

**ELECTRODEPOSICIÓN Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE FOSFATOS DE CALCIO/  
CHITOSÁN SOBRE UNA ALEACIÓN DE TI6AL4V - ASTM F 136.**

**Ing. RICARDO MANUEL MARTÍNEZ PÉREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2008**

**ELECTRODEPOSICIÓN Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE CHITOSÁN/FOSFATOS DE  
CALCIO SOBRE UNA ALEACIÓN DE TI6AL4V - ASTM F 136.**

**Ing. RICARDO MANUEL MARTÍNEZ PÉREZ**

**Trabajo de investigación para optar el título de  
Magíster en Ingeniería Metalúrgica**

**Directora:**

**Ph.D ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**Codirector:**

**Ingeniero Magíster HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURAN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2008**

## **DEDICATORIA**

A mis padres... por ser el apoyo que nunca me ha faltado.

A la memoria de mi hermano... porque se que siempre me está cuidando.

A Farid, mi hermanito... la persona más noble que he conocido.

A Gladys... gracias por ser tan incondicional

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora Elcy María Córdoba por el tiempo y dedicación en el desarrollo de esta investigación.

Al Ing. Hugo Estupiñán y a los profesores Darío Peña y Custodios Vázquez por aportar sus conocimientos y dar respaldo a este trabajo.

A los ingenieros Yezid García, Luis Zapata, Jan Ender Pradilla, Raúl González, Carlos Ordóñez, Carlos Mejía, Paola Reyes, Laura Quiroz y demás integrantes del Grupo de Investigaciones en Corrosión, por su amistad y colaboración.

**Gracias.**

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. PLANEACIÓN	6
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	6
1.2 HIPÓTESIS PLANTEADA.	7
1.3 JUSTIFICACIÓN.	7
1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO.	8
1.4.1 Objetivo General.	8
1.4.2 Objetivos Específicos.	9
2. ESTADO DEL ARTE.	10
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	17
3.1 BIOMATERIALES.	17
3.1.1 Aleaciones base Titanio.	20
3.1.2 Biocerámicas.	23
3.1.3 Chitosán.	27
3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	30
3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	30
4. METODOLOGÍA.	39
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	39
4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS.	41

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADQUIRIDOS.	42
4.4 PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS DE EXPERIMENTACIÓN, CONTROL Y EVALUACIÓN.	42
4.5 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.	45
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.	47
5.1 DISEÑO PRELIMINAR.	47
5.1.1 Análisis de composición química del sustrato.	47
5.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) del quitosán.	47
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	49
5.2.1 Análisis morfológico de los recubrimientos.	49
5.2.2 Análisis de composición química de los recubrimientos.	55
5.2.3 Análisis de DRX para determinación de los compuestos presentes en los recubrimientos.	56
5.2.4 Análisis electroquímico de los sustratos recubiertos en el diseño preliminar.	59
5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.	60
5.3.1 Correlación experimental	61
5.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES.	62
5.5 DISEÑO EXPERIMENTAL FINAL.	62
5.5.1 Análisis de DRX de los recubrimientos en las condiciones del diseño final.	63
5.5.2 Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de los sustratos recubiertos de acuerdo con el diseño final.	65
5.5.3 Análisis electroquímico de los sustratos recubiertos en el diseño final.	67

5.6 ESTUDIOS DE BIOMINERALIZACIÓN POR INMERSIÓN EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO.	74
5.6.1 Análisis morfológico de los recubrimientos.	75
5.6.2 Curvas potenciodinámicas de extrapolación Tafel.	76
5.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.	77
6 CONCLUSIONES.	83
7. RECOMENDACIONES.	85
BIBLIOGRAFÍA	86
ANEXOS	

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Aplicaciones de los biomateriales en diferentes especialidades médico quirúrgicas.	19
Tabla 2 Propiedades mecánicas de algunos materiales para Implantes.	20
Tabla 3. Composiciones químicas de los diferentes grados de TiCP.	20
Tabla 4 Propiedades mecánicas de los diferentes grados de TiCP.	21
Tabla 5 Composición química del Ti-6Al-4V.	21
Tabla 6. Principales formulaciones de compuestos de fosfatos de calcio.	24
Tabla 7. Técnicas Seleccionadas.	40
Tabla 8. Variables y constantes del proceso de electrodeposición.	40
Tabla 9. Matriz de ensayos- Diseño experimental preliminar.	40
Tabla 10. Composición de la solución utilizada para la electrodeposición de los recubrimientos.	44
Tabla 11. Concentraciones iónicas del SBF Kokubo y del plasma sanguíneo humano.	44
Tabla 12. Composición química del Ti6Al4V.	47
Tabla 13. Condiciones seleccionadas para el SEM.	49
Tabla 14. Condiciones seleccionadas para EDS.	55
Tabla 15. Condiciones de las muestras ensayadas con DRX.	57
Tabla 16. Resultados de Rp del diseño preliminar.	59
Tabla 17. Diseño experimental final.	63

Tabla 18. Condiciones de las muestras ensayadas con DRX.	69
Tabla 19. Resultados de Rp del diseño experimental final.	63
Tabla 20. Valores de los elementos del circuito equivalente propuesto (Diseño final).	74
Tabla 21. Resultados de Rp de las muestras biomineralizadas.	78
Tabla 22. Valores de los elementos del circuito equivalente propuesto (Biomineralización).	81

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de una prótesis de cadera.	19
Figura 2. Microestructuras presentes en la aleación Ti6Al4V.	22
Figura 3. a) Estructura química del quitín. B) Estructura química del chitosán.	27
Figura 4. Diagrama de Nyquist de un metal sin recubrimiento.	33
Figura 5. Gráfico de Bode característicos de un metal sin recubrimiento.	34
Figura 6. Circuito eléctrico equivalente de un material sin recubrimiento.	35
Figura 7. Circuitos equivalentes que generan igual espectro de impedancia.	36
Figura 8. Impedancias de un circuito en serie que considera un CPE con diferentes valores de n.	37
Figura 9. Esquema general del montaje de celda utilizado para la electrodeposición de los recubrimientos	43
Figura 10. a) Esquema de la celda utilizada. b) Celda plana real utilizada.	45
Figura 11. Resultados del ensayo de DSC.	48
Figura 12. Resultados del ensayo de TGA.	48
Figura 13. Variación de la morfología de los recubrimientos con respecto a la concentración de chitosán en solución.	50
Figura 14. Variación del peso del recubrimiento con la cantidad de chitosán en solución.	52
Figura 15. Variación de la morfología de los recubrimientos con respecto a la densidad de corriente.	53

Figura 16. Variación del tamaño de los agregados con respecto a la densidad de corriente (Seiji Ban).	54
Figura 17. Espectros EDS de las muestras analizadas.	56
Figura 18. Patrones de DRX de las muestras analizadas.	58
Figura 19. Diagrama de Pareto.	60
Figura 20. Resultados DRX de las muestras analizadas en el diseño experimental final.	64
Figura 21. Superposición de picos máximos de HA detectados.	64
Figura 22. Espectro FTIR del quitosán puro.	65
Figura 23. Espectros FTIR de las muestras analizadas.	66
Figura 24. Curvas de polarización potenciodinámicas a diferentes concentraciones de quitosán.	68
Figura 25. Variación de la $R_p$ con respecto a la concentración del quitosán.	69
Figura 26. Diagramas de Bode y Nyquist obtenidos en el diseño experimental final.	70
Figura 27. Circuito equivalente para las muestras de la Figura 24.	73
Figura 28. Variación de la morfología de los recubrimientos con el tiempo de inmersión.	75
Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámicas a diferentes días de biomineralización.	77
Figura 30. Variación de la $R_p$ con el tiempo de inmersión en SBF.	78
Figura 31. Diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a diferentes tiempos de biomineralización por inmersión en SBF.	79
Figura 32. Circuito equivalente para las muestras de la Figura 29.	81

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Gráficas	91

## RESUMEN

### TÍTULO:

**ELECTRODEPOSICIÓN Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE CHITOSÁN/FOSFATOS DE CALCIO SOBRE UNA ALEACIÓN DE Ti6Al4V - ASTM F 136.**

### AUTOR:

Ing. RICARDO MANUEL MARTÍNEZ PÉREZ

### PALABRAS CLAVES:

Recubrimientos bioactivos, hidroxiapatita (HA), chitosán, EIS, circuitos equivalentes.

### DESCRIPCIÓN

Los recubrimientos de fosfato de calcio sobre implantes ortopédicos son conocidos por acelerar el crecimiento óseo y mejorar la fijación del hueso. La deposición electrolítica de estos compuestos bioactivos ha presentado mayores ventajas que los recubrimientos obtenidos por métodos convencionales. Estos métodos han facilitado la posibilidad de adicionar chitosán, polisacárido de origen natural conocido por inducir mayor proliferación celular que el fosfato de calcio, en solución y fijarlo de forma funcional y estructural.

En este trabajo se ha obtenido por electrodeposición catódica recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio-chitosán sobre un sustrato de Ti6Al4V ELI. Estos recubrimientos fueron caracterizados morfológica y químicamente, para posteriormente ser analizados por DRX y FTIR, los cuales mostraron la presencia de fosfatos de calcio y chitosán. Se evaluó por SEM la incidencia de la densidad de corriente y la concentración de chitosán en solución sobre la morfología de los recubrimientos obtenidos. Igualmente, por EIS, se evaluó la influencia de la concentración de chitosán sobre la resistencia a la polarización de los sustratos recubiertos obtenidos. Por otro lado, un proceso de biomineralización fue realizado por 28 días, haciéndose evaluaciones electroquímicas cada 7 días. Finalmente, se propusieron dos circuitos equivalentes que simulan el comportamiento electroquímico de los sustratos recubiertos.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Físicoquímicas, posgrado en Ingeniería Metalúrgica, Grupo de Investigación en Corrosión. Directora: Ph.D Elcy María Córdoba Tuta. Codirector. Ingeniero Magíster Hugo Armando Estupiñán Duran

## ABSTRACT

**TITLE: ELECTRODEPOSITION AND ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF COMPOSITE COATINGS OF CHITOSAN / CALCIUM PHOSPHATE ON Ti6Al4V - ASTM F 136.**

**AUTHOR:**

Ing. RICARDO MANUEL MARTÍNEZ PÉREZ

**KEY WORDS:**

Bioactives coatings, chitosan, EIS, electrochemical

**DESCRIPTION**

Calcium phosphate coatings on implant are known to accelerate the bone growth and enhance bone fixation. The electrolytic deposition of these bioactive compounds has shown better advantages than coatings obtained by conventional methods. This method has facilitated the possibility to add chitosán in solution, which is a polysaccharide of natural origin, known to induce a greater cellular proliferation than calcium phosphate.

In this paper, composites coatings of calcium phosphates-chitosan were obtained by cathodic electrodeposition on Ti6Al4V ELI alloy. Coatings were evaluated morphological and chemically, then DRX and FTIR test were made. These results shown calcium phosphates and chitosan were present. Moreover, influence of current density, electrodeposition time, and chitosan concentration on polarization resistance of coated alloy were evaluated by EIS. And the other hand, some specimens were immersed in SBF for 28 days and were electrochemically evaluated each 7 days. Finally, two equivalent circuits were proposed, which simulate the electrochemical behavior of coated substratum.

---

\* Thesis

\*\* Physicochemical Faculty, Masters in Metallurgic Engineering. Group of research in corrosion. Directora: Ph.D Elcy María Córdoba Tuta. Codirector. Ingeniero Magíster Hugo Armando Estupiñán Duran

## INTRODUCCIÓN

El uso de materiales no biológicos en medicina se remonta al siglo XXX a.C., en el antiguo Egipto. También durante las civilizaciones clásicas de Grecia y Roma (siglo VII a.C. a siglo IV d.C.) se usaron materiales no biológicos, en particular, metales y otros materiales naturales para el tratamiento de heridas y de algunas enfermedades.

Ya en la era moderna, en la Europa del siglo XVI se empleó el oro y la plata para la reparación dental y, más tarde, hilos de hierro para la inmovilización de fracturas óseas. Los avances tecnológicos de fines del siglo XIX, en particular el desarrollo de la anestesia, de la cirugía en condiciones estériles y de los rayos X, dieron un fuerte impulso a la búsqueda de metales que pudieran ser utilizados en el interior del cuerpo. Pero, a poco tiempo de la aplicación de metales a este fin, aparecieron inconvenientes causados por la corrosión o porque los metales carecían de las propiedades mecánicas necesarias para que el dispositivo cumpliera adecuadamente la función para la que fue diseñado. Para superar estos inconvenientes se investigaron nuevas aleaciones metálicas, entre las que cabe mencionar las de cromo-cobalto y los aceros inoxidables con 18% de níquel y 8% de cromo (tipo 302). Hacia 1940 se mejoró la resistencia a la corrosión de los aceros mediante la adición de 2-4% de molibdeno. Hacia 1960 se redujo la cantidad de carbono en estos aceros inoxidables a menos del 0,03% (tipo 316L), por lo que se logró una importante mejora adicional. Posteriormente, la introducción del titanio y de sus aleaciones con niobio y tantalio, extendió el campo de aplicación de los metales<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> La ciencia y la ingeniería de los biomateriales, un desafío interdisciplinario. 1998

En la actualidad, se ha llegado a la realización de reemplazos de tejidos u órganos con una muy buena aceptación por parte del cuerpo receptor. En algunos casos, se logra por medio del transplante de un órgano o tejido desde un donante a un receptor, pero en otros, se consigue implantando dispositivos fabricados en laboratorio o industrialmente. Estos implantes son elaborados a partir de un grupo de materiales comúnmente conocidos como biomateriales, los cuales pueden provenir de cualquiera de los cuatro grandes grupos en que se clasifican los materiales, es decir, metales, polímeros, cerámicos y compuestos.

En el caso de implantes utilizados como reemplazos del hueso, materiales como el acero 316L, las aleaciones Cr-Co y el Ti y sus aleaciones son los más comúnmente utilizados para tal fin. Pero, de estos materiales son el titanio y sus aleaciones los que más han llamado la atención, gracias a una buena combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. En cuanto a propiedades mecánicas, la aleación Ti6Al4V es la que posee el módulo elástico más parecido al del hueso (cortical), 120 GPa y 15 a 30 GPa respectivamente<sup>2</sup>, lo cual minimiza el fenómeno de “stress shielding” que podría presentarse, es decir, la descarga mecánica del hueso hacia la prótesis que lleva a un debilitamiento del hueso en la zona de unión con el implante. En lo que respecta a la resistencia a la corrosión, esta aleación genera una capa bastante estable de óxido de titanio, no obstante, dicha capa es poco resistente a la fricción y puede desprenderse permitiendo la liberación de iones vanadio y aluminio, los cuales pueden ser tóxicos para los tejidos que circundan la prótesis, generándose así rechazo por parte del cuerpo receptor.

---

<sup>2</sup> Biomateriales. CYTED. Sastre Muñoz , Roberto, San Román Julio. 2003

Por tal razón, se ha recurrido al desarrollo de técnicas de modificación superficial que permitan producir sustratos recubiertos, resistentes al desgaste y a la corrosión por contacto con fluidos corporales mientras se conservan las buenas propiedades mecánicas del titanio y sus aleaciones. Los principales métodos usados para tal fin son: sol-gel, plasma spray y la deposición electroquímica de recubrimientos. Por lo general, estos recubrimientos están compuestos de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA), dado que el principal componente mineral de tejido óseo es la hidroxiapatita biológica, lo cual permite obtener una mayor compatibilidad y oseointegración entre el hueso y la prótesis implantada.

En cuanto a las técnicas de obtención de los recubrimientos, se puede decir que el método sol-gel, en el cual la hidroxiapatita se obtiene mediante la reacción entre sí de algunos pares de precursores ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  y  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ó  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  y  $\text{P}(\text{OEt})_3$ <sup>2</sup>, posee la ventaja de usar bajas temperaturas de síntesis y que sus productos son de alta homogeneidad y pureza.

Para la obtención de recubrimientos de hidroxiapatita por el método de plasma spray, la HA en forma de partículas es llevada por un gas transportador (argón), a través de un arco de plasma (formado entre un ánodo y un cátodo). El arco de plasma disocia el gas y se produce la fusión superficial de las partículas de HA y su aceleración contra el metal base produce el depósito del recubrimiento cerámico. Las desventajas de esta técnica radican en el alto costo de los equipos, en la irregularidad de los depósitos y en la deficiencia de la técnica cuando se trata de recubrir cuerpos con geometrías complicadas<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita: Gabriel Pizá Vallespir. 2000.

Por los métodos electroquímicos de deposición de recubrimientos se pueden superar las desventajas presentes en el método de plasma spray, ya que el costo de los equipos es mucho más bajo en comparación con los usados en dicha técnica, además se obtienen recubrimientos bastante homogéneos que se pueden aplicar sobre piezas de formas complicadas. Las técnicas electroquímicas para la aplicación de recubrimientos consisten principalmente en el uso de una celda electrolítica que consta de:

- Dos electrodos, un cátodo y un ánodo
- Un electrolito que actuará como conductor iónico y que consiste en una solución o suspensión rica en los elementos que se quieren depositar.
- Una fuente de potencia externa, a la cual estarán unidos los electrodos por medio de conductores eléctricos y que generará la diferencia de potencial necesaria para la deposición de los recubrimientos.

Por medio de esta técnica, se han obtenido diversos recubrimientos, generalmente a base de fosfatos de calcio con buenas propiedades químicas de la superficie y biocompatibilidad<sup>4,5</sup>. No obstante, se ha hecho necesaria la introducción en los recubrimientos de algunos elementos bioactivos, tales como el ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico (PLGA) y el quitosán, los cuales mejoran la oseointegración de la prótesis una vez que ésta es implantada. Este mejoramiento se obtiene por medio de un incremento en la proliferación celular sobre la superficie del recubrimiento. El quitosán es un polisacárido de origen natural que es conocido por inducir una mayor oseointegración de las prótesis y poseer las ventajas adicionales de promover una cicatrización más rápida, buena compatibilidad con el tejido

---

<sup>4</sup> Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physiochemical characteristics and cell attachment. J. Wang

<sup>5</sup> Preparation and characterization of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel. T. M. Sridhar 2003

humano y cuando se degrada no genera productos tóxicos para el organismo<sup>6</sup>.

En la presente investigación se estudiará por medio de técnicas electroquímicas como lo son la espectroscopía de impedancia electroquímica-EIS y curvas de polarización el efecto del chitosán en la estabilidad de los recubrimientos compuestos electrodepositados sobre una aleación de Ti6Al4V.

---

<sup>6</sup> Chitosan-Oxychitin Coating for Prosthetic Materials. Muzzarelli R. A. A.. 2001.

## 1. PLANTEAMIENTO

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los implantes metálicos desarrollados a partir de materiales tales como el titanio y sus aleaciones generalmente son recubiertos por películas de fosfatos de calcio, debido principalmente a la buena biocompatibilidad con el tejido óseo que estos materiales poseen. Aunque estos recubrimientos tienen la capacidad de acelerar la fijación de la prótesis al hueso, esta capacidad puede ser mejorada con la incorporación al recubrimiento de elementos bioactivos tales como el quitosán, el cual ya ha demostrado poseer la capacidad de inducir y estimular la formación de células óseas sobre los recubrimientos ya mencionados, además de ser biocompatible y biodegradable.

En esta investigación se pretendió depositar recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio y quitosán, para lo cual se seleccionó el método de deposición electroquímica, debido a los siguientes aspectos:

- Las relativamente bajas temperaturas de descomposición del quitosán, alrededor de los 300 °C, lo cual elimina la posibilidad del uso de técnicas que manejen altas temperaturas.
- Bajos costos de equipos necesarios para la electrodeposición.
- Obtención de recubrimientos homogéneos sobre el sustrato utilizado.

El problema científico que se planteó en este trabajo consistió en investigar cuál es el efecto que tiene el quitosán sobre las propiedades electroquímicas de los recubrimientos de fosfatos de calcio electrodepositados sobre un

sustrato de Ti6Al4V cuando se encuentran en presencia del fluido fisiológico simulado. Igualmente, se quiso conocer, cómo influyen el tiempo y la densidad de corriente sobre la morfología y los tipos de compuestos presentes en el recubrimiento.

Por último, cabe resaltar el interés de la empresa Quirúrgico Especializados S.A., empresa patrocinadora de este trabajo, en el desarrollo de investigaciones de este tipo, las cuales le brindan la posibilidad de la fabricación, basada en conocimientos científico, de prótesis con recubrimientos biocompatibles con propiedades electroquímicas y biológicas que satisfagan los requerimientos mínimos establecidos por estándares internacionales para este tipo de piezas y así poder mantenerse a la vanguardia nacional y ser competitivos en mercados internacionales.

## **1.2 HIPÓTESIS PLANTEADA**

Al aumentar la concentración del quitosán en la solución inicial, se reducirá el valor de la resistencia a la polarización del sustrato recubierto debido a la reducción del porcentaje de fases cristalinas presentes en el recubrimiento.

## **1.3 JUSTIFICACIÓN**

Existen varios factores que justificaron el desarrollo de esta investigación. Entre ellos están:

- Los recubrimientos a base de sustancias bioactivas, tales como las biocerámicas de fosfatos de calcio y un biopolímero como el quitosán, mejoran la biocompatibilidad y la oseointegración de las prótesis utilizadas para reemplazar partes del tejido óseo.

- Las técnicas de electrodeposición de recubrimientos bioactivos son económicas y permiten recubrir formas más complicadas que el método convencionalmente utilizado para la aplicación de recubrimientos: plasma spray.
- Los métodos electroquímicos utilizados para valorar la degradación y estabilidad de materiales en un medio dado permiten dar una estimación, en ensayos de corta duración, de cómo sería el comportamiento en condiciones reales del recubrimiento aplicado.
- Se hace un aporte al conocimiento desde el punto de vista científico, al generar información, obtenida por vía electroquímica, relacionada con la estabilidad y degradación de los recubrimientos compuestos electrodepositados sobre una aleación Ti6Al4V.

Con base en lo anterior, se observa la importancia de esta investigación, la cual estuvo encaminada, por un lado, a desarrollar una metodología que permitiera depositar de una manera controlada, recubrimientos compuestos de fosfato de calcio/chitosán sobre una aleación de Ti6Al4V-ASTM F 136 y por otro, a la generación de información científica relacionada con parámetros electroquímicos de recubrimientos compuestos de este tipo.

## **1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO**

**1.4.1 Objetivo General.** Evaluar electroquímicamente recubrimientos compuestos de fosfato de calcio / chitosán depositados sobre una aleación de Ti6Al4V - ASTM F 136.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Obtener recubrimientos de fosfato de calcio y quitosán por electrodeposición.
- Evaluar la influencia de la adición del quitosán sobre el comportamiento electroquímico de los sustratos recubiertos por medio de técnicas electroquímicas.
- Establecer una correlación experimental entre los parámetros del proceso de electrodeposición, con la resistencia a la polarización del sustrato recubierto.

## 2. ESTADO DEL ARTE

El titanio es usado como un biomaterial debido principalmente a que ha demostrado poseer la habilidad de permitir una unión íntima entre el implante y el tejido óseo que lo rodea, y a que sus propiedades superficiales, directamente relacionadas con los óxidos formados, pueden ser variadas en un rango relativamente amplio<sup>7</sup>. Otro aspecto, que hace del titanio uno de los materiales más importantes para la aplicación en implantes biomédicos y dentales es principalmente su excelente resistencia a la corrosión en muchos ambientes acuosos, proporcionada por una película pasiva muy protectora, la cual se forma espontáneamente sobre la superficie de este material.

En la actualidad, la tendencia es la utilización de implantes recubiertos con materiales de origen natural, principalmente por dos razones: primero, porque tales materiales han demostrado promover una mejor cicatrización a velocidades más rápidas, exhibiendo una mayor compatibilidad con el tejido humano. En segundo lugar, porque estos materiales al biodegradarse no generan productos tóxicos al cuerpo humano. En este sentido, el quitosán ha sido usado junto con varias formas de fosfatos de calcio con el objetivo de mejorar la integración del implante y promover una mejor regeneración del hueso<sup>8</sup>.

El quitosán es un polisacárido catiónico natural que puede ser producido por una *N*-desacetilación alcalina del quitín. Las prótesis cubiertas con estos polisacáridos son capaces de promover la colonización por células, por lo tanto la osteogénesis y la oseointegración en estas condiciones podrían ser alcanzadas<sup>6</sup>.

---

<sup>7</sup> Surface Spectroscopic Characterization of Titanium Implant Materials. Puipe J. Cl. (2003)

<sup>8</sup> Implantable applications of chitin and chitosán. Khor E. 2003

Dentro de los trabajos realizados con el objetivo de evaluar, por un lado, las propiedades del quitosán como elemento bioactivo y por el otro, la obtención de recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio y quitosán se encuentran:

- En el 2000, Yokogawa y col.<sup>9</sup>, produjeron recubrimientos de fosfatos de calcio sobre derivados fosforilados de quitín/chitosán, los cuales fueron tratados con  $\text{Ca(OH)}_2$  y posteriormente sumergidos en SBF. La fosforilización del quitín/chitosán la realizaron en urea y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y posteriormente fueron introducidos en solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  a temperatura ambiente. La fosforilización indujo la formación de capas delgadas formadas a partir de la hidrólisis parcial del grupo funcional  $\text{PO}_4$ . Dichas capas estimularon el crecimiento de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre la superficie después de pocos días de inmersión en SBF. Por último, por medio de análisis in vitro con cultivos celulares, evaluaron la biocompatibilidad de los recubrimientos, obteniendo buenos resultados en estas propiedades.
- En el 2001, Muzzarelli y colaboradores<sup>6</sup>, depositaron películas de quitosán a partir de una solución de acetato de quitosán, sobre una capa compuesta de hidroxiapatita y un vidrio bioactivo, aplicada por plasma spray sobre un sustrato de Ti6Al4V. Las capas compuestas obtenidas mostraron buenas propiedades en cuanto a proliferación celular, osteogénesis y oseointegración.
- En el 2003, Hsu y col.<sup>10</sup>, evaluaron la influencia del grado de desacetilación y el peso molecular del quitosán sobre la hidrofiliidad, degradación, propiedades mecánicas y biocompatibilidad de películas de

---

<sup>9</sup> Bioactive properties of chitin/chitosan – calcium phosphate composite materials. Yokogawa Y. 2000

<sup>10</sup> Chitosan as scaffold materials: effects of molecular weight and degree of deacetylation. Hsu S. 2003.

chitosán. Los resultados obtenidos demostraron que el grado de desacetilación afecta la hidrofiliidad y biocompatibilidad de las películas. El peso molecular, por otro lado, afectó la velocidad de degradación y las propiedades mecánicas. Por último concluyeron que el chitosán con mayor grado de desacetilación y peso molecular es el más adecuado para aplicaciones en ingeniería de tejido.

- En el 2004, Seol y col.<sup>11</sup>, utilizaron esponjas porosas de chitosán fabricadas por *freeze drying* (liofilización) para evaluar el crecimiento de células osteoblásticas calvarias de ratas. La densidad celular, la actividad de la fosfatasa alcalina y la deposición de calcio fueron monitoreadas por un periodo de 56 días. Los resultados histológicos que obtuvieron corroboraron la formación de hueso en las esponjas. Estos resultados mostraron que las esponjas de chitosán pueden ser utilizadas como un material de soporte efectivo para la formación in vitro de hueso en ingeniería de tejido.

- En el 2004, Luminita y col.<sup>12</sup>, obtuvieron por inversión en fase seca películas amorfas de chitosán a partir de soluciones acuosas de chitosán en ácido acético. Las películas obtenidas eran transparentes, muy flexibles y poco rugosas, con espesores menores a 20  $\mu\text{m}$ . Notaron que un incremento en el espesor de la película inducía a un incremento en las tensiones internas y posterior incremento en la rugosidad. Con un tratamiento de recocido de las películas, para evaporar el ácido acético y el agua residual, llegaron a un aumento en la cristalinidad de las películas.

---

<sup>11</sup> Chitosan sponges as tissue engineering scaffolds for bone formation. Seol Y. 2004

<sup>12</sup> Physico-chemical properties of chitosan films. Luminita B. 2004.

- En el 2004, Wang y col.<sup>13</sup> electrodepositaron y caracterizaron recubrimientos de fosfatos de calcio y quitosán sobre un sustrato de Ti6Al4V. Ellos observaron que la presencia de quitosán en el recubrimiento de fosfato de calcio disminuyó el espesor y la rugosidad del mismo, posteriormente, realizaron ensayos in vitro de unión celular y notaron que la presencia del quitosán causaba un incremento en la proliferación de las células presentes en la superficie del recubrimiento.

- En el 2005, Pang y col.<sup>14</sup>, obtuvieron depósitos relativamente uniformes catódicos compuestos de hidroxiapatita y quitosán de varios espesores en un rango de hasta 50  $\mu\text{m}$ , sobre sustratos de platino, aceros inoxidable y grafito. El método propuesto para la fabricación de los recubrimientos estaba basado en la deposición electroquímica del quitosán y en la deposición electroforética de las partículas de hidroxiapatita. Los resultados obtenidos mostraron un incremento en el espesor del depósito cuando se aumentó el tiempo de deposición sobre el sustrato de grafito. Por otra parte, los resultados de los ensayos electroquímicos de los recubrimientos aplicados mostraron un incremento en los valores de resistencia a la polarización, lo que indicó, el carácter protector del recubrimiento.

- En el 2005, Wang y col.<sup>15</sup>, estudiaron la cinética de crecimiento de recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio depositados electrolíticamente. Igualmente estudiaron el efecto de la densidad de corriente (1,0 - 5,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), el ácido acético (0,05 – 0,15 g/L de ácido acético) y el quitosán (0,05 – 0,20 g/L de quitosán) sobre la formación de los recubrimientos. Notaron que el incremento de la densidad de corriente

---

<sup>13</sup> Preparation and characterization of electrodeposited calcium phosphate/chitosan coating on Ti6Al4V plates. Wang J. 2004.

<sup>14</sup> Electrodeposition of Composite hidroxiapatite-chitosan films. Pang X. 2005

<sup>15</sup> Electrolytic deposition of calcium phosphate/chitosan coating on titanium alloy: growth kinetics and influence of current density, acetic acid, and quitosán.

aceleró el proceso de deposición y aumentó la cantidad de chitosán en el recubrimiento. Adicionalmente, observaron que el chitosán inhibió la deposición del fosfato de calcio ya que, cuando la concentración de chitosán en el electrolito alcanzó ciertos valores, se interfirió con la adsorción electrostática sobre el sustrato de los clusters de fosfatos de calcio homogéneamente nucleados

- En el 2006, Pang y col.<sup>16</sup> utilizando deposición catódica electroforética, depositaron recubrimientos compuestos de hidroxiapatita-chitosán sobre sustratos de aceros inoxidable 316L. Ellos observaron que los recubrimientos compuestos actuaron como barrera protectora mejorando la resistencia a la corrosión del sustrato. Este método permitió la formación de recubrimientos uniformes y adherentes de espesores de hasta 60  $\mu\text{m}$ .
- En el 2006, Zao y col.<sup>17</sup>, estudiaron la influencia de la incorporación de gelatina y fibras de chitosán a un cemento de fosfato de calcio sobre la resistencia a la flexión, composición de fase, microestructura y respuesta celular in vitro. Los resultados obtenidos mostraron que la incorporación mejoró la resistencia a la flexión significativamente y de igual manera aceleró la conversión de los componentes del cemento a hidroxiapatita. Desde el punto de vista de citocompatibilidad, se apreció un crecimiento activo de células estromales de médula ósea de ratas, lo cual indicó que no sólo hubo mejoras en las propiedades de flexión sino que el compuesto fue benéfico para el crecimiento de este tipo de células.

---

<sup>16</sup> Electrophoretic Deposition of Composite Hidroxiapatite-Chitosan Coatings Pang X..2006.

<sup>17</sup> Properties of a calcium phosphate cement synergistically reinforced by chitosan fiber and galatin

- En el 2006, Tuzlakoglu y col.<sup>18</sup>, estudiaron la obtención de capas, por métodos biomiméticos, de apatitas tipo óseas sobre fibras de quitosán en ingeniería de tejidos. Igualmente, determinaron la influencia de estos recubrimientos sobre la respuesta de células osteoblásticas. Inicialmente, las fibras de quitosán fueron humedecidas con una suspensión de agua-Bioglass, por medio de un método spraying, y entonces sumergidas en SBF por una semana. Ellos utilizaron células humanas tipo osteoblastos para cultivo y después de dos semanas observaron que en aquellas fibras de quitosán modificadas con Ca-P hubo una mayor población de células en comparación con las no modificadas.

- En el 2007, Yang y col.<sup>19</sup>, estudiaron la degradación de fibras de quitosán y sus derivados en forma in vitro e in vivo. Para ello, utilizaron fibras de quitosán con diferentes grados de acetilación obtenidas por acetilación con acético anhídrido. Los resultados in vitro obtenidos demostraron que la velocidad de degradación dependía fuertemente del grado de acetilación de las fibras de quitosán. Los resultados de los experimentos in vivo, realizados por medio del implante de fibras de quitosán en el nervio ciático de ratas, mostraron que el grado de acetilación podría influir en la velocidad de degradación de las fibras in vivo.

- En el 2007, She y col.<sup>20</sup>, produjeron mezclas de poli  $\epsilon$ -caprolactona (PCL) y quitosán para la preparación de soportes porosos. el método utilizado llevó a la formación de esponjas porosas con porcentajes en pesos variados de quitosán. Los resultados mostraron una consolidación exitosa del quitosán en la matriz de PCL y que la adición de éste, no dañó la estructura cristalina del

---

<sup>18</sup> Formation of bone-like apatite layer on chitosan fiber mesh scaffold by a biomimetic spraying process. Tuzlakoglu K. 2006.

<sup>19</sup> The controlling biodegradation of chitosan fibers by N-acetylation in vitro and in vivo. Yang Y. 2007

<sup>20</sup> Preparation y characterization of polycaprolactone-chitosan composites for tissue engineering applications. She H. 2007

mismo. Los análisis por SEM mostraron que el compuesto tuvo una estructura porosa monofásica, cuyo porcentaje de porosidad incrementó con el aumento de chitosán en el compuesto.

Tal como lo indica la anterior revisión bibliográfica, los estudios que se han llevado a cabo sobre los recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio – chitosán han tenido como finalidad evaluar el efecto del chitosán sobre las características físicas, químicas y morfológicas de estos recubrimientos. Sin embargo, no se encontraron estudios realizados sobre la influencia del chitosán en las propiedades electroquímicas de los recubrimientos compuestos, aspecto que constituyó el tema central de esta investigación.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 BIOMATERIALES

El uso de prótesis como reemplazo temporal o definitivo de un tejido u órgano es un hecho muy común en la actualidad, tanto así que más de cincuenta millones de personas en el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis<sup>21</sup>. Estas prótesis son fabricadas a partir de un grupo de materiales conocidos como biomateriales, es decir, materiales que están destinados a ser usados en seres vivos. Los biomateriales deben cumplir con las condiciones iniciales de ser biocompatibles y asegurar una determinada vida media. A su vez, tienen que ser resistentes a la corrosión, tener propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación específica para la que son destinados y ser resistentes a la fatiga por aplicaciones de cargas cíclicas<sup>2</sup>. Atendiendo a la naturaleza del material con el que se fabrica un implante, se puede establecer una clasificación en biomateriales poliméricos, cerámicos, metálicos o biomateriales compuestos.

Los biomateriales poliméricos se presentan en variedad de compuestos y permiten la posibilidad de fabricarlos de muy distintas maneras, con características bien determinadas y con facilidad de conformarlos en fibras, tejidos, películas o bloques. Pueden ser de origen natural o formulaciones sintéticas y, en ambos casos, se pueden encontrar formulaciones bioestables para reemplazos permanentes de órganos o tejidos lesionados y biodegradables para reemplazos temporales

---

<sup>21</sup> Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos, María Vallet Regí

Los biomateriales metálicos poseen como requisito indispensable ser resistentes a la corrosión. Algunos lo logran formando una capa de óxido en la superficie que pasiva al material, protegiendo el interior del metal al evitar que avance la corrosión. Ejemplo típico de este tipo de biomateriales es el titanio.

De los biomateriales cerámicos, a primera vista podría pensarse que su principal ventaja es su baja reactividad química, por tanto, su carácter inerte, que conlleva una clara biocompatibilidad. Pero, no todas las biocerámicas son inertes y, de hecho, muchos materiales cerámicos que se utilizan en cirugía reconstructiva son bioactivos. Hay que tener presente que las biocerámicas podrían ser los biomateriales ideales, ya que poseen una buena biocompatibilidad y oseointegración y, a su vez, son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso, la hidroxiapatita. Infortunadamente, la alta rigidez de las biocerámicas imposibilita el hecho de construir prótesis totalmente hechas a partir de biocerámicas.

Por lo anterior, es muy común utilizar en la fabricación de una prótesis los tres tipos de materiales que ya han sido mencionados: metálicos, cerámicos y poliméricos. Un ejemplo de esto, podría ser una prótesis de cadera, la cual posee una concha acetabular metálica recubierta de un cerámico, un acetábulo hecho de polímeros de alto peso molecular, una cabeza del femoral fabricada a partir de un cerámico y un vástago hecho de material metálico, ver Figura 1<sup>22</sup>.

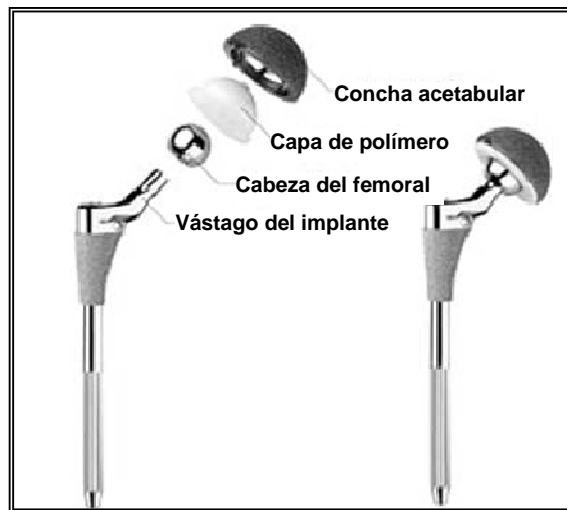
En la Tabla 1, se observan las diferentes aplicaciones que pueden tener los biomateriales en diferentes especialidades médico quirúrgicas<sup>2</sup>.

---

<sup>22</sup> [www.doctor-rabanet](http://www.doctor-rabanet).

Cuando se trata de reparación de parte del sistema óseo, los biomateriales comúnmente utilizados para la fabricación de prótesis, son principalmente biocerámicas de fosfatos de calcio, caso HA, utilizadas como recubrimientos y sustratos metálicos como los aceros inoxidables, las aleaciones Co – Cr y el titanio y sus aleaciones, ver Tabla 2<sup>2</sup>.

Figura 1. Esquema de una prótesis de cadera.



Fuente: [www.doctorrabanet.com](http://www.doctorrabanet.com)

Tabla 1. Aplicaciones de los biomateriales en diferentes especialidades médico quirúrgicas

ÁREA MÉDICA.	APLICACIÓN.
<b>Otorrinolaringología</b>	Prótesis de oídos, biosensores, etc.
<b>Cardiovascular</b>	Prótesis vasculares, marcapasos, válvulas, catéteres, stents coronarios, etc.
<b>Cirugía plástica</b>	Implantes de mama y otros materiales de relleno, inyectables (colágeno)
<b>Cirugía general</b>	Catéteres, stents, drenajes, endoscopías, suturas, etc.
<b>Oftalmología</b>	Prótesis oculares, lentes de contacto, etc.
<b>0Cirugía ortopédica</b>	Prótesis de articulaciones (cadera, rodilla, hombro, etc.), dispositivos de fijación (clavos, tornillos, etc.), cementos óseos, etc.
<b>Aplicaciones dentales</b>	Implantes dentales integrados, sistemas de liberación controlada de medicamentos, etc.
<b>Regeneración tisular</b>	Preparación de tejidos mediante técnicas de bioingeniería, tendones, nervios, piel, etc.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de algunos materiales para implantes

Material	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la fluencia (MPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	365	---
Hidroxiapatita	85	40 – 100
Aleación Co-Cr	230	430 - 1028
Acero inoxidable austenítico	200	207 – 1160
Ti6Al4V	105	780 - 1050
Hueso cortical	7 – 25	50 – 150
Hueso esponjoso	0.1 - 1.0	---
Polietileno de alta densidad	1	20 – 30

**3.1.1 Aleaciones base Titanio.** El titanio comercialmente puro (TiCP, ASTM F67) y la aleación Ti6Al4V (ASTM F136) son las aleaciones base titanio más comúnmente utilizadas para la fabricación de implantes.

❖ **Titanio comercialmente puro (TiCP).** El TiCP posee un 98.9 – 99.6% de titanio. El contenido de oxígeno del TiCP afecta su fluencia y su resistencia a la fatiga significativamente. El TiCP se presenta en cuatro tipos o grados normalizados para implantes quirúrgicos dependiendo del contenido de elementos intersticiales que presentan, estos controlan sus propiedades mecánicas. A mayor cantidad de intersticiales el grado aumenta, es decir, el grado 1 es el más puro y el grado 4 posee la mayor cantidad de impurezas y a su vez los valores más altos de resistencia mecánica, ver Tablas 3 y 4<sup>23</sup>.

Tabla 3. Composiciones químicas de los diferentes grados de TiCP.

Elemento	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
<b>N máx.</b>	0.03	0.03	0.05	0.05
<b>C máx.</b>	0.10	0.10	0.10	0.10
<b>H máx.</b>	0.0125	0.125	0.125	0.125
<b>Fe máx.</b>	0.2	0.30	0.30	0.50
<b>O máx.</b>	0.18	0.25	0.35	0.40
<b>Ti</b>	Balance	Balance	Balance	Balance

<sup>23</sup> Biomaterials. Science an introduction to materials in medicine. Ratner Buddy D. 1996

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los diferentes grados de TiCP.

Grado	Resistencia máxima (MPa)	Límite elástico 0.2% (MPa)	Alargamiento (%)	Reducción de área. (%)
1	240	170	24	30
2	345	275	20	30
3	450	380	18	30
4	550	483	15	25

El TiCP se utiliza para implantes dentales, ya que presenta una excelente biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Además, tiene la capacidad de ser un material oseointegrador, es decir, las células osteoblásticas crecen alrededor del titanio produciendo una buena fijación implante-hueso.

❖ **Aleación Ti6Al4V:** Como biomaterial la aleación Ti6Al4V o aleación ASTM F136, es empleada en aplicaciones para implantes humanos, los cuales deben poseer características favorables para estar continuamente en contacto con los huesos y los tejidos del cuerpo humano. Algunas de las características favorables que tiene este material son la resistencia a la corrosión (incluso a altas temperaturas), la biocompatibilidad, tenacidad (la cual es determinada por el contenido de impurezas), valores bajos de módulo de elasticidad y de densidad (lo cual hace que el implante presente un comportamiento mecánico semejante al hueso), y capacidad para integrarse con los huesos y con los tejidos. La composición típica de la aleación de Ti6Al4V, es mostrada en la Tabla 5<sup>24</sup>.

Tabla 6. Composición química del Ti-6Al-4V

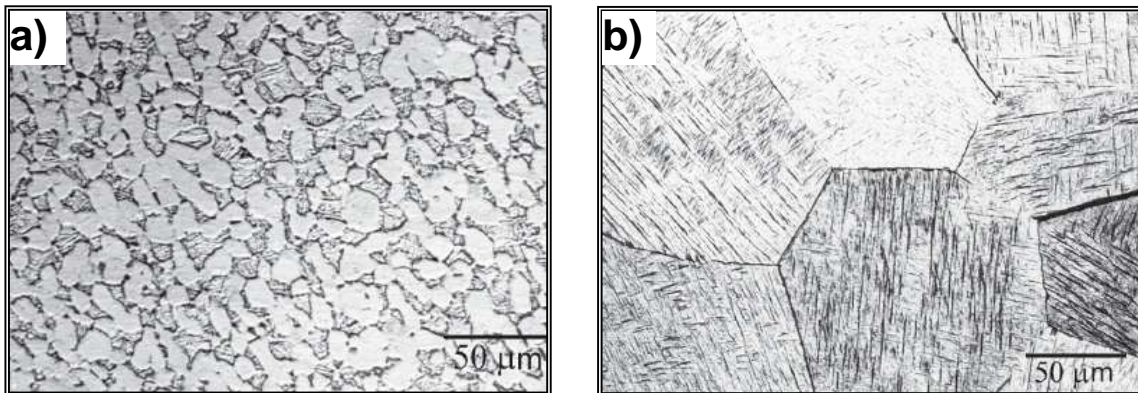
	C máx	Fe máx	N máx	H Máx	O máx	Al	V	Ti
<b>Composición (%)</b>	0.08	0.25	0.05	0.012	0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	Balance

<sup>24</sup> ASTM, F-136 Specification for wrought Ti6Al4V ELI alloy for surgical implant applications.

Cuanto mayor es el contenido de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia mecánica, y a la inversa, cuanto menor es el contenido de estos elementos mayor es la tenacidad a la fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grietas.

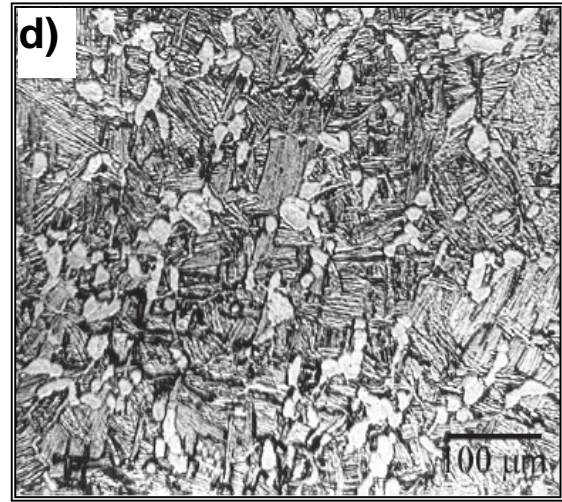
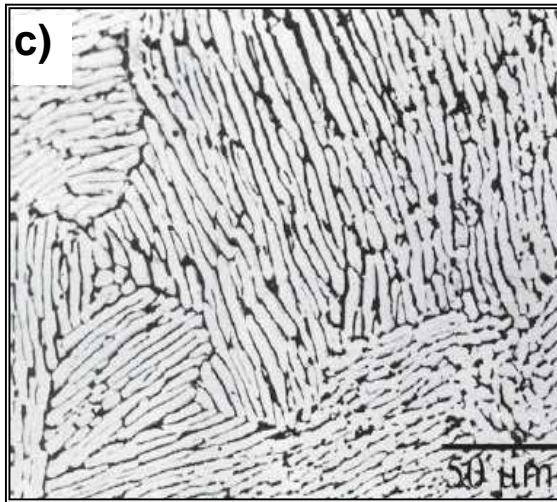
Desde el punto de vista metalúrgico, la aleación Ti6Al4V es una aleación  $\alpha/\beta$  que puede presentar diferentes composiciones de fases  $\alpha$  y  $\beta$ , dependiendo del tratamiento térmico y del contenido de elementos intersticiales. El Ti6Al4V puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial (*mill-annealed*), la martensítica, la laminar y la bimodal o duplex (mezcla de equiaxial y laminar), ver Figura 2<sup>25</sup>.

Figura 2. Microestructuras presentes en la aleación Ti6Al4V: a) equiaxial (*mill-annealed*), b) martensítica, c) laminar y d) bimodal o duplex (mezcla de equiaxial y laminar).



---

<sup>25</sup> Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Rodríguez, Daniel. 1999.



**Fuente:** Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Rodríguez, Daniel. 1999.

**3.1.2 Biocerámicas<sup>2</sup>.** Las biocerámicas son cerámicas utilizadas en la reparación y reconstrucción de partes del cuerpo dañadas o enfermas. La gran inercia química de las cerámicas, su alta resistencia a la compresión y su apariencia estética, hicieron que estos materiales empezarán a ser usados en odontología, sobre todo en coronas dentales. Posteriormente su uso se extendió como biomaterial del sistema locomotor, es decir, implantes óseos.

Dentro de las biocerámicas, se encuentran los fosfatos de calcio y de ellos los de interés biológico son los ortofosfatos, sales derivadas del ácido fosfórico, los cuales se encuentran recogidos en la Tabla 6, mostrándose una relación calcio/fosforo (Ca/P) decreciente que a su vez coincide con un orden creciente en la acidez del compuesto<sup>26</sup>.

---

<sup>26</sup> Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales. Sanzana E. 2004.

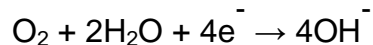
Tabla 6. Principales formulaciones de compuestos de fosfatos de calcio

NOMBRE	ABREVIATURA	FÓRMULA	Ca/P
Fosfato tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$	2.0
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Hidroxiapatita deficiente en calcio	CDHA	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$	1.5
Fosfato tricálcico ( $\alpha$ y $\beta$ )	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Fosfato octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Fosfato dicálcico (Monetita)	DCP	$\text{CaHPO}_4$	1.0
Fosfato dicálcico dihidratado (Brucita)	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0
Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5

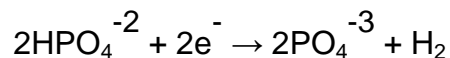
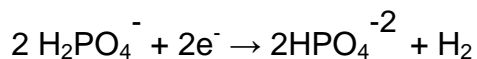
El fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes es la hidroxiapatita, por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos. La hidroxiapatita presenta buenas propiedades como biomaterial, tales como biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso, la cual se produce a través de una capa de hidroxicarbonatoapatita formada en la superficie cuando entra en contacto con los fluidos biológicos.

El proceso de electrodeposición de la hidroxiapatita a partir de soluciones supersaturadas de fosfatos de calcio<sup>27</sup>, consiste en un proceso de cuatro etapas:

- Reducción del  $\text{O}_2$ :

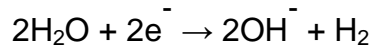


- Reducción del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y el  $\text{HPO}_4^{2-}$ :



<sup>27</sup> The process of electrochemical deposited hydroxiapatite coatings on biomedical titanium at room temperature" M.C. Kuo , 2002

- Reducción del H<sub>2</sub>O



- Migración de los iones Ca<sup>+2</sup> hacia la superficie del cátodo para reaccionar con los iones 2PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> y OH<sup>-</sup> y así formar la hidroxiapatita (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OH)<sub>2</sub>)

❖ **Clasificación de las biocerámicas**<sup>2</sup>. Las biocerámicas se pueden clasificar desde diferentes puntos de vista:

- a) Según el tipo de respuesta del tejido.
- b) Según la aplicación a la que se destinen
- c) Según las características del material.

**a) Según el tipo de respuesta del tejido.**

Se dividen en bioinertes, bioactivas y biodegradables o reabsorbibles:

- **Cerámicas bioinertes:** son biocerámicas estables que no reaccionan apreciablemente con el medio al ser implantadas, por ejemplo, la alúmina (α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la zirconia (ZrO<sub>2</sub>).
- **Cerámicas bioactivas:** se caracterizan porque se unen directamente al hueso sin formar tejido conectivo en medio. Ejemplo típico y único: hidroxiapatita (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> = HA), el cual es un compuesto similar al mineral del hueso.
- **Cerámicas biodegradables o reabsorbibles:** son cerámicas que al ser implantadas se disuelven con el tiempo y son reemplazadas por el tejido

natural. Una de las pocas biocerámicas que cumplen parcialmente estos requisitos es el fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = \text{TCP}$ ).

**b) Según la aplicación a la que se destinen.**

- **Estructurales:** son biocerámicas de elevada resistencia mecánica y generalmente bioinertes. Ejemplos típicos: alúmina y zirconia.
- **No estructurales:** son generalmente biocerámicas bioactivas o reabsorbibles, densas o porosas, con bajas resistencias mecánicas. Ejemplos típicos la hidroxiapatita y el fosfato tricálcico.

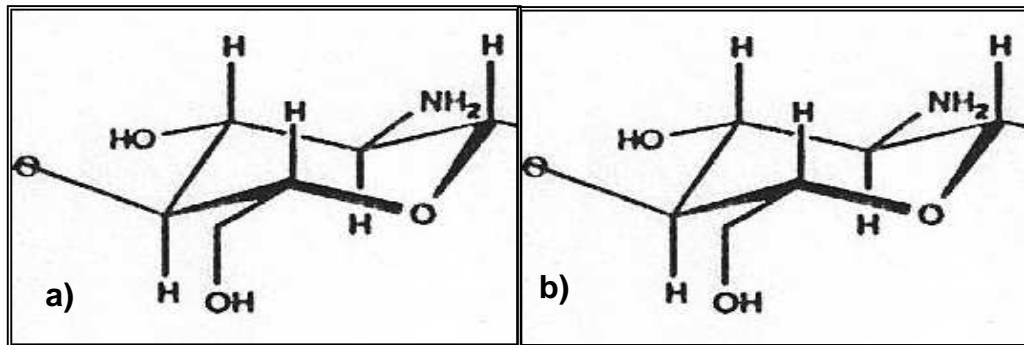
**c) Según las características del material.**

- **Biocerámicas densas e inertes:** son materiales con porosidad nula. Su unión al hueso es morfológica y se realiza de tres formas; por crecimiento de tejido en las irregularidades superficiales del implante, por unión a través de un cemento acrílico o por acoplamiento del implante en el defecto por medio de presión. Ejemplo típico es la alúmina tanto monocristalina como policristalina.
- **Biocerámicas porosas inertes:** la unión al hueso es mecánica y la fijación biológica, ya que se produce el crecimiento del hueso a través de los poros del implante. La alúmina porosa policristalina es también un ejemplo de este grupo de materiales.
- **Biocerámicas densas o porosas bioactivas:** la unión al tejido óseo es de tipo químico y la fijación bioactiva. Como ejemplo de este grupo se tiene la hidroxiapatita.

- **Biocerámicas densas reabsorbibles:** el implante es reemplazado lentamente por el hueso. A este grupo pertenecen el fosfato tricálcico (TCP) y otros fosfatos.

**3.1.3 Chitosán<sup>28</sup>.** El chitosán es un polisacárido de origen natural, cuyas formas comerciales son esencialmente producidas por la N-desacetilación del quitín. El quitín y el chitosán pueden ser representados por la estructura mostrada en la Figura 3. Ésta corresponde a la serie de copolímeros de uniones de glucosaminas y N-acetil-glucosaminas.

Figura 3. a) Estructura química del quitín. b) Estructura química del chitosán.



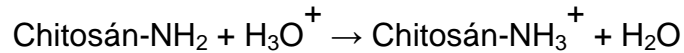
Fuente: Polymeric biomaterials. Dumitriu, Severian.

La diferencia principal entre el quitín y el chitosán es la capacidad de disolución en medios ácidos diluidos, ya que el chitosán se disuelve y el quitín no. Como criterio de distinción entre el quitín y el chitosán se utiliza el grado de desacetilación. Se utiliza un valor de 40% de grado de desacetilación como límite entre el quitín y el chitosán. El quitín presenta un valor de grado de desacetilación menor al 40% y el del chitosán está por encima de dicho valor.

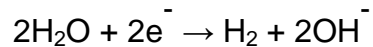
<sup>28</sup> Polymeric biomaterials. Dumitriu, Severian.

El proceso de electrodeposición del quitosán consiste en tres etapas<sup>6</sup>:

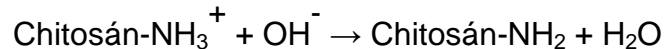
- Protonación en solución ácida: etapa en la cual, el grupo amino presente en la unidad básica de quitosán es cargado positivamente con los H<sup>+</sup> presentes en la solución ácida en la cual se encuentra disuelto



- Reacción catódica: reacción de reducción de las moléculas de H<sub>2</sub>O sobre la superficie del cátodo para producir evolución de hidrógeno y grupos OH<sup>-</sup>, los cuales aumentan el pH alrededor del cátodo.



- Por último, se da la neutralización del quitosán cargado positivamente y la formación de un depósito de quitosán insoluble sobre el sustrato catódico.



❖ **Origen del quitosán.** El quitosán es un producto extraído del quitín. Este último está presente en la mayoría de las familias de especies vivientes. Constituye la estructura de la cutícula de todos los artrópodos y el exoesqueleto de todos los cefalópodos. A menudo, también está presente en la pared celular y en la matriz extracelular de muchos hongos. Es encontrado en numerosos microorganismos, en algunas algas, etc. El quitosán está presente en menor proporción en la naturaleza y solo ha sido observado en algunos microorganismos, particularmente de naturaleza fungino.

❖ **Producción.** El quitín es producido esencialmente a partir de la cutícula de crustáceos, especialmente de cangrejos y caparazón de camarones. Otra fuente interesante es el exoesqueleto de los cefalópodos. Este método es relativamente simple y consiste de dos extracciones sucesivas. La primera es

una desmineralización relacionada con la presencia de una cantidad más o menos significativa de fosfatos de calcio en los caparazones. Esta etapa es realizada por medio de minerales ácidos. Debe ser realizado con cuidado, particularmente para aplicaciones médicas para las cuales la parte mineral debe ser eliminada. La segunda etapa es una desproteización, la cual consiste en llevar al material a medios alcalinos y con calentamientos moderados. En el caso de usos médicos, la desproteización también es muy importante. Los exoesqueletos de calamares, son particularmente interesantes por su muy baja mineralización con un contenido de carbonato de calcio generalmente inferior a 1% en peso. En este caso, la etapa de desmineralización puede ser evitada. Esta fuente es probablemente la más interesante para la preparación de los polímeros con los más altos pesos moleculares.

El chitosán es obtenido a partir de la N desacetilación del quitín. Todos los métodos de desacetilación consisten básicamente en el uso de soluciones altamente concentradas de hidróxido de sodio (30 – 50%) a temperaturas mayores de 90 °C por tiempos mayores a una hora. En condiciones normales, estos métodos alcanzan, en una sola etapa, grados de desacetilación entre 85 y 90%. Sí se repite una vez, la desacetilación puede estar entre 95 y 96%. No obstante, cada paso contribuye a una importante disminución del peso molecular.

Teniendo en cuenta la estructura química esquematizada en la Figura 3, se observa que ésta está altamente funcionalizada con una gran variedad de funciones y átomos. Cuando los residuos de glucosamina están en forma de amina libre, estas estructuras están fuertemente involucradas en la formación de redes tridimensionales gracias a los puentes de hidrógeno y a las interacciones de van der Waals. La consecuencia es una total insolubilidad de esta serie de copolímeros en cualquier solvente o grado de

desacetilación. Sin embargo, la solubilización puede ser alcanzada gracias a una entrada de energía, la cual depende de parámetros como el grado de desacetilación, el peso molecular y varios parámetros ambientales.

## **3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

**3.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica<sup>29</sup>.** La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de Ohm:

---

<sup>29</sup> Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Mendoza J.

$$E = IR \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde E está en voltios (V), I en amperes (A) y R en ohmios ( $\Omega$ ).

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de  $\Omega$ . Es necesario notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ). De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA, la cual es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica.

$$Y = 1/Z = I/E \quad \text{(Ecuación 3)}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

❖ **Presentación de datos.** Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- a) Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\Phi$ ).
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y Bode. El módulo de la impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\Phi$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$\tan\Phi = Z''/Z' \quad \text{(Ecuación 5)}$$

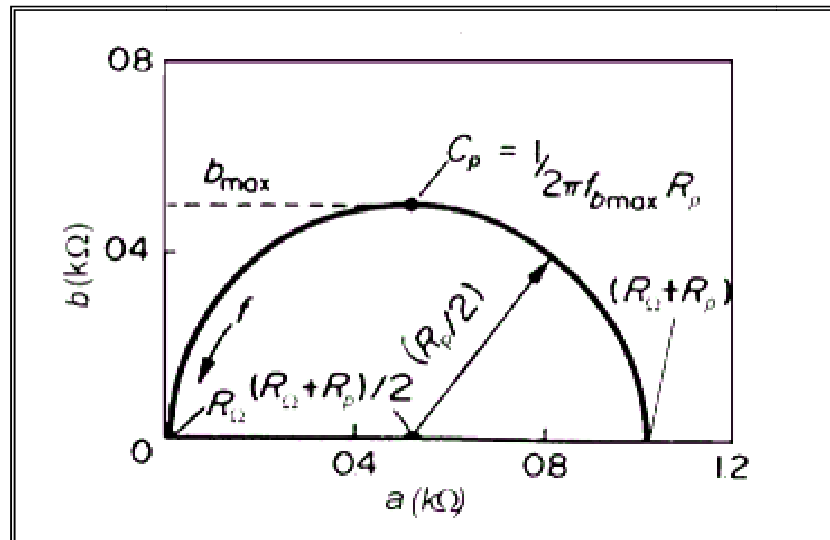
$$Z' = |Z|\cos\Phi \quad \text{(Ecuación 6)}$$

$$Z'' = |Z|\sin\Phi \quad \text{(Ecuación 7)}$$

❖ **Gráfico de Nyquist.** Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$ .

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias; por ejemplo, se puede obtener la resistencia a la polarización del material en estudio ( $R_p$ ), la capacitancia de la interfaz estudiada ( $C_{dl}$ ), la resistencia del electrolito ( $R_s$ ). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado. En la Figura 4 se muestra un gráfico de Nyquist característicos de un metal sin recubrimiento.

Figura 4. Diagrama de Nyquist de un metal sin recubrimiento.



Fuente: Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Rodríguez, Daniel. 1999.

❖ **Gráficos de Bode.** Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- b) Ángulo de fase ( $\Phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. Las Figuras 5, corresponden a un gráfico de Bode característicos de un metal sin recubrimiento.

En las Figuras 4 y 5, se observa como los valores de capacitancia y resistencia a la polarización son calculados, ver ecuaciones 8 y 9.

$$C = 1/(2\pi FR) \quad (\text{Ecuación 8})$$

$$R_p = R_{\text{total}} - R_s \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde

C: capacitancia del proceso.

F: valor de frecuencia en el punto máximo del domo, Figura 4.

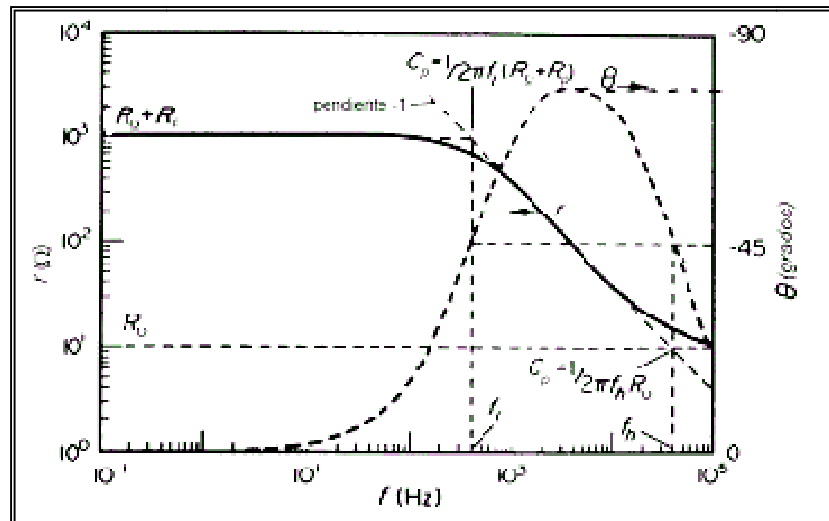
R: resistencia del proceso.

R<sub>p</sub>: Resistencia a la polarización del material.

R<sub>total</sub>: resistencia total del sistema, leída en la parte alta de la curva impedancia (Ω) vs frecuencia (Hz), Figura 5.

R<sub>s</sub>: resistencia de la solución, leída en la parte baja de la curva impedancia (Ω) vs frecuencia (Hz), Figura 5.

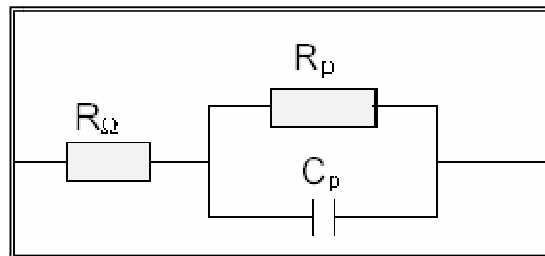
Figura 5. Gráfico de Bode característicos de un metal sin recubrimiento.



Fuente: Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Rodríguez, Daniel. 1999.

❖ **Circuitos eléctricos equivalentes.** Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. En la Figura 6, se aprecia un circuito eléctrico equivalente que modela el proceso de corrosión observado en las Figuras 4 y 5. Este circuito, conocido como circuito de Randles, consta de una resistencia de la solución en serie con un circuito RC, consistente de la resistencia a la polarización del material y la capacitancia de la doble capa eléctrica.

Figura 6. Circuito eléctrico equivalente de un material sin recubrimiento.

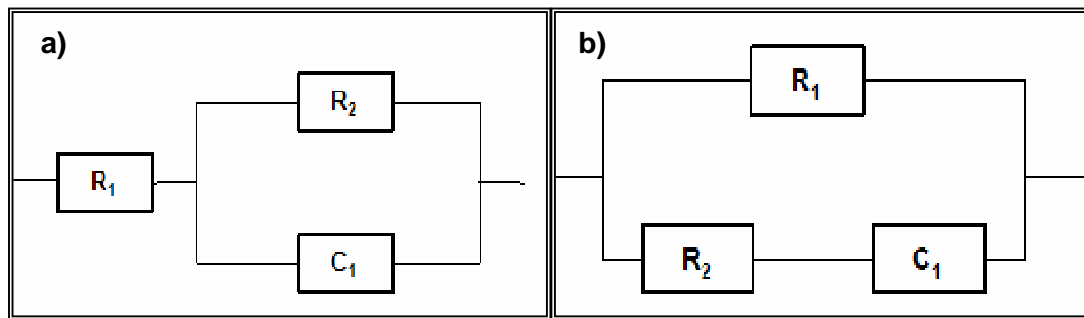


Fuente: Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Mendoza J.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales. Como ejemplo de esto, los circuitos

equivalentes de la Figura 7 generan el mismo espectro de impedancias. No obstante, los componentes eléctricos del circuito de la Figura 7 a) pueden ser asociados a las diferentes partes de un sistema electroquímico. En contraste, para el circuito de la Figura 7 b) es muy difícil dar una explicación física a cada uno de sus componentes.

Figura 7. Circuitos equivalentes que generan igual espectro de impedancia.



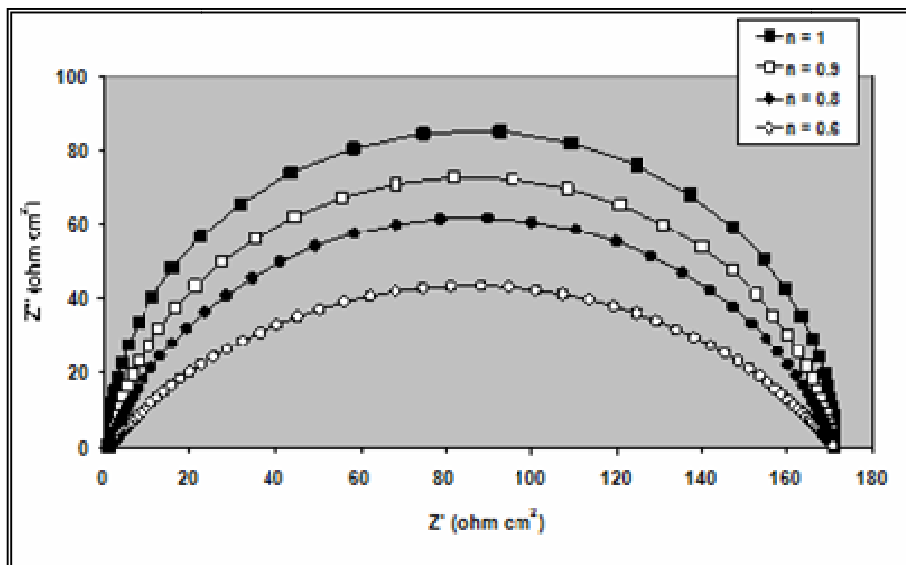
Fuente: Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Mendoza J.

En sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociados a fenómenos tales como: diseño de celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos. A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés). Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia de un CPE ( $Z_{CPE}$ ) está dada por la ecuación

$$Z_{CPE} = Z_o(j\omega)^n \quad (10)$$

Cuando  $n = 0$ , entonces el CPE es una resistencia con  $R = Z_0$ . Si  $n = 1$  el CPE es un capacitor con  $C = Z_0^{-1}$ . La impedancia de Warburg (W), impedancia asociada con fenómenos de difusión y observada a altas frecuencias, es un caso especial y sucede cuando  $n = 0.5$ . No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si el valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de  $Z_0$ . La Figura 8 muestra los espectros de EIS y considera un CPE en lugar de un capacitor con diferentes valores de n.

Figura 8. Impedancias de un circuito en serie que considera un CPE con diferentes valores de n.



Fuente: Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Mendoza J.

Existen algunos tipos de espectros de impedancia que, en representaciones de Nyquist, pueden presentar semicírculos en el cuarto cuadrante o bien pequeños círculos anexos a uno principal, mismos que incluso pueden

envolver al principal y continuar hasta el segundo cuadrante. Estos comportamientos han sido asociados a fenómenos de adsorción - desorción de especies en la superficie del electrodo, fenómenos que alteran el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal. Los circuitos equivalentes que han sido propuestos para modelar este tipo espectros de impedancia, pueden incluir elementos inductivos o bien combinaciones RC con valores negativos.

## **4. METODOLOGÍA**

En este capítulo se presenta las diferentes etapas de la metodología utilizada para el desarrollo de esta investigación.

### **4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

Se realizó una revisión bibliográfica por medio de la cual se obtuvo la información necesaria para dar inicio al desarrollo del trabajo. Posteriormente, se determinaron las variables que se consideraron más relevantes en esta investigación en proceso de electrodeposición: agitación, temperatura, pH, concentración de chitosán en solución, tiempo de electrodeposición y densidad de corriente. Finalmente, se elaboró un diseño experimental preliminar donde se dejaron fijas la agitación, la temperatura, el pH y se variaron la concentración de chitosán, el tiempo de electrodeposición y la densidad de corriente.

El rango de esta última variable fue escogido con base en resultados de ensayos iniciales y no con base en consultas bibliográficas. Para este diseño preliminar la variable respuesta seleccionada fue la resistencia a la polarización de los sustratos recubiertos. Igualmente, se seleccionaron las técnicas necesarias para la caracterización de los recubrimientos obtenidos.

Las técnicas seleccionadas, las variables del proceso de electrodeposición tenidas en cuenta y el diseño experimental preliminar pueden ser observadas en las Tablas 7, 8 y 9 respectivamente.

Tabla 7. Técnicas Seleccionadas

TÉCNICA	JUSTIFICACIÓN
Espectroscopía de impedancia electroquímica - EIS Curvas de Polarización	Características eléctricas del recubrimiento Resistencia a la polarización, Impedancias, Capacitancia de la doble capa, Admitancias e Inductancias
Difracción de Rayos X – DRX	Análisis de composición de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos
Microscopía Electrónica de Barrido – SEM Espectrometría de Energía Dispersa – EDS	Morfología del recubrimiento, análisis elemental de las fases presentes en los mismos.
Análisis de Infrarrojo por Transformada de Fourier – FTIR	Determinación de grupos funcionales sobre la superficie del recubrimiento (Caracterización de compuestos no cristalinos).
Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa.	Análisis elemental del recubrimiento compuesto (Ca/P).

Tabla 8. Variables y constantes del proceso de electrodeposición.

Variables Independientes	Rangos	Variables Dependientes	Constantes
Tiempo	3-5 horas	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistencia a la polarización.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Agitación</li> <li>Temperatura</li> <li>pH</li> </ul>
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	150-250 mA/ cm <sup>2</sup>		
Concentración de chitosán	0.10-0.20 g/L		

Tabla 9. Matriz de ensayos- Diseño experimental preliminar: 3<sup>3</sup>

ENSAYOS	VARIABLES INDEPENDIENTES			VARIABLE RESPUESTA
	Tiempo (Horas)	Concentración de chitosán g/L)	I (mA/cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la polarización
1	3	0,1	150	
2	4	0,1	150	
3	5	0,1	150	
4	3	0,15	150	
5	4	0,15	150	
6	5	0,15	150	
7	3	0,2	150	
8	4	0,2	150	

ENSAYOS	VARIABLES INDEPENDIENTES			VARIABLE RESPUESTA
	Tiempo (Horas)	Concentración de chitosán g/L)	I (mA/cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la polarización
9	5	0,2	150	
10	3	0,1	200	
11	4	0,1	200	
12	5	0,1	200	
13	3	0,15	200	
14	4	0,15	200	
15	5	0,15	200	
16	3	0,2	200	
17	4	0,2	200	
18	5	0,2	200	
19	3	0,1	250	
20	4	0,1	250	
27	5	0,1	250	
22	3	0,15	250	
23	4	0,15	250	
24	5	0,15	250	
25	3	0,2	250	
26	4	0,2	250	
27	5	0,2	250	

#### 4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS.

Se utilizaron probetas cilíndricas de Ti6Al4V de 12 mm de diámetro y 3 mm de espesor como sustratos para la aplicación de los recubrimientos. Estas fueron suministradas por la empresa QUIRÚRGICOS ESPECIALIZADOS S.A. También se utilizó polvo de chitosán con un porcentaje de desacetilación  $\geq 75\%$ , el cual fue adquirido por importación. Los demás reactivos necesarios para la elaboración de la solución a partir de las cuales se hicieron las electrodeposiciones y los fluidos fisiológicos simulados (SBF) en los que se evaluaron electroquímicamente los recubrimientos, fueron adquiridos en el mercado nacional.

### **4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADQUIRIDOS.**

Se realizó la caracterización del sustrato seleccionado por medio de un análisis químico elemental por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa. De igual manera, se caracterizó al chitosán por medio de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

### **4.4 PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS DE EXPERIMENTACIÓN, CONTROL Y EVALUACIÓN.**

Los equipos y celdas necesarios para la preparación de medios, deposición de los recubrimientos compuestos y evaluación electroquímica de los mismos fueron los siguientes:

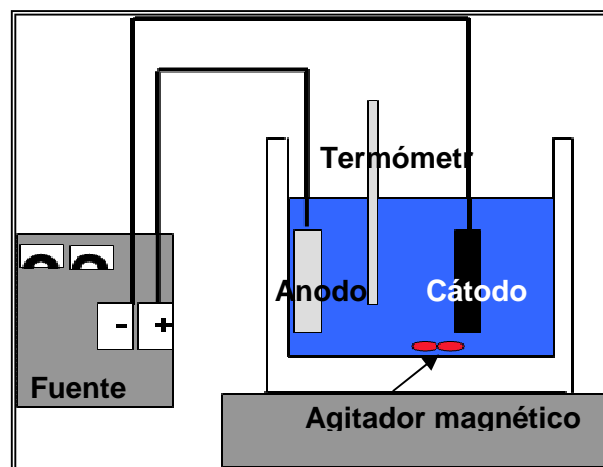
- Medidor de pH 744 Meter para la medición del pH inicial de las soluciones usadas para la electrodeposición de los sustratos.
- Fuente programable Protek 6100 modo galvanostático para mantener un flujo de corriente constante.
- Agitador de laboratorio Shott con superficie de calefacción vitrocerámica para mantener temperatura y agitación de solución constante.
- Celda de corrosión Gamry para la realización de los ensayos de evaluación electroquímica de los sustratos recubiertos.

### **4.5 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.**

Con base en el diseño experimental preliminar se determinó la viabilidad de deposición de los recubrimientos en las condiciones establecidas. El procedimiento seguido fue el siguiente:

1. Pulido de las probetas en lijas 80, 120, 240, 400 y 600.
2. Ataque químico de las probetas pulidas en una mezcla 1:1:1 de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O.
3. Limpieza ultrasónica en acetona de las probetas atacadas.
4. Preparación de soluciones de 1% en peso de chitosán disuelto en solución 1% en volumen de ácido acético, cantidades que posteriormente fueron adicionadas a soluciones supersaturadas de fosfatos de calcio para obtener las concentraciones finales deseadas de chitosán en solución, ver Tabla 10<sup>30</sup>. Realización de la deposición electrolítica catódica, galvanostática de los recubrimientos compuestos sobre el sustrato de Ti6Al4V a las densidades de corrientes y tiempos deseados. El pH estuvo en un rango entre 8.3 y 8.6, temperatura de 60°C y agitación de 600 rpm. Se utilizó un electrodo de grafito como ánodo y los sustratos de Ti6Al4V como cátodos. En la Figura 9 se puede observar un esquema general del montaje de celda utilizado. Luego de este proceso, las muestras fueron retiradas y enjuagadas con agua destilada y secadas con aire caliente por diez minutos.

Figura 9. Esquema general del montaje de celda utilizado para la electrodeposición de los recubrimientos.



<sup>30</sup> Bioactivity of calcium phosphate coating prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid. Ji Ho Park 2006.

Tabla 10. Composición de la solución utilizada para la electrodeposición de los recubrimientos

Orden	Reactivo	Cantidad
1	Agua destilada	1L
2	NaCl	8.844 (g/L)
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	0.388 (g/L)
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0.253 (g/L)
5	CaCl <sub>2</sub>	0.308 (g/L)
6	Chitosán	0.10-0.15-0.20 (g/L)

Posteriormente a estas muestras, se les evaluó la morfología de los agregados, compuestos presentes y respuesta a ensayos electroquímicos en presencia de un fluido fisiológico simulado. Para este fin, el fluido fisiológico seleccionado, fue el desarrollado por Kokubo<sup>31</sup> y sus colaboradores, ver Tabla 11. Este fluido consiste de un fluido acelular simulado inorgánico con concentraciones iónicas similares a las existentes en el fluido humano. Lo anterior, fue desarrollado con el fin de reproducir la formación de apatita sobre materiales bioactivos *in vitro*. Este fluido no sólo es utilizado para evaluar la bioactividad de materiales *in vitro*, sino también para producir capas de apatita sobre varios materiales en condiciones biomiméticas.

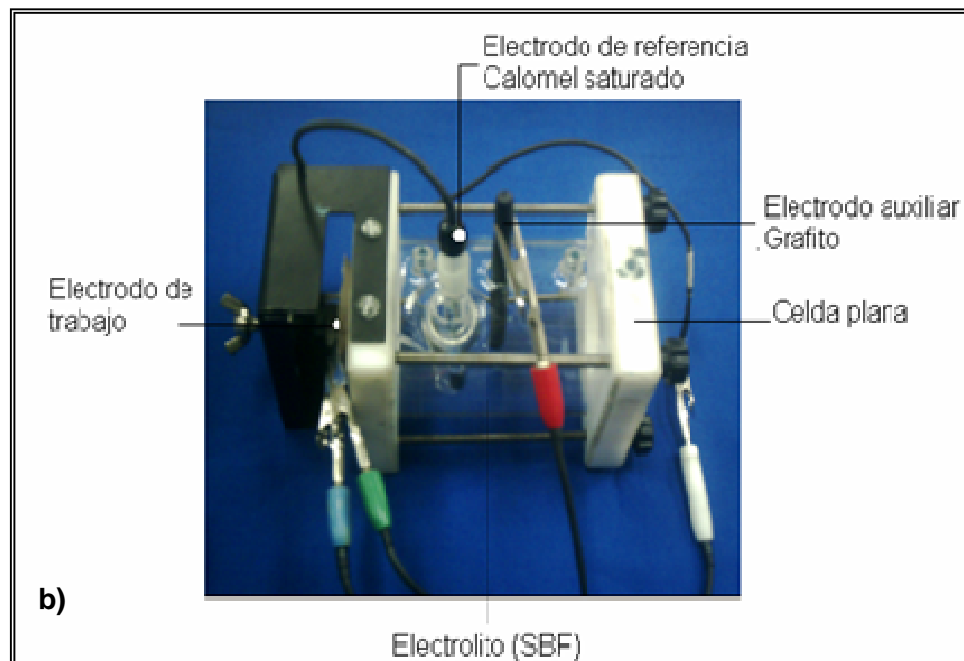
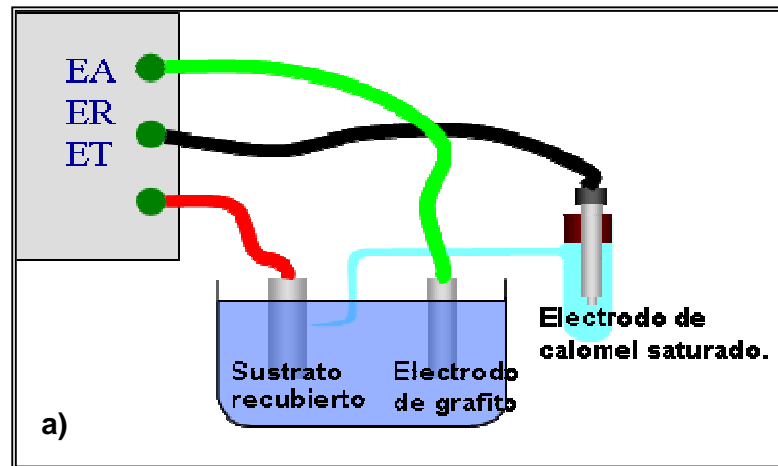
Tabla 11. Concentraciones iónicas del SBF utilizado y del plasma sanguíneo humano.

Ion	Concentración (mmol/dm <sup>3</sup> )	
	Fluido corporal simulado (SBF)	Plasma de sangre humana
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
Cl <sup>-</sup>	147.8	103.0
HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	4.2	27.0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5

<sup>31</sup> Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive. T Kokubo. 1990

Finalmente, se realizaron ensayos electroquímicos sobre el sustrato sin recubrir con el fin de obtener un referente de comparación. En la Figura 10 a), se observa un esquema general de la celda utilizada para las mediciones electroquímicas y en la 10 b) una imagen del montaje real empleado.

Figura 10. a) Esquema de la celda utilizada. b) Celda plana real utilizada.



En la Figura anterior, se aprecia que el sistema utilizado para las mediciones electroquímicas constó de un equipo galvanostático/potenciostático para la medición y almacenaje de datos electroquímicos. Igualmente, se contó con un electrodo de grafito (electrodo auxiliar) que midió los valores de corriente que fluyeron en el sistema, un electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia) para la medición del voltaje y un sustrato recubierto que actuó como electrodo de trabajo.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el diseño experimental preliminar, diseño experimental final y de los ensayos de biomineralización realizados.

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADQUIRIDOS

**5.1.1 Análisis de composición química del sustrato.** Se determinó la composición química del sustrato por espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa. En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos y los correspondientes valores de composición química para la aleación de Ti6Al4V ELI reportada en la norma ASTM F136.

Tabla 12. Composición química del Ti6Al4V

	C máx	Fe máx	N máx	H Máx	S Máx	O Máx	Al	V	Ti
<b>Composición (%)</b>	---	0.183	---	---	0.342	---	6.102	4.119	88.66
<b>ASTM F136</b>	0.08	0.25	0.05	0.012	---	0.13	5.5- 6.5	3.5-4.5	Balance

Los resultados obtenidos con la muestra ensayada mostraron que el material correspondió químicamente con la aleación Ti6Al4V ELI-ASTM F136.

**5.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) del chitosán.** El TGA determinó el grado de degradación térmica del chitosán y las respectivas etapas de dicha degradación. Este ensayo fue realizado en una balanza termogravimétrica, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto en un rango de temperatura de 0 a 600 °C, en una atmósfera de nitrógeno. El análisis de

DSC se realizó para verificar puntos de fusión a lo largo del calentamiento realizado. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 11 y 12 respectivamente.

Figura 11. Resultados del ensayo de DSC

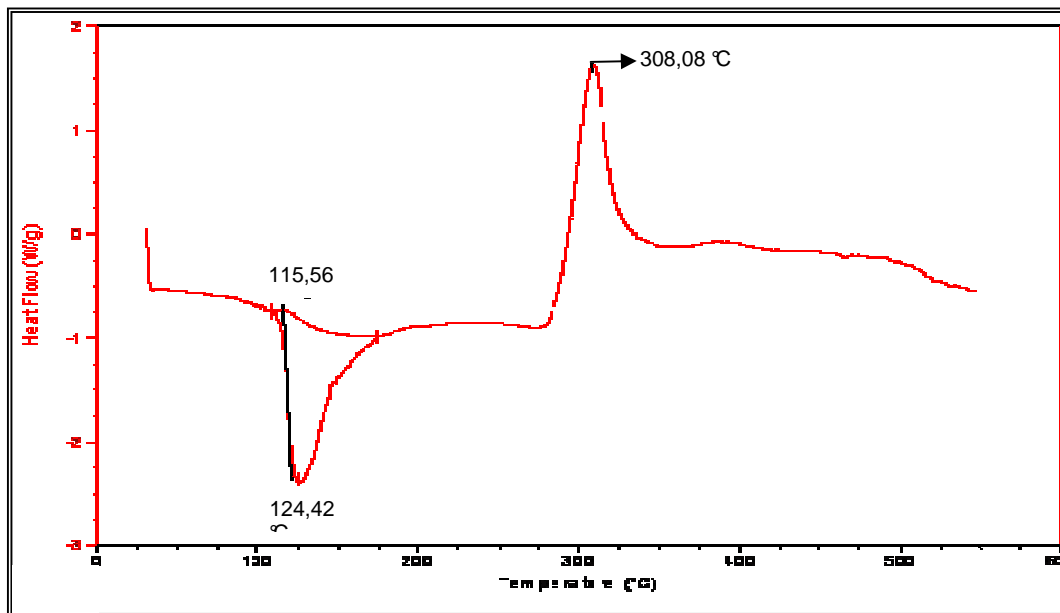
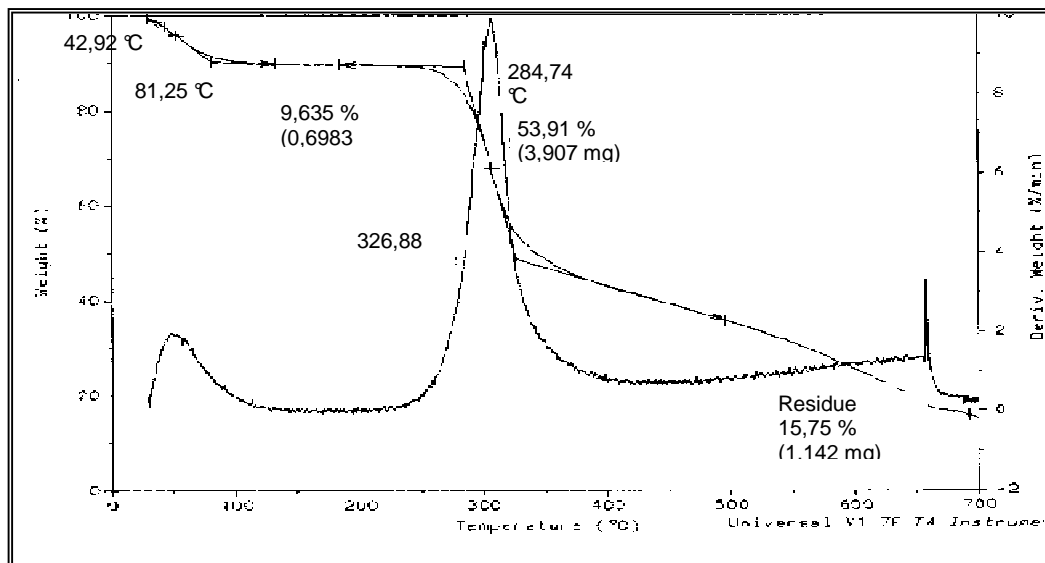


Figura 12. Resultados del ensayo de TGA



El termograma de DSC de la muestra de chitosán presentó un pico amplio endotérmico cercano a 120 °C en la primera parte de la curva, el cual es atribuido a la evaporación del agua residual de la muestra. Igualmente se observó un pico exotérmico alrededor de los 320 °C, el cual es atribuido a la descomposición del polímero.

Los resultados del TGA realizado a la muestra de chitosán puro mostraron una pérdida de peso en dos etapas: la primera etapa se encontró entre 42.92 y 81.25 °C y mostró una pérdida de peso cercana a 9.635%. Esto correspondió con el pico endotérmico, observado en la grafica DSC, asociado a la pérdida del H<sub>2</sub>O absorbido y de enlace o hidratación del polímero. La segunda etapa de pérdida de peso, coincidió con el pico exotérmico de la gráfica DSC iniciando a 284.74 °C y continuando hasta 326.88 °C durante la cual hubo una pérdida de peso de 53.91% relacionada con el proceso de la degradación del chitosán.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

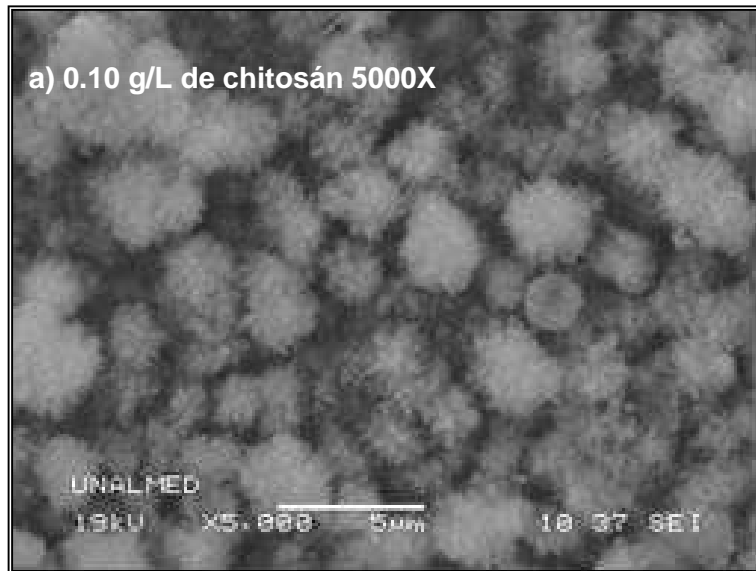
**5.2.1 Análisis morfológico de los recubrimientos.** La morfología de las fases presentes en los recubrimientos depositados electrolíticamente sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI, fueron analizadas por medio de microscopía electrónica de barrido-SEM a las diferentes condiciones mostradas en la Tabla 13. Las micrografías obtenidas se muestran en las Figuras 13 y 14.

Tabla 13. Condiciones seleccionadas para el SEM

CONDICIONES	VARIABLES INDEPENDIENTES		
	Tiempo (Horas)	Concentración de chitosán g/L	I (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>M2</b>	4	0,10	150
<b>M5</b>	4	0,15	150
<b>M8</b>	4	0,20	150
<b>M14</b>	4	0,15	200
<b>M23</b>	4	0,15	250

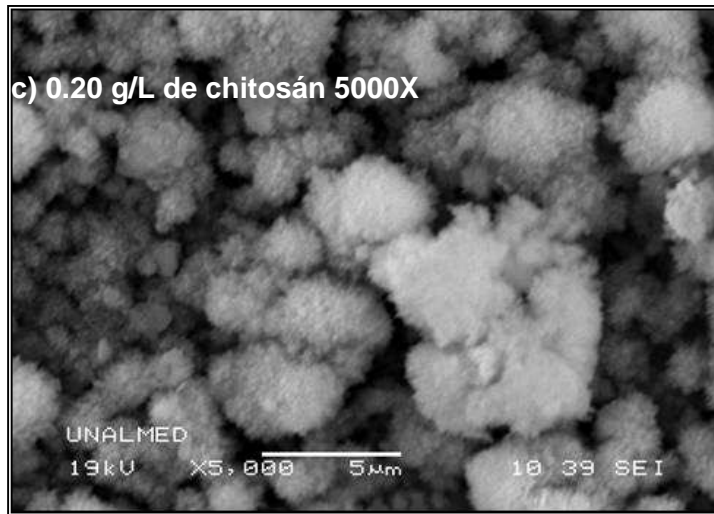
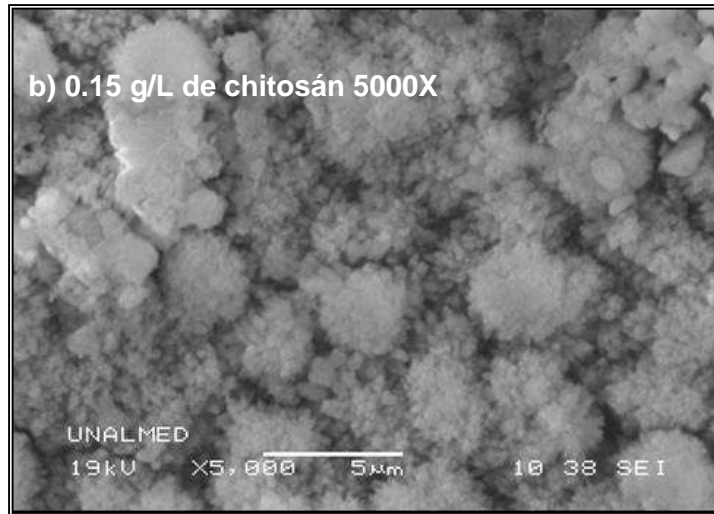
En las imágenes SEM de la figura 13, se muestra la variación de la morfología de los recubrimientos con respecto a la concentración de chitosán en solución (g/L). En estas imágenes se observa que estos recubrimientos constaron de agregados en formas de copos con dimensiones promedio entre 3 y 4.5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. En estas imágenes también se puede apreciar que la compactación de los granos incrementó de 0,1 a 0,15 g/L, para finalmente disminuir en 0,20 g/L de chitosán. Lo anterior indica que a concentraciones bajas, el chitosán ayudó a la deposición de los agregados, pero que a partir de ciertos valores, comenzó a limitar la formación de los mismos, cumpliendo con el modelo propuesto por Stokes-Einstein, cuya ecuación (ec.11) se usa para el cálculo de la velocidad de iones disueltos en solución<sup>32</sup>.

Figura 13. Imágenes SEM que muestran la variación de la morfología de los recubrimientos con respecto a la concentración de chitosán en solución (t: 4 horas, I: 150 mA/cm<sup>2</sup>).



---

<sup>32</sup> Movilidad de iones en solución. Henquin E.



$$V = (zeE)/(6\pi r\eta) \quad (11)$$

Donde

V: velocidad de los iones en solución.

e: carga del electrón.

E: campo eléctrico.

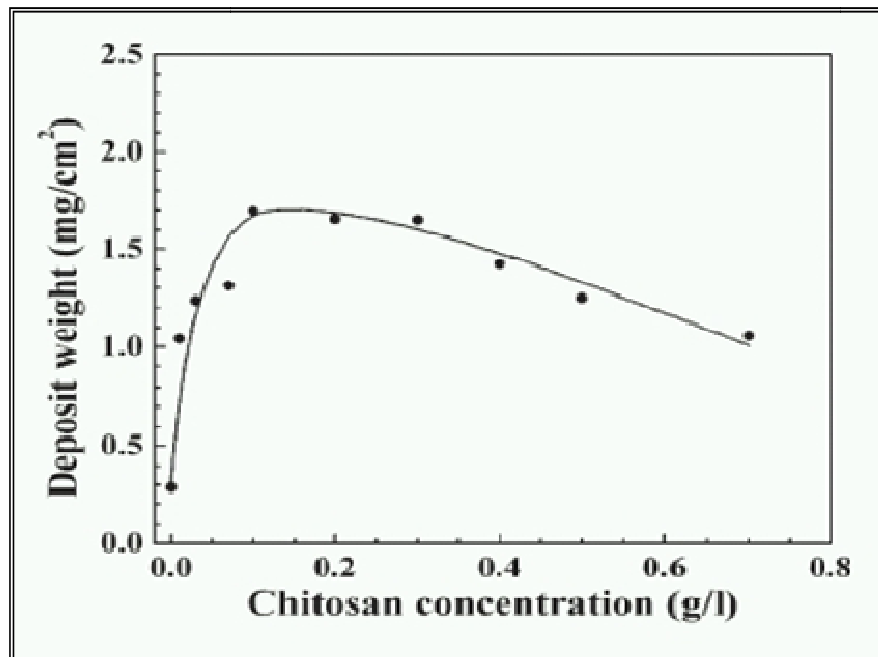
r: radio del ion.

$\eta$ : viscosidad de la solución.

La ecuación anterior muestra que la velocidad de los iones en solución es inversamente proporcional a la viscosidad de la misma. Teniendo en cuenta que un incremento en la concentración del chitosán en la solución produce un aumento en la viscosidad, se deduce que la velocidad de los iones disueltos disminuye, lo que evita la formación de nuevos agregados y reduce la compactación del depósito.

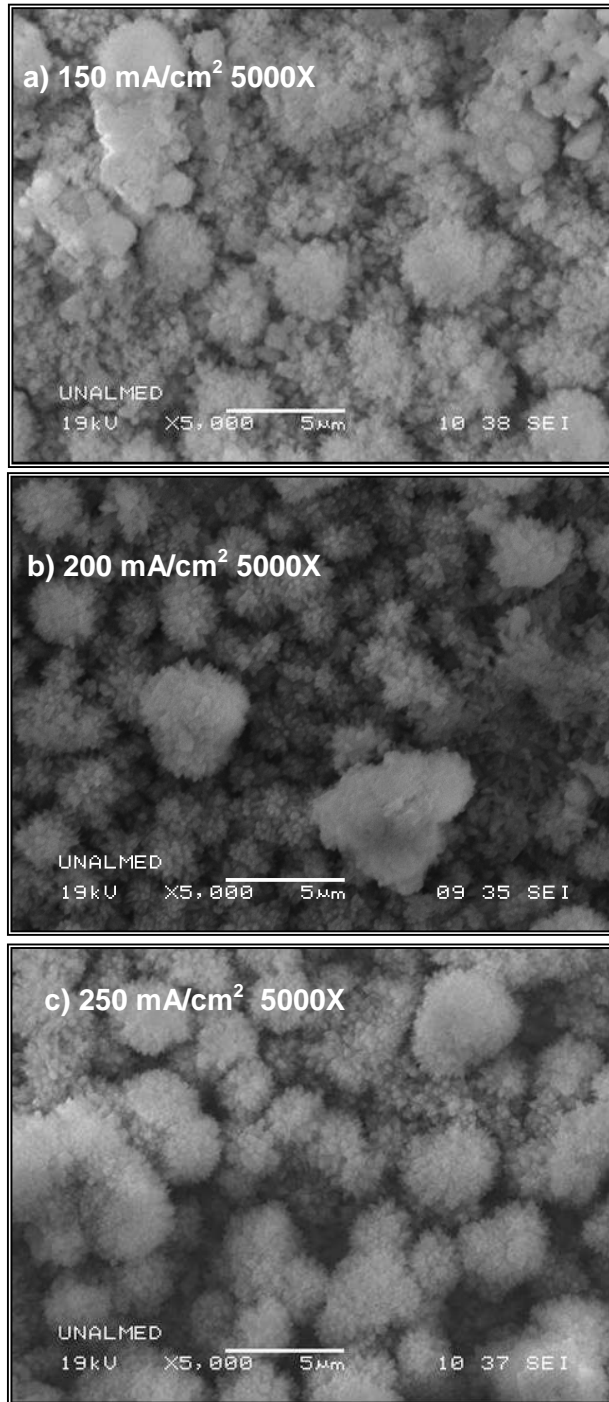
Un comportamiento similar encontraron Pang y colaboradores, quienes observaron en un proceso de deposición electroforética cómo al variar la cantidad de chitosán a un recubrimiento híbrido de hidroxiapatita y el biopolímero el peso del recubrimiento incrementaba en los valores bajos para posteriormente disminuir con el aumento de chitosán, ver Figura 14<sup>16</sup>.

Figura 14. Variación del peso del recubrimiento con respecto a al cantidad de chitosán en solución.



Fuente: Electrophoretic deposition of Composite hidroxiapatite-chitosan coatings Pang X, 2006.

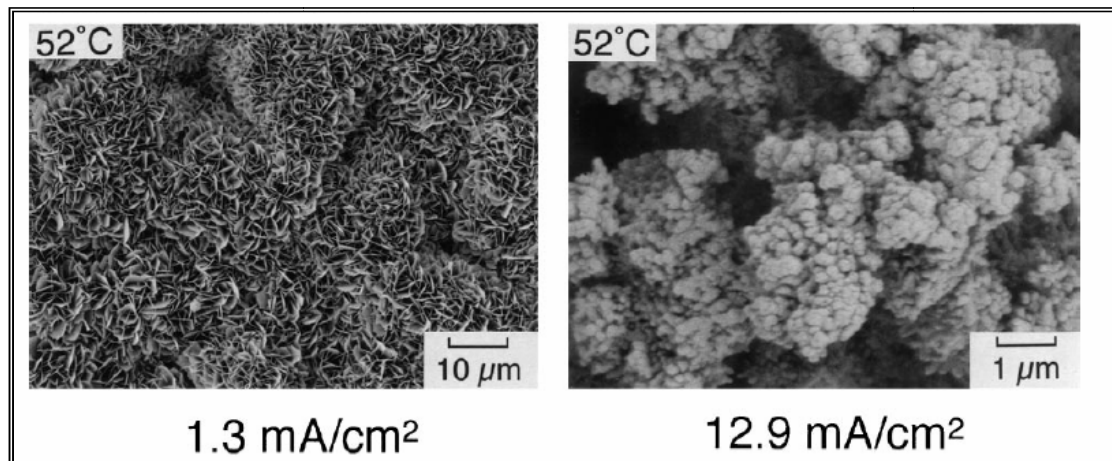
Figura 15. Variación de la morfología de los recubrimientos con respecto a la densidad de corriente (t: 4 horas, 0,15 g/L de chitosán).



En los SEM de la figura 14, se puede observar la variación de la morfología de los recubrimientos, respecto a la densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Estos recubrimientos, también constaron de agregados en formas de copos. Las dimensiones promedio de estos agregados estuvieron entre  $3.6$  y  $4.8 \mu\text{m}$ . De igual manera, se pudo apreciar, como el tamaño promedio de los agregados tendió a crecer con el incremento de la densidad de corriente. Esto se debió a que a mayores densidades de corriente se incrementó la cinética de las reacciones sobre el cátodo y se aceleraron los procesos de deposición de los recubrimientos<sup>15</sup>.

Estos resultados pueden ser comparados por los planteados por Seiji Ban<sup>33</sup> quien también observó que un incremento en la densidad de corriente aumentaba el tamaño de los agregados formados, ver Figura 16.

Figura 16. Resultados encontrados por Seiji Ban



Fuente: Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid. Seiji Ban 1998

<sup>33</sup> Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid. Seiji Ban 1998

**5.2.2 Análisis de la composición química de los recubrimientos:** La composición química de los recubrimientos depositados electrolíticamente sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI, se obtuvieron mediante ensayos de espectroscopía de energía dispersa-EDS a las diferentes condiciones mostradas en la Tabla 14. Los espectros de EDS obtenidos se muestran en la Figura 17.

Tabla 14. Condiciones seleccionadas para EDS

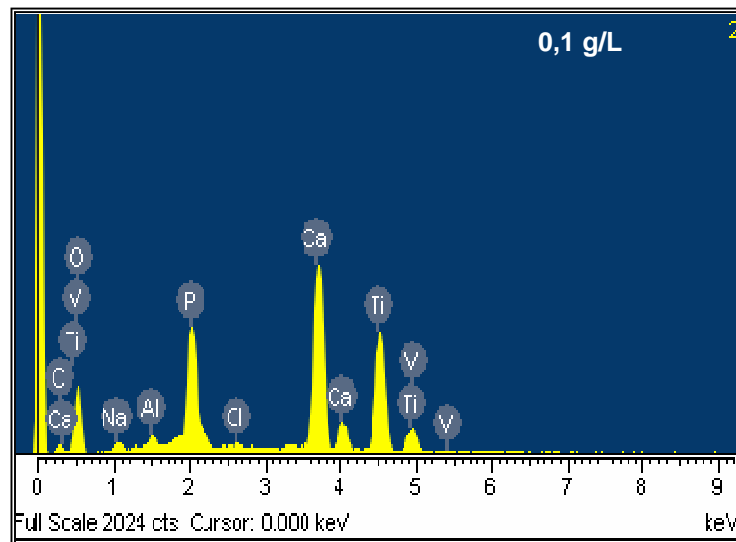
CONDICIONES	VARIABLES INDEPENDIENTES		
	Tiempo (Horas)	Concentración de chitosán g/L	I (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>2</b>	4	0,1	150
<b>5</b>	4	0,15	150
<b>8</b>	4	0,2	150

En los resultados obtenidos de composición química de los recubrimientos electrodepositados a diferentes condiciones se observa la presencia de elementos, tales como Ti, V y Al pertenecientes al sustrato metálico. También se encontraron elementos de Ca, P y O, los cuales pudieron estar formando algún fosfato de calcio precipitado en el proceso de electrodeposición. Además, se encontraron otros elementos, tales como Na y Cl presentes en la solución utilizada para la deposición de los recubrimientos, o el SBF utilizado para la evaluación electroquímica, los cuales podrían estar formando compuestos de halita (NaCl). También se observa la presencia de carbono. Este puede provenir de cuatro fuentes, principalmente: de los carbonatos presentes en la soluciones de electrodeposición, del SBF utilizado, de la molécula de chitosán o, finalmente, de partículas de grafito transportadas electroforéticamente como productos de la degradación del ánodo en el proceso de electrodeposición. Por último, las relaciones Ca/P obtenidas para las condiciones mostradas son 1.81, 2.02 y 1.82

respectivamente. Estos valores no corresponden con algún tipo de fosfato de calcio obtenible por medio de precipitación acuosa, lo cual induce a creer que existe un exceso de calcio y que este puede corresponder con la precipitación de algún hidróxido de calcio en el recubrimiento que esté incrementando la relación Ca/P.

**5.2.3 Análisis de DRX para la determinación de los compuestos presentes en los recubrimientos.** Con el fin de determinar los compuestos cristalinos presentes en los recubrimientos depositados electrolíticamente sobre el sustrato de Ti6Al4V, se realizó ensayos de DRX a las diferentes condiciones mostradas en la Tabla 15. Para la identificación de los compuestos, se realizó un análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras mediante comparación del perfil observado, con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del Internacional Center for Diffraction Data (ICDD). Los difractogramas a diferentes densidades de corriente se muestran en la Figura 18.

Figura 17. Espectros EDS de las muestras analizadas.



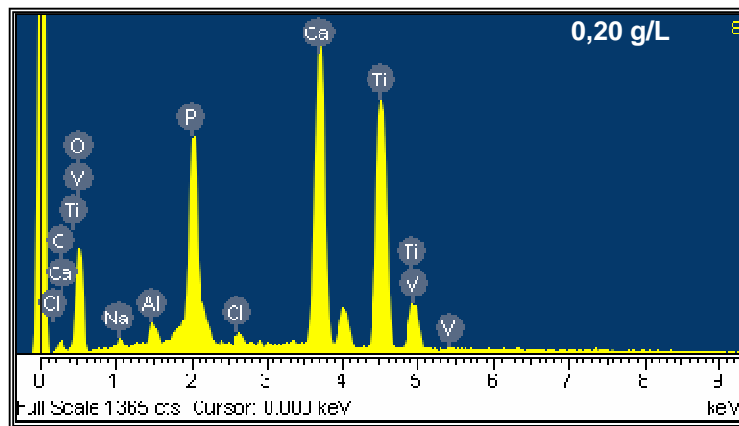
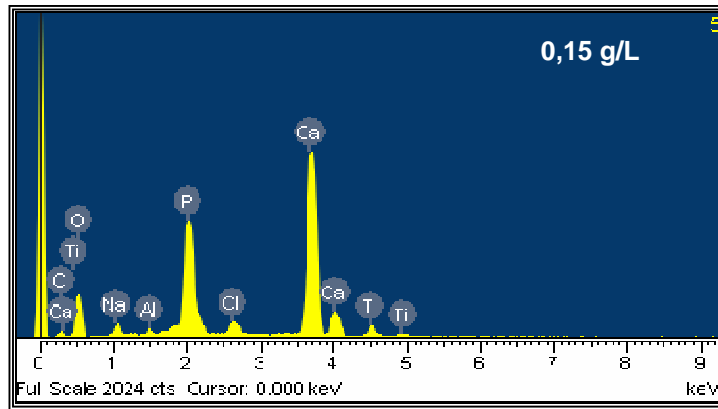
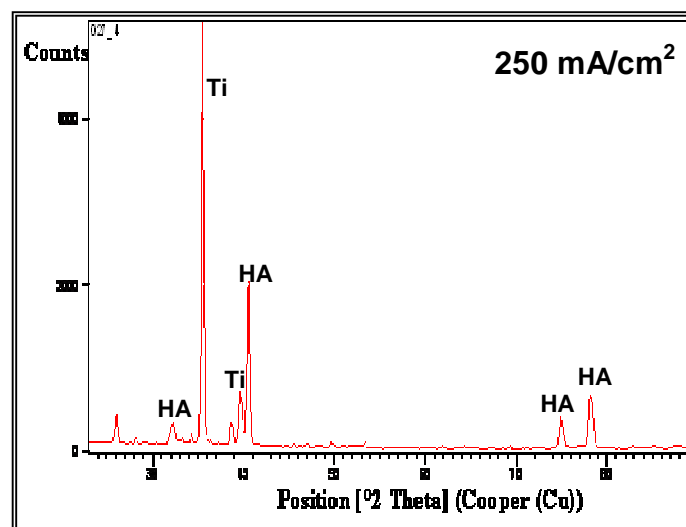
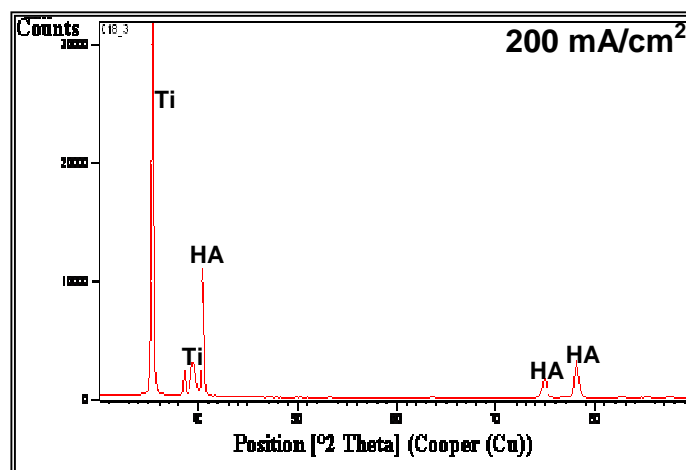
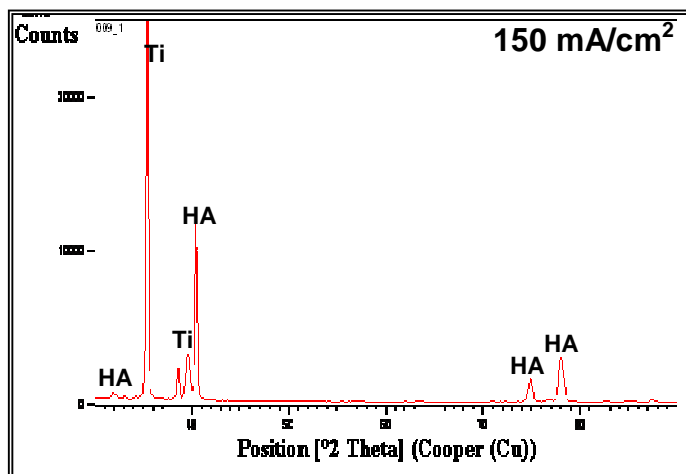


Tabla 15. Condiciones de las muestras ensayadas con DRX

ENSAYOS	VARIABLES INDEPENDIENTES			VARIABLES RESPUESTA
	Tiempo (Horas)	Concentración de chitosán g/L	I (mA/cm <sup>2</sup> )	Compuesto detectado
Condición 9	5	0,2	150	Hidroxiapatita
Condición 18	5	0,2	200	Hidroxiapatita
Condición 27	5	0.2	250	Hidroxiapatita

En los difractogramas obtenidos, se observan picos de hidroxiapatita (HA) en  $2\theta = 32, 41, 75$  y  $78^\circ$ . De igual manera se observa la presencia de titanio (Ti) perteneciente al sustrato en  $2\theta = 36$  y  $39^\circ$ .

Figura 18. Patrones de DRX de las muestras analizadas.



**5.2.4 Análisis electroquímico de los sustratos recubiertos en el diseño preliminar:** se realizó los análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de determinar la resistencia a la polarización de los sustratos recubiertos a las diferentes condiciones del diseño preliminar. La celda electroquímica utilizada para este fin contuvo un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar y los sustratos recubiertos como electrodo de trabajo. El rango de frecuencia utilizado iba desde  $10^5$  Hz hasta  $10^{-2}$  Hz. Los valores de  $R_p$  reportados en la Tabla 16, fueron obtenidos mediante esta técnica para las condiciones del diseño preliminar fueron calculados a partir de los diagramas de Bode reportados en el Anexo y utilizando la Ecuación 9.

Tabla 16. Resultados de  $R_p$  del diseño preliminar

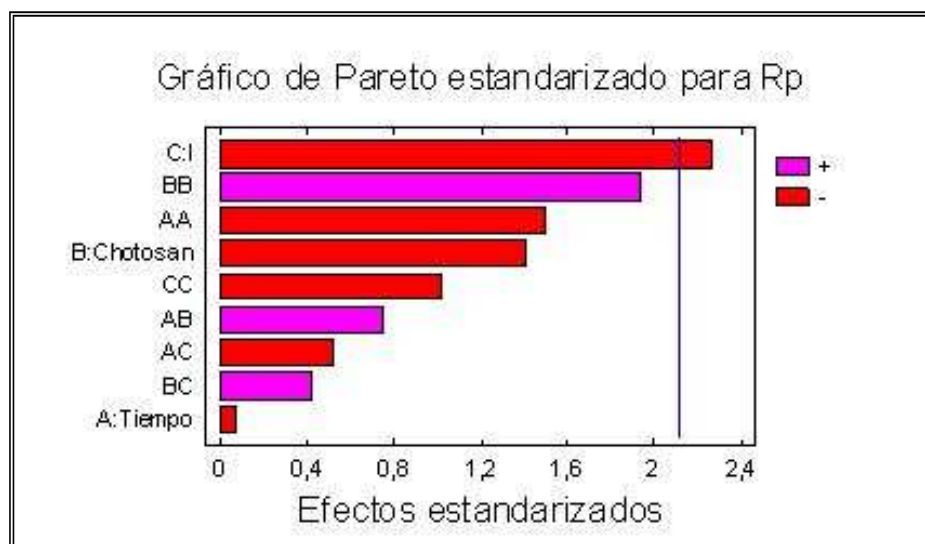
Muestras	VARIABLES INDEPENDIENTES			VARIABLE RESPUESTA
	Tiempo (Horas)	Concentración de chitosán g/L	I (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ohm)
1	3	0,1	150	9730
2	4	0,1	150	27767
3	5	0,1	150	17545
4	3	0,15	150	27449
5	4	0,15	150	9385
6	5	0,15	150	12034
7	3	0,2	150	4249
8	4	0,2	150	19461
9	5	0,2	150	16779
10	3	0,1	200	26679
11	4	0,1	200	23609
12	5	0,1	200	18797
13	3	0,15	200	5678
14	4	0,15	200	6288
15	5	0,15	200	8877
16	3	0,2	200	9904
17	4	0,2	200	22442
18	5	0,2	200	14822
19	3	0,1	250	7741

Muestras	VARIABLES INDEPENDIENTES	VARIABLE RESPUESTA	Muestras	VARIABLES INDEPENDIENTES
21	5	0,1	250	4210
22	3	0,15	250	6086
23	4	0,15	250	6288
24	5	0,15	250	5305
25	3	0,2	250	11038
26	4	0,2	250	9233
27	5	0,2	250	7917

### 5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.

El análisis estadístico de los datos se hizo utilizando un software estadístico. Por medio de este software se determinó la influencia de las variables del proceso de electrodeposición sobre la resistencia a la polarización de los recubrimientos. En la Figura 17 se muestra el gráfico de Pareto estandarizado para la variable Rp obtenido de acuerdo con los ensayos realizados, según el diseño experimental preliminar propuesto.

Figura 19. Diagrama de Pareto.



**5.3.1 Correlación experimental.** A continuación se presenta las correlaciones experimentales encontradas y ajustadas a los datos mostrados en la Tabla 15 y sus correspondientes  $R^2$ .

❖ **Diseño experimental preliminar de  $3^3$ .**

$$R_p = -15899,9 + 33091,8 \cdot \text{Tiempo} - 884544,0 \cdot \text{Chitosán} + 414,457 \cdot I - 4197,18 \cdot \text{Tiempo}^2 + 29874,3 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Chitosán} - 20,6078 \cdot \text{Tiempo} \cdot I + 2,17478E6 \cdot \text{Chitosán}^2 + 335,538 \cdot \text{Chitosán} \cdot I - 1,13883 \cdot I^2$$

$$R^2 = 47,19 \%$$

El valor estadístico  $R^2$  indica que el modelo así ajustado explica el 47,19% de la variabilidad en  $R_p$ . Este valor puede ser considerado bajo, pero debe entenderse que está ajustando el comportamiento de tres variables en tres niveles. Por lo anterior, y teniendo en cuenta que el tiempo es la variable de menor influencia en la  $R_p$ , según diagrama de Pareto, se plantea a continuación un diseño experimental de dos variables y tres niveles ( $2^3$ ), el cual ajustó los valores de  $R_p$  obtenidos a un tiempo de 4 horas, tiempo en el cual se obtienen en promedio, los mayores valores de  $R_p$ , mostrados en la tabla 15.

❖ **Diseño experimental de  $2^3$  (t: 4 horas).**

$$R_p = 110600,0 - 1,59249E6 \cdot [\text{Chitosán}] + 295,003 \cdot I + 5,28767E6 \cdot [\text{Chitosán}]^2 - 318,417 \cdot [\text{Chitosán}] \cdot I - 0,787851 \cdot I^2$$

$$R^2 = 91,27 \%$$

En este caso, el valor estadístico  $R^2$  indica que el modelo así ajustado explica el 91,27 % de la variabilidad en  $R_p$ .

## 5.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES

Los resultados obtenidos en el diseño experimental preliminar permiten concluir lo siguiente.

- ❖ Se corroboró que el sustrato metálico utilizado en esta investigación corresponde químicamente con el requerido en la norma ASTM F136.
- ❖ Los resultados de DRX mostraron la presencia de hidroxiapatita en los recubrimientos, lo cual demuestra que el rango de densidad de corrientes utilizado permita la deposición de fosfatos de calcio.
- ❖ Valores bajos de concentración de chitosán facilitan la deposición de agregados de fosfatos de calcio, valores altos la inhibe esta deposición.
- ❖ Se obtuvo correlaciones estadísticas entre las variables del proceso de electrodeposición: densidad de corriente, concentración de chitosán y tiempo de deposición con la resistencia a la polarización de los sustratos.

## 5.5 DISEÑO EXPERIMENTAL FINAL.

Debido a que uno de los objetivos específicos de esta investigación fue evaluar la influencia del chitosán en las propiedades electroquímicas de los recubrimientos electrodepositados, se planteó un diseño experimental final donde se pudiera apreciar más ampliamente esta influencia. Para lo anterior, se dejaron fijas las variables de tiempo y densidad de corriente en los valores donde generalmente se obtuvieron las  $R_p$  más altas en el diseño experimental preliminar. El diseño experimental final planteado se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Diseño experimental final

Condiciones	VARIABLES INDEPENDIENTES			VARIABLE RESPUESTA
	Tiempo (Horas)	I (mA/cm <sup>2</sup> )	Concentración de Chitosán g/L	Compuestos Presentes, Rp,
1	4	200	0.05	
2			0.10	
3			0.15	
4			0.20	
5			0.25	

**5.5.1 Análisis de DRX de los recubrimientos en las condiciones del diseño final.** Con el fin de determinar los compuestos cristalinos presentes en las condiciones finales y el efecto de la concentración de chitosán sobre la cristalinidad de los recubrimientos, se realizó ensayos de DRX a tres concentraciones de chitosán diferentes: 0.05, 0.15 y 0.25 g/L. Los difractogramas de los tres recubrimientos se muestran en las Figura 20 y 21, mientras que las fases cristalinas detectadas son indicadas en la Tabla 18.

Tabla 18. Condiciones de las muestras ensayadas con DRX

g/L de chitosán	Compuestos presentes	Nombre
0,05	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• <math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fosfato octacálcico pentahidratado (OCP)</li> <li>• Hidroxiapatita (HA)</li> </ul>
0,15	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• <math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fosfato octacálcico pentahidratado (OCP)</li> <li>• Hidroxiapatita (HA)</li> </ul>
0.25	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fosfato octacálcico pentahidratado (OCP)</li> <li>• Hidroxiapatita (HA)</li> </ul>

Los difractogramas de DRX observados en la Figura 18, muestran la presencia de hidroxiapatita y fosfato octacálcico en las tres condiciones evaluadas.

Figura 20. Resultados deDRX de las muestras analizadas en el diseño experimental final.

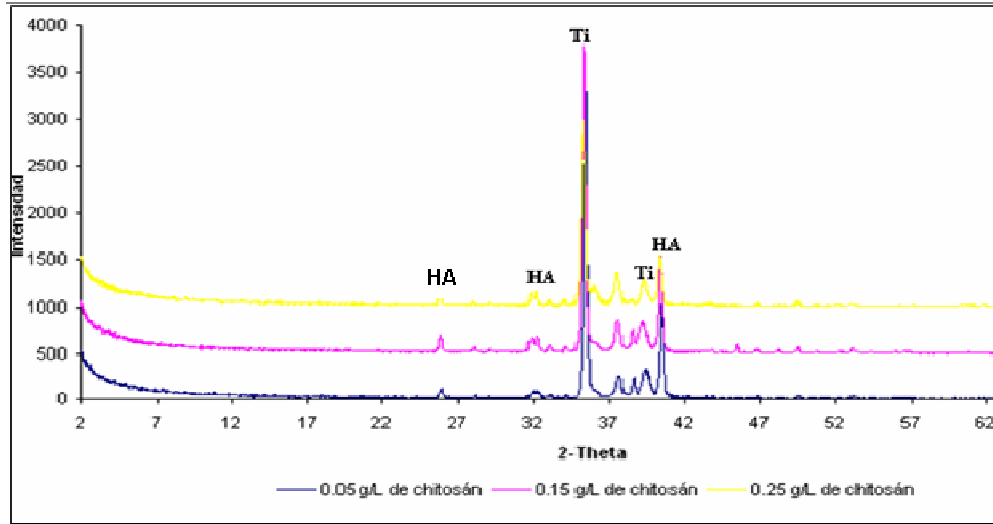
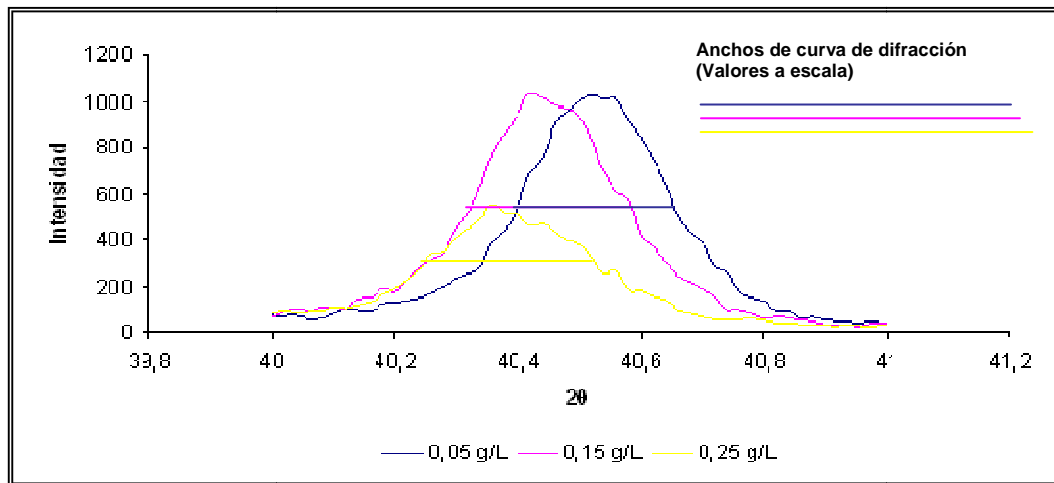


Figura 21. Superposición de picos máximos de HA detectados



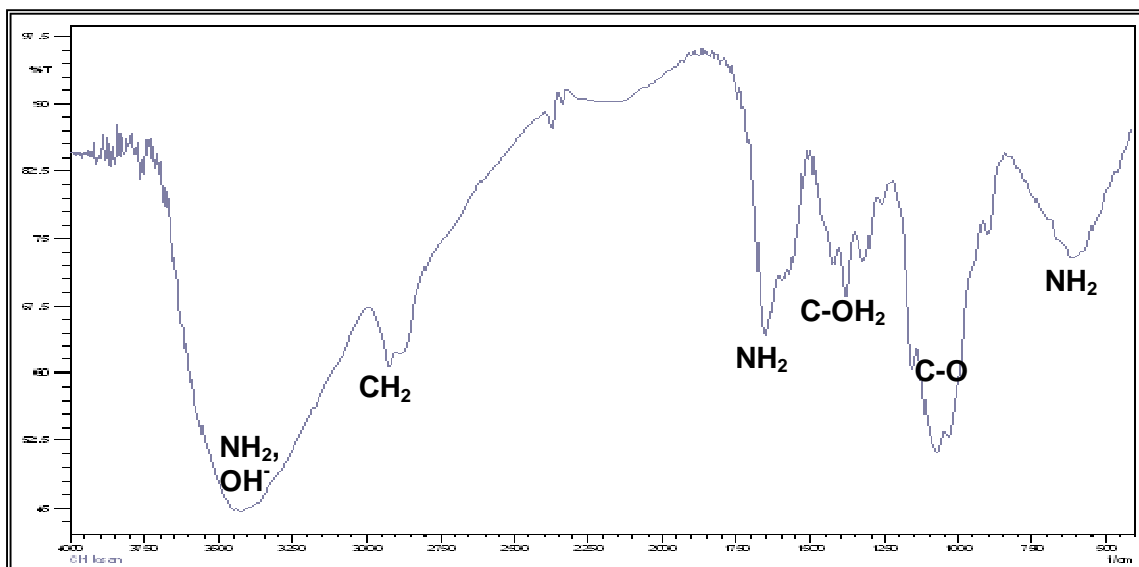
Para la evaluación cualitativa del índice de cristalinidad de los recubrimientos, se utilizó el criterio del ancho del pico a la altura media (FWHM) de la curva de difracción<sup>34</sup>, con el fin de corroborar la veracidad o falsedad de la hipótesis planteada. Este criterio se basa en el ancho del

<sup>34</sup> Elements of X – ray diffraction. Cullity B. 1967.

pico, a la altura media de la intensidad de la curva de difracción, el cual se incrementa cuando el tamaño de los cristales decrece, es decir, el ancho de la curva se incrementa cuando se disminuye la cristalinidad del depósito. Con base en lo anterior y utilizando la reflexión de máxima intensidad de la hidroxiapatita detectada en los difractogramas, observada a  $40,2^\circ < 2\theta < 40,8^\circ$ , de la figura 21, se puede decir de forma comparativa, que existe una disminución en la cristalinidad del recubrimiento cuando se incrementa la cantidad de chitosán en la solución.

**5.5.2 Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de los sustratos recubiertos de acuerdo al diseño final:** se realizó un análisis por FTIR a una muestra de chitosán pura, e igualmente a muestras obtenidas con porcentajes de chitosán de 0.05, 0.15 y 0.25 g/L, para determinar por medio de sus espectros, las bandas correspondientes a las tensiones de los grupos funcionales presentes con el fin de corroborar la presencia del polímero en los recubrimientos depositados. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 22 y 23.

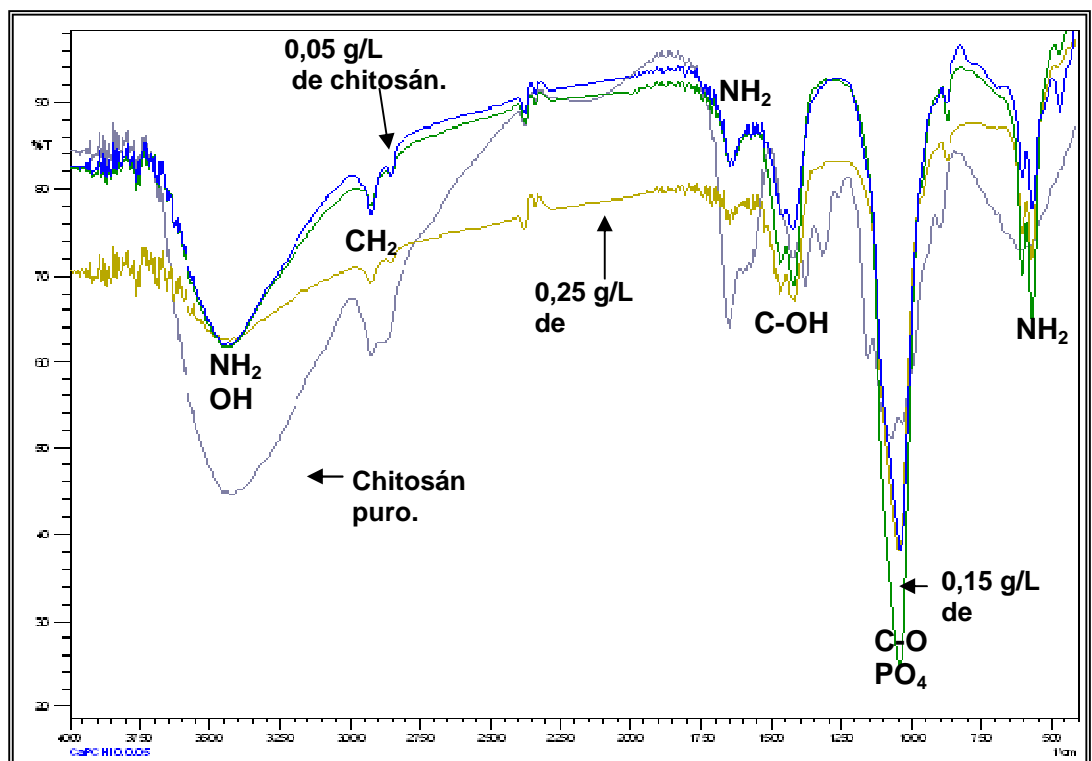
Figura 22. Espectro FTIR del chitosán puro.



En el espectro de infrarrojo del chitosán puro observado en la Figura 22 se pudo observar lo siguiente:

- Bandas de intensidad media correspondientes a vibraciones de estiramiento  $\text{NH}_2$  ubicadas en la región de  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  traslapadas con las bandas de vibración de alargamiento del OH entre  $3700$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  y la banda de absorción de intensidad media a fuerte relativas de vibraciones de deformación del grupo amino a una frecuencia entre  $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ .
- Bandas de alargamiento del  $\text{CH}_2$  en la región de  $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ .
- Bandas de flexión del  $\text{NH}_2$  en la región de  $1650$  a  $1580\text{ cm}^{-1}$ .
- Bandas de flexión del enlace C-OH en el rango de  $1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ .
- Bandas de absorción de intensidad media a débil para el enlace C-N de las aminas alifáticas primarias en la región de  $1250$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 23. Espectros FTIR de las muestras analizadas.



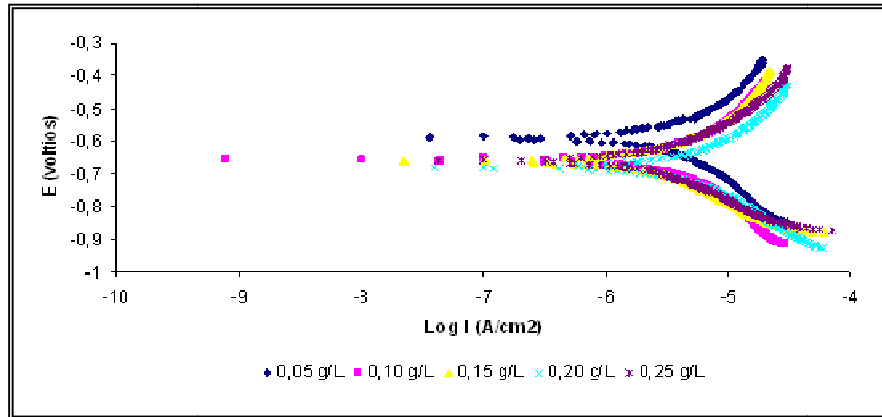
En la Figura 23, correspondiente a los espectros de infrarrojo de los sustratos recubiertos a diferentes concentraciones de quitosán, se puede observar la presencia de las bandas propias de los enlaces pertenecientes al  $\text{NH}_2$ , lo cual corrobora la presencia del polímero en los recubrimientos. Por otro lado, también se pudo apreciar un pico a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace  $\text{PO}_4$ , el cual proviene de los fosfatos de calcio presentes.

Con lo anterior se confirma la deposición de los recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio y quitosán a las condiciones seleccionadas en este diseño final, y muy probablemente en el diseño experimental preliminar. Estos resultados difieren de las suposiciones planteadas por Wang y col.<sup>15</sup>, quienes no recomiendan emplear valores de densidad de corriente superiores a  $5\text{ mA/cm}^2$  para la obtención de estos recubrimientos compuestos, debido al efecto inhibitor del quitosán que se observa cuando se aumenta la densidad de corriente, lo cual evita la formación del recubrimiento compuesto.

**5.5.3 Análisis electroquímico de los sustratos recubiertos en el diseño final.** En esta sección se presentan los resultados de los ensayos electroquímicos obtenidos con las muestras depositadas en el diseño experimental final.

❖ **Curvas potenciodinámicas de extrapolación Tafel.** Con el objetivo de evaluar el efecto de la cantidad de quitosán en solución sobre la corrosión de las muestras recubiertas, se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica al diseño final. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 24.

Figura 24. Curvas de polarización potenciodinámicas a diferentes concentraciones de chitosán.



En la Figura 24, se observa que los materiales obtenidos a las diferentes condiciones poseen potenciales de corrosión en un rango de -0,5 y -0,7 voltios versus el electrodo de calomel. Con base en esta Figura y la relación existente entre la energía libre de Gibbs y el potencial necesario para promover reacciones de óxido-reducción en una celda electroquímica (Ecuación 9), según la cual, un material es más estable entre más positivo es el potencial de corrosión, se deduce que la tendencia a la degradación de los materiales obtenidos, disminuye en el siguiente orden de concentración de chitosán: 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,25 - 0,20 g/L.

$$\Delta G = -nFE \quad (12)$$

❖ **Espectroscopía de impedancia electroquímica.** Con el fin de determinar algunos parámetros electroquímicos tanto de los procesos faradaicos como de los no faradaicos que ocurrieron en la interfase sustrato-recubrimiento-electrolito, se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a los sustratos recubiertos en las diferentes condiciones del diseño experimental final. Los valores obtenidos mediante esta técnica son reportados en la Tabla 19 y la variación de la  $R_p$  con

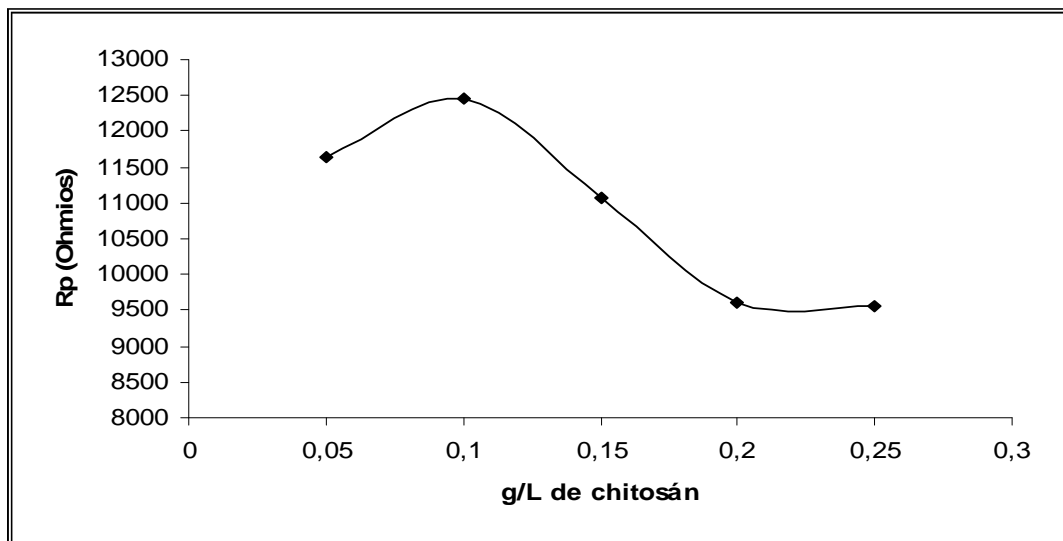
respecto a la concentración de chitosán, se muestra en la Figura 25. De igual manera, los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos para cada condición son mostrados en la Figura 26.

Tabla 19. Resultados de Rp del diseño experimental final.

g/L de chitosán	Rp ( $\Omega$ )
0.05	11636,55
0.10	12460,05
0.15	11059,353
0.20	9605,20
0.25	9549,51

En la Figura 25, se observa que la Rp de los materiales obtenidos incrementa inicialmente desde 0,05 hasta 0,1 g/L, para posteriormente disminuir con el aumento de la cantidad de chitosán en solución. Este incremento inicial se debería a la mayor compactación de los recubrimientos con valores bajos de concentración de chitosán, observado en la figura 13. Por otro lado, con base en los resultados de cristalinidad obtenidos en los DRX de la figura 21, se deduce que la degradación de estos materiales, es afectada por la reducción de la cristalinidad, causada por el incremento del chitosán en solución, lo cual valida la hipótesis planteada en el desarrollo de esta investigación.

Figura 25. Variación de la Rp, respecto a la concentración del chitosán.

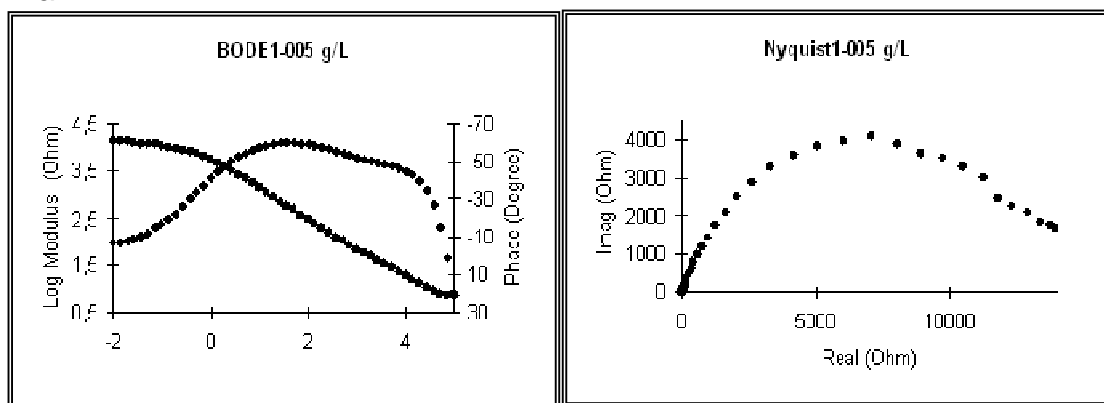


Por otro lado, para la realización del análisis de los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a partir de los ensayos de EIS, el espectro de impedancia fue dividido en tres regiones:

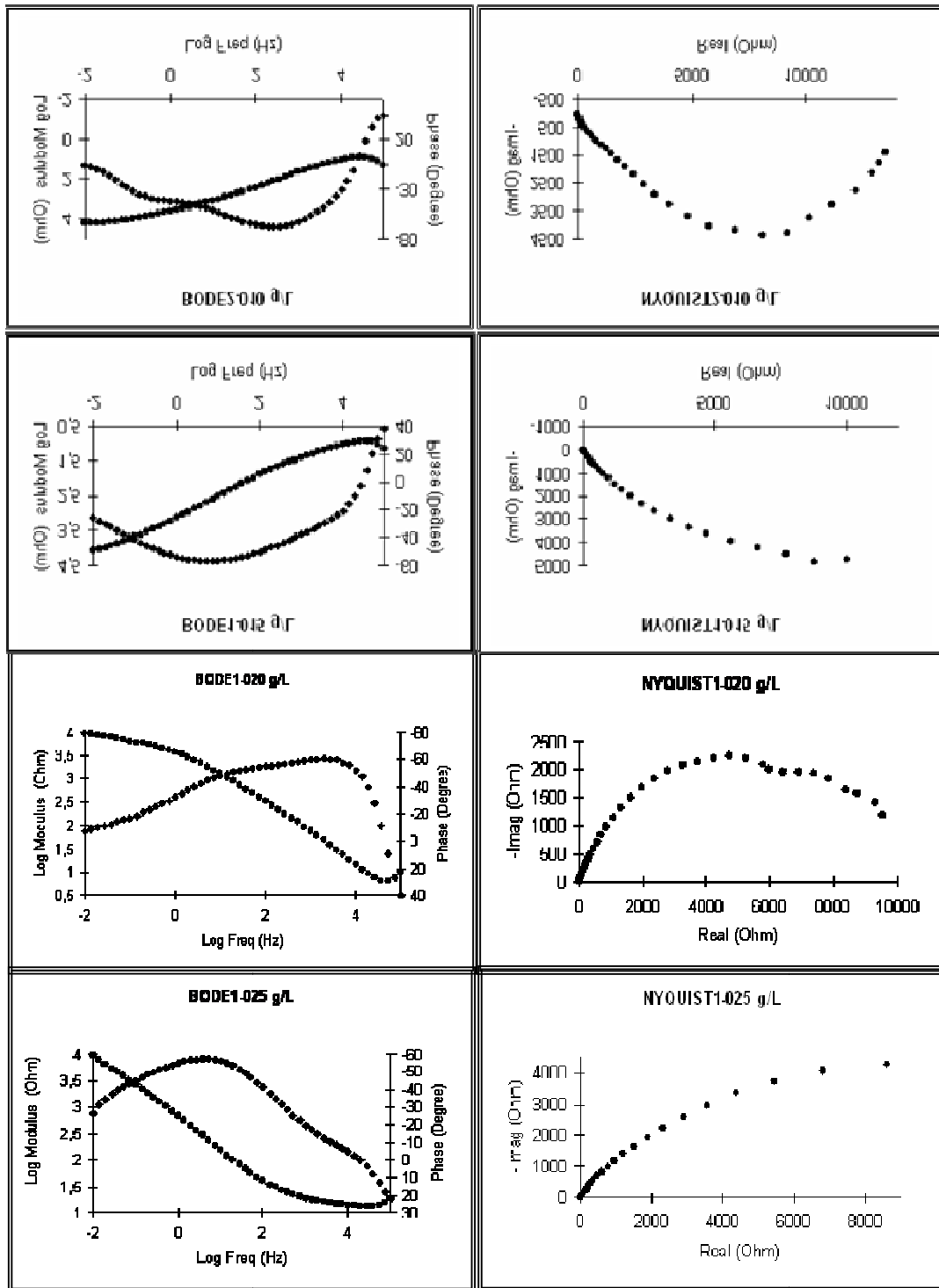
- Región de altas frecuencias:  $f > 1000$  Hz.
- Región de medias frecuencias:  $1 < f < 1000$  Hz.
- Región de bajas frecuencias:  $f < 1$  Hz.

Los valores de  $|Z|$  en el límite superior de la región de alta frecuencia, con un ángulo de fase cercano a cero, correspondió a los valores de resistencia óhmica del electrodo,  $R_{\Omega}$ , el cual incluyó los siguientes parámetros: resistencia del electrolito, geometría de la celda, impedancia de los conductores y del electrodo de referencia. En la región de baja frecuencia, se detectaron los procesos de transferencia de carga, transferencia de masa (migración y difusión) u otros procesos que tuvieron lugar en la interfase película-electrolito o en el interior de los poros de la película superficial. En la región de frecuencias intermedias, se observa el ángulo de fase máximo y la pendiente de la gráfica  $\text{Log } |Z|$  vs.  $\text{Log } f$  cercana a  $-1$ . Estos valores de impedancia correspondieron al comportamiento capacitivo del electrodo y describieron a las propiedades dieléctricas de la película superficial<sup>35</sup>.

Figura 26. Diagramas de Bode y Nyquist obtenidos en el diseño experimental final.



<sup>35</sup> An in Vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. M. Metikos-Hukovic



En los diagramas de Bode y Nyquist para 0.05 g/L de chitosán en solución, se aprecian dos constantes de tiempo. Una a altas frecuencias,  $\tau^{AF}$ , con un ángulo de fase máximo de  $\approx -49^\circ$  la cual reveló la presencia de una superficie

externa irregular, como las observadas en las Figuras 9 y 11 y otra a intermedias y bajas frecuencias,  $\tau^{\text{IF}}$ , con un ángulo de fase máximo de  $\approx -55^\circ$ , la cual indica la presencia de un estrato compacto y continuo electroquímicamente con el sustrato. Por otro lado,  $\tau^{\text{AF}}$  está relacionado con el carácter conductor del estrato compacto en la interfase metal-electrolito, mientras que  $\tau^{\text{IF}}$  describe los procesos al interior de las irregularidades de la superficie externa, en la interfase recubrimiento-sustrato, al igual que la difusión dentro de las irregularidades o poros a través del recubrimiento. El incremento en el valor del ángulo de fase en frecuencias intermedias indica un incremento en la resistencia del material debido a la compactación del mismo, ya que se reduce la transferencia de carga de la superficie al electrolito.

En los diagramas de Bode y Nyquist para 0.10 g/L de chitosán en solución, también se aprecian claramente la presencia de dos constantes de tiempo:  $\tau^{\text{AF}}$ , con un ángulo de fase máximo de  $\approx -67^\circ$  y  $\tau^{\text{IF}}$ , con un ángulo de fase máximo de  $\approx -38^\circ$ , igualmente asociadas a una superficie externa irregular y a un estrato compacto y continuo al interior del recubrimiento respectivamente. La reducción en el valor del ángulo de fase a frecuencias intermedias, indica un valor de resistencia mayor, debido a la precipitación al interior de las irregularidades de compuestos de fosfatos de calcio, halita u otros, como los reportados en los resultados de DRX, provenientes de la reacción de los diferentes iones en solución presentes en el SBF utilizado para la evaluación electroquímica (Tabla 10).

Las gráficas de Bode para 0.15 y 0.25 g/L de chitosán en solución poseen un comportamiento similar a la de 0.05 g/L, es decir, un incremento en el valor del máximo en el ángulo de fase asociado con un incremento en la resistencia por la compactación del recubrimiento. En estos casos, los

valores de los ángulos de fase máximos para  $\tau^{AF}$  y  $\tau^{IF}$  son  $\approx -39^\circ$  y  $-56^\circ$ , para 0.15 g/L y  $\approx -9^\circ$  y  $-57^\circ$ , para 0.25 g/L respectivamente.

Por otro lado, la gráfica de Bode para 0.20 g/L de chitosán tiene un comportamiento similar a la de 0.05 g/L, ya que igualmente se observa una reducción en el ángulo de fase máximo desde altas frecuencias  $\approx -61$  a intermedias y bajas frecuencias  $\approx -52$ , asociada con la reducción en la transferencia de carga en las superficies de las irregularidades.

Los materiales obtenidos a diferentes concentraciones de chitosán en solución pueden ser simulados por medio de un circuito eléctrico que describe el comportamiento de las interfases sustrato metálico–recubrimiento, recubrimiento–electrolito, como el presentado en la Figura 27. Los valores de los elementos componentes de este circuito están dados en la Tabla 20 y fueron calculados a partir de las gráficas de Bode mostradas en la Figura 26.

Figura 27. Circuito equivalente para las muestras de la Figura 26.

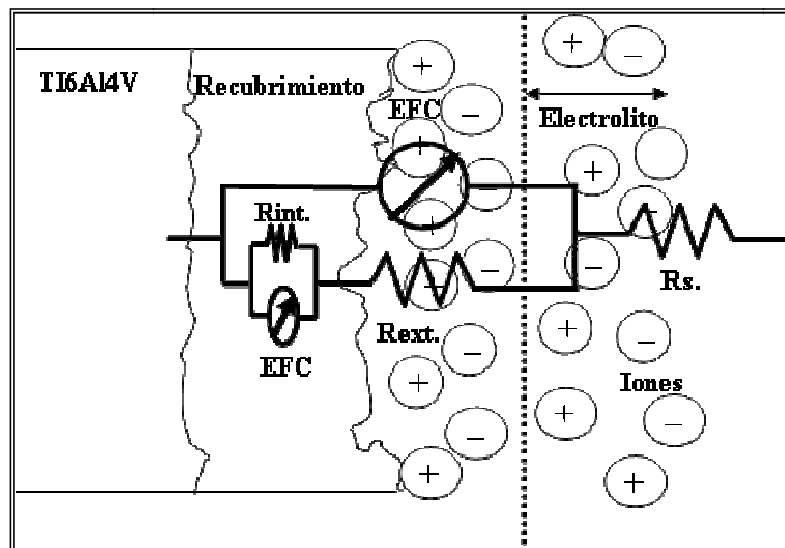


Tabla 20. Valores de los elementos del circuito equivalente propuesto (Diseño final).

PARÁMETROS	Muestras (g/L de chitosán)				
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Rsln. ( $\Omega$ )	8,06	16,48	12,99	10,29	18,19
Rext. ( $\Omega$ )	563,10	867,34	99,18	602,33	1529,03
Rint. ( $\Omega$ )	7443,43	11414,22	6728,20	4037,42	4393,18
Rp. ( $\Omega$ )	11636,55	12460,05	11059,35	9605,20	9549,51
Cext. ( $\mu$ F)	1,486	5,192	8,234	1,699	130,758
Cint. ( $\mu$ F)	14,236	82,665	54,511	7,949	390,514
n <sub>1</sub>	0,6778	0,7739	0,6185	0,7575	0,7491
n <sub>2</sub>	0,4576	0,2364	0,5413	0,3421	0,5481

El circuito equivalente observado en la Figura 27, consta de una resistencia de la solución ( $R_s$ ), un elemento de fase constante (EFC ó Cext.) y una resistencia externa asociados respectivamente con los procesos capacitivos y resistivos del estrato poroso externo. Por último, se observa un pequeño circuito RC (EFC ó Cint. y Rint.) en serie con la resistencia externa que representa el comportamiento eléctrico del estrato compacto del recubrimiento.

## 5.6 ESTUDIOS DE BIOMINERALIZACIÓN POR INMERSIÓN EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO.

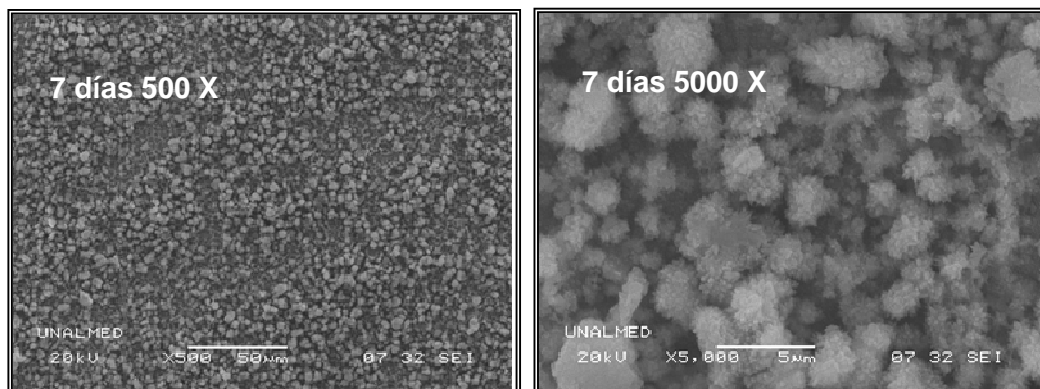
Para evaluar la incidencia de un proceso de biomineralización, o la capacidad de los recubrimientos obtenidos, de formar una capa de fosfato de calcio sobre su superficie o incrementar la cantidad de los ya presentes, sobre la morfología y algunas propiedades electroquímicas, se realizaron análisis por SEM, ensayos de polarización potenciodinámica y EIS a las muestras sumergidas en SBF a diferentes tiempos (0, 7, 14, 21 y 28 días de inmersión). Las condiciones para la electrodeposición de las muestras fueron: 4 horas, 200 mA/cm<sup>2</sup> y 0,20 g/L de chitosán en solución. La

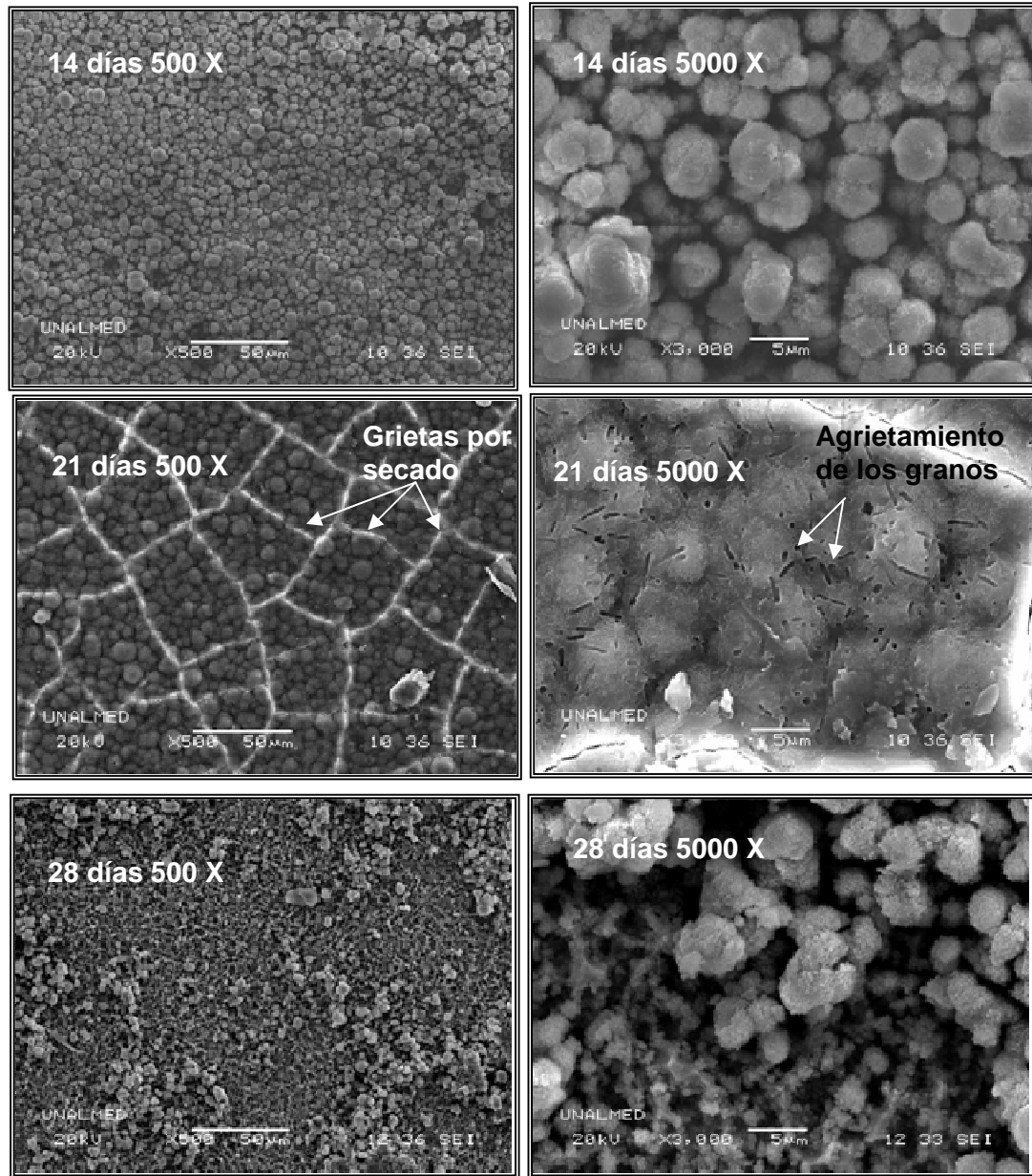
biomineralización se realizó a una temperatura de 37 °C utilizando el SBF descrito por Kokubo. Los resultados obtenidos en esta caracterización son mostrados a continuación.

**5.6.1 Análisis morfológico de los recubrimientos:** La variación de las características morfológicas de los recubrimientos depositados con el tiempo de inmersión en SBF, es mostrada en la Figura 28.

De 7 a 14 días de inmersión se aprecia un incremento en la compactación de los recubrimientos, lo cual redujo la heterogeneidad del recubrimiento. En 21 días de inmersión, se observa la presencia, a altos aumentos, de grietas en los granos producidos, quizás por la aparición de esfuerzos internos causados por la alta compactación de los granos. Esta alta compactación se corrobora con las grietas de secado observadas, las cuales fueron posiblemente producidas cuando el agua se abrió paso a través del recubrimiento en el secado de las muestras, posterior a la biomineralización. En 28 días de inmersión, se apreció una reducción de los agregados por la posible disolución o desprendimiento del recubrimiento.

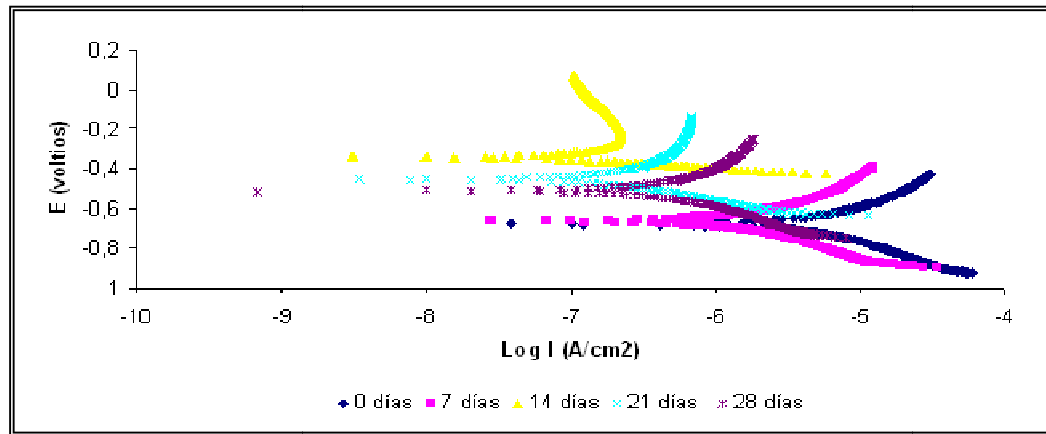
Figura 28. Variación de la morfología de los recubrimientos con el tiempo de inmersión.





**5.6.2 Curvas potenciodinámicas de extrapolación Tafel:** con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de biomineralización sobre la corrosión de las muestras recubiertas, se realizó la polarización potenciodinámica a las muestras biomineralizadas. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 29.

Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámicas a diferentes días de biomineralización.



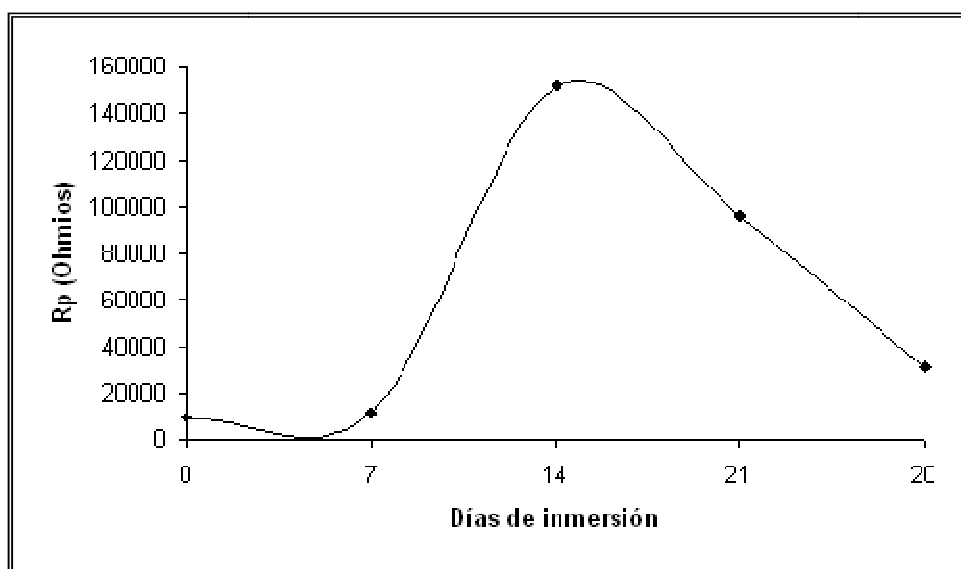
En la Figura 29, se observa que la estabilidad termodinámica de estos materiales se incrementa ligeramente de 0 a 7 días y sigue incrementando hasta un máximo de 14 días, luego decae continuamente a 21 y 28 días. Este comportamiento es debido a la compactación del recubrimiento entre 0 y 14 días de inmersión lo cual incrementa la resistencia a la degradación de los recubrimientos, para posteriormente, a causa de disminuciones locales en el pH superficial, disolverse el grupo amino y desfavorecer la adsorción de iones calcio y fosfatos, factor que puede incidir en la reducción de la resistencia de los materiales en el siguiente lapso de tiempo.

**5.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.** Con el fin de determinar el efecto del tiempo de biomineralización en algunos parámetros electroquímicos, se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a los sustratos recubiertos. Los valores de  $R_p$  obtenidos mediante esta técnica son reportados en la Tabla 21 y la variación de la  $R_p$  con respecto a la concentración de chitosán se muestra en la Figura 30. De igual manera, los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a cada condición son mostrados en la Figura 31.

Tabla 21. Resultados de Rp de las muestras biomineralizadas

Días sumergidas en SBF	Rp ( $\Omega$ )
0	9605,20
7	11503,80
14	151149,72
21	96198,14
28	31283,94

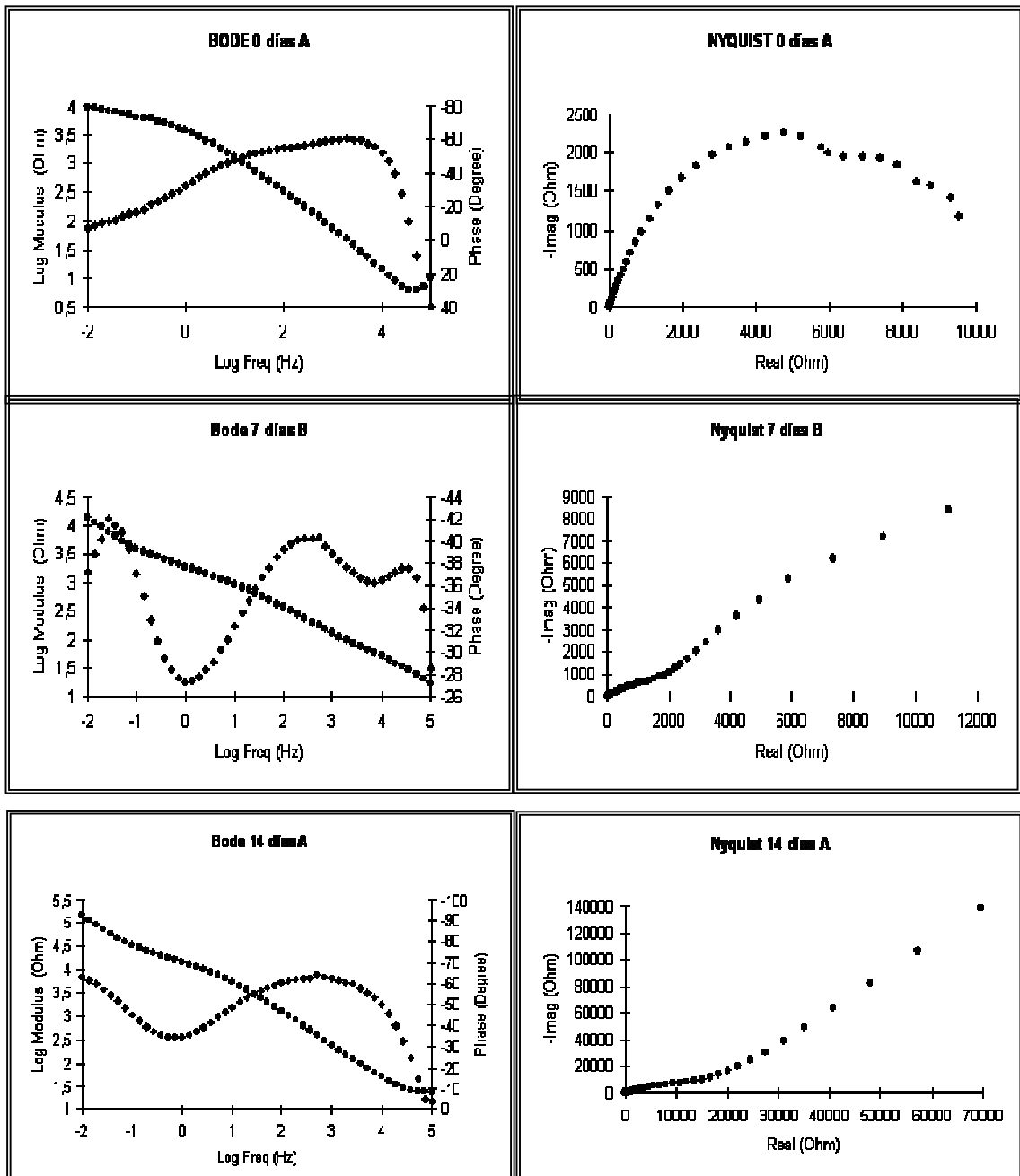
Figura 30. Variación de la Rp con el tiempo de inmersión en SBF.

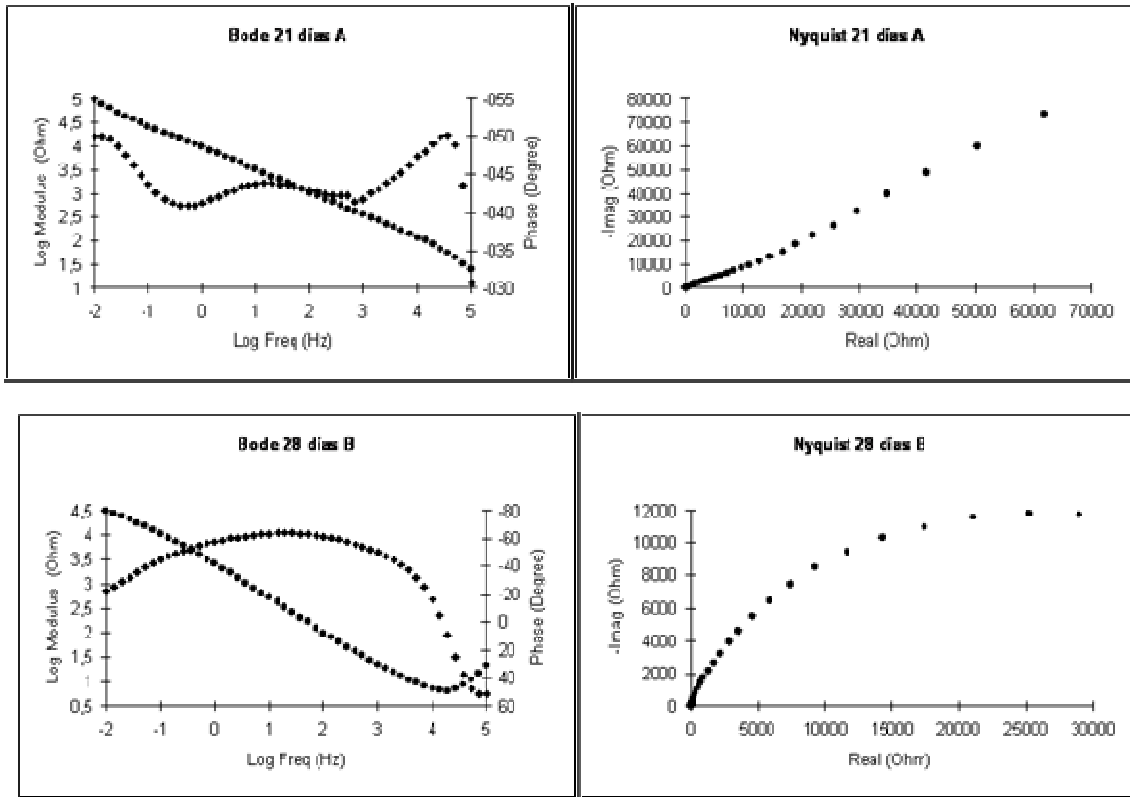


En la Figura 30, se muestra la variación de la Rp con el tiempo de inmersión en fluido fisiológico simulado en el proceso de biomineralización. Se aprecia que la Rp incrementa desde 0 días hasta un valor máximo obtenido en 14 días, para posteriormente disminuir continuamente hasta los 28 días de inmersión. Estos resultados concuerdan con la tendencia en la estabilidad termodinámica observada en el ensayo de polarización potenciodinámica mostrados en la Figura 29. Por otro lado, se observa que a pesar de la disminución de los valores de Rp después de 14 días de inmersión, los valores de este parámetro son mayores que el del recubrimiento sin inmersión. Esto demuestra el carácter protector de los depósitos obtenidos

por el proceso de biomineralización, los cuales al formarse reducen la transferencia de carga en el recubrimiento, reduciendo la degradación de los mismos.

Figura 31. Diagramas de Bode y Nyquist obtenidos a diferentes tiempos de biomineralización por inmersión en SBF.





En la Figura 31, se puede observar la variación del comportamiento electroquímico de los sustratos recubiertos en presencia de SBF a diferentes tiempos de biomineralización. En ella, se aprecian dos tipos de comportamientos asociados con los diferentes sustratos recubiertos. Por un lado, en tiempos de inmersión de 0, 14 y 28 días se observa la presencia de dos constantes de tiempo en los materiales, una asociada con una superficie externa irregular perteneciente al depósito formado por el proceso de biomineralización y otra con una superficie interna compacta. Por otro lado, en tiempos de inmersión de 7 y 21 días, se observa la presencia de tres constantes de tiempo las cuales estarían asociadas con la presencia de una superficie biomineralizada irregular externa en contacto con el electrolito, un estrato interno compacto en la interfase sustrato – recubrimiento y otra asociada con los fenómenos de transferencia de carga que ocurren la interfase película-electrolito o al interior de los poros de la película superficial.

Los características de los materiales obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en SBF pueden ser simulados por medio de un circuito eléctrico como el mostrado en la Figura 32. Los valores de los elementos componentes de estos circuitos son dados en la Tabla 22.

Figura 32. Circuito equivalente para las muestras de la Figura 29.

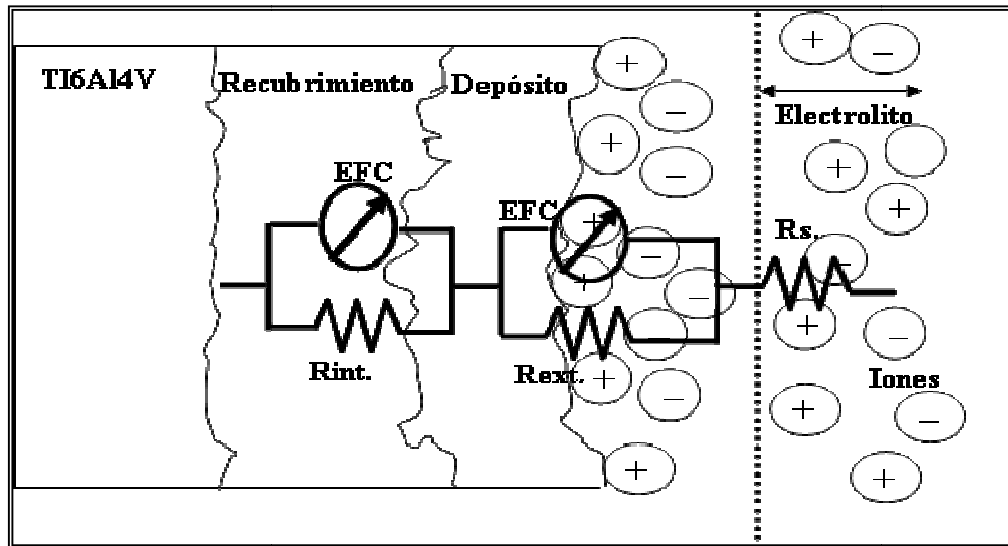


Tabla 22. Valores de los elementos del circuito equivalente propuesto (Biominneralización)

PARÁMETROS	Días de inmersión en SBF				
	0	7	14	21	28
Rsln. ( $\Omega$ )	10,29	16,89	24,74	25,47	20,92
Rext. ( $\Omega$ )	602,33	547,43	40835,42	56,78	7203,07
Rint. ( $\Omega$ )	4037,42	4917,48	7560,45	12743,93	22532,79
Rtc. ( $\Omega$ )	---	7314,88	---	81413,73	---
Rp. ( $\Omega$ )	9605,20	11503,80	155149,72	96198,14	31283,94
Cext. ( $\Omega F$ )	1,699	0,148	0,779	0,0785	19,680
Cint. ( $\Omega F$ )	7,949	1,521	102,565	3,539	50,103
Ctc. ( $\Omega F$ )	---	741,5	---	146,46	---
N1	0,7575	0,4501	0,6773	0,9253	0,6946
N2	0,3421	0,3380	0,4339	0,4703	0,2307
N3	---	0,4906	---	0,5647	---

El circuito equivalente observado en la Figura 32, consta de una resistencia de la solución ( $R_s$ ), la cual se encuentra en serie con dos circuitos RC, uno externo (EFC ó Cext. y Rext.) asociado con los procesos capacitivos y resistivos del estrato irregular producto de la biomineralización y otro interno (EFC ó Cint. y Rint.) que representa el comportamiento eléctrico del estrato compacto del recubrimiento.

## 6. CONCLUSIONES

- ❖ Se logró la producción por electrodeposición, de recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio/chitosán en los rangos de variables utilizados. Esto se corrobora con los resultados de DRX e infrarrojo, los cuales mostraron, respectivamente, la presencia de hidroxiapatita y enlaces pertenecientes a los grupos funcionales presentes en las unidades básicas del chitosán.
- ❖ En un rango de valores superiores a 0,10 g/L de chitosán, el incremento de la cantidad de chitosán en la solución inicial produjo una disminución en la resistencia a la polarización a causa de la reducción de la cristalinidad de los recubrimientos depositados.
- ❖ El comportamiento observado en los diagramas de Bode y Nyquist de los recubrimientos en presencia del fluido fisiológico seleccionado, pueden ser interpretados por medio de un modelo de doble estrato, el cual consiste de un estrato interno compacto y un estrato externo irregular.
- ❖ Tiempos de inmersión en SBF mayores a 14 días disminuyeron la  $R_p$  de los materiales ya que la alta compactación de los recubrimientos indujo a la aparición de grietas en los mismos.
- ❖ El incremento en los valores de resistencia a la polarización de los sustratos biomineralizados con respecto a un tiempo de 0 días de inmersión es debido a que los depósitos formados actúan como barreras protectoras que disminuyen el transporte iónico al interior de los recubrimientos y por ende la degradación de los mismos.

❖ Las micrografías obtenidas por SEM muestran recubrimientos con superficies irregulares, lo cual sumado a la presencia de fosfatos de calcio y quitosan en los recubrimientos, hacen pensar que éstos pueden tener un buen desempeño en ensayos de citocompatibilidad.

## **7. RECOMENDACIONES**

Para el desarrollo de futuras investigaciones relacionadas con el tema tratado en este trabajo se recomienda lo siguiente:

- ❖ Evaluar el efecto del quitosán en la adherencia de los recubrimientos para así poder plantear posibles relaciones con los resultados de Rp obtenidos.
  
- ❖ Realizar ensayos de citocompatibilidad a los materiales obtenidos con el fin de evaluarles el desempeño como biomateriales.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. La ciencia y la ingeniería de los biomateriales, un desafío interdisciplinario. 1998.
2. SASTRE R Biomateriales. CYTED., 2003
3. Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita: Pizá G, 2000.
4. WANG J Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physiochemical characteristics and cell attachment., 2003.
5. SRIDHAR, T Preparation and characterization of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel., 2003.
6. MUZZARELLI R Chitosan-Oxychitin Coating for Prosthetic Materials. , 2001.
7. PUIPPE J Surface Spectroscopic Characterization of Titanium Implant Materials., 2003.
8. KHOR E Implantable applications of chitin and chitosán., 2003
9. YOKOGAWA Y Bioactive properties of chitin/chitosan – calcium phosphate composite materials., 2000.
10. HSU S Chitosan as scaffold materials: effects of molecular weight and degree of deacetylation., 2003.

11. SEOL, Y Chitosan sponges as tissue engineering scaffolds for bone formation., 2004.
12. LUMINITA, B. Physico-chemical properties of chitosan films., 2004.
13. WANG J, Preparation and characterization of electrodeposited calcium phosphate/chitosán coating on Ti6Al4V plates. 2004.
14. PANG, X Electrodeposition of composite hidroxiapatite-chitosan films., 2005
15. Electrolytic deposition of calcium phosphate/chitosan coating on titanium alloy: growth kinetics and influence of current density, acetic acid, and chitosán, 2005.
16. PANG, X. Electrophoretic deposition of Composite hidroxiapatite-chitosan coatings , 2006.
17. Properties of calcium phosphate cement synergistically reinforced by chitosan fiber and gelatin, 2006.
18. TUZLAKOGLU, K. Formation of bone-like apatite layer on chitosan fiber mesh scaffold by a biomimetic spraying process., 2006.
19. YANG, Y. The controlling biodegradation of chitosan fibers by N-acetylation in vitro and in vivo., 2007
20. SHE, H. Preparation y characterization of polycaprolactone-chitosan composites for tissue engineering applications., 2007

21. VALLET, M. Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos.,
22. [www.doctor-rabanet](http://www.doctor-rabanet.com).
23. RATNER, B Biomaterials. Science an introduction to materials in medicine., 1996
24. ASTM, F-136 Specification for wrought Ti6Al4V ELI alloy for surgical implant applications.
25. RODRÍGUEZ, D. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas., 1999.
26. SANZANA, E. Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales., 2004.
27. KUO, M. The process of electrochemical deposited hydroxiapatite coatings on biomedical titanium at room temperature. , 2002.
28. DUMITRIU, S. Polymeric biomaterials., 2004.
29. MENDOZA, J, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. 2004.
30. PARK, J. Bioactivity of calcium phosphate coating prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid., 2006.

31. KOKUBO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive., 1990
32. HENQUIN, E. Movilidad de iones en solución..
33. CULLITY , B. Elements of X – ray diffraction.. 1967.
34. SOUTO, R. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy.. 2003
35. METIKOS-HUKOVIC M . An in Vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. , 2007.

# **ANEXOS**

## Anexo A.

