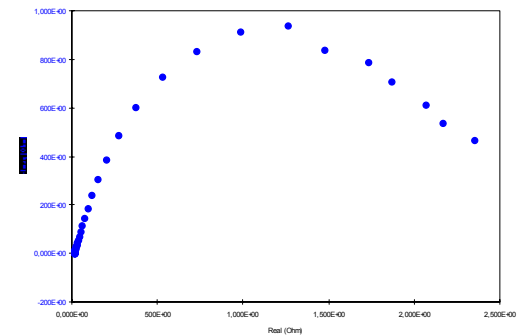
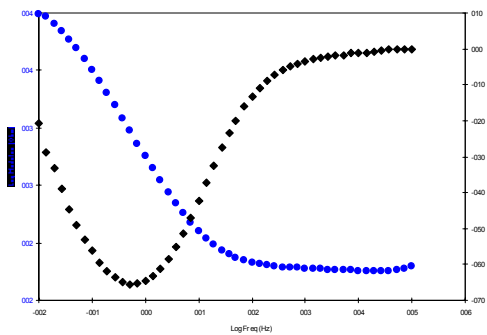


**ANEXO K**  
**DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST PARA PRUEBAS FINALES**

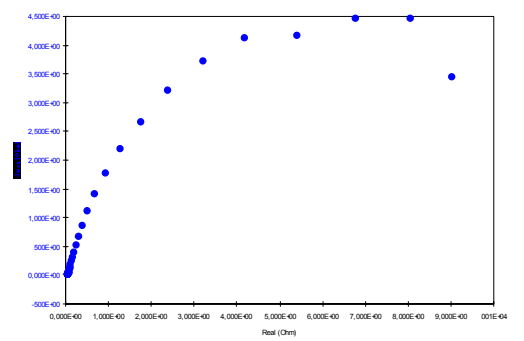
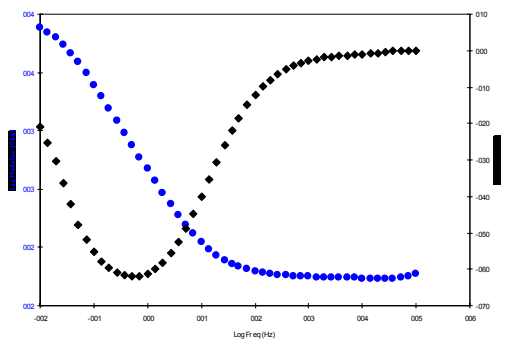
### 60 V-5 Min-25°C Condición 1



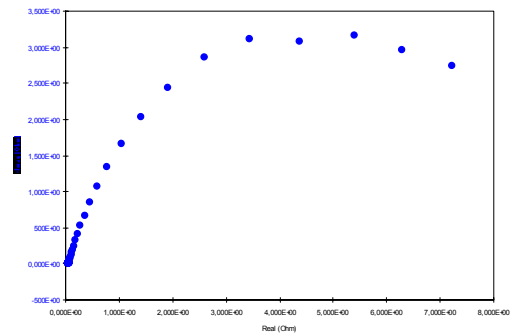
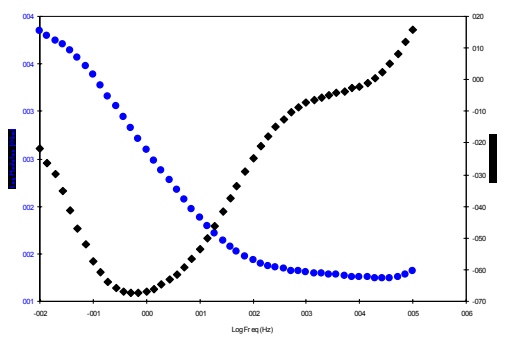
### 60-5-60



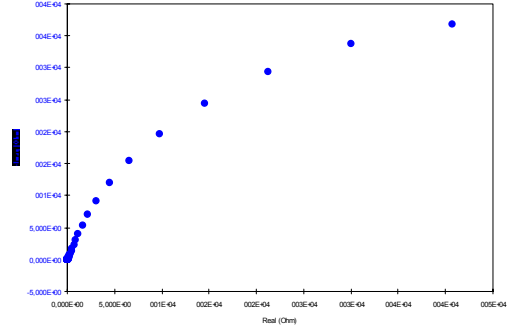
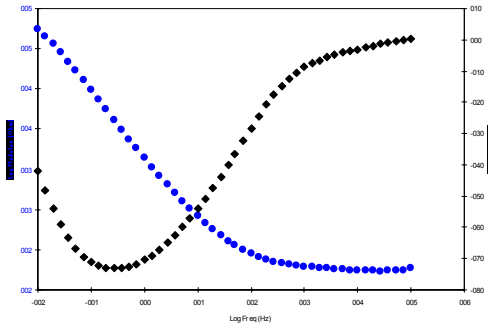
### 60-15-25



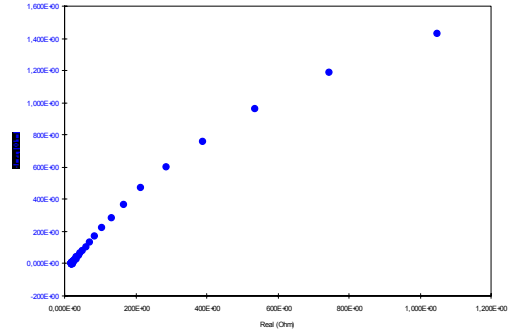
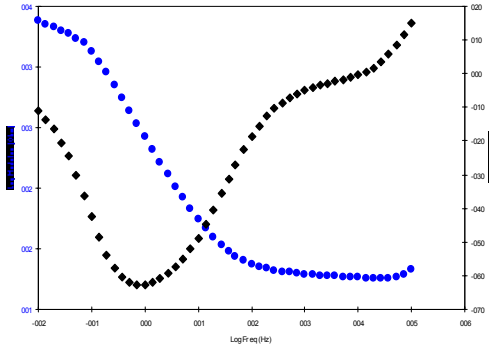
### 60-15-60



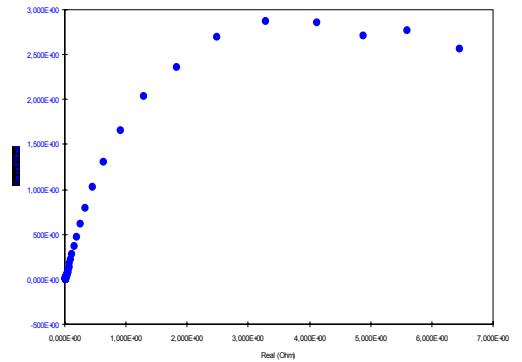
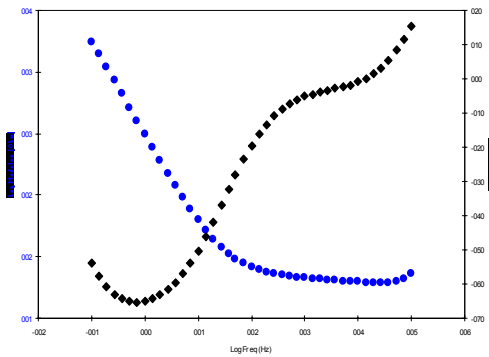
120-5-25



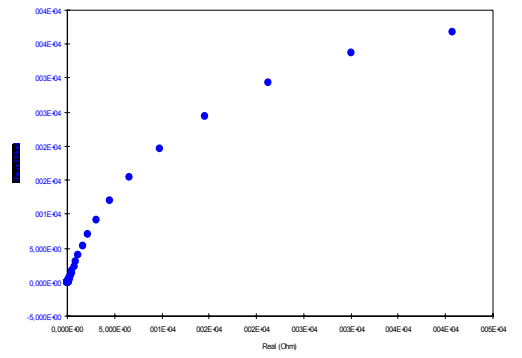
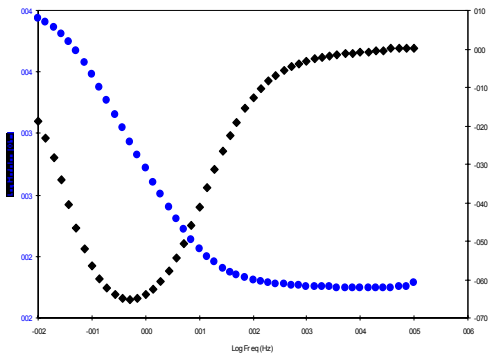
120-5-60



120-15-25



120-15-60

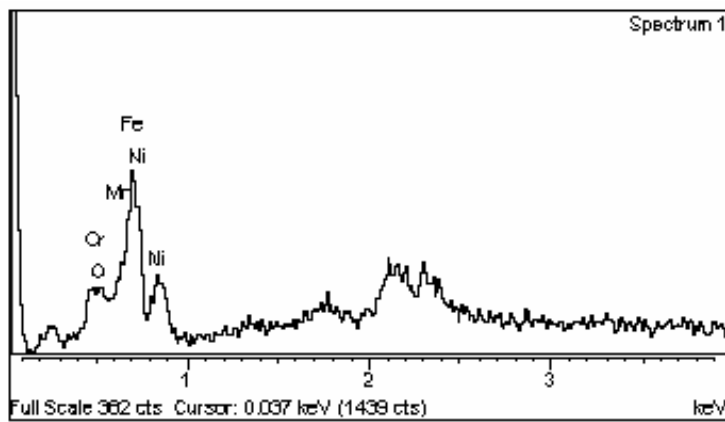
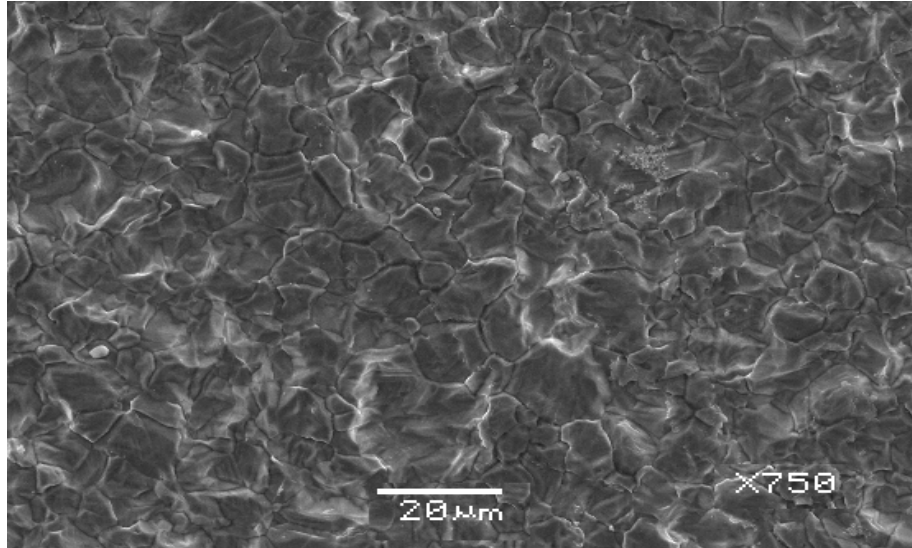


**ANEXO L**  
**VALORES DE PARÁMETROS PARA EL CIRCUITO EQUIVALENTE**

	Rtc (Ohm)	C(F)	n	EFC = (n*C)
<b>1</b>	3179.9491	1.61E-3	2.1942	0.0021497
<b>2</b>	2377.766	6.54E-4	1.7358	0.00113537
<b>3</b>	9600.459	3.25E-4	1.5498	0.00050342
<b>4</b>	6965.0134	4.94E-4	1.8093	0.00089348
<b>5</b>	2096.89	2.56E-3	1.6982	0.00434988
<b>6</b>	5390.481	5.26E-4	1.788	0.00094089
<b>7</b>	8603.3013	3.58E-4	1.7346	0.0006213
<b>8</b>	5848.9166	4.86E-4	1.8808	0.00091482
<b>P.I</b>	24211.051	1.47E-4	1.4658	0.00021497
P.I	4201.0499	1.32E-4	2.2346	0.00029589
P.I	5804.0385	5.19E-4	1.8012	0.00093471
P.I	19209.23	2.36E-4	1.4098	0.00033215
P.I	3483.2889	8.17E-4	2.0614	0.0016836
P.I	6311.83492	4.29E-4	1.9564	0.00083924
P.I	5446.2562	3.79E-4	1.8638	0.00070574
P.I	3597.255	6.61E-4	1.7007	0.00112347
P.I	3390.491	5.57E-4	1.2771	0.0007116
P.I	20967.37	2.29E-4	1.4935	0.0003415
2D	4974.1221	9.36E-4	2.1005	0.009671
6D	7737.125	4.05E-4	1.3301	0.0005387
14D	3826.0136	6.27E-4	1.8075	0.00113278
18D	2239.89	1.75E-4	1.5981	0.00028017

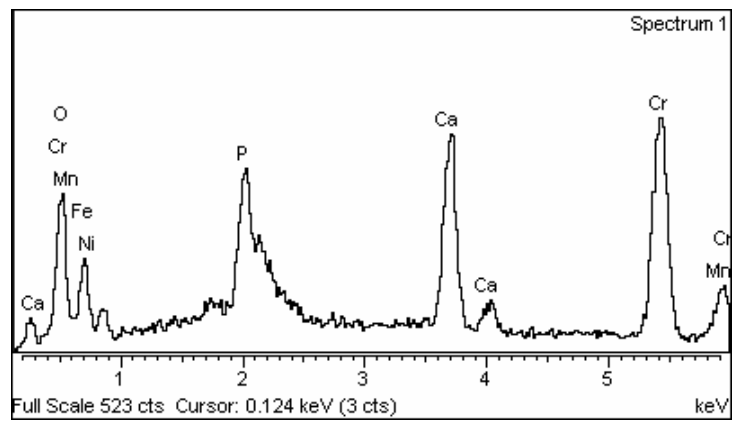
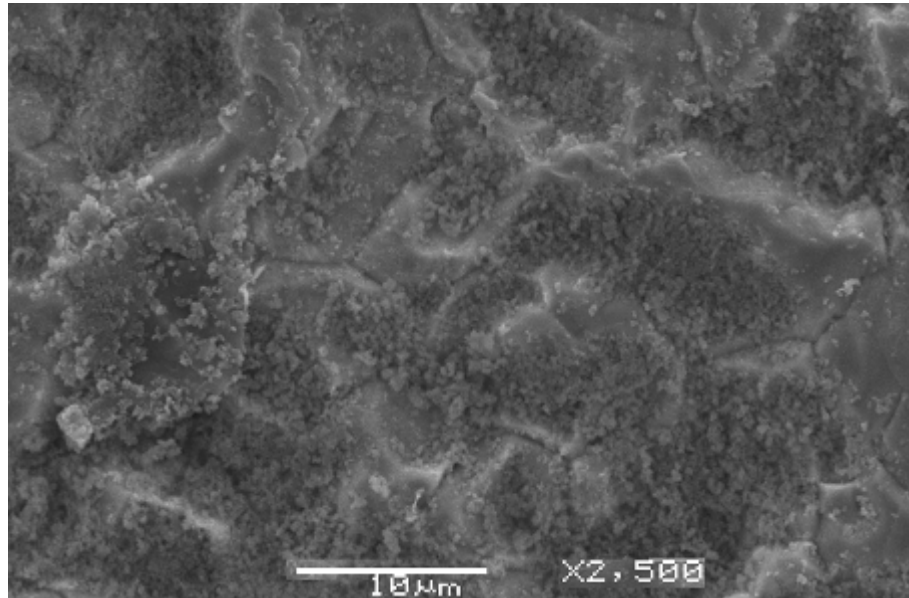
**ANEXO M**  
**MICROGRAFÍAS SEM-EDS DEL SUSTRATO ANODIZADO Y**  
**RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS**

## MICROGRAFÍA SUSTRATO ANODIZADO Y ANALISIS EDS



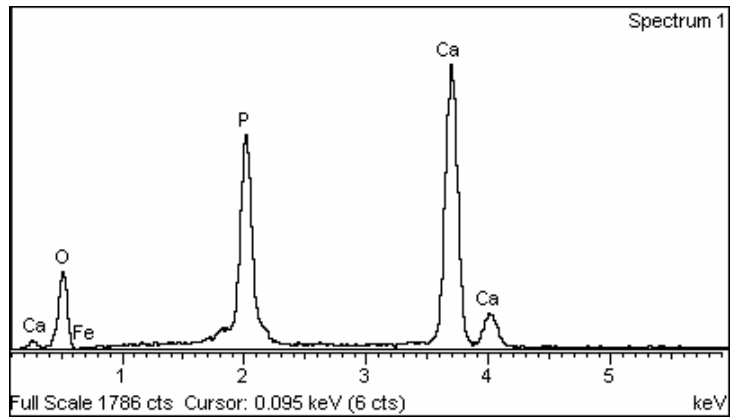
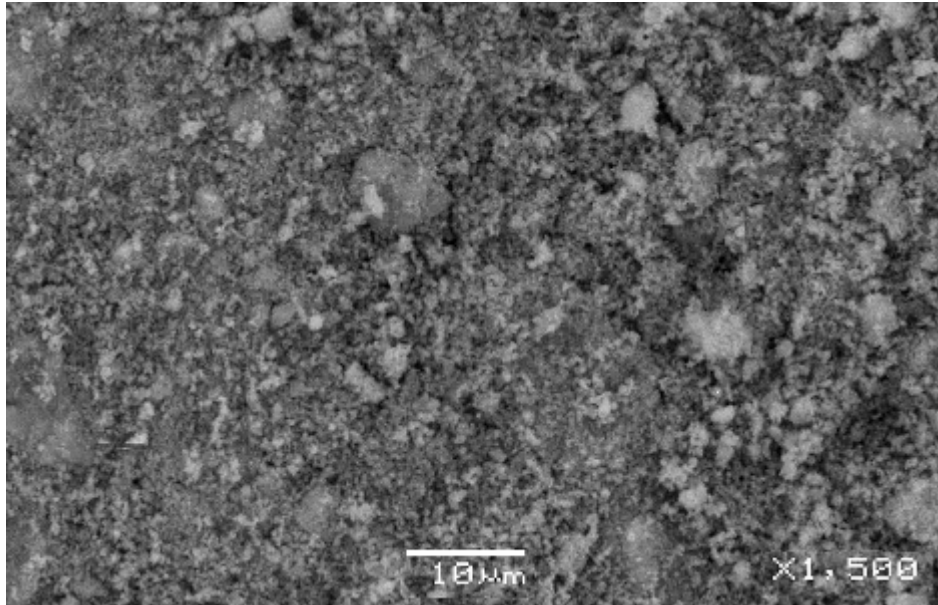
Element	Weight%	Atomic%
O K	1.60	5.35
P K	-0.57	-0.98
Ca K	0.20	0.26
Cr K	18.57	19.12
Mn K	2.08	2.03
Fe K	64.48	61.80
Ni K	13.64	12.43
Totals	100.00	

**MICROGRAFÍA RECUBRIMIENTO 60 V- 15 MINUTOS- 45 °c Y ANALISIS EDS**



Element	Weight%	Atomic%
O K	8.90	24.24
P K	3.26	4.59
Ca K	6.92	7.52
Cr K	15.09	12.65
Mn K	1.90	1.51
Fe K	52.87	41.27
Ni K	11.06	8.21
Totals	100.00	

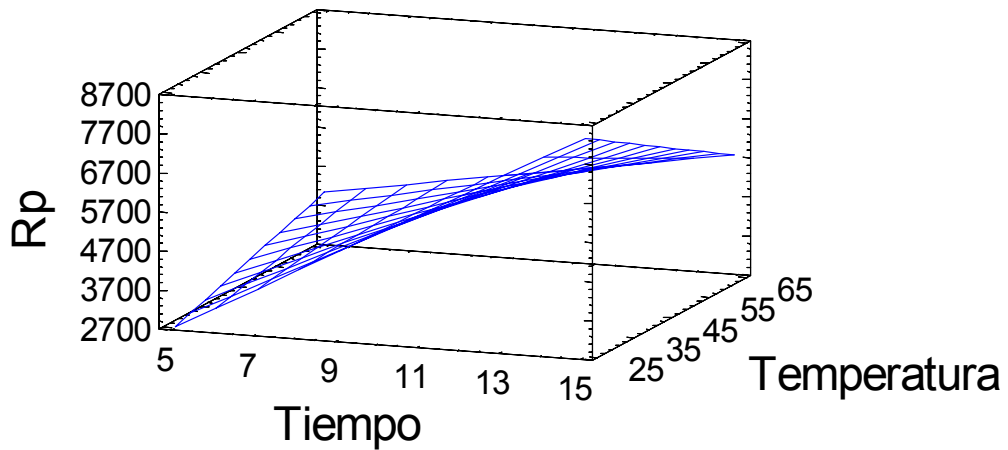
# MICROGRAFÍA RECUBRIMIENTO 90 V- 10 MINUTOS- 60 °C Y ANALISIS EDS



Element	Weight%	Atomic%
O K	43.70	64.16
P K	17.17	13.02
Ca K	38.42	22.52
Fe K	0.71	0.30
Totals	100.00	

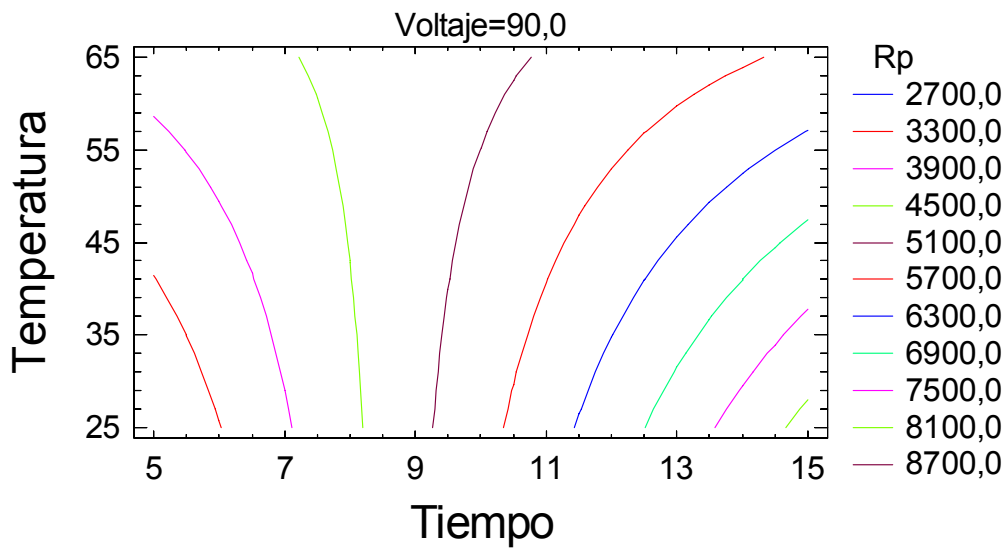
**ANEXO N**  
**GRAFICAS DE ANALISIS ESTADÍSTICO DIAGRAMA DE SUPERFICIE Y**  
**CONTORNOS DE SUPERFICIE DE LA REPUESTA ESTMADA**

### Superficie de Respuesta estimada Voltaje=90,0



**DIAGRAMA DE SUPERFICIE**

### Contornos de Superficie de la Respuesta Estimada



**CONTORNO DE SUPERFICIE**