

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA POR EL MÉTODO  
SOL-GEL SOBRE Ti6Al4V PATRONADAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER**

**CARLOS EDUARDO QUINTERO QUIROZ  
JENNY PAOLA DAZA CUADROS**

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

**2013**

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA POR EL MÉTODO  
SOL-GEL SOBRE Ti6Al4V PATRONADAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER**

**CARLOS EDUARDO QUINTERO QUIROZ  
JENNY PAOLA DAZA CUADROS**

**Tesis de grado, presentada como requisito para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director:**

**M. Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO**

**Codirector:**

**PhD. HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURÁN**

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

**2013**

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo de investigación expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Al profesor Darío Yesid Peña, director del proyecto, por su apoyo y confianza para la realización y culminación de este trabajo. Al profesor Custodio Vásquez Quintero, director de esta investigación por su orientación, paciencia y colaboración. Al grupo de Investigación en Corrosión, por brindarnos la oportunidad de desarrollar nuestro proyecto.

A la profesora Elcy María Córdoba Tuta por su ayuda en la realización de los ensayos de inmersión dip-coating y absorción atómica.

Al profesor Enrique Mejía, profesor de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, quién nos brindó su colaboración para el desarrollo del patronamiento con láser de las superficies en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM).

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio de Microscopía en especial al Químico José Luis Pinto y a los Físicos Carolina Mendoza Luna y Carlos Alberto Chacón Ávila.

A cada uno de los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su ayuda y enseñanzas a lo largo de nuestra carrera universitaria y a los técnicos de la Escuela en especial Ambrosio Carrillo y Domingo Carreño, que durante el desarrollo de este proyecto con su paciencia y dedicación nos brindaron su apoyo y asesoría para alcanzar los objetivos planteados en este proyecto.

A nuestro compañero Andrés Quintero Jaime por su colaboración y gran compañía, porque cada cosa la realizábamos como un equipo, por su apoyo para finalizar este proyecto, a compañeros y amigos, por cada uno de los momentos compartidos, los llevamos en nuestros corazones.

*Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida, por permitir que mis padres, hermanos y personas que tanto amo estén junto a mí, por su fortaleza en cada momento que quise dar vuelta atrás y no dejar que las dificultades fueran más grandes que este gran sueño.*

*A mi familia lo más lindo de mi vida porque aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado apoyándome y brindándome todo su amor. A mi madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño, amor y apoyo incondicional, porque hace lo imposible por ver a sus hijos felices sin importar su felicidad. A mi padre, por su apoyo, por siempre estar dispuesto ayudarme y por esas sabias palabras en cada momento, los amo infinitamente. A mis hermanos Dhora, Cesar, María y Laura y espero tenerlos siempre junto a mí, apoyándonos como una familia, gracias por darme la oportunidad de ser tía y conocer esos tesoros Karen, Sarith e Isabella. A mi Maru porque eres como mi segunda madre, porque eres mi ejemplo, siempre estaré agradecida, y a mi cuñis por ser parte desde el inicio y fin de este proyecto de vida, a mi gemelita porque siempre estás junto a mí desde el vientre acompañándome en todo momento.*

*A mi Chicó, por ser mi gran amor, mi apoyo y compañía porque me brindaste mucha energía cuando más lo necesitaba, porque cada día junto a ti es un gran día, recuerda que eres muy importante para mí y que espero que siempre seas muy feliz.*

*A mis grandes amigos mi Chinis, Marly Sofía, mi Chiquis, Helenita, Nelson, Harrison y Kusy que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora siguen siendo mis mejores amigos. A mi monis porque fue mi gran compañero y amigo durante este proyecto sin ti no lo fuera logrado, gracias y mil gracias y a Sofíe por ayudarnos en esta etapa, siempre estarán en mi corazón y mis pensamientos, los quiero mucho.*

*Jenny Paola Daza Cuadros*

*A Dios dedico este logro alcanzado, gracias por prestarme esta vida por llenarla de buenos y malos momentos los cuales me eh complacido vivir.*

*Dedico este trabajo como muestra de gratitud a mis padres Juan Carlos Quintero y Nelly Consuelo Quiroz que los llevo en el corazón, por brindarme su apoyo incondicional, A mi madre en especial por todos esos aspectos en los que me apoyo y me respaldo, a mis hermanos, familiares, mi tía Rosa, mi prima Laura y en general quienes estuvieron al tanto de mi bienestar, mis más viejos amigos Jesús, mi querida Jackeline que nunca ha sacado una excusa para no compartir conmigo buenos y malos ratos y que sabe que la quiero como si fuéramos más que hermanos ; minha Gabby, Dayis, Limilla y los locos, el viejo Harrison, Oscar, a John castellanos por su confianza, y el más reciente y querido Andres el comandante, por su ayuda incondicional su apoyo moral y que resulto en un pilar importante para culminar este proyecto. A Camila quien llego justo en el momento preciso y con una agilidad que no comprendo logro revolver mi mente. A las persona que de uno u otra manera me negaron una oportunidad D y J también gracias, eso abrió nuevos horizontes e hizo parte de mi crecimiento como persona.*

*A mis profesores y todos los que de una u otra manera llegaron a mi vida, me aportaron su experiencia, ayuda y conocimiento para desarrollo personal.*

*Carlos Eduardo Quintero Quiroz*

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>20</b>
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
1.1 Objetivo general .....	21
1.2 Objetivos específicos .....	21
<b>2. CONCEPTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>22</b>
2.1 BIOMATERIAL .....	22
2.2 EL Ti6Al4V COMO BIOMATERIAL.....	22
2.3 TITANATO DE SODIO (HIDROGEL).....	23
2.4 HIDROXIAPATITA.....	24
2.5 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.....	25
2.6 ABLACIÓN LÁSER .....	25
2.7 PROCESO SOL-GEL .....	26
2.7.1 Dip-coating.....	27
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>28</b>
3.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL .....	29
3.2 TRATAMIENTO ALCALINO .....	29
3.3 PREPARACIÓN SOL-GEL DE HIDROXIAPATITA.....	30
3.4 RECUBRIMIENTO DE LOS SUSTRATOS POR DIP-COATING.....	32
3.5 PATRONAMIENTO DE LA SUPERFICIE MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER ....	32
3.6 EVALUACIÓN DE BIOACTIVIDAD EN FLUIDO FISIOLÓGICO (SBF) .....	34
3.7 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	35
3.7.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ( <i>EIE</i> ) .....	35
3.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	36
3.8.1 Caracterización de los recubrimientos sol-gel de hidroxiapatita mediante la técnica de difracción de rayos x.....	36
3.8.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido .....	36
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	<b>37</b>

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO .....	37
4.2 TRATAMIENTO ALCALINO CON SOLUCIÓN NaOH .....	37
4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) y Espectroscopía de Energía dispersa (EDS) del tratamiento alcalino.....	38
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA...40	
4.3.1 Caracterización de los recubrimientos de hidroxiapatita por la técnica DRX 40	
4.3.2 Caracterización de los recubrimientos de hidroxiapatita tratados térmicamente a 400,500 y 600°C por la técnica FESEM.....	41
4.3.3 Caracterización de los recubrimientos de hidroxiapatita tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C por la técnica EDS .....	43
4.4 PATRONAMIENTO POR ABLACIÓN LÁSER .....	46
4.5 EVALUACIÓN DE BIOACTIVIDAD.....	47
4.5.1 Evaluación de bioactividad para recubrimientos sin patronamiento.....	48
4.5.2 Evaluación de bioactividad para recubrimientos con patronamiento. ....	50
4.5.3 Seguimiento de absorción de calcio de los recubrimientos inmersos en solución fisiológica SBF mediante absorción atómica .....	53
4.6 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE) .....	55
4.6.1 Circuitos equivalentes para los recubrimientos antes y después de patronar .....	57
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>62</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>63</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>70</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Representación esquemática del cambio estructural en la superficie del titanio: (a) en presencia de solución alcalina y (b) tratamiento térmico.	24
<b>Figura 2.</b> Esquema representativo de la ablación láser sobre la superficie de un sustrato.	26
<b>Figura 3.</b> Proceso sol-gel mediante la técnica dip-coating.	27
<b>Figura 4.</b> Esquema de la metodología experimental utilizada para el proyecto.	28
<b>Figura 5.</b> Montaje empleado para el tratamiento alcalino de los sustratos.	29
<b>Figura 6.</b> Proceso para obtener el sol de hidroxiapatita.	31
<b>Figura 7.</b> Montaje experimental del sol-gel de hidroxiapatita.	31
<b>Figura 8.</b> Equipo inmersor para el recubrimiento del sol-gel de hidroxiapatita mediante la técnica dip-coating.	32
<b>Figura 9.</b> Montaje experimental utilizado para patronar las superficies recubiertas.	33
<b>Figura 10.</b> Montaje de la celda para la prueba electroquímica EIS.	36
<b>Figura 11.</b> Micrografía de la aleación Ti6Al4V a 2000x.	37
<b>Figura 12.</b> Tratamiento alcalino: (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a 450°C por 1 hora.	38
<b>Figura 13.</b> Análisis EDS del Ti6Al4V con tratamiento alcalino y tratamiento térmico a 450°C.	39
<b>Figura 14.</b> Difractograma de los sustratos recubiertos por hidroxiapatita tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C.	41

<b>Figura 15.</b> Análisis FESEM con recubrimiento de hidroxiapatita tratada térmicamente (a) 400°C, (b) 500°C y (c) 600°C.	42
<b>Figura 16.</b> Análisis EDS del recubrimiento tratado térmicamente a 400°C.	44
<b>Figura 17.</b> Análisis EDS del recubrimiento tratado térmicamente a 500°C.	45
<b>Figura 18.</b> Análisis EDS del recubrimiento tratado térmicamente a 600°C.	45
<b>Figura 19.</b> Micrografía FESEM del recubrimiento de hidroxiapatita patronado por ablación láser , medición de las distancias (a) plano XY y (b) diámetros de los cráteres.	46
<b>Figura 20.</b> Micrografía FESEM sobre los cráteres sin inmersión en fluido fisiológico.	47
<b>Figura 21.</b> Análisis FESEM con recubrimiento de hidroxiapatita tratada térmicamente (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C inmersas en fluido fisiológico SBF.	49
<b>Figura 22.</b> Micrografías FESEM: (a) morfología características de los recubrimientos patronados sin inmersión en SBF y (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C inmersas en fluido fisiológico SBF.	50
<b>Figura 23.</b> Espectros EDS para los recubrimientos patronados (a) zona patronada y (b) periferia.	52
<b>Figura 24.</b> Concentración de calcio en solución SBF Vs tiempo de de inmersión, para los recubrimientos (a) sin patronar y (b) patronadas.	53
<b>Figura 25.</b> Ángulo de fase de los espectros de Bode para los recubrimientos de hidroxiapatita (a) antes de patronar y (b) patronadas.	55

<b>Figura 26.</b> Módulo para espectros de Bode de los recubrimientos de hidroxiapatita (a) antes de patronar y (b) patronados.	56
<b>Figura 27.</b> Diagrama de Nyquist para los sustratos recubiertos de hidroxiapatita (a) antes de patronar y (b) patronados.	57
<b>Figura 28.</b> Sistema del Circuito equivalente para el recubrimiento tratado térmicamente a 400°C sin y con patronamiento.	58
<b>Figura 29.</b> Sistema del Circuito equivalente para el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C sin y con patronamiento.	59
<b>Figura 30.</b> Sistema del Circuito equivalente para el recubrimiento tratado térmicamente a 600°C con patronamiento.	60

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Datos de energía del haz láser a través de los componentes del montaje.	34
<b>Tabla 2.</b> Reactivos para preparar 1000 ml de solución SBF.	35
<b>Tabla 3.</b> Tamaño promedio del poro medido a escala micrométrica.	43
<b>Tabla 4.</b> Contenidos de Ca y P en los recubrimientos tratados térmicamente.	46
<b>Tabla 5.</b> Contenidos de Ca y P de los recubrimientos patronados inmersos en fluido fisiológico SBF.	51

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág</b>
<b>ANEXO A.</b> Reactivos utilizados.	70
<b>ANEXO B.</b> Equipos utilizados.	70
<b>ANEXO C.</b> Principales formulaciones de compuestos de fosfato de calcio con su respectiva relación de Ca/P.	71
<b>ANEXO D.</b> Circuitos equivalentes para recubrimientos tratado térmicamente a 400°C.	72
<b>ANEXO E.</b> Circuitos equivalentes para recubrimientos tratado térmicamente a 500°	73
<b>ANEXO F.</b> Circuitos equivalentes para recubrimientos tratado térmicamente a 600°	74

## RESUMEN

**TITULO:** OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA POR EL MÉTODO SOL-GEL SOBRE Ti6Al4V PATRONADAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER\*.

**AUTORES:** DAZA CUADROS Jenny Paola; QUINTERO QUIROZ Carlos Eduardo\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Ti6Al4V, titanato de sodio, sol-gel, apatita, patronamiento.

### DESCRIPCIÓN

En este proyecto se investigó el comportamiento bioactivo sobre recubrimientos de hidroxiapatita patronadas por ablación laser; para el desarrollo del proyecto se utilizaron sustratos de la aleación Ti6Al4V sumergidas en solución de NaOH 10M a 60°C durante 24 horas y posterior calentamiento a 450°C, luego se prepararon los recubrimientos de hidroxiapatita utilizando como precursores el nitrato de calcio tetrahidratado y el trietil fosfito por el método sol-gel y la técnica dip-coating, los sustratos se recubrieron una sola vez y se trataron térmicamente a 400, 500 y 600°C, posteriormente se realizó un patronamiento por medio de un láser Nd: YAG (Quanta-Ray INDI) perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido, con una energía de trabajo de 1.3mJ, la hidroxiapatita se evaluó y caracterizo por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM), Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), antes y después de realizado el patronamiento; para evaluar su comportamiento biológico se realizó una inmersión en fluido simulado SBF, análisis de absorción atómica de calcio, para observar los fenómenos de disolución y precipitación de este ion, y se determinó que las muestras tratadas a 600°C indujeron una mejor respuesta al crecimiento de apatitas, sin embargo, todos los recubrimientos presentan características para ser usados como implantes en sustitutos óseos.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: M. Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO. Codirector: Dr. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN

## ABSTRACT

**TITLE:** OBTAINING HYDROXYAPATITE COATINGS BY SOL-GEL METHOD ON Ti6Al4V PATTERNING BY LASER ABLATION\*.

**AUTHORS:** DAZA CUADROS Jenny Paola; QUINTERO QUIROZ Carlos Eduardo\*\*.

**KEYWORDS:** Ti6Al4V, sodium titanate, sol-gel, apatite, patterning.

## DESCRIPTION

In this project we investigated the behavior of bioactive hydroxyapatite coatings patterning by laser ablation, for development of the project utilized Ti6Al4V alloy substrates immersed in 10M NaOH solution at 60 ° C for 24 hours followed by heating to 450 ° C, then hydroxyapatite coatings prepared using as precursor calcium nitrate tetrahydrate and triethylphosphate by the sol-gel dip-coating technique, the substrates are coated at one time and thermally treated at 400, 500, 600 ° C, subsequently patterning performed using a Nd: YAG laser (Quanta-Ray INDI) belonging to the family of solid-state lasers with an energy 1.3mJ work, hydroxyapatite was evaluated and characterized by techniques X- ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Impedance Electrochemical Spectroscopy (EIS), conducted before and after the patterning, to evaluate their biological behavior was simulated fluid immersion in SBF, atomic absorption analysis of calcium, to observe the phenomena of dissolution and precipitation of this ion, and it was determined that the samples treated at 600 ° C, induced a better response to the growth of apatite, however, all coatings have characteristics for use as implants in bone substitutes.

---

\*Thesis Project

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

## INTRODUCCIÓN

La creciente tendencia a incorporar dispositivos artificiales en el cuerpo humano, ha hecho que el estudio sobre la compatibilidad de dichos materiales con la fisiología humana se convierta en una de las principales prioridades de investigación para la industria biomédica. Los biomateriales son materiales aptos para ser utilizados en el cuerpo humano con fines de tratamiento, alivio de enfermedades, lesiones, sustitución o modificación de su anatomía <sup>[1]</sup>.

El titanio y sus aleaciones son ampliamente utilizados en componentes y dispositivos biomédicos, como sustitutos de los tejidos duros, en aplicaciones cardiovasculares, debido a sus propiedades deseables, tales como: bajo módulo elástico, buena resistencia a la fatiga, conformabilidad, maquinabilidad, resistencia a la corrosión, y biocompatibilidad <sup>[2]</sup>.

Las modificaciones de la superficie en implantes de titanio han demostrado previamente que el titanio metal bioinerte podría ser convertido en material bioactivo a través de tratamientos físico-químicos y térmicos <sup>[3]</sup>. El tratamiento alcalino y los recubrimientos de hidroxiapatita, hacen parte de procesos de modificación superficial por tratamiento químico de la interface del sustrato por lo que la superficie lisa de titanio se convierte en una estructura porosa y altamente bioactiva <sup>[4]</sup>.

En el presente trabajo de investigación, se obtuvo recubrimientos de hidroxiapatita por el método sol-gel sobre Ti6Al4V; posteriormente se realizó un patronamiento de la superficie utilizando la técnica de ablación láser, generando sitios activos que promovieron la nucleación y crecimiento de apatitas.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener recubrimientos de hidroxiapatita por el método sol-gel sobre Ti6Al4V patronadas mediante ablación láser.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Obtener recubrimientos de hidroxiapatita mediante la técnica de sol-gel por dip-coating.
- Patronar la superficie recubierta de hidroxiapatita por ablación láser.
- Caracterizar la morfología y cristalinidad de los depósitos de fosfatos de calcio obtenidos sobre el sustrato por medio de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x.
- Evaluar la estabilidad electroquímica mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de la superficie obtenida en un fluido fisiológico simulado (SBF).

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

### 2.1 BIOMATERIALES

Un biomaterial es una sustancia con propiedades y aplicaciones enfocadas a su uso e interacción con sistemas biológicos. Particularmente, un biomaterial es usado como sustituto de un órgano o alivio de un sistema afectado <sup>[2]</sup>, debe asemejarse lo más posible al material el cual sustituirá y poseer la capacidad de desempeñarse de una manera natural en una bio-aplicación llamada biocompatibilidad con el medio <sup>[5] [6]</sup>.

Los biomateriales deben cumplir con variados requerimientos físico-químicos para que se desempeñen óptimamente en el medio, por lo tanto un solo material no abarca todas o la mayoría de las propiedades requeridas para implantes, por lo que generalmente son materiales compuestos, que a su vez pueden ser materiales naturales, sintéticos o modificados <sup>[7]</sup>.

### 2.2 EL Ti6Al4V COMO BIOMATERIAL

El titanio y sus aleaciones primordialmente Ti6Al4V son ampliamente usados en biomateriales por sus principales propiedades como: baja densidad, buenas propiedades mecánicas, bajo módulo de elasticidad, biocompatibilidad y elevada resistencia a la corrosión. Sin embargo, al igual que las restantes aleaciones de titanio, tiene una limitada resistencia al desgaste, debido a su baja dureza <sup>[2]</sup>.

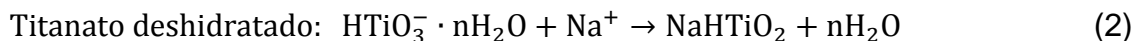
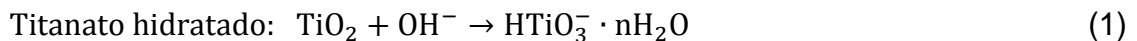
Estructuralmente la aleación Ti6Al4V pertenece a una microestructura tipo  $\alpha + \beta$ , la cual combina propiedades de ambas fases que proporciona un equilibrio entre la resistencia mecánica y la capacidad de conformado, obteniéndose excelentes propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones <sup>[8]</sup>.

La buena resistencia a la corrosión que presenta el titanio y sus aleaciones se debe a la formación de una capa pasiva sobre su superficie, que consiste principalmente de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), la cual es la responsable de la resistencia a la corrosión y de su biocompatibilidad <sup>[9]</sup>. El titanio es más compatible elásticamente con el hueso humano que el acero inoxidable 316L y la aleación CoCrMo <sup>[10]</sup>, por ello es ampliamente utilizado como material ideal para implantes médicos.

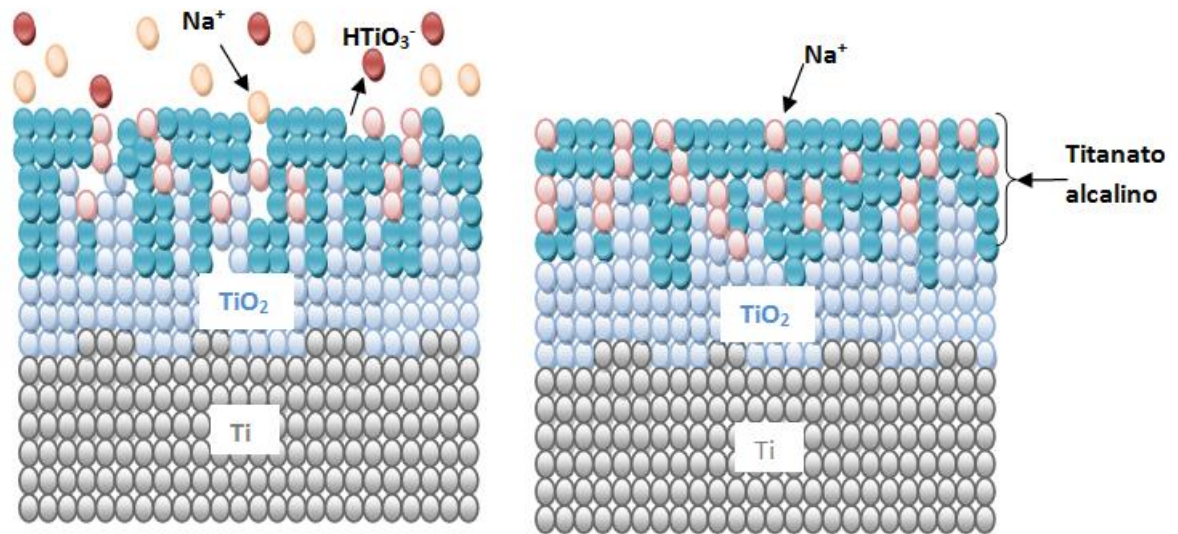
### 2.3 TITANATO DE SODIO (HIDROGEL)

El tratamiento alcalino hace parte de un proceso de modificación superficial que consiste en un tratamiento químico de la interface del sustrato que reacciona con los reactivos químicos de la solución. Cuando el titanio y sus aleaciones son inmersas en un tratamiento alcalino y térmico, la superficie es modificada como se muestra en la Figura 1, la capa natural de óxido protectora de la superficie se disuelve en la solución alcalina por el ataque corrosivo de los grupos hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), mientras la hidratación del titanio procede simultáneamente; estos hidratos cargados negativamente, como el  $\text{HTiO}_3^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  producen sobre la superficie del sustrato iones alcalinos provenientes de la solución acuosa para formar un titanato alcalino o capa de hidrogel. Durante el tratamiento térmico, la capa de hidrogel es deshidratada y densificada para formar una estructura amorfa estable o película cristalina de titanato alcalino <sup>[11]</sup>.

Las reacciones producto del tratamiento alcalino son:



**Figura 1.** Representación esquemática del cambio estructural en la superficie del titanio: **(a)** en presencia de solución alcalina y **(b)** tratamiento térmico.



**Fuente:** XUANYONG, Liu *et al.* Surface nano-functionalization of biomaterials, shanghai china [2].

## 2.4 HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita (HA) es el principal componente inorgánico de los tejidos duros (huesos y dientes) de humanos y animales. Presenta muy buenas propiedades, tales como, biocompatibilidad [12], bioactividad, osteoconductividad, unión directa al hueso, por lo que es ampliamente utilizado para implantes óseos.

La composición de la hidroxiapatita estequiométrica es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , con una relación  $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ , mientras que la hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) es  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ , con  $\text{Ca}/\text{P}=1.50$  [13]; este último compuesto se considera más parecido al de los huesos humanos. Ambos compuestos pertenecen a una serie de minerales llamadas apatitas que corresponden a la composición  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ , donde pueden existir sustituciones isomórficas en su estructura [14].

## **2.5 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL**

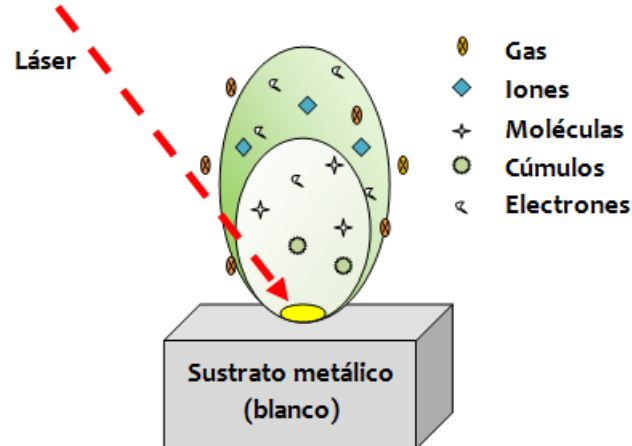
El comportamiento de las células dependen del medio en que interaccionan, consecuentemente, las interacciones entre células y el material implantado pueden determinar la posible falla del implante médico. Se conoce muy bien que la respuesta de las células es afectada por los parámetros físico-químicos de la superficie del material, tal como la energía superficial, cargas superficiales o composición química. La topografía de cualquier material es uno de los parámetros físicos más cruciales para las células. La micro y nano topografía influencia la adhesión de células, proliferación y diferenciación mejorando su comportamiento con el implante <sup>[15]</sup>.

La finalidad de la modificación superficial de los sustratos de titanio o de sus aleaciones, empleados como implantes es permitir que haya una superficie adecuada para que sea reconocida por las células y de esta manera ellas puedan adherirse e iniciar su fase de mineralización dando origen al proceso de oseointegración <sup>[16]</sup>.

## **2.6 ABLACIÓN LÁSER**

La ablación láser es un proceso en el que un haz de energía coherente arranca o vaporiza material de la superficie de un objeto sólido al incidir sobre él. Al incidir el láser sobre la superficie del sustrato se genera un chorro de gas, a menudo incandescente, que se llama pluma de ablación por su forma ovalada, esta pluma de ablación alcanza temperatura elevadas aproximadas a los 1500K, en ella se presenta la liberación de electrones, iones, moléculas y aglomerados lo que se resume en pérdida localizada de material o cráter <sup>[17]</sup>.

**Figura 2.** Esquema representativo de la ablación láser sobre la superficie de un sustrato.



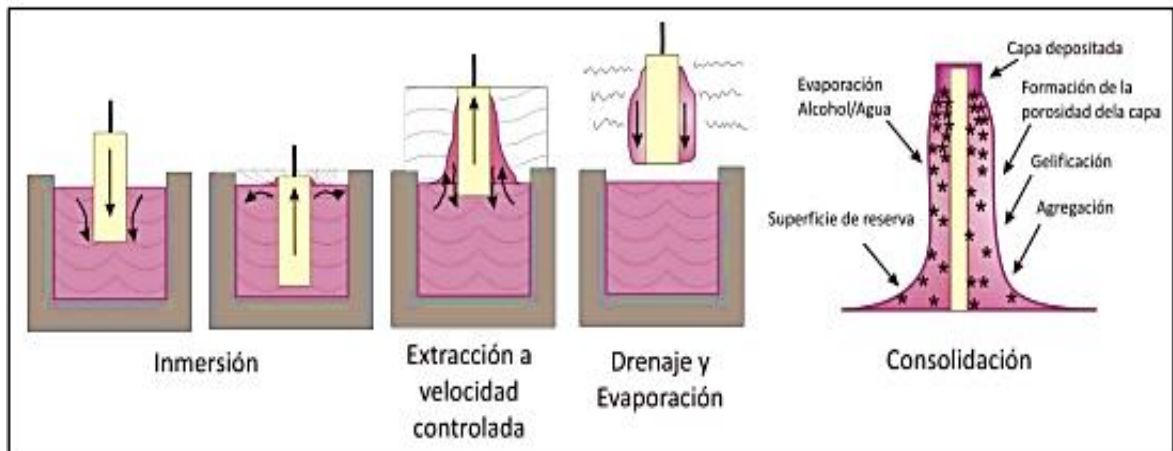
**Fuente:** Autores

## 2.7 PROCESO SOL-GEL

El sol-gel es una ruta de transición química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas muy finas en un líquido llamado sol. Las reacciones de hidrólisis y condensación que sufre éste sol generan cambios que dan lugar a la formación de material sólido lleno de solvente (gel) <sup>[18]</sup>. El solvente se extrae del gel por dos métodos, el primero es simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, y el otro es por medio de evaporación del disolvente; cualquiera de los dos métodos encogerá el gel expulsando el solvente y agua residual <sup>[19]</sup>. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene un material en forma de monolito o película delgada (recubrimiento).

**2.7.1 Dip coating.** Para la obtención de los recubrimientos sol-gel se emplea comúnmente la técnica de dip-coating, en la que un sustrato es inmerso y extraído del sol a una velocidad constante  $V_0$  como observa en la Figura 3, el sustrato en movimiento arrastra el líquido viscoso de la capa límite que se divide en dos y se adhiere a las paredes del sustrato. A medida que se retira el sustrato, el disolvente se drena y evapora, la película adquiere una superficie homogénea, debido al equilibrio existente entre la evaporación de la película, la posición del sustrato y la forma en que el perfil de la película permanezca estable respecto a la superficie de revestimiento. Dentro de la película las especies inorgánicas se concentran progresivamente por evaporación, lo que conduce a la agregación, gelificación y al secado final para formar un tipo de gel seco o xerogel [20].

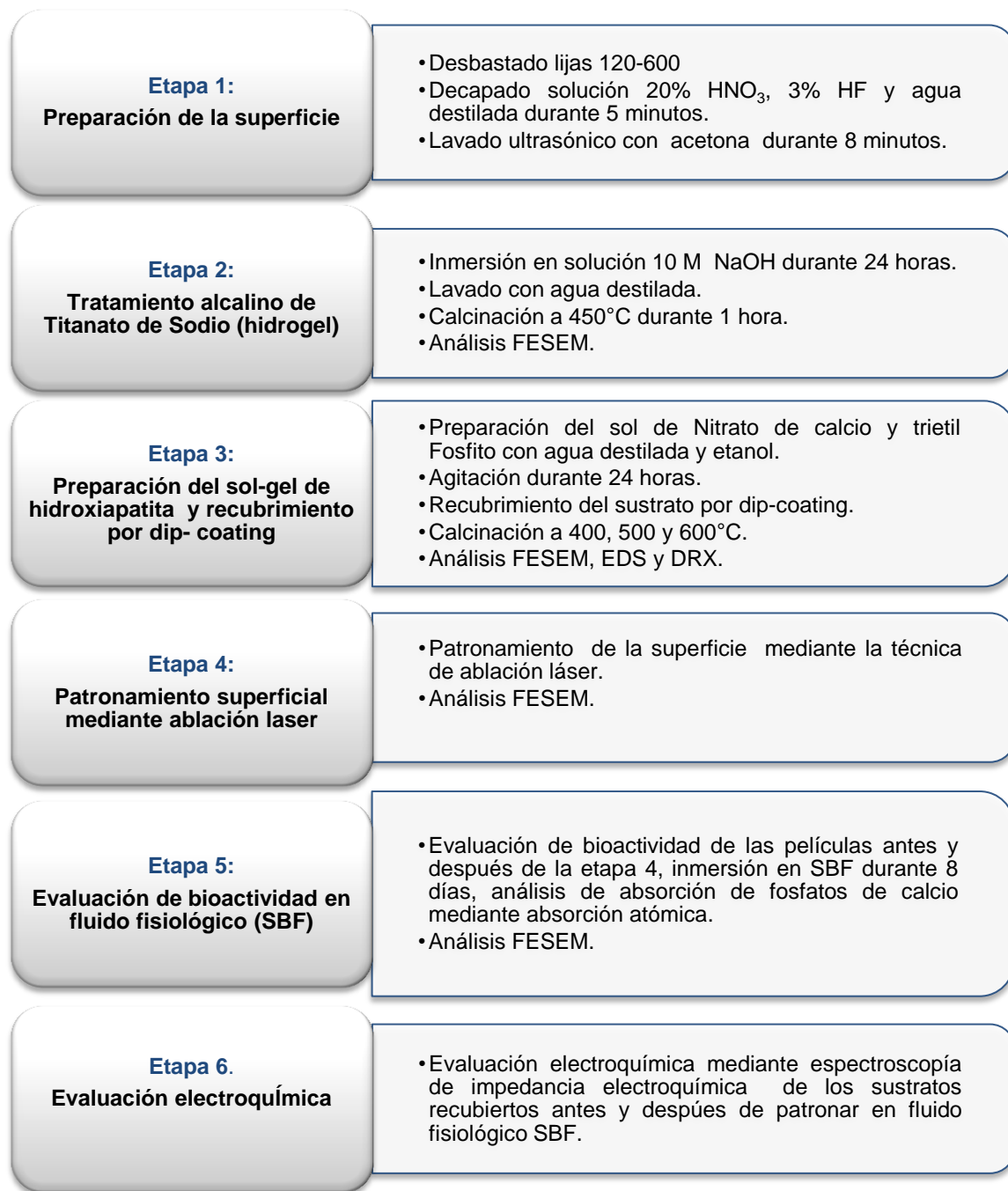
**Figura 3.** Proceso sol-gel mediante la técnica dip-coating.



**Fuente:** GÓMEZ JAREÑO, Noemí Arconada. Tesis: “Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos” [21].

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 4. Esquema de la metodología experimental utilizada para el proyecto.



Fuente: Autores

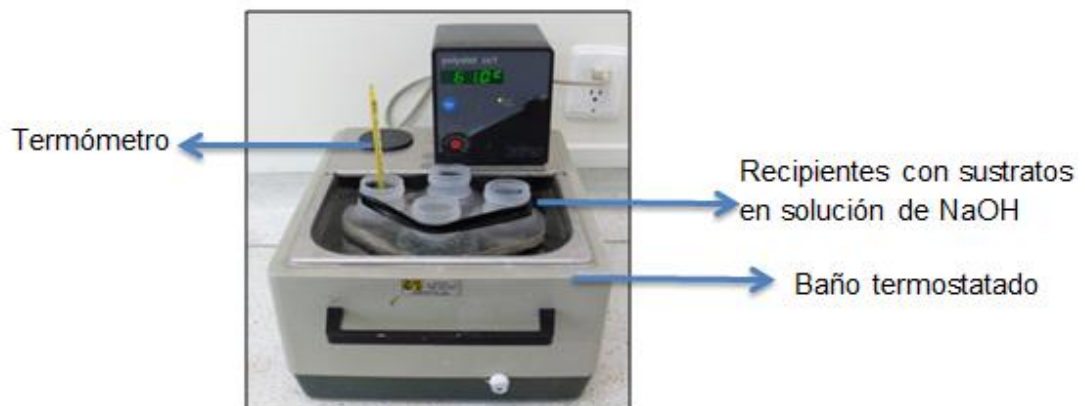
### 3.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Se utilizaron muestras de aleación Ti6Al4V, de forma cilíndrica con un diámetro de 14 mm y un espesor de 4 mm. Inicialmente se realizó un pulido mecánico utilizando papel abrasivo de carburo de silicio de 240, 320, 400 y 600 bajo indicaciones de la norma ASTM E 3 – 01<sup>[22]</sup>. Para el análisis metalográfico de la aleación, se atacó la superficie con solución Kroll cuya composición fue 5% v/v de HNO<sub>3</sub>, 10% v/v de HF y agua destilada durante 15 segundos, luego se observó la microestructura mediante el microscopio óptico Olympus GX71 a un aumento de 2000X. Posteriormente se realizó el pulido químico en una solución de 20% HNO<sub>3</sub>, 3% HF y agua destilada durante 5 minutos, las muestras fueron limpiadas en un baño ultrasónico sumergido en acetona por 8 minutos y secadas al aire.

### 3.2 TRATAMIENTO ALCALINO

El tratamiento alcalino fue realizado en una solución 10 M de NaOH a una temperatura de 60 °C por 24 horas en un baño termostataado, el montaje se ilustra en la figura 5.

**Figura 5.** Montaje empleado para el tratamiento alcalino de los sustratos.



**Fuente:** Autores

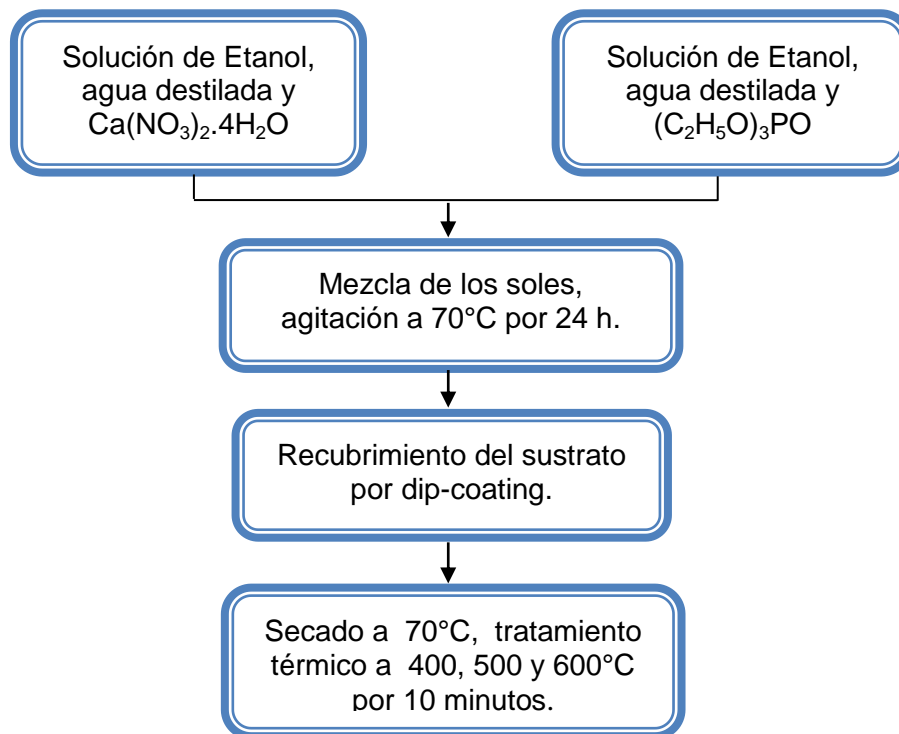
Después del tratamiento alcalino, los sustratos fueron lavados con agua destilada y secados al aire. Los sustratos tratados se calcinaron a 450°C a una velocidad de 5 °C/ min en un horno eléctrico, manteniendo la temperatura durante 1 h y se enfrió hasta temperatura ambiente en el horno.

### **3.3 PREPARACIÓN DEL SOL - GEL DE HIDROXIAPATITA**

Para la preparación del sol-gel de hidroxiapatita, se siguió el procedimiento sugerido por Diangang Wang, Chuanzhong Chen, Xiuna Liu *et al.* [23], el proceso se describe en la figura 6. El trietil fosfito fue diluido en etanol anhidro, luego a esta mezcla se agregó una pequeña cantidad de agua destilada para posterior agitación. Debido a la inmiscibilidad entre el fosfito y el agua la mezcla inicialmente luce opaca, sin embargo, después de 30 minutos aproximadamente de agitación vigorosa la mezcla de la emulsión es transformada a una solución clara sugiriendo que el fosfito fue completamente hidrolizado.

Simultáneamente se preparó el sol de nitrato de calcio disuelto en etanol anhidro y en agua destilada, las cantidades de los precursores se modificaron para mantener la relación molar hidroxiapatita  $Ca/P=1.67$ . Una vez obtenidas las soluciones estables de trietil fosfito y nitrato de calcio se añadió gota a gota el sol de nitrato de calcio en el sol del trietil fosfito, se calentó la mezcla entre 70-80°C bajo agitación vigorosa de 600 rpm como se muestra en la figura 7. Como resultado se obtuvo un sol claro con un pH de 4.5. Luego se añadió hidróxido de amonio para ajustar el pH a 7.1.

**Figura 6.** Proceso para obtener el sol de hidroxiapatita.



**Fuente:** Autores

**Figura 7.** Montaje experimental del sol-gel de hidroxiapatita.

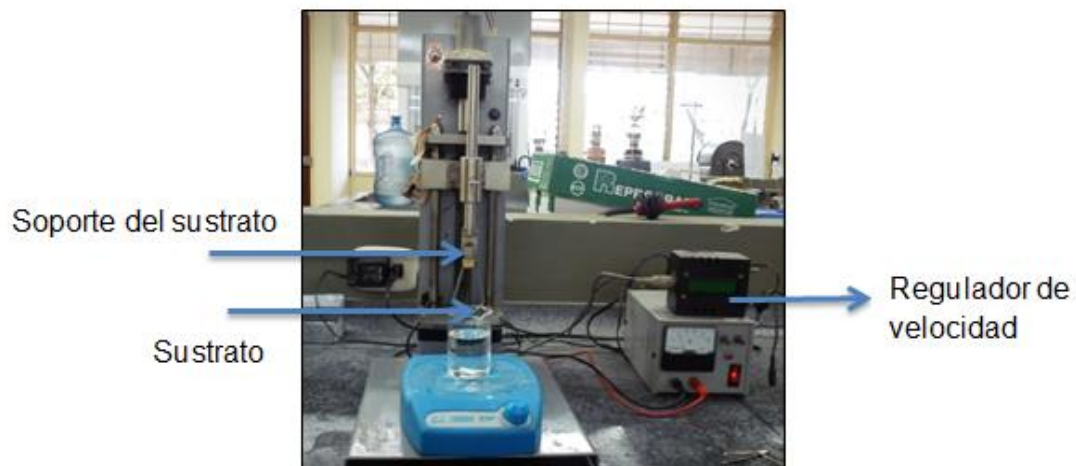


**Fuente:** Autores

### 3.4 RECUBRIMIENTO DE LOS SUSTRATOS POR DIP-COATING

Una vez preparado el sol de hidroxapatita y los sustratos, se procedió a recubrirlos mediante la técnica de dip-coating, se usó el equipo inmersor de velocidad variable mostrado en la figura 8, la inmersión se realizó durante 1 minuto a una velocidad de inmersión de 1.5 cm/min. Posteriormente los sustratos fueron secados a 70°C, seguido de un tratamiento térmico a 400, 500 y 600°C durante 10 minutos.

**Figura 8.** Equipo inmersor para el recubrimiento del sol-gel de hidroxapatita mediante la técnica dip-coating.

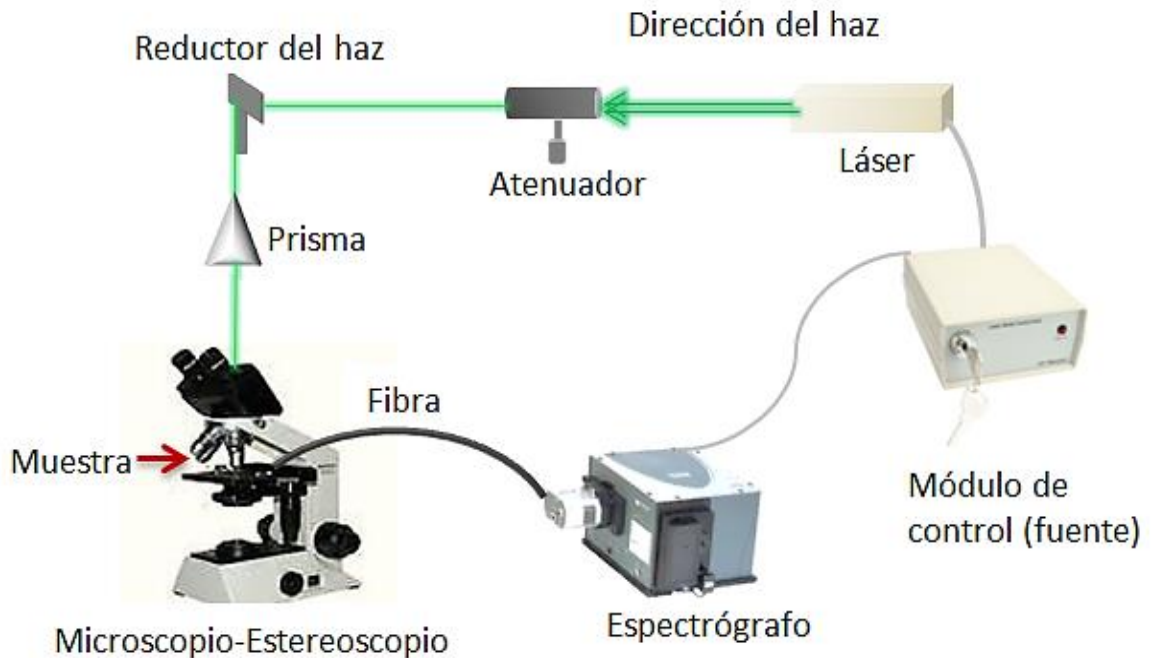


**Fuente:** Autores

### 3.5 PATRONAMIENTO DE LA SUPERFICIE MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER

Una vez recubiertos los sustratos por la capa del titanato de sodio y el sol - gel de hidroxapatita se realizó el patronamiento de la superficie mediante ablación láser, por medio de 3 pulsos, el montaje experimental utilizado es el mostrado en la Figura 9.

**Figura 9.** Montaje experimental utilizado para patronar las superficies recubiertas.



**Fuente:** Autores

El montaje utilizado consistió en un módulo de control, un láser Nd-YAG, un espectrógrafo, un atenuador, un reductor de haz láser, un prisma y un microscopio-estereoscopio. En el módulo de control se utilizó el modo Q-switch, (obturador electro-óptico) que evita que la radiación se amplifique, y salga en forma de un pulso corto del orden de nanosegundos. La fuente de excitación utilizada fue un láser pulsado de Nd: YAG (Quanta-Ray INDI), perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido, que emite una longitud de onda de 1064 nm <sup>[24]</sup>. Posteriormente un atenuador, que permitió controlar la irradiación con la que se focalizaba el haz y así variar la energía transmitida del pulso que fue de 30.35 mJ; seguido de un reductor del haz láser, compuesto por una lámina de aluminio con un orificio centrado de 3.18 mm de diámetro, reduciendo la energía desde 30.35 hasta 4.2 mJ; un prisma triangular se empleó para direccionar el haz

hacia la entrada lateral del microscopio-estereoscopio, garantizando la formación y ubicación del plasma sobre el área del sustrato. El equipo consta de un soporte para el microscopio que permitió cambiar la distancia entre el sustrato y el sistema de enfoque en los planos plano XYZ, lo que facilitó el patronamiento sobre el área del sustrato. En la tabla 1, se muestra los valores de energía medidos antes y después del atenuador, en el reductor del haz láser y la energía final de trabajo.

**Tabla 1.** Datos de energía del haz láser a través de los componentes del montaje.

Medición de energía	Energía [mJ]
Antes del atenuador	92.8
Después del atenuador	30.35
Reductor del haz láser	4.2
Energía de trabajo	1-1.3

**Fuente:** Autores

### 3.6 EVALUACIÓN DE BIOACTIVIDAD EN FLUIDO FISIOLÓGICO (SBF)

Para evaluar la capacidad que tienen los recubrimientos de promover la formación de depósitos de apatita en la superficie, los sustratos fueron inmersos en un fluido corporal simulado (SBF) con concentraciones de iones similares al plasma sanguíneo humano. Se utilizaron 700 ml de agua desionizada en un recipiente plástico, se llevó hasta una temperatura de  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  bajo agitación rigurosa, se agregaron los reactivos uno por uno siguiendo las indicaciones de la tabla 2. El tris y el ácido clorhídrico se disolvieron ajustando el pH a 7.40, por último se aforó la solución hasta 1000 ml. Una vez preparada la solución de SBF, se procedió a realizar la inmersión de los recubrimientos de 400, 500 y 600°C durante 8 días y se tomaron alícuotas día por día para llevar el seguimiento de la absorción de

calcio antes y después del patronamiento. Además se realizó análisis en el microscopio electrónico de barrido y energía dispersa de rayos X.

**Tabla 2.** Reactivos para preparar 1000 ml de solución SBF.

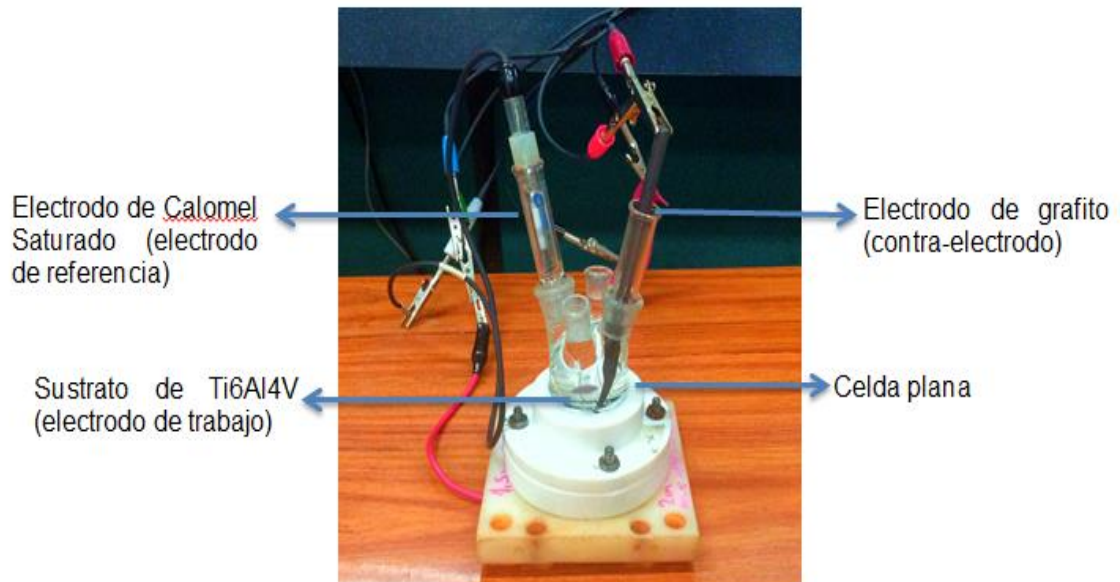
Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	8.035 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.335 g
3	KCl	0.225 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.231 g
5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.311 g
6	1.0 <sub>M</sub> .HCl	39 ml
7	CaCl <sub>2</sub>	0.292 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g
9	Tris	6.118 g
10	1.0 <sub>M</sub> .HCl	0 – 5ml

**Fuente:** Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials* 199; 12:155–63 [25].

### 3.7 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

**3.7.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).** Se realizó una evaluación electroquímica mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los sustratos recubiertos antes y después de patronar en fluido fisiológico SBF. Las mediciones de *EIE* se llevaron a cabo en una celda plana, el montaje de la celda (ver figura 10), consistió en un electrodo de referencia de Calomel saturado, una barra de grafito como contra-electrodo y el sustrato como electrodo de trabajo. Las mediciones se realizaron por medio de un potencióstato/galvanostato GAMRY 600, con un área superficial de exposición de 1 cm<sup>2</sup>. Las condiciones para las pruebas fueron: voltaje de 10 V, frecuencia desde 0.001 a 50000 Hz, temperatura de 25°C y pH del fluido SBF de 7.5.

**Figura 10.** Montaje de la celda para la prueba electroquímica EIS.



**Fuente:** Autores

### **3.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

**3.8.1 Caracterización de los recubrimientos sol-gel de hidroxiapatita mediante la técnica de Difracción de Rayos X.** Para la caracterización de la cristalinidad de cada uno de los recubrimientos, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X, cada una de las muestras fue montada en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Se utilizó un difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, con un rango de medición  $10-4^\circ$   $2\theta$ .

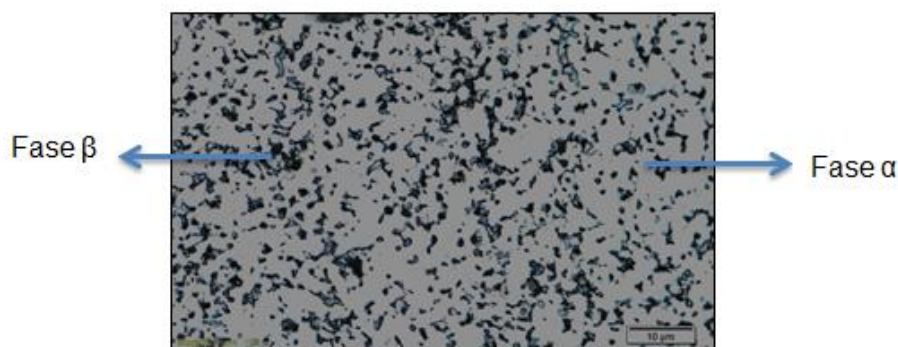
**3.8.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.** Para la caracterización de la superficie en cada una de las etapas se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) y energía dispersa de rayos X mediante el microscopio Quanta FEG 650, que proporcionó información morfológica y analítica sobre la composición total o puntual de zonas del sustrato.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

La figura 11 muestra la microestructura de la aleación Ti6Al4V utilizada como sustrato para el desarrollo del proyecto, la cual es del tipo "mil annealed" que consiste en granos equiaxiales y placas de widmanstätten, compuesta por una matriz blanca fase  $\alpha$  y una oscura fase  $\beta$  [26].

**Figura 11.** Micrografía de la aleación Ti6Al4V a 2000x.



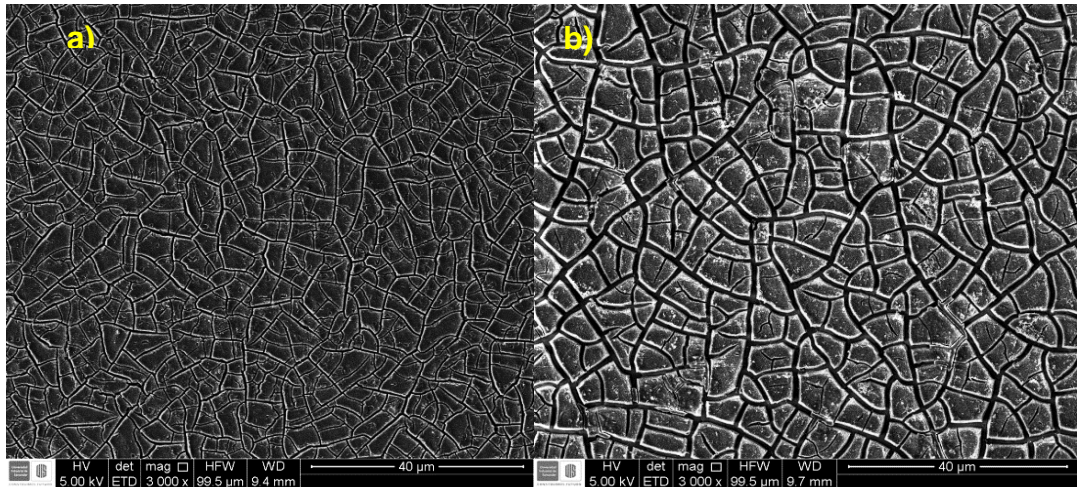
**Fuente:** Autores

### 4.2 TRATAMIENTO ALCALINO CON SOLUCIÓN DE NaOH

En la figura 12 se puede observar que el tratamiento alcalino con NaOH modificó las características de la superficie, originando una textura muy rugosa con una topografía irregular en comparación con la superficie inicial. El resultado del microanálisis químico por EDS (ver figura 13), revela la presencia del elemento sodio (Na) y oxígeno (O) sobre la superficie, lo cual señala la posible formación de la capa hidrogel de titanato sódico deshidratada.

#### 4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) del tratamiento alcalino.

**Figura 12.** Tratamiento alcalino: **(a)** sin tratamiento térmico y **(b)** con tratamiento térmico a 450 ° C por 1 hora.

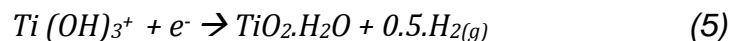
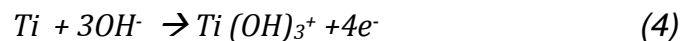


**Fuente:** Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

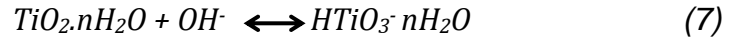
La figura 12.a muestra la superficie del sustrato luego de un tratamiento alcalino en una solución con NaOH sin tratamiento térmico, se obtuvo una estructura amorfa y con tamaño de granos pequeños según investigaciones previas [41][27]. Durante la inmersión en solución de NaOH, el  $TiO_2$  se disuelve parcialmente debido al ataque del grupo hidroxilo corrosivo [27] como se describe a continuación:



Esta reacción sucede simultáneamente con la de hidratación del titanio.

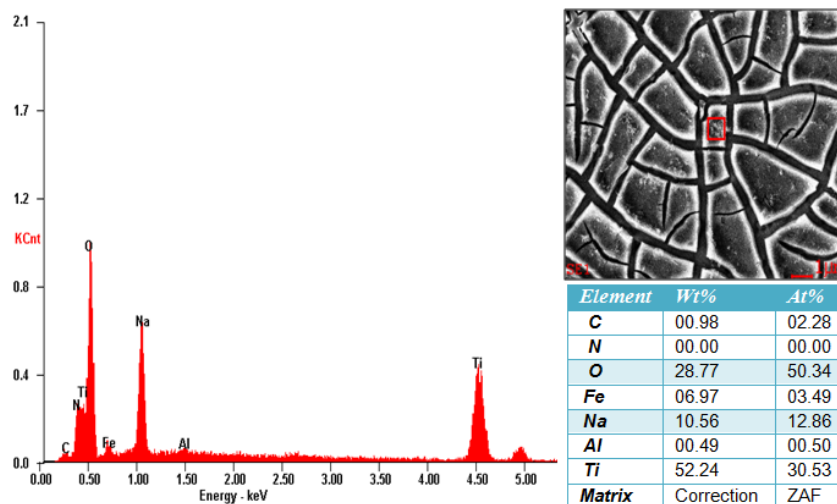


A medida que se producen los grupos hidroxilo atacan al  $TiO_2$  y genera cargas negativas en la superficie de los sustratos de la siguiente manera:



Estas especies cargadas negativamente se combinan con iones alcalinos en la solución acuosa, lo que resulta en la formación de una capa de titanato alcalino. Para mejorar la adhesión de la película de hidrogel al sustrato y por consiguiente mejorar la osteointegración, se realizó un tratamiento térmico debido a que la forma del hidrogel en Ti sin tratamiento térmico es mecánicamente inestable [28], durante el tratamiento térmico, la capa de hidrogel se deshidrata, aumenta el tamaño de grano, formándose una capa más compacta y densificada como se observa en la figura 12.b. El titanato de sodio obtenido es un material cristalino estable y altamente bioactivo ( $Na_2Ti_5O_{11}$ ), según el análisis EDS (Figura 13) la concentración de sodio en el titanato obtenido posee un porcentaje atómico de 12.86 %, cercano al valor teórico presente en el titanato de sodio que es del 10% [29].

**Figura 13.** Análisis EDS del Ti6Al4V con tratamiento alcalino y tratamiento térmico a 450 °C.



**Fuente:** Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

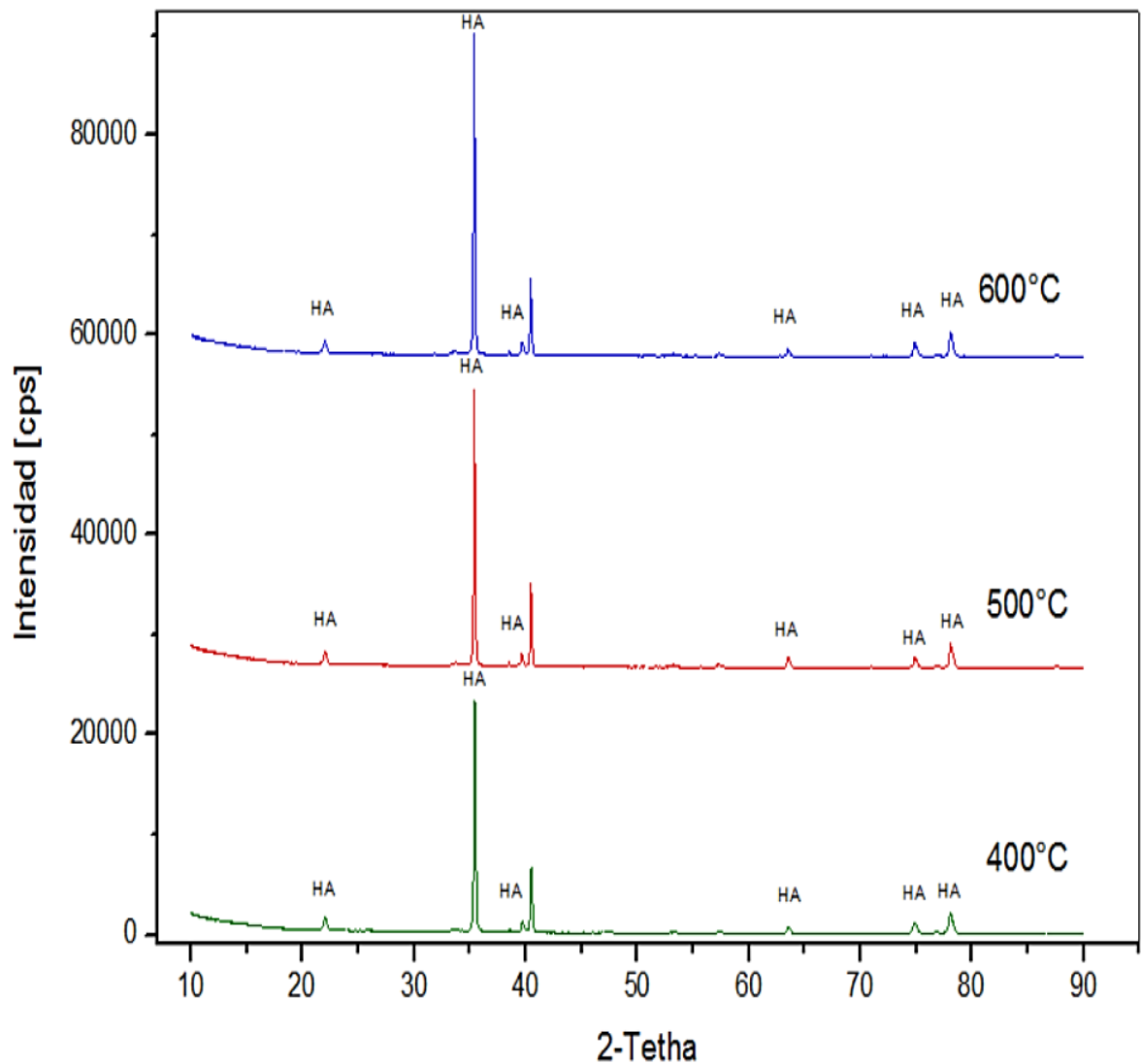
### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA

En relación al recubrimiento de hidroxiapatita se caracterizó la presencia de hidroxiapatita por análisis de DRX, FESEM y EDS, para los tres tipos de probetas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

**4.3.1 Caracterización de los recubrimientos de hidroxiapatita por la técnica DRX.** Los resultados obtenidos por la técnica de DRX son mostrados en la Figura 14, se presentan los perfiles de difracción para los recubrimientos tratados térmicamente a 400°C, 500°C y 600°C, con esta técnica se determinó el tipo de compuesto cristalino presente en los recubrimientos y la influencia del tratamiento térmico en la cristalinidad. Se realizó un análisis cualitativo de las fases presentes en los recubrimientos con los datos obtenidos mediante el difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE, los perfiles obtenidos se compararon con las difracciones reportadas en la base de datos con número de tarjeta 010-73-1731 del Internacional Center for Diffraction Data.

En el difractograma mostrado en la Figura 14, se observan picos agudos y delgados para cada uno de los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas, que confirman la presencia de hidroxiapatita con cierto grado de cristalinidad, se obtuvieron difractogramas similares para los tres recubrimientos, se observa que el grado de cristalinidad aumenta con el incremento de la temperatura <sup>[30]</sup> <sup>[31]</sup>, por lo tanto el recubrimiento tratado térmicamente presentó mayor cristalinidad a 600°C, esto puede ser asociado al transporte de masa debido a la coalescencia de los granos <sup>[32]</sup>. Se puede apreciar picos característicos ubicados en  $2\theta = 21.7, 35.42, 40.5, 63.56, 74.82, 78.06$  correspondientes a los planos (200), (301), (221), (510), (234), (161) respectivamente, estos concuerdan con los patrones internacionales para la hidroxiapatita, además no se detectó la presencia de fases adicionales, evidenciándose la continuidad de la capa de hidroxiapatita sobre el sustrato metálico.

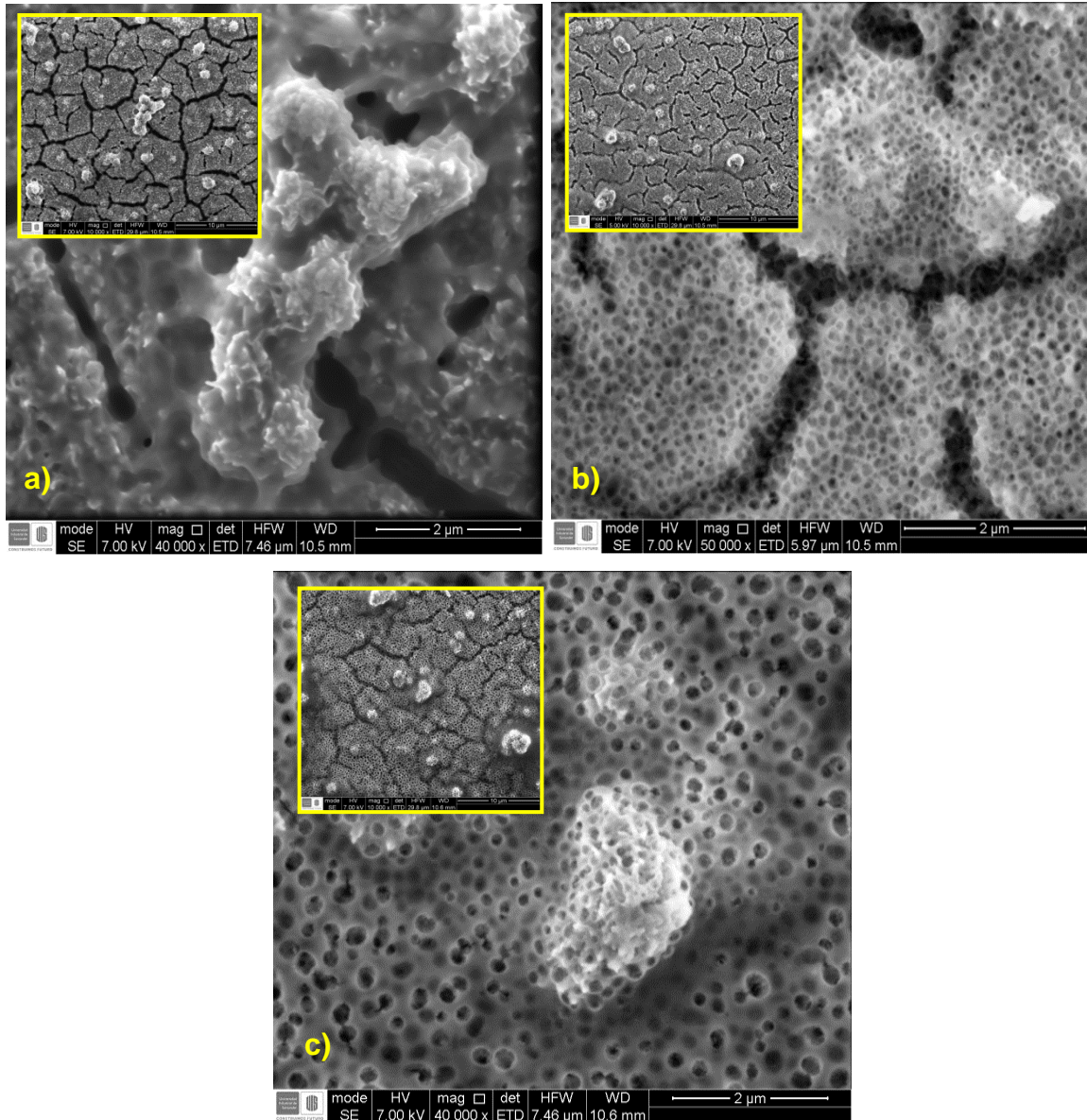
**Figura 14.** Difractograma de los sustratos recubiertos por hidroxiapatita tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C.



**Fuente:** Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE.

**4.3.2 Caracterización de los recubrimientos de hidroxiapatita tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C por la técnica FESEM.** Con el resultado de los análisis FESEM se analiza la morfología superficial de los recubrimientos y los análisis de EDS que cuantifican los porcentajes de los elementos presentes.

**Figura 15.** Análisis FESEM con recubrimiento de hidroxiapatita tratada térmicamente **(a)** 400°C, **(b)** 500°C y **(c)** 600°C.



**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

En la figura 15 se observa que los recubrimientos se encuentran constituidos por glóbulos distribuidos de manera dispersa sobre la superficie del sustrato y de tamaño variable, la morfología de la hidroxiapatita formada según el tratamiento

térmico, presenta variación de la porosidad (Tabla 3) y tienden a ser redondeados con el aumento de la temperatura, al igual se observan ciertos tipos de aglomerados que posteriormente mediante el análisis EDS se comprobó la presencia de hidroxiapatita. La Figura 15.a muestra una hidroxiapatita en forma de rosetas, no se evidencia la aparición de poros, su estructura es densa, al observar a 40000x las grietas denotan una profundidad sobre el recubrimiento tratado térmicamente a 400°C, visualmente estas grietas son más oscuras que en los demás recubrimientos; para el recubrimiento tratado a 500°C en la Figura 15.b se distinguen poros de un tamaño promedio de 0.128  $\mu\text{m}$ , nódulos redondeados dispersos sobre la superficie del sustrato, mayor número de grietas en las cuales se aprecia la misma porosidad presentada en la superficie; en la Figura 15.c se muestra la morfología para el recubrimiento tratado a 600°C, se observa un incremento del tamaño y número de poros, con un tamaño promedio de 0.240  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 3.** Tamaño promedio del poro medido a escala micrométrica.

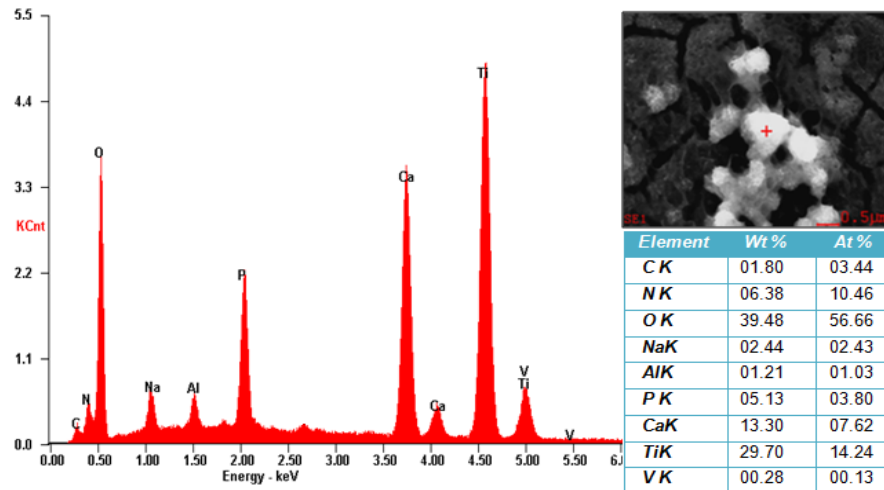
Temperatura tratamiento [°C]	Tamaño Promedio de poro [ $\mu\text{m}$ ]
400	Sin poros
500	0.128
600	0.240

**Fuente:** Autores

**4.3.3 Caracterización de los recubrimientos de hidroxiapatita tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C por la técnica EDS.** En los espectros EDS obtenidos para los recubrimientos tratados térmicamente a las diferentes temperaturas, se encontró la presencia de Ti, Al y V, elementos presentes en el sustrato metálico de Ti6Al4V, se aprecian picos de Na, los cuales se pueden asociar al titanato de sodio.

A continuación se muestran los resultados del análisis EDS que revelan la presencia de calcio y fósforo, lo cual evidencia que el recubrimiento formado pertenece a la familia de los fosfatos de calcio, los datos se resumen en la tabla 4 para su posterior clasificación.

**Figura 16.** Análisis EDS del recubrimiento tratado térmicamente a 400°C.

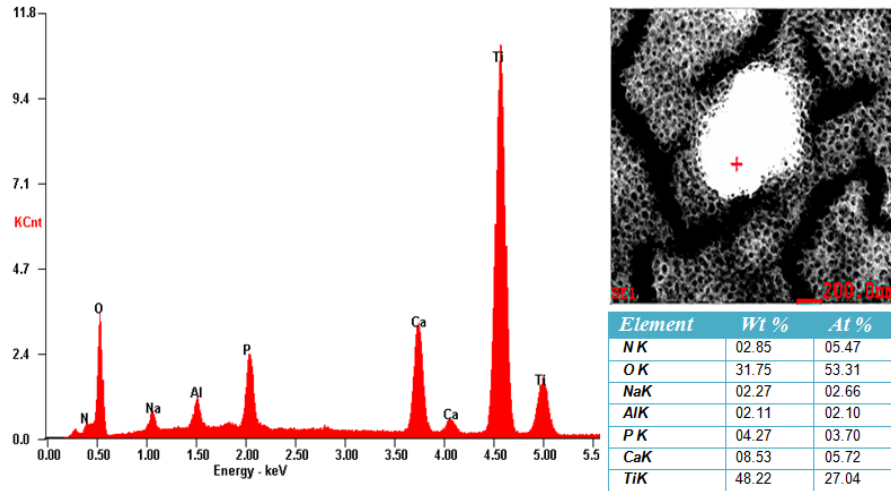


**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

El análisis EDS de la Figura 16 muestra la presencia de calcio y fósforo para el recubrimiento tratado a 400°C, según los datos obtenidos el recubrimiento corresponde a la relación del valor máximo de  $Ca/P=2$  obtenida para estos recubrimientos, clasificado como un fosfato tetracálcico, el cual fomenta un mayor crecimiento de apatitas por su alto contenido de Ca <sup>[33]</sup>. Según el análisis EDS es el recubrimiento que presentó mayores porcentajes de calcio y fósforo.

Para el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C según el análisis EDS mostrado en la Figura 17, se obtuvo un menor porcentaje atómico de calcio y fósforo, que se asocia al incremento de temperatura, el cual produce cambios estructurales del fosfato tetracálcico  $[Ca_4(PO_4)_2O]$  a hidroxiapatita deficiente en calcio  $[Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)_2]$  <sup>[31]</sup> relación  $Ca/P=1.55$ .

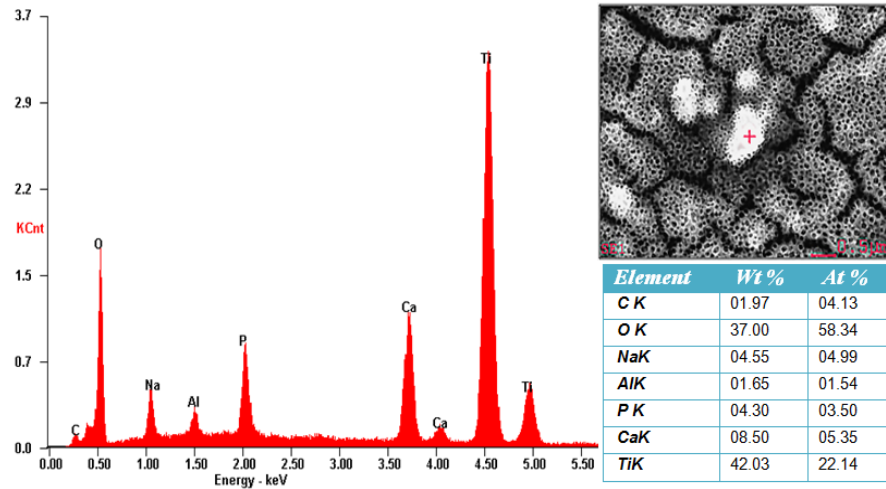
**Figura 17.** Análisis EDS para recubrimiento tratado térmicamente a 500°C.



**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

Para el recubrimiento tratado a 600°C según el análisis EDS mostrado en la Figura 18, se obtuvo una relación cercana a la obtenida en el recubrimiento de 500°C, con una relación de  $Ca/P=1.5$  clasificada como hidroxiapatita deficiente en calcio.

**Figura 18.** Análisis EDS para recubrimiento tratado térmicamente a 600°C.



**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

**Tabla 4.** Contenidos de Ca y P en los recubrimientos tratados térmicamente.

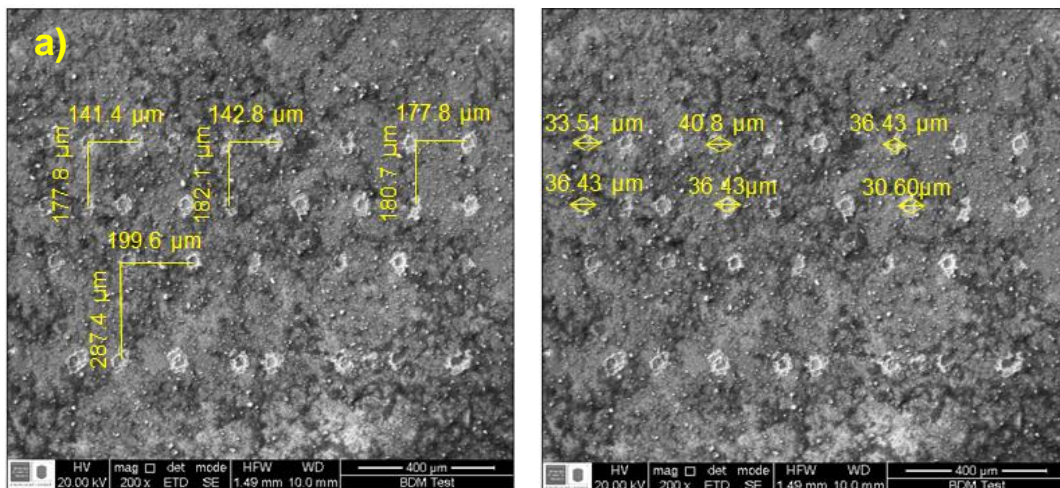
Temperatura tratamiento [°C]	% Atómico Ca	%Atómico P	Relación Ca/P
<b>400</b>	7.62	3.8	2
<b>500</b>	5.72	3.7	1.55
<b>600</b>	5.35	3.5	1.5

**Fuente:** Autores

#### 4.4 PATRONAMIENTO POR ABLACIÓN LÁSER

La figura 19.ab muestra el análisis FESEM del patronamiento realizado a los recubrimientos mediante ablación láser, el impacto de los pulsos láser originó cráteres con diámetros promedios de 35.83  $\mu\text{m}$ , se logró un espaciado en el eje X entre 80  $\mu\text{m}$  - 208  $\mu\text{m}$  y en el eje Y entre 163.2  $\mu\text{m}$  – 287.4  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

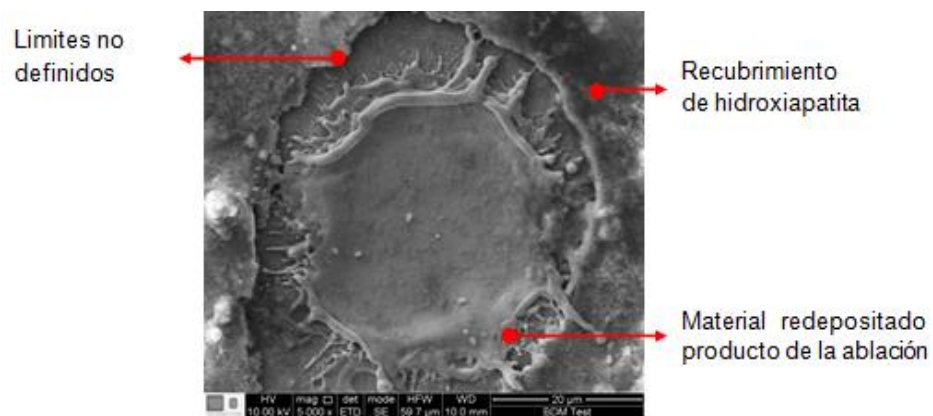
**Figura 19.** Micrografía FESEM del recubrimiento de hidroxiapatita patronado por ablación láser, medición de las distancias **(a)** plano XY y **(b)** diámetros de los cráteres.



**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

Los cráteres generados durante el patronamiento mediante ablación láser de pulsos cortos presentan variaciones tanto en diámetro como en posición debido a que el sistema de acción del pulso y el dispositivo que permitía el movimiento en el plano XY era operado manualmente. Se obtuvo una morfología del cráter similar para los tres recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas, como se observa en la Figura 20, que suelen no tener límites perfectamente definidos, crestas y material redepositado en los bordes, debido a que la longitud de onda, energía y duración de los pulsos afectan la longitud de penetración o profundidad de los cráteres sobre los recubrimientos [35].

**Figura 20.** Micrografía FESEM sobre el cráter sin inmersión en fluido fisiológico.



**Fuente:** Autores

#### 4.5 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD

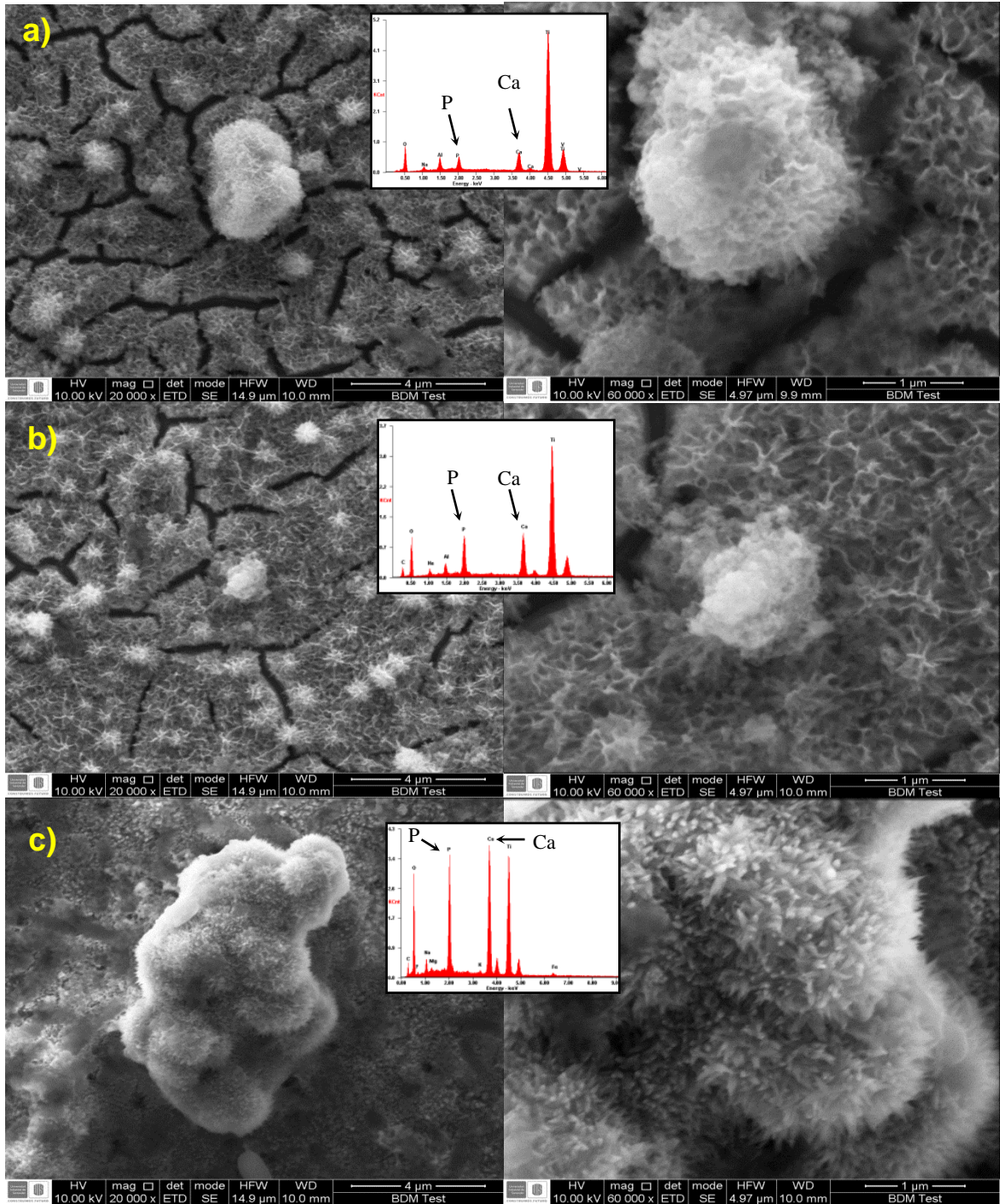
Las pruebas de bioactividad se realizaron para conocer la respuesta del recubrimiento patronado a la formación de apatita en presencia de fluidos similares a los del plasma sanguíneo. Para los recubrimientos se realizó la inmersión de los recubrimientos en solución fisiológica SBF durante 8 días sin patronar y patronados, se caracterizaron los recubrimientos mediante las técnicas FESEM, EDS y se evaluó el grado de absorción de Ca por absorción atómica.

#### **4.5.1 Evaluación de la bioactividad para recubrimientos sin patronamiento.**

Los recubrimientos tratados térmicamente e inmersos en SBF presentaron leves modificaciones morfológicas en los recubrimientos a 400 y 500°C, al comparar las micrografías obtenidas antes (figura 15) y después (figura 21) de la inmersión, se observa que el cambio originó una estructura laminar; además la muestra tratada térmicamente a 500°C presentó un decremento bastante notorio en sus nódulos de 2.5µm a 1.5µm aproximadamente, debido a los fenómenos de disolución y precipitación ocurridos durante la inmersión en el fluido, aumentando la formación de nódulos con ramificaciones en toda la superficie en comparación con el recubrimiento inicial de la hidroxiapatita deficiente en calcio; por otra parte la muestra tratada a 600°C presentó un aumento en el tamaño de nódulo de alrededor de tres veces su valor inicial. El recubrimiento tratado térmicamente a 600°C exterioriza una morfología en forma de agujas agudas, la morfología presentada por estos cristales posee características pertenecientes a la familia de los fosfatos de calcio según investigaciones previas <sup>[36]</sup>. Todos los recubrimientos de hidroxiapatita formaron una capa de apatita sobre su superficie después de inmersión en fluido fisiológico simulado SBF, lo que indica que estos recubrimientos en cierto grado son potencialmente bioactivos.

Los análisis EDS confirman la presencia de apatitas con relaciones de calcio y fósforo de 1.11, 1.35 y 1.3 para los recubrimientos tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C respectivamente. Por otra parte, la muestra tratada térmicamente a 600°C presentó la mayor bioactividad, pues se observa en las micrografías, una gran cantidad de depósitos de fosfatos de calcio con apariencia de esponja sobre la superficie del recubrimiento, la cual corresponde a una morfología típica de las apatitas crecidas en ensayos in vitro en SBF <sup>[37]</sup>.

**Figura 21.** Análisis FESEM con recubrimiento de hidroxiapatita tratada térmicamente: **(a)** 400°C, **(b)** 500°C, **(c)** 600°C inmersas en fluido fisiológico SBF.

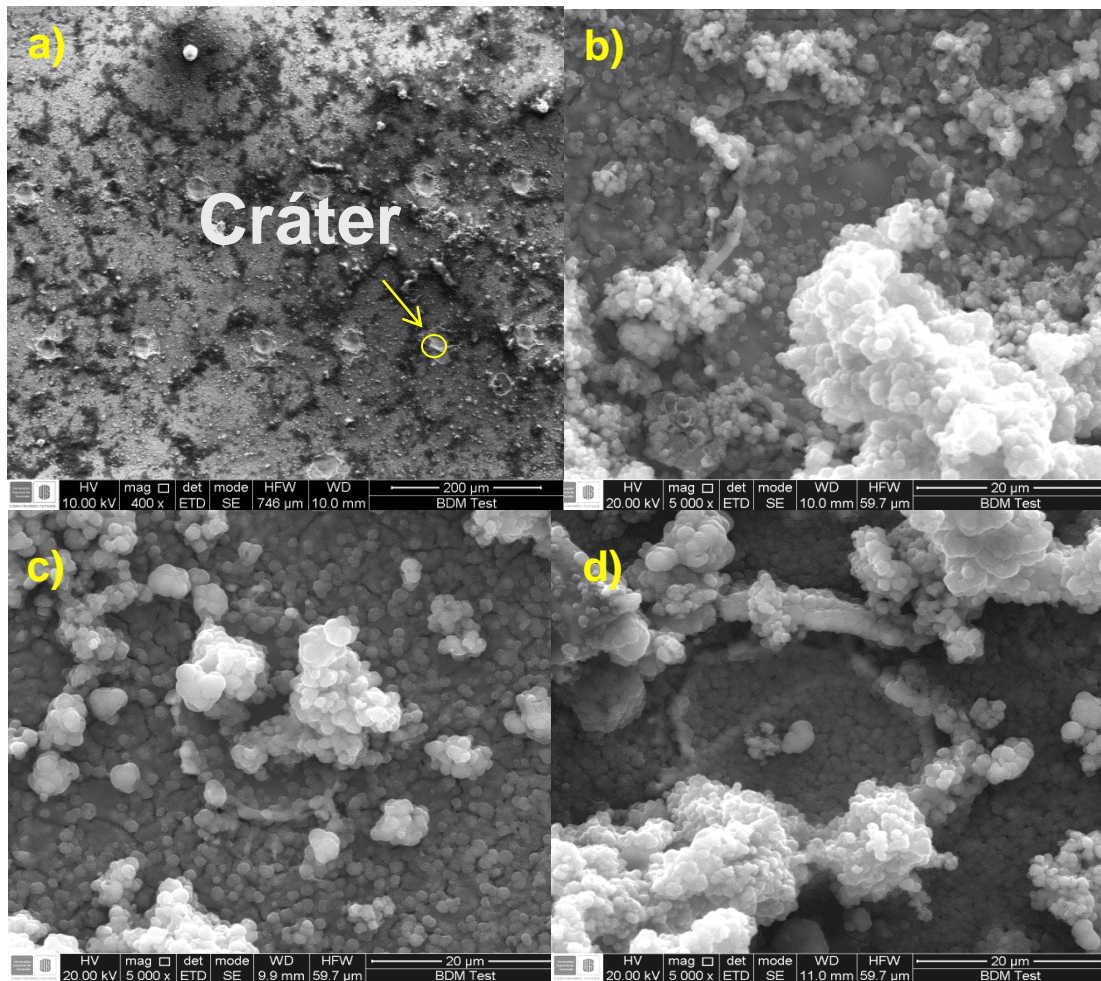


**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido- QUANTA FEG 650

#### 4.5.2 Evaluación de la bioactividad para recubrimientos con patronamiento.

En los ensayos de inmersión en SBF para los recubrimientos patronados mediante ablación láser, se observa que el recubrimiento de hidroxiapatita se encuentra depositado sobre la superficie en forma de aglomerados característicos de apatitas.

**Figura 22.** Micrografías FESEM: **(a)** morfología características de los recubrimientos patronados sin inmersión en SBF y **(b)** 400°C, **(c)** 500°C, **(d)** 600°C inmersas en fluido fisiológico SBF.



**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido- QUANTA FEG 650.

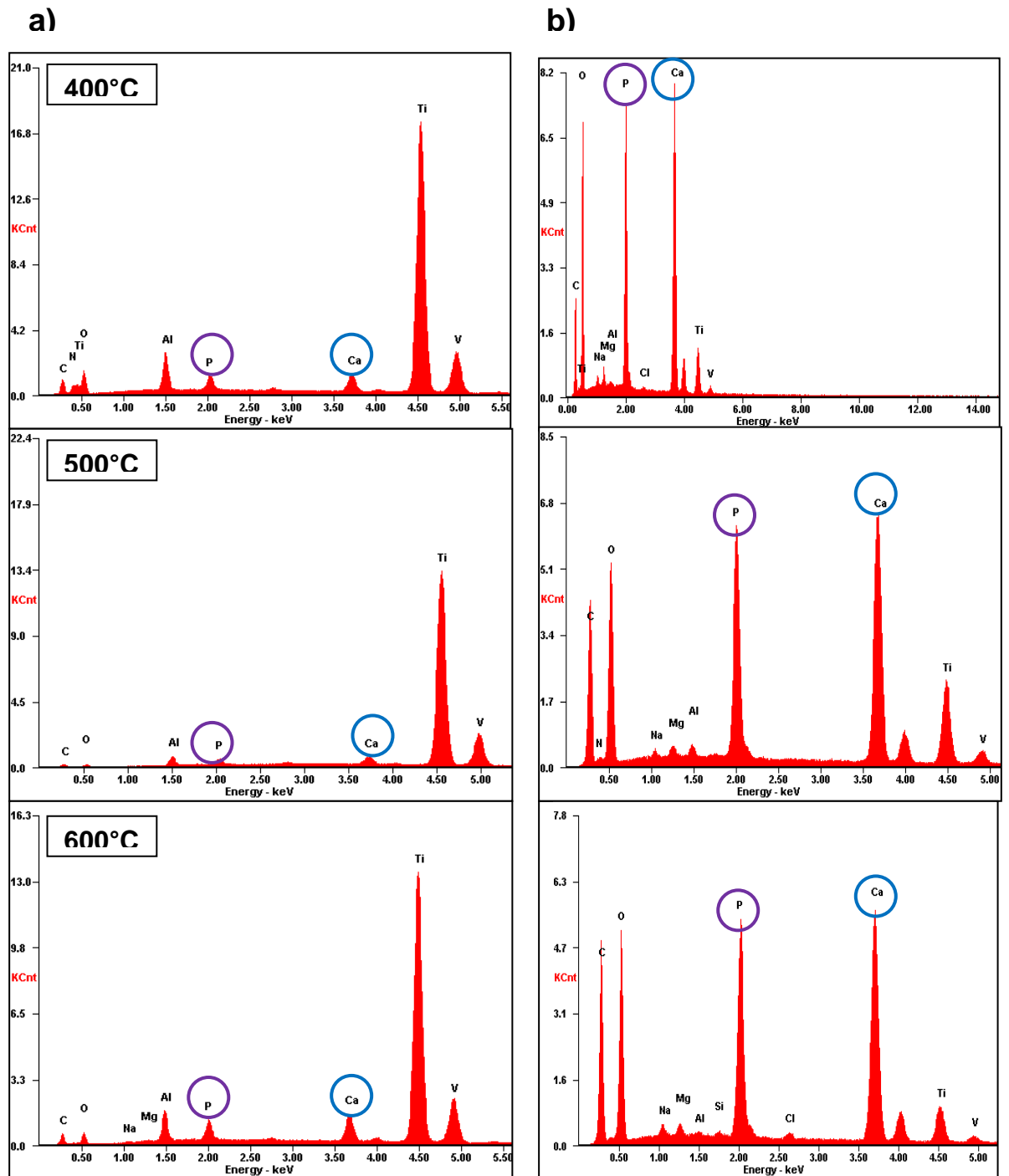
Al comparar las micrografías en la Figura 21 y la Figura 22 se observa que para los recubrimientos patronados se encontraron zonas donde hay gran cantidad de apatita depositada y otras donde hay poca presencia de apatita, lo que indica que ocurrió una nucleación preferencial del fosfato de calcio que activaron ciertas zonas de la superficie del recubrimiento, este resultado indica que el patronamiento favorece la nucleación de apatita sobre la superficie. Los análisis EDS demuestran la presencia de fosfatos de calcio sobre los recubrimientos, en la Figura 23, se determinó que para el recubrimiento tratado térmicamente a 400°C, la relación Ca/P en la zona patronada y la periferia fue 1.1 y 1.3 respectivamente; en el recubrimiento tratado a 500°C presentó relación de Ca/P 1.4 y 1.33, así mismo para el recubrimiento tratado a 600°C la relación de calcio y fósforo fue 1.4 tanto en el cráter como en la periferia, estos valores se resumen en la tabla 5. En la Figura 23, se muestra los análisis EDS de los recubrimientos patronados. Según los resultados obtenidos los porcentajes atómicos de calcio y fósforo aumentan en los recubrimientos patronados, siendo mayor en la zona periférica, lo que se confirma con los análisis FESEM (Figura 22), lo que indica que los puntos obtenidos son bioactivos.

**Tabla 5.** Contenidos de Ca y P de los recubrimientos patronados inmersos en fluido fisiológico SBF.

Temperatura tratamiento [°C]	% Atómico Ca		%Atómico P		Relación Ca/P	
	Cráter	Periferia	Cráter	Periferia	Cráter	Periferia
<b>Zona</b>						
<b>400</b>	2.15	9.96	1.98	7.49	1.1	1.33
<b>500</b>	2.49	8.3	1.86	6.25	1.4	1.33
<b>600</b>	4.18	7.91	3	5.66	1.4	1.4

**Fuente:** Autores

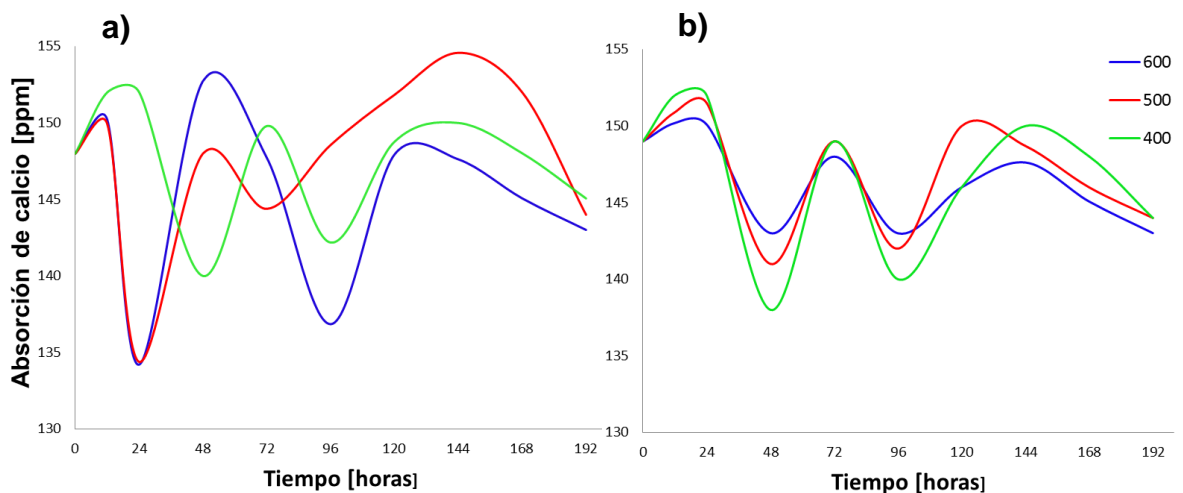
**Figura 23.** Espectros EDS para recubrimientos patronados **(a)** zona patronada y **(b)** periferia.



**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido- QUANTA FEG 650.

**4.5.3 Seguimiento de la absorción de calcio de los recubrimientos inmersos en solución fisiológica SBF mediante absorción atómica.** Se determinó las concentraciones iniciales y finales de calcio presentes en la disolución, cuyos valores se pueden apreciar en la Figura 24.

**Figura 24.** Concentración de calcio en solución SBF vs. Tiempo de inmersión, para los recubrimientos **(a)** sin patronar y **(b)** patronadas.

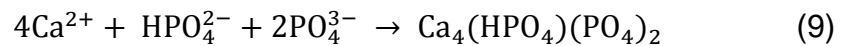
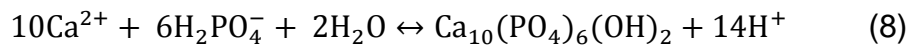


**Fuente:** Autores

En la Figura 24, se muestra que la cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$  inicialmente tienen una concentración de 148 ppm aproximadamente. Para la muestra tratada a 400°C se observa una disolución en las primeras 24 horas de inmersión en fluido fisiológico, mientras que las muestras tratadas a 500 y 600°C muestran un comportamiento de disolución de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  provenientes de la hidroxiapatita del recubrimiento en sus primeras 12 horas. Al finalizar el proceso de inmersión, se observa una disminución en las concentraciones de calcio, debido a la formación de precipitados de fosfatos de calcio y al crecimiento de un recubrimiento de apatita en la superficie de las muestras, como sea mencionado en diferentes investigaciones.<sup>[38][39][40]</sup>; esto es atribuido a la carga negativa de la HA cuando es inmersas en fluido fisiológico, los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{PO}_4^{-3}$  que se encuentran en la

superficie se combinan selectivamente con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  que se encuentran en el fluido, para formar un fosfato de calcio rico en calcio; cuando los iones de calcio se acumulan, la superficie adquiere una carga positiva, y entonces, puede combinarse con los iones de carga negativa de fosfato que se encuentran en el medio, para formar un fosfato de calcio amorfo con una relación baja. Esta es una fase metaestable y eventualmente se transforma en una apatita similar a la fase mineral del hueso [32].

La formación de diferentes fosfatos de calcio en solución SBF se puede describir mediante las siguientes reacciones:

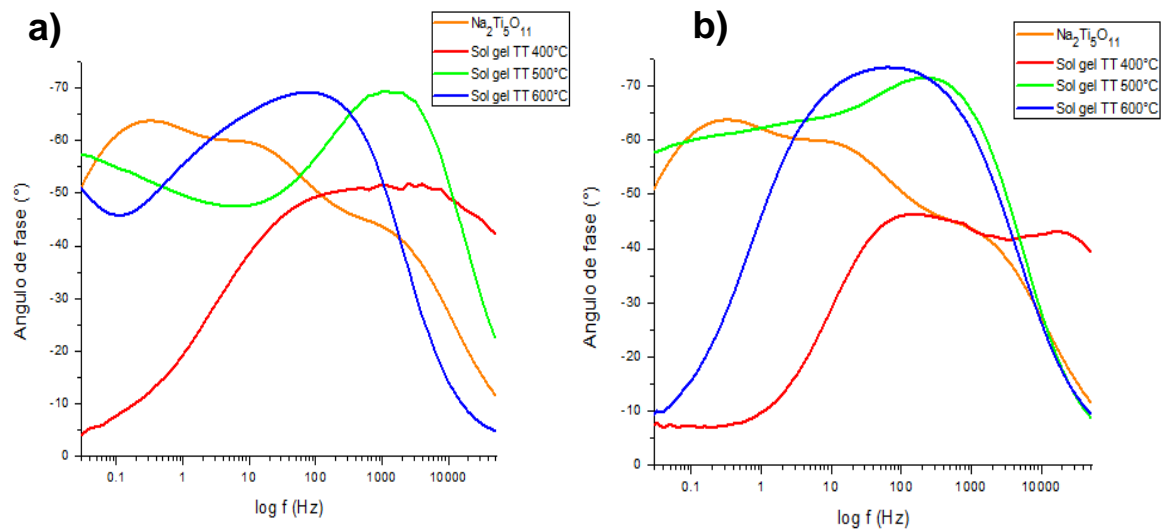


Para las muestras patronadas Figura 24.b, la concentración de la solución en el tiempo cero fue 150 ppm aproximadamente, los procesos de disolución y precipitación se presentan similares para los tres recubrimientos; la mayor precipitación se presentó para el recubrimiento tratado térmicamente a 600°C, esto se evidencia con los anteriores análisis de morfología mediante la técnica FESEM y el análisis cuantitativo EDS, se encontró que este recubrimiento es el que presenta más nódulos de apatita al interior de los cráteres y en su periferia, posee altos porcentajes de calcio y fósforo con una relación promedio de 1.4. Durante toda la inmersión se observa que para la formación de apatitas ocurre simultáneamente la etapa de disolución y precipitación, el SBF se satura en iones Ca y P para luego precipitarse las apatitas. En general los tres recubrimientos patronados generan superficies bioactivas, presentando mayor formación de depósitos de apatita el recubrimiento tratado térmicamente a 600°C luego 500°C y 400°C, lo que revela que a 600°C posee mayor bioactividad en presencia de fluido fisiológico SBF a 37°C por 8 días.

## 4.6 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

Se determinó la adsorción de calcio de los recubrimientos patronados y no patronados inmersos en fluido fisiológico a una concentración de 2.5mmol/L. En las figura 25 se ilustran los diagramas de Bode para el ángulo de fase.

**Figura 25.** Ángulo de fase para los espectros de Bode para los recubrimientos de hidroxiapatita: **(a)** antes de patronar y **(b)** patronados.

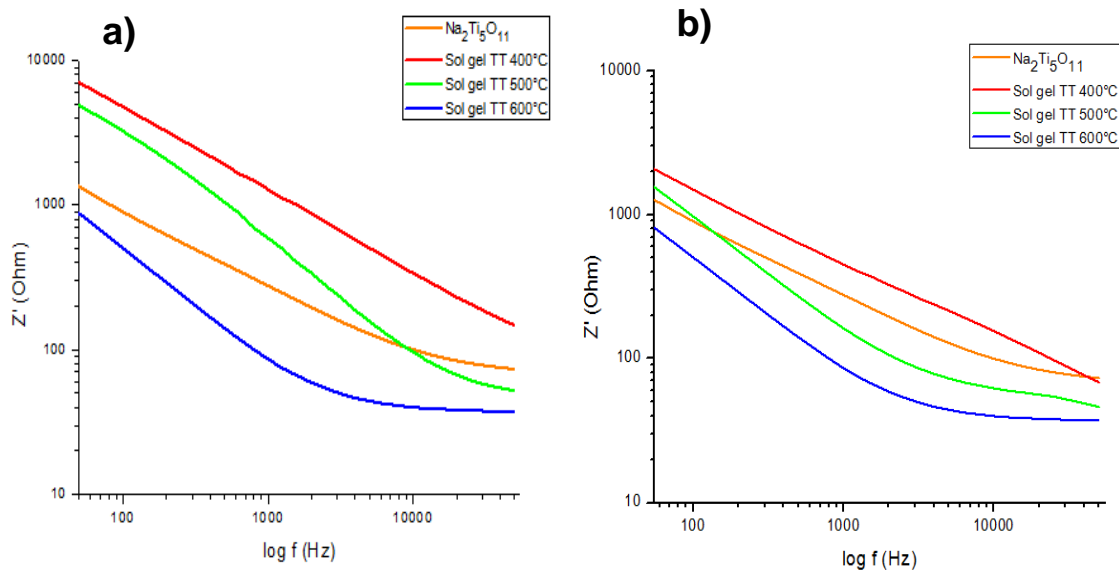


**Fuente:** Autores

En los diagramas de Bode mostrados en la figura 25, se observa que los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C y 600°C presentan comportamientos capacitivos a altas y medias frecuencias respectivamente, con valores de ángulo de fase de -70°. La caída de ángulo de fase desde la zona de medias frecuencias, para el recubrimiento tratado térmicamente a 600°C es un indicativo de la presencia de porosidades en el recubrimiento <sup>[41]</sup>. Así mismo el recubrimiento tratado a 500°C presentó una caída de ángulo, ocasionado por las porosidades presentes en el recubrimiento; sin embargo, la película tratada

térmicamente a 600°C al presentar una caída de ángulo en un rango mayor de frecuencia demuestra una mayor porosidad en comparación con el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C, lo cual concuerda con las morfologías observadas por microscopía FESEM.

**Figura 26.** Módulo para espectros de Bode de los recubrimientos de hidroxiapatita: **(a)** antes de patronar y **(b)** patronados.

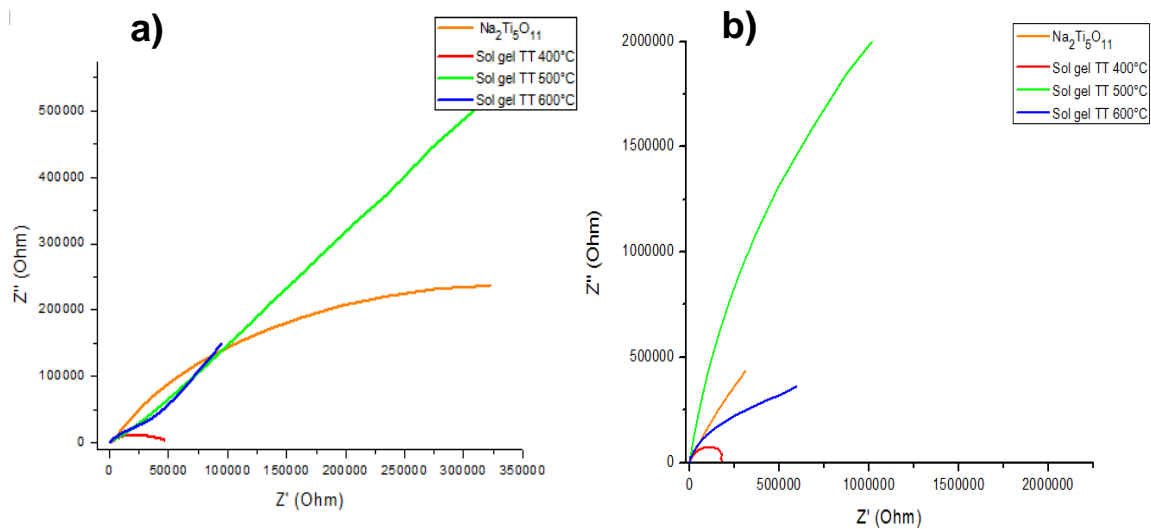


**Fuente:** Autores

En los diagramas de Bode para el módulo de impedancia mostrados en la Figura 26, indican que la mayor resistencia a la transferencia de carga corresponde al recubrimiento tratado a 400°C, a bajas frecuencias presentó un mayor módulo de impedancia, debido a que el recubrimiento es denso y no poroso. Al comparar la estabilidad electroquímica del recubrimiento obtenido a 500°C y 600°C se observa que los recubrimientos presentan menor resistencia a la transferencia de carga causadas por los poros y posible disolución del recubrimiento, este análisis se confirma con los diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 27, y a su vez se

complementa con los análisis de morfología presentados anteriormente mediante FESEM. En los diagramas para los recubrimientos patronados se observa que a bajas frecuencias el comportamiento es casi similar para las distintas temperaturas de tratamiento, sin embargo hay un decrecimiento del módulo de impedancia a bajas frecuencias, asociado a la resistencia generada por los cráteres con la penetración del fluido fisiológico en el recubrimiento.

**Figura 27.** Diagrama de Nyquist para sustratos recubiertos de hidroxiapatita: **(a)** antes de patronar y **(b)** patronados.

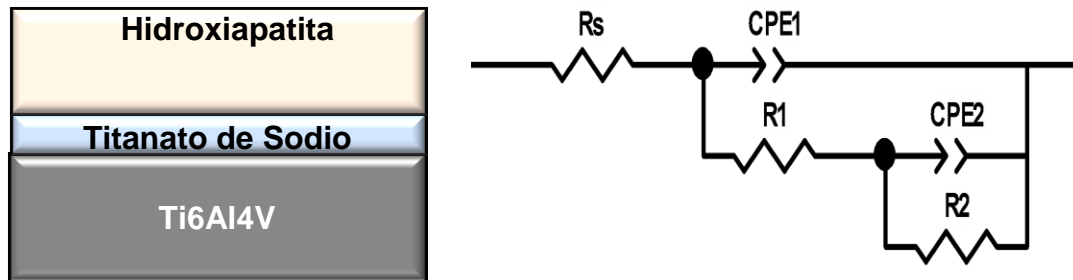


**Fuente:** Autores

**4.6.1 Circuitos equivalentes para los recubrimientos antes y después de patronar.** Para confirmar las hipótesis mencionadas, el sistema fue modelado utilizando circuitos equivalentes. Los valores de los parámetros eléctricos del circuito, se calcularon a partir del ajuste de los datos experimentales por el software ZVIEW 3.1C Scribner Associates Inc. Los criterios utilizados para la validación de la simulación fueron evaluados mediante un valor de chi-cuadrado menor a 0.0001.

Para el recubrimiento tratado térmicamente a 400°C sin y con patronamiento, el modelo simulado es mostrado en el anexo D, el sistema ha sido propuesto para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie <sup>[41]</sup>, en los cuales un elemento RC es asociado a la disolución del metal y otro al recubrimiento de hidroxiapatita, el sistema del circuito se ilustra en la Figura 28.

**Figura 28.** Sistema del Circuito equivalente para el recubrimiento tratado térmicamente a 400°C sin y con patronamiento.



**Fuente:** Autores

**$R_s$ :** Resistencia de la solución.

**$CPE1$ :** Capacitancia eléctrica relacionada con los procesos químicos que ocurren entre el recubrimiento y la solución.

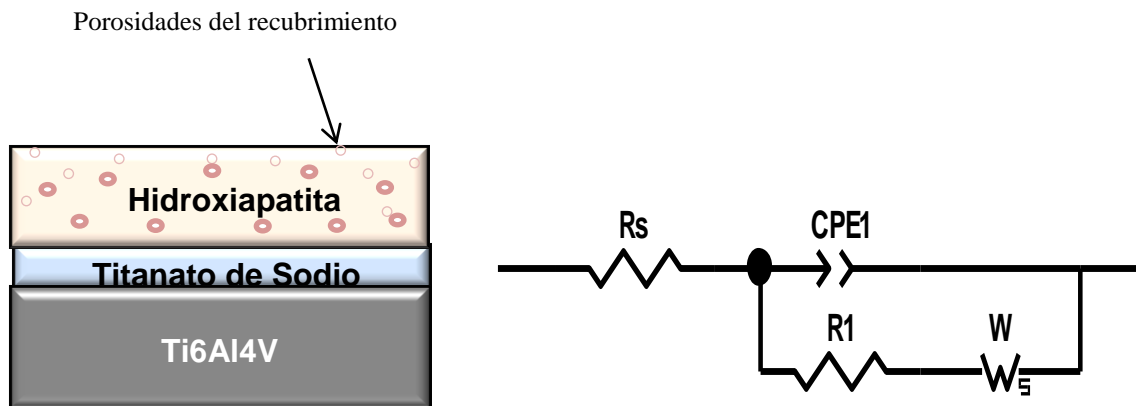
**$R1$ :** Resistencia eléctrica relacionada a los defectos del recubrimiento.

**$CPE2$ :** Capacitancia eléctrica relacionada a la doble capa eléctrica en la interfase electrodo (Ti6Al4V)/solución.

**$R2$ :** Resistencia a la transferencia de carga electrodo (Ti6Al4V)/solución.

Para los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C antes y después del patronamiento, se propuso un modelo para sistemas multicapa denominado circuito de Randles <sup>[43]</sup>, ilustrado en el anexo E, usado especialmente para este tipo de sistema, que tiene en cuenta, los efectos causados por la existencia de defectos o poros, por lo tanto se incluye un componente de Warbug para tener en cuenta la difusión a través de los poros o defectos del recubrimiento, en la Figura 29 se muestra el sistema correspondiente.

**Figura 29.** Sistema del Circuito equivalente para el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C sin y con patronamiento.



**Fuente:** Autores

**$R_s$ :** Resistencia de la solución.

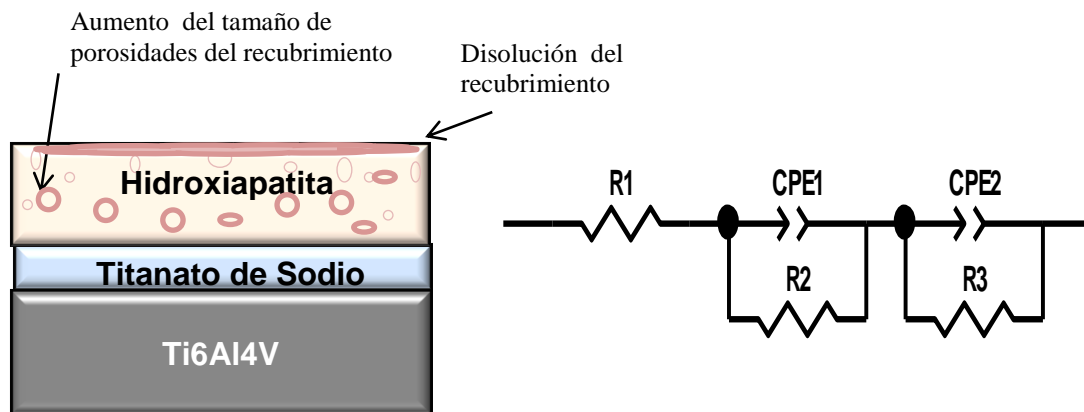
**$CPE1$ :** Capacitancia eléctrica relacionada con los procesos químicos que ocurren entre el recubrimiento y la solución.

**$R1$ :** Resistencia a la transferencia de carga entre el electrodo (Ti6Al4V)/solución.

**$W$ :** Difusión a través de los poros o defectos del recubrimiento.

El recubrimiento tratado térmicamente a 600 ° C antes de patronamiento, presentó un fenómeno similar de sistema multicapa simulándose el mismo circuito propuesto en la Figura 29, sin embargo, al realizar el patronamiento de la superficie presentó menor resistencia a la transferencia de carga causadas por el aumento de tamaño de los poros y posible disolución del recubrimiento, el circuito equivalente propuesto es mostrado en la Figura 30.

**Figura 30.** Sistema del Circuito equivalente para el recubrimiento tratado térmicamente a 600°C con patronamiento.



**Rs:** Resistencia de la solución.

**CPE1:** Capacitancia eléctrica relacionada con los procesos químicos que ocurren entre el recubrimiento y la solución.

**R2:** Resistencia eléctrica relacionada a los defectos y poros del recubrimiento.

**CPE2:** Capacitancia eléctrica relacionada a la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/solución.

**R3:** Resistencia a la transferencia de carga electrodo (Ti6Al4V)/solución.

## 5. CONCLUSIONES

- El uso de la técnica sol-gel y dip-coating permitió obtener recubrimientos de hidroxiapatita a bajas temperaturas de tratamiento térmico (400, 500 y 600°C) sobre sustratos Ti6Al4V, el grado de cristalinidad y porosidad incrementó con el aumento de temperatura.
- La formación de cráteres en las superficies de los recubrimientos de hidroxiapatita generaron una disminución en los valores de la resistencia a la transferencia de carga; por lo que al patronar se generaron sitios activos, que permitieron aumentar la interacción iónica entre el fluido fisiológico y la superficie, que favorecieron la nucleación de apatita sobre la superficie.
- La evaluación y caracterización de los recubrimientos mediante las técnicas EDS y FESEM demostraron que los recubrimientos tratados térmicamente a 600°C antes y después de patronar por ablación láser, presentó la mejor respuesta a la formación de fosfatos de calcio, induciendo un mayor crecimiento de apatitas durante la inmersión en fluido fisiológico.
- La evaluación del comportamiento electroquímico de los recubrimientos determinaron que la mayor resistencia a la transferencia de carga corresponde al recubrimiento tratado a 400°C, y los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C y 600°C presentan menor resistencia a la transferencia de carga causadas por porosidades y posible disolución del recubrimiento en sus primeras horas de exposición en fluido fisiológico, lo cual hace que este biomaterial sea una alternativa para la aplicación de implantes óseos.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar el patronamiento utilizando un control automatizado para mejorar la precisión del sistema de posicionamiento de los ejes XY.
- Se recomienda estudiar el efecto de los patrones obtenidos sobre la superficie recubiertas de hidroxiapatita en pruebas de bioactividad *in vivo* para evaluar la capacidad que tiene el recubrimiento patronado para mejorar problemas de desgaste asociados a movimientos articulares.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] CASTAÑEDA MARTÍN, Ernesto. Biomateriales de naturaleza inorgánica: metales, aleaciones y cerámicas. {En línea}. {Consultado 3 de Diciembre de 2013}. Disponible en: <http://www.analesranf.com/index.php/discurso/article/viewFile/802/767>.
- [2] RODIL, Sandra E. “Modificación superficial de biomateriales metálicos”. Caracas. Venezuela. 2009. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales. Vol. 29, p. 65-76.
- [3] GUO HE, Ping Liu, Qingbiao Tan. Porous titanium materials with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications. En: Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Shanghai, China. Enero, 2012. Vol. 5, no. Issue, p. 16–31.
- [4] BRICEÑO BOTINO, Rubén Darío. Estudio de la susceptibilidad a la corrosión en presencia de fluidos corporales simulados de una aleación Ti6Al4V recubierta con hidroxiapatita. Caracas, 2007, 158 pag. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Central de Venezuela. Facultad de ingeniería.
- [5] SEMINARIO DE BIOMATERIALES NANOESTRUCTURADOS. (2:23-27 de Julio de 2012: Bucaramanga). Memorias del Segundo Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnología del Plasma – IMRMPT.
- [6] LIZARBE, María Antonia. Sustitutivos de tejidos: de los biomateriales a la ingeniería tisular. En: Revista Academia de Ciencias. Exact.Fís.Nat. Vol.101; N°1, p.227-249, (2007).

[7] BUDDY D., Ratner, An Introduction to Materials in Medicine, 2nd Edition. En: Biomaterials Science. University of Washington, Seattle p.1-10. ISBN 0-12-582463-7.

[8] F.J., GIL, M.P., GINEBRA, J.A. PLANELL. Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos Duros. Biomecánica, (Barcelona). 1999, VII, vol. 13 p. 73-78.

[9] BRICEÑO B., Rubén D. Estudio de la susceptibilidad a la corrosión en presencia de fluidos corporales simulados de una aleación Ti6Al4V recubierta con hidroxiapatita. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 2007. Acta Microscópica, Vol. 18, p.150-159.

[10] CAMACHO GRISALES, Viviana Marcela. Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la formación de películas anódicas en la aleación Ti6Al4V. Bucaramanga, 2011, p. 20-21. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[11] XUANYONG, Liua. CHUB, K. CHUANXIAN, Dinga. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Shanghai, China. 2004. Materials Science and Engineering R 47 (2004) 49–121.

[12] J. M. VILLORA, P. CALLEJAS, M. F. BARBA. Métodos de síntesis y comportamiento térmico del Hidroxiapatito. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 5 Septiembre-Octubre 2002, Vol. 41 Núm. p.443-449.

[13] MANCHÓN MIRALLES, Ángel. Síntesis y caracterización de cerámicas de fosfato cálcico sustituidas con iones de estroncio, silicio y hierro. Madrid, 2011. Tesis para optar al grado de doctor. Universidad Rey Juan Carlos. Facultad de odontología. Departamento de estomatología.

[14] LONDOÑO, Marta Elena, ECHAVARRÍA, Alejandro, CALLE Francenith De La. Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. En: Revista EIA, ISSN 1794-1237. Junio 2006. Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia) No. 5, p.109-118.

[15] XUANYONG, L. CHU, P. CHUANXIAN, D. Surface nano-functionalization of biomaterials. Departamento de física y ciencia de los materiales, Universidad de Hong Kong, China. 2010. Material Science and engineering R. 70. 2010. 275-302.

[16] ENGEL, Elisabeth *et al.* Nanotechnology in regenerative medicine: the materials side. En: Trends in Biotechnology. 26 Noviembre 2007, Vol.26 No.1, p.39-50.

[17] ZEA, Alejandra. La ablación láser. 2013. [Internet] Disponible en: [http://prezi.com/mpwgdedr\\_scx/ablacion-laser/](http://prezi.com/mpwgdedr_scx/ablacion-laser/). Acceso 24 de Febrero de 2013.

[18] CORTÉS V. Fernando D. síntesis y caracterización de alfa-alúmina reforzada con  $ZrO_2$ -t para medios de molienda, [archivo digital],Morelia, mich. Marzo de 2011, p. 23-24

[19] HENCH, L. Larry. Sol-gel materials for bioceramic applications. En: Current Opinion in Solid State & Materials Science 1997. p. 604-610. [Electronic identifier]: 1359-0286-002-00604.

[20] BRINKER C., Jeffrey y HURD, Alan J. Fundamentals of sol-gel dip-coating. Julio, 1994. 201 (1991) p. 97-10.

[21] GÓMEZ JAREÑO, Noemí Arconada. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de  $TiO_2$ -anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en

sistemas fotocatalíticos. Madrid. 2012, pag.335. Trabajo de grado (Doctor en Ciencias Químicas). Facultad de Ciencias. Departamento de química inorgánica.

[22] Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens ASTM E3-01-2010.

[23] DIANGANG Wang, CHUANZHONG Chen, XIUNA Liu *et al.* Effects of sol-gel processing parameters on the phases and microstructures of HA films. *Rev. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 57 (2007) 237–242.

[24] SALAZAR PINTO, Mónica Patricia, CALDERÓN CASCAVITA, Leidy Ximena. Caracterización superficial del acero inoxidable HP-40 utilizando espectroscopía de  $\mu$ -PLASMA inducido por láser ( $\mu$ -LIBS). Bucaramanga, 2013, pag 102. Trabajo de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias.

[25] KOKUBO, Tadashi. TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. Kosugai, Japón. 2006. *Biomaterials* 27 (2006) 2907-2915.

[26] J. B. Park, Y.K. Kim. *Metallic Biomaterials. The Biomedical Engineering Handbook: Segunda edición.* Ed. Joseph D. Bronzino, 2000.

[27] J. Faure, A. Balamurugan, H. Benhayoune, P. Torres, G. Balossier, J.M.F. Ferreira. Morphological and chemical characterization of biomimetic bone like apatite formation on alkali treated Ti6Al4V titanium alloy. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1252–1257.

[28] SOUZA BISCAIA, Gelson de; LEPIENSKIB, CARLOS MAURÍCIO *et al.* Nanomechanical and nanotribological properties of bioactive titanium surfaces prepared by alkali treatment. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 4(2011) 756–765.

[29] BLANCO VERA, Marly X. CARVAJAL REY, Johanna. Obtención de superficies bioactivas sobre el sustrato Ti6Al4V mediante patronamiento por litografía láser. Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de INGENIERO METALÚRGICO. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga. 2013.

[30] LIUA, Dean-Mo. Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite. Department of Metals and Materials Engineering. University of British Columbia Biomaterials. Revista Elsevier, biomaterials. 23 (2002), p.1679-1687.

[31] GARCÍA NEGRETE, Carlos Andrés. Síntesis de nanopartículas de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  Y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para el desarrollo de sólidos porosos de interés biomédico. Medellín, 2009. p. 10-60. Tesis de Maestría en Ciencias Química. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de maestría en ciencias.

[32] MARÍN PAREJA Natalia *et al.* Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial. Rev. Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia N°43. p.67-76. Marzo, 2008.

[33] J. M. VILLORA, P. CALLEJAS, M. F. BARBA. Métodos de síntesis y comportamiento térmico del Hidroxiapatito. Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., 28500 Arganda del Rey, Madrid.

[34] ALVIRA Fernando. Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. La Plata, 2010, p.29-30. Trabajo de grado (Doctor en Química). Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química.

- [35] P. Fernigrini, O.R. Cámara y F. Y. Oliva. Síntesis y caracterización de distintas apatitas. Su utilización como biomaterial. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.
- [36] L. Jenaro, V. Caselis, E. Cervantes, E.R. Rosas. Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA sílice-CaO. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío 24(3) 92-95, septiembre de 2011.
- [37] F. Xin; C. Jian-Peng; W. Quian. Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 19 (2009) 347 352.
- [38] I. B. Leonor; A. Ito; K. Onuma. In vitro bioactivity of starch thermoplastic/hydroxyapatite composite biomaterials: an in study atomic force microscopy. Biomaterials 24 (2003) 579 – 585.
- [39] QUIROGA PARDO, Sadae Astrid. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO<sub>2</sub> en sus características bioactivas. Bucaramanga, 2011, p.23-45. Trabajo de grado para optar el título de Químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.
- [40] CUESTA, Jennifer *et al.* Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca-P obtenidos mediante anodizado por plasma químico (APQ) tratados térmicamente. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira., p. 233-238.
- [41] M.F. Juan, D.R. Romero, G.L. Joan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química

UNAM. p. 26. {En línea}. {Consultado Abril 12 de 2013}. Disponible en: [depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF](http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF)

[42] VESGA PRADA, Yuly Katherine. Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Medellín, 2010, p.51-59. Tesis de grado (Magíster en Materiales y Procesos). Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Facultad de Minas. Escuela de Materiales y Procesos.

## ANEXOS

### ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS.

REACTIVO	FÓRMULA	ESPECIFICACIONES
Ácido fluorhídrico	HF	37% PANREAC
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	65% MERCK
Agua destilada	H <sub>2</sub> O	Ninguna
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	99% MERCK
Hidróxido de sodio	NaOH	99 % MERCK
Nitrato de calcio	CaNO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	98% MERCK
Trietil Fosfito	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO	72 % J.T. BAKER
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99% MERCK
Hidróxido de Amonio	NH <sub>4</sub> OH	98% ALFA AESA

### ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS.

EQUIPO	APLICACIÓN
Equipo de metalografía.	Preparación superficial y desbaste
Microscopio óptico Olympus GX71.	Caracterización microestructural de la aleación Ti6Al4V.
Balanza - Santorius TE2145.	Pesado de cantidades de NaOH, CaNO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O y reactivos para la preparación del SBF.
Baño termostataado -Polystast CC1. HUBER.	Tratamiento alcalino con NaOH de los sustratosTi6Al4V y pruebas de bioactividad.
Estufa MERMMET	Secado de los recubrimientos de hidroxiapatita.
Horno Heraeus TYP K1700/1	Tratamiento térmico para el tratamiento alcalino con NaOH.
El pH-metro modelo HI2221 Hanna Instruments	Medición de ph del sol de hidroxiapatita.
Plancha de agitación -SCHOTT	Preparación sol de hidroxiapatita.
Equipo inmersor variable "Dip-Coating"- Versión 3.0.	Conformación de los recubrimientos de hidroxiapatita.

## ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS (continuación).

Láser Nd:YAG - Quanta Ray, Indi.	Patronamiento de los recubrimientos mediante ablación láser.
Potenciostato/Galvanostato GAMRY INSTRUMENTS Serie G750	Pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) sobre las muestras patronadas y sin patronar.
Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE	Caracterización de la cristalinidad de los recubrimientos de hidroxiapatita mediante la técnica DRX.
Microscopio electrónico de barrido FEI - Quanta FEG 650.	Caracterización morfológica y química de los recubrimientos de hidroxiapatita antes y después de patronar.
Espectrofotómetro de absorción atómica	Medición de absorción de Ca de los recubrimientos inmersos en SBF (bioactividad).

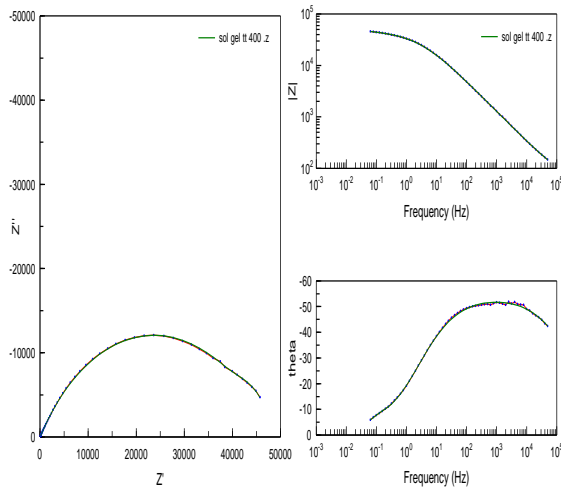
## ANEXO C. PRINCIPALES FORMULACIONES DE COMPUESTOS DE FOSFATO DE CALCIO CON SU RESPECTIVA RELACIÓN DE CA/P.

Nombre	Fórmula	Ca/P
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.0
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Hidroxiapatita deficiente de calcio	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$	1.5
Fosfato de calcio amorfo	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
Fosfato tricálcico ( $\alpha,\beta$ )	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Fosfato dicálcico (Monetita)	$\text{CaHPO}_4$	1.0
Fosfato dicálcico dihidratado (Brushita)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0
Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5

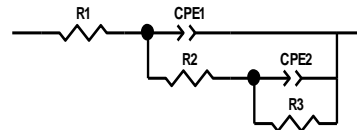
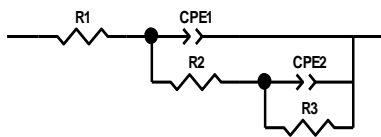
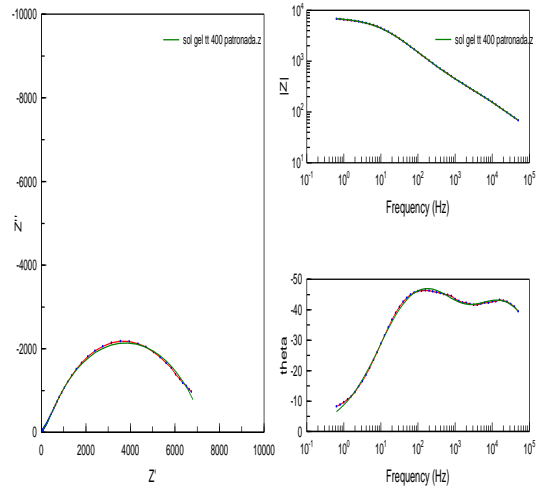
**Fuente:** MANCHÓN MIRALLES, Ángel. Síntesis y caracterización de cerámicas de fosfato cálcico sustituidas con iones de estroncio, silicio y hierro. (2011) <sup>[13]</sup>.

## ANEXO D. CIRCUITOS EQUIVALENTE PARA RECUBRIMIENTOS TRATADO TÉRMICAMENTE A 400°C.

**Antes de patronar**



**Patronadas**



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	36.28	0.67784	1.8684
CPE1-T	Free(+)	4.0259E-06	1.9003E-08	0.47202
CPE1-P	Free(+)	0.60232	0.00058414	0.096982
R2	Free(+)	47206	181.51	0.38451
CPE2-T	Free(+)	0.0005904	0.00011157	18.897
CPE2-P	Free(+)	1.184	0.12392	10.466
R3	Free(+)	2101	382.2	18.191

Chi-Squared: 0.00012833  
Weighted Sum of Squares: 0.014502

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 60)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

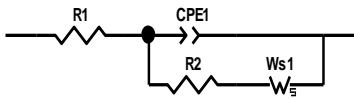
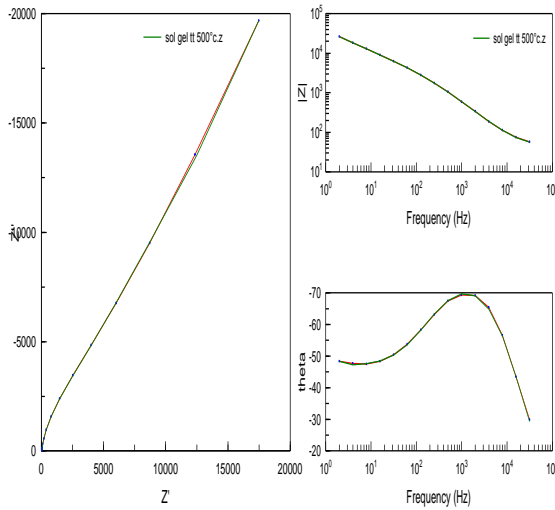
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	24	1.8048	7.52
CPE1-T	Free(+)	3.1383E-06	8.0031E-07	25.501
CPE1-P	Free(+)	0.68298	0.021686	3.1752
R2	Free(+)	491	63.131	12.858
CPE2-T	Free(±)	4.9656E-06	7.9407E-07	15.991
CPE2-P	Free(+)	0.68835	0.013709	1.9916
R3	Free(+)	6845	66.728	0.97484

Chi-Squared: 0.00021076  
Weighted Sum of Squares: 0.019601

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 50)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

# ANEXO E. CIRCUITOS EQUIVALENTE PARA RECUBRIMIENTO TRATADO TÉRMICAMENTE A 500°C.

## Antes de patronar

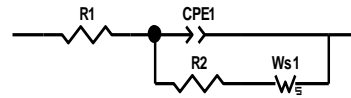
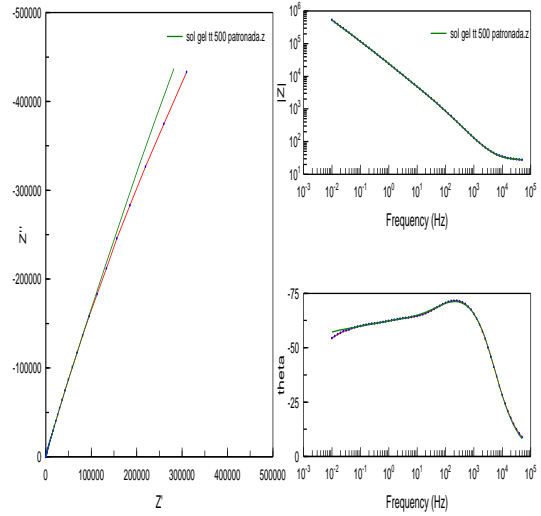


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	44.38	0.36686	0.82663
CPE1-T	Free(+)	6.7149E-07	2.0095E-08	2.9926
CPE1-P	Free(+)	0.89176	0.0029573	0.33163
R2	Free(+)	4072	207.11	5.0862
Ws1-R	Free(+)	88995	7189	8.078
Ws1-T	Free(+)	0.75167	0.098953	13.164
Ws1-P	Free(+)	0.52078	0.0062154	1.1935

Chi-Squared: 0.00010349  
 Weighted Sum of Squares: 0.0023802

Data File: ~Clipboard  
 Circuit Model File:  
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 15)  
 Maximum Iterations: 100  
 Optimization Iterations: 0  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus

## Patronadas

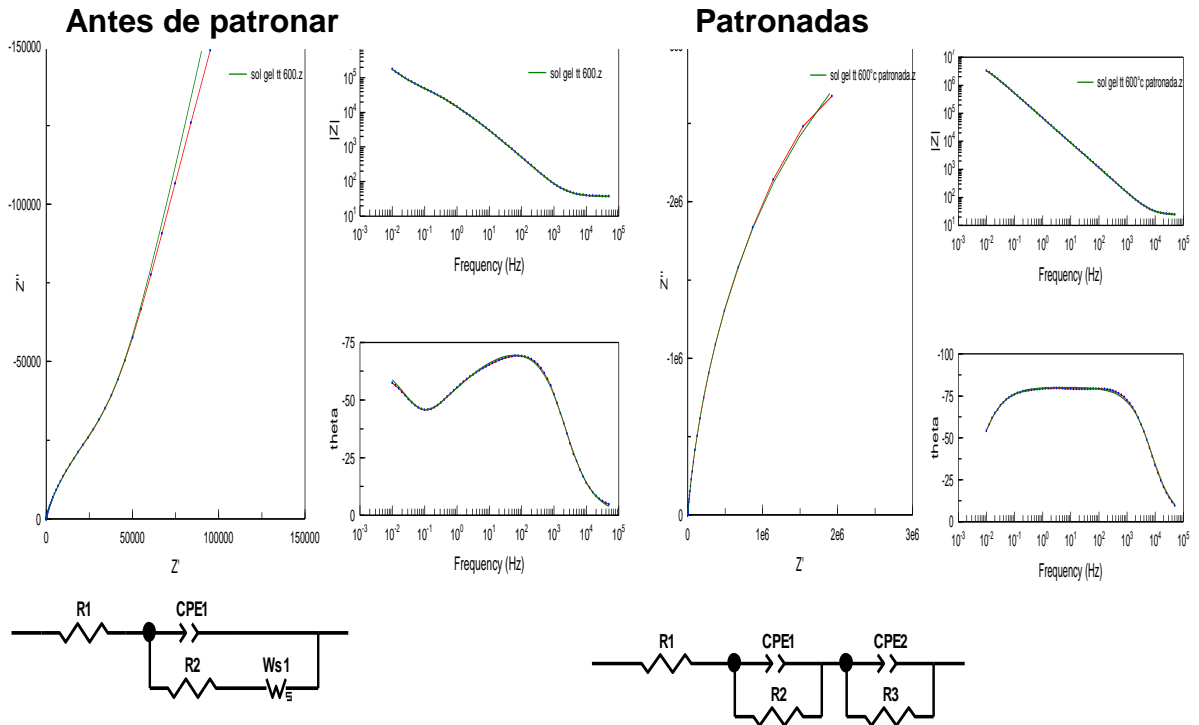


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	26.92	0.098961	0.36761
CPE1-T	Free(+)	3.9642E-06	6.7924E-08	1.7134
CPE1-P	Free(+)	0.87244	0.0018964	0.21737
R2	Free(+)	4615	253.22	5.4869
Ws1-R	Free(+)	2.8078E06	3.2818E05	11.688
Ws1-T	Free(+)	200.8	40.586	20.212
Ws1-P	Free(+)	0.59205	0.0014998	0.25332

Chi-Squared: 0.00021303  
 Weighted Sum of Squares: 0.02748

Data File: ~Clipboard  
 Circuit Model File:  
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 68)  
 Maximum Iterations: 100  
 Optimization Iterations: 0  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus

## ANEXO F. CIRCUITOS EQUIVALENTE PARA RECUBRIMIENTO TRATADO TÉRMICAMENTE A 600°C.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	44.38	0.36686	0.82663
CPE1-T	Free(+)	6.7149E-07	2.0095E-08	2.9926
CPE1-P	Free(+)	0.89176	0.0029573	0.33163
R2	Free(+)	4072	207.11	5.0862
Ws1-R	Free(+)	88995	7189	8.078
Ws1-T	Free(+)	0.75167	0.098953	13.164
Ws1-P	Free(+)	0.52078	0.0062154	1.1935

Chi-Squared: 0.00010349  
 Weighted Sum of Squares: 0.0023802

Data File: -Clipboard  
 Circuit Model File:  
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 15)  
 Maximum Iterations: 100  
 Optimization Iterations: 0  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	23.23	0.1107	0.47654
CPE1-T	Free(+)	1.9648E-05	1.5824E-05	80.537
CPE1-P	Free(+)	0.89019	0.098163	11.027
R2	Free(+)	3.5649E13	2.2798E19	6.3951E07
CPE2-T	Free(+)	3.3069E-06	4.5702E-07	13.82
CPE2-P	Free(+)	0.89192	0.016259	1.8229
R3	Free(+)	5.3222E06	1.1609E06	21.812

Chi-Squared: 0.00067684  
 Weighted Sum of Squares: 0.087312

Data File: -Clipboard  
 Circuit Model File:  
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 68)  
 Maximum Iterations: 100  
 Optimization Iterations: 0  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus