

**EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE
TiO₂ FUNCIONALIZADAS CON FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V-ELI
PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS**

**ESTEFANY PÁJARO CONTRERAS
LEIDY CAROLINA TAMAYO DURÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE
TiO₂ FUNCIONALIZADAS CON FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V-ELI
PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS**

ESTEFANY PÁJARO CONTRERAS

LEIDY CAROLINA TAMAYO DURÁN

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Ph.D Darío Yesid Peña ballesteros
Ph.D en corrosión**

Codirector

**Ing. Diana Katherynne Sierra Herrera
Ingeniera metalúrgica**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

A mis padres, Julio Tamayo y Carolina Durán, que me han apoyado en todos los proyectos que he emprendido desde mi tierna infancia. A mi hermana Silvia, quien me ha enseñado con sus chistes y desparpajo a preocuparme menos por el futuro y vivir mejor el presente.

A mi compañera Tefí, cuya responsabilidad y compromiso me han acompañado desde los primeros semestres y me han inspirado para continuar a través de las noches interminables de estudio.

A mis amigas, las habichuelas, por compartir estos cinco años conmigo y escuchar mis comentarios disparatados.

Carolina Tamayo Durán.

A Dios, a mi padres, Ingrid y Tomás, y a mi hermana, Lizeth, por darme fortaleza y apoyarme siempre en cada una de las etapas de mi vida que hicieron posible la culminación de este proceso, sus consejos me ayudaron a entender que las dificultades presentadas durante este camino serían mi mejor maestro.

A mis amigos y todas las personas cercanas, que me ayudaron desinteresadamente durante el desarrollo de la tesis, sin ustedes no hubiera sido posible concluirla.

A mi compañera Carolina, su motivación y su apoyo hicieron de este proyecto una grata experiencia.

Estefany Pájaro Contreras.

AGRADECIMIENTOS

A nuestro Director Ph.D Darío Yesid Peña y nuestra Codirectora Ing. Katherynne Sierra por acompañarnos en este proceso y aportar sus valiosos conocimientos que permitieron llevar a feliz término este proyecto.

Al grupo de Investigación en corrosión GIC por acogernos y apoyarnos desde el primer día que llegamos al laboratorio, especialmente al MSc. Anderson Sandoval y MSc ing. Nerly Montañez, por guiarnos y ayudarnos a buscar soluciones.

A los laboratorios de microscopía, de rayos X y a los grupos de investigación GIMBA y CICAT por prestarnos sus instalaciones para llevar a cabo el proyecto. Finalmente, nuestro más profundo agradecimiento a nuestra alma mater la Universidad Industrial de Santander que nos ha permitido cumplir nuestra meta formándonos con excelentes profesionales.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA.....	23
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	24
1.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE TI6AL4V-ELI.....	24
1.3 FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TIO ₂	24
1.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATO DE CALCIO	25
1.5 CORTE TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS DE LA ALEACIÓN TI6AL4V-ELI CON Y SIN NANOESTRUCTURAS DE TIO ₂ RECUBIERTAS CON FOSFATO DE CALCIO	26
1.6 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO	27
1.7 CARACTERIZACIÓN.....	27
1.7.1 Caracterización de la superficie de Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO ₂	27
1.7.2 Caracterización de la superficie de Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO ₂ recubiertas con fosfato de calcio.	28
1.7.4 Caracterización electroquímica de la aleación TI6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO ₂ con fosfato de calcio..	29
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
2.1 ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE LOS NANOTUBOS	30

2.2 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN	31
2.4 ANÁLISIS VOLTAMETRÍA CÍCLICA	34
2.5 ANÁLISIS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	35
2.6 ANÁLISIS ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).....	38
2.7 ANÁLISIS ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	39
2.8 ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	41
2.9 ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A).....	42
2.10 ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	44
3. CONCLUSIONES.....	48
4. REFERENCIAS.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS.....	57

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la metodología experimental.....	23
Figura 2. Variación densidad de corriente en el tiempo a voltaje constante.	31
Figura 3. Micrografías SEM de los nanotubos obtenidos a diferentes velocidades de agitación. A) 200 rpm, B) 300 rpm y C) 400 rpm (Mag x200 nm).	32
Figura 4. Voltamograma cíclico de las muestras a electrodepositar.....	35
Figura 5. Morfología de recubrimientos de fosfatos de calcio aplicando electrodeposición pulsada a: (a) 30 min Ti6Al4V-ELI (Mag x500), (b) 60 min Ti6Al4V-ELI (Mag x500), (c) 30 min TiO ₂ NT (Mag x500), (d) 60 min TiO ₂ NT (Mag x500)...	37
Figura 6. Espectros infrarrojos por Transformada de Fourier de los recubrimientos obtenidos por electrodeposición pulsada.....	40
Figura 7. Difractograma de los recubrimientos obtenidos.....	42
Figura 8. Bioactividad de los recubrimientos de fosfato de calcio.....	43
Figura 9. Diagrama de Nyquist y bode de las muestras de Ti6Al4V-ELI, TiO ₂ NT, Ti6Al4V-ELI y Ti6Al4V-ELI-TiO ₂ NT con recubrimientos a 30 y 60 min.	45
Figura 10. Circuitos equivalentes A) Randles y B) con dos constantes de tiempo y C) con tres constantes de tiempo.	46

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de rugosidad para las muestras con y sin nanotubos.	33
Tabla 2. Valores de resistencia de polarización de las muestras.	45

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Diseño experimental.	57
ANEXO B. Orden y cantidades de los reactivos para preparar 1000 ml de SBF ...	57
ANEXO C. Imágenes tomadas con el microscopio de fuerza atómica (AFM) de las muestras A) sin nanotubos y B) con nanotubos.	58
ANEXO D. Morfología de recubrimientos de fosfatos de calcio aplicando electrodeposición pulsada: (a) 30 minutos Ti6Al4V-ELI (Mag x20,000), (b) 60 minutos Ti6Al4V-ELI (Mag x20,000), (c) 30 minutos TiO ₂ NT (Mag x20,000), (d) 60 minutos TiO ₂ NT (Mag x20,000).	58
ANEXO E. Sección transversal de recubrimientos de fosfatos de calcio aplicando electrodeposición pulsada:(a) 30 min Ti6Al4V-ELI (Mag x5000), (b) 60 min Ti6Al4V-ELI (Mag x5000), (c) 30 min TiO ₂ NT (Mag x5000), (d) 60 min TiO ₂ NT (Mag x5000).	59
ANEXO F. EDS de recubrimientos de fosfatos de calcio: (a) 30 minutos Ti6Al4V-ELI, (b) 60 minutosTi6Al4V-ELI, (c) 30 minutos TiO ₂ NT, (d) 60 minutos TiO ₂ NT. .	60
ANEXO G. Valores de resistencias y elementos de fase constante obtenidas en la simulación de las muestras en estudio.	61

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2 FUNCIONALIZADAS CON FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V-ELI PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS*.

AUTORES: PÁJARO CONTRERAS, Estefany y TAMAYO DURÁN, Leidy Carolina**.

PALABRAS CLAVE: Fosfato de calcio, electrodeposición catódica por pulsos, reactividad química, propiedades electroquímicas.

DESCRIPCIÓN:

El objetivo de este trabajo fue obtener recubrimientos de fosfatos de calcio, por medio de la técnica de electrodeposición catódica por pulsos, sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V-ELI , con y sin nanotubos de TiO_2 , para evaluar el efecto que tenían dichas nanoestructuras así como el tiempo de electrodeposición sobre la reactividad química y las propiedades electroquímicas del recubrimiento. Para lograr lo anterior, se anodizaron las muestras de Ti6Al4V-ELI a 20 V y 300 rpm por 60 min, con lo que se obtuvieron nanotubos de TiO_2 y se caracterizaron por medio de SEM y AFM obteniéndose nanoestructuras de morfología uniforme. A continuación, en las pruebas de voltametría cíclica se obtuvieron los parámetros de densidad de corriente y potencial adecuados para realizar la electrodeposición, -7 mA/cm^2 y -1.5 V . La electrodeposición catódica por pulsos se realizó con 360 y 720 ciclos para 30 min y 60 min respectivamente, cada ciclo constaba de 1 [s] de deposición y 4 [s] de relajación. Una vez obtenidos los recubrimientos se sometieron a un tratamiento térmico de 550°C por 1h.

Se caracterizaron las muestras por las técnicas de SEM-EDS, FTIR, DRX, y EIS y se sometieron a la prueba de absorción atómica en donde se observó que el recubrimiento con una reactividad mayor fue el de la muestra de 30 min sin nanoestructuras. Además, de las pruebas EIS se obtuvo que los nanotubos incrementan la estabilidad electroquímica de las muestras al ser expuestas al fluido simulado SBF obteniéndose un mejor resultado en la muestra con nanotubos y recubrimiento de 60 min.

* Proyecto de grado. Modalidad: Proyecto de investigación.

**Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Ing. Diana Katherynne Sierra Herrera.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE CHEMICAL REACTIVITY OF TiO₂ NANOSTRUCTURES FUNCTIONALIZED WITH CALCIUM PHOSPHATES ON Ti6Al4V-ELI FOR ORTHOPEDIC APPLICATIONS*.

AUTHORS: PÁJARO CONTRERAS, Estefany y TAMAYO DURÁN, Leidy Carolina**.

KEY WORDS: Calcium phosphate, pulsed cathodic electrodeposition, chemical reactivity, electrochemical properties.

DESCRIPTION:

The goal of this work was to obtain coatings of calcium phosphates, with pulsed cathodic electrodeposition technique, on the surface of the Ti6Al4V-ELI alloy, with and without TiO₂ nanotubes, to evaluate the effect that those nanostructures had as well as the electrodeposition time on the chemical reactivity and the electrochemical properties of the coating. In order to achieve that goal, the samples of Ti6Al4V-ELI were anodized at 20 V and 300 rpm for 60 min, and TiO₂ nanotubes were obtained and characterized with SEM and AFM techniques obtaining nanostructures of uniform morphology. Then, in the cyclic voltammetry tests, the appropriate current and potential density parameters were obtained to perform the electrodeposition, -7 mA / cm² and -1.5 V. The pulsed cathodic electrodeposition was carried out with 360 and 720 cycles for 30 min and 60 min respectively, each cycle consisted of 1 [s] of deposition and 4 [s] of relaxation. Once the coatings were obtained, they were subjected to a thermal treatment of 550°C per 1h.

The samples were characterized by SEM-EDS, FTIR, DRX and EIS techniques and were subjected to the atomic absorption test and it was observed that the coating with a higher reactivity was that of the 30 min sample without nanostructures. Besides this, from the EIS tests it was obtained that the nanotubes increase the electrochemical stability of the samples when exposed to the simulated SBF fluid, obtaining better results in the sample with nanotubes and 60 min coating.

*Degree Project. Modality: Research Project.

**Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Adviser: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Coadviser: Eng. Diana Katherynne Sierra Herrera.

INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales no biológicos que tienen como función interactuar con sistemas que sí lo son reemplazando órganos, tejidos o extremidades y aumentar su funcionalidad [1]. Sus primeros antecedentes se remontan al año 3000 a.C en el antiguo Egipto, en donde se utilizaban este tipo de materiales para el tratamiento de heridas [2]. Más recientemente en el siglo XVIII se empleaban metales en implantes quirúrgicos, principalmente el oro y la plata [3]. El primer biomaterial propiamente dicho fue desarrollado en 1920 por Reiner Erdle y Charles Prange, la aleación Vitallium (CoCrMo) [4].

La industria de los biomateriales es potencial ya que existe un envejecimiento progresivo de la población y el ser humano busca optimizar constantemente sus condiciones de vida. Actualmente se han desarrollado cerca de 2700 tipos de biomateriales. En Estados Unidos, primera potencia mundial de este sector, se implantan 3 millones de prótesis anualmente generando un mercado de más de 100 millones de dólares, mientras que en Europa se implantan alrededor de 40.000 prótesis cardíacas y 275.000 prótesis de cadera [5].

Teniendo en cuenta lo anterior, las empresas Quirúrgicos especializados S.A y Jaime Rueda & CIA buscan innovar y generar un producto con los estándares de calidad requeridos y que además sea competitivo en el sector.

Este proyecto se encuentra bajo el marco del macroproyecto “Obtención y caracterización de superficies biomiméticas nanoestructuradas sobre materiales de osteosíntesis para generación de nuevos productos de innovación de la empresa Quirúrgicos especializados S.A y Jaime Rueda & CIA.” y su objetivo principal es

evaluar la reactividad química y las propiedades electroquímicas de la interfase del recubrimiento obtenido por anodización catódica por pulsos sobre superficies de Ti6Al4V-ELI. Dicho objetivo se encuentra conformado por objetivos específicos en los cuales se pretende obtener y caracterizar nanoestructuras de TiO₂ mediante la técnica de anodizado electroquímico, funcionalizar las nanoestructuras de TiO₂ y superficies de Ti6Al4V-ELI con fosfato de calcio a partir de electrodeposición catódica por pulsos, caracterizar fisicoquímicamente y electroquímicamente el recubrimiento obtenido en las superficies estudiadas, y finalmente evaluar y analizar la influencia de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V-ELI, así como su tiempo de deposición en la reactividad química de muestras con nanoestructuras y sin ellas, al sumergirse en el fluido SBF.

La biocompatibilidad es un factor fundamental a tener en cuenta a la hora de implementar los materiales en este campo. Por esta razón, en 1829, H. S. Levert realizó múltiples pruebas con metales como plata, oro, plomo y platino en animales para comprobar su viabilidad como biomateriales [3].

Debido a los inconvenientes que se presentaban por la corrosión que se produce en los metales al entrar en contacto con los fluidos corporales se comenzó a investigar diferentes tipos de aleaciones con el fin de contrarrestar esta reacción. Una de las nuevas aleaciones fue desarrollada en 1940, en esta se mejoró la resistencia a la corrosión de los aceros agregando 2-4% de molibdeno. Posteriormente a principios de los 50 se introdujo las aleaciones de titanio dentro de las cuales se destaca la de Ti6Al4V [2].

Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas en el campo de los biomateriales por su elevada dureza, bajo módulo de elasticidad, excelente biocompatibilidad y su alta resistencia a la corrosión. La aleación Ti6Al4V - ELI es

una de las más utilizadas debido sus propiedades mecánicas y su buen comportamiento ante tratamientos térmicos [6].

La presencia del vanadio (V) y del aluminio (Al) en esta aleación la hacen bifásica ($\alpha+\beta$), característica que le permite modificar las propiedades del material. Cuanto mayor es el contenido de vanadio, mayor es la tenacidad, pero cuando este se encuentra en menor concentración, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta, aumentan. Esta aleación, también conocida como titanio grado 23, resulta de la modificación de las propiedades mecánicas del Ti6Al4V (grado 5), al disminuir el contenido intersticial de las trazas de algunos elementos como hierro y oxígeno que permite el incremento de la ductilidad y la rigidez; Esta disminución de elementos le añade el concepto de ELI (Extra Low Interstitial) a la aleación [7,8].

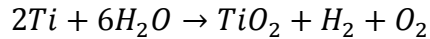
Debido a técnicas como la microscopía de fuerza atómica (Por sus siglas en inglés AFM) y la de efecto túnel (Por sus siglas en inglés STM) actualmente se puede obtener información detallada de la superficie del biomaterial a escala nanométrica. Lo anterior ha promovido el desarrollo de una nueva generación de biomateriales, la cual fundamenta su diseño en la observación del ordenamiento estructural de su superficie [2]. De aquí que la formación de nanotubos en la superficie de los biomateriales sea objeto de estudio en la actualidad. El primer caso de estudio de nanotubos de TiO₂ crecidas por anodizado en superficies de Ti6Al4V se llevó a cabo en 1999 por Zwillig y Col [9]. Más recientemente, en el 2014, Heidy Quiroz evaluó el efecto de la concentración del fluoruro de amonio (NH₄F) en el electrolito sobre la morfología y las propiedades estructurales de los nanotubos de TiO₂ [2]. En el 2016 Sandoval y col estudiaron el efecto del voltaje en el proceso de anodizado creciendo nanoestructuras de TiO₂ sobre Ti6Al4V-ELI [7].

La presencia de dióxido de titanio en la superficie de la aleación le provee de una resistencia mayor a la corrosión. Este óxido, de un espesor de 2-10 nm, se forma de manera natural a temperatura ambiente y en presencia de aire o agua. Sin embargo, debido a su biocompatibilidad limitada se requieren tiempos muy largos para su unión con el hueso, lo que se traduce en una oseointegración deficiente y en consecuencia un fallo del implante. Para evitar dicho fallo se ha dedicado gran tiempo a la investigación del crecimiento TiO_2 de forma controlada [1].

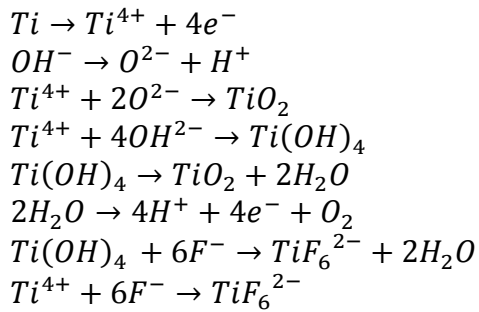
Existen técnicas como el sol-gel, precursor polimérico y anodización electroquímica que han surgido como respuesta al problema, dentro de las cuales se destaca esta última ya que permite obtener una capa de óxido con espesor controlado y con mejores propiedades protectoras que la formada naturalmente, además de ser un proceso que requiere un montaje sencillo y más económico. Este se realiza generalmente en una celda electroquímica conformada por dos electrodos, el ánodo que corresponde al material que requiere la capa de óxido y el cátodo, un material químicamente inerte en el electrolito que será la solución en la que suceden las reacciones. Dichos electrodos se encuentran conectados a un circuito eléctrico externo para establecer una diferencia de voltaje o corriente entre ellos [1,10].

La obtención de la película se debe a la reacción de oxidación que ocurre en el electrodo de trabajo. En la oxidación del titanio, los iones del metal y del oxígeno son formados por las reacciones redox, el oxígeno es conducido por medio del electrolito y atraído al ánodo, debido a la presencia del campo eléctrico, este debe ser lo suficientemente fuerte para mover los iones a través de la película de óxido formada [1,10,11]. A continuación se muestran las reacciones que ocurren en oxidación del titanio:

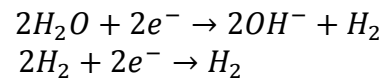
GLOBAL



ÁNODO



CÁTODO



Una vez se ha obtenido la película de TiO_2 por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica (Por sus siglas en inglés EIS), se puede obtener información de los fenómenos corrosivos que suceden y de esta manera conocer el comportamiento de la interfase metal-solución como un conjunto de elementos capacitivos y resistivos por medio de circuitos equivalentes que reproducen los espectros de impedancia medidos [12,13]. Esta técnica se basa en el uso de una señal de corriente alterna (AC) aplicada al electrodo (material que se requiere caracterizar) para determinar su respuesta [13].

Los circuitos equivalentes están compuestos principalmente por constantes de tiempo que constan de una resistencia y un capacitor. En las aleaciones de Ti6Al4V-ELI con recubrimiento pueden aparecer dos constantes de tiempo. La primera está asociada a las características electroquímicas del recubrimiento y la segunda al proceso de transferencia de carga metal-electrolito (reacción redox) [13].

El parámetro capacitivo mencionado anteriormente corresponde a un elemento de fase constante (CPE) el cual representa la no idealidad del sistema debido a los defectos presentes en la superficie [12,13,14,15].

La impedancia (z), que es un término que relaciona el potencial (V) y corriente (I) de forma: $V=IZ$, es función de la frecuencia y está relacionada con las propiedades de los materiales que se han sometido a la perturbación [12,13]. El potencial y la corriente en conjunto con el ángulo de fase corresponden al espectro de impedancia [16].

Dicho espectro es presentado por medio de las gráficas de Nyquist y de bode y puede ser utilizado para cuantificar capacitancias y resistencias. La impedancia de un sistema se puede describir en términos de un componente real y uno imaginario. El diagrama de Nyquist está representado en el plano de impedancia compleja y permite analizar, a través de la forma de sus curvas, los posibles mecanismos que gobiernan los fenómenos electroquímicos. Por otro lado, El diagrama de Bode refleja el comportamiento de la señal de impedancia, representado por el módulo y el ángulo de fase, con respecto a la frecuencia [13]. A frecuencias altas se identifica la resistencia de la solución (R_s) y a frecuencias más bajas se identifican los efectos de la difusión o fenómenos de adsorción- desorción [16].

Además de las ventajas que trae la formación de los nanotubos de TiO_2 de forma controlada, se ha estudiado la funcionalización de las aleaciones ya que mejora la respuesta biomaterial/medio biológico y de esta forma se favorece la precipitación de cristales de apatita, una estructura estable que facilita la oseointegración con el tejido óseo [7].

Se han desarrollado diferentes métodos para preparar recubrimientos de fosfato de calcio sobre superficies de implantes como el sol-gel, deposición por láser pulsado, electroforesis y deposición electroquímica. Este último tiene un gran número de ventajas en comparación con los otros, pues el proceso de revestimiento se produce a baja temperatura, el espesor y la composición química son controlados [17].

Esta técnica tuvo su aparición en el año 1800 gracias al descubrimiento de la pila de Volta y su colaborador L.V. Brugnatelli que depositaron por primera vez plata, cobre, oro y cinc electrolíticamente [18]. Ya en el año 1998 Seiji Ban y col evaluaron la deposición de fosfatos de calcio sobre titanio por medio de técnicas galvanostáticas utilizando un fluido corporal simulado [19]. En 2004 Fujibayashi y col llegaron a la conclusión de que la formación de capas de apatita sobre el TiO_2 convierte el material en bioactivo [20]. En 2007 Castro y col investigaron los efectos de la temperatura, la agitación y el voltaje sobre la deposición de fosfatos de calcio en la aleación de Ti6Al4V-ELI [21]. En 2016 Sandoval y col caracterizaron fisicoquímicamente recubrimientos de fosfatos de calcio, depositados por medio de electrodeposición catódica de corriente directa, sobre nanoestructuras de TiO_2 y estudiaron el efecto del voltaje sobre estas [7].

Sin embargo, cuando se utiliza una densidad de corriente elevada, se produce una gran cantidad de burbujas hidrógeno en la proximidad del cátodo que conduce a recubrimientos no uniformes y débilmente adherentes [17,22]. Con el fin de resolver estos problemas se ha desarrollado la electrodeposición pulsada. De hecho, el uso de un tiempo de relajación entre dos tiempos de deposición (ciclo de pulsos) reduce fuertemente la emisión de burbujas de hidrógeno permitiendo que el recubrimiento de fosfato de calcio se deposite adecuadamente [17].

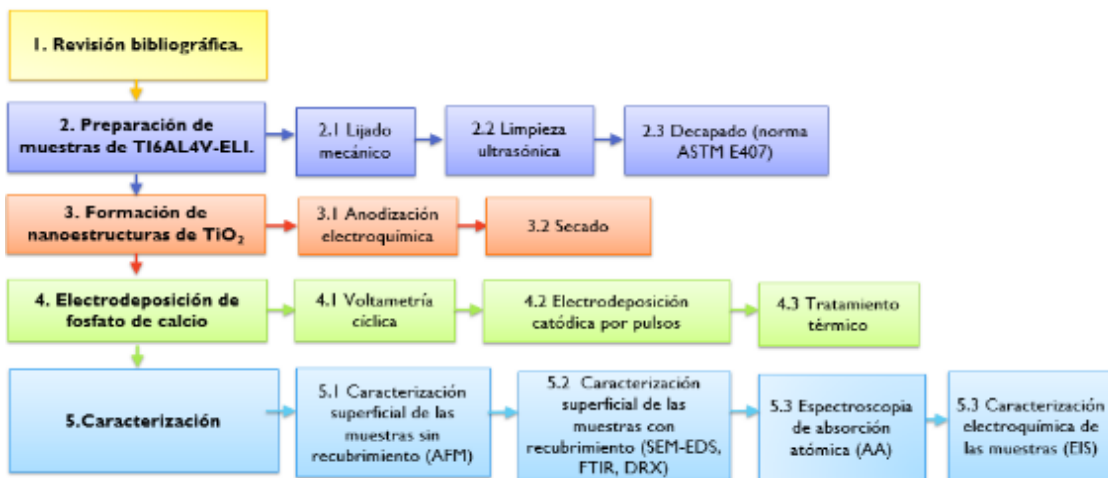
Debido a sus ventajas esta técnica ha sido empleada desde que se presentó por primera vez en Boston en 1979 en el 1st International Symposium on Pulse Plating. La teoría fundamental de esta fue desarrollada por H.Y. Chech y col en 1980 [18].

Drevet y col analizaron la bioactividad de recubrimientos de Hidroxiapatita deficiente de calcio por electrodeposición pulsada sobre la aleación Ti6Al4V-ELI en el 2013, concluyendo que es un innovador en la industria para obtener recubrimientos protésicos biocompatibles [23]. En el 2016 Kannan estudió el uso de revestimientos de fosfatos de calcio depositados por pulsos para mejorar las propiedades mecánicas de materiales basados en magnesio [24]. En 2017 Kyung Hee Park y col evaluaron la morfología y las propiedades electroquímicas de recubrimientos de fosfato de calcio/quitosano sobre Ti6Al4V por el método de electrodeposición pulsada [25]. En el mismo, año Katherynne Sierra y col estudiaron la influencia de parámetros como la densidad de corriente y los tiempos de deposición y relajamiento sobre la composición, cristalinidad y morfología de recubrimientos de fosfato de calcio [26].

1. METODOLOGÍA

En este trabajo investigativo se utilizaron dos sustratos sobre los cuales se realizaron los revestimientos de fosfatos de calcio por medio de electrodeposición pulsada, la aleación de titanio Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras en su superficie. Para la deposición pulsada se establecieron 2 tiempos, 30 y 60 minutos, con el fin de observar algunos efectos presentados en los revestimientos al incrementar el tiempo de electrodeposición; la variación de sustratos se realizó teniendo como objetivo el establecimiento de una posible variación en la homogeneidad de los recubrimientos, en la bioactividad de las diferentes muestras y en sus propiedades electroquímicas (corrosión). Lo descrito anteriormente se puede apreciar con mayor detalle en el esquema del diseño experimental planteado para este proyecto que se encuentra en el anexo A. Además, la metodología establecida se puede observar en la figura 1.

Figura 1. Esquema de la metodología experimental



A continuación, se presenta de forma detallada cada una de las actividades involucradas en el desarrollo experimental del proyecto.

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta etapa del proyecto de investigación, se revisaron diferentes fuentes bibliográficas sobre anodización y electrodeposición catódica con el objetivo de comprender los conceptos y fenómenos presentados en cada uno de estos procesos, así como determinar los parámetros y las variables a manejar en este trabajo investigativo.

1.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE Ti6Al4V-ELI

Las muestras de trabajo utilizadas fueron piezas cilíndricas de Ti6Al4V-ELI de 14 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Estas fueron lijadas mecánicamente utilizando papel de carburo de silicio desde 280 hasta 1200, con el fin de eliminar el mecanizado que estas contenían, y obtener una superficie sin planos y con menor rugosidad. A continuación, se limpiaron ultrasónicamente con etanol por 15 minutos para eliminar la grasa y suciedad que pudiera estar presente en la superficie [7].

Finalmente se realizó un proceso de decapado a cada una de las muestras de acuerdo a la norma ASTM E407. La solución utilizada para el decapado contenía 11% V/V HF, 33% V/V HNO₃ y 56% V/V H₂O desionizada.

1.3 FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂

Las nanoestructuras se formaron a partir de las muestras de Ti6Al4V-ELI por medio de anodización electroquímica. Para el anodizado se utilizó como electrolito una

solución 1M ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y 0.3M (NH_4F), se empleó una celda de dos electrodos, la cual consta de una malla de platino como cátodo y los discos de Ti6Al4V-ELI como ánodo, la separación entre los electrodos fue de 15 mm aproximadamente. El proceso de oxidación anódica se realizó por 60 minutos a temperatura ambiente y con agitación magnética, utilizando una plancha de agitación IKA RH-KT/C, el voltaje y la corriente manejada fueron de 20V y 250 mA respectivamente, y se hizo uso de una fuente Bio-Rad PowerPac 1000. Por último, las muestras anodizadas fueron lavadas con agua desionizada y llevadas a la estufa de secado Mermert por 30 min a una temperatura de 80°C [7].

Para obtener la velocidad de agitación óptima, se realizó el proceso de anodización con diferentes valores (200,300 y 400 rpm), posteriormente, sus superficies fueron analizadas por medio de la microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM). Además, para confirmar su crecimiento, se analizó la cinética de este proceso mediante las gráficas de densidad de corriente Vs tiempo.

1.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATO DE CALCIO

Para determinar la densidad de corriente y el potencial en el que se presenta la reacción catódica deseada para la deposición en el material se realizaron pruebas de voltametría cíclica en una celda de tres electrodos, compuesta por un cátodo (Ti6Al4V-ELI), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo (acero), además, se hizo uso del potencióstato/galvanostato GAMRY 750 [27]; el barrido de potencial se realizó dentro del rango de 0,1 a -2 V con una velocidad de 10 mV/s y un tiempo de estabilización de la muestra en solución de 30 min [28].

Para la deposición electroquímica se utilizó el montaje experimental establecido para realizar las pruebas de voltametría cíclica [27]. El electrolito utilizado fue preparado mezclando 0.025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y 0.042M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. La mezcla contó con valores de pH cercanos a los 6.5 (ajustado con la adición de NH_4OH) y la temperatura se fijó en 65°C con una agitación magnética de 700 rpm [17]. La electrodeposición se realizó pulsando la corriente y según el tiempo de deposición, se varió el número de ciclos, cada ciclo consta de 1 [s] de deposición y 4 [s] de relajación. Después del proceso de electrodeposición, las muestras recubiertas fueron secadas en una estufa Mermmet a 90°C . Luego fueron recocidas en un horno Carbolite CWF 1200 durante 60 minutos a una temperatura de 550°C con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ con el fin de mejorar la cristalinidad y adhesión de los fosfatos depositados [17].

1.5 CORTE TRANSVERSAL DE LAS MUESTRAS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI CON Y SIN NANOESTRUCTURAS DE TiO_2 RECUBIERTAS CON FOSFATO DE CALCIO

Las muestras recubiertas, fueron sometidas a un proceso de corte transversal, con el fin de ser estudiadas posteriormente. Para realizar el corte, las probetas fueron encapsuladas en una resina, baquelita y baquelita granulada. Una vez listas las muestras, se procedió a cortarlas utilizando una cortadora de precisión BUEHLER ISOMET 1000, a velocidad de 100 rpm.

1.6 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO

El fluido corporal simulado (Por sus siglas en inglés SBF), es una solución con propiedades iónicas similares a las del plasma sanguíneo humano. Para realizarla se hizo uso de un recipiente plástico, se añadió 7/10 de agua desionizada del total que se deseaba preparar, esta fue calentada por baño de agua hasta una temperatura de 36.5 °C aproximadamente, junto con agitación magnética de 400 rpm. Después, se agregaron los siguientes reactivos: NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, HCl (1M), CaCl₂, Na₂SO₄ y Tris- hidroximetil aminometano (ver anexo B). Luego, el pH de la solución fue ajustado en 7.40 exactamente y se aforó con el agua restante para completar el total del volumen deseado. Por último, se enfrió hasta los 20°C y se guardó en un refrigerador [29].

1.7 CARACTERIZACIÓN

1.7.1 Caracterización de la superficie de Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO₂. La caracterización topográfica de las muestras de Ti6Al4V-ELI a lija de 1200 y con nanoestructuras de TiO₂, se realizó por medio de la técnica AFM con sondas de Nitruro de silicio en modo contacto, el área de barrido fue de 40x40 μm. Los datos obtenidos fueron analizados por medio del software Park Systems XEI 1.8.2, en donde se logró obtener una imagen en 3D de la superficie estudiada, además del valor de rugosidad promedio de la muestra (Ra), la medida absoluta de los 5 picos mayores y 5 valles menores (Rz), el sesgo del perfil de rugosidad (Rsk) y el kurtosis del perfil de rugosidad (Rku).

1.7.2 Caracterización de la superficie de Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO₂ recubiertas con fosfato de calcio. La caracterización morfológica y la relación Ca/P de los recubrimientos en la aleación Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO₂ a 30 y 60 minutos, se obtuvieron por medio de las técnicas SEM y espectroscopia de energía dispersiva (Por sus siglas en inglés EDS) utilizando un microscopio JOEL Quanta 650 FEG. Para esto las muestras fueron sometidas a alto vacío y a la interacción con un haz de electrones, con el fin de obtener las imágenes y datos deseados. Se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones (200, 500, 5000, 10000 y 20000). Las muestras transversales, también fueron expuestas al tratamiento mencionado anteriormente, con el objetivo de observar el espesor de los revestimientos.

Para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras recubiertas se realizaron pruebas de espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (Por sus siglas en inglés FTIR). El rango de frecuencia estudiada fue la del infrarrojo medio por medio del equipo NICOLET iS50. Adicionalmente, se realizó el análisis de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos de fosfato de calcio obtenidos, mediante la técnica de difracción de rayos X (Por sus siglas en inglés DRX) haciendo uso de un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con incidencia rasante, el voltaje de trabajo fue de 40 kV con una corriente de 40 mA y el ángulo de incidencia fue de 1.5° Theta.

1.7.3 Análisis de la reactividad de las muestras de Ti6Al4V-ELI y las nanoestructuras de TiO₂ recubiertas. El análisis de la bioactividad de las muestras recubiertas se evaluó tomando en cuenta la capacidad de absorción de los iones de calcio presentes en el SBF. Para esto las probetas se mantuvieron en inmersión en recipientes que contenían 15 ml del SBF a 37°C durante 8 días. Los días 3, 5 y 8 se tomaron alícuotas de 1 ml de cada una de las muestras y se

realizaron pruebas con un espectrofotómetro de absorción atómica BUCK modelo 210 VGP para medir las concentraciones de calcio presentes en la solución [7].

1.7.4 Caracterización electroquímica de la aleación Ti6Al4V-ELI con y sin nanoestructuras de TiO₂ con fosfato de calcio. El estudio de las propiedades de la interfase recubrimiento/electrolito y sustrato/electrolito se realizó por medio de la técnica EIS. Para esto se utilizó una celda de tres electrodos, grafito como contraelectrodo, Ag/AgCl (KCl 3M) como electrodo de referencia, y las muestras de titanio como el electrodo de trabajo, el electrolito usado fue SBF. El equipo utilizado fue el potencióstato/galvanostato AUTOLAB. Se aplicó una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud en un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.01Hz con una toma de datos de 10 puntos de frecuencia por década, y tiempo de estabilización de 60 minutos. El análisis de los resultados se hizo por medio del diagrama de Bode y Nyquist [1,30]. Los experimentos electroquímicos se realizaron a 37 °C, con el fin de simular condiciones corporales [7].

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE LOS NANOTUBOS

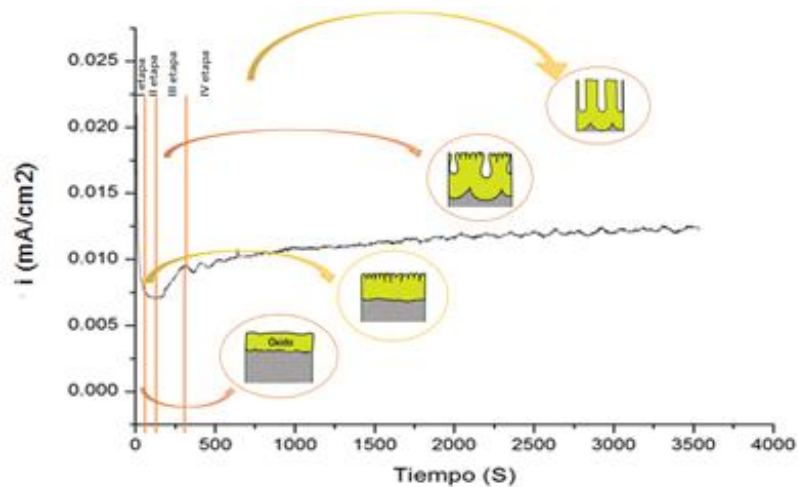
La cinética del proceso de anodización se lleva a cabo en 4 etapas (ver figura 2), en la primera etapa se observa un decrecimiento de la densidad de corriente hasta un valor aproximado de 0.075 mA/cm^2 , relacionado con la formación de óxido en la superficie del sustrato, la cual es producida por la desprotonación de hidroxilos y la reacción de oxidación en el ánodo dando como resultado iones Ti^{4+} . Así mismo, en el cátodo ocurre una reacción de reducción de H_2O que origina iones OH^- y la reacción de 2H^+ y 2e^- . Los iones Ti^{4+} y O^{2-} del ánodo reaccionan con los hidroxilos del cátodo, debido al campo eléctrico presente, formando TiO_2 [11].

En la segunda etapa la corriente llega hasta un mínimo de 0.007 mA/cm^2 . Esta disminución ocurre como consecuencia de la formación de la capa de óxido, la cual genera un aumento en la resistencia. Los iones F^- presentes en el electrolito reaccionan con la capa formada de TiO_2 y producen TiF_6^{2-} creando fracturas en la superficie de este último durante el proceso [10,11].

En la tercera etapa, la corriente alcanza un valor de 0.0099 mA/cm^2 debido a la disminución de la resistencia de la capa anódica debido a las fracturas ocasionadas en la anterior etapa. El ion TiF_6^{2-} y el TiF_4 inician la formación de poros en la superficie del óxido de titanio. Estos poros crecen debido a la acidificación local causada por la disolución que se lleva a cabo por medio de la oxidación e hidrólisis de la aleación en el nacimiento del poro [1] y se convierten en centros de nucleación en donde posteriormente se formaran los nanotubos, los cuales deben su origen a

la competencia entre la oxidación y disolución de TiO_2 . Finalmente, el valor de la densidad de corriente tiende a ser constante, ya que se alcanza un estado de equilibrio entre la formación del óxido en la superficie metal/óxido y la velocidad de disolución química en la interfase óxido/electrolito [1,11].

Figura 2. Variación densidad de corriente en el tiempo a voltaje constante.



2.2 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

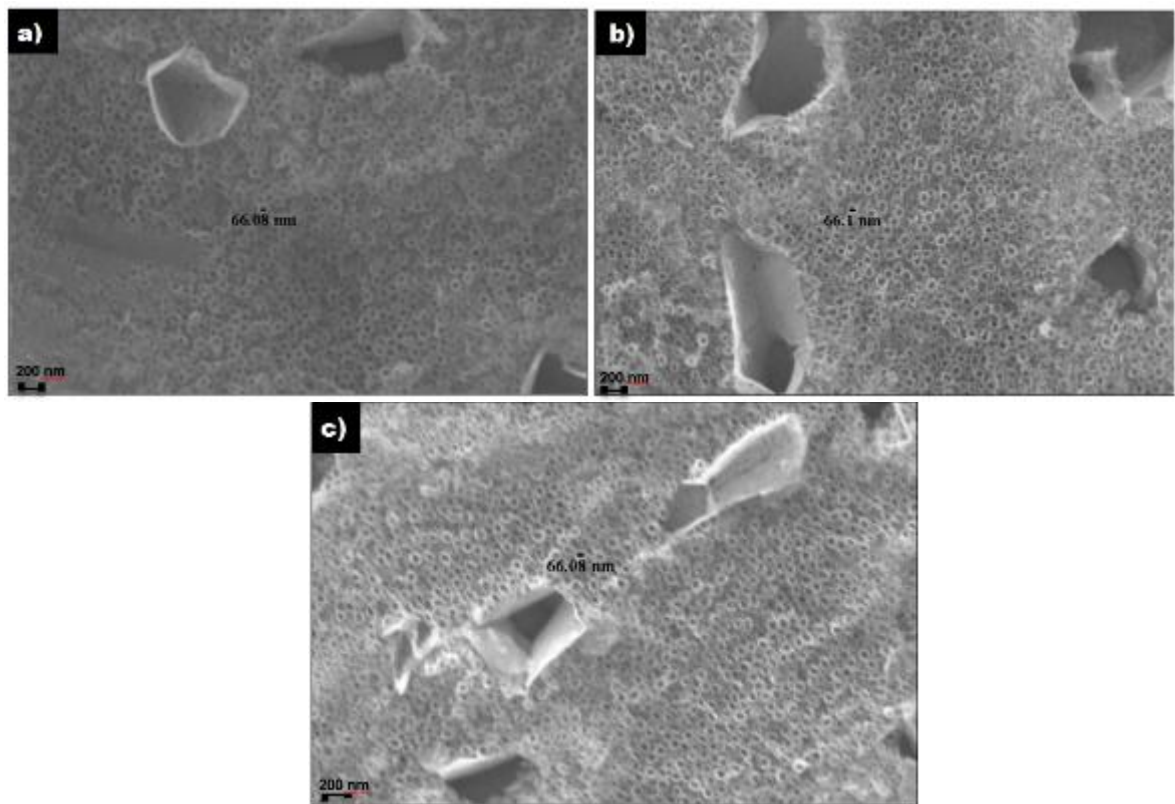
La agitación del electrolito en la anodización electroquímica tiene como objetivo promover la homogeneidad de los iones en la solución para generar un ataque uniforme en la superficie del ánodo [1]. Con el fin de determinar la velocidad de agitación favorable para la obtención de una morfología homogénea se analizaron tres muestras a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

De la figura 3 se observa que los diámetros de los nanotubos para las diferentes velocidades de agitación 200, 300 y 400 rpm obtenidos corresponden a 66.08, 66.1

y 66.08 nm, respectivamente. Esto concuerda con la teoría, ya que, a diferencia de factores como el voltaje, la velocidad de barrido y el electrolito no se espera que la velocidad de agitación tenga influencia en el diámetro de los nanotubos [1,11].

Dentro de los tres grupos estudiados se evidencia que la morfología de las nanoestructuras obtenidas a 300 rpm presenta mayor uniformidad debido a que a esta velocidad se forma una menor cantidad de burbujas de hidrógeno, producidas por la reducción del agua, las cuales disminuyen el potencial en el régimen de campo alto. Debido a lo anterior, la migración iónica (O^{2-} y Ti^{4+}) se ve afectada y en consecuencia el crecimiento uniforme de los nanotubos [1,10,11].

Figura 3. Micrografías SEM de los nanotubos obtenidos a diferentes velocidades de agitación. A) 200 rpm, B) 300 rpm y C) 400 rpm (Mag x200 nm).



Es de esperarse que en la muestra evaluada a 400 rpm se tenga el mismo efecto, sin embargo, se observa una menor uniformidad en sus nanoestructuras, lo cual puede deberse a que al aumentar la agitación en el electrolito el movimiento de las moléculas que lo constituyen se vuelve caótico y de esta manera se evita el adecuado crecimiento de los nanotubos sobre la superficie del ánodo [21].

2.3 ANÁLISIS MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La técnica AFM fue utilizada para evaluar la rugosidad en los sustratos con y sin nanoestructuras (ver anexo C). Los valores de rugosidad para la muestra pulida con carburo de silicio hasta 1200, la cual de ahora en adelante se denominará blanco, y la muestra anodizada se muestran en la tabla 1. De esta se observa que los valores de interés, Ra y Rz, son menores en la muestra con nanotubos. Esto puede relacionarse con los compuestos que conforman el electrolito utilizado, pues se ha demostrado que con el NH_4F se obtienen nanotubos altamente ordenados lo cual contribuye a la disminución de la rugosidad [11].

Tabla 1. Valores de rugosidad para las muestras con y sin nanotubos.

Muestra	Rmáx [nm]	Rmin [nm]	Ra [nm]	Rq [nm]	Rz [nm]	Rsk	Rku
Ti6Al4V-ELI	654.958	-506.372	122.073	152.695	1115.982	-0.220	2.987
Ti6Al4V-ELI con TiO ₂ NT	313.521	-488.740	70.132	92.303	778.071	0.697	4.285

En cuanto al sesgo del perfil de rugosidad (Rsk) se observa que este tiene un valor negativo en el blanco. Lo anterior se produce por el proceso de desbastado al que

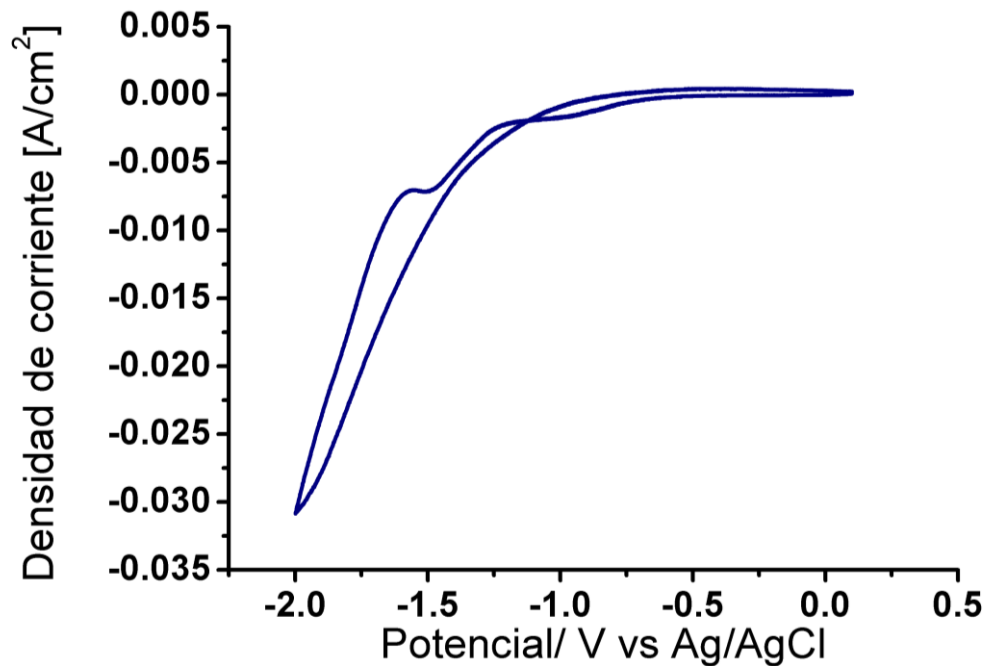
fueron sometidas las muestras, pues se producen asimetrías negativas como resultado de la topografía del carburo de silicio utilizado. El valor de Kurtosis (R_{ku}) se encuentra alrededor de 3, con lo cual se puede afirmar que la distribución de picos guarda una tendencia gaussiana. Los valores de asimetría y los de Kurtosis son superiores para las muestras modificadas, demostrando el comportamiento no gaussiano de estos en la distribución de los picos lo cual implica una superficie con picos más agudos [31]. Esto se explica por la interacción del tip del cantiléver con la morfología hueca de los nanotubos [16].

Este tipo de morfología es adecuada para la deposición de los fosfatos de calcio ya que los nanotubos presentan una mayor área superficial en la cual pueden ser depositados. Además, la rugosidad nanométrica permite una mayor adhesión celular promoviendo la generación de nuevo tejido óseo [32].

2.4 ANÁLISIS VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica, es una técnica utilizada para estudiar especies electroactivas; para esta prueba, se tomó un intervalo de potencial comprendido entre -2.0 V y 0.1 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Los resultados presentados en la figura 4, indican que a estas condiciones para el electrolito utilizado ($\text{pH} = 6.5$), la mayor ondulación en la zona catódica se presenta a una densidad de corriente de -7 mA/cm² con un potencial de -1.5 V. De modo que a estos valores de densidad de corriente y potencial se producen las reacciones de reducción de algunas sustancias presentes en la solución, reacción necesaria para que se lleve a cabo el proceso de deposición electroquímica. Para efectos de este trabajo, el parámetro a utilizar fue la densidad de corriente (-7 mA/cm²), debido a que se deseaba pulsarla durante diferentes tiempos de electrodeposición.

Figura 4. Voltamograma cíclico de las muestras a electrodeponer.



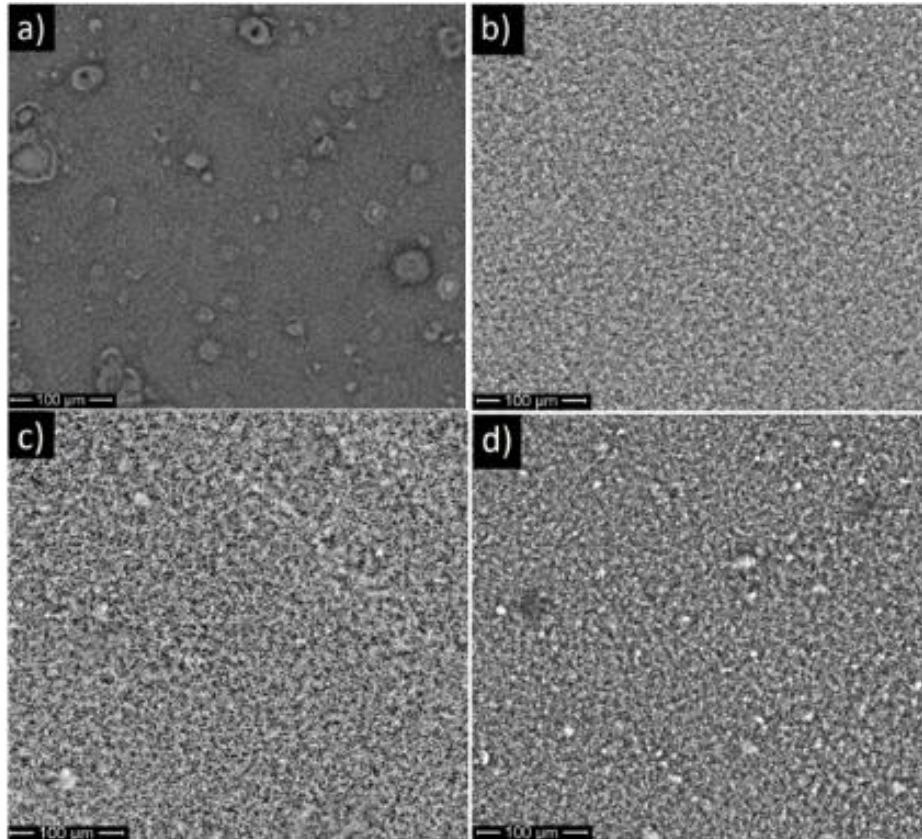
2.5 ANÁLISIS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las morfologías superficiales de los recubrimientos fueron estudiadas por medio de la técnica SEM. En las imágenes de menor aumento (Figura. 5a, Figura. 5b, Figura. 5c y Figura. 5d) se puede observar que los revestimientos realizados logran cubrir la totalidad de la superficie del sustrato en ambos tiempos de electrodeposición (30 y 60 minutos). Sin embargo, la deposición realizada sobre Ti6Al4V-ELI por 30 minutos, presentó algunas heterogeneidades (porosidades en la superficie del material), esto como consecuencia de las burbujas de hidrógeno desarrolladas en el cátodo durante el proceso de deposición electroquímica y la nucleación de la estructura cristalina. Lo anterior es apoyado por el hecho de que las irregularidades presentes son de forma semi redondeada, parecida a un poro, lo que sugiere que

alrededor de la burbuja hay una acumulación de placas de fosfatos de calcio o de precipitado de calcio [27, 33, 34]. Al aumentar el tiempo de electrodeposición se observa una disminución de estos poros en los recubrimientos sobre el blanco, esto puede deberse a que, al aumentar el tiempo de deposición, el espesor del revestimiento se hace mayor, conduciendo a un cambio en la interacción de los iones presentes en la solución con el sustrato, además, la disminución de los iones H^+ en el electrolito, conlleva a una reducción del número de estas partículas ocluyéndose en el recubrimiento. Estos fenómenos podrían permitir la deposición adecuada de las moléculas presentes cubriendo los posibles cráteres producidos por la reducción del agua y obteniendo una capa más homogénea [21,35].

Las partículas depositadas sobre TiO_2NT no presentan irregularidades en ninguno de los dos tiempos de electrodeposición, mostrando una mejor respuesta ante la presencia de los iones H^+ que se encuentran constantemente en las cercanías del cátodo. Esto sería resultado de la diferencia de las rugosidades entre este sustrato y el blanco, y la interacción de los nanotubos de TiO_2 con los iones presentes en el electrolito [32].

Figura 5. Morfología de recubrimientos de fosfatos de calcio aplicando electrodeposición pulsada a: (a) 30 min Ti6Al4V-ELI (Mag x500), (b) 60 min Ti6Al4V-ELI (Mag x500), (c) 30 min TiO₂NT (Mag x500), (d) 60 min TiO₂NT (Mag x500)



Micrografías a mayor aumento (Ver anexo D) indican que los diferentes recubrimientos están compuestos por pequeñas agujas, semejantes a la apariencia de cristales aciculares, y agregados de cristales globulares, siendo estos últimos más notorios en las deposiciones electroquímicas de 60 min. Se observa que las agujas presentes en los depósitos obtenidos tienden a ser más delgadas en las electrodeposiciones de menor tiempo, siendo esta diferencia más significativa para las deposiciones sobre las nanoestructuras; los depósitos sobre Ti6Al4V-ELI de 30 min presentan un tamaño promedio de 500 nm, mientras que las obtenidas a 60 min uno de 540 nm; en el caso de los revestimientos sobre la aleación con nanotubos,

el tamaño promedio obtenido de estas formaciones para las electrodeposiciones de 30 min es de 725 nm aproximadamente, y en los realizados a 60 min de 850 nm. Lo mencionado anteriormente puede ser resultado de la diferencia de masa adherida en la superficie de los diferentes sustratos.

Las imágenes de las secciones transversales (ver anexo E) muestran que, al incrementar el tiempo de deposición, aumenta la cantidad de fosfatos de calcio adheridos al material y consecuentemente el espesor del revestimiento, aunque la variación de esta última no es muy significativa en los recubrimientos obtenidos, para los depósitos por 30 min sobre la aleación se obtuvo un valor promedio de 9.13 μm , mientras que el espesor presentado en el mismo sustrato para deposiciones de 60 min fue de 11.46 μm , en el caso del sustrato con nanoestructuras, para los 30 min de electrodeposición, se presentó un tamaño promedio de 4.91 μm , y en los realizados por 60 min de 8.83 μm . Cabe señalar que el proceso de corte transversal y la resina (baquelita) utilizada, pudieron ocasionar una pérdida del revestimiento de los sustratos por esfuerzo mecánicos y/o desprendimiento de esta por efectos térmicos (temperatura).

2.6 ANÁLISIS ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

Se realizó un análisis elemental semicuantitativo de los depósitos por medio de la técnica EDS. En estos se indica la presencia de elementos como Ti, Al, V, O, Ca y P, los cuales pertenecen al sustrato utilizado y/o al revestimiento formado [12].

Las relaciones molares Ca/P de los diferentes revestimientos, fueron de 1.28 para los depósitos a 30 min sobre Ti6Al4V-ELI y la aleación con nanoestructuras, mientras que para los realizados a mayor tiempo la relación fue de 1.31 y 1.35 para los recubrimientos sobre Ti6Al4V-ELI y TiO₂NT, respectivamente (ver anexo F). Los valores de las relaciones fueron similares para ambos tiempos de deposición independientemente del tipo de sustrato, con lo que se puede suponer que la presencia de nanotubos en la superficie de la aleación no influye en la correlación de calcio y fósforo de los compuestos obtenidos sobre los materiales.

Los resultados indican que los revestimientos pueden corresponder a diferentes fosfatos de calcio cercanos a este rango, como el fosfato octacálcico (OCP), el trifosfato de calcio (TCP) y la hidroxiapatita deficiente de calcio (CDHA) [31,36,37,38,39,40], los cuales son de gran interés en el campo de los biomateriales. Los datos obtenidos se compararon con la técnica de Difracción de Rayos X, para determinar si el EDS es una técnica adecuada que brinda información relevante o no, respecto a este tipo de muestra.

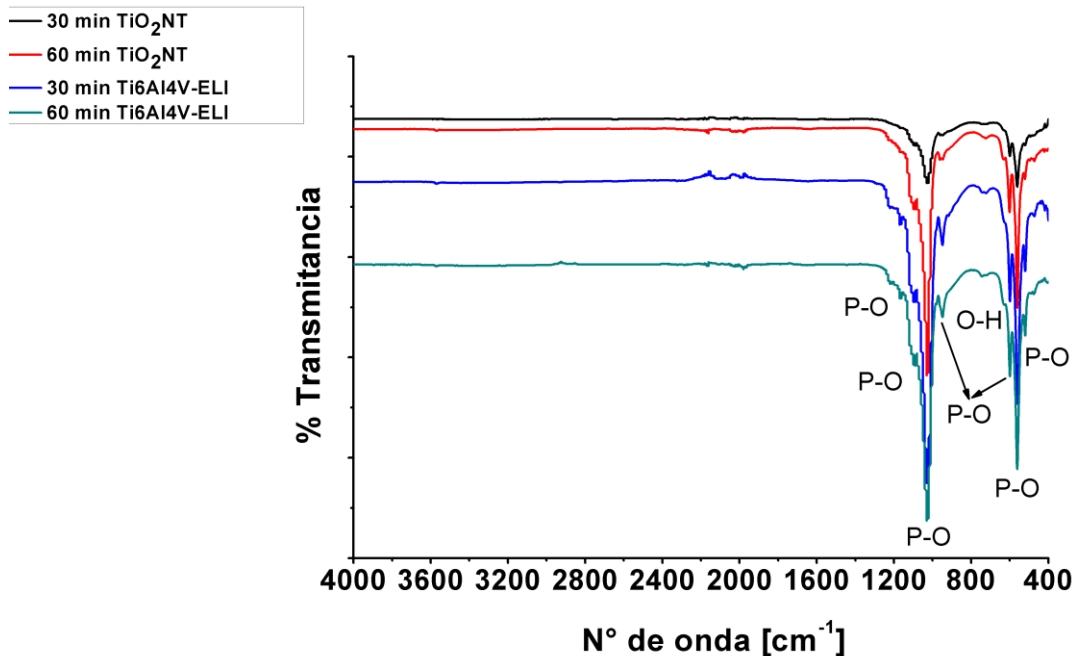
2.7 ANÁLISIS ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La técnica FTIR fue empleada para identificar los grupos funcionales presentes en los materiales estudiados, debido a que las diferentes moléculas presentan distintas “huellas” espectrales durante la radiación de infrarrojos.

En la figura 6 se muestran los espectros de infrarrojo de los recubrimientos realizados a diferentes tiempos de electrodeposición, 30 y 60 minutos, y en los

diversos sustratos, el blanco y el material con nanoestructuras (TiO₂NT). En estos se observa la presencia del grupo fosfato (PO₄)³⁻ al identificarse claramente las bandas del enlace P-O a 1094 y 1027 cm⁻¹, las cuales están asociadas con el modo de estiramiento asimétrico, los picos a 950, 600, 560 y 520 cm⁻¹ también corresponden al ion fosfato bajo el modo de vibración de estiramiento simétrico. Se presenta una última vibración del enlace P-O a 1220 cm⁻¹, este podría deberse a la presencia del ion HPO₄²⁻, que suele encontrarse en soluciones de basicidad intermedia. El grupo hidroxilo se observa con la banda del enlace O-H a 632 cm⁻¹, la cual corresponde al modo vibracional de libramiento [38,42,43,44,45,46,47].

Figura 6. Espectros infrarrojos por Transformada de Fourier de los recubrimientos obtenidos por electrodeposición pulsada



Los resultados de la espectrometría permiten establecer que las vibraciones de los enlaces en los recubrimientos estudiados no sufrieron alteraciones por la diferencia

del tiempo de deposición o por el tipo de sustrato utilizado. Además, a las condiciones de pH de trabajo (6.5), el diagrama de Pourbaix para el sistema fosforo-agua, sugiere que los iones HPO_4^{2-} pueden estar presentes en el electrolito, lo que permite la reacción de estos con partículas del grupo hidroxilo que se encuentren en la superficie del cátodo, formando el ion PO_4^{3-} , el cual es indispensable para la formación de fosfatos de calcio como la hidroxiapatita; el diagrama de Pourbaix para el sistema calcio-agua, indica que a estas condiciones el calcio se encuentra en su forma iónica (Ca^{2+}), de tal forma que se evita la formación y precipitación de hidróxido de calcio [12], y al presentarse los picos característicos del ion fosfato (PO_4^{3-}) y del ion HPO_4^{2-} , de acuerdo a trabajos revisados previamente [12,43], se puede suponer que el calcio determinado por EDS presente en los revestimientos, está formando un enlace con los iones fosfato, dando como resultado depósitos de fosfatos de calcio.

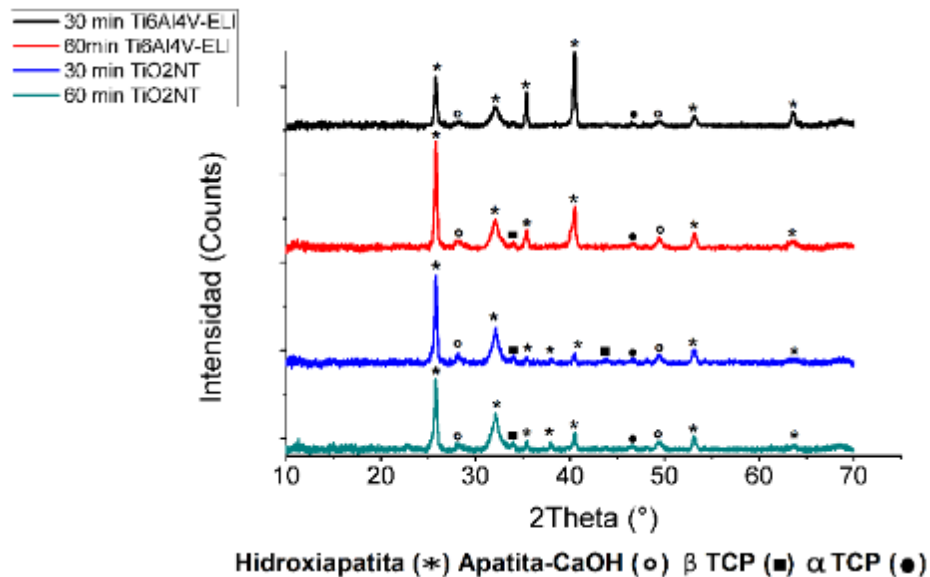
2.8 ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se utilizó la técnica DRX para determinar los compuestos cristalinos presentes en los recubrimientos obtenidos. Los análisis cualitativos de las muestras se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2014) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

En la figura 7 se muestran los difractogramas de cada una de las muestras analizadas, en estos se observa que los revestimientos de fosfato de calcio realizados por medio de electrodeposición pulsada están compuestos por diferentes tipos de fosfatos, entre los que se destacan la hidroxiapatita, el fosfato tricálcico (α y β) y la apatita (CaOH). Los patrones de los diferentes experimentos son muy

similares, en todos se aprecian los picos característicos de cada sustancia con algunas discrepancias en cuanto al tamaño y forma de estos; para la hidroxiapatita, los picos presentados se encuentran aproximadamente a $2\theta=25.8^\circ$, $2\theta=32.1^\circ$, $2\theta=40.4^\circ$, $2\theta=53.1^\circ$, entre otros; mientras que el fosfato tricálcico se evidencia con los picos $2\theta=34.1^\circ$, $2\theta=43.8^\circ$ y $2\theta=46.6^\circ$. Estos resultados demuestran que se necesitan otros parámetros o técnicas, además de la relación molar Ca/P obtenida por medio de EDS para poder concluir los productos presentes en un recubrimiento.

Figura 7. Difractograma de los recubrimientos obtenidos



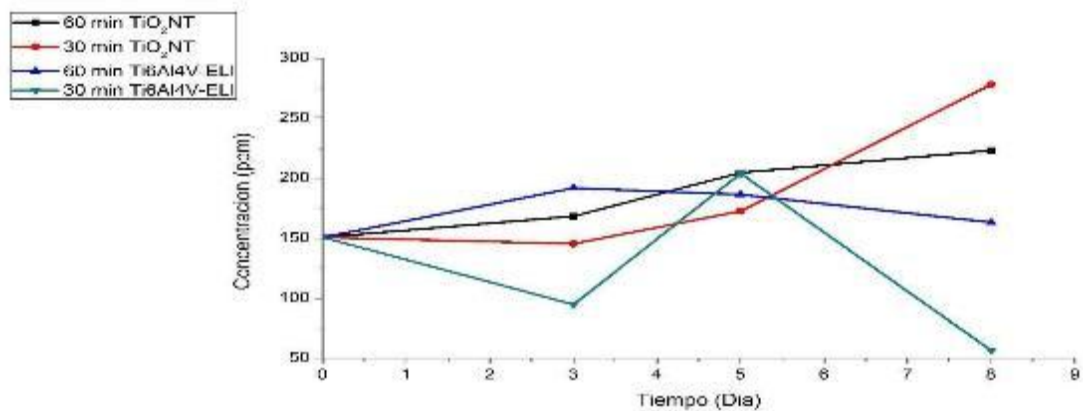
2.9 ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A)

La reactividad de los recubrimientos fue analizada por medio de las curvas de concentración de iones de calcio (Ca^{2+}) en el SBF mostradas en la figura 8, donde se evaluó la capacidad de los materiales de inducir la formación de precipitados

apatíticos durante el tiempo que estuvieron sumergidos en SBF [7,41,42]; las muestras de fluido estudiada fueron tomadas a los días 3, 5 y 8 de inmersión.

La concentración inicial de calcio en el SBF fue de 150 ppm, y tras el paso de los días, presentaron variaciones en la cantidad de esta sustancia debido a los procesos de absorción y desorción que se presentan durante la sumersión de los materiales en SBF, siendo el recubrimiento sobre la aleación Ti6Al4V-ELI con 30 minutos de electrodeposición, el que mostró la mayor disminución de la concentración de calcio durante los 8 días, la cual está relacionada con la formación de depósitos de fosfatos de calcio sobre el sustrato debido a ciertas atracciones electrostáticas que se pueden presentar entre la superficie de la aleación y el fluido simulado [7,43].

Figura 8. Bioactividad de los recubrimientos de fosfato de calcio.



Por otro lado, el comportamiento durante el tiempo de inmersión del revestimiento realizado sobre Ti6Al4V-ELI con 60 minutos de deposición y los realizados sobre TiO₂NT, muestran una posible disminución en la reactividad o una formación de

depósitos apatíticos más tardía, debido a cambios en la velocidad de disolución de los revestimientos, causado por la lenta liberación de los iones de calcio y fosfato presentes en los recubrimientos, retrasando el proceso de precipitación de apatitas, ya que según la literatura [49], el decaimiento de Ca^{2+} después de alcanzar una concentración máxima es un indicio de que se ha presentado la precipitación de apatitas al consumirse iones de calcio y fosfato para su formación, lo cual no se logra apreciar en la gráfica para estos materiales. Lo anterior puede ser resultado de una disminución en el área superficial que se encuentra en contacto con el fluido, la cual está relacionada con el tamaño de los cristales presentes en los recubrimientos, ya que al presentarse un mayor tamaño de éstos, el área específica del revestimiento se hace menor, disminuyendo su velocidad de disolución, además, la literatura plantea que el crecimiento de apatitas sobre la superficie de TiO_2NT con depósitos de fosfatos, es inducida por los grupos Ti-OH , los cuales en algunos casos pueden requerir más de 8 días de inmersión en SBF para encontrarse en altas cantidades sobre la superficie del material y de esta forma dar paso a la eficiente formación de una capa apatítica [32,42, 48,50, 51,52].

2.10 ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Los resultados obtenidos en el diagrama de Nyquist para el blanco se evidencia un solo domo deprimido (Ver figura 9). Dicha depresión es ocasionada por heterogeneidades presentadas por la superficie del material, debido al proceso de desgaste al que fue sometido, impidiendo la distribución uniforme de la densidad de corriente en la superficie de la muestra [12,13]. Este tipo de comportamiento se representa por medio de un circuito de tipo Randles, ya que el sistema consta de una sola constante de tiempo lo cual indica un comportamiento capacitivo. En este circuito, R_s corresponde a la resistencia del electrolito, R_1 a la resistencia a la

transferencia de carga (R_{tc}) y CPE1 al elemento de fase constante de la doble capa (ver figura 10 y anexo G) [12]. De la tabla 2 se observan los valores de la resistencia a la polarización (R_p), los cuales corresponden a la suma de las resistencias presentes en las constantes de tiempo [53].

Tabla 2. Valores de resistencia de polarización de las muestras.

Muestra	$R_p [\Omega * cm^{-2}]$
Blanco	10888
Nanotubos	3314.7
Recubrimiento a 30min	792.2
Recubrimiento a 60min	1501
Recubrimiento TiO_2NT a 30min	2142.4
Recubrimiento TiO_2NT a 60min	2409

Figura 9. Diagrama de Nyquist y bode de las muestras de $Ti6Al4V-ELI$, TiO_2NT , $Ti6Al4V-ELI$ y $Ti6Al4V-ELI-TiO_2NT$ con recubrimientos a 30 y 60 min.

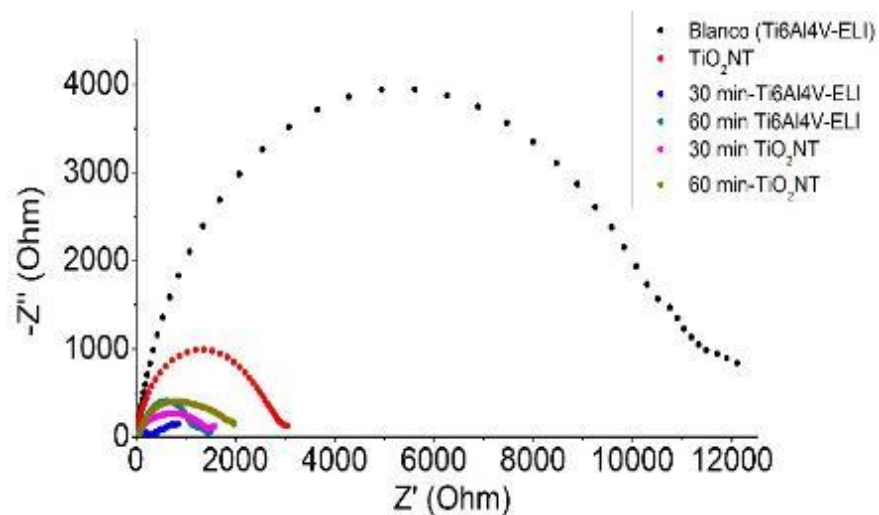


Figura 10. Diagrama de Nyquist y bode de las muestras de Ti6Al4V-ELI, TiO₂NT, Ti6Al4V-ELI y Ti6Al4V-ELI-TiO₂NT con recubrimientos a 30 y 60 min. (Continuación).

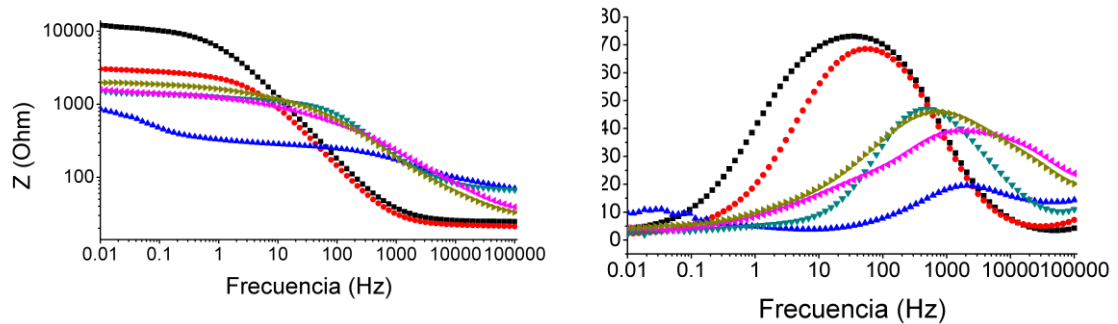
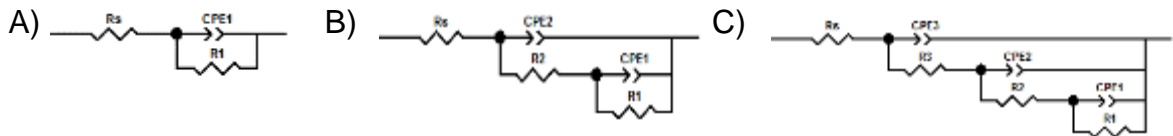


Figura 11. Circuitos equivalentes A) Randles y B) con dos constantes de tiempo y C) con tres constantes de tiempo.



El diagrama de Nyquist de la muestra con nanotubos de TiO₂ presenta una disminución del R_p , con respecto al blanco, el cual puede ser atribuido a un aumento del área electroquímicamente activa (lo que produce un aumento en la densidad de corriente y en consecuencia una disminución de la impedancia según la relación $Z=V/I$) además de las heterogeneidades presentadas en la capa de nanotubos de TiO₂ debido a la fase β rica en vanadio que se encuentra en la aleación, la cual en presencia de electrolitos como el NH₄F forma capas de TiO₂ inestables y frágiles lo que impide el crecimiento adecuado de las nanoestructuras [1,12,54]. El diagrama de fase de bode confirma estos resultados al mostrar un corrimiento hacia la

derecha de la gráfica lo que expresa una disminución del comportamiento capacitivo [41]. El comportamiento de este sistema fue modelado por medio de un circuito equivalente con dos constantes de tiempo. La primera constante hace referencia al comportamiento farádico de la capa de nanotubos con respecto al electrolito y la segunda a la interfase sustrato/nanotubos. De aquí, R_2 representa la resistencia de la capa de nanoestructuras y CPE_2 su elemento de fase constante [12].

Las muestras con recubrimiento, en general, mostraron una disminución del R_p , con respecto a la muestra con nanotubos de TiO_2 , la cual podría explicarse por la naturaleza porosa de los mismos. Estos sistemas poseen dos constantes de tiempo, La primera se atribuye a un comportamiento farádico de la interfase recubrimiento/electrolito y la segunda a la interfase sustrato/recubrimiento. Del circuito equivalente se tiene que R_2 representa la resistencia del poro y CPE_2 a su elemento de fase constante [7, 12,13]. Los valores de R_p son mayores en las muestras con recubrimientos y presencia de nanotubos de TiO_2 en comparación con las muestras sin estos en los dos tiempos de estudio. Esto puede ser resultado de una menor solubilidad de los fosfatos de calcio presentes en estos recubrimientos como se observó en las pruebas A.A [12]. Los sistemas con nanotubos y recubrimientos constan de tres constantes de tiempo, las cuales hacen referencia a las interfases recubrimiento/electrolito, recubrimiento/nanoestructuras y nanoestructuras/sustrato. De estas constantes de tiempo se tiene que R_2 y R_3 corresponden a la resistencia de la capa de nanotubos y de poro del recubrimiento, respectivamente. [12] Además, se observa que las muestras electrodepositadas a 60 min tienen valores de R_p mayores, tanto en las muestras con nanoestructuras como sin ellas, lo cual podría relacionarse con una disminución del área electroquímicamente activa debido a la disminución del área específica del recubrimiento como se mencionó en las pruebas A.A.

3. CONCLUSIONES

- La presencia de nanotubos de TiO_2 sobre el sustrato y el aumento del tiempo de deposición en la electrodeposición catódica por pulsos conllevan a la formación de recubrimientos de tipo uniforme, como se observó en las pruebas SEM. De la técnica DRX se evidenció que en la electrodeposición no se tiene control sobre los tipos de fosfatos depositados debido a la variación de potencial presentado a lo largo de la electrodeposición.
- El crecimiento de nanoestructuras en la superficie de la aleación Ti6Al4V-ELI , condujo a un incremento en el tiempo de inmersión del material recubierto en SBF necesario para conseguir la sobresaturación que permite la adecuada formación de una capa apatítica sobre la superficie del sustrato. Además, el aumento del tiempo de electrodeposición disminuyó la solubilidad parcial de los fosfatos de calcio presentes en el recubrimiento, sin embargo, el comportamiento exhibido de los materiales al sumergirse en el fluido corporal simulado es similar al de algunos biomateriales a las mismas condiciones de trabajo.
- Se evidenció un aumento de la resistencia de polarización en las muestras de Ti6Al4V-ELI , con y sin nanoestructuras, sometidas a un mayor tiempo en la electrodeposición catódica por pulsos, lo cual indica que poseen una estabilidad electroquímica mayor al ser expuestos al fluido simulado SBF. Así mismo, se observó un aumento en el comportamiento capacitivo, para los dos tiempos de estudio, en los recubrimientos depositados sobre las nanoestructuras con respecto a las muestras que no fueron expuestas al proceso de anodizado.

4. REFERENCIAS

- [1] HERNÁNDEZ LÓPEZ, Juan. Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas. Madrid, España. Universidad Autónoma de Madrid, 2015.306 p.
- [2] QUIRÓZ, Heidy, et al. Efecto del voltaje sobre la formación de nanoestructuras de TiO₂ vía anodizado electroquímico. En: Momento, revista de física. Diciembre, 2014. Vol. 49, p. 36-46
- [3] GUZMAN, Concha, et al. Crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H₂SO₄/HF. En: Superficies y Vacío. Agosto, 2010. Vol.23, p. 183-187.
- [4] MOSTAFA, shirdar, et al. In situ synthesis of hydroxyapatite-grafted titanium nanotube composite. En: Journal of Experimental Nanoscience. Julio, 2016, p.1-8.
- [5] FUNDACIÓN OPTI. El futuro de los biomateriales en el sector sanitario en los próximos 15 años. p. 1-3.
- [6] GIL, F y PLANEL, J. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. En: Biomecánica-originales. p. 34-45
- [7] SANDOVAL, Anderson, et al. Biofuncionalización de Ti6Al4V mediante crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ con contenido de calcio y fósforo. En: Revista materia. Abril 2016. Vol.21, no.03, p.606-614.
- [8] ESPINOSA, Diana Marcela y JAIMES, Martha Liliana. Anodizado de aleaciones de titanio (Ti6Al4V), ELI, utilizados en la fabricación de implantes. Trabajo de grado ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímica. Escuela de ingeniería metalúrgica, 2016. 107.p.

- [9] GREGORIO, Lucia, et al. Formación de nanoestructuras porosas de TiO_2 mediante la exposición en soluciones de $\text{HF-H}_2\text{O}$ aplicando la técnica electroquímica de anodización. En: Avances en Ciencias e Ingeniería. Marzo, 2013. Vol.4, p.85-95.
- [10] REGONINI, D, et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes. En: Materials Science and Engineering R. 2013. Vol, 74, p. 377-406.
- [11] HERNÁNDEZ ARENAS, Alba. Síntesis y caracterización de nanotubos de dióxido de titanio. Trabajo de grado para optar por el título de maestro en ciencias en la especialidad de electrónica. Santa María Tonantzintla: Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE), 2016. 80 .p.
- [12] GARCÍA PORTILLA, Yezid. Evaluación de la electrodeposición de fosfato de calcio sobre la aleación Ti6Al4V ELI ASTM F-136. Trabajo de Investigación, para optar al título de Magíster en Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímica. Escuela de ingeniería metalúrgica, 2008. 135. p.
- [13] MARTÍN SAAVEDRA, Rubén. Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero. Trabajo de grado Ingeniería Industrial. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería química, 2014. 129.p.
- [14] COTTIS, Robert, et al. Electrochemical impedance and noise. Corrosion testing made easy. Nace International, 2006. 148. p.
- [15] CABALLERO SARMIENTO, Jeniffer, et al. Análisis de la biocompatibilidad de Ti6Al4V y acero inoxidable 316 LV basado en efectos de pH, aplicando criterios de la norma ASTM F2129. En: Revista chilena de ingeniería, vol. 25,no 1, 2017, p. 95-105.

- [16] JPK INSTRUMENTS. A practical guide to AFM force spectroscopy and data analysis.8. p.
- [17] DREVET, R, et al. In vitro dissolution and corrosion study of calcium phosphate coatings elaborated by pulsed electrodeposition current on Ti6Al4V substrate. En: Springer Science, 2011. Vol, 22, p.753–761.
- [18] IMAZ MOLINA, Naroa. Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos. Trabajo de grado para optar por el título de doctor: Electroquímica, Ciencia y Tecnología. Barcelona: universitat de Barcelona. Facultad de Química. Departamento de química física, 2013. 281. p.
- [19] BAN, S. et al. Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid biomaterials, 1998 vol.19, p.1245-1253.
- [20] FUJIBAYASHI, S. et al. Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. Biomaterials, 2004.Vol. 25, p.443-450.
- [21] MILAN CASTRO, Enelfo, et al. Obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre TI6AL4V ELI mediante electrodeposición catódica. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007. Vol. 36, p. 209-213.
- [22] WANG, Zsu-hao, et al. Morphology of calcium phosphate coatings deposited on a Ti6Al4V substrate by an electrolytic method under 80 Torr. En: Elsevier. Octubre, 2004. Vol. 25, p. 3287–3292
- [23] DREVET, R. et al. Humans osteoblast-like cells respond to pulsed electrodeposited calcium phophates coatings. En: RSC advances. Enero, 2013. Vol.3, p.11148–11154.
- [24] KANNAN, BOBBY. Electrochemical deposition of calcium phosphates on magnesium and its alloys for improved biodegradation performance: A review. En: Surface & Coatings Technology. Diciembre, 2015. P.1-6.

- [25] HEE PARK, Kyung, et al. Pulse electrodeposition of hydroxyapatite/chitosan coatings on titanium substrate for dental implant. En: Colloid and polymer science. October, 2017. Vol. 295, no 10, p. 1843–1849.
- [26] SIERRA HERRERA, Diana, et al. The effect of pulsed current electrodeposition parameters of calcium phosphates coating on Ti6Al4V ELI. En: IOP Journal of Physics. Diciembre, 2017. Vol. 935, p. 1-4.
- [27] DREVET, R, et al. Effects of pulsed current and H₂O₂ amount on the composition of electrodeposited calcium phosphate coatings. En: Materials characterization. Abril, 2010. Vol. 61, p. 786 – 795.
- [28] VÁSQUEZ GUTIERREZ, José. Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de CO-CR-MO. Trabajo de grado para optar por el título de máster en seguridad industrial y medio ambiente. Valencia: Universidad politécnica de Valencia, 2007, 167.p.
- [29] KOKUBO, Tadashi, et al. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. En: Biomaterials, 2006. Vol.27, p. 2907–2915.
- [30] BOADA LÓPEZ, Jairo, et al. Estudio de la degradación electrolítica de recubrimientos de ácido poliláctico sobre sustratos Ti6Al4V, en SBF mediante voltametría cíclica y EIS. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007. Vol.36, p. 285-289.
- [31] CELY BAUTISTA, Maria. Efecto de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Tesis de grado para optar el título de Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de minas, 2013. 132. p.
- [32] MELERO, H, et al. Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titanía. En: Biomecánica, 2011 .Vol.19, p. 35-48.

- [33] PUI-HUNG TSUI, Manus. Calcium phosphate coatings on coronary stents by electrochemical deposition. Tesis de grado para aplicar al título de master of applied science. Vancouver: University of British Columbia. Department of Metals and Materials Engineering, 2004. 145. p.
- [34] GOPI, D, et al. Development of lotus-like hydroxyapatite coating on HELCDEB treated titanium by pulsed electrodeposition. En: Materials letters. 2013. Vol. 205, p. 216-219.
- [35] JULVE, Enrique. Teoría de la electrodeposición de metales parámetros que controlan dicha deposición y control de calidad de los electrodepositos metálicos obtenidos. En: Revista de Química. Diciembre, 1989. Vol. 3. No 2, p. 201-219.
- [36] SUZUKI, Osamu. Octacalcium phosphate: Osteoconductivity and crystal chemistry. En: Acta Biomaterialia. Abril, 2010. Vol. 6, p. 3379–3387
- [37] SUZUKI, Osamu. Octacalcium phosphate (OCP)-based bone substitute materials. En: Japanese dental science review. Abril, 2013. Vo.49, p.58-71.
- [38] KUKUEVA, E, et al. Octacalcium Phosphate as a Precursor for the Fabrication of Composite Bioceramics. En: Inorganic Materials. Mayo, 2017. Vol. 53, No. 2, p. 212–219.
- [39] BARRERE, F, et al. Biomimetic coatings of titanium: a cristal growth study of octacalcium phosphate .En: Inorganic Materials, 2017, Vol. 53, no. 2, p. 212–219.
- [40] SUZUKI, Osamu. Bone formation enhanced by implanted octacalcium phosphate involving conversion into Ca-deficient hydroxyapatite. En: Biomaterials. Diciembre, 2006. Vol.27, p. 2671–2681.
- [41] GARCIA, Yezid. Evaluación electroquímica de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre Ti6AL4V mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007. Vol. 36.p.225-260.

- [42] MATYKINA, E, et al. Growth of TiO₂-based nanotubes on Ti–6Al–4V alloy. En: Electrochimica Acta. Agosto, 2011. Vol. 56,p. 9209-9218.
- [43] BOGDANOVICIENE, Irma, et al. Calcium hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ ceramics prepared by aqueous sol–gel processing. En: Materials Research Bulletin. Marzo, 2006. Vol. 41, p. 1754–1762.
- [44] BERZINA CIMDINA, Liga. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En: Materials Science, Engineering and Technology. Abril, 2012, p. 123-148.
- [45] MIYAJI, Fumiaki, et al. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. En: Materials Research Bulletin. Abril, 2005. vol.40,p. 209–220.
- [46] VARELA CASELIS, Jenaro, et al. Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-sílice-CaO. En: Superficies y Vacío. Septiembre, 2011 Vol.24, no 3, p. 92-95.
- [47] ENCINAS ROMERO, ciro, et al. Un estudio comparativo de la síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatita, producida mediante dos rutas sol-gel. En: Int J. Appl. Ceram. Technol.2008.vol. 5, no 4,p. 401–411.
- [48] HIROAKI, Tsuchiya , et al .Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes. En: Interscience. Febrero, 2006, p. 534-541.
- [49] BRAVO, Oscar, et al. Síntesis y caracterización de biorecubrimientos de biovidrio Al₂O₃. En: Revista Colombiana de Materiales.2013. no. 5,p. 224-230
- [50] CIRO, Erwin, et al. Elaboración de un cemento óseo de fosfato de calcio con una adición de biovidrio. En: Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. Septiembre, 2015. vol.54,p. 84–92.
- [51] PAZ, A, et al. Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético. En: Revista de metalurgia. 2011. Vol. 47,p.138-146.

[52] GARCIA, Claudia. Recubrimientos bioactivos sobre aleaciones de titanio depositados por la técnica sol-gel. En: Revista Facultad de Ingeniería. Julio, 2006. no 37, p. 129-140.

[53] RIUS, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6A14V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis de grado para optar el título de doctorado. Cataluña: Universidad politécnica de Cataluña. Departamento de Ciencia del Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2000. 142 .p.

[54] LÓPEZ, Jeffrey y NIÑO, Jasbleidy. Análisis del efecto de los parámetros de anodización en la morfología y humectabilidad de nanoestructuras de TiO₂ crecidas sobre TI6AL4V. Tesis de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico. Santander: Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica. 2017. 58.p.

BIBLIOGRAFÍA

AARONSON, H, et al. Metallography and microstructures. 9 ed. Estados Unidos: ASM International, 1992. 1627. p.

CABALLERO SARMIENTO, J, et al. Análisis de la biocompatibilidad de Ti6Al4V y acero inoxidable 316 LVM basado en efectos de pH, aplicando criterios de la norma ASTM F2129. En: Ingeniare. Revista chilena de ingeniería. Vol. 25 No 1, 2017, p. 95-105.

FLOREZ, E. Voltametría cíclica: La espectroscopía electroquímica. En: Revista de Química. Vol. 9, no 2,1995, p. 165-172.

PÉREZ ARMEDÁRIZ, T. Disolución electroquímica de arsenopirita en solución de hidróxido de calcio. Tesis para optar al título de maestría en metalurgia extractiva. Sonora: Universidad de sonora. Departamento de ingeniería química y metalurgia. División de ingeniería.1994. 66.p.

SANCHEZ BOTERO, L. Síntesis y caracterización de nanoestructuras porosas de aluminio anodizado. Tesis para optar al título de Magíster en ciencias – Física. Manizales: Universidad Nacional De Colombia. Facultad de ciencias exactas y naturales. 2009. 84.p.

SAREMI, M y GOLSHAN, B. Microstructural study of nano hydroxyapatite coating obtained by pulse electrodeposition process on Ti–6Al–4V. En: Transactions of the IMF. 2007. Vol. 85, no 2, p. 99-102.

ZHANG, Q, et al. Dissolution and mineralization behaviors of HA coatings. En: Biomaterials. 2003. Vol. 24, p. 4741–4748.

ANEXOS

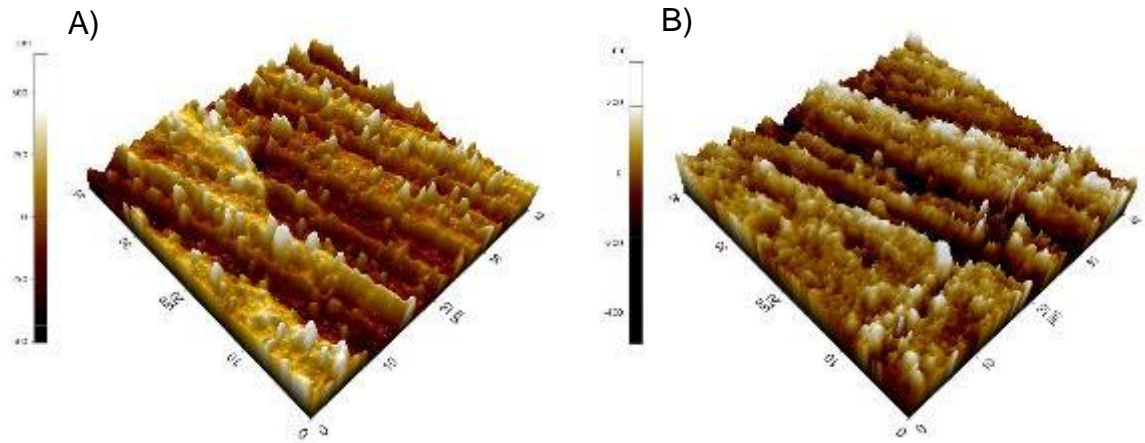
ANEXO A. Diseño experimental.

DISEÑO EXPERIMENTAL		
Anodización		
Tiempo [min]	60	
Voltaje [V]	20	
Corriente [mA]	250	
Electrodeposición		
Sustrato		
Ti6Al4V-ELI	Tiempo [min]	30 y 60
Ti6Al4V-ELI con nanoestructuras		30 y 60
	Pulsos de corriente	1 [s] deposición
		4 [s] relajación
	Corriente [mA]	10

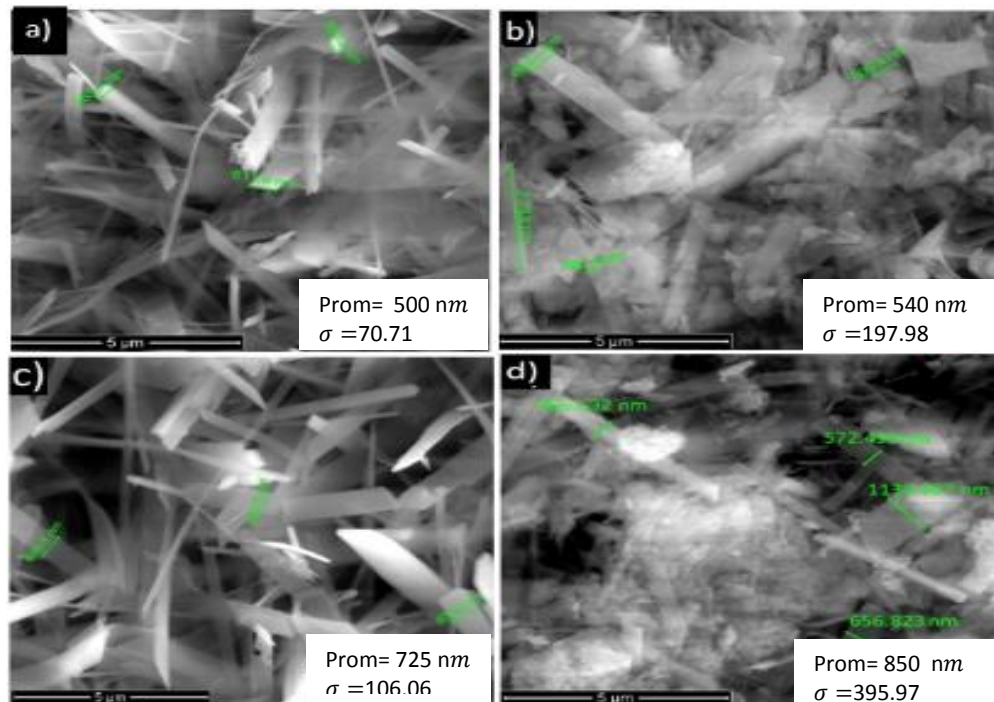
ANEXO B. Orden y cantidades de los reactivos para preparar 1000 ml de SBF

ORDEN	REACTIVO	CANTIDAD
1	NaCl	8.035 g
2	NaHCO ₃	0.355 g
3	KCl	0.225 g
4	K ₂ HPO ₄ 3H ₂ O	0.231 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311 g
6	1.0M- HCl	39 ml
7	CaCl ₂	0.292 g
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g
9	Tris	6.118 g
10	1.0M-HCl	0-5 ml

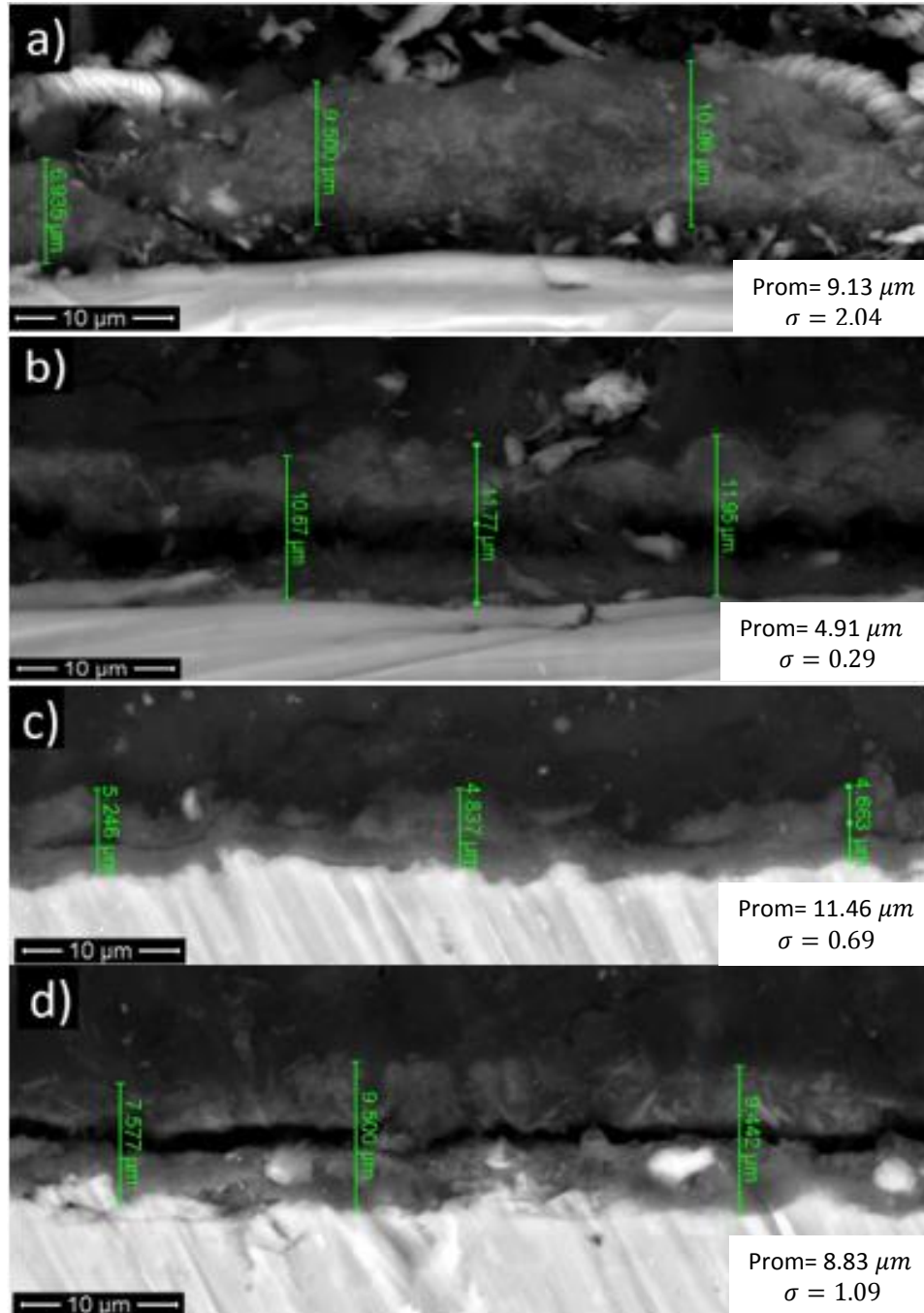
ANEXO C. Imágenes tomadas con el microscopio de fuerza atómica (AFM) de las muestras A) sin nanotubos y B) con nanotubos.



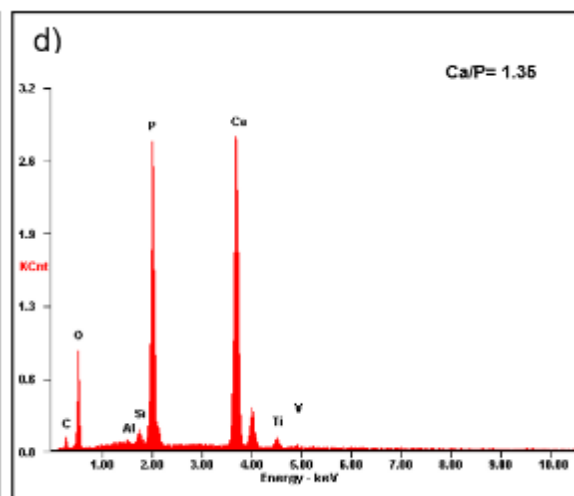
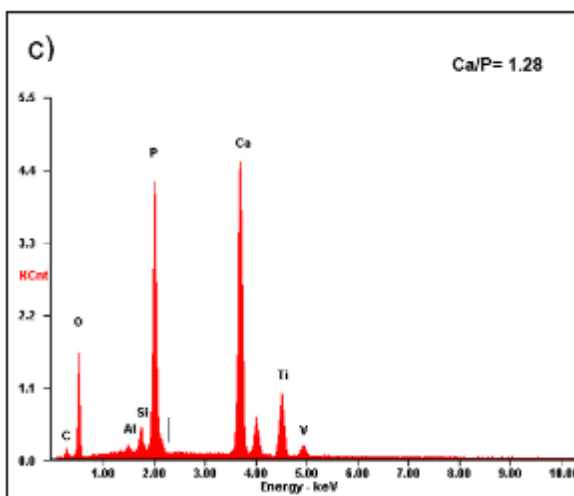
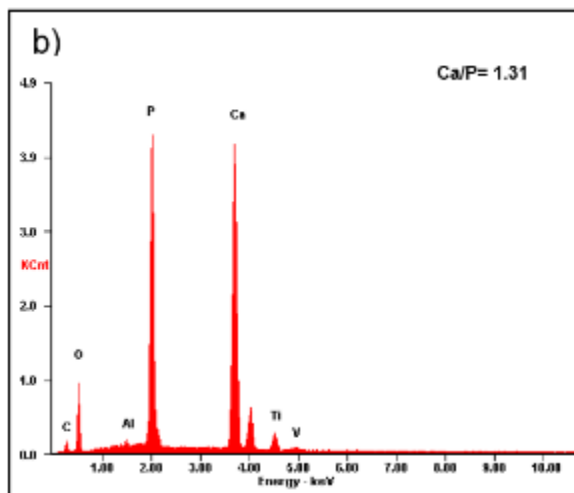
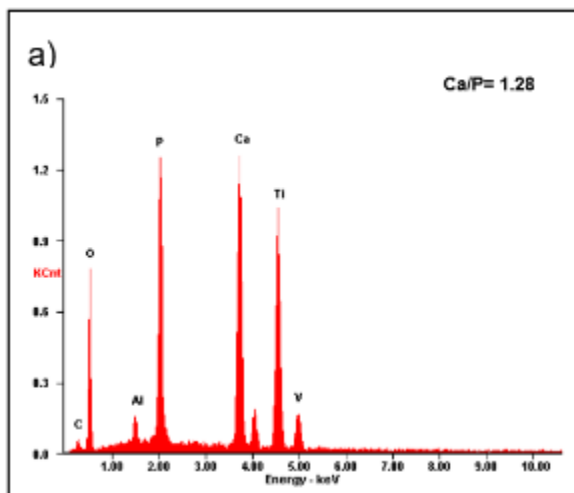
ANEXO D. Morfología de recubrimientos de fosfatos de calcio aplicando electrodeposición pulsada: (a) 30 minutos Ti6Al4V-ELI (Mag x20,000), (b) 60 minutos Ti6Al4V-ELI (Mag x20,000), (c) 30 minutos TiO₂NT (Mag x20,000), (d) 60 minutos TiO₂NT (Mag x20,000).



ANEXO E. Sección transversal de recubrimientos de fosfatos de calcio aplicando electrodeposición pulsada:(a) 30 min Ti6Al4V-ELI (Mag x5000), (b) 60 min Ti6Al4V-ELI (Mag x5000), (c) 30 min TiO₂NT (Mag x5000), (d) 60 min TiO₂NT (Mag x5000).



ANEXO F. EDS de recubrimientos de fosfatos de calcio: (a) 30 minutos Ti6Al4V-ELI, (b) 60 minutos Ti6Al4V-ELI, (c) 30 minutos TiO₂NT, (d) 60 minutos TiO₂NT.



ANEXO G. Valores de resistencias y elementos de fase constante obtenidas en la simulación de las muestras en estudio.

Muestra Parámetro	Ti6AL4V- ELI	Ti6Al4V- ELI con TiO ₂ NT	Recubrimiento a 30min	Recubrimiento a 60min	Recubrimiento TiO ₂ NT a 30min	Recubrimiento TiO ₂ NT a 60min
Rs [Ω]	24.580	21.350	68.26	65.290	35.98	31.06
Rtc [Ω]	10888	2696	551.3	1151	1054	1709
CPEdl-T [F]	2.327E-5	2.480E-5	5.385E-3	2.003E-4	0.0022529	4.020E-5
CPEdl-P [F]	0.854	0.878	0.710	0.169	0.14273	0.512
Rnano [Ω]	-	618.7	-	-	641	531.2
CPEnano-T [F]	-	1.019E-4	-	-	0.0016493	6.263E-5
CPEnano-P [F]	-	0.218	-	-	4.505E-9	0.290
Rporo [Ω]	-	-	240.9	350	447.4	210.3
CPEporo-T [F]	-	-	4.013E-5	5.728E-6	0.019459	8.971E-6
CPEporo-P [F]	-	-	0.572	0.785	0.7203	0.713
χ^2	1.02E-3	3.71E-4	3.16E-4	5.49E-4	7.98E-4	4.66E-4