



**INFLUENCIA DEL pH DE LOS SOLES DE HIDROXIAPATITA/TiO₂ SOBRE LAS
CARACTERÍSTICAS BIOACTIVAS DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS A
PARTIR DE DICHOS SOLES**

**EILEEN ROCÍO NIÑO ZAMBRANO
ANA CAROLINA MARTÍNEZ SUÁREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA
2011**

**INFLUENCIA DEL pH DE LOS SOLES DE HIDROXIAPATITA/TiO₂ SOBRE LAS
CARACTERÍSTICAS BIOACTIVAS DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS A
PARTIR DE DICHOS SOLES**

**EILEEN ROCÍO NIÑO ZAMBRANO
ANA CAROLINA MARTÍNEZ SUÁREZ**

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

**Director:
Ph.D. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA
2011**

*A la Energía Creadora por obsequiarme el maravilloso regalo de la vida y
permitirme disfrutar de este logro.*

A mis padres por su apoyo, confianza y colaboración.

*En especial, a mis hermanos Mauren, Jesús, Milton, Nicolás y a mi sobrinita
María Paula, por su ayuda infinita. Uds me hacen una mejor persona.
¡¡¡Los Quiero demasiado!!!*

A una excelente persona, Cristian David gracias por formar parte de mi vida.

*A mis amigos, por acompañarme y apoyarme en todo momento durante este
proceso.*

..Gracias Totales..

ROCIO NIÑO

Profundo agradecimiento a mis padres, hermanas y amigos por el apoyo constante e incondicional durante la realización esta última etapa académica.

A la profesora Elcy Córdoba por su gran labor de acompañamiento en la realización de este proyecto de grado

“No podemos resolver problemas usando el mismo tipo de pensamientos que usamos cuando los creamos, Lo importante es nunca dejar de hacerse preguntas. La curiosidad tiene su propia razón de existir.” Albert Einstein.

ANA CAROLINA

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen a:

La profesora Elcy María Córdoba, directora de esta investigación, por su ayuda, apoyo y confianza para la realización del proyecto.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de este Trabajo de Grado, a través del proyecto 5441 " OBTENCIÓN POR SOL-GEL DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO REFORZADO CON Al_2O_3 Y TiO_2 SOBRE $Ti6Al4V$ Y ACERO INOXIDABLE AISI 316L PARA SU USO EN IMPLANTES ORTOPÉDICOS".

Al Ingeniero Darling Peréa de la Universidad de Antioquía, por su colaboración en el desarrollo de las micrografías SEM.

A la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), en especial al Ingeniero Daniel Martínez, por su ayuda en la realización de las pruebas electroquímicas.

Al Ingeniero Prospero Acevedo de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (México), por su colaboración en el análisis de los resultados electroquímicos.

A los técnicos Alejandro, Wilson, Eduardo y Guillermo por su colaboración en el desarrollo de esta investigación en cada una de sus áreas.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	18
1.1. OBJETIVO GENERAL	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
2.1. BIOMATERIALES	19
2.1.1. Cerámica bioactiva: Hidroxiapatita (HAP)	20
2.1.2. Óxido de titanio	20
2.2. PROCESO SOL-GEL Y CONFORMACIÓN DE PELÍCULAS POR LA TÉCNICA DIP COATING	21
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS	23
3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
ETAPA I. PREPARACIÓN DE SOLES Y POLVOS DE HAP, TiO ₂ y HAP/TiO ₂	24
3.2.1. Desarrollo de soles y polvos de HAP	24
3.2.2. Preparación de soles y polvos de TiO ₂	24
3.2.3. Preparación de soles y polvos mixtos de TiO ₂ /HAP	24
ETAPA II. DESARROLLO DE LOS RECUBRIMIENTOS MIXTOS	25
3.2.4. Desarrollo de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos	25
ETAPA III. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	25
3.2.5. Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos	25
3.2.6. Evaluación de la morfología y composición química de los recubrimientos	26
3.2.7. Caracterización electroquímica de los recubrimientos	26
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
4.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LOS POLVOS DE HAP, TiO ₂ , Y TiO ₂ /HAP OBTENIDOS A pH ÁCIDO Y BÁSICO	27
4.1.1. Espectroscopía Infrarroja	27

4.1.2. Difracción de rayos X	30
4.2. CONFORMACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS	31
4.2.1. Conformación de las películas a partir de los soles	31
4.2.2. Morfología y composición de los recubrimientos	32
4.3 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	34
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS	42
5. CONCLUSIONES	45
6. RECOMENDACIONES	46
7. BIBLIOGRAFÍA	47
8. ANEXOS	52

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Etapas de la técnica Dip-coating (a) y el desarrollo del recubrimiento durante la etapa de extracción (b).	22
Figura 2. Etapas del procedimiento experimental	23
Figura 3. Espectros FT-IR de los polvos de: (a) HA; (b) HB; (c) TA; (d) TB; (e) TA/HA y (f) TB/HB.	27
Figura 4. Difractogramas de los polvos cerámicos sintetizados.	31
Figura 5. Apariencia de los soles estables de TiO_2 , HAP y TiO_2/HAP a pH ácido y básico.	32
Figura 6. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos: (a) TA; (b) TB; (c) HA; (d) HB; (e) TA/HA y (f) TB/HB.	33
Figura 7. Concentración de calcio disuelto en la solución SBF vs Tiempo de inmersión	34
Figura 8. Evolución del pH del SBF vs el tiempo de inmersión.	36
Figura 9. Micrografías SEM antes y después de 8 días de inmersión en SBF de las películas de (a) TA; (b) TB; (c) HA; (d) HB; (e) TA/HA y (f) TB/HB.	38
Figura 10. Espectros FT-IR de los polvos de hidroxiapatita: (a) HA antes de inmersión en SBF; (b) HA después de inmersión. (c) HB antes de inmersión; (d) HB después de inmersión.	40
Figura 11. Espectros FT-IR de los polvos de TiO_2 : (a) TA antes de inmersión en SBF, (b) TA después de inmersión, (c) TB antes de inmersión, (d) TB después de inmersión.	41
Figura 12. Espectros FT-IR de los polvos de TiO_2/HAP : (a) TA/HA antes de inmersión en SBF, (b) TA/HA después de inmersión, (c) TB/HB antes de inmersión, (d) TB/HB después de inmersión.	42
Figura 13. Curvas de resistencia a la polarización lineal	43
Figura 14. Curvas Tafel	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros Electroquímicos de los recubrimientos	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Reactivos utilizados	52
ANEXO B. Equipos utilizados	53
ANEXO C. Diagrama de la preparación de los polvos de hidroxiapatita a diferente pH	54
ANEXO D. Diagrama de la preparación de los polvos de TiO ₂ a diferente pH	55
ANEXO E. Esquema general para la elaboración de soles y polvos mixtos	56
ANEXO F. Fluido coporal simulado (sbf)	57
ANEXO G. Baño termostataado utilizado para las pruebas de bioactividad.	58
ANEXO H. Estación de trabajo electroquímico solartron 1208	59
ANEXO I. Ecuaciones norma ASTM G102-89	60
ANEXO J. Estabilidad de los soles TiO ₂ , HAP, TiO ₂ /HAP a diferente pH	61

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DEL pH DE LOS SOLES DE HIDROXIAPATITA/TiO₂ SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS BIOACTIVAS DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS A PARTIR DE DICHSO SOLES. *

AUTORES: NIÑO ZAMBRANO Eileen Rocío; MARTÍNEZ SUÁREZ, Ana Carolina. **

PALABRAS CLAVE: Hidroxiapatita, TiO₂, Biorecubrimientos, pH, Sol-Gel, Dip-Coating, bioactividad.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo se obtuvieron soles de hidroxiapatita/TiO₂ sintetizados a pH ácido y básico, con el fin de estudiar la influencia del pH en las características bioactivas de los recubrimientos obtenidos a partir de dichos soles. De los cuales se obtuvieron polvos, con el objetivo de analizar por FT-IR y DRX el efecto del pH en los cambios químicos y cristalográficos después del proceso térmico. Por su parte, los recubrimientos fueron desarrollados sobre acero inoxidable AISI-SAE 316L, mediante las técnicas Sol-gel y Dip-coating y se realizaron estudios de bioactividad y electroquímicos a través de análisis SEM, EDX, espectroscopia de absorción atómica, pH, Tafel y resistencia a la polarización lineal. Así mismo, en el estudio de bioactividad, y mediante FT-IR, se analizaron los cambios químicos en los polvos obtenidos, después de estar en contacto con el SBF. Los resultados demostraron que los grupos hidroxilo en la superficie de los biomateriales juegan un papel clave en el crecimiento de apatitas sobre ellos. Por esto, los materiales sintetizados en medio básico fueron más bioactivos. De los estudios de bioactividad y pruebas electroquímicas, se evidenció la viabilidad de sintetizar recubrimientos de hidroxiapatita/TiO₂ en medio básico sobre acero inoxidable 316L, aunque presentan bioactividad retardada, mantienen la resistencia a la corrosión y mejoran las propiedades mecánicas con respecto a los recubrimientos puros. Por lo tanto, son una alternativa prometedora para el recubrimiento de implantes ortopédicos.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Ph.D Elcy María Córdoba Tuta

ABSTRACT

TITLE: THE INFLUENCE OF pH ON THE SOLS OF HIDROXIAPATITA/TiO₂ ON THE BIOACTIVE CHARACTERISTICS OF COATINGS OBTAINED FROM THESE SOLES. *

AUTHORS: NIÑO ZAMBRANO Eileen Rocío; MARTÍNEZ SUÁREZ, Ana Carolina. **

KEY WORDS: Hydroxyapatite, TiO₂, biocoatings, pH, Sol-Gel, Dip-Coating, bioactivity.

DESCRIPTION: In this work were obtained soles of hydroxyapatite/TiO₂ synthesized acid and basic pH, in order to study the influence of pH in the bioactive characteristics of the coatings obtained from such soles. Of which were obtained powders, with the aim of analyzing by FT-IR and DRX the effect of pH in chemical changes and crystallography after the thermal process. For its part, the coatings were developed on stainless steel AISI-SAE 316L, through techniques sol-gel and Dip-coating and studies were made of bioactivity and electrochemical through analysis SEM, EDX, atomic absorption spectroscopy, pH, Tafel and resistance the linear polarization. Likewise, in the study of bioactivity, and by FT-IR, analyzed the changes in chemical powders obtained, after being in contact with the SBF. The results showed that the hydroxyl groups on the surface of biomaterials play a key role in the growth of apatites on them. For this reason, the synthesized materials in basic medium were more bioactive. Of the studies of bioactivity and electrochemical tests revealed the feasibility of synthesize coatings of hydroxyapatite/TiO₂ in basic medium on 316L stainless steel, even though they are delayed bioactivity, maintain the resistance to corrosion and improve the mechanical properties with respect to the pure coatings. Therefore, are a promising alternative for the coating of orthopedic implants.

* Research work

**Physical-chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Advisor Ph.D Elcy María Córdoba Tuta

INTRODUCCIÓN

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) es un compuesto inorgánico, con gran similitud físico química al tejido óseo, se comporta como una estructura osteoconductiva, que permite ser invadida por tejido conectivo proveniente del hueso circundante para posteriormente osificarse, es decir que posee gran facilidad de enlazarse con los tejidos vivos óseos del cuerpo humano ^[1]. Esta capacidad de osteointegración, hace que la hidroxiapatita sea un biomaterial ampliamente utilizado en el recubrimiento de implantes metálicos, prótesis faciales, dentales, ortopédicas, entre otros.

Recientemente, se han reportado estudios enfocados en el desarrollo de películas compuestas de materiales que al combinarse mejoran sus propiedades, como los recubrimientos de HAP reforzado con TiO_2 que mostraron buena actividad biológica y mayor resistencia mecánica en comparación a las películas de HA pura ^[2,3]. La técnica sol-gel, ha sido desarrollada para la síntesis de películas delgadas, ya que permite un mejor control de la microestructura de las películas, promueve la reducción de la temperatura de sinterización y requiere un menor costo ^[4]. En este proceso la forma en que las reacciones químicas son catalizadas determina, hasta cierto punto, el tipo de estructura que se obtendrá debido a que las reacciones de hidrólisis y policondensación dependen fuertemente de si el sistema es sintetizado en medio ácido o básico ^[5]. En este sentido, se hace interesante estudiar las condiciones de pH, que aceleren el proceso de formación de apatitas sobre los recubrimientos para lograr una adecuada fijación del implante al tejido óseo, especialmente en las primeras etapas de recuperación de los pacientes.

Teniendo en cuenta lo anterior y pensando en obtener un recubrimiento cerámico bioactivo y con adecuada resistencia mecánica, en el presente proyecto se desarrollaron biorecubrimientos en el sistema TiO_2/HAP tanto en medio ácido como básico, sobre acero quirúrgico AISI 316L.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del pH de los soles de Hidroxiapatita/TiO₂ en las características bioactivas de los biorecubrimientos obtenidos a partir de dichos soles.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar recubrimientos de Hidroxiapatita/TiO₂ por medio del método sol-gel y la técnica dip-coating a partir de soles precursores ácidos y básicos.
- Caracterizar morfológica, química y electroquímicamente los recubrimientos desarrollados.
- Evaluar la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos en una solución fisiológica simulada.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. BIOMATERIALES

Los biomateriales se pueden definir como aquellos materiales destinados a estar en contacto con sistemas biológicos con la finalidad de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo ^[6]. Tales materiales pueden tener diferentes naturalezas como metales y sus aleaciones, polímeros naturales y sintéticos, cerámicos y materiales compuestos. Estos biomateriales deben poseer la capacidad para responder en forma adecuada en el tejido aplicado (biocompatibilidad), resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas específicas para su uso.

Entre los materiales de uso ortopédico, los aceros inoxidable austeníticos como el AISI 316L son de amplio uso, principalmente por ser biotolerables y poseer buenas propiedades mecánicas. A pesar de ello, estos materiales metálicos presentan limitaciones como la degradación in situ y la necesidad de cementación o fijación externa ^[7]. La fijación del implante metálico mediante el empleo de cementos poliméricos, los cuales polimerizan durante la intervención quirúrgica, presenta el problema de que a veces la polimerización no es completa, lo que conlleva a que una cantidad apreciable del monómero de partida quede en forma de monómero libre ^[8]. Este material sin polimerizar puede interactuar con los tejidos vecinos e incluso entrar en la corriente sanguínea, generando así reacciones alérgicas en el organismo. Otra desventaja de la cementación es que la reacción de polimerización es fuertemente exotérmica por lo que el tejido óseo de la interfaz que está en contacto directo con el cemento puede alcanzar los 70 °C o más. La exposición del tejido óseo a tales temperaturas produce la muerte celular y finalmente la necrosis.

Una opción para disminuir estas limitaciones de los implantes cementados es la aplicación de recubrimientos cerámicos bioactivos, los cuales son biocompatibles, mejoran la resistencia a la corrosión y, lo más importante tienen la capacidad de formar

enlaces químicos entre el material y el tejido activo óseo, promoviendo el crecimiento de hueso nuevo ^[9].

2.1.1. Cerámica bioactiva: Hidroxiapatita (HAP)

La Hidroxiapatita (HAP) es un fosfato de calcio con una composición química ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) muy similar a la del hueso humano, lo cual la hace biocompatible con los tejidos vivos. Es la cerámica más empleada para usos médicos debido a que es estable químicamente, no es tóxica, promueve la osteoconducción y la bioactividad ^[9].

La hidroxiapatita es el fosfato de calcio menos soluble, se caracteriza por ser un material rígido, fácil de adaptar a los defectos óseos. Sin embargo, es frágil por naturaleza, por esta razón no es empleada en situaciones de carga y su uso en la reconstrucción ósea se ha destinado principalmente a recubrir a otros materiales con mejores propiedades mecánicas como los metales ^[10, 11]. De igual forma, la fuerza de unión de la capa delgada de HAP sobre el sustrato metálico es limitada. Con el fin de mejorar la adherencia de la película, diversas investigaciones se han enfocado a la síntesis de biocerámicos mixtos de HAP con otro material, tal como el TiO_2 . Encontrándose que con ello no sólo se mejora la fuerza de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, sino que también se incrementa la biocompatibilidad, bioactividad y la resistencia a la corrosión ^[3, 12].

2.1.2. Óxido de titanio

El óxido de titanio se encuentra en diferentes minerales: Rutilo, anatasa, brookita, octahedrita, ilmenita; en los cuales posee diferentes estructuras y proporciones. Es un material ligero, fuerte, estable químicamente, no tóxico, no absorbible, altamente resistente a la corrosión.

Las películas de dióxido de titanio son adecuadas para fines médicos gracias a sus propiedades de hemocompatibilidad, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión ^[13]. Así mismo, muchas investigaciones han demostrado que el TiO_2 posee buena biocompatibilidad y bioactividad. De hecho, la bioactividad está estrechamente relacionada con la existencia de hidróxido de titanio en la superficie ^[12].

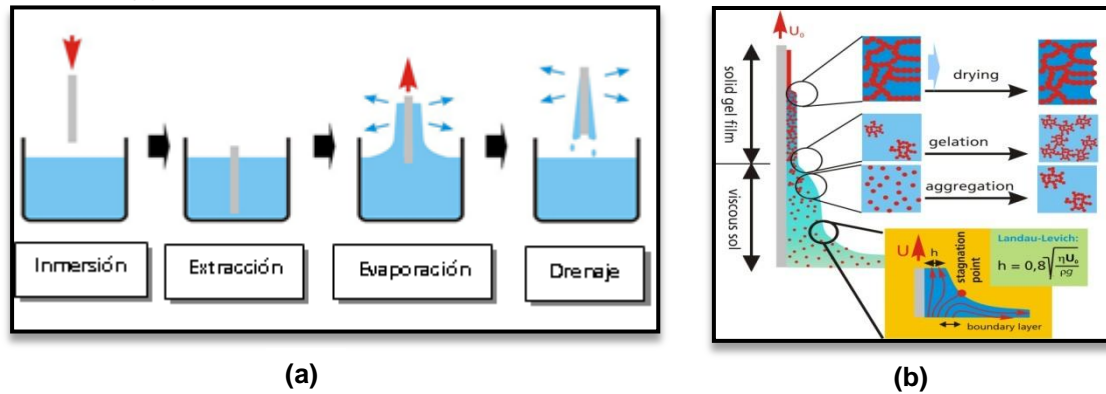
2.2. PROCESO SOL-GEL Y CONFORMACIÓN DE PELÍCULAS POR LA TÉCNICA DIP COATING

El método sol-gel implica la transición del sistema de un líquido (sol) hasta una fase gelatinosa (gel), la cual es observada cuando la viscosidad se incrementa notoriamente sobre lo normal. Este cambio de fase comienza con una solución sobresaturada de una sal generalmente inorgánica (sol), que presenta reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación, para transformarse finalmente en una fase líquida que está atrapada e inmovilizada por la sólida (gel).

El proceso sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales de diversas formas físicas tales como polvos ultrafinos, monodispersos, piezas monolíticas, recubrimientos y fibras de forma relativamente sencilla. Este método de síntesis involucra procesos a baja temperatura y la obtención de materiales de alta pureza y homogeneidad ^[14].

Para preparar las películas directamente del estado viscoso sin secar y sin sinterizar es utilizada la técnica Dip-Coating. Esta técnica consiste en una deposición de una solución precursora por inmersión y extracción del sustrato a velocidad constante, temperatura controlada y a condiciones atmosféricas, con el fin de obtener un recubrimiento uniforme. La técnica dip-coating es un proceso continuo que consta de 4 diferentes etapas ^[15]. Como se observa en la Figura 1(a), inicia con la introducción del sustrato en el sol viscoso, luego se extrae el sustrato del sol, formándose así una capa superficial, posteriormente se presenta la gelificación de la capa por evaporación del solvente y por último se drena el exceso de gel.

Figura 1. Etapas de la técnica Dip-coating (a) y el desarrollo del recubrimiento durante la etapa de extracción (b).



En la etapa de extracción (figura 1 (b)), el espesor de la película (h) es definido principalmente por la velocidad con la que sale el sustrato del sol, por el contenido de sólidos y viscosidad del líquido. El recubrimiento resultante tiene que ser densificado por tratamiento térmico y la temperatura de densificación es función de la composición.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

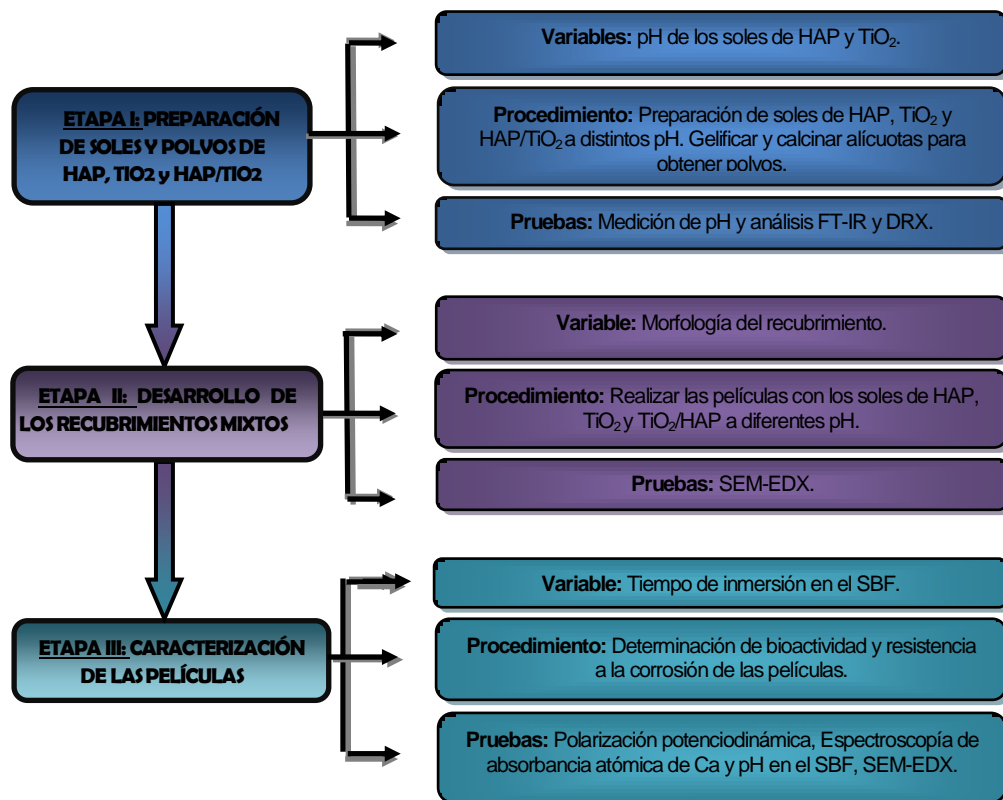
3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

Para el desarrollo de esta investigación se emplearon los siguientes reactivos: Tetraisopropóxido de titanio, Isopropanol, Trietil fosfito (TEP), Acero AISI-SAE 316L (probetas), Hidróxido de amonio, Cloruro de sodio, Bicarbonato de Sodio, Cloruro de potasio, Di potasio hidrógeno Fosfato, Cloruro de magnesio, Ácido clorhídrico, Cloruro de calcio, Sulfato de sodio, TRIS Hidroximetil aminometano. En el anexo A se presentan las especificaciones de cada reactivo. De manera similar, en el anexo B se muestran los equipos utilizados.

3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La investigación fue desarrollada en tres etapas (figura 2), descritas a continuación:

Figura 2. Etapas del procedimiento experimental



ETAPA I. PREPARACIÓN DE SOLES Y POLVOS DE HAP, TiO₂ y HAP/TiO₂

3.2.1. Desarrollo de soles y polvos de HAP

En la síntesis del sol de hidroxiapatita en medio básico (HB) por el método sol gel se siguió el procedimiento desarrollado por Jiwen Wang y Leon Shaw ^[16]. Los precursores fueron nitrato de calcio tetrahidratado y trietil fosfito, con los cuales se realizaron soluciones de Ca 2M en etanol y de P en etanol-agua (relación molar 6:1). Después se mezclaron estequiométricamente con una relación molar Ca/P de 1,67. El pH durante la reacción se conservó en el rango de 8-9, por la adición de NH₄OH. De manera similar, se llevó a cabo la síntesis del sol de hidroxiapatita en medio ácido (HA), pero manteniendo el pH de reacción entre 2-3, sin la adición de NH₄OH. A continuación, se dejó añejar a 50°C por 20 horas con el fin de aumentar la viscosidad.

Posteriormente del añejamiento, alícuotas de hidroxiapatita básica (HB) y hidroxiapatita ácida (HA) se secaron para obtener xerogeles. Estos xerogeles fueron calcinados a 500 °C durante 1 hora para formar polvos de HAP (Ver anexo C).

3.2.2. Preparación de soles y polvos de TiO₂

Para preparar el sol de TiO₂ en medio básico (TB) se siguió el procedimiento experimental desarrollado en una tesis anterior ^[17], manteniendo el pH de reacción en un rango de 7-8. La metodología de síntesis fue análoga para el sol de TiO₂ en medio ácido (TA), pero obteniendo un pH de 4-5, sin la adición NH₄OH.

Después de preparados los soles a diferente pH, éstos se secaron para obtener los xerogeles, los cuales se calcinaron a 500 °C con una velocidad de 5 °C/min por 1 hora (Ver anexo D).

3.2.3. Preparación de soles y polvos mixtos de TiO₂/HAP

Los soles mixtos se obtuvieron a partir de la mezcla de los soles estables de TiO₂ y HAP (relación molar 1:1), con igual pH: TiO₂ básico/HAP básico (TB/HB) y TiO₂ ácido/HA ácido

(TA/HA). Una alícuota de cada sol fue secado para formar los xerogeles, que posteriormente se calcinaron a 500 °C por 1 hora (Ver anexo E).

Todos los polvos fueron caracterizados química y mineralógicamente por Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y Difracción de rayos X (DRX).

ETAPA II. DESARROLLO DE LOS RECUBRIMIENTOS MIXTOS

3.2.4. Desarrollo de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos

Se emplearon como sustratos probetas de acero quirúrgico AISI-SAE 316L con dimensiones de 25*15*3 mm, las cuales fueron desbastadas con papel abrasivo número 80, 120, 150, 240, 320. A continuación, se limpiaron con etanol y acetona en un baño ultrasónico y se dejaron secar a temperatura ambiente.

A partir de los soles anteriormente preparados, se conformaron los recubrimientos por la técnica dip-coating, donde empleando un equipo inmersor cada probeta se sumergió y se extrajo del sol con una velocidad constante (6 cm/min).

Finalmente, las películas se dejaron secar por 24 horas a temperatura ambiente y se sinterizaron a 500 °C durante 1 hora, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

ETAPA III. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.2.5. Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos

Para el estudio de bioactividad *in vitro* de los recubrimientos se preparó un fluido corporal simulado (SBF) siguiendo el procedimiento propuesto por Kokubo ^[18]. El SBF es una solución saturada cuya concentración iónica y pH son semejantes a los característicos del plasma sanguíneo humano como se observa en el anexo F.

Las probetas recubiertas se sumergieron en el SBF, del tal forma que el recubrimiento permaneció totalmente en contacto con el fluido. Los recipientes que contenían las muestras fueron depositadas en un baño de agua termostataado Memmert, manteniendo

la temperatura del fluido a 36,5 °C, semejante a la temperatura del cuerpo humano (Ver anexo G).

Las probetas se conservaron inmersas en el SBF por 8 días, durante este período se tomaron alícuotas a diferentes periodos de tiempo 0, 2, 6, 24, 48, 96 y 192 horas. Con el análisis de alícuotas del SBF tomadas a tales tiempos, se evaluó la evolución de la concentración de Ca^{2+} y del pH en el SBF, con ayuda de la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica.

3.2.6. Evaluación de la morfología y composición química de los recubrimientos

Se establecieron los cambios morfológicos de los diferentes recubrimientos, ocurridos durante su inmersión en SBF con ayuda de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Adicionalmente, y con ayuda de los microanálisis EDX, se determinaron algunas diferencias composicionales de los recubrimientos.

3.2.7. Caracterización electroquímica de los recubrimientos

Para determinar el carácter protector de las películas y la reactividad en presencia del SBF, se obtuvieron las curvas de polarización potencio-dinámica (Tafel). Igualmente se utilizó la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR), utilizando como electrolito la solución SBF.

Se empleó el equipo IMPEDANCE MEASUREMENT UNIT IM6 de la ZHANER ELECTRIK para realizar las curvas Tafel y el SOLARTRON 1280 (Ver anexo H). El montaje comprendió tres electrodos: el electrodo de trabajo que fueron las probetas recubiertas, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl y el electrodo auxiliar de grafito de alta densidad. La velocidad de corrosión fue calculada de acuerdo con la norma ASTM G102-89^[19] que se presenta en el anexo I.

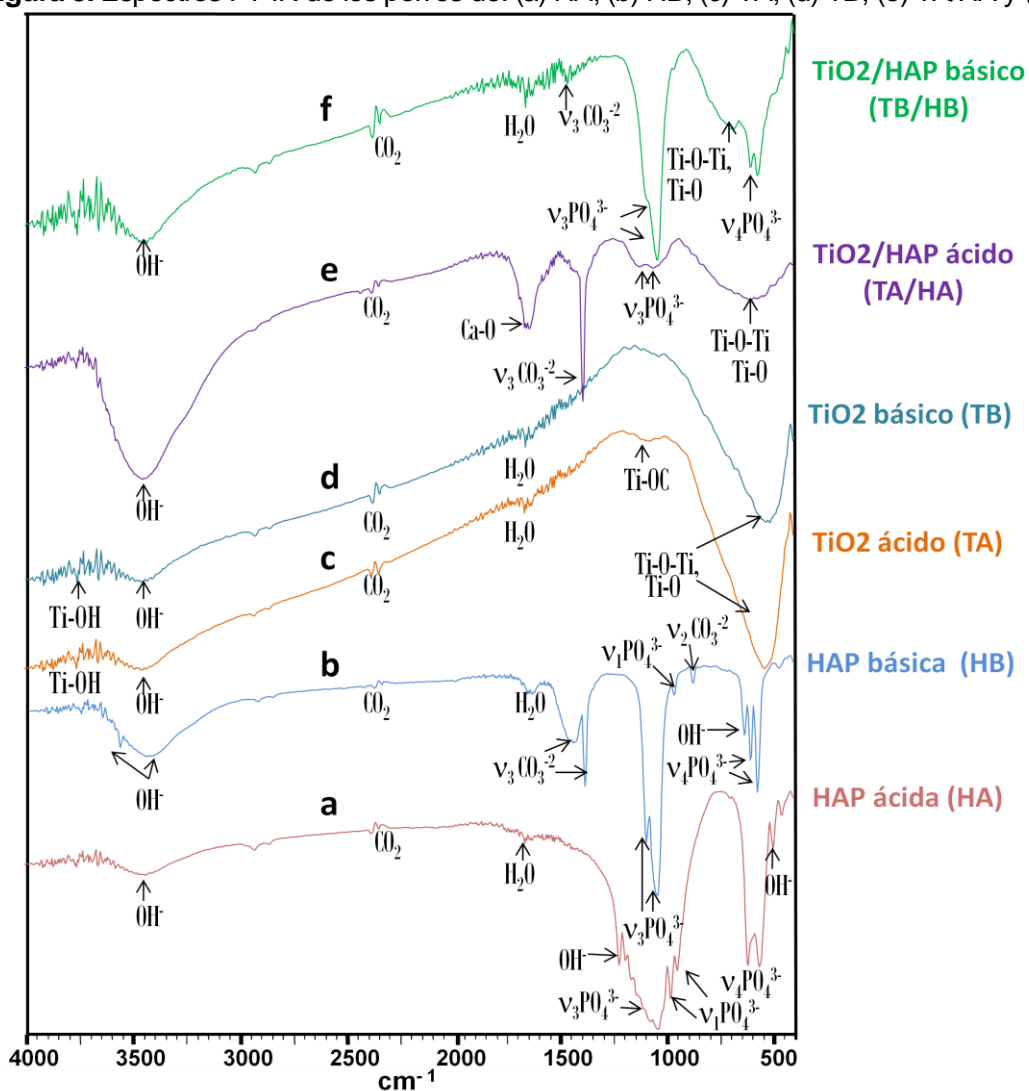
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LOS POLVOS DE HAP, TiO_2 , Y TiO_2/HAP OBTENIDOS A pH ÁCIDO Y BÁSICO.

4.1.1. Espectroscopía Infrarroja

En la figura 3 se presentan los espectros IR para los polvos cerámicos de HAP, TiO_2 y TiO_2/HAP , sintetizados a pH ácido y básico.

Figura 3. Espectros FT-IR de los polvos de: (a) HA; (b) HB; (c) TA; (d) TB; (e) TA/HA y (f) TB/HB.



El espectro FT-IR del polvo HA se muestra en la figura 3(a). En el espectro se observan las bandas características de $\nu_2 \text{PO}_4^{3-}$ a 472 cm^{-1} , $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ a $601\text{-}565 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$ a $965\text{-}955 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ a 1100 y 1000 cm^{-1} . Las bandas a 475 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} se atribuyen a los grupos OH^- [20]. Las únicas bandas distintas respecto a la hidroxiapatita estequiométrica se encuentran a 1210 cm^{-1} correspondiente al modo de deformación δ_{OH^-} del HPO_4^{2-} y a 1133 cm^{-1} (hombro débil), que compone la vibración $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$. En la literatura autores como CHEN J. y col. reportan que, este espectro infrarrojo como hidroxiapatita [21], es decir que a pH ácido se favorece la formación de dicho fosfato más que de la hidroxiapatita carbonatada [22].

En el espectros FT-IR de los polvos de HB (figura 3(b)), se identificaron las bandas: $\nu_2 \text{PO}_4^{3-}$ a 465 cm^{-1} , $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ a $601\text{-}565 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$ a los 965 cm^{-1} y $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ a 1100 y 1000 cm^{-1} . Así mismo se presentan los grupos OH^- a 632 , 3450 y 3571 cm^{-1} . Aunado a esto se identificaron las bandas pertenecientes al grupo carbonato: $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ a 875 cm^{-1} y $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ a $1465\text{-}1415 \text{ cm}^{-1}$ [23]. Esto indica la sustitución parcial de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} en la estructura cristalina del biocerámico. La presencia del grupo carbonato es explicado por el pH básico del sol precursor, en el cual se favorece su formación a partir del CO_2 disuelto:



Trabajos anteriores reportan que estos espectros son característicos de la hidroxiapatita carbonatada tipo B [23].

Por otra parte, al comparar los espectros de HA y HB (ver figura 3(a) y 3(b)), son evidentes las diferencias de los modos de vibración en el grupo PO_4^{3-} , como: ν_2 que solo se distingue en HA; ν_4 y ν_1 , en las cuales las vibraciones son más intensas en HA que HB, y el modo ν_3 , que son más intensas para HB y con mayor amplitud para HA. Las bandas para los grupos OH^- , se presentan en HA a 475 cm^{-1} y 632 cm^{-1} en HB. Por su parte, en HB se observan las bandas de CO_3^{2-} . Tales diferencias podrían indicar la formación de diferentes tipos de fosfatos de calcio en las muestras HA y HB, originados por el diferente pH de síntesis.

Por su parte, los espectros FT-IR de las muestras de TiO_2 (figuras 3(c) y 3(d)) presentan las bandas características de este material: Las bandas a $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti, mientras que aquellas a 3400 cm^{-1} pertenecen a los grupos OH⁻. Por su parte, la banda localizada a 1650 cm^{-1} es asignada a los protones de agua adsorbida [24]. No obstante, al comparar los espectros de TA y TB, se observa que, en TA se presenta una banda de baja intensidad en torno a 1050 cm^{-1} debida al enlace Ti-O-C (ver figura 3(c)) [12]. Así mismo, la banda de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti a $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ fue más amplia e intensa en TA que TB. De acuerdo con Nagarajan y col. [25] el ensanchamiento de esta banda está relacionada con la incorporación de carbono o de grupos hidroxilo en el enlace Ti-O.

En cuanto a los polvos del composite TiO_2/HAP , los espectros FT-IR respectivos (figuras 3(e) y 3(f)), presentan bandas similares a las encontradas en las muestras de TiO_2 y HAP puras. De esta manera en la muestra TA/HA se identifican las bandas: de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti a $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [25]; $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ a $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$; $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ a $1465\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ y de los grupos OH⁻ a 3450 cm^{-1} . Las únicas bandas distintas respecto a las muestras puras se encuentran a $1632\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ que indican la existencia de una fase Ca-O en los polvos [26]. Del mismo modo, los polvos de TB/HB presentan las bandas correspondientes a los grupos fosfatos e hidroxilo alrededor de la región de 1000 y 3450 cm^{-1} , respectivamente. La banda hidroxilo a 3450 cm^{-1} no presentó cambios drásticos en la posición del pico con respecto a las muestras. Las bandas $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ se muestran con dos picos a 565 y 600 cm^{-1} , mientras las bandas $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ ubicada alrededor de 1000 cm^{-1} aparece como un pico con menor definición que la HAP pura. También, se identificaron la banda $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ a 1450 cm^{-1} .

Sin embargo, se evidencian claras diferencias entre aquellos polvos obtenidos a pH ácido (TA/HA) y los obtenidos a pH básico (TB/HB). Las bandas de los enlaces Ti-O-Ti y Ti-O en la región de $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ se presentan en TA/HA, pero la resolución se reduce en la muestra TB/HB con una disminución en el área del pico. La presencia de los grupos fosfatos $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ alrededor de 1000 cm^{-1} se encuentra en ambas muestras, pero es

menor su resolución en TA/HA, en el caso de la banda $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ en torno a 600 cm^{-1} solo se identifica en TB/HB. En cuanto a las bandas de $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ alrededor de 1400 cm^{-1} se presenta con mayor intensidad en TA/HA que en TB/HB. En TA/HA aparecieron picos de una fase Ca-O. La banda correspondiente a los grupos hidroxilo en $3600\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ se presentan en ambas muestras, pero con mayor resolución en TA/HA. En general, se aprecia una disminución en la resolución de las bandas en los polvos sintetizados en medio ácido (TA/HA) que en medio básico (TB/HB). De lo anterior se puede concluir que el pH afecta la forma en que se ordenan o combinan los componentes HAP y TiO_2 en el composite HAP/ TiO_2 . En este sentido, se infiere que en medio ácido se presenta una combinación de los componentes HAP y TiO_2 , es decir iones de una fase se incorporan dentro de la estructura de la otra y posiblemente llevando a la formación de una tercera fase. Por el contrario, en medio básico, la alta resolución de las bandas características de las dos fases, indicaría la ausencia de una unión química entre ellas, es decir la separación física de las dos fases.

4.1.2. Difracción de rayos X

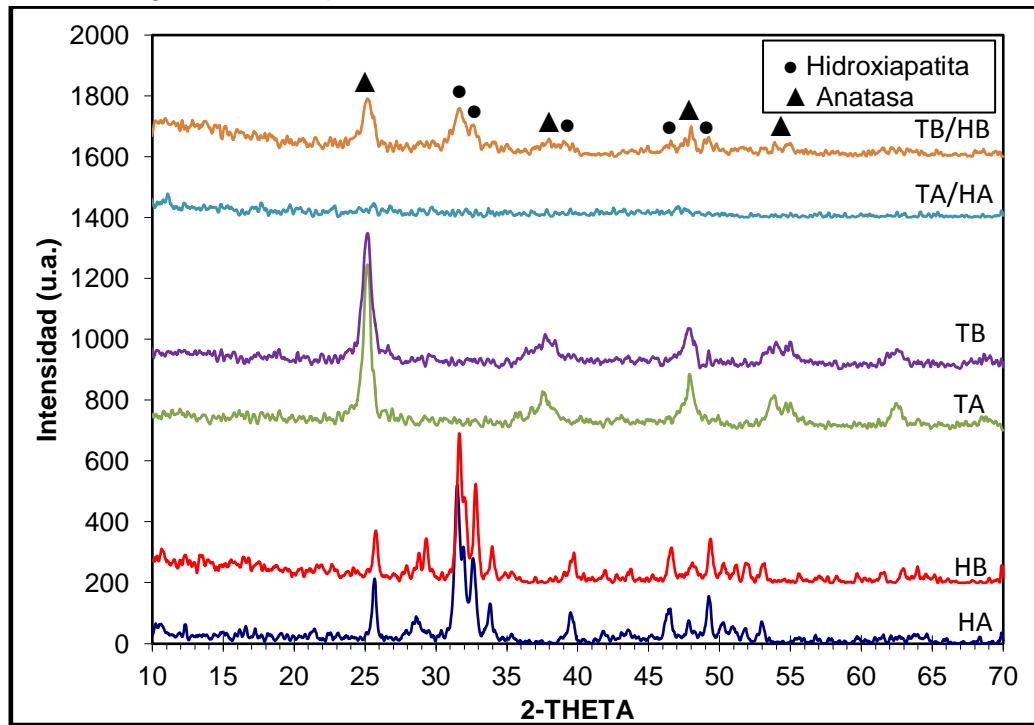
En la figura 4 se aprecian los difractogramas de los diferentes polvos cerámicos. En cuanto a las muestras de hidroxiapatita, según la base de datos MINCRYST ^[27] todos los picos presentes en los difractogramas corresponden a dicho biomaterial (HAP). Por tal motivo, las diferencias encontradas en los espectros FT-IR entre las muestras HA y HB podrían deberse a diferencias en el grado de cristalinidad.

Tampoco se aprecian diferencias importantes entre los difractogramas de las muestras de TiO_2 . Como era de esperarse por la temperatura de calcinación de las muestras (500°C), la anatasa fue la única fase cristalina identificada en los difractogramas.

A diferencia de los cerámicos puros, son evidentes las diferencias entre los difractogramas de los composites de HAP/ TiO_2 . Estos materiales presentan alto grado de amorficidad, tanto así que no es posible identificar fase cristalina alguna en la muestra sintetizada en medio ácido (TA/HA). Por su parte la muestra TB/HB, aunque es mucho menos cristalina que las puras, en su difractograma es posible identificar las fases

anatasa e hidroxiapatita, lo cual concuerda con lo inferido del espectro FT-IR de esta muestra, es decir la presencia de los dos compuestos precursores del composite.

Figura 4. Difractogramas de los polvos cerámicos sintetizados.

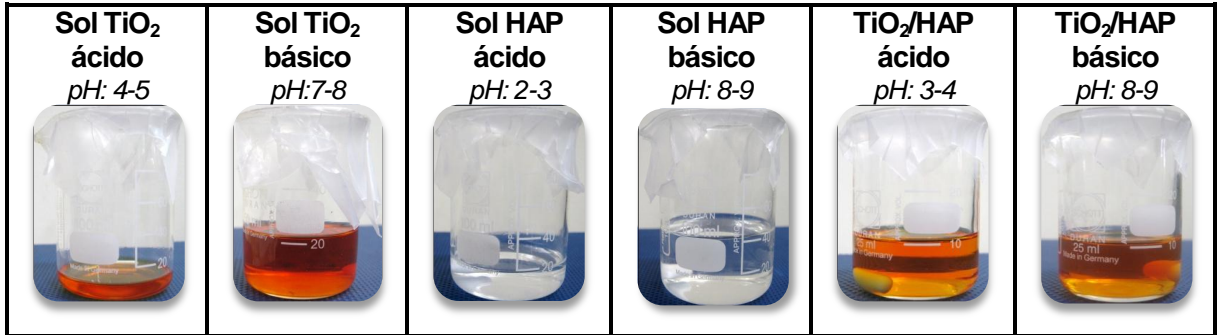


4.2. CONFORMACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS

4.2.1. Conformación de las películas a partir de los soles

En la figura 5 se presentan los soles de TiO_2 , HAP y TiO_2/HAP obtenidos a condiciones de pH ácido y básico. Se observó que los soles preparados en medio ácido fueron homogéneos, sin precipitados o separación de fases, lo que indicó que son estables con el tiempo. Sin embargo la estabilidad de los soles básicos dependió de la cantidad de NH_4OH adicionado. De manera que, para basificar los soles de HAP y TiO_2 fueron necesarios 5 mL y 2 mL de NH_4OH respectivamente. La mezcla de estos soles (TB/HB) resultó también estable (ver anexo J).

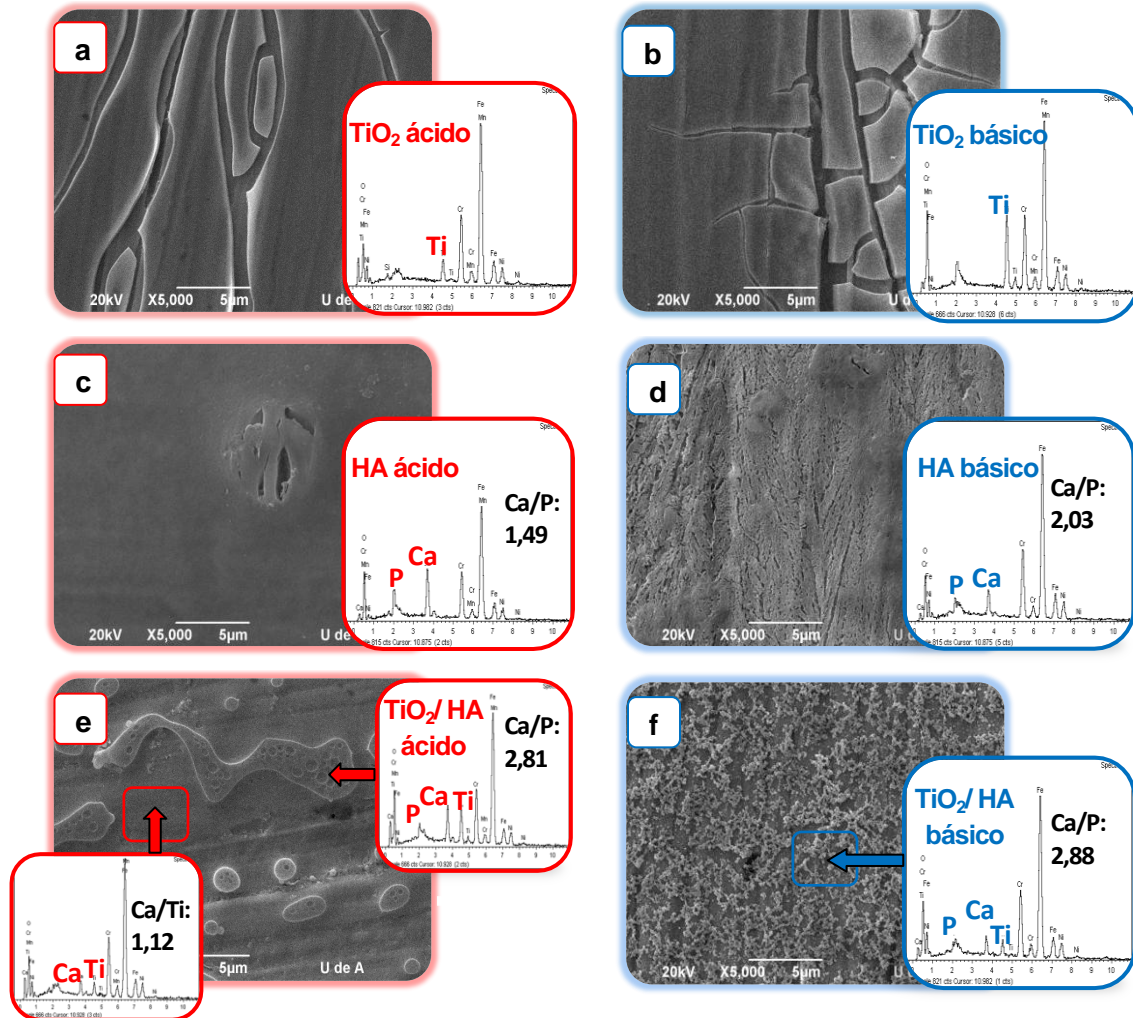
Figura 5. Apariencia de los soles estables de TiO_2 , HAP y TiO_2/HAP a pH ácido y básico.



4.2.2. Morfología y composición de los recubrimientos

En la figura 6 se presentan las micrografías SEM de los recubrimientos, junto con sus espectros EDX. Se observan claras diferencias en cuanto a la morfología de las mismas: Las películas de TiO_2 (figuras 6(a) y 6(b)) presentan el agrietamiento típico debido a la contracción de los recubrimientos durante la etapa de sinterización [28]. En cuanto, a los recubrimientos de HA (figura 6(c)), éstos son lisos y densos, aunque con algunos defectos de conformado. Por el contrario, las películas HB presentan una superficie rugosa y porosa. Teniendo en cuenta los análisis composicionales semicuantitativos, obtenidos por la técnica EDX para los recubrimientos de hidroxiapatita (HAP), se puede inferir que el medio ácido o básico del sol influye en el tipo de fosfato de calcio formado. En este sentido, la síntesis de HAP en medio ácido, favorece realmente la formación de un fosfato de calcio deficiente en calcio con respecto a la relación teórica Ca/P de la HAP (1,67), siendo dicha relación de 1,49 aproximadamente. Este bajo valor de la relación Ca/P seguramente está relacionado con la incompleta cristalización de la HAP. Por su parte a pH básico la hidroxiapatita parece estar empobrecida en fósforo (relación Ca/P = 2,03 aproximadamente), lo cual tiene sentido teniendo en cuenta que su espectro FT-IR evidenció la presencia del grupo carbonato en dicha muestra, y este grupo comúnmente reemplaza al fosfato en la hidroxiapatita.

Figura 6. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos: (a) TA; (b) TB; (c) HA; (d) HB; (e) TA/HA y (f) TB/HB.



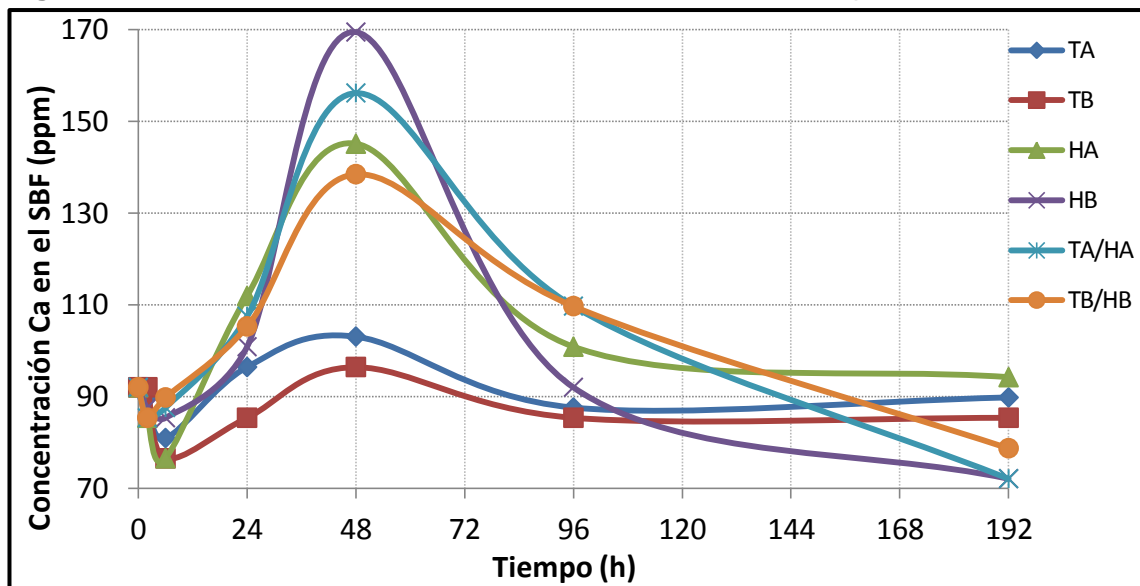
Con respecto a las películas mixtas, los composites de HAP/TiO₂ parecen revelar separación de fases: El recubrimiento TA/HA (figura 6(e)) presentó una fase mayoritaria (matriz) dentro de la cual está contenida la fase minoritaria. De acuerdo con los microanálisis EDX, la matriz está enriquecida en calcio y titanio (relación molar Ca/Ti= 1,12), por lo que su cristalización (a mayores temperaturas) seguramente generaría titanato de calcio. Por su parte, la fase minoritaria contiene fósforo y calcio, pero por la alta relación Ca/P = 2,81, se podría decir que dicha muestra está empobrecida en fósforo, lo cual concuerda con los resultados de espectroscopía de infrarrojo, los cuales evidenciaron la sustitución parcial de los grupos fosfato por los carbonato (ver apartado 4.1).

Finalmente, las micrográficas SEM del recubrimiento mixto TB/HB (figura 6(f)) muestran claramente la separación completa de dos fases: una continua (fondo) sobre la cual aparecen abundantes precipitados. Estos resultados corroboran lo inferido de los espectros de infrarrojo en el sentido de que en medio básico se presenta separación física de las fases presentes (HAP y TiO₂).

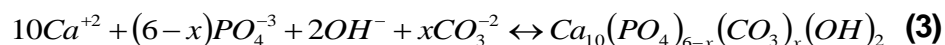
4.3 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la figura 7 se presentan las curvas de concentración de Ca²⁺ en el SBF vs tiempo de inmersión de las probetas. En todos los casos, se observa inicialmente una disminución de la concentración de calcio en el SBF, debido a la precipitación de iones Ca²⁺ por atracción con la superficie de los recubrimientos cargados negativamente [29]. A partir de la sexta hora de inmersión, la concentración de Ca²⁺ aumenta por la disolución de los recubrimientos en SBF, alcanzando su valor máximo a las 48 horas. El orden de solubilidad es: HB >TA/HA >HA >TB/HB >TA >TB. Cabe destacar que los recubrimientos de TiO₂ tienen baja solubilidad debido a que no poseen calcio en su estructura para donar al medio.

Figura 7. Concentración de calcio disuelto en la solución SBF vs Tiempo de inmersión



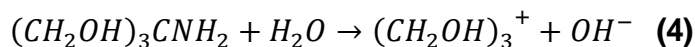
Después de las 48 horas, la concentración de Ca^{2+} disminuye, lo que indica su precipitación. La sobresaturación en calcio de la solución favorece el crecimiento de apatitas sobre la superficie del biomaterial, de acuerdo con la siguiente reacción ^[30]:



Por lo tanto, la formación de apatitas es producto de la reacción reversible de disolución-precipitación en la capa superficial de los recubrimientos con hidroxiapatita al estar en contacto con el SBF ^[31]. La dirección de la reacción (3) es determinada por la diferencia entre la concentración de la solución (C) y la concentración en equilibrio (C_{∞}). En las primeras etapas $C_{\infty} > C$, entonces es dominante la disolución. Sin embargo, C se incrementa con la disolución hasta que $C > C_{\infty}$, presentándose la precipitación ^[32].

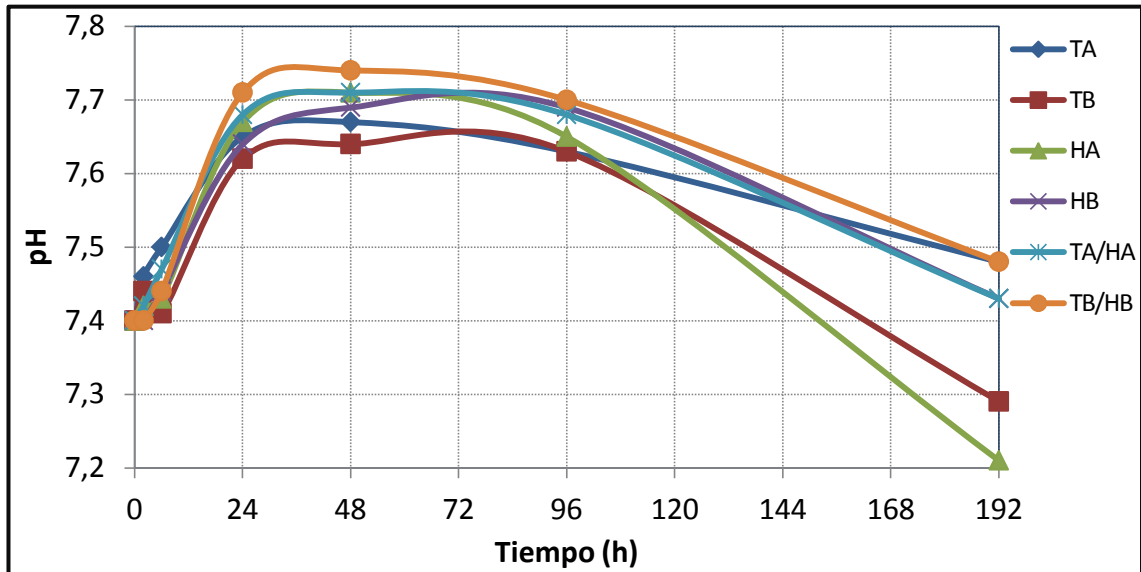
Por su lado, el mecanismo de formación de apatitas en los recubrimientos de TiO_2 consiste en una precipitación inicial de iones de calcio del SBF, que son atraídos por la carga negativa en la superficie del TiO_2 . Posteriormente, el titanato de calcio formado en la superficie del recubrimiento se combina con los iones de fosfato, para formar núcleos de apatita. Con el aumento del tiempo de inmersión, una gran cantidad de iones de calcio y fosfato son atraídos por el recubrimiento de TiO_2 para formar precipitados de apatitas, los cuales pueden incorporar otros iones como los de carbonato, sodio y magnesio ^[33].

En la figura 8 se observa que en las primeras horas de inmersión el pH del SBF aumenta, debido a la liberación de iones OH^{-} al medio a consecuencia de la disolución de los recubrimientos (reacción 3, hacia la izquierda) o por reacciones entre los iones del medio, por ejemplo ^[34]:



En este proceso el pH aumenta hasta su valor máximo a las 48 horas de inmersión, al igual que la concentración de calcio. Posteriormente el pH disminuye como consecuencia del consumo de iones OH^{-} y Ca^{2+} para la formación de apatitas ^[32] (reacción 3, hacia la derecha).

Figura 8. Evolución del pH del SBF vs el tiempo de inmersión.



De acuerdo con la evolución de la concentración de Ca^{2+} y del pH en el SBF, se podría concluir que todos los recubrimientos son bioactivos en mayor o menor grado. No obstante, al cabo de 8 días de inmersión, el recubrimiento de hidroxapatita sintetizada en medio ácido (HA) presentó una concentración de Ca^{2+} en el SBF mayor a la inicial, es decir que en dicho recubrimiento prevaleció la etapa de su disolución más que la de crecimiento de apatitas.

En la figura 9 se comparan las micrografías SEM de los recubrimientos antes y después de su inmersión en SBF. Después de 192 horas (8 días) de inmersión en SBF, los cambios morfológicos de las películas son evidentes debido a la presencia de apatitas en su superficie. Únicamente la película de HA carece de apatitas (fig. 9 (c)), confirmando lo inferido anteriormente de las curvas de concentración de calcio en el SBF.

Las películas de TiO_2 son bioactivas en mayor o menor medida, como lo reportan Yang y col^[34]. De manera que, los recubrimientos TiO_2 sintetizados en medio ácido (TA) (figura 9(a)), presentan abundantes gránulos de apatitas en la superficie, sin embargo, no recubren la totalidad de tal superficie. Mientras que, el recubrimiento de TiO_2 sintetizado en medio básico (TB) presenta una capa de apatitas que lo recubre completamente, tal

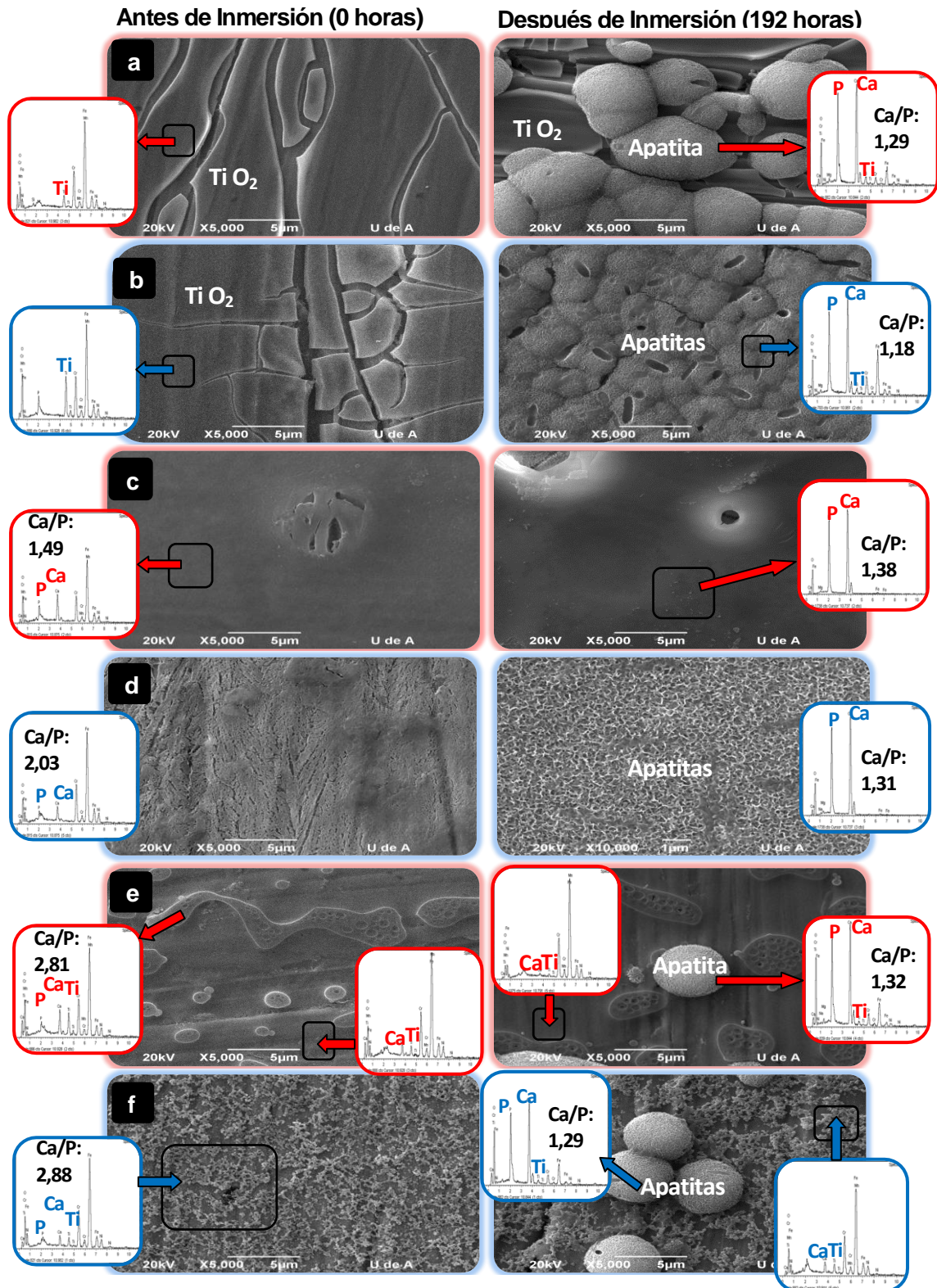
como se muestra en la figura 9(b), lo cual demuestra que el carácter bioactivo del TiO_2 aumenta con el aumento de pH del sol precursor. Algunos estudios ^[33] reportaron que una superficie cargada negativamente con los grupos funcionales fue efectiva para la formación de apatita en el sustrato. De manera que, esta densidad de carga negativa en la superficie de películas de TiO_2 aumentó con el aumento de pH. Por lo tanto, la alta bioactividad de la película de TiO_2 obtenida a pH básico (TB) con respecto a la obtenida a pH ácido (TA), puede ser atribuida a la carga negativa en esta superficie del recubrimiento.

De acuerdo con los microanálisis EDX, las apatitas formadas tienen baja relación molar Ca/P con respecto al de hidroxiapatita (1,67), que para los recubrimientos TA y TB fueron de 1,29 y 1,18 respectivamente. Este tipo de apatita es normalmente encontrada en los estudios de bioactividad, donde relación Ca/P del fosfato de calcio aumenta con el tiempo de inmersión hasta llegar a la de la hidroxiapatita ^[35].

El efecto del pH sobre la bioactividad de los materiales sintetizados es mucho más marcado en el caso de la hidroxiapatita, dado que aquella sintetizada en medio ácido resultó bioinerte, pues no se observa formación de apatitas sobre su superficie (figura 9(c)) luego de su inmersión en SBF. Por su parte, la sintetizada en medio básico es altamente bioactiva, encontrándose la formación de una capa nueva de apatitas que recubre la película original (figura 9(d)). Tal diferencia concuerda con lo inferido de las curvas de bioactividad, donde se observa una baja disolución de la muestra HA, caso contrario ocurrió con la muestra HB, y como ya se ha dicho el crecimiento de apatitas depende de la saturación del SBF en contacto con el biomaterial.

Los análisis EDX del precipitado formado sobre la muestra bioactiva HB, señalan la formación de apatita, con relación Ca/P (1,31).

Figura 9. Micrografías SEM antes y después de 8 días de inmersión en SBF de las películas de (a) TA; (b) TB; (c) HA; (d) HB; (e) TA/HA y (f) TB/HB.

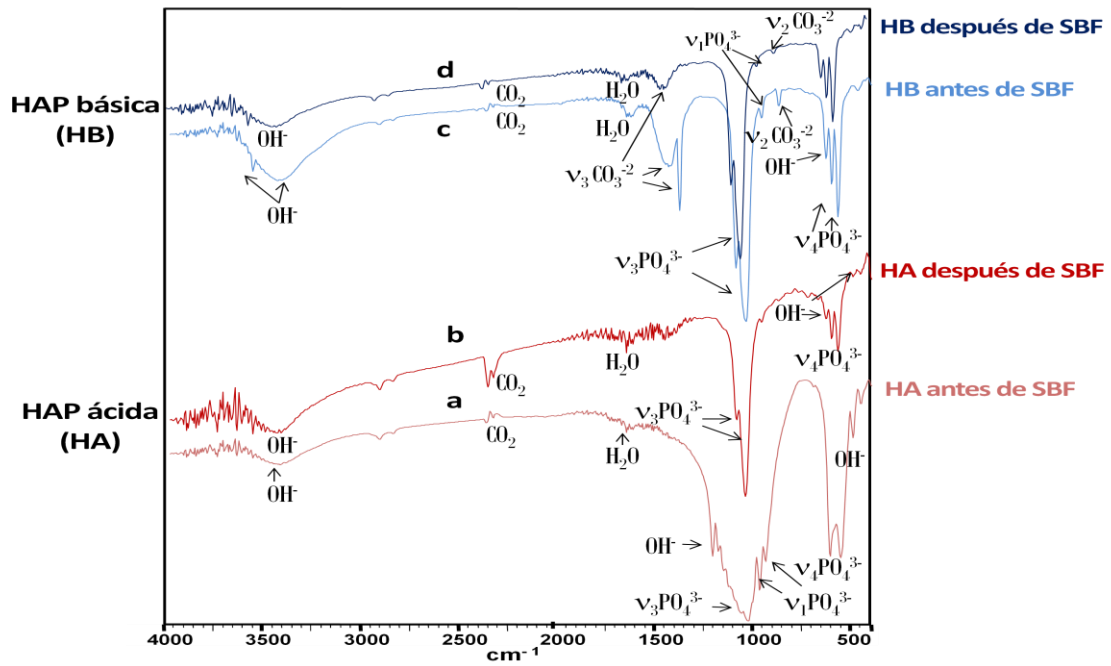


En cuanto a las películas mixtas TA/HA y TB/HB (figuras 9(a) y 9(d) respectivamente), la bioactividad se ve claramente retardada, dado que la cantidad de glóbulos de apatitas formadas es muy baja. La baja bioactividad del composite sintetizado en medio básico, contrasta con la alta reactividad de las muestras puras, sintetizadas bajo condiciones básicas. Muy seguramente, la baja bioactividad de los composites HA/TiO₂ es debida a sus bajos niveles de cristalinidad, dado que algunos autores han encontrado que los geles amorfos de TiO₂ son bioinertes, mientras que la bioactividad aumenta con la cristalización de fases ^[36].

Al igual que en las muestras anteriores, las apatitas formadas son deficientes en calcio, con relaciones Ca/P de 1,32 y 1,29 para los recubrimientos mixtos sintetizados en medio ácido y básico respectivamente.

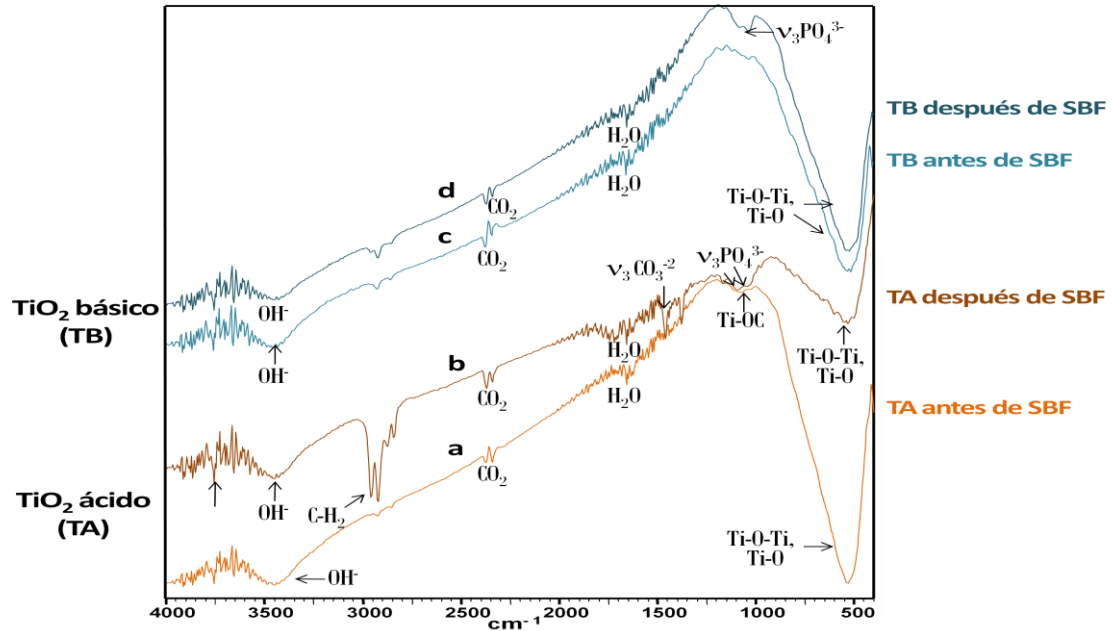
Por otro lado, los espectros de FT-IR para los polvos cerámicos de TiO₂, HAP y TiO₂/HAP (figuras 10, 11 y 12) después de 48 horas de inmersión en SBF, presentan cambios en las diferentes bandas identificadas antes de la inmersión de las muestras en SBF. Para la muestra de hidroxiapatita ácida, HA, (figura 10), se observan cambios apreciables en las bandas del grupo fosfato: ν_2 PO₄³⁻ a 472 cm⁻¹, ν_4 PO₄³⁻ a 601-565 cm⁻¹, ν_1 PO₄³⁻ a 965-955 cm⁻¹ y ν_3 PO₄³⁻ a 1100 y 1000 cm⁻¹, las cuales disminuyen su resolución y área por efecto del contacto con SBF. Sin embargo, las bandas del grupo OH⁻ se intensifican y aparece otra banda OH⁻ a 632 cm⁻¹, lo que sugiere la acumulación de hidroxilos posiblemente por la remoción del ion calcio. Estas diferencias en los espectros confirman el intercambio iónico entre los polvos y el medio (SBF). Por su parte, para la muestra de hidroxiapatita básica, HB, se aprecia una notable disminución de la intensidad de las bandas del grupo carbonato (ν_2 CO₃²⁻ a 875 cm⁻¹, ν_3 CO₃²⁻ a 1465-1415 cm⁻¹), por el intercambio de iones carbonato de la superficie con los fosfatos del SBF, promoviendo de esta forma la nucleación de apatitas sobre el recubrimiento.

Figura 10. Espectros FT-IR de los polvos de hidroxiapatita: (a) HA antes de inmersión en SBF; (b) HA después de inmersión. (c) HB antes de inmersión; (d) HB después de inmersión.



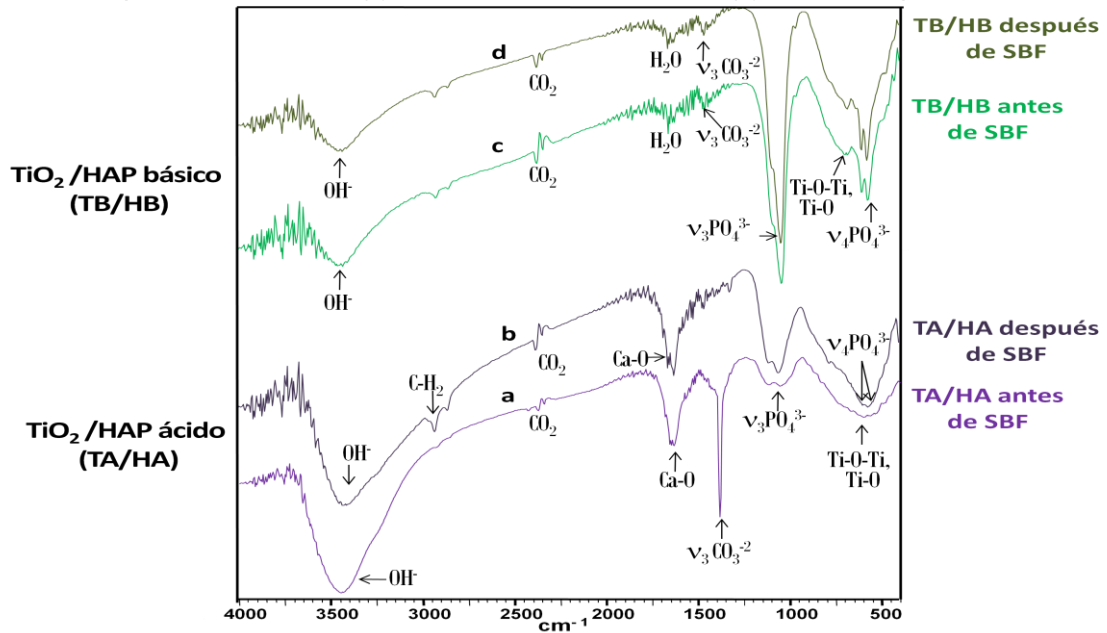
Por su parte, los espectros de los polvos de TiO_2 sintetizados en medio ácido (TA) y básico (TB) después de estar en contacto con el SBF (figura 11), muestran diferencias en las bandas Ti-O-Ti y Ti-O a $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, las cuales disminuyen su intensidad significativamente en TA; de igual modo, las bandas de los grupos OH^- alrededor de 3450 cm^{-1} decrecieron su resolución en ambos polvos, lo que reveló la liberación de estos iones al medio. Además, aparecen las bandas: $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ alrededor de 1000 cm^{-1} en ambas muestras; así mismo, se identificaron en TA las bandas $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ a $1465\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ y dos picos de C-H_2 a 2855 y 2900 cm^{-1} [37], siendo todas estas bandas características de la HAP, lo que indica que las muestras TiO_2 inducen a la nucleación de apatitas [34].

Figura 11. Espectros FT-IR de los polvos de TiO_2 : (a) TA antes de inmersión en SBF, (b) TA después de inmersión, (c) TB antes de inmersión, (d) TB después de inmersión.



Finalmente, comparando los espectros FT-IR para los polvos TA/HA y TB/HB después de ser inmersos en SBF (figuras 12(a) y 12(c), respectivamente), se aprecian en las muestras que, disminuyen su resolución las bandas Ti-O-Ti y Ti-O a $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, $\text{v}_3\text{CO}_3^{2-}$ a 1465 cm^{-1} y OH^- a 3450 cm^{-1} en ambas muestras. Estos cambios indican la liberación de iones hidroxilos y carbonatos en las muestras. No obstante, las bandas de los grupos fosfatos se intensifican para: $\text{v}_4\text{PO}_4^{3-}$ a $601\text{-}565\text{ cm}^{-1}$ y $\text{v}_3\text{PO}_4^{3-}$ alrededor de 1000 cm^{-1} . Teniendo en cuenta la baja bioactividad de los composites, se podría decir que las diferencias encontradas en los espectros antes y después de bioactividad son producto del proceso de disolución de los recubrimientos más que del crecimiento de apatitas sobre ellos.

Figura 12. Espectros FT-IR de los polvos de TiO₂/HAP: (a) TA/HA antes de inmersión en SBF, (b) TA/HA después de inmersión, (c) TB/HB antes de inmersión, (d) TB/HB después de inmersión.



4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS

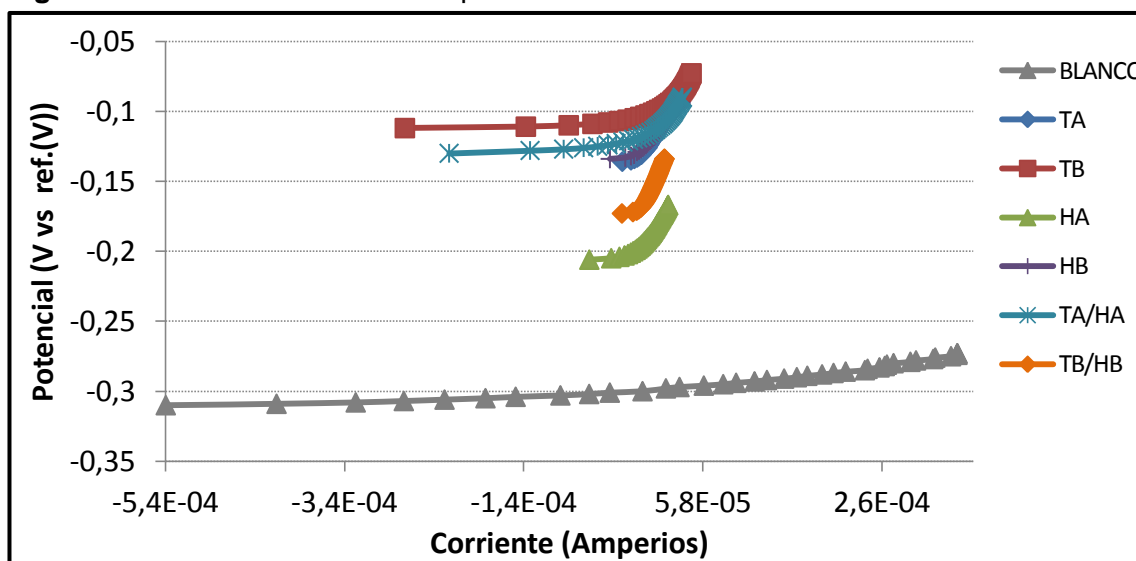
En la caracterización electroquímica se realizaron estudios de resistencia a la polarización lineal (LPR) y curvas de polarización Tafel para los sistemas antes de inmersión en SBF. Los estudios LPR consisten en incrementar linealmente el potencial en la interfase recubrimiento/SBF, iniciando la perturbación a partir del potencial de reposo al generar la interfase recubrimiento/SBF. La respuesta que se obtiene de la perturbación con potencial es una corriente (Figura 13). La corriente de corrosión, I_{corr} , es obtenida de la pendiente de la gráfica Potencial vs Corriente. Similar a la descripción anterior, pero iniciando la perturbación a un potencial 300 mV más negativo que el potencial de reposo, se realiza una gráfica Potencial vs Logaritmo (base 10) de la Corriente, que por métodos gráficos se encuentra la velocidad de corrosión (Vel_{corr}) del material que se estudia en el medio electrolítico SBF. En la tabla 1 se presentan los parámetros determinados con las mediciones electroquímicas antes mencionadas.

Tabla 1. Parámetros Electroquímicos de los recubrimientos

Muestra	Parámetros Electroquímicos		
	R _p (Ω)	I _{corr} (μA/cm ²)	Vel _{corr} (mpy)
BLANCO (Acero)	1157,68	31,13	14,15
TA	1254,00	45,84	20,84
TB	2332,14	8,09	3,68
TA/HA	3039,29	7,40	3,36
HB	6373,13	13,18	5,99
HA	8197,32	4,06	1,85
TB/HB	15744,78	2,02	0,92

En la figura 13 se muestran las curvas de resistencia a la polarización lineal (LPR) para las probetas recubiertas y el blanco (acero inoxidable AISI-SAE 316L sin recubrimiento). De las pendientes de las curvas LPR se observa que la resistencia a la polarización (R_p) es mayor para el recubrimiento TB/HB (Ver tabla 1). Además, estos resultados muestran el carácter protector de los recubrimientos comparados con el acero AISI-SAE 316L (blanco).

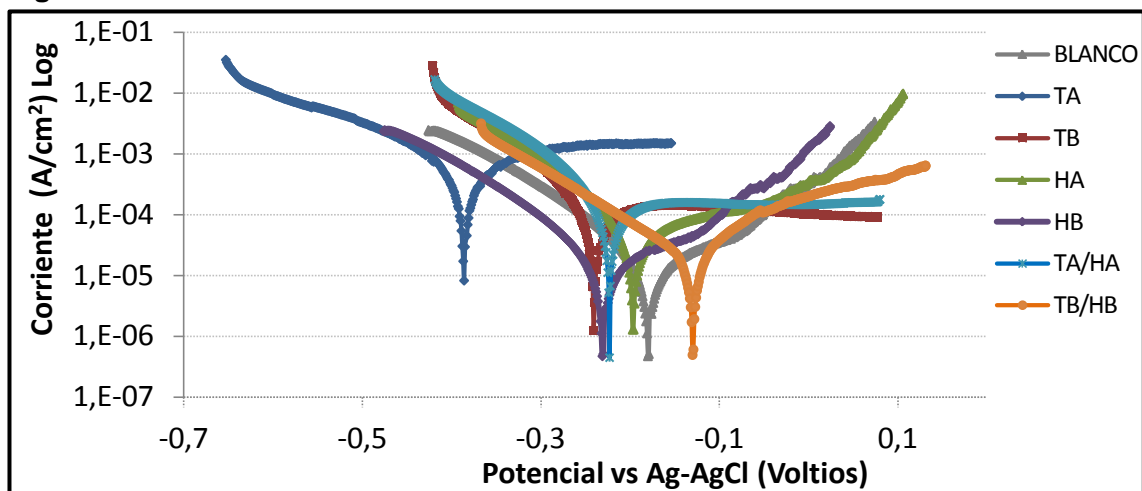
Figura 13. Curvas de resistencia a la polarización lineal



En la figura 14 se muestran las curvas Tafel para los recubrimientos y el sustrato sin recubrimiento (blanco). El potencial de corrosión es más positivo para la curva de TB/HB, lo que confirma la mayor resistencia a la corrosión del material TB/HB.

A partir de las curvas Tafel (figura 14), se determinaron las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) para los sistemas, con el objetivo de calcular de la corriente de corrosión (I_{corr}) y la velocidad de corrosión (ver anexo I). En la tabla 1 se puede ver que los recubrimientos presentan velocidades de corrosión menores con respecto al blanco, especialmente TB/HB, lo cual indica comparativamente una buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, el recubrimiento de TA presenta mayor I_{corr} y V_{corr} por lo que este material presenta baja resistencia a la corrosión en el medio salino SBF. Posiblemente la película tiene mayor cantidad de grietas o poros, donde el pH disminuye, generando un aumento en la concentración de la solución, quebrando la película pasiva e incrementando la densidad de corriente y, por lo tanto, la velocidad de corrosión ^[10]. La corrosión que aquí se menciona es asociada principalmente a la interacción de los iones cloruro, provenientes del fluido corporal simulado SBF (ver anexo F), con cada uno de los recubrimientos.

Figura 14. Curvas Tafel



5. CONCLUSIONES

1. Se comprobó que tanto la hidroxiapatita como la titania pueden sintetizarse por el método sol-gel tanto en medio ácido como básico, no obstante sus características bioactivas pueden ser muy diferentes. El medio básico favorece la síntesis de materiales bioactivos, mientras que el ácido puede conllevar a la obtención de materiales completamente bioinertes.
2. Se concluye que los grupos hidroxilo en la superficie de los biomateriales juegan un papel clave en el crecimiento de apatitas sobre ellos, motivo por el cual los materiales sintetizados en medio básico son más bioactivos.
3. La cristalización de las fases anatasa e hidroxiapatita son retrasadas en los composites TiO_2/HAP con respecto al proceso de síntesis de los cerámicos puros. Lo cual es especialmente crítico en medio ácido, llegándose a obtener un material completamente amorfo.
4. Además del pH de síntesis, la baja cristalinidad de los composites TiO_2/HAP es el causante de su baja bioactividad.
5. La evaluación electroquímica de los recubrimientos reforzados evidenciaron el incremento de la resistencia a la corrosión en los fluidos corporales simulados, sobresaliendo el recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{hidroxiapatita}$ en medio básico, el cual presentó la mayor resistencia a la corrosión de todos los recubrimientos.
6. Se evidenció la viabilidad de sintetizar recubrimientos de hidroxiapatita reforzado con TiO_2 en medio básico sobre acero inoxidable 316L, preparados por sol-gel. Aunque mostró una bioactividad retardada, mantiene la resistencia a la corrosión y posee buenas propiedades mecánicas. Por lo tanto, estos biomateriales son una alternativa prometedora para el recubrimiento de implantes ortopédicos.

6. RECOMENDACIONES

1. Llevar a cabo un estudio sobre el efecto que tiene la temperatura de sinterización en la bioactividad y resistencia a la corrosión de los biocomposites de TiO_2 /hidroxiapatita, dado que seguramente su bioactividad aumente con la temperatura de sinterización, pero es posible que pierda resistencia a la corrosión.
2. Llevar a cabo un estudio sobre la síntesis de los biocerámicos TiO_2 , HAP y TiO_2 /HAP, en el cual se haga seguimiento al proceso de gelificación por la técnica de Resonancia magnética nuclear, con el fin de dilucidar el papel que juegan los iones hidroxilo en tal proceso, y de lo cual dependen las características bioactivas de los materiales.
3. Evaluar las propiedades fisicoquímicas interfaciales (Potencial zeta y mojabilidad) entre los biocerámicos y el fluido fisiológico simulado, para determinar el efecto que tiene el pH de síntesis de los materiales sobre tales características, las cuales están relacionadas con la bioactividad de los materiales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] LOZANO Y., VERGARA J. J., OQUENDO P. Hidroxiapatita como sustituto del tejido óseo. [Revista electrónica]. www.portalesmedicos.com. (2008).
- [2] FLORÉZ GARCÍA Sonia, PARDO MONSALVE Silvia, Síntesis de Recubrimientos biocerámicos de ha reforzada con TiO_2 sobre acero quirúrgico 316L. Bucaramanga: 2009, 53 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://biblioteca.uis.edu.co/>.
- [3] KIM H., KIM H, SALIH V., KNOWLES J. C. Hydroxyapatite and Titania Sol-Gel Composite Coatings on Titanium for Hard Tissue Implants; Mechanical and *In Vitro* Biological Performance. Wiley InterScience 72 (2004); 1-8.
- [4] HIJÓN N. CABAÑAS M. V., y VALLET REGÍ M. Bioactive carbonate-hydroxyapatite coatings deposited onto Ti6A14V substrate. J. Chem. Mater. 16 (200); 1451-1455.
- [5] GAN L., WANG J., PILLIAR R. Evaluating interface strength of calcium phosphate sol-gel derived thin films to Ti6A14V substrate. Biomaterials 26 (2005); 189-196.
- [6] PROUBASTA I, GIL Mur J, PLANELL J. A. Fundamentos de biomecánica y biomateriales. Madrid: Ergon eds. (1997); 183-214.
- [7] GARCIA C., CERÉ S. DURÁN A. Recubrimientos bioactivos sobre aleaciones de titanio depositados por la técnica sol-gel. Revista Facultad Ingeniería Universidad de Antioquia 37 (2006); 129-140.
- [8] SASTRE, Roberto; SAN ROMÁN, Julio; DE AZA, Salvador. Biomateriales, primera edición, editorial CYTED.(2004) Capítulo 3.
- [9] RATNER, B. and Hoffman, A. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Academic Press (1996); 473 p.

- [10] OSSA C. P., TSCHIPTSCHIN A. Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos con alto contenido de nitrógeno recubiertos con hidroxiapatita por aspersion por plasma. *Scientis et Technica* 34 (2007); 501-506.
- [11] LIU D., YANG Q., TROCZYNSKI T. Sol-gel hydroxyapatite coating on stainless steel substrates. *Biomaterials* 23 (2002); 691-698.
- [12] BALAMURUNGAN A., KANNAN S., RAJESWARI S. Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid. *Materials Letters* 59 (2005); 3138-3143.
- [13] FAVILLA P.C, ALTERACH M. A, ROSENBERGER M. R., ARES A. E., SCHVEZOV C. E. y AMERIO O. N. Obtención y caracterización de recubrimientos de oxido de titanio vía deposición sol- gel. CONGRESO SAM/CONAMET (2007: San Nicolás).memorias de Congreso SAM/CONAMET. San Nicolás. p. 589- 594.
- [14] LIVAGE L.; SÁNCHEZ C. The sol-gel chemistry. *J. Non-Cryst. Solids*. 145 (1992); 11-19.
- [15] BRINKER Jeffrey, SCHERER George. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel Processing*. California: Academic Press, 1990. Capítulo 1, 4, 6 y 13.
- [16] JIWEN W., LEON S. Synthesis of high purity hydroxyapatite nanopowder via sol-gel combustion process. *J. Mater Sci: Matre Med* 20 (2009); 1223-1227.
- [17] CARDENAS GUERRERO Diana. Desarrollo de recubrimientos de Hidroxiapatita/ TiO₂ por Sol-Gel sobre acero Inoxidable Quirúrgico 316L para aplicaciones Biomédicas. Bucaramanga, 2009, 86 h. Trabajo de grado (Ingeniero Metalurgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca Universidad Industrial de Santander: <http://biblioteca.uis.edu.co/>

- [18] KOKUBO T., TAKADAMA H. How useful is SBF in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials* 27 (2006); 2907-2915.
- [19] Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM G102-89.
- [20] FATHI M. H., HANIFI A., MORTAZAVI V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of Materials Processing Technology* 202 (2008); 536–542.
- [21] JINGDI C., YINGJUN W., XIAOFENG C., LI R., CHEN L.- WEN H., QIQING Z. A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders. *Materials Letters* 65 (2011); 1923-1926.
- [22] FARZADI A., SOLATI-HASHJIN M., BAKHSHI F., AMINIAN A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation. *Ceramics International* 37 (2011) 65–71.
- [23] MARTINEZ A., ESPARZA H. Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: Estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis. *Superficies y Vacío* 21 (2008); 18-21.
- [24] AHMED M. A., ABDEL-MESSIH M. F. Structural and nano-composite features of TiO₂-Al₂O₃ powders prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and compounds* 509 (2011); 2154- 2159.
- [25] NAGARAJAN S., RAJENDRAN N. Surface characterization an electrochemical behavior of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications. *Applied Surface Science* 255 (2009); 3927-3932.

[26] SHEIKH F. A., KANJWAL M. A., KIM H. Y., KIM H. Fabrication of titanium dioxide nanofibers containing hydroxyapatite nanoparticles. *Applied Surface Science* 257 (2010); 296-301.

[27] Data base MYNCRYST. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>.

[28] MOGOLLÓN M., NIÑO A. Síntesis de recubrimientos de Hidroxiapatita biológica dopada con magnesio y reforzada con TiO₂. Bucaramanga, 2010, 66 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca Universidad Industrial de Santander: <http://biblioteca.uis.edu.co/>

[29] HIMENO T., KIM H. M., KANEKO H., KAWASHITA M., KOKUBO T., NAKAMURA T. Surface Structural Changes of Sintered Hydroxyapatite in Terms of Surface Charge. *Key Engineering Materials* 242 (2003); 457-460.

[30] FAN X., CHEN J., ZOU J., WAN Q., ZHOU Z., RUAN J. Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. *Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009); 347-352.

[31] GINEBRA M. P., TRAYKOKA T., PLANELL J. A. Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems. *Journal of Controlled Release* 113 (2006); 102-110.

[32]. QIYI Z., JIYONG C., JIAMING F., YANG C., CHUNLIN D., XINGDONG Z. Dissolution and mineralization behavior of HA coatings. *Biomaterials* 24 (2003); 4741-4748.

[33] YANG Z., SI S., ZENG X., ZHANG C., DAI H. Mechanism and kinetics of apatite formation on nanocrystalline TiO₂ coatings: A quartz crystal microbalance study. *Acta Biomaterialia* 4 (2008); 560-568.

- [34] LI J., LIAO H., SJOSTROM M. Characterization of calcium phosphates precipitated from simulated body fluid of different buffering capacities. *Biomaterials*. 18 (1997); 743-747.
- [35] XU W., HU W. Y., LI M. H., MA Q. Q., HODGSON P. D., WEN C. E. Sol-gel derived HA/TiO₂ double coatings on Ti scaffolds for orthopaedic applications. *Met. Soc. China* 6 (2006); 209-216.
- [36] WEN C.E., XU W., HU W.Y., HODGSON P.D. Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 403-410.
- [37] VERESTIUC L, MOROSANU C., BERCU M., PASUK I., MIHAILESCU I. N. Chemical growth of calcium phosphate layers on magnetron sputtered HA films. *Journal of Crystal Growth* 264 (2004); 483-491.

8. ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS

Reactivo	Formula	Especificaciones
2- Propanol o isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	99,5% (J.T.Baker)
Acero AISI SAE 316 L	Fe, C, Ni, Cr, Mo, MN, Si, P, S	Imporinox S.A.
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	(J.T.Baker)
Ácido clorhídrico	HCl	Analítico (Merck)
Agua destilada	H_2O	-
Bicarbonato de sodio	NaHCO_3	99,7% (Merck)
Cloruro de calcio	CaCl_2	98% (Merck)
Cloruro de magnesio	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99% (Carlo Erba)
Cloruro de potasio	KCl	99,5% (Merck)
Cloruro de sodio	NaCl	Analítico (Merck)
Di potasio Hidrógeno Fosfato	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98% (Carlo Erba)
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(Merck)-
Hidróxido de amonio	NH_4OH	(Merck)
Nitrato de calcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Analítico (Merck)
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	99% (Merck)
Tetraisopropóxido de Titanio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97% (Aldrich)
Trietil fosfito (TEP)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	98% (Merck)
Tris hidroximetil aminometano	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Analítico (Merck)

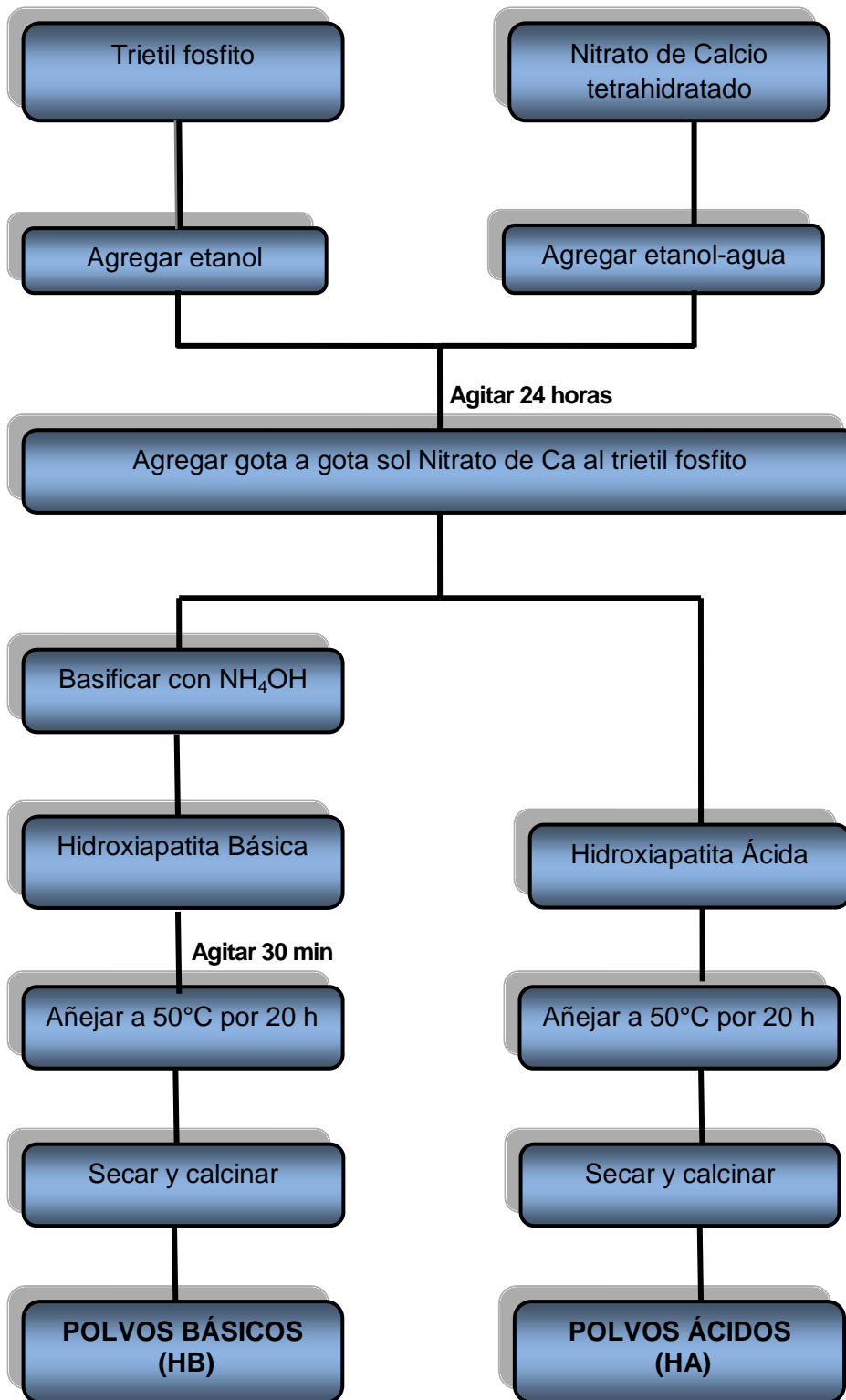
Fuente: Los autores

ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS

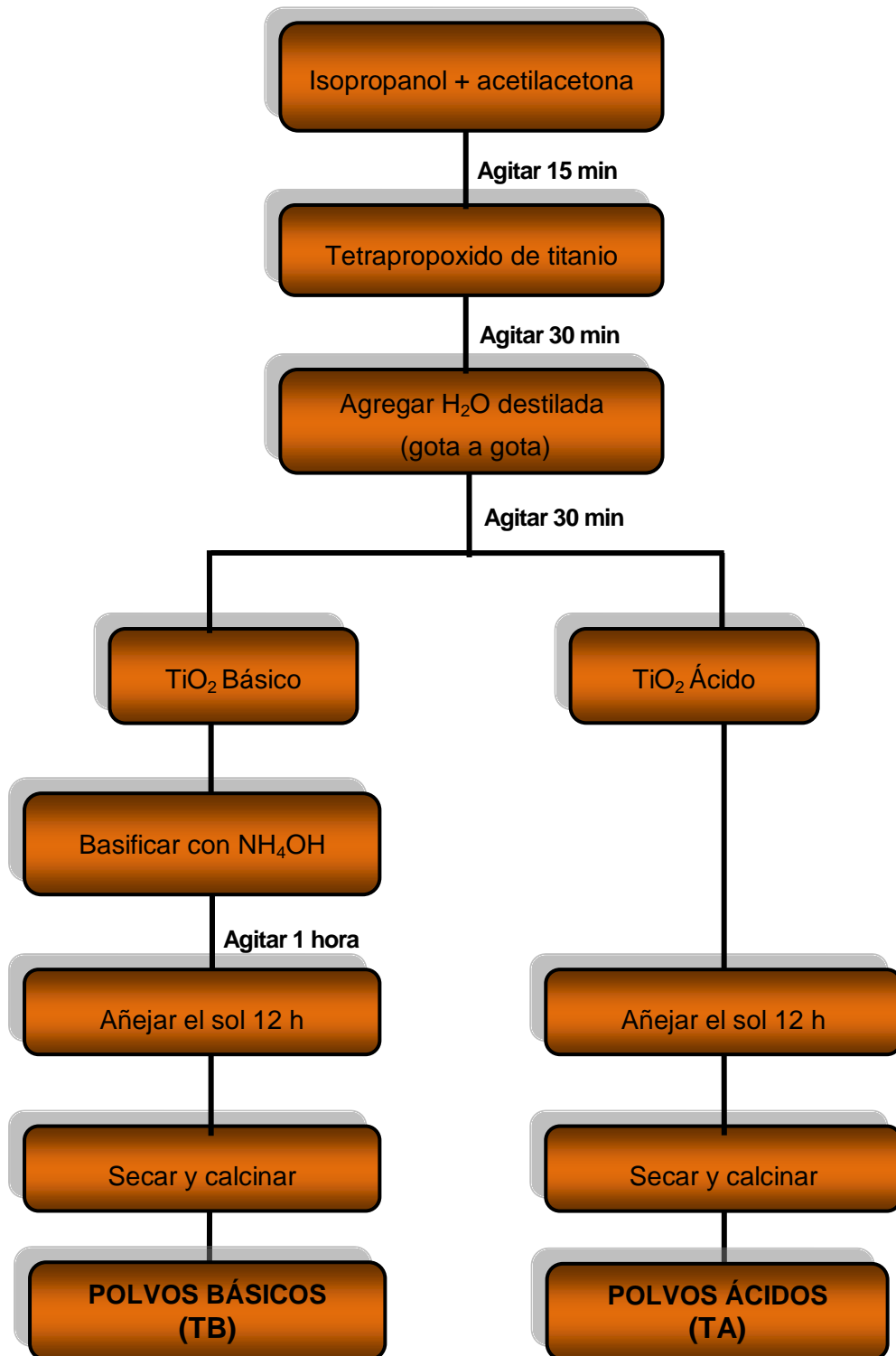
Equipo	Aplicación
Agitador magnético FM-008	Homogenizar los soles por agitación
Baño termostataado de agua recirculante (MLW)	Control de la temperatura de inmersión de los sustratos recubiertos en SBF.
Baño ultrasónico Elma E30H (Elmasonic)	Limpieza de los sustratos (AISI 316L)
Equipo de inmersión-extracción “dip-coating”, versión 3.0	Elaboración de las películas.
Espectrofotómetro de adsorción atómica (Perkin Helmer 372)	Medición de concentración de calcio.
Espectrofotómetro de infrarrojos FTIR-8400S SHIMADZU	Caracterización de polvos.
Estufa (Mettler)	Gelificación de soles.
Impedance Measurement Unit IM6 ZHNER ELECTRIK.	Pruebas electroquímicas
Medidor digital de fuerza de adhesión Elcometer 108.	Medición de la fuerza de adherencia de los recubrimientos.
Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV	Revisión morfológica de los recubrimientos
Microscopio óptico cofocal HIROX 3D	Determinación del espesor, rugosidad y microfotografías de las películas.
Mufla VULCAN A-550 NEY	Calcinación de los polvos y sinterización de las películas
pH-metro Thermo Scientific (Orion 3 Star)	Determinación del pH

Fuente: Los autores

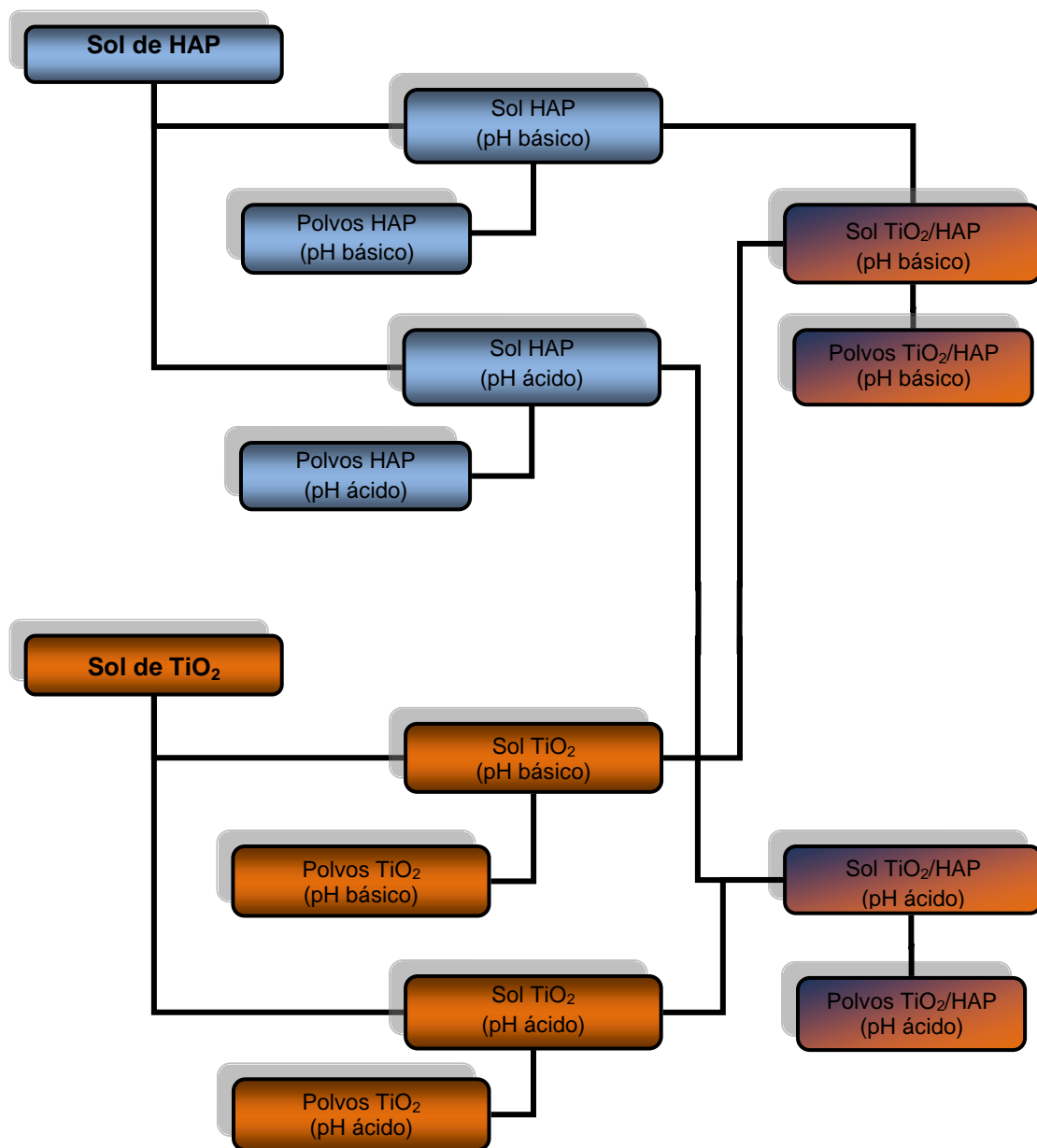
ANEXO C. DIAGRAMA DE LA PREPARACIÓN DE LOS POLVOS DE HIDROXIAPATITA A DIFERENTE PH



ANEXO D. DIAGRAMA DE LA PREPARACIÓN DE LOS POLVOS DE TiO_2 A DIFERENTE PH



ANEXO E. ESQUEMA GENERAL PARA LA ELABORACIÓN DE SOLES Y POLVOS MIXTOS



ANEXO F. FLUIDO COPORAL SIMULADO (SBF)

Con el fin de realizar el estudio *in vitro* es necesario preparar una solución que simule el fluido corporal. La solución SBF, designada de tal manera por sus siglas (Simulated Body Fluid) es usada comúnmente debido a que la concentración y pH son similares a los del plasma humano como se puede observar en la tabla a continuación.

Tabla 1. Concentración iónica en mmol/L del SBF y el plasma humano

Solución	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ³⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	pH
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	147,8	4,2	1,0	0,5	7,4
Plasma humano	142,0	5,0	2,4	1,5	103,0	27,0	1,0	0,5	7,2- 7,4

Fuente: KOKUBO Tadashi, TAKADAMA Hiroaki. *Biomaterials* 27 (2006) 2907-2915.

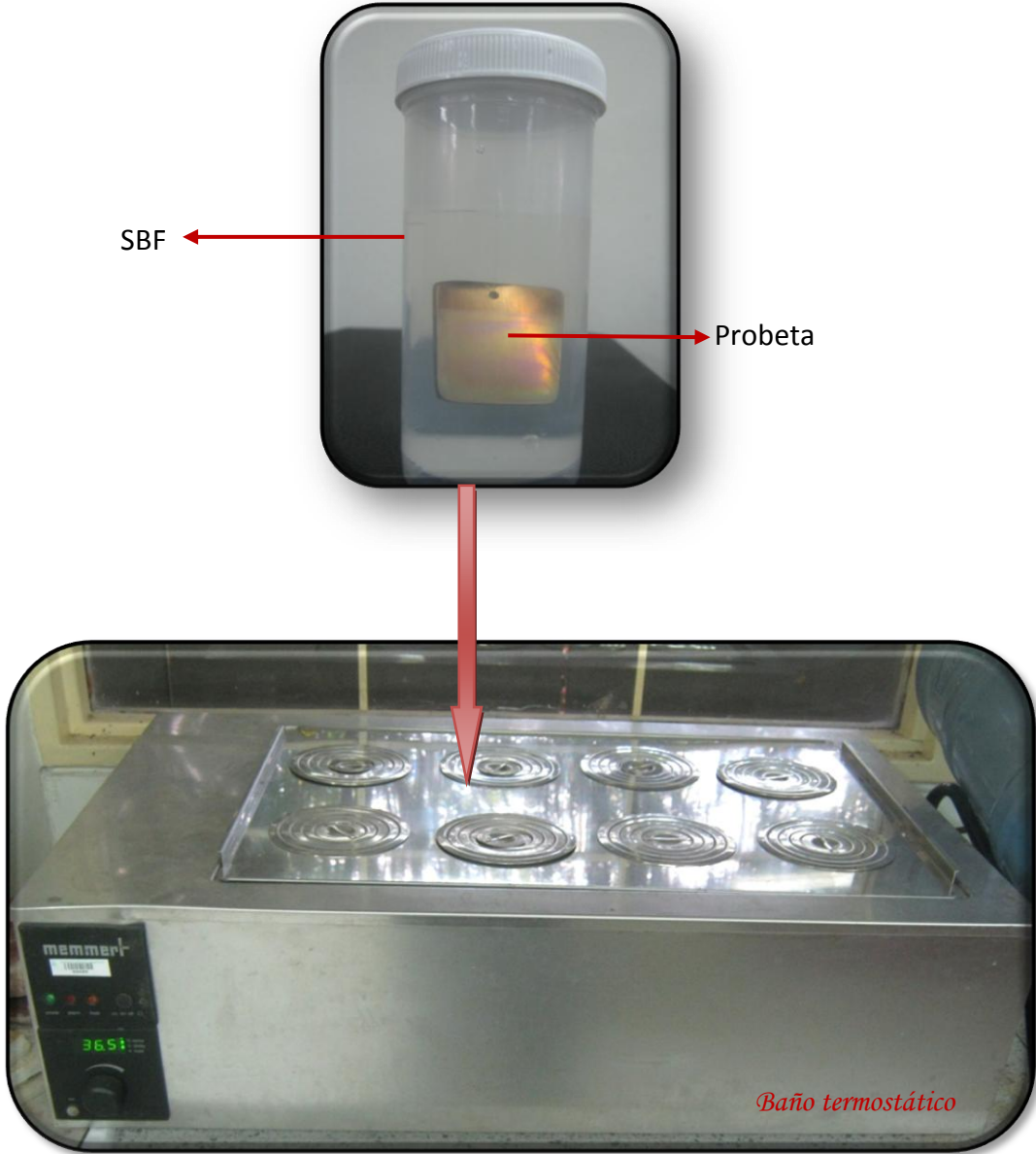
La solución SBF empleada para realizar los ensayos de bioactividad es la propuesta por KOKUBO, y su composición se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Concentración del SBF.

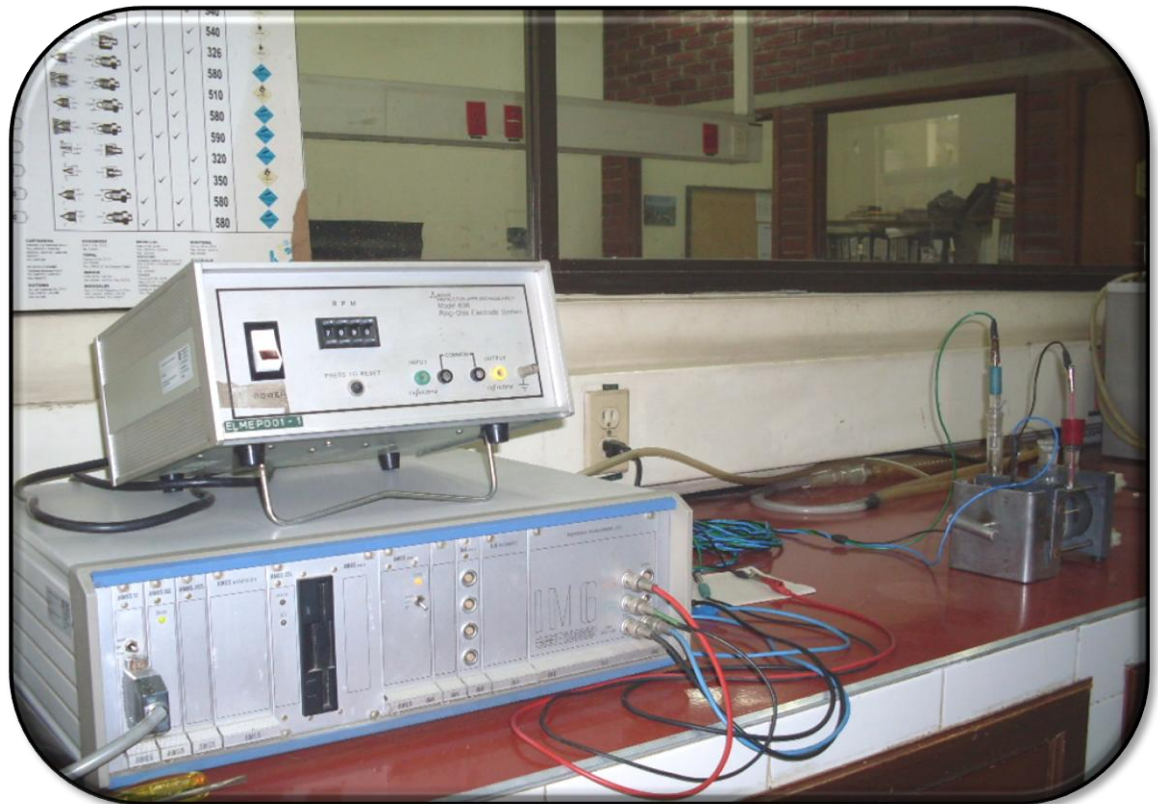
SBF	NaCl	KCl	CaCl ₂	Mg Cl ₂ *6H ₂ O	NaHCO ₃	K ₂ HPO ₄	(CH ₂ OH)CNH ₂
g/L	8,053	0,224	0,278	0,305	0,353	0,174	6,057

Fuente: HELEBRANT A., JONASOVA L.; SANDA L. *Institute of chemical Technology* (2001).

ANEXO G. BAÑO TERMOSTATADO UTILIZADO PARA LAS PRUEBAS DE BIOACTIVIDAD.



ANEXO H. ESTACIÓN DE TRABAJO ELECTROQUIMICO SOLARTRON 1208

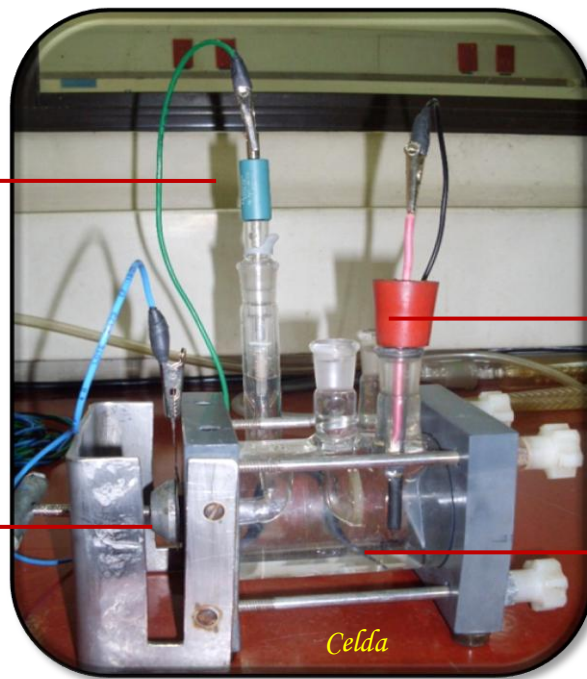


Electrodo
Ag/AgCl

Probeta

Electrodo
Grafito

SBF



ANEXO I. ECUACIONES NORMA ASTM G102-89

Se determinó la velocidad de corrosión a partir de los valores obtenidos de las pruebas de Resistencia de Polarización y Pendientes Tafel empleando las ecuaciones de la norma ASTM G102-89 [25]

$$Vel_{corr} = 0,13 * (i_{corr}) * \frac{We}{d}$$

Vel_{corr} : Velocidad de corrosión en mili pulgadas por año (mpy).

i_{corr} : Corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$.

W_e : Equivalente electroquímico (peso molecular/ # de electrones transferidos)

d : Densidad del material de prueba en g/cm^3 .

Para calcular la corriente de corrosión:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 * (\beta_a + \beta_c) * (Rp) * A}$$

Donde:

i_{corr} : Corriente de corrosión.

β_a y β_c : Pendientes anódica y catódica, respectivamente.






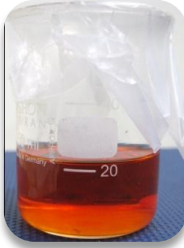


Rp : Resistencia de Polarización (Se obtiene a partir de Curvas de Resistencia de Polarización Lineal, o Espectroscopía de Impedancia Electroquímica).

A : Área de la superficie del electrodo de trabajo en contacto con el electrolito.

ANEXO J. ESTABILIDAD DE LOS SOLES TiO_2 , HAP, TiO_2/HAP A DIFERENTES PH

Se evidenció experimentalmente que el NH_4OH se debe añadir gota o gota y dejar agitar por 30 minutos después de adicionado.

En la siguiente figura se muestran las imágenes de la estabilidad de los soles de TiO_2 y HA, a medida que se adiciona NH_4OH para basificarlos.

NH_4OH añadido	0 mL	2 mL	5 mL	> 5 mL
Sol HAP	 <i>pH: 2-3 Estable</i>	 <i>pH: 4-5 Estable</i>	 <i>pH: 8-9 Estable</i>	 <i>pH: 9-10 Inestable</i>
Sol TiO_2	 <i>pH: 7-7,5 Estable</i>	 <i>pH: 7-8 Estable</i>	 <i>pH: 8-9 Inestable</i>	 <i>pH: 10-11 Inestable</i>

El sol mixto de TiO_2/HAP en medio básico y los soles en medio ácidos son estables como se muestra en la figura.

Sol TiO_2 ácido <i>pH: 4-5</i>	Sol HAP ácido <i>pH: 2-3</i>	Sol TiO_2/HAP ácido <i>pH: 3-4</i>	Sol TiO_2/HAP básico <i>pH: 8-9</i>
