

**“DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE LA
ALEACIÓN Ti6Al4V ASTM F136”**



ENELFO MILÁN CASTRO PATERNINA



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

**“DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE LA
ALEACIÓN Ti6Al4V ASTM F136”**

ENELFO MILÁN CASTRO PATERNINA

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

Director

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico Ph. D

Codirector

YEZID ORLANDO GARCÍA PORTILLA
Ingeniero Metalúrgico

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

Dedico este importante logro:

*A Dios por la fortaleza y sabiduría brindada para afrontar las situaciones adversas, y por los
buenos momentos que me ha permitido vivir*

*A mis dos madres que me han apoyado incondicionalmente para que alcance todas las metas
conseguidas, y se han esforzado por hacer de mí, una mejor persona cada día*

*A mis hermanos que me dan fuerzas y alimentan las ganas de seguir adelante, por confiar en
mí y ser mis mejores amigos*

*A todos mis familiares y amigos por compartir su alegría y emociones, disfrutar de los
pequeños ratos que duran para siempre*

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

Darío Yesid Peña Ballesteros, Ingeniero Metalúrgico Ph. D, director de esta investigación.

Yezid Orlando García Portilla, Ing. Metalúrgico, codirector de esta investigación.

Custodio Vásquez Quintero, Ingeniero Metalúrgico M. Sc, director del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC).

Hugo Armando Estupiñán Durán, Ingeniero Metalúrgico Ph. D.c, investigador a cargo de los laboratorios del GIC y dirigente en esta investigación.

Enrique Mejía, Químico, y a los demás miembros del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), Escuela de Química, UIS.

Ricardo Martínez y Manuel Andrade, Ing. Metalúrgicos, investigadores del GIC.

Guillermo Aceros, técnico del Laboratorio de Ingeniería Química, UIS.

Ambrosio Carrillo, técnico Lab. Carbones de la Escuela de Ing. Metalúrgica, UIS.

A todos mis familiares, amigos y compañeros del GIC.

A todas aquellas personas que de una u otra forma participaron y colaboraron para el desarrollo de esta importante investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1. BIOMATERIALES	3
1.1.1. Clasificación de los biomateriales	4
1.1.2. Biocompatibilidad	5
1.2. MATERIALES METÁLICOS IMPLANTABLES	5
1.2.1. Titanio y sus aleaciones	6
1.2.2. Ti6Al4V	8
1.3. FOSFATOS	9
1.4. BIOMATERIALES CERÁMICOS	10
1.4.1. Apatita	11
1.4.2. FosfatoTricálcico (TCP) e Hidroxiapatita (HAP)	12
1.5. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HA	13
1.5.1. Deposición electrolítica	13
1.5.2. Variables del proceso de electrodeposición	14
1.5.2.1. Concentración del electrolito	15
1.5.2.2. Voltaje	15
1.5.2.3. Temperatura	15
1.5.2.4. Tiempo	15

1.5.2.5. Agitación	15
1.5.3. Electrodeposición de fosfatos de calcio	16
1.5.3.1. Primera etapa: reacciones electroquímicas	16
1.5.3.2. Segunda etapa: reacciones ácido-base	17
1.5.3.3. Tercera etapa: reacciones de precipitación	17
1.6. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS BIOMATERIALES	17
1.6.1. Ambiente fisiológico del implante ortopédico	17
1.7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES USADOS EN IMPLANTES	18
1.7.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	18
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	22
2.1.1. Recopilación de información	22
2.2. DIMENSIONAMIENTO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	22
2.2.1. Selección de los materiales	22
2.2.2. Determinación de parámetros	23
2.2.3. Selección y calibración de equipos	24
2.3. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES	25
2.3.1. Condiciones iniciales de trabajo	25
2.3.2. Ensayos preliminares	26
2.3.3. Diseño de experimentos	28
2.4. OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO	28
2.4.1. Preparación superficial de las muestras	28

2.4.1.1. Desbaste	29
2.4.1.2. Baño ultrasónico	29
2.4.1.3. Decapado químico	29
2.4.1.4. Baño ultrasónico	30
2.4.2. Deposición electrolítica de fosfatos de calcio	30
2.4.2.1. Pesada inicial de las muestras	30
2.4.2.2. Montaje de la celda electrolítica	30
2.4.2.3. Ejecución de ensayos	31
2.4.2.4. Pesada final de las muestras	31
2.5. CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO	31
2.5.1. Reconocimiento de fosfatos de calcio	31
2.5.2. Análisis de morfología	31
2.5.3. Evaluación de la resistencia a la polarización (R_p)	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO DE Ti6Al4V	33
3.2. ENSAYOS PRELIMINARES	34
3.2.1. Deposición electrolítica	34
3.2.2. Determinación de variables	36
3.3. ENSAYOS FINALES	38
3.3.1. Reconocimiento de fosfatos de calcio	38
3.3.1.1. Análisis estadístico para Ca/P	40
3.3.2. Evaluación electroquímica	47
3.3.3. Análisis de densidad de corriente, ganancia de peso y R_p	47

3.3.3.1. Densidad de corriente	48
3.3.3.2. Ganancia de peso	49
3.3.3.3. Resistencia a la polarización	50
3.3.4. Influencia de las variables independientes en la electrodeposición	52
3.3.4.1. Temperatura	52
3.3.4.2. Agitación	53
3.3.4.3. Voltaje	53
3.3.5. Análisis de SEM	55
3.3.6. Determinación de las condiciones adecuadas para la electrodeposición de fosfatos de calcio	56
CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXOS	64

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los biomateriales	4
Tabla 2. Composición de la aleación Ti6Al4V ASTM F136	8
Tabla 3. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V	9
Tabla 4. Relación Ca/P para los fosfatos de calcio más comunes	12
Tabla 5. Parámetros que intervienen en la electrodeposición	25
Tabla 6. Condiciones iniciales de trabajo	26
Tabla 7. Parámetros fijos de trabajo	27
Tabla 8. Rangos de las variables	27
Tabla 9. Diseño de experimentos	28
Tabla 10. Composición del Ti6Al4V	33
Tabla 11. Relación Ca/P de los recubrimientos depositados sobre el Ti6Al4V	39
Tabla 12. Relación Ca/P de los recubrimientos obtenidos a 60 °C	43
Tabla 13. Datos de densidad de corriente, ganancia de peso y Rp obtenidos	48
Tabla 14. Condiciones recomendadas para la electrodeposición de fosfatos de calcio	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructuras cristalinas del titanio (fases α -Ti y β -Ti)	7
Figura 2. Estructura del grupo fosfato	9
Figura 3. Mejoramiento de la oseointegración por aplicación de recubrimientos bioactivos	11
Figura 4. Celda electrolítica	14
Figura 5. Efecto de la no uniformidad en la distribución de la densidad de corriente	16
Figura 6. Gráfico de Nyquist	19
Figura 7. Gráfico de Bode (módulo)	20
Figura 8. Gráfico de Bode (ángulo)	20
Figura 9. Esquema de la metodología	21
Figura 10. Celda de vidrio	23
Figura 11. Electrodo: a) cátodo de Ti6Al4V y b) ánodo de grafito	24
Figura 12. Baño ultrasónico	29
Figura 13. Decapado químico	30
Figura 14. Esquema del montaje de la celda electrolítica	31
Figura 15. Micrografía del Ti6Al4V antes de la electrodeposición	33
Figura 16. Espectro de EDS del Ti6Al4V	33
Figura 17. Espectros de LIBS para recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V	34
Figura 18. Variación de Ca al interior del recubrimiento	35

Figura 19. Espectro de FTIR para recubrimientos obtenidos sobre Ti6Al4V	36
Figura 20. Espectros de EDS para recubrimientos obtenidos a temperatura: a) 25 °C y 60 °C	39
Figura 21. Gráfico de pareto estandarizado para Ca/P	40
Figura 22. Gráfico de efectos principales para Ca/P	40
Figura 23. Gráfico de interacción para Ca/P	41
Figura 24. Variación de Ca/P respecto al voltaje y agitación, a 60 °C	44
Figura 25. Espectros de LIBS para los recubrimientos depositados a 60°C	45
Figura 26. Espectros de FTIR para los recubrimientos depositados	45
Figura 27. Diagrama de Bode para los recubrimientos obtenidos a 60 °C	47
Figura 28. Variación de densidad de corriente respecto al voltaje y agitación, a 60 °C	49
Figura 29. Variación de ganancia de peso respecto al voltaje y agitación, a 60 °C	50
Figura 30. Variación de Rp respecto al voltaje y agitación, a 60 °C	51
Figura 31. Efecto de la temperatura en la uniformidad del recubrimiento	52
Figura 32. Efecto de la agitación en la uniformidad del recubrimiento	53
Figura 33. SEM de los recubrimientos de fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V	55

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Montaje de la celda electrolítica para la electrodeposición de fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V ASTM F136	65
Anexo B. Montaje y condiciones para la evaluación de Rp	66
Anexo C. Espectros y composiciones de EDS de las muestras depositadas con fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V	67
Anexo D. Espectros de LIBS de las muestras depositadas con fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V	74
Anexo E. Espectros de FTIR para recubrimientos depositados con fosfatos de calcio, a 60 °C	78
Anexo F. Diagramas de Bode de recubrimientos depositados a 60 °C	80
Anexo G. Resultados estadísticos de densidad de corriente, a 60 °C	82
Anexo H. Resultados estadísticos de ganancia de peso, a 60 °C	83
Anexo I. Fotografías macroscópicas de las muestras depositadas con fosfatos de calcio	84

RESUMEN

DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ASTM F136 *

AUTOR: Enelfo Milán Castro Paternina **

Palabras claves: Biomaterial, bioactividad, fosfatos de calcio, electrodeposición

DESCRIPCIÓN:

Desde hace varios años se ha venido investigando sobre materiales que tengan la capacidad de sustituir tejidos u órganos, en especial al hueso, sin que se presenten reacciones inflamatorias en el cuerpo humano. El Ti y sus aleaciones han sido foco de numerosas investigaciones, con el fin de poder aplicarlas en cirugía traumática. Se ha encontrado que este material posee buena resistencia a la corrosión y buena resistencia mecánica con relativa baja densidad, el problema es que no posee buena biocompatibilidad.

Es bien conocido que mediante la aplicación de recubrimientos bioactivos, tales como los fosfatos de calcio, se puede mejorar la oseointegración del implante.

En este estudio se obtuvo recubrimientos de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ASTM F136, los cuales fueron previamente tratados a partir de una mezcla de ácidos HCl: H₂SO₄: H₂O (1: 1: 1), con el fin de aumentar su rugosidad y así mejorar la adherencia del depósito. Estos recubrimientos se obtuvieron por electrodeposición catódica, donde se analizó el efecto de la temperatura, agitación y voltaje suministrado a la celda electrolítica. Los rangos estudiados fueron: agitación (600 a 800 rpm), temperatura (25 a 60°C) y voltaje (9 a 15 V). Los depósitos obtenidos se caracterizaron por SEM-EDS, FTIR y LIBS, obteniéndose que a temperatura ambiente no hubo precipitación de fosfatos de calcio sobre el sustrato, y que a 60°C se obtuvieron fosfatos de calcio con relaciones Ca/P entre 1.35 y 2.3, y una morfología compuesta por pequeños cristales columnares bien definidos, índice de un buen ordenamiento atómico.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Ing. Yezid Orlando García Portilla

ABSTRACT

ELECTROLYTIC DEPOSITION OF CALCIUM PHOSPHATE ON Ti6Al4V ALLOY ASTM F136 *

AUTHOR: Enelfo Milán Castro Paternina **

Keywords: Biomaterial, bioactivity, calcium phosphate, electrodeposition

DESCRIPTION:

For several years has been conducting research on materials that are capable of replacing tissue or organs, especially the bone, without presenting inflammatory reactions into the human body. The Ti and its alloys have been the center of numerous investigations, in order to apply them in traumatic surgery. This material has good corrosion resistance and good mechanical strength relatively low density, but has a problem; it does not have good biocompatibility.

It is well known that through the implementation of bioactive coatings, such as calcium phosphates, it can be improved osseointegration of the implant.

In this study calcium phosphate coatings was deposited on substrates of Ti6Al4V ASTM F136, which previously were treated from acid mixture HCl: H₂SO₄: H₂O (1: 1: 1), with the purpose of obtaining a greater roughness and to improve the adhesion of the deposit. This coatings were obtained by cathodic electrodeposition, where was analyzed the effect of temperature, stir and voltage supplied to electrolytic cell. The ranges studied were: stir (600 to 800 rpm), temperature (25 to 60 °C) and voltage (9 to 15 V). The deposits obtained were characterized by SEM-EDS, FTIR and LIBS, it was possible to be concluded that is not calcium phosphate precipitation on substrate at room temperature, and at 60°C the ratios Ca/P of calcium phosphate were between 1.35 and 2.3, and well-defined small size columnar crystals morphology, indicating a good atomic order.

* Degree project

** Faculty of Physical Chemical Engineering's, School of Metallurgical Engineering and Science of Materials.

Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Ing. Yezid Orlando García Portilla

INTRODUCCIÓN

El campo de investigación de los biomateriales ha adquirido gran auge en los últimos años, debido a que millones de personas en el mundo sufren alguna fractura o discapacidad, y se ven obligados a utilizar prótesis para reparar o reemplazar un órgano o parte de él [1, 3, 4].

Es bien conocido que el Titanio y sus aleaciones son los materiales más empleados por la industria biomédica para estos implantes, debido a sus propiedades físicas, mecánicas y químicas. Entre estas aleaciones la más utilizada es el Ti6Al4V ASTM F136, la cual dentro de las aleaciones comerciales tiene la densidad y el módulo de elasticidad más cercano al del hueso, y posee la capacidad de formar espontáneamente una capa de óxido de Ti que la protege de la corrosión [3, 5]. Sin embargo, esta capa suele ser muy delgada y deteriorarse al someterse a fricción, lo cual llevaría a que el material disminuya sus propiedades biocompatibles ya que con el tiempo podría liberarse Al y V los cuales suelen ser tóxicos, y tener reacciones secundarias desfavorables para los tejidos del cuerpo humano. A su vez, los implantes metálicos no son capaces de inducir una unión natural al tejido óseo de manera espontánea, lo cual causaría un posible rechazo del implante por parte del paciente [1, 2, 5].

No obstante, varios investigadores han reportado que por medio de tratamientos superficiales se puede volver bioactiva la superficie de los implantes, mejorando así la interfaz implante-tejido y aumentando la oseointegración. Dentro de estos tratamientos superficiales, se encuentra la aplicación de recubrimientos biocerámicos, tales como los fosfatos de calcio, los cuales son ampliamente utilizados debido a la afinidad que presentan con los tejidos óseos, ya que en su composición contienen fosfatos de calcio [1, 4, 7].

En principio estos recubrimientos de fosfatos de calcio comenzaron a aplicarse mediante la técnica de plasma-spray, pero últimamente se ha venido investigando a cerca del uso de la técnica de electrodeposición para obtener dichos recubrimientos, e incluso en otros países ya se ha implementado, debido a que permite trabajar con sustratos de formas complejas y controlar composición química, uniformidad y espesor del recubrimiento. Sin embargo, aún no se tiene absoluta claridad sobre el mecanismo de deposición de fosfatos de calcio en la celda electroquímica, ni tampoco, en la influencia que ejercen las variables del proceso en la electrodeposición de dichos fosfatos [3, 7, 31].

Cabe mencionar, que con la presente investigación se pretende obtener recubrimientos de fosfatos de calcio por medio de deposición electrolítica, sobre un biomaterial utilizado actualmente en la industria biomédica; y determinar el efecto que tienen algunas variables de la celda electrolítica, en el proceso de electrodeposición de estos fosfatos de calcio. Con esto se ayudaría a entender mejor el proceso de obtención de estos recubrimientos, para una posible aplicación como implante en el cuerpo humano [7].

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 BIOMATERIALES

Un biomaterial es un material sintético que actúa interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de sustituir algún órgano o tejido, de manera que cumpla sus funciones específicas, y se obtenga una respuesta adecuada por parte del sistema biológico. Este material que es implantado debe ser aceptado por parte de los tejidos que lo rodean y del cuerpo en general; por lo tanto debe ser biocompatible, no debe producir irritación de las estructuras cercanas, infecciones, alergias, entre otras complicaciones que se pueden presentar [1, 5].

En el estudio de los biomateriales es importante tener en cuenta que entre el organismo receptor y éstos hay una doble acción, uno actúa sobre el otro y viceversa. El material implantado da lugar a una respuesta biológica del organismo receptor, y puede que exista el rechazo. Pero el cuerpo también puede actuar adversamente al material; es decir éste se degrada a causa de la corrosión, perdiendo sus propiedades mecánicas y su funcionamiento no es el óptimo [5, 14].

Por lo tanto los biomateriales deben poseer ciertas características que les permita actuar en el medio fisiológico tales como:

- Biocompatibilidad y resistencia a la corrosión en el medio.
- Propiedades mecánicas y físicas compatibles con su función específica en el cuerpo humano.
- Resistencia a la fatiga para las aplicaciones de cargas cíclicas.
- Osteointegración que es función de la biocompatibilidad, el diseño y superficie del implante, el estado del lecho óseo y las técnicas quirúrgicas empleadas.

El estudio de cualquier biomaterial implicará la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas (composición, densidad y microestructura), mecánicas (elasticidad y resistencia) realización de ensayos de corrosión para evaluar estabilidad y deterioro, y la biocompatibilidad [5, 14].

1.1.1 Clasificación de los biomateriales. Los biomateriales tienen una gran variedad de aplicaciones dentro de la medicina y por éste motivo no se ha determinado una única clasificación; sin embargo hay cuatro puntos de vista bajo los cuales se pueden clasificar:

- Naturaleza: metales, cerámicos, poliméricos y compuestos, cuyos detalles se encuentra registrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los biomateriales [5]

Material	Ventajas	Inconvenientes	Ejemplos
Polímeros: Nylon, siliconas, teflón.	Fácil de fabricar.	Se deforman con el tiempo y se pueden degradar.	<i>Reemplazo de arterias.</i>
Metales: Titanio, Acero inoxidable.	Resistentes, dúctiles.	Se puede corroer.	<i>Reemplazo de articulaciones, placas, tornillos, implantes dentales.</i>
Cerámicos: óxido de aluminio, carbón.	Muy biocompatibles y resistente a la compresión.	Frágil y difícil de fabricar.	<i>Aplicaciones dentales.</i>
<i>Compuestos carbón-carbón.</i>	<i>Resistentes</i>	<i>Difícil de fabricar.</i>	<i>Válvulas de corazón, implantes en articulaciones.</i>

- El problema padecido: reemplazo de partes dañadas (implantes de cadera), mejorar una función (marcapasos) o roturas óseas (placas y/o tornillos).
- Uso en los órganos del cuerpo humano: corazón (válvulas), pulmón (máquina oxigenadora), ojos (lentes de contacto), entre otras.

- Uso en los sistemas del cuerpo esqueleto (placas, tornillos), circulatorio (válvulas para el corazón).

1.1.2 Biocompatibilidad. La aceptación biológica ofrecida por los tejidos del cuerpo humano al biomaterial implantado, cuando éstos están en contacto e interaccionan, se conoce con el nombre de biocompatibilidad. Cualquier riesgo biológico que pueda ser consecuencia de la utilización de biomateriales, depende de una serie de factores incluyendo el uso, frecuencia, tiempo de exposición, cantidad o identidad de sustancias migradas al cuerpo [1, 5].

La utilización de nuevos materiales en medicina necesita de una evaluación preclínica indispensable, que incluye diversos niveles:

1. Caracterización físico-química: se realiza el estudio de las características mecánicas y su composición química.
2. Evaluación biológica que comprende el estudio de la biocompatibilidad.

Como aspectos de la biocompatibilidad de un material, en cuanto a los fenómenos que suceden en el cuerpo humano, se pueden nombrar: procesos iniciales en la superficie del biomaterial, corrosión y degradación sufrida, respuesta local, y respuesta sistémica. Estos cuatro fenómenos son el objetivo de todo estudio de biocompatibilidad [1, 5].

1.2 MATERIALES METÁLICOS IMPLANTABLES

Los materiales metálicos implantables tienen una gran importancia dentro del campo de los biomateriales, desde el punto de vista económico y clínico, debido a que están presentes en el 40% de las intervenciones realizadas.

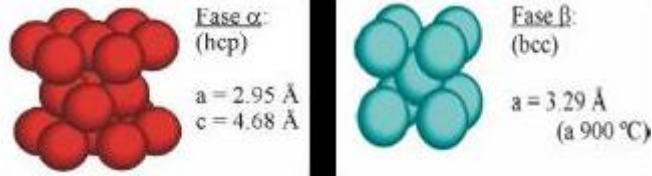
Dependiendo del paciente, algunos metales pueden ser relativamente tolerados por el cuerpo humano en pequeñas cantidades (Fe, Cr, Ni, Ti y Co); sin embargo, no todos los materiales metálicos son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos, ya sea por una inadecuada composición o por fallas en los acabados superficiales. Debido a esta inestabilidad superficial, dichos materiales se deben mejorar con el fin de obtener una excelente resistencia al ataque químico, porque de lo contrario se puede producir la liberación no controlada de iones metálicos en los tejidos circundantes del cuerpo humano, produciendo efectos no deseables [5].

1.2.1 Titanio y sus aleaciones. El titanio se caracteriza por su alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión, alta relación resistencia/peso, baja densidad y biocompatibilidad; por lo cual se considera un metal inerte. Presenta una baja velocidad de liberación de iones metálicos en varios medios, pero en el cuerpo humano esta velocidad puede variar poniendo en entre dicho su estabilidad química. La concentración promedio de titanio en el cuerpo humano es de 0.2ppm y produce toxicidad clínica cuando aumenta al orden de los 2000 ppm.

La resistencia al ataque químico se debe a la capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2), que supera significativamente la del acero inoxidable y la de las aleaciones de cobalto, presentando mayor resistencia a la corrosión por picado, intergranular, bajo esfuerzos y rendija [5, 14].

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta HC (α) presenta una transformación alotrópica a una estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC (β) a la temperatura de 882 °C como se presenta en la Figura 1.

Figura 1. Estructuras cristalinas del titanio (fases α -Ti y β -Ti) [5]



La estructura β es inestable a temperaturas menores de 882 °C, descomponiéndose de nuevo a fase α al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición. Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras de tipo α , β o α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase α o β , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: las aleaciones tipo α , aleaciones β y las aleaciones tipo α/β las cuales a su vez se clasifican en casi- α cuando la estructura es esencialmente α a temperatura ambiente y casi β , si la que predomina a dicha temperatura es β . La manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante adición de elementos aleantes y procesos termomecánicos da lugar a un amplio rango de propiedades [5].

Las propiedades anteriormente mencionadas hacen que el titanio sea adecuado para aplicaciones biomédicas que involucran la utilización de implantes quirúrgicos. Sin embargo, el titanio también presenta una baja resistencia al desgaste, limitando su uso en aplicaciones donde será sometido a rozamiento. Por lo tanto, se requiere mejorar sus propiedades superficiales manteniendo su buena relación resistencia/peso. Esto se logra sometiendo el metal o la aleación, a diversos tratamientos superficiales que le permitan aumentar la dureza superficial y la bioactividad, así como la resistencia al desgaste y a la corrosión.

1.2.2 Ti6Al4V. La aleación Ti6Al4V es la más usada en medicina para implantes humanos según la composición de la norma ASTM F136, debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas, y su resistencia a la corrosión; así como su comportamiento a altas temperaturas y la capacidad de modificar sus propiedades mediante tratamientos superficiales.

La composición típica de la aleación de Ti6Al4V, se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de la aleación Ti6Al4V ASTM F136 [5]

	C	Fe	N ₂	O ₂	Al	V	Ti
Composición (%)	0.08	0.25	0.05	0.20	5.5-6.76	3.5-4.5	Balance

Su microestructura pertenece a la aleación de titanio α/β , la cual contiene uno o más elementos solubles en fase α y otros solubles en fase β hasta el punto que proporcione del 4 al 6% del total. Estos elementos estabilizadores son los responsables de que la aleación retenga fase β tras un enfriamiento rápido desde la zona β o $\alpha+\beta$, dependiendo de la cantidad de fase retenida, de la proporción de elementos β -estabilizantes presentes y del tratamiento térmico empleado.

La aleación Ti6Al4V tiene gran afinidad con el oxígeno por lo cual forma una capa de óxido del orden de nanómetros sobre el material, lo que le proporciona la resistencia a la corrosión, debido a que incrementa su potencial galvánico convirtiendo la aleación en un elemento catódico en relación a la mayoría de los metales. Sin embargo, a diferencia de la mayoría de las aleaciones de titanio, la aleación Ti6Al4V posee menos contenido de oxígeno (máximo 0.13%) con lo cual se mejora su ductilidad y la resistencia a la fractura. Se cataloga como un material bioinerte y no induce reacciones alérgicas en el cuerpo humano. En la Tabla 3 se resumen las propiedades mecánicas y físicas del Ti6Al4V.

Tabla 3. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V [5]

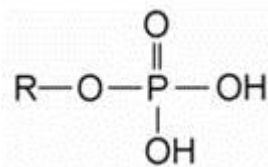
PROPIEDADES	VALORES TÍPICOS
Densidad [g/cm ³]	4.42
Rango de fusión [°C ± 15°C]	16.49
Calentamiento específico [J/Kg.°C]	560
Resistividad eléctrica volumétrica [Ω.cm]	170
Conductividad Térmica [W/m*K]	7.2
Esfuerzo Tensión [MPa]	949
Porcentaje de Elongación	14
Módulo Elástico [GPa]	114
Dureza Rockwell C	36
Ensayos de impacto Charpi, V-Notch [J]	24
Resistencia a la rotura [MPa]	850
Límite elástico [MPa]	795

Con respecto a sus elementos aleantes, el aluminio aumenta la temperatura de transformación entre las fases alfa y beta; mientras que el vanadio produce una disminución de dicha temperatura. Estudios in vitro han demostrado que el vanadio presente en la aleación Ti6Al4V es tóxico, alterando su estabilidad y su viabilidad como biomaterial.

1.3 FOSFATOS

Los fosfatos son las sales o los ésteres del ácido fosfórico. Tienen en común un átomo de fósforo rodeado por cuatro átomos de oxígeno en forma tetraédrica, según la Figura 2.

Figura 2. Estructura del grupo fosfato [6]



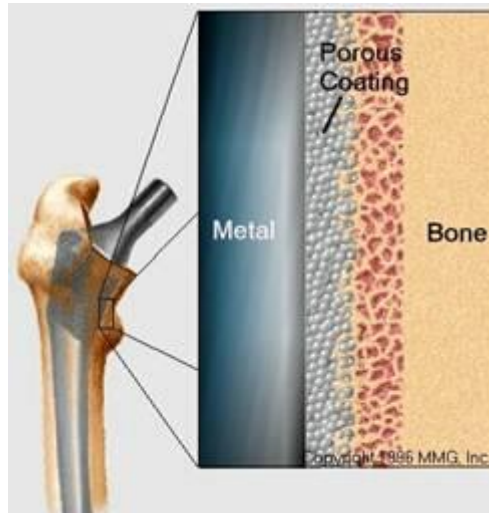
Los fosfatos son formados por la sustitución de parte o todo el hidrógeno del ácido fosfórico por metales. Según el número de átomos de hidrógeno sustituidos, el compuesto obtenido se define como fosfato primario, secundario o terciario. Así, NaH_2PO_4 , con un átomo de hidrógeno sustituido, se denomina fosfato primario de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, y Na_3PO_4 , con tres átomos de hidrógeno sustituidos, fosfato terciario de sodio. Los fosfatos primarios y secundarios contienen hidrógeno y son sales ácidas. Los fosfatos secundarios y terciarios son insolubles en agua, a excepción de los de sodio, potasio y amonio; los primarios son más solubles [26].

1.4 BIOMATERIALES CERÁMICOS

Las cerámicas utilizadas en aplicaciones médicas han sido clasificadas en cinco categorías debido a sus características superficiales y a su estabilidad química en fluidos corporales: carbón, alúmina, zirconia, biovidrios y fosfatos de calcio [16].

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

Figura 3. Mejoramiento de la oseointegración por aplicación de recubrimientos bioactivos [10]



A pesar de sus propiedades bioconductoras y bioactivas, y de poseer propiedades físicas mejores que algunas aleaciones metálicas, tales como, resistencia a la corrosión, al desgaste y dureza, las biocerámicas presentan una pobre resistencia a la tensión y al impacto, además alta fragilidad, siendo de esta forma, inviables como implantes que tengan la función principal de soportar carga. Sus aplicaciones incluyen, los cementos óseos para el relleno de defectos, los materiales reabsorbibles para la estimulación de la regeneración ósea, la liberación de fármacos en matrices biocerámicas y los recubrimientos de implantes metálicos entre otras [16].

1.4.1 Apatita. La apatita es un mineral que pertenece a la familia de los fosfatos de calcio, con cristales hexagonales y dureza 5 en la escala de Mohs.

- **Características** [26]

Fórmula: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$

Densidad: 3,2 g/ml

Brillo: de vidrio o grasiento

Opacidad: transparente a completamente opaco

Color de raya en placa de porcelana: blanco

Solubilidad: soluble en ácido nítrico (HNO_3)

En la Tabla 4 se muestran los fosfatos de calcio más comunes con sus respectivas proporciones de Ca/P.

Tabla 4. Relación Ca/P para los fosfatos de calcio más comunes ^[9]

NOMBRE	ABREVIATURA	FÓRMULA	Ca/P
Fosfato tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.0
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Hidroxiapatita deficiente de calcio	CDHA	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$	1.5
Fosfato de calcio amorfo	ACP	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
Fosfato tricálcico (α,β)	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	CaHPO_4	1.0
Fosfato dicálcico dihidratado (Brushita)	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0
Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5

1.4.2 Fosfato Tricálcico (TCP) e Hidroxiapatita (HAP). Entre los fosfatos de calcio, los más utilizados como sustitutos óseos en ortopedia y cirugía maxilofacial, son el fosfato tricálcico (TCP) y la Hidroxiapatita sintética (HAP). Estos materiales han sido foco de numerosas investigaciones en las últimas décadas, debido a la similitud de la Hidroxiapatita y la Fluoroapatita con el esmalte, la dentina y la fracción mineral del hueso, lo cual es causante de la reacción bioquímica positiva en la interfaz cerámica-hueso ^[16, 27].

El fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tiene una relación molar Ca/P de 1,5. Es biodegradable y bioreabsorbible por la combinación de sus efectos de disolución y fragmentación en medios acuosos, propiedad que se aprovecha para servir de reemplazo temporal por el tejido receptor. Por otra parte, la Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es una apatita con relación molar de Ca/P de 1,67, lo cual desde

el punto de vista biológico presenta algunas ventajas, como su no toxicidad, ausencia de reacción inflamatoria o reacción ante la presencia de cuerpos extraños al aplicarse en bloques o partículas sueltas y ausencia de respuesta pirógena. Contrario al TCP, la HAP es insoluble y presenta unas características bastantes consistentes *in vivo*, lo que la hace mas útil en recubrimientos de implantes ortopédicos [16].

1.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HA

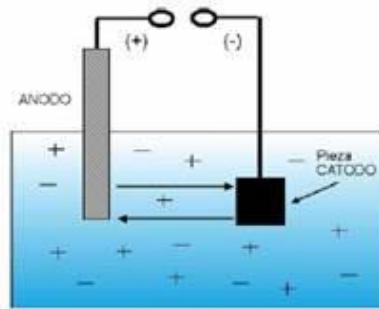
La técnica comercial para producir estos recubrimientos de fosfatos de calcio es el plasma-spray, pero presenta serios problemas de adherencia recubrimiento-substrato, así como falta de uniformidad del recubrimiento desde el punto morfológico y de cristalinidad. Esta técnica al igual que muchas de las otras (hidrotermal, vía seca, sol-gel, etc.) necesitan de una gran inversión energética para llevar a cabo el proceso, y su control es muy tedioso [31].

Por tal motivo, se tiene la deposición electrolítica como una técnica sencilla y económica, para llevar a cabo la obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre la aleación Ti6Al4V (ASTM F136), ya que permite trabajar con piezas de geometría compleja y obtener buena uniformidad en el recubrimiento. Se ha visto por revisión bibliográfica, que los recubrimientos obtenidos por este método tienen buena adherencia, y buenas propiedades mecánicas y tribológicas [7].

1.5.1 Deposición electrolítica. Todos los procesos electrolíticos para recubrir, involucran el paso de una corriente a través de una celda, la cual contiene un electrolito bajo condiciones, tales que, el recubrimiento se depositará sobre uno de los electrodos [12].

Al suministrar una diferencia de potencial a la celda, se crea un campo eléctrico entre los electrodos y por consiguiente un flujo de corriente entre ellos. Esto hace que los iones positivos de la disolución se muevan hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos hacia el electrodo positivo (ánodo), como se muestra en la Figura 4. Cuando los iones llegan a la superficie de los electrodos, se producen las reacciones químicas, y estos iones pueden ganar o perder electrones para transformarse en átomos neutros o moléculas. Por lo tanto, en el electrodo a recubrir se comienza a depositar una capa en la sección más cercana al electrodo de polaridad opuesta [11, 12].

Figura 4. Celda electrolítica [13]



El campo generado por la fuente no produce electrones, sólo los transporta de un electrodo a otro; esto quiere decir que los electrones que la fuente le suministra al cátodo provienen del ánodo, ya que el proceso de reducción no puede ocurrir sin que al mismo tiempo se realice el de oxidación. La función de la fuente solamente es elevar la energía potencial de los electrones del cátodo, para que el campo eléctrico entre éstos y los iones de carga (+) aumente, de manera que se dé una mayor deposición [12].

1.5.2 Variables del proceso de electrodeposición. Las variables que influyen en el proceso de electrodeposición determinan las propiedades obtenidas en el recubrimiento, por tal razón es indispensable conocer su influencia en los resultados finales del proceso. Algunas de las variables de mayor relevancia son:

1.5.2.1 Concentración del electrolito. El incremento de la concentración del electrolito proporciona un aumento en la conductividad del mismo y por lo tanto es mayor la movilidad de los iones. Sin embargo hay que tener cuidado con las excesivas concentraciones, pues no permitirían un adecuado control del proceso, lo cual afectaría la homogeneidad del recubrimiento.

1.5.2.2 Voltaje. La densidad de corriente catódica se incrementa con el voltaje aplicado, por lo cual se aumenta la movilidad de los iones hacia el cátodo, y se aumenta la velocidad de deposición y crecimiento del espesor del recubrimiento.

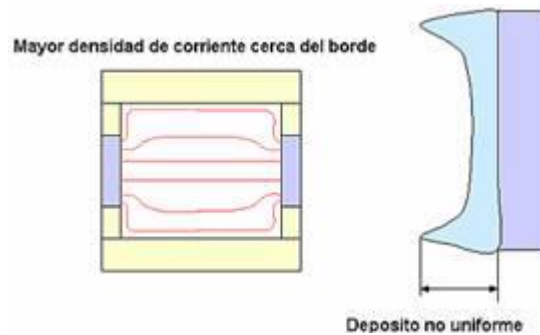
1.5.2.3 Temperatura. La temperatura influye en la solubilidad de los reactivos, y determina la presencia de mayor o menor cantidad de iones en solución. Al aumentar la temperatura del electrolito se les proporciona una mayor movilidad a los iones, aumentando igualmente la velocidad de electrodeposición. Sin embargo a temperaturas muy altas pueden evaporarse moléculas benéficas para la precipitación del recubrimiento.

1.5.2.4 Tiempo. Al aumentar el tiempo de exposición en el electrolito, se obtiene un mayor espesor del recubrimiento. Pero para tiempos de electrodeposición muy excesivos la capa se puede deteriorar y disolver.

1.5.2.5 Agitación. La aplicación de agitación al electrolito es necesaria para uniformizar la solución, es decir, que haya una distribución uniforme de los iones, los cuales deben depositarse de una manera uniforme a lo largo de la superficie del sustrato, para que el recubrimiento sea homogéneo. Al aumentar la agitación de la solución se aumenta la movilidad de los iones y la transferencia de masa. Pero si se agita excesivamente, se puede crear turbulencia en el electrolito y partículas indeseadas pueden ser arrastradas hacia el electrodo [5, 8, 12, 13].

Por ejemplo, para controlar la uniformidad del recubrimiento, debe haber una distribución uniforme de la densidad de corriente sobre toda el área superficial de la pieza, de lo contrario ocurrirá algo similar a lo de la Figura 5.

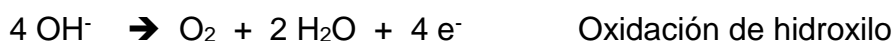
Figura 5. Efecto de la no uniformidad en la distribución de la densidad de corriente ^[11]



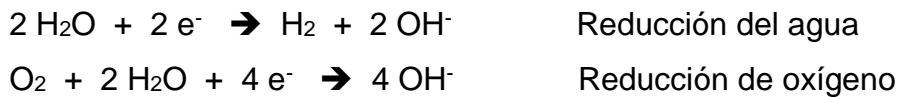
- La geometría afecta la distribución primaria de corriente. Sobre todo en áreas cercanas al borde de los electrodos puede haber problemas de uniformidad.
- Una alta conductividad en el electrolito favorece la homogeneidad en la distribución secundaria de corriente. Los aditivos orgánicos pueden mejorar la uniformidad.
- Pueden ocurrir otros efectos, por ejemplo: la formación de hidrógeno, que requerirá agregar un agente de mojado para favorecer el desprendimiento de las burbujas ^[11].

1.5.3 Electrodeposición de fosfatos de calcio. El proceso de electrodeposición de fosfatos de calcio sobre el sustrato de Ti6Al4V podría llevarse a cabo en 3 etapas, y en cada etapa podrían ocurrir las siguientes reacciones ^[3]:

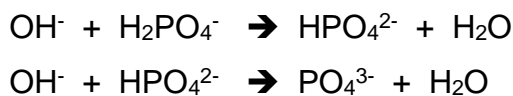
1.5.3.1 Primera etapa: reacciones electroquímicas. En el ánodo de grafito podría ocurrir la siguiente reacción de oxidación:



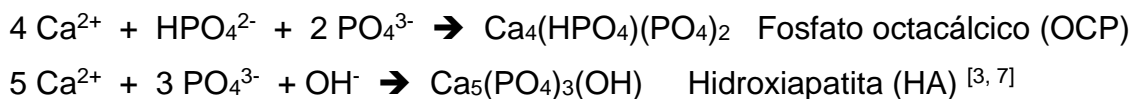
En el cátodo de Ti6Al4V podrían ocurrir las siguientes reacciones de reducción:



1.5.3.2 Segunda etapa: reacciones ácido-base. La generación de OH^- en el cátodo podría inducir las siguientes reacciones:



1.5.3.3 Tercera etapa: reacciones de precipitación. Finalmente, podrían precipitarse diferentes tipos de fosfatos de calcio sobre la superficie del cátodo, dependiendo de los iones presentes en las cercanías a dicha superficie:



1.6 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS BIOMATERIALES

El grado de deterioro de un material expuesto a un medio biológico se determina considerando las proteínas presentes que afectan el desarrollo de los productos de corrosión, que dependiendo de las propiedades de éstos, se va a tener una liberación de iones metálicos al medio e incorporación de iones a la estructura del metal a medida que aumente el tiempo, lo cual influye en el desempeño del implante [5].

1.6.1 Ambiente fisiológico del implante ortopédico. El ambiente al cual se somete el implante contiene sustancias tanto orgánicas como inorgánicas, comprendiendo dos especies de interés en corrosión de biomateriales como lo son

los iones cloruro y las proteínas. En el caso, de una capa pasiva rota, los iones bicarbonatos y fosfatos, dan una capacidad buffer al ambiente. El sodio es el catión predominante presente.

El pH nominal para la sangre arterial y venosa es de 7,35 a 7,45, manteniéndose por medio de mecanismos de regulación químicos y fisiológicos. Esta acción de regulación es devuelta principalmente mediante fosfatos, bicarbonatos y proteínas ionizadas en plasma y fluido intersticial. Otra acción de regulación también se genera mediante la apatita (cristal de hueso) [5].

1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES USADOS EN IMPLANTES

Las técnicas electroquímicas se usan para monitorear los procesos de corrosión en los biomateriales metálicos. Al igual que en otro tipo de evaluaciones de materiales, se dividen en técnicas de corriente directa y de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión o deterioro electroquímico de los biomateriales [5].

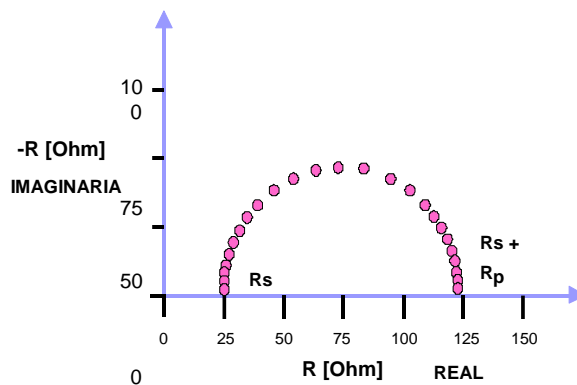
1.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). El método EIS es una técnica que permite un acceso más cómodo a los fenómenos electroquímicos característicos de la muestra; utiliza corrientes alternas de baja amplitud para conseguir el espectro en frecuencia de la probeta en un medio agresivo. Es un método muy sensible que permite estudiar la muestra incluso en medios poco conductores [5].

Mediante el método de impedancia se obtiene un diagrama que proporciona una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar, lo cual permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos [5, 13, 14].

Se emplea una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje de ± 20 mv y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente [5, 13].

En la Figura 6 se muestra el gráfico de Nyquist, donde la magnitud del componente real de impedancia se incrementa cuando se aleja del origen y los puntos de alta frecuencia se localizan cerca al origen de la gráfica, mientras que los puntos de baja frecuencia corresponden a un incremento en magnitud de los componentes de la impedancia [5, 14, 16].

Figura 6. Gráfico de Nyquist [5]



La distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución R_s , y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, R_p .

Las Figuras 7 y 8 muestran otros gráficos típicos de EIS, los de Bode; en el primero, la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la R_s y la

diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la R_p . Estas resistencias son idénticas a las encontradas en el diagrama de Nyquist. En el segundo, se muestra el cambio del ángulo de fase con respecto a la frecuencia, e indica la presencia de procesos faradaicos [13, 14].

Figura 7. Gráfico de Bode (módulo) [5]

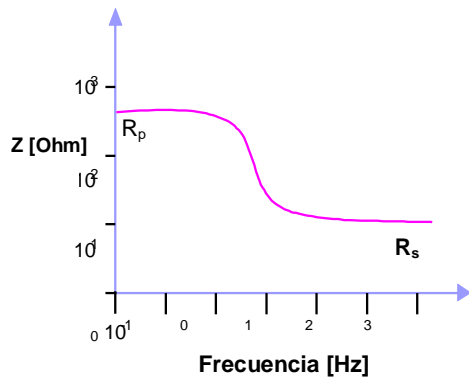
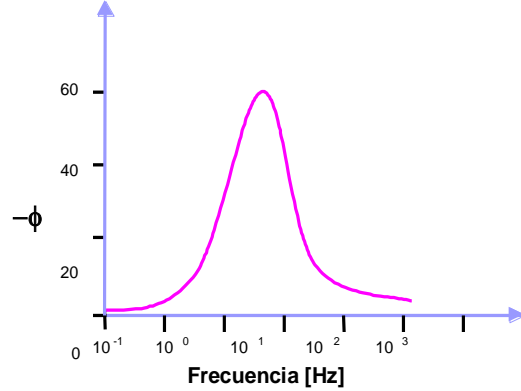


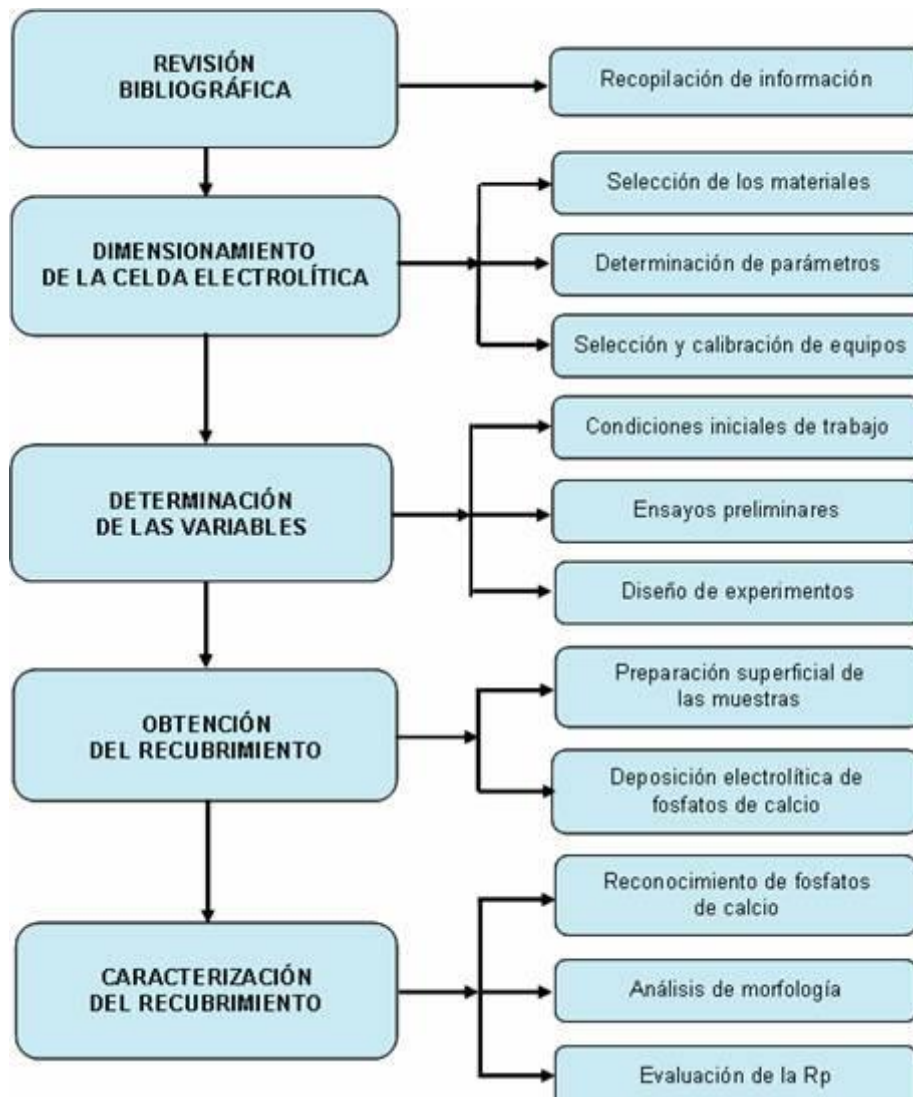
Figura 8. Gráfico de Bode (ángulo) [5]



2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de cumplir los objetivos propuestos en el presente trabajo de grado, se desarrolló una metodología compuesta por cinco etapas, las cuales se presentan en la Figura 9 con sus respectivas actividades.

Figura 9. Esquema de la metodología



2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Recopilación de información. La documentación se obtuvo mediante una adecuada recopilación de información proveniente de distintas fuentes, tales como: artículos, libros, tesis de grado y páginas web; con el fin de comprender los fundamentos teóricos de la electrodeposición de fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V (ASTM F136), fijar los parámetros de la celda electrolítica y establecer las variables de trabajo en laboratorio.

2.2 DIMENSIONAMIENTO DE LA CELDA ELECTROLÍTICA

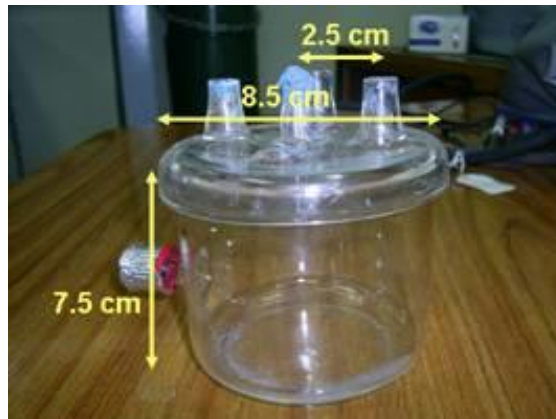
2.2.1 Selección de los materiales. El material de la celda para la electrodeposición fue vidrio, ya que éste es resistente al calor y al ataque por las sales del electrolito, no genera fugas de corriente, ni obstaculiza el suministro de agitación magnética. Además, permite supervisar y controlar de manera visual el proceso.

Se seleccionó el Ti6Al4V para recubrirlo, y por ello fue utilizado como cátodo en la celda electrolítica. Asimismo, se utilizó grafito como ánodo, ya que este material es el que se utiliza actualmente a nivel industrial para realizar este tipo de electrodeposiciones, debido a su alta estabilidad electroquímica y su gran disponibilidad en el mercado.

A partir de revisión bibliográfica se seleccionó una composición y concentración del electrolito de 0.042 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.025 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, debido a que es el que mejores resultados ha presentado hasta el momento en las investigaciones realizadas, y además su composición es sencilla, ya que es sólo a base de sales y no atenta contra la seguridad ambiental ni la salud humana.

2.2.2 Determinación de parámetros. Se seleccionó una celda de geometría cilíndrica, con el fin de obtener mayor uniformidad en la solución y disminuir las zonas muertas en ella, las cuales tienen una concentración de iones más alta que el electrolito original, lo que podría resultar en la precipitación de compuestos no deseados en el fondo de la solución. Las dimensiones de la celda y la distancia entre los electrodos se muestran en la Figura 10, el volumen del electrolito utilizado fue de 300 mL.

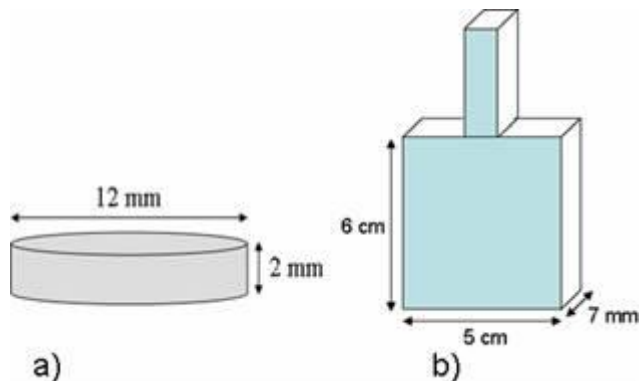
Figura 10. Celda de vidrio



Como se muestra en la Figura 11, los electrodos se tomaron con geometrías y tamaños diferentes, dependiendo de la función y el desempeño de cada uno. Por ejemplo, el cátodo de Ti6Al4V se utilizó en forma de disco para evitar tener efectos de borde en las esquinas y disminuir las superficies angulosas, en donde se concentra la densidad de corriente y se puede disolver el recubrimiento. Para determinar las dimensiones del cátodo se consultó la norma ASTM E3-01 teniendo en cuenta costos de la aleación, de los reactivos para preparar el electrolito, y de la energía necesaria para el proceso de deposición electrolítica.

El ánodo fue utilizado en forma de placa, ya que así se tendrá una mayor superficie anódica disponible para llevar a cabo la reacción de oxidación, y obtener una mejor distribución del campo eléctrico.

Figura 11. Electrodo: a) Cátodo de Ti6Al4V y b) Ánodo de grafito



2.2.3 Selección y calibración de equipos. Los equipos requeridos para llevar a cabo el proceso de deposición electrolítica, tales como: fuente de energía eléctrica, plancha de calentamiento y agitación, pHmetro, etc.; se escogieron teniendo en cuenta las condiciones de operación y la facilidad para maniobrarlos.

La fuente de energía seleccionada permite trabajar potencioestática o galvanostáticamente, dentro de un rango de voltaje y corriente adecuado para realizar la electrodeposición de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V, según la revisión bibliográfica realizada.

Por otro lado, para suministrar temperatura y agitación a la celda electrolítica, se utilizó una plancha de calentamiento con su respectiva termocupla y agitación magnética, puesto que ésta permite una distribución uniforme tanto del calor como de la agitación suministrada a la celda. El agitador magnético se escogió en forma de cilindro con dimensiones de 15 mm de largo y 5 mm de diámetro, de tal manera que su tamaño fuera proporcional a la celda y se obtuviera una agitación uniforme, con lo que se minimizó la turbulencia en el electrolito. De igual modo, el rango de temperatura y agitación a la cual trabaja el equipo, es el adecuado para realizar la investigación y cumplir los objetivos planteados en este trabajo.

Con el fin de obtener resultados veraces y confiables, se realizó la respectiva calibración de los equipos empleados en la investigación.

Cabe mencionar que la forma y dimensiones de la celda, al igual que el volumen de electrolito utilizado, se determinaron después de hacer varios ensayos en distintos montajes y observar el funcionamiento de la celda, teniendo en cuenta los equipos y materiales disponibles, y los requisitos de energía.

2.3 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES

En esta etapa se hizo una consideración de las variables que influyen en el proceso de electrodeposición (Tabla 5), las cuales fueron tenidas en cuenta para determinar las condiciones finales de trabajo de esta investigación.

2.3.1 Condiciones iniciales de trabajo. Mediante revisión bibliográfica de diferentes autores, se establecieron unos posibles rangos de trabajo para obtener recubrimientos de fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V, los cuales fueron un punto de partida para la presente investigación.

Tabla 5. Parámetros que intervienen en la electrodeposición

Variable Independiente	Parámetro Fijo	Variable Dependiente
Temperatura	Dimensionamiento de la celda	<i>Ca/P</i>
Agitación	Electrolito	<i>Ganancia de peso</i>
	pH	
Voltaje	Presión	<i>Densidad de corriente</i>
	<i>Tiempo</i>	

De acuerdo a lo anterior, se determinó que podría llevarse a cabo la electrodeposición de fosfatos de calcio, según las condiciones mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones iniciales de trabajo

Parámetro	Condiciones de Trabajo	
Electrolito	0.042 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.025 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
pH	4	10
Presión	Atmosférica	
Voltaje	6 V	20 V
Temperatura	25 °C	80 °C
Agitación	400 rpm	1000 rpm
Tiempo	1 h	2 h

2.3.2 Ensayos preliminares. Con el fin de obtener las condiciones más adecuadas para construir el diseño de experimentos, se realizaron unos ensayos a diferentes condiciones, dentro de los rangos especificados anteriormente en la Tabla 6.

Se utilizó la técnica de LIBS (Espectroscopía de Pulsos Láser) para examinar los recubrimientos obtenidos, donde cada pulso penetró una profundidad de 0,5 μm . Del mismo modo, se tomaron espectros para los pulsos, con el fin de observar algunos elementos que hacían parte del recubrimiento depositado sobre las muestras de Ti6Al4V, en especial el Ca. La evaluación se realizó en el Laboratorio de Plasma Láser de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

También, se utilizó la técnica de FTIR (Transformada de Fourier Infrarrojo) para hacer un análisis cualitativo, con ayuda de espectros patrones, de algunos componentes de los recubrimientos depositados. Por medio de esta técnica fue posible observar los enlaces de fosfato presentes en el recubrimiento. La caracterización se realizó en el laboratorio de Ingeniería Química de la UIS, en el equipo FTIR-8400S marca Shimadzu.

Mediante inspección visual en un estereomicroscopio del laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la UIS, se observó la presencia de posibles cristales de fosfatos de calcio sobre la superficie del Ti6Al4V, y se hizo un juicio sobre la uniformidad de los recubrimientos obtenidos.

De lo anterior, se pudo determinar que las condiciones más adecuadas para hacer el diseño experimental de la investigación, son las que se muestran en las Tablas 7 y 8, ya que a estas condiciones fue donde se observó mayor influencia de estas variables.

Tabla 7. Parámetros fijos de trabajo

Parámetro Fijo	Condiciones de Trabajo
<i>Electrolito</i>	0.042M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
<i>pH</i>	10
<i>Presión</i>	Atmosférica
<i>Tiempo</i>	70 minutos

Tabla 8. Rangos de las variables

Variable Independiente	Rango	
<i>Voltaje (V)</i>	9	15
<i>Temperatura (°C)</i>	25	60
<i>Agitación (rpm)</i>	600	800

El pH de la solución se fijó en 10, debido a que a estos niveles de basicidad la especie de fosfato más estable en la solución es el PO_4^{3-} , que es lo más adecuado para el proceso de electrodeposición de fosfatos de calcio.

Se mantuvo una presión atmosférica en el interior de la celda, ya que así se mantiene una presión constante durante la electrodeposición y no se requiere del suministro de gases, lo cual incrementaría los costos de operación de la celda.

El tiempo de duración de la electrodeposición se fijó en 70 minutos, porque fue al que se obtuvo una mayor uniformidad en el recubrimiento.

2.3.3 Diseño de experimentos. Mediante un software estadístico se aplicó un diseño multinivel factorial, con el fin de obtener la matriz de ensayos que se llevarían a cabo para obtener los recubrimientos de fosfatos de calcio sobre el Ti6Al4V. Estos ensayos fueron organizados de manera aleatoria para disminuir errores de variables ocultas, como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Diseño de experimentos

Ensayo	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)
<i>E 1</i>	12	60	600
<i>E 2</i>	15	60	600
<i>E 3</i>	12	25	600
<i>E 4</i>	9	60	800
<i>E 5</i>	15	25	800
<i>E 6</i>	12	60	800
<i>E 7</i>	12	25	800
<i>E 8</i>	9	25	600
<i>E 9</i>	15	25	600
<i>E 10</i>	9	25	800
<i>E 11</i>	9	60	600
<i>E 12</i>	15	60	800

2.4 OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO

A continuación se presentan las actividades realizadas con el fin de obtener los recubrimientos de fosfatos de calcio sobre el Ti6Al4V en esta investigación.

2.4.1 Preparación superficial de las muestras. Debido a que las muestras de Ti6Al4V (ASTM F136) son proporcionadas por un distribuidor, éstas son recibidas en el laboratorio con defectos de fabricación, tales como: protuberancias, rayas y microgrietas provenientes del mecanizado. Razón por la cual, es necesario realizarles una preparación superficial previa a la deposición electrolítica de fosfatos de calcio, para mejorar la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

Seguidamente, se presentarán los pasos realizados para la preparación superficial de las muestras de Ti6Al4V:

2.4.1.1 Desbaste. Las muestras de Ti6Al4V fueron desbastadas según la norma ASTM E3-01, utilizando papel lija de carburo de silicio desde 240 hasta 1500, y con esto se obtuvo una superficie con líneas distribuidas uniformemente en un solo sentido.

2.4.1.2 Baño ultrasónico. Luego de ser desbastadas, las muestras se limpiaron y desengrasaron en un baño ultrasónico Elma LC 30 H, utilizando acetona durante 15 minutos, según la norma ASTM G1-01. En la Figura 12 se ilustra este paso.

Figura 12. Baño ultrasónico



2.4.1.3 Decapado químico. Las muestras se sumergieron en una solución ácida a 60 °C durante 25 minutos, con el fin de remover óxidos naturales e incrementar su rugosidad superficial. El uso de soluciones ácidas está permitido por la norma ASTM E3-01, y su composición fue: H₂SO₄ 98%, HCl 37% y agua desionizada, con una relación en volumen 1: 1: 1 [3].

Para suministrar temperatura se utilizó una plancha de calentamiento y agitación magnética SCHOTT Instruments D55122, con una termocupla W5791NH-HT, como se ilustra en la Figura 13.

Figura 13. Decapado químico



2.4.1.4 Baño ultrasónico. Finalmente, a las muestras se les hizo una limpieza y desengrasado en el baño ultrasónico descrito anteriormente.

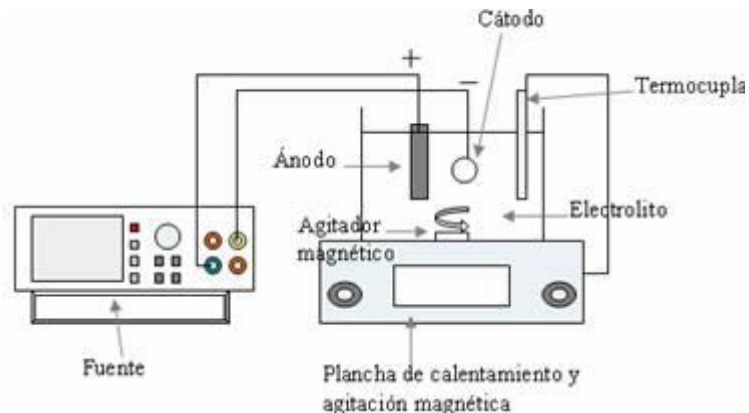
Luego de esto, las muestras se introdujeron en bolsas plásticas herméticas y se almacenaron en un desecador.

2.4.2 Deposición electrolítica de fosfatos de calcio. Cuando las muestras de Ti6Al4V presentaron una superficie con rugosidad uniforme, el sustrato fue apto para depositar electrolíticamente los fosfatos de calcio.

2.4.2.1 Pesada inicial de las muestras. Antes de realizar la electrodeposición, se pesaron las muestras de Ti6Al4V en una balanza analítica Mettler AE 240, con una precisión hasta de 5 cifras significativas.

2.4.2.2 Montaje de la celda electrolítica. Se montó la celda con dos electrodos, donde el cátodo fue el Ti6Al4V (ASTM F136) conectado al polo negativo de la fuente Protek P6100 y el ánodo fue grafito conectado al polo positivo; y la concentración del electrolito fue 0.042M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Además, a la celda se le suministró temperatura y agitación, por medio de la plancha de calentamiento con agitación magnética y el agitador descritos anteriormente. En la Figura 14 se muestra el esquema del montaje de la celda para la deposición electrolítica de fosfatos de calcio (ver anexo A).

Figura 14. Esquema del montaje de la celda electrolytica



2.4.2.3 Ejecución de ensayos. Luego, se procedió a ejecutar el diseño de experimentos de la Tabla 9, con el fin de obtener los recubrimientos de fosfatos de calcio por medio de electrodeposición catódica potencioestáticamente.

2.4.2.4 Pesada final de las muestras. Después de realizar la electrodeposición se pesaron las muestras de Ti6Al4V en la balanza descrita anteriormente.

2.5 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

2.5.1 Reconocimiento de fosfatos de calcio. Se examinó la posible existencia de fosfatos de calcio en el recubrimiento obtenido sobre Ti6Al4V, por medio de análisis espectral. Para lo cual, se utilizó la técnica de EDS (Espectroscopía de energía Dispersa) en el laboratorio de Microscopía avanzada de la Universidad Nacional de Medellín, y las de FTIR y LIBS en la UIS.

2.5.2 Análisis de morfología. Se analizó la morfología de los recubrimientos de fosfatos de calcio obtenidos sobre Ti6Al4V, por medio de SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), en el Laboratorio de Microscopía avanzada de la Universidad Nacional de Medellín.

2.5.3 Evaluación de la resistencia a la polarización (R_p). Se determinó la resistencia a la polarización de las muestras de Ti6Al4V recubiertas con posibles fosfatos de calcio, por medio de EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica), según la norma ASTM G3-99. Para tal fin, se utilizó una solución de suero fisiológico (Ringer) como electrolito, el cual simula el medio al cual será sometido el material, una vez implantado en el cuerpo humano. La composición para un litro de solución Ringer y la descripción de los ensayos de EIS se encuentran en el Anexo B.

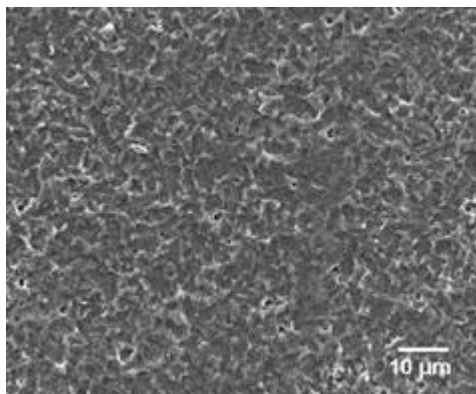
La resistencia a la polarización se determinó a partir de los espectros de Bode, siguiendo la Norma ASTM G106-99.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO DE Ti6Al4V

Luego de la preparación superficial, se obtuvo una superficie con rugosidad uniforme como se muestra en la figura 15.

Figura 15. Micrografía del Ti6Al4V antes de la electrodeposición



En la Figura 16 y en la Tabla 10 se muestran el espectro de EDS y la composición de la superficie del sustrato de Ti6Al4V, respectivamente. Aquí se puede ver que los porcentajes de los elementos de interés, son similares a los del rango especificado en la norma ASTM F136 para la aleación Ti6Al4V.

Figura 16. Espectro de EDS del Ti6Al4V

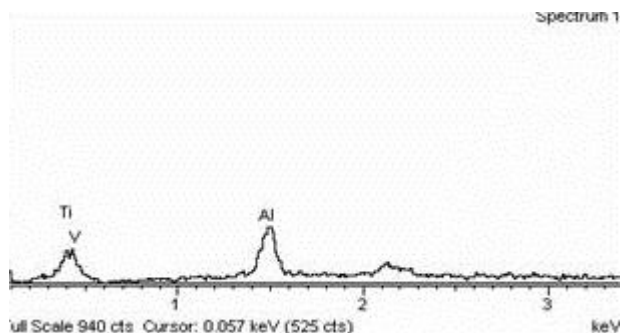


Tabla 10. Composición del Ti6Al4V

Elemento	% peso	% atómico
Al	4.88	8.37
Ti	90.50	87.43
V	4.62	4.20
Total	100.00	

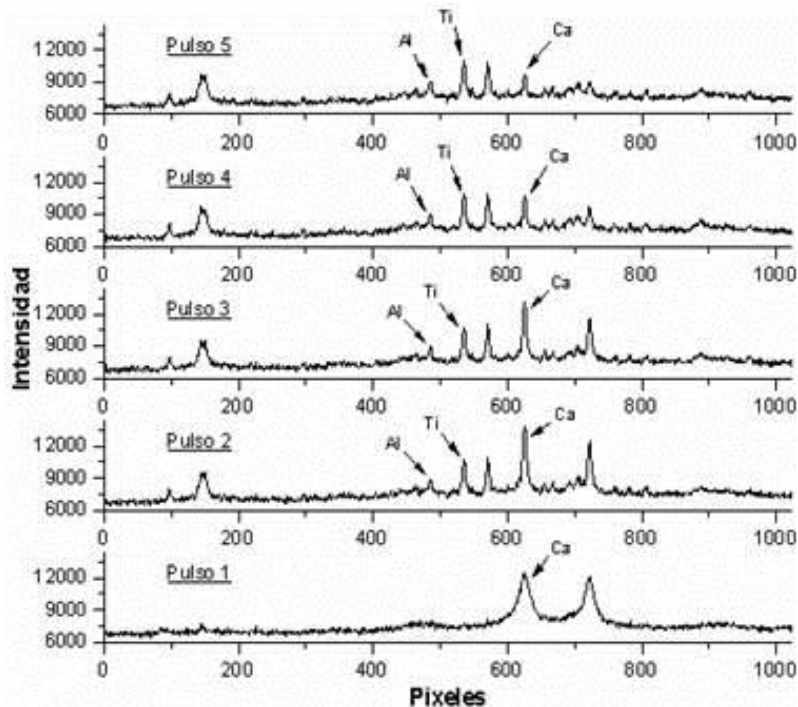
3.2 ENSAYOS PRELIMINARES

3.2.1 Deposición electrolítica. Mediante la diferencia de peso entre las muestras antes y después de la electrodeposición y una inspección visual, se comprobó la precipitación de compuestos, posiblemente fosfatos de calcio, sobre la superficie del Ti6Al4V.

Después del proceso de deposición electrolítica sobre las muestras de Ti6Al4V, en éstas se presentó un aumento de peso en promedio de 1×10^{-3} gramos.

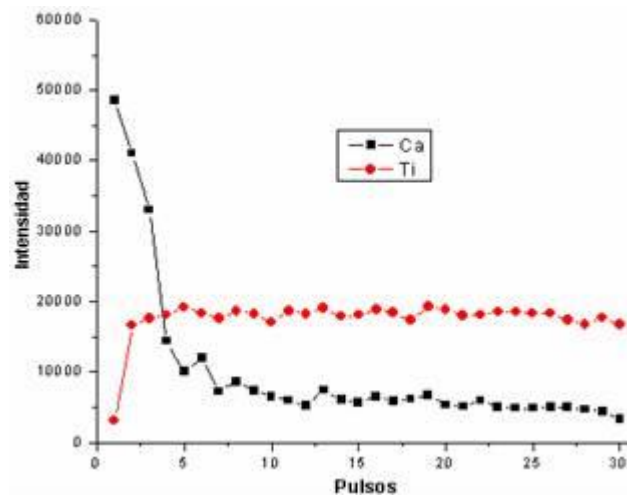
En la Figura 17 se muestran espectros de LIBS para recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V, donde se encontró que para el primer pulso en la superficie hay en su mayoría calcio, mientras que a medida que se penetra al interior del recubrimiento se hacen presentes elementos del sustrato de Ti6Al4V y la intensidad de calcio va disminuyendo.

Figura 17. Espectros de LIBS para recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V



En la Figura 18 se puede apreciar mejor este fenómeno, la cual permite observar como disminuye la intensidad de calcio y aumenta la de titanio a medida que se penetra al interior del recubrimiento:

Figura 18. Variación de Ca al interior del recubrimiento



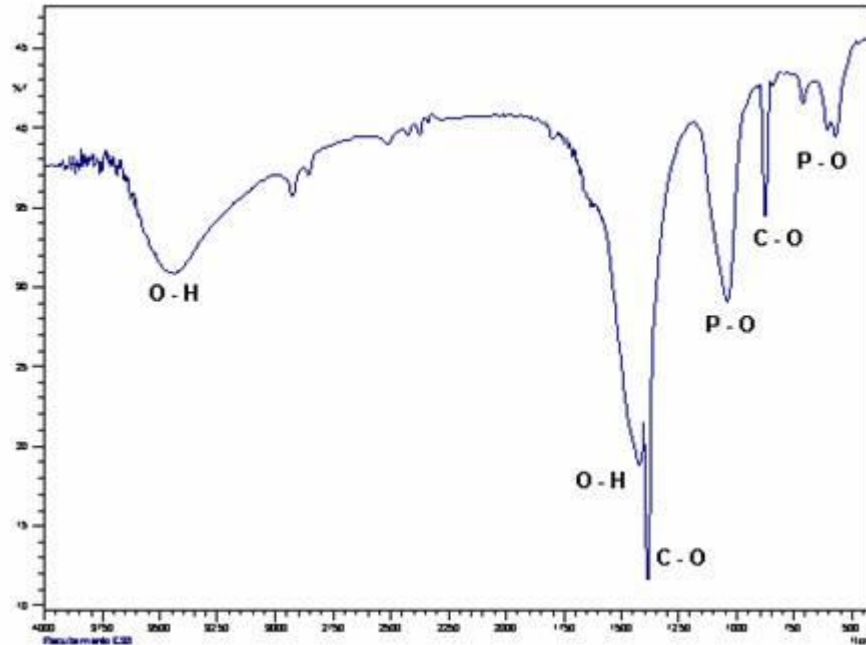
También se puede observar que para el séptimo pulso ya se ha alcanzado una intensidad de calcio baja y una intensidad de titanio aproximadamente constante, y a partir de ello se puede decir que hasta ese pulso llega el recubrimiento. Luego, como cada pulso penetra $0,5 \mu\text{m}$, se obtuvo como resultado que los recubrimientos miden en promedio $3,5 \mu\text{m}$ de espesor.

La intensidad en estos diagramas es la radiación emitida por un determinado elemento, al focalizar un pulso láser de alta potencia y corta duración sobre una muestra sólida. Esta intensidad puede cuantificarse al medirse el brillo de unas líneas de color característico para cada elemento.

El espectro de FTIR de la Figura 19 muestra las bandas del enlace (P-O) que representan la formación de grupos fosfato PO_4^{3-} , presentes en los recubrimientos depositados sobre el Ti6Al4V , a $565, 610, 960, \text{ y } 1050 \text{ cm}^{-1}$. A $870 \text{ y } 1450 \text{ cm}^{-1}$ se nota la presencia del enlace (C-O) formando carbonato CO_3^{2-} , y muy posiblemente

apatita carbonatada. A 1650, 3440 y 3750 cm^{-1} está la banda del enlace (O - H), indicando la presencia de OH^- e hidratos en el recubrimiento [3, 4, 7, 16, 31].

Figura 19. Espectro de FTIR para recubrimientos obtenidos sobre Ti6Al4V



Según los argumentos mostrados anteriormente, se podría esperar que en el recubrimiento depositado sobre la superficie del Ti6Al4V, haya presencia de fosfatos de calcio.

3.2.2 Determinación de variables. Básicamente, para la determinación de parámetros y rangos más adecuados de las variables de la celda electrolítica, se tuvo en cuenta la uniformidad de los recubrimientos depositados. Por ejemplo, al momento de fijar el tiempo de deposición se hicieron varios ensayos a diferentes condiciones, y se encontró que para tiempos de electrodeposición muy bajos no se alcanzaba a precipitar suficiente masa de fosfatos de calcio sobre la superficie del Ti6Al4V, lo cual genera una no uniformidad del recubrimiento; esto ocurrió para tiempos de 45 y 60 minutos. Cuando se aumentó el tiempo de deposición a 2 h, se

presentó deterioro y disolución de la capa depositada sobre el Ti6Al4V, lo cual pudo ser debido a la alta incorporación de hidratos y carbonatos a la estructura de los fosfatos de calcio, volviéndolos más solubles ^[4]. Por consiguiente, se determinó que el tiempo más adecuado para la deposición electrolítica de fosfatos de calcio, en las condiciones dadas, fue 70 min.

Como la solución electrolito que se utiliza para las electrodeposiciones de fosfatos de calcio es supersaturada, ésta requiere de agitación constante para mantener homogénea su composición en cualquier punto de ella. Por esta razón, se trabajó inicialmente con agitación de 400 y 500 rpm, las cuales fueron insuficientes para garantizar la homogeneidad y la distribución uniforme de los precipitados en la solución, permitiendo que se produjera un sedimento y que no hubiese un transporte uniforme de los iones hacia el cátodo de Ti6Al4V. Luego se aumentó la agitación a valores de 900 y 1000 rpm, con lo que se levantó el sedimento de la solución, pero se creó turbulencia que no favorece la uniformidad de la solución en el centro de la celda. Asimismo, se determinó que el rango de agitación más adecuado para observar la influencia de la agitación en la electrodeposición estaba entre 600 y 800 rpm, ya que en este rango el electrolito se mantiene homogéneo, y se obtuvo una mayor ganancia de peso y uniformidad en el recubrimiento.

En cuanto al voltaje aplicado a la celda; se suministró una diferencia de potencial de 3, 6 y 8 V, con los cuales la corriente obtenida fue muy baja, y la densidad de corriente en el cátodo también, con lo que no se obtuvo buena uniformidad en el recubrimiento depositado. Para valores muy altos de voltaje, tales como 18 y 20 V, se presentó deterioro en el recubrimiento, o sea, poca masa depositada y disolución de ésta; debido al alto valor de la corriente. Razón por la cual, se determinó que el rango de voltaje más recomendable para la deposición electrolítica fue entre 9 y 15 V, ya que se obtuvo la magnitud de corriente adecuada y una buena uniformidad en el recubrimiento.

De igual manera, se trabajó a diferentes valores de temperatura entre 25 y 80°C, en donde no se encontró gran diferencia a nivel macroscópico en la uniformidad y ganancia de peso obtenida en los recubrimientos. Sin embargo, si se encontró que de 25 a 50 °C no se obtiene presencia significativa de fósforo formando fosfato en el recubrimiento, y que a 60 °C se obtiene Ca y P adecuado para el rango de los fosfatos de calcio, lo que posiblemente se deba a las variaciones en la solubilidad de los reactivos con la temperatura. A temperatura de 80 °C se evapora mucha agua y disminuye significativamente el volumen de la solución. Por tal motivo, se determinó que el rango de temperatura más adecuado para poder observar el efecto de la temperatura en la electrodeposición fue entre 25 y 60 °C.

3.3 ENSAYOS FINALES

3.3.1 Reconocimiento de fosfatos de calcio. La Figura 20 muestra espectros de EDS para recubrimientos depositados sobre el Ti6Al4V. En los espectros de los recubrimientos depositados a temperatura de 25 °C (Fig. 20a), se encontró presencia de calcio pero no de fósforo, lo cual podría indicar que posiblemente no hubo precipitación de fosfatos de calcio sobre la superficie del sustrato de Ti6Al4V. Este hecho pudo ser debido a que la mayoría de fosfatos no son solubles en agua a condiciones normales de temperatura y presión, por lo cual sería muy limitada la presencia de iones fosfato en solución, y prácticamente no habría posibilidad de que éstos se transporten hacia el cátodo.

Por el contrario, en los espectros de los recubrimientos depositados a temperatura de 60 °C (Fig. 20b), si se encontró presencia de calcio y fósforo, lo que indica que posiblemente hubo precipitación de fosfatos de calcio sobre la superficie del Ti6Al4V (ver anexo C). Lo anterior muestra que a temperatura de 60 °C ya se ha alcanzado la solubilidad de los fosfatos en la solución acuosa, para un posterior transporte iónico hacia la superficie del cátodo, donde se forman los compuestos de fosfatos de calcio.

Como la variable respuesta relación Ca/P es el parámetro más importante en todas las investigaciones acerca de obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio, debido a que define la presencia de determinados grupos de éstos, se decidió tomar a esta variable como la más relevante en la presente investigación. Puesto que en los recubrimientos depositados a temperatura de 25 °C no se encontró presencia de fósforo, se tomó como cero el valor de la relación Ca/P para estas condiciones. En la Tabla 11 se pueden observar los valores de relación Ca/P de los recubrimientos depositados sobre el Ti6Al4V.

Figura 20. Espectros de EDS para recubrimientos obtenidos a temperatura: a) 25°C y b) 60°C

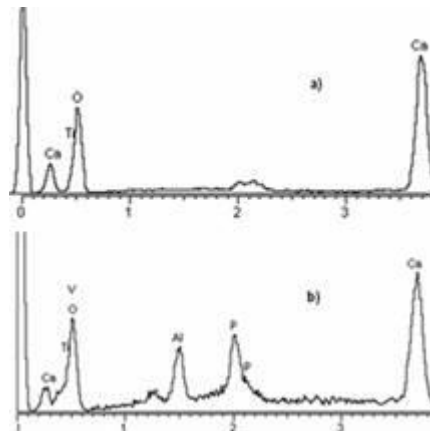
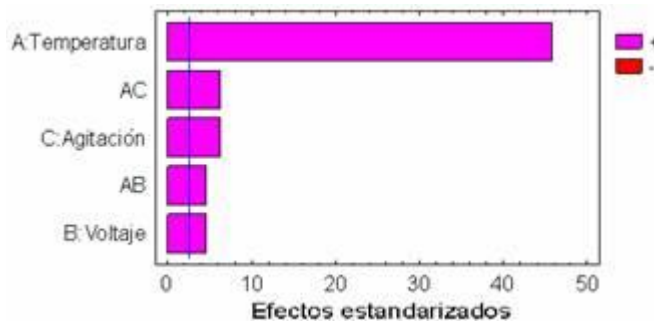


Tabla 11. Relación Ca/P de los recubrimientos depositados sobre el Ti6Al4V

Temperatura (°C)	Voltaje (V)	Agitación (rpm)	Ca/P
60	9	600	1,35
60	9	800	1,85
25	9	600	0
25	9	800	0
60	12	600	1,48
60	12	800	1,89
60	15	600	1,76
25	12	600	0
25	12	800	0
60	15	800	2,30
25	15	600	0
25	15	800	0

3.3.1.1 Análisis estadístico para Ca/P. Con el fin de determinar el efecto de las variables independientes sobre la relación Ca/P, se utilizó un software estadístico del cual se obtuvieron los siguientes diagramas:

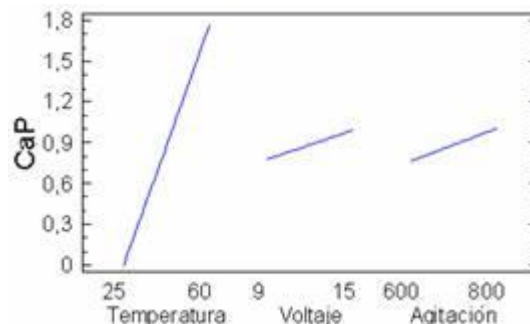
Figura 21. Gráfico de Pareto estandarizado para Ca/P



La Figura 21 muestra el gráfico de Pareto estandarizado para Ca/P obtenido, donde se determinó que todas las variables independientes, incluyendo las interacciones entre ellas, son relevantes ya que pasan la línea de efectos. También se puede ver que todas las variables tienen un efecto positivo sobre la relación Ca/P, sobresaliendo entre ellas la temperatura.

Lo anterior puede corroborarse al observar el gráfico de efectos principales para Ca/P de la Figura 22, que muestra que las líneas de efectos de las variables tienen pendiente positiva, siendo muchísimo mayor la pendiente de la temperatura.

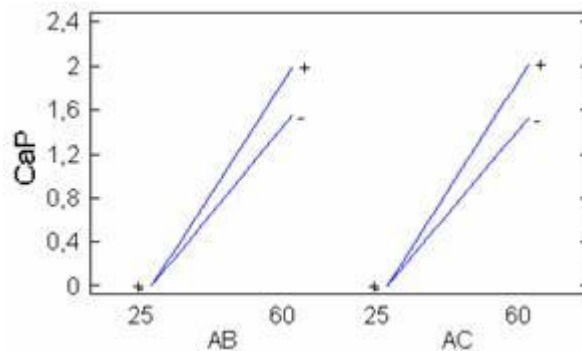
Figura 22. Gráfico de efectos principales para Ca/P



Esto es debido a que la temperatura define la solubilidad de los fosfatos en el electrolito, y por ende, la posibilidad de que estos iones sean transportados hacia el cátodo. Además, con el incremento de temperatura se aumenta la movilidad de los iones, favoreciendo más el transporte de Ca^{+2} que el de PO_4^{3-} , lo cual hace que se aumente la relación Ca/P. Al aumentar el voltaje se incrementa la densidad de corriente en el circuito, y con esto se aumenta también la movilidad y transferencia de iones. Si se aumenta la agitación de la solución se incrementa la transferencia de partículas hacia el cátodo, debido a mayor movilidad de los iones, lo cual se va traducir en un aumento de Ca/P.

En la Figura 23 se aprecian las interacciones de la temperatura con el voltaje y la agitación, donde se observa que para ambos casos, al aumentar la temperatura de 25 a 60 °C se incrementa la relación Ca/P para los valores máximos y mínimos tanto de voltaje como de agitación, alcanzándose los mayores valores de Ca/P para los valores máximos correspondientes. Según lo mostrado en la Figura 21, el efecto de la interacción entre la temperatura y la agitación es ligeramente mayor.

Figura 23. Gráfico de interacción para Ca/P



La ecuación del modelo así ajustado es:

$$\text{Ca/P} = 0,557143 - 0,0222857 \cdot T - 0,0511905 \cdot V - 0,00172619 \cdot A \\ + 0,00204762 \cdot T \cdot V + 0,0000690476 \cdot T \cdot A$$

$$R^2 = 99,7298 \%$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 99,5046 \%$$

$$\text{Error absoluto} = 0,0288889$$

$$\text{Desviación estándar} = 0,0670406$$

En la expresión matemática planteada anteriormente:

T = Temperatura (°C)

V= Voltaje (V)

A= Agitación (rpm)

R^2 = Coeficiente de determinación

R^2 ajustado = Coeficiente de determinación ajustado

El R^2 indica que el modelo así ajustado explica el 99,7298 % de la variabilidad de Ca/P. Pero el R^2 ajustado es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, siendo el valor de éste 99.5046 % que supera el 75 %, mínimo valor requerido para que el modelo sea aceptable. Teniendo en cuenta lo anterior y el hecho de que el error absoluto fue 0,0288889, se tiene alta certeza de que el modelo representa la variable Ca/P en función de las variables independientes.

Luego de determinar la influencia de la temperatura sobre la relación Ca/P, se fijó el valor de la temperatura en 60°C para obtener un nuevo modelo más confiable, debido a que a esta temperatura fue que se encontró proporciones adecuadas de Ca y P. En la tabla 12 se muestra el valor de la relación Ca/P presente en los recubrimientos depositados a condiciones de 60 °C.

Tabla 12. Relación Ca/P de los recubrimientos obtenidos a 60°C

Voltaje (V)	Agitación (rpm)	Ca/P
9	600	1,35
9	800	1,85
12	600	1,48
12	800	1,89
15	600	1,76
15	800	2,30

Entonces el nuevo modelo para Ca/P fue el siguiente:

$$\text{Ca/P} = 1,49333 + 0,00201667 \cdot \mathbf{A} - 0,298333 \cdot \mathbf{V} + 0,0000333333 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{V} + 0,0144444 \cdot \mathbf{V}^2$$

$$R^2 = 99,2827 \%$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 96,4134 \%$$

$$\text{Error absoluto} = 0,0244444$$

$$\text{Desviación estándar} = 0,0635085$$

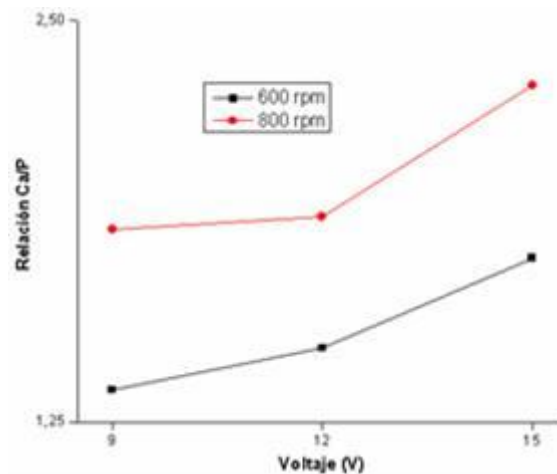
Se pudo observar que en este nuevo modelo se disminuyeron tanto el error absoluto como la desviación estándar, por lo tanto es más adecuado para explicar el comportamiento de la variable Ca/P.

En la Figura 24 se observa que para un mismo valor de agitación, la relación Ca/P aumentó con el incremento de voltaje de 9 a 15 V, debido a que se obtuvo un aumento en la densidad de corriente, lo que ocasionó una mayor movilidad y un mayor transporte de iones hacia el cátodo, donde el Ca^{+2} se ve más favorecido que el PO_4^{3-} debido a la naturaleza del mismo.

Cabe anotar, que debido a que la solución electrolito es sobresaturada, hay precipitados sólidos en suspensión. Por lo tanto, durante el proceso de electrodeposición se presentan dos tipos de transporte de masa hacia el cátodo; el transporte iónico que está asociado a la densidad de corriente, debido a la interacción entre los iones y los dipolos de agua; y el transporte por electroforesis, debido a la adsorción de iones a las partículas sólidas suspendidas. Sin embargo, el efecto del transporte iónico es muchísimo más grande que el efecto del transporte por electroforesis, por esta razón, la mayor parte de la masa se deposita de manera ordenada y queda bien adherida.

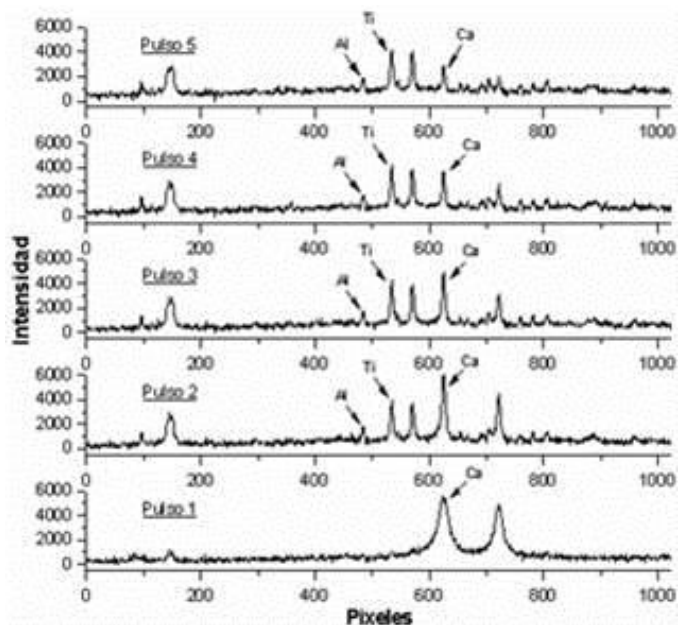
De igual modo se puede observar que para un mismo voltaje, se aumentó la relación Ca/P al incrementar la agitación de 600 a 800 rpm, lo cual fue logrado gracias a que con esto también se logra aumentar el transporte de masa hacia el cátodo, debido a que la gran movilidad de la solución produce un arrastre de partículas.

Figura 24. Variación de Ca/P respecto al voltaje y agitación, a 60 °C



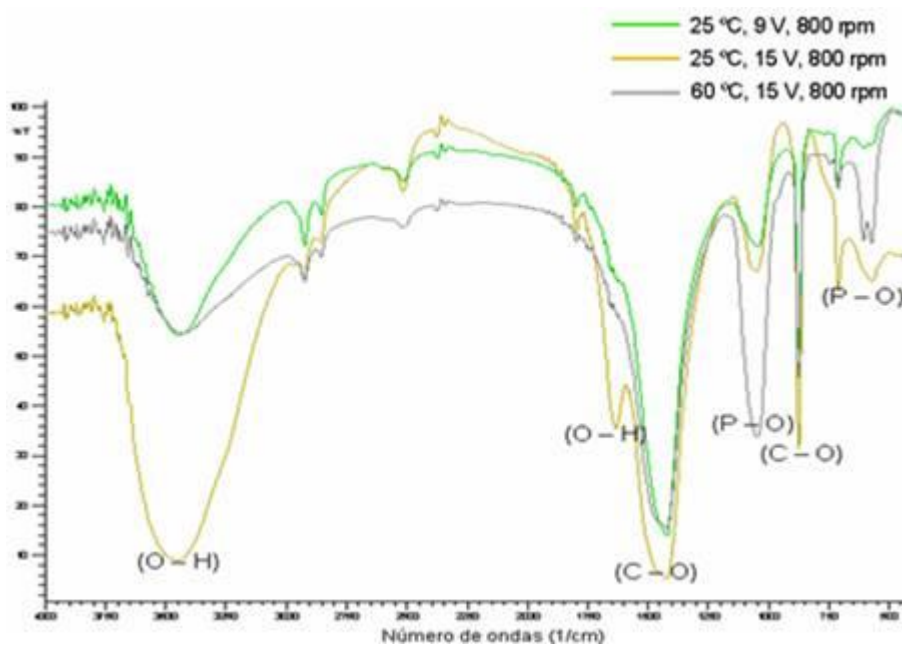
La presencia de Ca y PO₄ en los recubrimientos depositados, puede ser corroborada mediante el análisis de espectros de LIBS y FTIR, mostrados en las Figuras 25 y 26 respectivamente:

Figura 25. Espectros de LIBS para los recubrimientos depositados a 60 °C



En los espectros de LIBS se puede apreciar la presencia de Ca y la variación de éste, a medida que aumenta la profundidad del recubrimiento (ver anexo D), esto podría indicar que hay una variación en el compuesto de fosfato de calcio.

Figura 26. Espectros de FTIR para los recubrimientos depositados

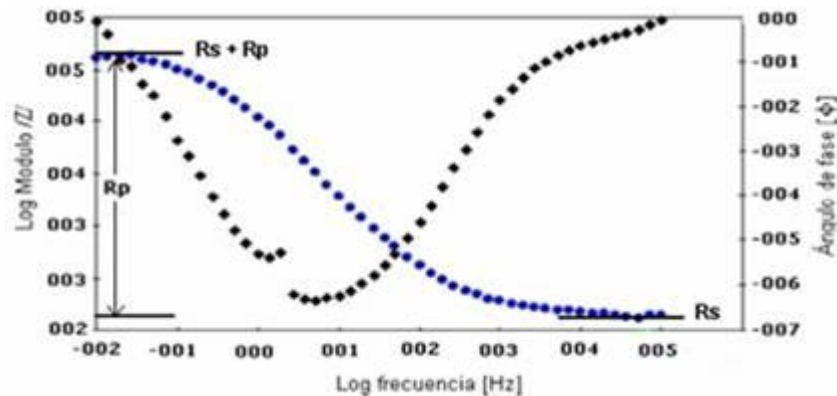


En los espectros de FTIR, se puede ver la banda del enlace (P - O) formando fosfato PO_4^{3-} a 565, 610, 960, y 1050 cm^{-1} . A 870 y 1450 cm^{-1} se nota la presencia del enlace (C-O) formando carbonato CO_3^{2-} , y una posible apatita carbonatada. A $1650, 3440$ y 3750 cm^{-1} está la banda del enlace (O-H) que indica la presencia de OH^- e hidratos en el recubrimiento. Según varios autores, lo anterior es evidencia de que hay fosfatos de calcio en las muestras analizadas [3, 4, 7, 16, 31]. Según estos espectros se pudo observar que para un mismo valor de temperatura y agitación, al aumentar el voltaje de 9 a 15 V se aumentó la presencia de hidratos, carbonatos y fosfatos en los recubrimientos depositados, debido a un incremento en la densidad de corriente. También, se observa que para un mismo valor de agitación y voltaje, se tiene poca intensidad de fosfato en recubrimientos obtenidos a temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, pero al aumentar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene un aumento en la presencia de fosfato en los recubrimientos, debido al incremento de la solubilidad de los reactivos en la solución acuosa; al igual que se da una disminución de hidratos, debido a una mayor evaporación de moléculas de agua. En el anexo E se muestran los otros espectros de FTIR.

Debido a que hay presencia de fosfatos, de hidroxilo y de calcio, en los recubrimientos depositados, es muy factible suponer que ocurrió precipitación de fosfatos de calcio sobre la superficie del Ti6Al4V, en especial de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), según el mecanismo de deposición especificado. Ahora, teniendo en cuenta la presencia del ion carbonato en estos recubrimientos, se podría esperar que la apatita obtenida sea carbohidroxiapatita, similar a la que hace parte de la fase mineral del hueso, que se caracteriza por su alta bioactividad; pero ésta es más soluble que la hidroxiapatita estequiométrica [4]. No obstante, la importancia de obtener un fosfato de calcio u otro con una determinada relación Ca/P, va a depender de la aplicación donde se utilizará la prótesis y de los requerimientos necesarios para el paciente. Luego de hacer estos análisis, se puede decir que sí hubo deposición de fosfatos de calcio sobre el Ti6Al4V ASTM F136.

3.3.2 Evaluación Electroquímica. A partir de los ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), se obtuvieron diagramas de Bode como los que se muestran en la Figura 27, y con ellos se determinaron los respectivos valores de R_p . En el anexo F se encuentran los otros diagramas de Bode.

Figura 27. Diagrama de Bode para los recubrimientos obtenidos a 60 ° C



$$R_p = (R_s + R_p) - R_s$$

Estos valores de resistencia a la polarización indican, qué tanta resistencia ofrece el material a sufrir cambios de potencial, debido al paso de una corriente en la solución Ringer's, lo cual puede ser relacionado con la resistencia a la corrosión del material. Al poseer mayor resistencia a la polarización, quiere decir que el material no se va a degradar fácilmente ni va a liberar una gran cantidad de iones al medio circundante. La resistencia a la polarización va a depender de la solubilidad del tipo de compuesto de fosfato de calcio, de la porosidad y de la uniformidad del recubrimiento obtenido sobre el sustrato de Ti6Al4V.

3.3.3 Análisis de densidad de corriente, ganancia de peso y R_p . Otras variables de interés para analizar en la deposición electrolítica de fosfatos de calcio, son: densidad de corriente, ganancia de peso y resistencia a la polarización, cuyos valores se encuentran en la Tabla 13.

Tabla 13. Datos de densidad de corriente, ganancia de peso y Rp obtenidos

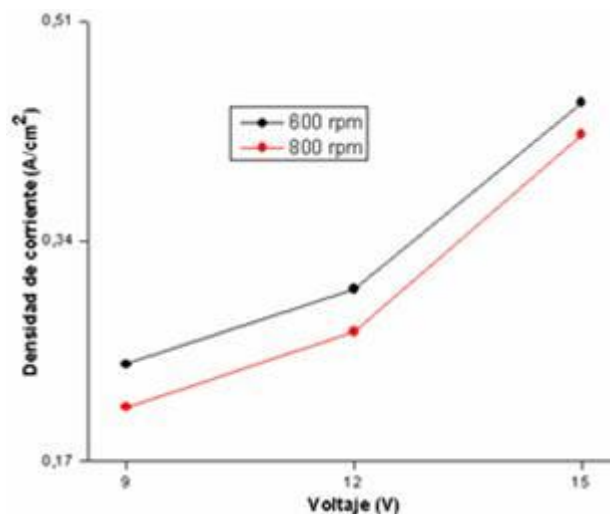
Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)	Densidad de corriente promedio (A/cm ²)	Ganancia de peso (mg)	Resistencia a la polarización (ohm)
9	25	600	0,099	0,25	5433,2
9	25	800	0,104	0,72	63738,7
12	25	600	0,160	0,92	13872
12	25	800	0,164	2,56	159865,2
15	25	600	0,225	1,65	78560,4
15	25	800	0,232	4,27	262611,4
9	60	600	0,245	1,15	55036
9	60	800	0,212	2,43	33965,5
12	60	600	0,303	1,35	74459,3
12	60	800	0,270	4,60	11659
15	60	600	0,447	0,67	183359,4
15	60	800	0,422	1,70	8709,5

□ Condiciones en las cuales se encontró Ca y P

Como sólo a condiciones de 60 °C se encontró presencia de Ca y P formando fosfatos de calcio, entonces sólo estos datos serán analizados y se les dará una mayor importancia.

3.3.3.1 Densidad de corriente. En la Figura 28 se observa que para un mismo valor de agitación, se incrementó la densidad de corriente al aumentar el voltaje aplicado de 9 a 15 V, lo cual concuerda con el hecho de que la corriente generada en el circuito es directamente proporcional al voltaje suministrado a la celda, debido a que se presenta un aumento del campo eléctrico entre los electrodos y se proporciona una mayor movilidad a los iones para que transporten la carga en el electrolito. También se puede ver que este efecto fue mucho más pronunciado cuando el voltaje aumentó de 12 a 15 V (ver anexo G).

Figura 28. Variación de densidad de corriente respecto al voltaje y agitación, a 60 °C

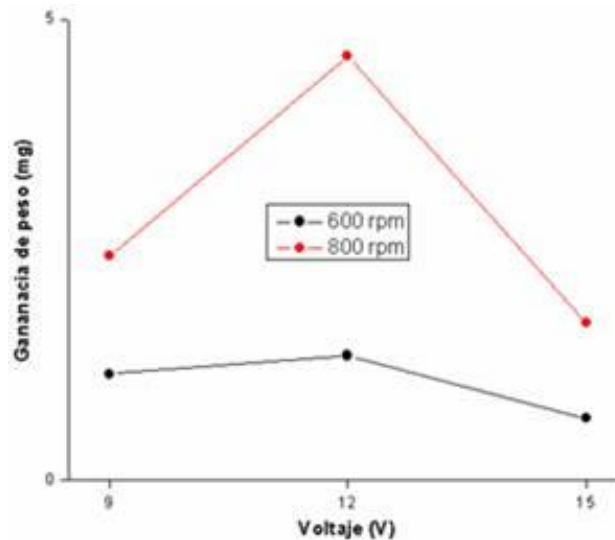


De igual manera se aprecia que para un mismo valor de voltaje, se disminuyó la densidad de corriente al aumentar la agitación de 600 a 800 rpm, lo cual pudo ser debido a que se presentó un aumento excesivo en la movilidad de las moléculas de la solución, hasta el punto que se creó turbulencia en el electrolito y un desorden en el transporte de masa. Así, las interacciones asociativas entre iones de carga opuesta, evitaron la interacción de los iones con los dipolos de agua y un transporte efectivo de la carga a través de la solución electrolito, con lo cual se obtuvo una disminución de la densidad de corriente.

3.3.3.2 Ganancia de peso. Asimismo, en la Figura 29 se muestra como afecta el voltaje y la agitación sobre la ganancia de peso. Cuando se mantuvo la agitación constante y se incrementó el voltaje de 9 a 12 V, se presentó un aumento en la ganancia de peso sobre la muestra de Ti6Al4V, lo cual pudo ser debido a que al aumentar el voltaje se incrementa la densidad de corriente, y así se aumenta el transporte de iones hacia el cátodo, los cuales finalmente se van a depositar sobre el Ti6Al4V. Para una agitación de 800 rpm fue muchísimo más notorio este efecto, debido a una mayor movilidad de las partículas y mayor deposición de iones en el recubrimiento. Al incrementar el voltaje de 12 a 15 V, se disminuyó la ganancia de peso incluso a valores más bajos de los presentados a 9 V, puesto que la

densidad de corriente fue tan alta que produjo erosión del recubrimiento; siendo más severo este cambio para una agitación de 800 rpm.

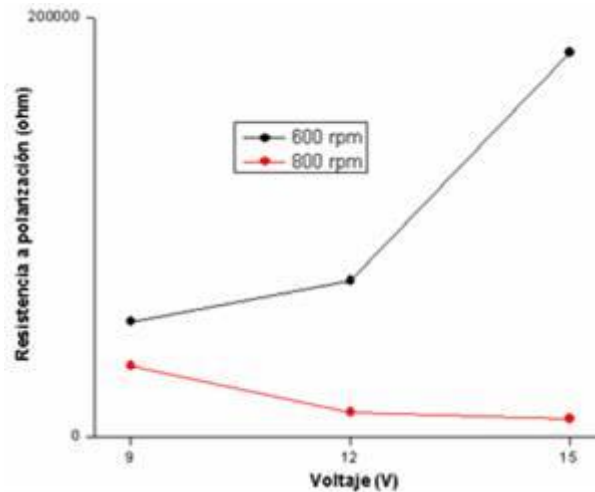
Figura 29. Variación de ganancia de peso respecto al voltaje y agitación, a 60 °C



Para un mismo valor de voltaje, se aumentó la ganancia de peso al aumentar la agitación de 600 a 800 rpm, ya que con esto se aumentó la movilidad de los iones y el transporte de masa por arrastre hacia el cátodo, donde ocurre la precipitación de fosfatos de calcio. Este fenómeno fue más pronunciado para 12 V, debido a que la densidad de corriente fue más alta que la obtenida a 9 V, y para un voltaje de 15 V se obtuvo una densidad de corriente tan alta que produjo erosión de la masa del recubrimiento (ver anexo H).

3.3.3.3 Resistencia a la polarización (R_p). Se observa en la Figura 30 que al aumentar el voltaje de 9 a 15 V a agitación de 600 rpm, se presentó un aumento en la resistencia a la polarización debido a que a estas condiciones se produjo un incremento de la densidad de corriente, lo cual produce una distribución uniforme de la masa depositada sobre la superficie del cátodo de Ti6Al4V.

Figura 30. Variación de Rp respecto al voltaje y agitación, a 60 °C



Sin embargo, a agitación de 800 rpm ocurrió una disminución de la Rp a medida que se aumentó el voltaje de 9 a 15 V, lo cual pudo haber sido porque la movilidad de los iones fue excesiva y se crearon remolinos y turbulencias que hicieron que los valores de densidad de corriente fuesen más bajos que los obtenidos para condiciones de 600 rpm. Por lo tanto, se presentó un desorden en la deposición de fosfatos de calcio sobre el Ti6Al4V debido a que se aumentó el transporte de masa por arrastre de partículas, las cuales al ser depositadas no quedan bien adheridas, y al haber una densidad de corriente cada vez más alta, se va a erosionar el recubrimiento por el paso de la corriente. Otra posible causa es que, al aumentar la densidad de corriente se da una mayor incorporación de hidroxilos y carbonatos, los cuales modifican la estructura de la apatita y la vuelven más soluble.

Lo anterior explica también el hecho de que, al aumentar la agitación de 600 a 800 rpm para un mismo valor de voltaje, se presentó disminución de la resistencia a la polarización, y que este efecto fue muchísimo más marcado a medida que se aumentó el voltaje. Cabe anotar, que tratándose del mismo tipo de fosfato de calcio, un valor de Rp más alto es índice de un recubrimiento menos poroso y mejor adherido a la superficie del material.

3.3.4 Influencia de las variables independientes en la electrodeposición

3.3.4.1 Temperatura. Con el aumento de temperatura de 25 a 60 °C en el proceso de electrodeposición, se aumentó la solubilidad de los fosfatos en la solución acuosa precursora de Ca y P, y así hubo más posibilidad de que los iones fosfato fuesen transportados hacia el cátodo de Ti6Al4V.

Por otro lado, al aumentar la temperatura se aumenta la movilidad de los iones y el transporte de masa iónico, ya que hay más facilidad para que los portadores de carga sean transportados hacia el cátodo, debido a un incremento en la densidad de corriente. Esto genera un aumento en la relación Ca/P.

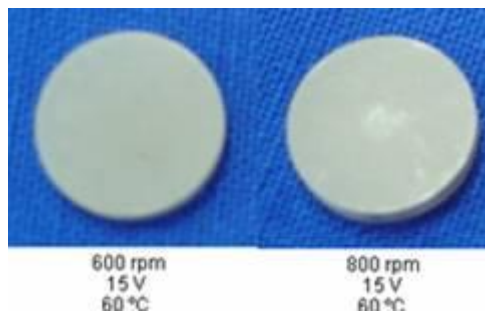
Figura 31. Efecto de la temperatura en la uniformidad del recubrimiento



Al aumentar la temperatura del electrolito de 25 a 60 °C a unas mismas condiciones de tiempo, voltaje, agitación, etc., como se muestra en la Figura 31, desde un punto de vista macroscópico, se evidenció un mayor grado de uniformidad y menor rugosidad en los recubrimientos depositados sobre el Ti6Al4V. Esto pudo ser debido a que se aumentó la movilidad de los iones, favoreciendo el transporte de éstos por una mayor densidad de corriente, lo cual genera un mejor ordenamiento y distribución de los precipitados debido a una mayor difusión de los átomos y disminución de la energía libre de deposición sobre la superficie.

3.3.4.2 Agitación. Con el suministro de agitación de 600 rpm al electrolito, se está uniformizando y distribuyendo los precipitados en la solución, para así mantener la composición en cualquier punto del electrolito. Aparte, al aumentar la agitación se aumenta la movilidad de los iones y con esto se puede transportar más fácilmente la carga, dando como resultado un incremento en la densidad de corriente, y por tanto un aumento en la relación Ca/P. Pero al aumentar excesivamente la agitación a valores de 800 rpm, el movimiento de los iones pudo llegar a ser caótico y producir un desorden en la electrodeposición de fosfatos de calcio sobre la superficie del cátodo, ya que se disminuyó la densidad de corriente, con lo que se limita el transporte iónico, pero se aumentó el transporte de masa por arrastre de partículas. Debido a que estas partículas fueron arrastradas por la turbulencia creada en el electrolito, se depositaron en la superficie del cátodo con poca adherencia, haciendo que el recubrimiento se deteriorara con el paso de la corriente y que perdiera uniformidad, tal y como se muestra en la Figura 32. También, se pudieron haber incorporado mayor cantidad de hidratos y carbonatos en la estructura de las apatitas durante el proceso de electrodeposición, haciéndolas más solubles.

Figura 32. Efecto de la agitación en la uniformidad del recubrimiento



3.3.4.3 Voltaje. Al suministrar voltaje a la celda electrolítica, se crea un campo eléctrico entre los electrodos; y se aumenta la energía potencial entre los electrones que se encuentran en la superficie del cátodo y los iones de carga positiva que se encuentran en el electrolito, acelerándose éstos hacia el cátodo

por acción de la corriente. Tal como es el caso de los iones Ca^{+2} que son atraídos hacia el cátodo, en donde interaccionan con el titanio y se crea una capa que luego atrae a los PO_4^{3-} y a OH^- , donde se van precipitando los fosfatos de calcio. A medida que va creciendo el espesor del recubrimiento, las partículas van a tener menos interacción con el sustrato y se van ordenando de una manera diferente, con menos adherencia y estabilidad debido al aumento en su energía libre. Esta es la razón por la cual estos recubrimientos son porosos.

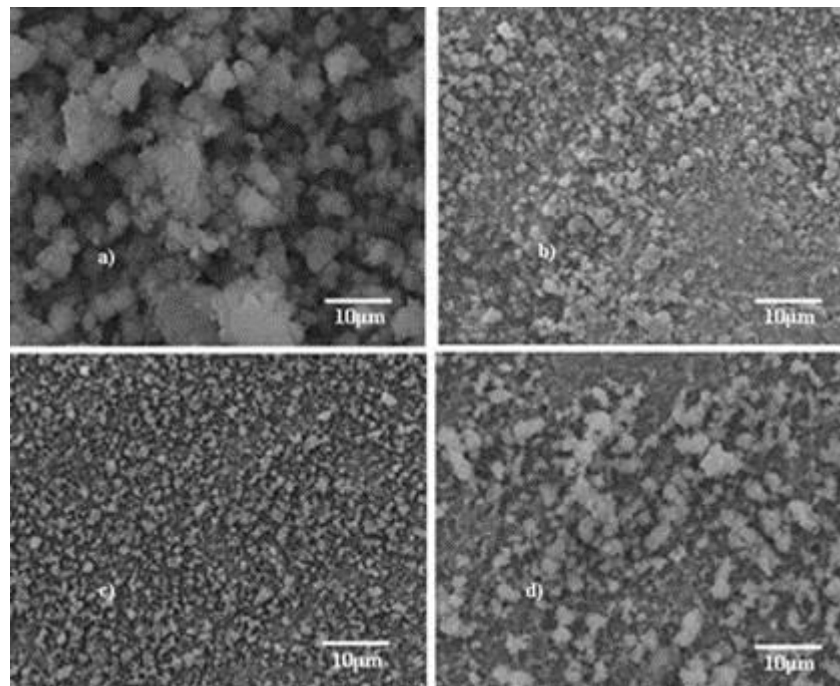
Ahora, cuando se aumentó el voltaje aplicado de 9 a 15 V, se produjo un incremento de la densidad de corriente, lo cual permitió que se transportara más masa hacia el cátodo, produciendo un aumento en la relación Ca/P.

En cuanto a la cantidad de masa depositada y la R_p , se determinó que la influencia del voltaje sobre éstas, depende de la interacción voltaje-agitación. Por lo tanto, al incrementar el voltaje de 9 a 12 V se generó un aumento de masa depositada; y lo mismo que para una agitación de 600 rpm se presentó un aumento en la R_p , pero sin embargo para agitación de 800 rpm ésta disminuyó. Este hecho se debe a que, cuando se realizó la electrodeposición con agitación de 600 rpm; al aumentar el voltaje de 9 a 12 V, la densidad de corriente aumentó y fue lo suficientemente grande como para garantizar que el transporte iónico superara al efecto del arrastre de partículas, con lo que se obtuvo una mayor masa depositada y buena uniformidad en el recubrimiento, esto pudo influir en el aumento de R_p . Por el contrario, cuando se trabajó con agitación de 800 rpm, se incrementó la densidad de corriente, pero el transporte de masa por arrastre de partículas superaba al efecto del transporte iónico, con lo que se obtuvo una gran masa depositada pero no tan uniforme ni estable termodinámicamente (ver anexo I). Cuando se aumentó el voltaje de 12 a 15 V para agitación de 600 rpm, la densidad de corriente incrementó bastante, llegando a un límite en el cual desprendió masa del recubrimiento y se disminuyó levemente la ganancia de peso, pero la uniformidad del recubrimiento fue muy buena, lo cual pudo influir en la obtención de una alta R_p . Asimismo, cuando se trabajó con agitación de 800

rpm se produjo un aumento en la densidad de corriente hasta un valor muy alto, con lo que se desprendió mucha más masa del recubrimiento y disminuyó drásticamente la ganancia de peso, lo cual está de acuerdo con su valor bajo de R_p y pobre uniformidad del recubrimiento.

3.3.5 Análisis de SEM. Se observa en la Figura 33 las micrografías SEM de recubrimientos de fosfatos de calcio. Estos recubrimientos presentan granos columnares bien definidos, debido a que se obtuvieron a temperatura de 60 °C, mostrando un buen nivel de porosidad. Aquí se puede ver que para un mismo voltaje al aumentar la agitación de 600 a 800 rpm, se presentan discontinuidades que afectan la uniformidad de los recubrimientos de fosfatos de calcio. Esto pudo ser debido a que la densidad de corriente se disminuyó por el desorden en la movilidad de los iones, generando que su distribución no fuese uniforme sobre toda el área del cátodo de Ti6Al4V.

Figura 33. SEM de los recubrimientos de fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V



a) 60 °C, 9 V y 600 rpm
c) 60 °C, 15 V y 600 rpm

b) 60 °C, 9 V y 800 rpm
d) 60 °C, 15 V y 800 rpm

Asimismo, se observa que a condiciones de 600 rpm se aumentó la uniformidad del recubrimiento al incrementar el voltaje de 9 a 15 V, lo que indica que la densidad de corriente aumentó y alcanzó a distribuirse uniformemente sobre la superficie del Ti6Al4V. Ahora bien, cuando se aumentó el voltaje de 9 a 15 V para condiciones de 800 rpm, se presentó una gran discontinuidad de la capa depositada, debido a que la densidad de corriente fue muy alta y ocurrió una posible disolución de parte del recubrimiento.

3.3.6 Determinación de las condiciones adecuadas para la electrodeposición de fosfatos de calcio. A partir de los datos obtenidos en los ensayos preliminares y finales, se pudo determinar las condiciones adecuadas para la electrodeposición de fosfatos de calcio, las cuales se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Condiciones recomendadas para la electrodeposición de fosfatos de calcio

Parámetro	Condiciones de Trabajo
<i>Electrolito</i>	<i>0.042 M Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 0.025 M NH₄H₂PO₄</i>
<i>pH</i>	<i>10</i>
<i>Presión</i>	<i>Atmosférica</i>
<i>Voltaje</i>	<i>12 V</i>
<i>Temperatura</i>	<i>60 °C</i>
<i>Agitación</i>	<i>600 rpm</i>
<i>Tiempo</i>	<i>70 min</i>

A condiciones de 15 V se obtuvo mayor densidad de corriente, por lo tanto una mejor uniformidad y mayor Rp del recubrimiento; pero desde el punto de vista operacional, es más recomendado trabajar a condiciones de 12 V si se utilizan los materiales especificados. También, a condiciones de 15 V se obtienen mayores proporciones Ca/P que a condiciones de 12 V, pero esto no quiere decir necesariamente que sea lo más adecuado para una aplicación biomédica en especial, ya que esto es específico para cada caso.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron unas condiciones de celda electrolítica a nivel de laboratorio adecuadas, que permitieron obtener recubrimientos de fosfatos de calcio sobre la aleación Ti6Al4V ASTM F136 mediante electrodeposición catódica. Esta celda consistió de un montaje funcional y económico, pretendiendo que el proceso pueda ser fácilmente escalado a nivel industrial.
- A condiciones de 25 °C no fue posible depositar fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ASTM F136, ya que no se encontró presencia de fósforo en los recubrimientos obtenidos para las condiciones de trabajo estudiadas, debido a que la solubilidad de los fosfatos en la solución electrolito fue muy limitada a esta temperatura, y esto no permitió que se transportaran hacia el cátodo.
- La proporción Ca/P obtenida se incrementa con la temperatura, agitación y voltaje, ya que las tres variables tienen un efecto positivo sobre la relación Ca/P, debido a que se aumenta la movilidad de los iones y el transporte de masa hacia el cátodo de Ti6Al4V. Con lo anterior, se favorece el transporte de Ca^{+2} en comparación con el de PO_4^{3-} , debido a la naturaleza eléctrica de los iones y al mecanismo de deposición de los fosfatos de calcio.
- Se determinó mediante análisis estadístico, que la variable independiente más relevante en el comportamiento de la relación Ca/P, para los recubrimientos de fosfatos de calcio depositados electrolíticamente sobre el Ti6Al4V; fue la temperatura, ya que ésta controla la solubilidad de los reactivos en la solución acuosa precursora de Ca y P, y determina la posibilidad de que se obtengan determinados compuestos de fosfatos de calcio en el recubrimiento.

- Los recubrimientos de fosfatos de calcio depositados sobre Ti6Al4V presentaron una gran dependencia con el voltaje y la interacción agitación-voltaje, debido a que estas variables tienen una gran influencia sobre la densidad de corriente, ganancia de peso y uniformidad del recubrimiento; las cuales podrían ser relacionadas con la resistencia a la polarización, que sirve como parámetro para establecer si un material es adecuado para ser implantado.
- La morfología de los recubrimientos de fosfatos de calcio depositados sobre el Ti6Al4V, se encontraba compuesta por pequeños cristales columnares bien definidos, debido a que éstos fueron obtenidos a temperatura de 60 °C; la cual produjo un buen ordenamiento de los átomos, sin llegar a afectar la porosidad característica de estos recubrimientos, que los hace adecuados para que sucedan las reacciones de osteointegración con los tejidos óseos.
- En los recubrimientos depositados a condiciones de 60°C sobre el Ti6Al4V, posiblemente se obtuvo apatita carbonatada, según los enlaces de fosfato, carbonato e hidroxilo encontrados en los espectros de FTIR; la cual es muy similar a la apatita que se encuentra en la fase mineral del hueso, caracterizada por su alta bioactividad, y muy favorable para posibles aplicaciones en implantes.

RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos se recomienda:

Evaluar la influencia de variables fisicoquímicas de la solución acuosa precursora de Ca y P, con el fin de tener la posibilidad de predecir con mayor exactitud la proporción de Ca/P del recubrimiento depositado.

Realizar ensayos de bioactividad in Vitro a las muestras de Ti6Al4V recubiertas con fosfatos de calcio, mediante inmersión en soluciones SBF, para observar la capacidad de promover la formación de hidroxiapatita en su superficie.

Evaluar la adherencia de los recubrimientos obtenidos sobre el sustrato de Ti6Al4V, para tener una mayor confiabilidad de los implantes recubiertos, con posibles aplicaciones como prótesis en el cuerpo humano.

BIBLIOGRAFÍA

1. QUINTANA DÍAZ, Juan. Utilización de la hidroxiapatita en cirugía maxilofacial. Actualización bibliográfica. Revista Cubana Estomatol 35 (1998) 16 -20.
2. XIAO, F. LIU, R. ZHENG, Y. Hydrothermal - electrochemical codeposited hydroxyapatite/yttria-stabilized zirconia composite coating. 2006.
3. LU, Xiong. ZHAO, Zhanfeng. LENG, Yang. Calcium phosphate crystal growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition. Journal of Crystal Growth 284 (2005) 506-516.
4. PARK, Ji-Ho. Et al. Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid. Materials Letters 60 (2006) 2573-2577.
5. SALAZAR, Johanna. Evaluación de la resistencia electroquímica de la aleación Ti6Al4V anodizada potencioestáticamente. Escuela de ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2007.
6. http://es.wikipedia.org/wiki/Imagen:Phosphate_Group.PNG
7. CASTRO, Enelfo. Estupiñán, Hugo. Peña, Darío. Obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre Ti6Al4V ELI mediante electrodeposición catódica. SCIENTIA ET TECHNICA 36 (2007) 209 - 213.
8. WIFF, J. P. et al. Titanato de calcio hidrotermal como recubrimiento biocompatible sobre implantes de titanio. 2004.

9. SANZANA, E. Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutos óseos en defectos cavitarios experimentales. 2004.
10. www.cdtabara.com
11. <http://nanoquimica.awardspace.com/Electrodep.htm>
12. http://www.fisicanet.com.ar/quimica/electrolisis/ap01_electrolisis.php
13. SOSSA ECHEVERRÍA, Jaime. CABEZA ROJAS, Iván. Deposición electrolítica de ácido poliláctico/biovidrio sobre una aleación de Ti6Al4V para fines biomédicos. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2007.
14. RAMÍREZ PARADA, Leidy. VESGA PRADA, Yuly. Obtención de recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V por medio de la técnica de anodizado por plasma químico. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2007.
15. DOROZHUKIN, Sergey. DOROZHUKINA, Elena. The influence of bovine serum albumin on the crystallization of calcium phosphates from a revised simulated body fluid. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 215 (2003) 191-199.
16. LARA RODRÍGUEZ, Laura. Evaluación electroquímica de recubrimientos bioactivos de hidroxiapatita obtenidos por electrodeposición anódica sobre acero inoxidable 316 LVM. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2007.

17. VERCÍK, L.C. et al. Recobrimiento de apatitas "in vitro" sobre titânio – influencia do tratamento térmico. *Eclética química* 28 (2003) 25-31.
18. GUZMÁN VÁSQUEZ, C. PIÑA BARBA, C. MURGUÍA, N. Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes. *Revista Mexicana de Física* 51 (2005) 284-293.
19. WIFF, J. et al. Hidrotermal-Electrochemical CaTiO_3 coatings as precursor of a biomimetic calcium phosphate layer. *Materials Letters* (2006).
20. SHIH, W. et al. The phase transition of calcium phosphate coatings deposited on Ti6Al4V substrate by an electrolytic method. *Journal of Alloys and Compounds*. 435 (2006) 693-696.
21. GÓMEZ, José. ELIZONDO, Nora. GUERRERO, Héctor. Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita. 2004.
22. GARCÍA, Claudia. Bioactivación de metales de uso ortopédico mediante recubrimientos producidos por sol-gel. 2004.
23. OMAE, Hiromichi et al. Effects of interconnecting porous structure of hydroxyapatite ceramics on interface between grafted tendon and ceramics. 2006.
24. KURODA, Kensuke et al. Effects of ion concentration and pH on hydroxyapatite deposition from aqueous solution onto titanium by the thermal substrate method. 2001.
25. WEN, H. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials* 18 (2007) 1471 – 1478.

26. <http://es.wikipedia.org/wiki/Apatita>
27. <http://www.teknimed.com/es/pageLibre0001066c.htm>
28. SHIRKHAZADEH, M. Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes. 1994.
29. ISHIZAWA, H. OGINO, M. Thin hydroxyapatite layers formed on porous titanium using electrochemical and hydrothermal reaction. 1996.
30. VAN DER WAL, E. et al. Adsorption and desorption of Ca and PO₄ species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films, Applied Surface Science 252 (2006) 3843-3854.
31. WANG, J. et al. Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: Physicochemical characteristics and cell attachment. Biomaterials 25 (2004) 583-592.
32. ZHANG, Qiyi et al. A comparative study of electrochemical deposition and biomimetic deposition of calcium phosphate on porous titanium, Biomaterials 26 (2005) 2857-2865.
33. FORSGREN, Johan et al. Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposits on titanium substrates, Acta Biomaterialia, 2007.
34. HU, B. et al. A study on hybrid bioceramic coatings of HA/poly(vinyl acetate) co-deposited electrochemically on Ti-6Al-4V alloy surface. 2002.
35. Biblioteca de Consulta Microsoft Encarta © 2005. © 1993-2004. Microsoft Corporation.

ANEXOS

ANEXO A

MONTAJE DE LA CELDA ELECTROLÍTICA PARA ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V ASTM F136



ANEXO B

MONTAJE Y CONDICIONES PARA LA EVALUACIÓN DE Rp

Composición de la solución Ringer

Reactivo	Cantidad [g]
NaCl	8,6
KCl	0,374
CaCl ₂	0,374
NaHCO ₃	Hasta ajustar el pH
pH	6,7 - 7,4

Los ensayos de EIS fueron realizados en el potencióstato/galvanostato GAMRY del GIC, y el montaje utilizado consistió de una celda plana de vidrio, un electrodo de trabajo (muestra de Ti6Al4V), un electrodo de referencia (Calomel) y un electrodo auxiliar (grafito), según la Norma ASTM G5-94.

Condiciones para los ensayos de EIS

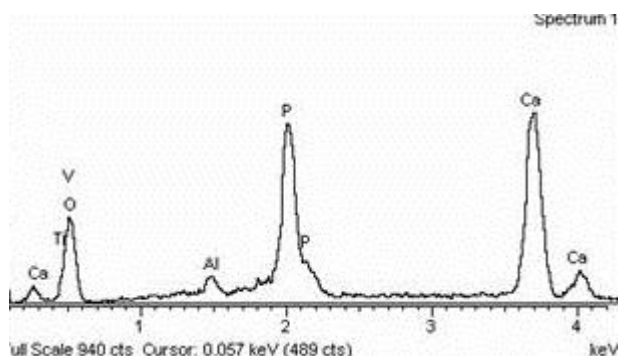
Frecuencia inicial (Hz)	100 000
Frecuencia final (Hz)	0,01
Potencial / década	7
Voltaje AC (mV)	20
Voltaje DC (mV)	0
Área (cm ²)	0,81
Densidad (g/cm ³)	4,44
Peso equivalente	11,88
Tiempo de estabilización	900 s

ANEXO C

ESPECTROS Y COMPOSICIONES DE EDS DE LAS MUESTRAS DEPOSITADAS CON FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V

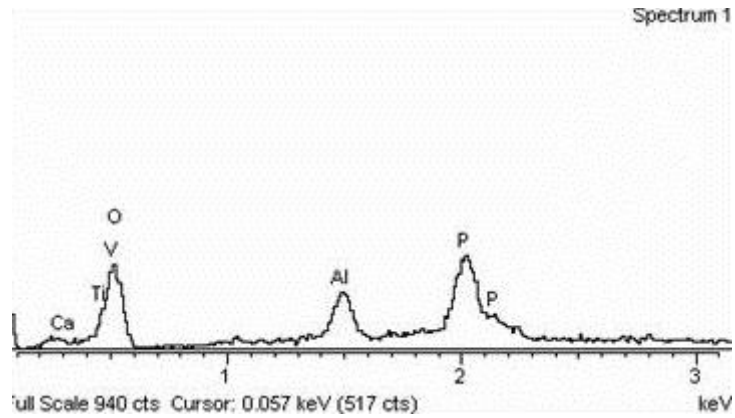
E 1

Elemento	% peso	% atómico
O	39,08	61,14
Al	0,85	0,79
P	13,96	11,27
Ca	26,70	16,71
Ti	17,24	9,01
V	2,17	1,07
Total	100,00	



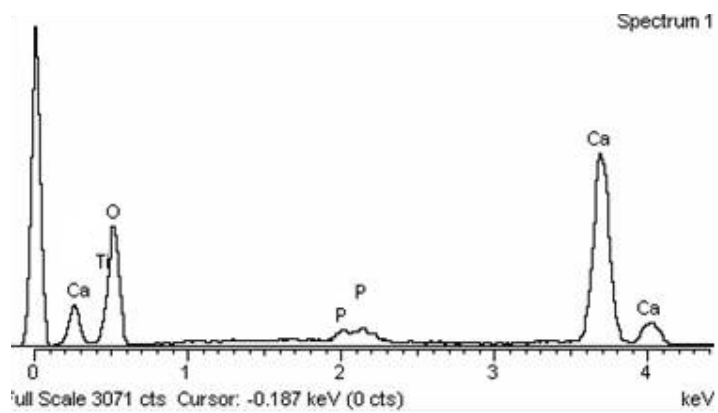
E 2

Elemento	% peso	% atómico
O	33,94	58,70
Al	2,32	2,37
P	3,80	3,40
Ca	8,68	5,99
Ti	49,07	28,34
V	2,19	1,19
Total	100,00	



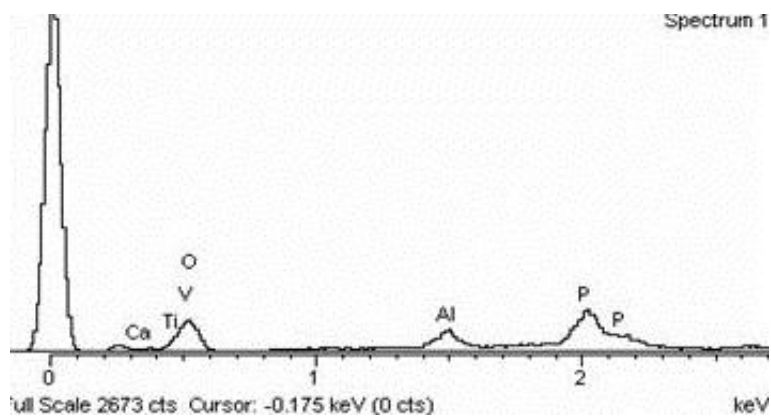
E 3

Elemento	% peso	% atómico
O	50,00	71,29
P	0,40	0,30
Ca	39,67	23,09
Ti	10,93	5,31
Total	100,00	



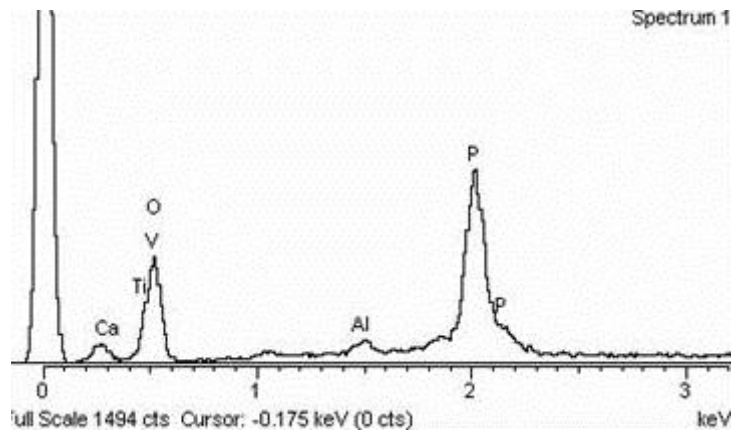
E 4

Elemento	% peso	% atómico
O	35,92	60,63
Al	2,14	2,14
P	4,16	3,63
Ca	9,95	6,70
Ti	45,80	25,82
V	2,04	1,08
Total	100,00	



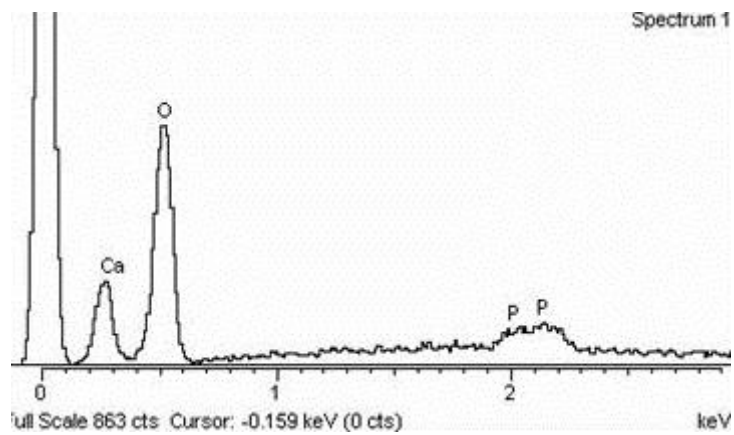
E 6

Elemento	% peso	% atómico
O	40,73	63,55
Al	0,70	0,65
P	9,97	8,04
Ca	24,35	15,17
Ti	22,95	11,96
V	1,30	0,63
Total	100,00	



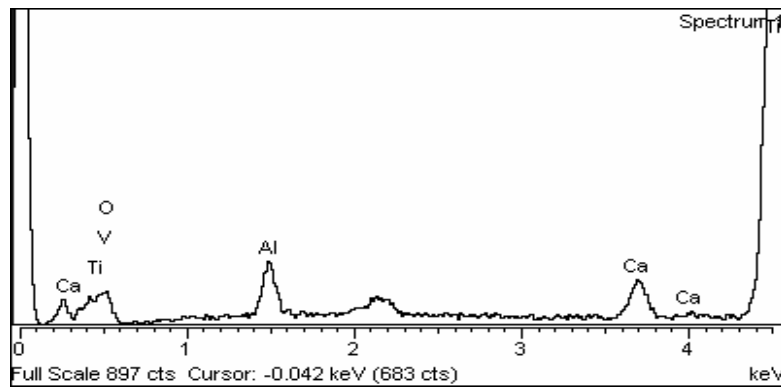
E 7

Elemento	% peso	% atómico
O	59,06	78,29
P	0,27	0,18
Ca	40,67	21,52
Total	100,00	



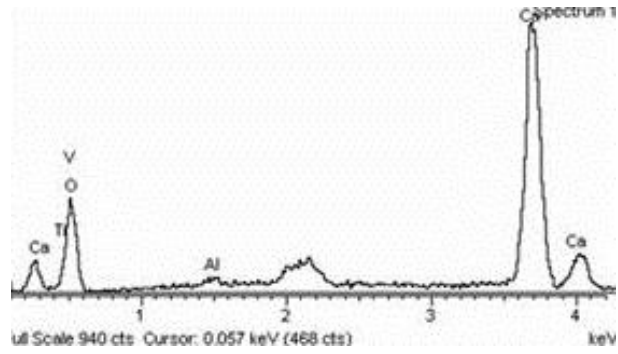
E 8

Elemento	% peso	% atómico
O	14,63	33,04
Al	3,83	5,13
Ca	3,40	3,07
Ti	74,36	56,08
V	3,78	2,68
Total	100,00	



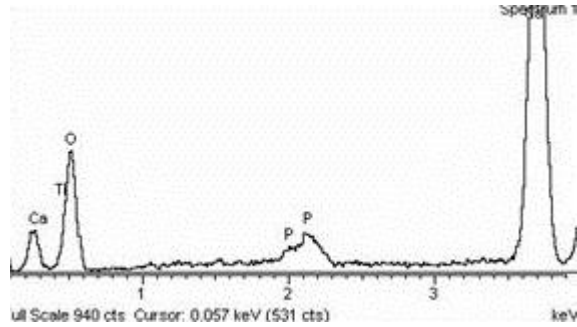
E 9

Elemento	% peso	% atómico
O	45,29	69,23
Al	0,45	0,41
Ca	27,25	16,63
Ti	25,38	12,96
V	1,62	0,78
Total	100,00	



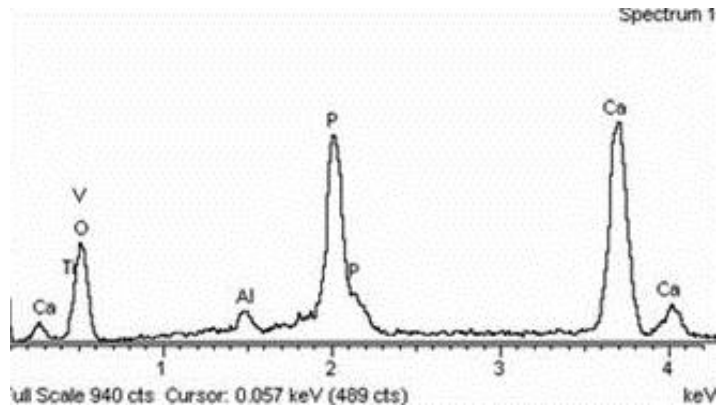
E 10

Elemento	% peso	% atómico
O	51,71	73,51
P	-0,02	-0,01
Ca	38,40	21,80
Ti	9,91	4,70
Total	100,00	



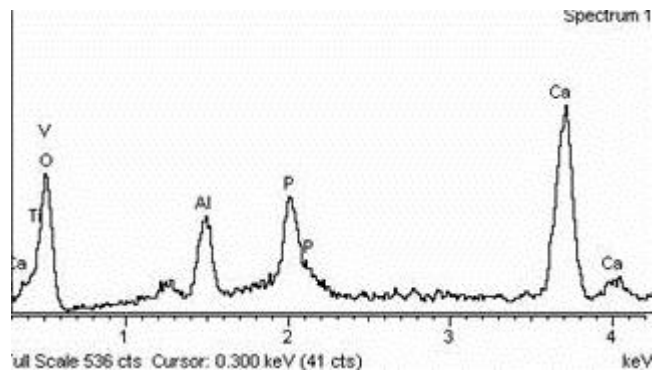
E 11

Elemento	% peso	% atómico
O	39,20	62,33
Al	1,13	1,06
P	10,55	8,66
Ca	18,42	11,69
Ti	28,92	15,36
V	1,78	0,89
Total	100,00	



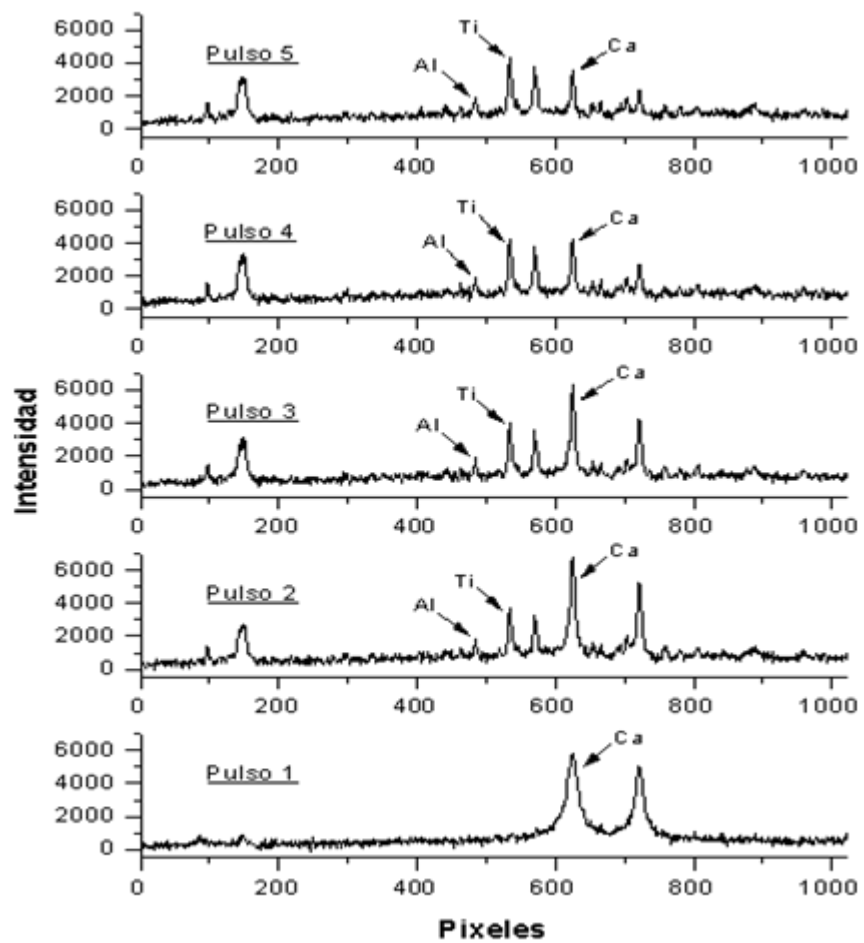
E 12

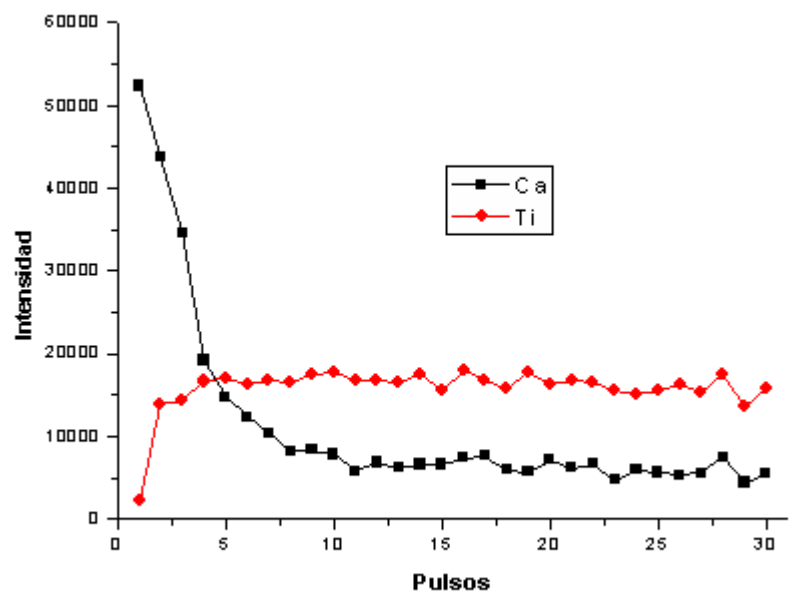
Elemento	% peso	% atómico
O	32,51	57,49
Al	2,43	2,55
P	2,45	2,24
Ca	7,30	5,15
Ti	52,49	31,00
V	2,82	1,57
Total	100,00	

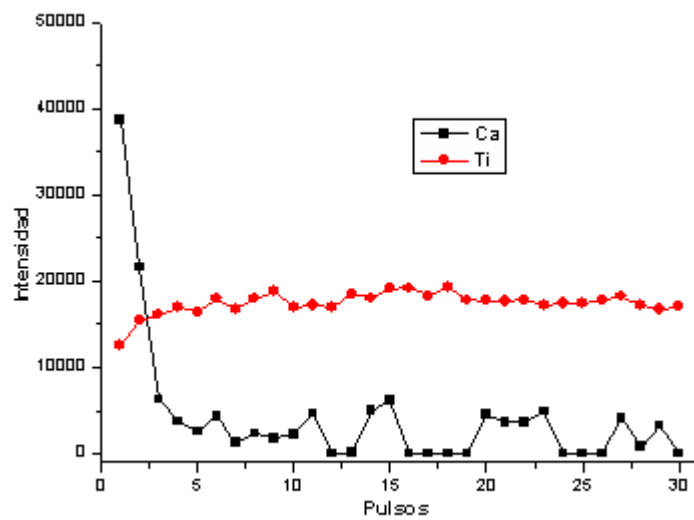
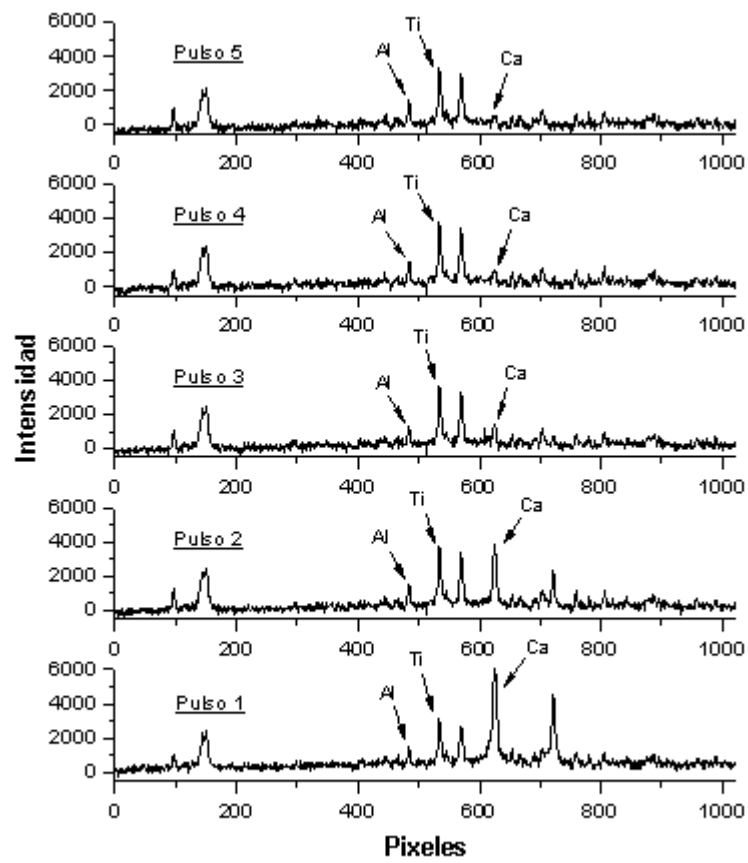


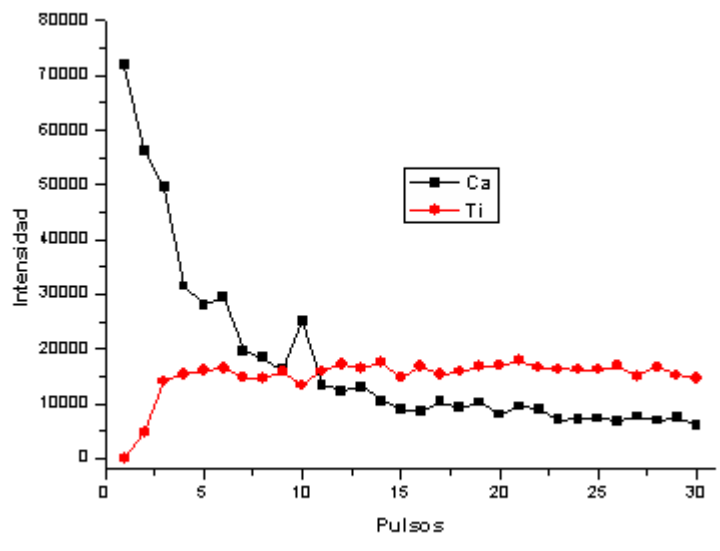
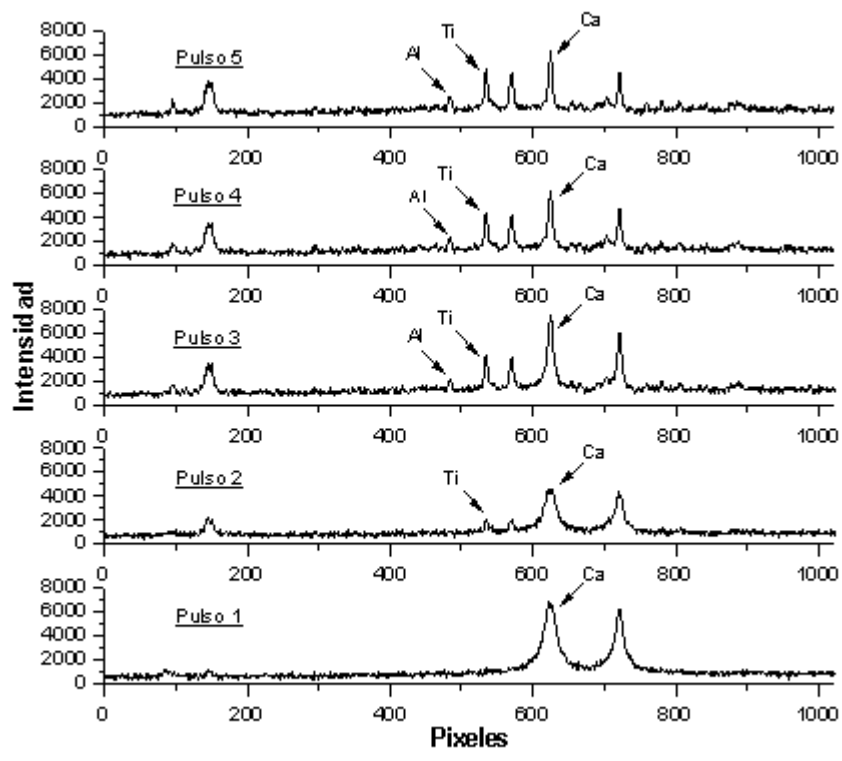
ANEXO D

ESPECTROS DE LIBS DE LAS MUESTRAS DEPOSITADAS CON FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V





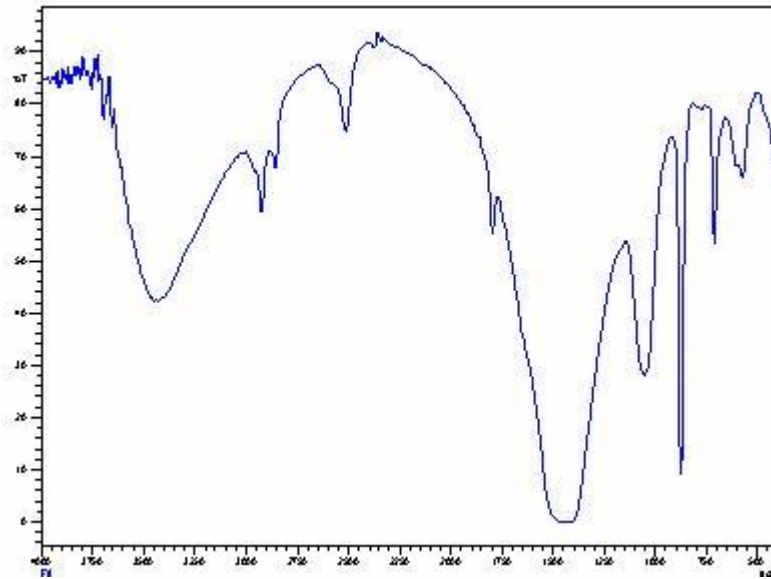




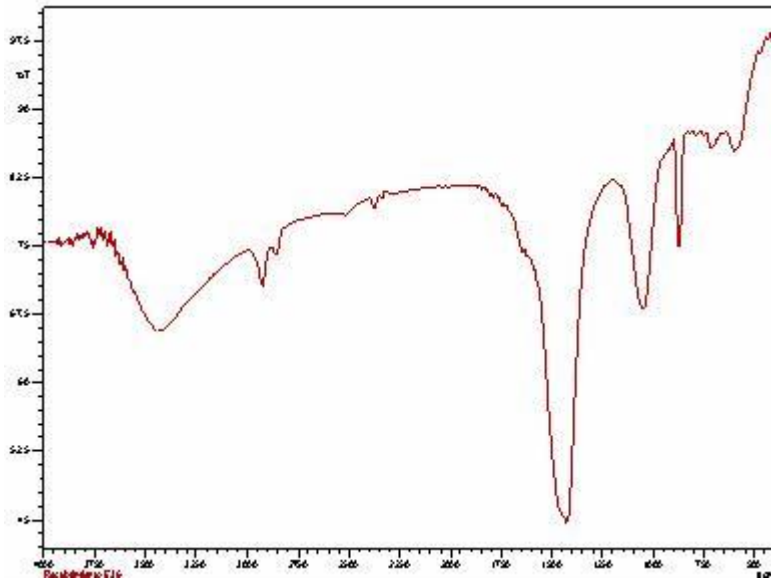
ANEXO E

ESPECTROS DE FTIR PARA RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS CON FOSFATOS DE CALCIO

E 2

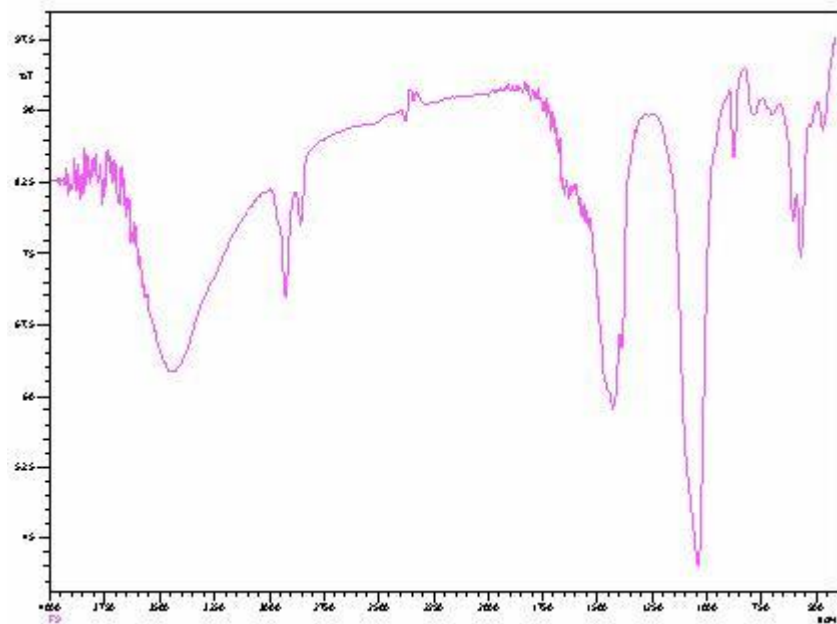


E 11



E 4

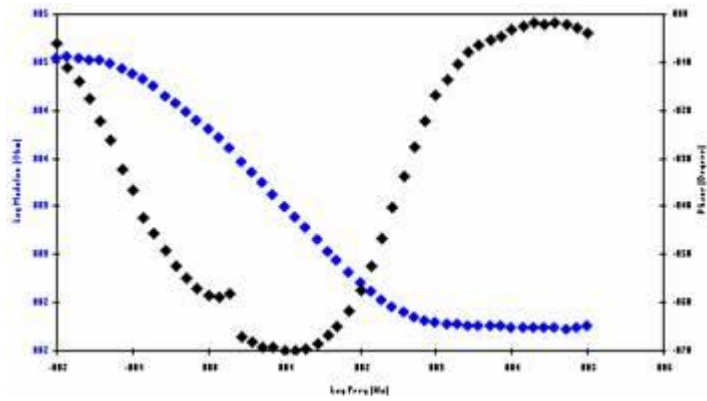
78



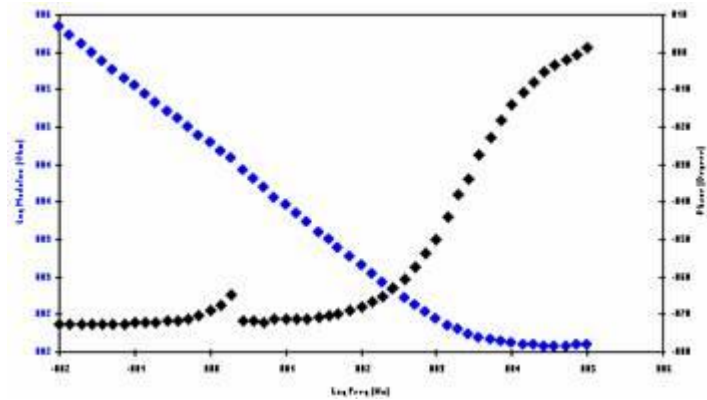
ANEXO F

DIAGRAMAS DE BODE DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS

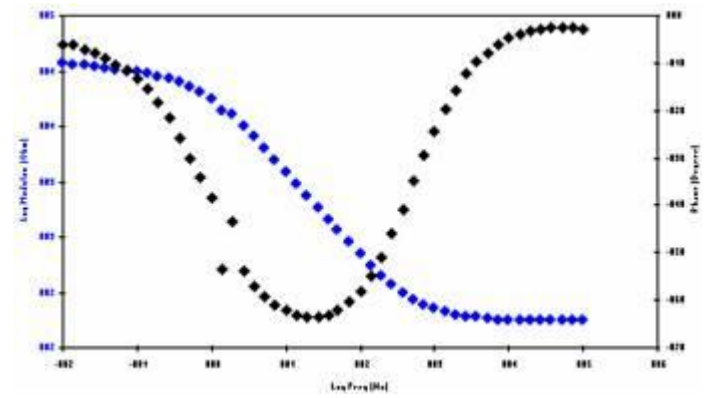
E4



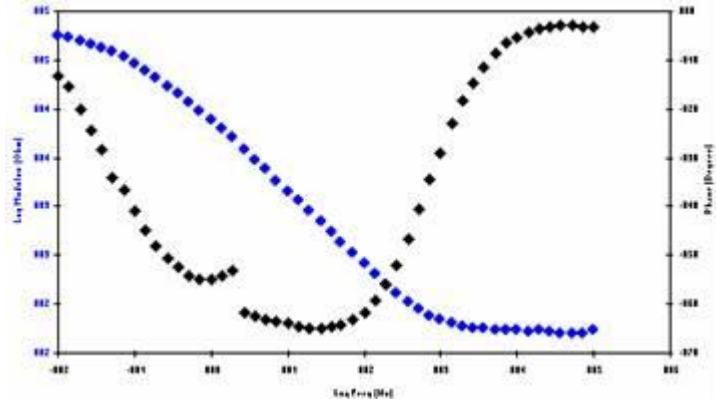
E2



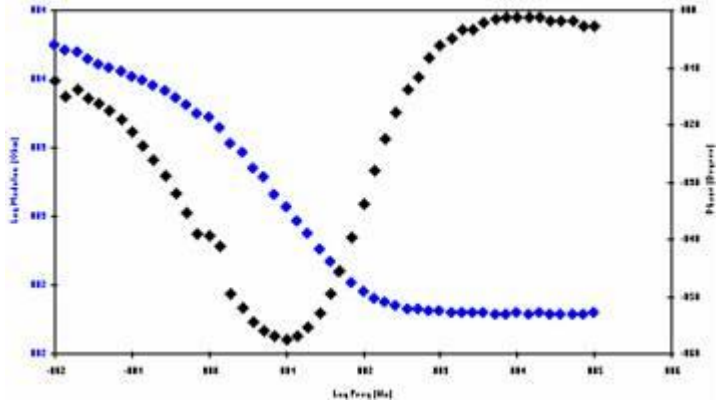
E1



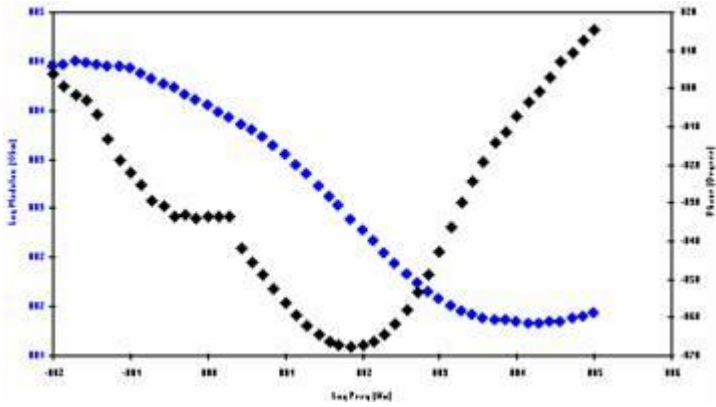
E11



E6



E12



ANEXO G

RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE DENSIDAD DE CORRIENTE

Gráfico de Pareto estandarizado para Densidad de corriente

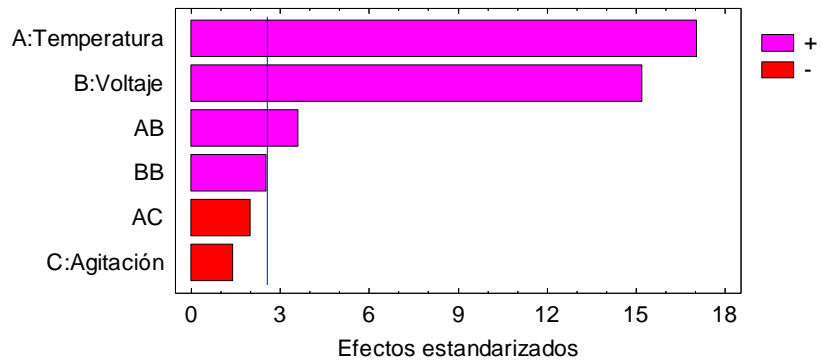
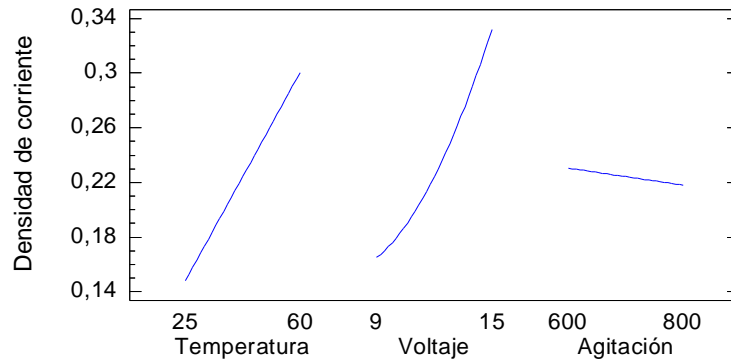


Gráfico de Efectos principales para Densidad de corriente



$$\text{Densidad de corriente} = 0,174095 + 0,00340952 * T - 0,0522381 * V + 0,000154048 * A + 0,00037619 * T * V - 0,00000509524 * T * A + 0,00266667 * V^2$$

$$R^2 = 99,0945 \%$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 98,008 \%$$

$$\text{Error absoluto} = 0,00933333$$

$$\text{Desviación estándar} = 0,0154898$$

ANEXO H

RESULTADOS ESTADÍSTICOS DE GANANCIA DE PESO

Gráfico de Pareto estandarizado para Ganancia de peso

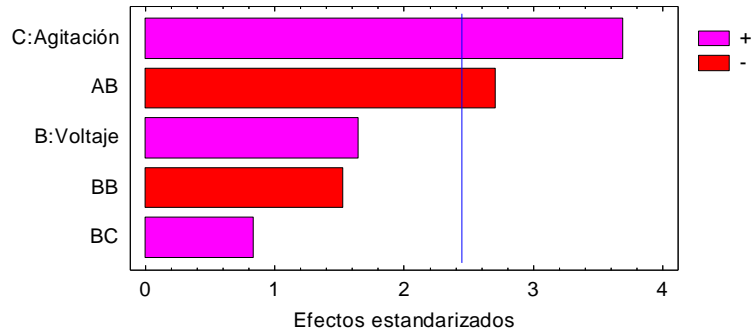
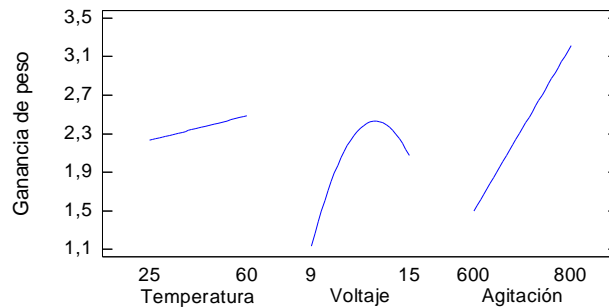


Gráfico de Efectos principales para Ganancia de peso



$$\text{Ganancia de peso} = -18,385 + 0,176 \cdot T + 2,23167 \cdot V - 0,000925 \cdot A - 0,0146667 \cdot T \cdot V - 0,0836111 \cdot V^2 + 0,000791667 \cdot V \cdot A$$

$$R^2 = 81,664 \%$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 66,3841 \%$$

$$\text{Error absoluto} = 0,447083$$

$$\text{Desviación estándar} = 0,804063$$

ANEXO I

FOTOGRAFÍAS MACROSCÓPICAS DE LAS MUESTRAS DEPOSITADAS CON FOSFATOS DE CALCIO

