



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO CON
CERÁMICA BIOACTIVA PARA IMPLANTES DENTALES FABRICADOS EN
Ti-6Al-4V**

ING. CARLOS ANDRÉS OVIEDO PAÚL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2008



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO CON
CERÁMICA BIOACTIVA PARA IMPLANTES DENTALES FABRICADOS EN
Ti-6Al-4V**

ING. CARLOS ANDRÉS OVIEDO PAÚL

**Trabajo de Investigación, para optar al título de Magister en Ingeniería
Metalúrgica**

DIRECTOR

PhDC. MSc. Ing. LUIS EMILIO FORERO GÓMEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**



A Lody Yazmin el amor de mi vida y mi mayor inspiración.

CAOP.



DEDICATORIA

A Dios por permitirme cumplir esta meta, por ser mi guía y bendecirme a cada instante, por protegerme y darme el valor para seguir siempre adelante, sin importar los obstáculos y dificultades que puedan presentarse, el éxito se alcanza superándolos.

A Lody Yazmin, por ser mi fuente de amor y comprensión, por estar siempre a mi lado sin importar las condiciones, tú le das sentido y significado a cada momento de mi vida.

A mis padres, Luz Stella y José Vicente, quienes con su ejemplo y apoyo han marcado cada etapa de mi vida. A mi hermana Yesenia, por ser mi amiga y cómplice en alegrías y fracasos.



AGRADECIMIENTOS

El autor de este trabajo de investigación, expresa sus más sinceros agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por la formación recibida. A los profesores, técnicos y demás integrantes de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

Al profesor Luis Emilio Forero Gómez, director de este trabajo, por la confianza depositada al permitirme hacer parte de su grupo de investigación, por su dedicación y apoyo incondicional, por todas sus enseñanzas y momentos compartidos, por brindarme la posibilidad de recibir parte de su valiosa experiencia y ejemplo de rectitud, honestidad y compromiso, por ser un modelo de vida y excelencia profesional, es para mí un orgullo tenerlo como maestro.

Al Grupo de Investigación en Biomateriales, por su colaboración en el desarrollo de este trabajo, especialmente a mis compañeros de maestría, Wilson, Javier, Clara y Luis Alberto, quienes desinteresadamente colaboraron en diferentes aspectos de este trabajo.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la UIS, especialmente al Qco. José Luis Pinto, por su inmensa colaboración en el desarrollo de los análisis de DRX.

Al Ing. Daniel Martínez, por su disposición y colaboración, para realizar las pruebas de adherencia.

A la empresa Vulcanium, por suministrar el material base para esta investigación.



TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 GENERALIDADES.	4
2.2. MODIFICACIONES SUPERFICIALES PARA IMPLANTES DENTALES.	8
2.3. RECUBRIMIENTOS CON CERAMICAS BIOACTIVAS.	10
2.3.1 CERÁMICAS BIOACTIVAS DE FOSFATOS DE CALCIO.	10
2.3.2 PROCESOS DE RECUBRIMIENTO CON HA.	13
2.3.3. PRECIPITACION EN SOLUCION ACUOSA.	16
3. MATERIALES Y METODOS	25
3.1. MATERIAL BASE.	25
3.2. PREPARACION SUPERFICIAL.	25
3.3 PROCESO DE RECUBRIMIENTO CON HA.	27
3.4. CARACTERIZACION SUPERFICIAL.	30
3.5. CARACTERIZACION QUIMICA POR DIFRACCION DE RAYOS X.	35
3.6. DETERMINACION DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS.	36
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	38
4.1. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.	38
4.1.1 SUSTRATO SIN RECUBRIMIENTO.	38
4.1.2 RECUBRIMIENTO R1.	41
4.1.3 RECUBRIMIENTO R2.	44
4.1.4 RECUBRIMIENTO R3.	47
4.1.5 RECUBRIMIENTO R4.	51
4.1.6 RECUBRIMIENTO R5.	54
4.1.7 RECUBRIMIENTO R6.	57
4.2. CARACTERIZACIÓN QUIMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.	61
4.3. RESULTADOS ADHESIÓN RECUBRIMIENTOS.	66
5. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	74
5.1. ANALISIS DE LOS RECUBRIMIENTOS.	74
5.2. ADHESION DE LOS RECUBRIMIENTOS.	81
5.3. PRECIPITACION EN SOLUCION ACUOSA Vs. PLASMA SPRAY.	88
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	90
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	92



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema comparativo de un diente y un implante dental (www.dentistry.com).	4
Figura 2.2. Acción de las células presentes alrededor de la superficie implantada osteoconducción, primera etapa de la oseointegración (3i-osseotite).	5
Figura 2.3. Movimiento de los osteoblastos hacia la superficie implantada, formación de tejido óseo nuevo (3i-osseotite, nobelbiocare).	6
Figura 2.4. Isotermas de solubilidad de distintos fosfatos de calcio en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37 °C en una representación del log [Ca] frente al pH, tomado de [43].	20
Figura 2.5. Isotermas de solubilidad de distintos fosfatos de calcio en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37 °C en una representación del log [P] frente al pH, tomado de [43].	20
Figura 2.6. Isotermas de solubilidad de la HA y el DCP ($p(\text{CO}_2)=10^{-30}$ atm) y el CaCO_3 ($p(\text{CO}_2)=10^{-3.52}$ atm) a diferentes relaciones [Ca]/[P], en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($T=25$ °C), tomado de [43].	22
Figura 2.7. Influencia de la temperatura sobre las isotermas de solubilidad de la HA y el DCP y el CaCO_3 en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($[\text{Ca}]/[\text{P}] = 1$), tomado de [43].	23
Figura 3.1. Equipo empleado en el depósito de los recubrimientos.	28
Figura 3.2. Diagrama de bloques proceso general de recubrimiento	30
Figura 3.3. Proceso realizado para obtener las reconstrucciones en 3D, software eye dynamic Plus 3D (HIROX).	31
Figura 3.4. Visualización de las reconstrucciones 3D obtenidas con el software Eye Dynamic Plus 3D, en forma de malla (A) o en mapas de colores (B), aumentos 700x.	32
Figura 3.0.5. Corte de la malla 3D, para observar la perfilometría superficial, aumentos 700x.	34
Figura 3.6. Perfilometría ampliada en la que se puede apreciar el valor tomado de Ra en micras.	34
Figura 3.0.7. Interfaz del software Powder X, empleado en la determinación de las áreas de picos cristalinos y amorfos.	36
Figura 3.8. Sustrato recubierto adherido al pin de ensayo.	37
Figura 4.1. Sustrato pulido mecánicamente hasta papel abrasivo #600, aumentos 20x.	39
Figura 4.2. Sustrato pulido mecánicamente hasta papel abrasivo #600, aumentos 140x.	39
Figura 4.3. Sustrato pulido mecánicamente hasta papel abrasivo #600, aumentos 700x.	40



Figura 4.4. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del sustrato sin recubrir, valor máximo de la escala 17,426 μm , valor de Ra en la perfilometría 11,217 μm .	40
Figura 4.5. Recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 20x.	41
Figura 4.6. Recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 140x, zona de acumulación de recubrimiento resaltada en azul.	42
Figura 4.7. Recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 700x	42
Figura 4.8. Reconstrucción 3D, recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 700x, máximo valor de la escala 18,704 μm , ubicación de zonas A y B.	43
Figura 4.9. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R1, aumentos 700x, valor máximo de la escala 16,766 μm , valor de Ra en la perfilometría 12,470 μm .	44
Figura 4.10. Recubrimiento R2 (60°C y pH 10-11), aumentos 20x.	45
Figura 4.11. Recubrimiento R2 (60 °C y pH 10-11), aumentos 140 x.	45
Figura 4.12. Recubrimiento R2 (60 °C y pH 10-11), aumentos 700 x.	46
Figura 4.13. Reconstrucción 3D, recubrimiento R2 (60 °C y pH 10-11), aumentos 700x, valor máximo de la escala 16,543 μm , ubicación de zonas A y B.	46
Figura 4.14. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R2, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 16,543 μm y el valor de Ra en la perfilometría es de 10,922 μm .	47
Figura 4.15. Recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 20x.	48
Figura 4.16. Recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 140 x, zonas sin recubrimiento resaltadas en azul.	49
Figura 4.17. Recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 700 x.	49
Figura 4.18. Reconstrucción 3D, recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 700x, el valor máximo de la escala es 32,153 μm , ubicación de zonas A y B.	50
Figura 4.19. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R3, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 32,153 μm , el valor de Ra en la perfilometría es de 16,111 μm .	50
Figura 4.20. Recubrimiento R4 (100 °C y pH 10-11), aumentos 20x.	51
Figura 4.21. Recubrimiento R4 (100 °C y pH 10-11), aumentos 140 x, macroporosidades resaltadas en azul.	52
Figura 4.22. Recubrimiento R4 (100 °C y pH 10-11), aumentos 700 x.	52
Figura 4.23. Reconstrucción 3D, recubrimiento R4 (100 °C y pH 10 -11), aumentos 700x, valor máximo de la escala 12,100 μm .	53
Figura 4.24. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R4, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 17,439 μm , el valor de Ra en la perfilometría es de 9,219 μm .	53
Figura 4.25. Recubrimiento R5 (120 °C y pH 10-11), aumentos 20x.	54
Figura 4.26. Recubrimiento R5 (120 °C y pH 10-11), aumentos 140x, porosidades resaltadas en azul.	55
Figura 4.27. Recubrimiento R5 (120 °C y pH 10-11), aumentos 700x.	55



Figura 4.28. Reconstrucción 3D, recubrimiento R5 (120 °C y pH 10 -11), aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 17,489 μm .	56
Figura 4.29. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R5, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 11,307 μm , el Ra en la perfilometría es de 7,791 μm .	57
Figura 4.30. Recubrimiento R6 (140 °C y pH 10 -11), aumentos 20x	58
Figura 4.31. Recubrimiento R6 (140 °C y pH 10-11), aumentos 140x.	58
Figura 4.32. Recubrimiento R6 (140 °C y pH 10-11), aumentos 700x.	59
Figura 4.33. Reconstrucción 3D, recubrimiento R6 (140 °C y pH 10 -11), aumentos 700x, valor máximo en la escala 16,446 μm .	59
Figura 4.34. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R6, el valor máximo de la escala es de 15,512 μm , el valor de Ra en la perfilometría es de 5,929 μm .	60
Figura 4.35. Difractograma obtenido para el recubrimiento R1.	62
Figura 4.36. Difractograma obtenido para el recubrimiento R2.	62
Figura 4.37. Difractograma obtenido para el recubrimiento R3.	63
Figura 4. 38. Difractograma obtenido para el recubrimiento R4.	63
Figura 4. 39. Difractograma obtenido para el recubrimiento R5.	64
Figura 4.40. Difractograma obtenido para el recubrimiento R6.	65
Figura 4.41. Sustrato recubierto del grupo S1, ensayado, aumentos 20x.	67
Figura 4.42. Sustrato recubierto del grupo S2, ensayado, aumentos 20x, porción de rotura cohesiva resaltada en azul.	68
Figura 4.43. Sustrato recubierto del grupo S3, ensayado, aumentos 20x.	68
Figura 4.44. Sustrato recubierto del grupo A1, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.	69
Figura 4.45. Sustrato recubierto del grupo A2, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.	70
Figura 4.46. Sustrato recubierto del grupo A3, ensayado, aumentos 20, área de rotura cohesiva resalta en azul.	71
Figura 4.47. Sustrato recubierto del grupo F1, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.	71
Figura 4.48. Sustrato recubierto del grupo F2, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.	72
Figura 4.49. Sustrato recubierto del grupo F3, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.	72
Figura 5.1. Comparación de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos R1 y R4.	76
Figura 5. 2. Comparación de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos R2, R3, R4, R5, R6.	78
Figura 5. 3. Adherencia recubrimientos grupo S.	82
Figura 5.4. Adherencia recubrimientos grupo A.	83
Figura 5.5. Adherencia recubrimientos grupo F.	84



- Figura 5.6. Comparación de los valores de adherencia del recubrimiento, según la rugosidad del sustrato y los tratamientos superficiales posteriores.* _____ 85
- Figura 5.7. Posibles mecanismos que actúan en la adsorción de iones fosfato en la superficie del sustrato, tomado de [51].* _____ 86



LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Tratamientos superficiales para aleaciones de titanio en aplicaciones biomédicas, Adaptada de [12].</i>	9
<i>Tabla 2.2. Caracterización de recubrimientos obtenidos por plasma spray.</i>	14
<i>Tabla 2.3. Constantes del producto de solubilidad para diferentes fosfatos de calcio a 25 y 37 °C, [43].</i>	19
<i>Tabla 2.4. Fosfatos de calcio que pueden obtenerse por procesos de precipitación.</i>	24
<i>Tabla 3.1. Composición del Ti6Al4V según la casa fabricante, y las normas ASTM F136 e ISO 5832-3</i>	25
<i>Tabla 3.2. Numero de sustratos preparados, según cada característica superficial.</i>	26
<i>Tabla 3.3. Condiciones de los grupos de ensayo efectuados</i>	29
<i>Tabla 4.1. Rugosidades promedio medidas para los sustratos con y sin recubrimiento.</i>	61
<i>Tabla 4.2. Resultados caracterización química por difracción de rayos x, para cada grupo de recubrimientos</i>	65
<i>Tabla 4.3. Resultados del % de cristalinidad para los recubrimientos obtenidos.</i>	66
<i>Tabla 4.4. Valores medidos de adherencia para los diferentes grupos de recubrimientos.</i>	73
<i>Tabla 4.5. Porcentajes de rotura adhesiva y cohesiva, para cada uno de los grupos ensayados.</i>	73
<i>Tabla 5.1. Constante del producto de solubilidad para la HA, calculado empleando la ecuación 5.7, para las temperaturas de recubrimiento.</i>	79
<i>Tabla 5.2. Comparación de las características necesarias y las obtenidas para el proceso de oseointegración.</i>	88



TITULO: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO CON CERÁMICA BIOACTIVA PARA IMPLANTES DENTALES FABRICADOS EN Ti6Al4V*.

AUTOR: CARLOS ANDRÉS OVIEDO PAÚL**.

PALABRAS CLAVES: Recubrimiento, Fosfatos de Calcio, Hidroxiapatita (HA), Oseointegración, Implantes Dentales.

CONTENIDO

Los fosfatos de calcio y en especial la hidroxiapatita (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, son usados para mejorar la oseointegración de aleaciones de titanio empleadas como material base en la fabricación de implantes dentales. Estos recubrimientos se pueden realizar por técnicas como proyección por plasma, deposición electroforética, bombardeo por haz iónico o precipitación a partir de soluciones acuosas. En este trabajo se desarrollo un proceso de recubrimiento por precipitación directa de fosfatos de calcio, evaluando la influencia de la temperatura y el pH, en el depósito de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V.

Los recubrimientos fueron depositados a temperaturas de 60, 80, 100, 120 y 140 °C. Las soluciones acuosas iniciales se prepararon utilizando Dihidrogenofosfato de Potasio (KH_2PO_4) y Cloruro de Calcio Dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en concentraciones de 3×10^{-4} M y 5×10^{-4} M, respectivamente, manteniendo el pH de la solución en el rango de 4 – 5 y 10 – 11, para el rango básico el pH se ajusto por medio de una solución buffer de Hidróxido de Amonio y Cloruro de Amonio.

Los sustratos recubiertos se caracterizaron por medio de microscopia óptica cofocal 3D y difracción de rayos X. Para establecer su morfología, rugosidad, composición química y % cristalinidad. Además se evaluó el nivel de adhesión sustrato - recubrimiento y la influencia de la preparación superficial en la adherencia. Este estudio muestra que la temperatura y el pH, son parámetros determinantes en la composición y morfología de este tipo de recubrimientos, obteniéndose las mejores condiciones para el proceso de oseointegración para los recubrimientos obtenidos a temperatura de 140 °C y pH en el rango de 10 - 11.

* Tesis de Maestría.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Magister en Ingeniería Metalúrgica. Director: PhD.C. Luis Emilio Forero Gómez.



TITLE: DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A CERAMIC BIOACTIVE COATING FOR DENTAL IMPLANTS MANUFACTURED IN Ti6Al4V *.

AUTHOR: CARLOS ANDRES OVIEDO PAUL **.

KEY WORDS: Coating, Calcium Phosphate, Hydroxyapatite (HA), Osseointegration, Dental Implants.

ABSTRACT

The calcium phosphates and specially the hydroxyapatite (HA) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, are used to improve osseointegration of titanium alloys used as base material in the manufacture of dental implants. These coatings can be made by techniques as plasma spray, electrophoretic deposition, ion beam sputtering by precipitation from aqueous solutions. This study developed a process of calcium phosphate coating for direct precipitation, assessing the influence of temperature and pH in the deposition of calcium phosphate on substrates of Ti6Al4V.

The coatings were deposited at temperatures of 60, 80, 100, 120 and 140 ° C. The initial aqueous solutions were prepared using potassium dihydrogen (KH_2PO_4) and calcium chloride dihydrate ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), in concentrations of 3×10^{-4} and 5×10^{-4} M, respectively, maintaining the pH of the solution in the range of 4 - 5 and 10-11, for the basic pH range is adjusted by a buffer solution of ammonium hydroxide and ammonium chloride.

The coated substrates were characterized by light microscopy cofocal 3D and X-ray diffraction, to establish their morphology, roughness, chemical composition and % crystallinity. Also was assessed the level of adherence substrate - coating and the influence of surface preparation on the adhesion. This study shows that temperature and pH, are parameters in determining the composition and morphology of such coatings, obtaining the best possible conditions for osseointegration to those deposited at temperature of 140 ° C and pH in the range of 10 -- 11.

* Thesis of research.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Master of Metallurgical Engineering. Advisor: Ph.D.C. Luis Emilio Forero Gomez.



1. INTRODUCCIÓN

En la práctica odontológica actual, se utilizan implantes dentales para reemplazar las piezas dentarias perdidas, ya sea en casos de edentulismo total o parcial. Los implantes dentales en su gran mayoría, son fabricados en titanio comercialmente puro (Ti c.p.) o sus aleaciones, las cuales presentan una adecuada biocompatibilidad, excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, pero su oseointegración es limitada.

La falta de oseointegración conlleva a que la recuperación del paciente sea demorada, debe esperarse de 3 a 6 meses, para que el implante se integre totalmente al hueso. Aunque se pueden emplear implantes de carga inmediata, pero sin garantizar su oseointegración.

El aumento de la oseointegración se puede lograr al aplicar sobre la superficie de los implantes una capa de cerámica bioactiva (hidroxiapatita – HA). Por lo que se facilita la unión implante – hueso, al tener este último como componente sustancial también HA. El Hueso humano está constituido en su fase mineral por fosfatos de calcio, principalmente HA, que conforma el 65% de la fracción mineral del tejido óseo.

Los recubrimientos de HA permiten que el tiempo de recuperación de los pacientes sea mucho menor y aumentan la vida útil del implante al no presentarse fallas interfaciales posteriores.

Los recubrimientos de cerámicas bioactivas son aplicados comercialmente por plasma spray. Sin embargo, se necesitan de tratamientos térmicos posteriores, para alcanzar condiciones favorables de composición química y cristalinidad, requeridas para generar el proceso de oseointegración. Otros procesos de depósito como el sol – gel y el bombardeo por haz iónico, han sido investigados, pero debido a la necesidad de tratamientos posteriores de sinterizado y al alto costo del proceso, son poco viables desde el punto de vista comercial.

Actualmente, se plantea una nueva técnica de obtención y depósito de la HA por medio de solución acuosa. Es por ello, que la presente investigación tiene como objetivo general desarrollar e implementar un recubrimiento con cerámicas bioactivas que tenga las características de adherencia, cristalinidad y rugosidad, requeridas por implantes dentales, mediante un proceso de precipitación en solución acuosa.

Como objetivos específicos del trabajo se plantearon:

- Desarrollar el procedimiento de aplicación del recubrimiento de cerámica bioactiva en solución acuosa por precipitación directa de fosfatos de calcio.
- Determinar las reacciones de precipitación que se presentan durante la formación de la capa de cerámica bioactiva en el proceso de recubrimiento.
- Evaluar la relación Calcio – Fósforo, cristalinidad, rugosidad y adhesión del recubrimiento aplicado.

La hipótesis de la investigación es que “Los recubrimientos de cerámicas bioactivas producidos por precipitación directa de fosfato de calcio en solución acuosa, permiten obtener hidroxiapatita con mayor cristalinidad, mayor relación Ca/P y mejores condiciones de rugosidad, que las obtenidas por plasma spray”.

Con el fin de comprobar la hipótesis, los resultados de caracterización de los recubrimientos obtenidos por el proceso planteado, se compararon con datos

bibliográficos de recubrimientos obtenidos por plasma spray, por ser esta la técnica normalmente empleada para realizar este tipo de depósitos.

En este trabajo se desarrollo una metodología para aplicar recubrimientos de cerámicas bioactivas sobre sustratos de Ti-6Al-4V, por medio de precipitación directa en solución acuosa, evitando la necesidad de tratamientos térmicos posteriores al obtener directamente HA cristalina como recubrimiento.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES.

Los implantes dentales se emplean para reemplazar las piezas dentales perdidas por el paciente, como se observa en la Figura 2.1. El uso de implantes dentales se ve limitado al hecho de que se presente oseointegración, es decir la capacidad del implante de proveer una superficie con las características adecuadas para que los tejidos circundantes no solo la acepten, sino que además crezcan hacia y desde él, [1,2].

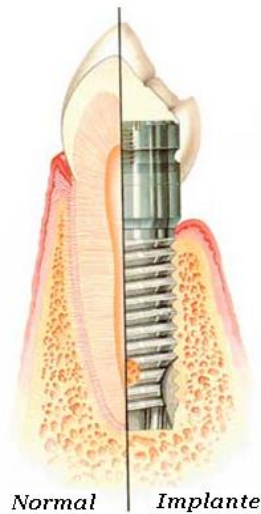


Figura 2.1. Esquema comparativo de un diente y un implante dental (www.dentistry.com).

En el proceso de oseointegración se debe dar la unión entre el implante y el tejido óseo receptor, sin formación de tejido fibroso en la interface, de tal forma que el implante pueda soportar cargas funcionales, sin aflojamiento. Este concepto es manejado desde hace años y fue definido por el profesor Branemark, [3,4], quien observo que implantes fabricados en titanio podían unirse directamente al tejido óseo, reemplazando raíces de dientes naturales con implantes dentales.

Según Davies [5], el mecanismo de oseointegración puede definirse en tres etapas básicas: La *osteoconducción*, *la formación de hueso nuevo* y *el remodelado óseo*. La **osteoconducción** es el proceso por el cual las células se desplazan a lo largo de la interface implante – tejido óseo como se puede observar en la Figura 2.2., este desplazamiento depende de la formación previa de una malla de fibrina (unión de fibroblastos) entre el hueso y la superficie del implante.

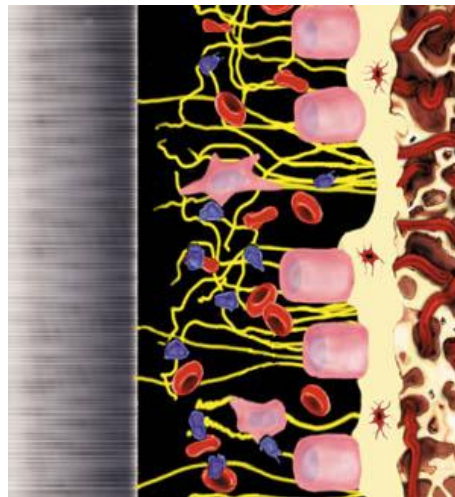


Figura 2.2. Acción de las células presentes alrededor de la superficie implantada osteoconducción, primera etapa de la oseointegración (3i-osseotite).

En esta etapa, el tipo de superficie del implante tiene gran relevancia. Las superficies rugosas tienen mayor capacidad para retener la malla de fibrina, las fibras que la componen tienen un mejor anclaje y más espacio para retenerlas, que en el caso de las superficies lisas. Con lo que se consigue una matriz

arquitectónica más sólida que permitirá posteriormente la migración de las células osteogénicas (osteoblastos). Además las superficies rugosas también aportan una mayor área de contacto.

Una vez los osteoblastos alcancen la superficie del implante, se produce la calcificación de la matriz extracelular que da lugar a la **formación de hueso nuevo**. En la Figura 2.3. se observa la migración de osteoblastos a través de la fibrina, hacia la superficie del implante y finalmente la formación de tejido óseo desde dicha superficie.

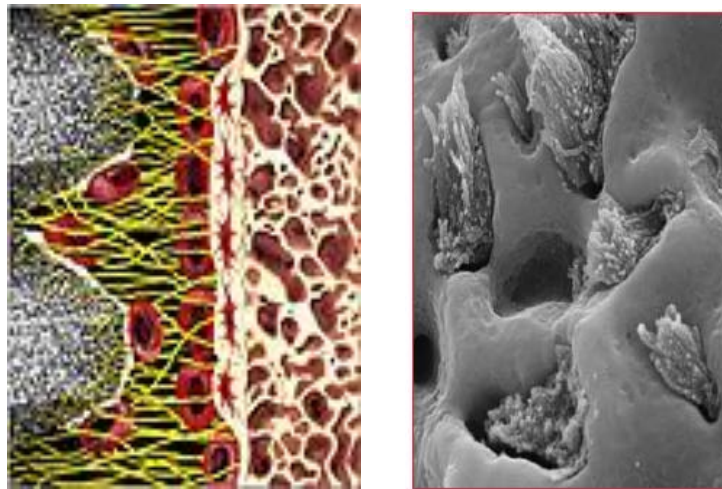


Figura 2.3. Movimiento de los osteoblastos hacia la superficie implantada, formación de tejido óseo nuevo (3i-osseotite, nobelbiocare).

Para que los osteoblastos, se puedan adherir a la superficie del implante esta debe ser bioactiva, es decir las células deben reconocer como propia la superficie de contacto ó no se podrán adherir a la superficie. Por esta razón se debe conseguir no solo una adecuada topografía en la superficie del implante capaz de retener la malla de fibrina, sino además una adecuada composición química, similar a la del tejido óseo humano.

La fase final de **remodelado óseo**, es especialmente importante para la estabilidad del implante a largo plazo, donde se debe producir *resorción ósea* (disolución ósea por parte de los osteoclastos), *inversión* (bloqueo de la acción de los osteoclastos) y la *aposición ósea* (formación de tejido óseo nuevo).

En general se pueden referenciar seis factores importantes, para conseguir una buena oseointegración. Los cuales fueron propuestos por Albrektsson [6]:

1. El material del implante.
2. El diseño macroscópico y dimensional del implante.
3. La calidad superficial del implante.
4. El estado del hueso receptor.
5. La técnica quirúrgica.
6. Las condiciones de carga del implante.

Los tres últimos, son factores propios del control del implantólogo. Mientras que el material, el diseño y la calidad superficial del implante dental son factores en los que la aplicación de la ingeniería tiene una gran influencia.

Como material base para implantes dentales, se emplean por lo general el titanio y sus aleaciones, debido a que cumplen con requerimientos como: biocompatibilidad, biofuncionalidad (adecuadas propiedades mecánicas), resistencia a la corrosión en medio fisiológico, procesabilidad y disponibilidad [7].

El diseño del implante busca mejorar las condiciones de carga funcional y las deformaciones que se puedan presentar en la interface entre el implante y el tejido óseo. Donde las variables más importantes son el cuerpo del implante y su rosca, buscando condiciones de mayor área de contacto y tratando de minimizar la concentración de esfuerzos [8,9].

En cuanto a la calidad superficial del implante, se han desarrollado varios tratamientos superficiales, los cuales incluyen modificaciones de la topografía de los implantes o aplicación de diferentes tipos de recubrimientos; de todos los tratamientos los que mejores resultados han presentado, son los de implantes fabricados en aleaciones de titanio con recubrimientos de cerámicas bioactivas aplicados sobre ellos [10,11].

2.2. MODIFICACIONES SUPERFICIALES PARA IMPLANTES DENTALES.

Las condiciones básicas de la superficie, para que se dé el proceso de oseointegración, hacen referencia a las condiciones superficiales de topografía (rugosidad) y la composición química de la superficie.

El rango adecuado para la rugosidad superficial de los implantes dentales es 2-6 μm , [12], espacio suficiente para que los osteoblastos puedan ocupar espacios entre los picos o crestas de la superficie del implante. Dado que una topografía muy irregular y de alta rugosidad podría retener fácilmente la malla de fibrina, pero no permitiría la adhesión de los osteoblastos. De igual forma una superficie con baja rugosidad no permitiría la retención de la malla de fibrina, lo que se traduce en que los osteoblastos no podrían llegar a la superficie del implante [13].

Una vez los osteoblastos se encuentran en la superficie del implante deben encontrar fosfatos de calcio, puesto que estos son los componentes fundamentales del tejido óseo y en ellos las células encuentran elementos como fósforo y calcio necesarios para generar tejido óseo nuevo y la remodelación ósea, etapas básicas para obtener la oseointegración [5]. Para lograr una superficie químicamente adecuada, por lo general se emplean fosfatos cálcicos dada su similitud con la matriz ósea del hueso receptor, entre estos fosfatos el más

utilizado es la hidroxiapatita (HA), debido a que es un material biocompatible, osteoconductor y poco soluble al ser implantada en tejido óseo [14].

Para obtener una modificación topográfica o química de la superficie, se han desarrollado diferentes procedimientos de modificación superficial. En la Tabla 2.1. Se presenta un resumen de los principales tratamientos que se han llevado a cabo sobre el titanio y sus aleaciones, para aplicaciones biomédicas y su efecto en las propiedades superficiales del material base.

Tabla 2.1. Tratamientos superficiales para aleaciones de titanio en aplicaciones biomédicas, Adaptada de [12].

Tratamiento superficial	Efecto sobre el material base
Preparación mecánica (desbaste, pulido)	Eliminación de óxidos naturales, obtención de acabados superficiales homogéneos.
Arenado, Granallado	Eliminación de óxidos naturales, aumentar la rugosidad superficial, introducir tensiones superficiales.
Limpieza química	Eliminar contaminantes superficiales.
Ataque con reactivos ácidos	Eliminación de óxidos naturales, modificación de la rugosidad superficial, eliminar tensiones.
Ataque con reactivos alcalinos	Conferir bioactividad a la superficie, aumentar la rugosidad superficial.
Ataque con H₂O₂	Eliminar óxidos naturales, hidroxilar la superficie, limpiar y esterilizar.
Electropulido	Obtener superficies lisas y homogéneas, eliminar tensiones.
Anodizado	Generar una capa homogénea de óxido en la superficie, disminuir la liberación de iones, aumentar la resistencia a la corrosión.
Descarga eléctrica	Aumentar rugosidad superficial.
Implantación iónica	Modificar composición superficial, aumentar la resistencia a la corrosión y al desgaste.
Recubrimiento por Sol -Gel	Recubrir con materiales bioactivos.
Recubrimiento por magnetron sputtering	Recubrir con material bioactivo, aumentar la rugosidad.
Recubrimientos por proyección por plasma de fosfatos de calcio	Recubrir con material bioactivo, aumentar la rugosidad.
Recubrimiento por precipitación en solución acuosa	Recubrir con material bioactivo, modificar la rugosidad superficial.

De los tratamientos superficiales mencionados en la tabla anterior, los más empleados actualmente son los que producen no solo una modificación de la topografía, sino que además modifican el carácter de la superficie de bioinerte a bioactiva. Generando así una superficie adecuada que reúne los dos requisitos necesarios para el proceso de oseointegración.

2.3. RECUBRIMIENTOS CON CERAMICAS BIOACTIVAS.

Las cerámicas bioactivas que se emplean como recubrimientos en la mayoría de los casos son los fosfatos de calcio, especialmente la hidroxiapatita (HA). A continuación se revisaran conceptos fundamentales de la HA y algunas de las técnicas empleadas comúnmente para su aplicación como recubrimientos.

2.3.1 CERÁMICAS BIOACTIVAS DE FOSFATOS DE CALCIO.

Los fosfatos cálcicos son conocidos como cerámicas bioactivas puesto que se pueden fijar químicamente al tejido óseo. Como cerámicas bioactivas básicamente se usan dos tipos: el fosfato tricálcico (TCP) y la HA sintética.

El TCP $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, tiene una relación calcio-fosforo (Ca/P) de 1.5 a 1 y es biodegradable por una combinación de disolución fisicoquímica y fragmentación. La HA es una apatita compuesta esencialmente por fósforo y calcio. Su fórmula corresponde a $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con una relación Ca/P de 1.67, [15]. La HA es relativamente insoluble y presenta unas características bastante consistentes en aplicaciones *in vivo*, que la hacen más útil como recubrimiento de implantes [16].

En el tejido óseo la HA varía según el lugar, edad, antecedentes alimentarios y enfermedades. La HA se encuentra presente en el tejido óseo como un cristal plano de 20 a 80 nm de largo y 2 a 5 nm de espesor, [17], y se calcula que el 65% de la fracción mineral es HA, [18].

Sin embargo, existen otros fosfatos de calcio como monetita (DCP) que son considerados como fosfatos de calcio intermedios a la formación de HA y que pueden estar presentes según el proceso de obtención de la cerámica bioactiva, la DCP tiene una relación Ca/P de 1.0, la DCP puede ser convertida en HA por procesos sencillos de disolución y precipitación en soluciones de NaOH. [19].

La HA puede ser obtenida de fuentes naturales (bovinos, corales o algas) o de forma sintética. La HA sintética equivale a la porción mineral del hueso humano desde el punto de vista fisicoquímico y cristalográfico, es un material que se reabsorbe lentamente, actuando como matriz ósea sobre la que se va depositando el tejido óseo nuevo. Se obtiene habitualmente por precipitación química al añadir una solución rica en fosfatos a otra con iones de calcio en condiciones controladas de pH y temperatura [20].

La HA es poco soluble al ser implantada en tejido óseo, contrariamente a lo que sucede con otros fosfatos de calcio como TCP. El grado de solubilidad de la HA está condicionado por su cristalinidad (a mayor cristalinidad, mayor estabilidad), su estructura física (los poros y conductos aumentan la superficie de contacto y por tanto la degradación), y el ambiente en que es implantada (la acidez del medio aumenta la solubilidad) [15,21].

No obstante, cierto grado de solubilidad es imprescindible para favorecer la fijación biológica rápida, mientras que una solubilidad excesiva provocaría la desaparición prematura del recubrimiento [20]. Parece ser que la HA pura y altamente cristalina, muy estable, contiene suficiente proporción de fosfato cálcico amorfo para permitir la fijación biológica precoz, sin necesidad de recurrir a hidroxiapatitas menos cristalinas o a fosfatos cálcicos más solubles [22].

En los implantes recubiertos la baja solubilidad del recubrimiento es una de las características necesarias para asegurar la oseointegración y el no aflojamiento posterior del implante por una reabsorción prematura [15].

Estudios realizados por Brown et.al. [23], demostraron las propiedades osteoconductoras de la hidroxiapatita. La HA favorece el crecimiento de tejidos perivasculares y la orientación de células osteoprogenitoras del lecho receptor hacia su estructura tridimensional de manera similar a como lo haría un aloinjerto de hueso [15]. Para que este proceso se lleve a cabo, es necesario que exista un cierto grado de disolución de la HA como ya se comentó, que provoca el aumento de fosfatos y calcio en la proximidad del compuesto. Estos iones se asocian con la matriz del hueso provocando el crecimiento del tejido óseo [20].

Estudios clínicos como el de Cook et al. [24,25,26], en el que se comparó la histología de implantes de titanio poroso frente a implantes recubiertos con HA, demostraron histológicamente que en los primeros, a pesar de que existe un crecimiento óseo hacia el interior de los poros, siempre se observa una fina capa fibrosa separando el metal del hueso. En los recubiertos con HA, en cambio, hay una capa de hueso directamente en contacto con la cerámica.

En otros estudios se demostró experimentalmente que cilindros recubiertos con HA e insertados en tejido óseo, incluso en un orificio sobredimensionado, presentan una resistencia a la extracción considerable en tiempos menores a las seis semanas, con valores similares al hueso cortical, [27,28].

En otras palabras, implantes recubiertos con HA, comparados con otros de igual diseño pero sin recubrimiento, muestran una fuerza de fijación mayor, [29], y el tiempo que necesitan para alcanzar una fijación adecuada es menor, [16].

2.3.2 PROCESOS DE RECUBRIMIENTO CON HA.

Las diferentes técnicas empleadas para recubrir un sustrato metálico con HA pueden alterar las propiedades del compuesto y los recubrimientos pueden fallar por una aplicación inadecuada.

Los requisitos para que un recubrimiento con HA sea exitoso según Lacefield et.al. [30], son:

- 1)** La HA no debe sufrir alteraciones irreversibles durante el proceso de recubrimiento.
- 2)** Las propiedades mecánicas del sustrato no deben ser afectadas por el proceso de recubrimiento.
- 3)** La adhesión sustrato recubrimiento debe ser la suficiente para asegurar que no ocurrirá una falla interfacial durante la vida del implante.
- 4)** El costo del proceso de recubrimiento no debe aumentar significativamente el costo del implante.

Actualmente, las técnicas utilizadas con mayor frecuencia son las basadas en proyección por plasma (plasma spray), esta técnica en forma simplificada consiste en conducir HA en forma de polvo mediante un flujo de partículas de un gas que por lo general es argón, aceleradas en un campo eléctrico, con el objetivo de proyectarlas con una gran energía cinética contra el sustrato metálico. De esta forma se consigue recubrir en cortos tiempo la superficies de implantes con películas densas y bien adherentes. Sin embargo en este proceso el arco eléctrico formado provoca temperaturas muy altas el orden de 30000 K, capaces de disociar el gas empleado, las partículas de HA son llevadas a través del arco por el gas, produciendo la fusión superficial de estas, debido a los cambios de temperatura la HA, se transforma en fosfatos de calcio de menor cristalinidad como el TCP. [31-36].

Por lo general los recubrimientos obtenidos por técnicas de proyección por plasma, necesitan de tratamientos térmicos posteriores, a temperaturas en el rango de 300 – 900 °C y por tiempos que varían entre 1 – 10 horas dependiendo de la cristalinidad que se quiera obtener en el recubrimiento.

La obtención de fases diferentes a la HA, se verifica con los estudios realizados por Limin et.al. [35], Tsui et.al. [32]. En los que se identificaron como fases primarias de los procesos de proyección por plasma mezclas entre fosfato tricalcico, DCP e HA, siendo necesarios tratamientos térmicos para obtener HA como el componente principal de los depósitos y de esta forma aumentar el porcentaje de cristalinidad obtenido inicialmente.

En la tabla 2.2. Se presentan resultados de caracterización de recubrimientos aplicados por plasma spray, obtenidos por diferentes investigadores, los datos de cristalinidad se presentan antes y después de tratamiento térmico [32, 35, 36].

Tabla 2.2. Caracterización de recubrimientos obtenidos por plasma spray.

Referencia	Fases presentes	Cristalinidad (%) (sin tratamiento térmico)	Cristalinidad (%) (con tratamiento térmico)	Rugosidad (μm)	Adhesión sustrato recubrimiento (MPa)
[36]	TCP, CaO, HA	52 - 70	75 - 91	4,8 – 7.3	41 - 63
[32]	α -TCP, β -TCP, HA	55 - 68	72 - 93	5,5 – 8,2	45 - 61
[35]	DCP, TCP, OCP, HA	62 - 75	81 - 95	5,7 – 8,8	47 - 70

T. Brendel et al [37], ensayaron una técnica de obtención de recubrimiento de HA por vía polimérica, consistente en producir un gel precursor por reacción entre fenildiclorfosfina, hidrolizada por agua en presencia de acetona y nitrato cálcico disuelto en acetona. Se sumerge el implante en la solución viscosa y se calcina a

temperaturas alrededor de los 1300 °C, obteniéndose una HA muy reactiva como recubrimiento.

Lucas L. C. et al [38], Usaron una técnica de deposición por “ion beam sputtering”, que produce capas bastante uniformes y bien adheridas de material amorfo muy soluble; la solubilidad puede reducirse con un tratamiento térmico posterior. Sin embargo, se concluyó que el alto costo de la técnica la hace inviable a nivel industrial.

Por otra parte tratando de superar los inconvenientes de costo elevado de la técnica, así como problemas por no presentarse una unión química lo suficientemente estable entre el recubrimiento y el sustrato; a finales de los 90 de empezaron a desarrollar métodos de obtención de recubrimientos de cerámica bioactiva por vía termoquímica.

Uno de ellos y quizás el más representativo, es el método termoquímico de Kokubo y col. [39], En este método se emplea titanio como metal base; el metal pulido se ataca con hidróxido de sodio 5M, durante 24 horas a 60° C. A continuación, se secan las placas de titanio a 40° C durante 24 horas. El paso siguiente consiste en un tratamiento térmico a 600° C durante una hora y enfriamiento en el interior del horno. Finalmente se sumergen en un fluido corporal simulado a 37 °C. Después de tres días de inmersión, estos investigadores detectaron apatita en la superficie del metal.

Ohtsuki et.al. [40], describieron un método en el que el titanio como material base fue atacado con agua oxigenada al 30% conteniendo cloruro de estaño 5M, durante 24 horas y a 60 °C. A continuación, el metal es sumergido en un fluido corporal simulado. Se detectó apatita en la superficie después de tres días de inmersión.

Campbell et.al. [41], desarrollaron el método de mineralización inducida por monocapas moleculares, en este método se emplearon placas de Ti-6Al-4V preparadas con plasma de aire, KOH y HNO₃ en diferentes etapas. El método se basa en la adsorción, sobre la superficie metálica, de una capa de moléculas que induzca la nucleación del mineral, como puede ser -COOH, -PO₄H₂ ó -CH₃. El crecimiento de los fosfatos de calcio se realiza por medio de una solución supersaturada, preparada por adición lenta de fosfato de potasio dihidrogenado en una solución de cloruro cálcico. El método es fuertemente dependiente de la concentración de Ca²⁺ y de PO₄⁻.

Wen et.al.[42], desarrollaron el método de precalcificación, este método se aplico sobre placas de Ti-6Al-4V que se atacan químicamente con una mezcla 1:1 de HCl al 18% peso y H₂SO₄ al 48% peso, durante 30 minutos. Las placas se precalcifican por inmersión en Na₂HPO₄-0,5 N, seguida de una solución de Ca(OH)₂ saturado, durante 5 horas. La formación de los fosfatos de calcio se consigue por inmersión en solución de Hank a 37° C.

Los métodos presentados con antelación presentan una serie de inconvenientes, ya sea desde el punto de vista del recubrimiento obtenido y la necesidad de tratamientos posteriores, o desde el punto de vista de practicidad de la técnica, lo cual hace que algunas de ellas sean poco viables comercialmente hablando, por lo que en este trabajo se plantea una técnica de recubrimiento que no necesite de tratamientos posteriores, en el apartado siguiente se plantean los conceptos teóricos en los que se basa la técnica empleada.

2.3.3. PRECIPITACION EN SOLUCION ACUOSA.

La precipitación de un compuesto mineral a partir de una solución acuosa tiende a ocurrir cuando la solución acuosa está sobresaturada de este compuesto mineral.

Por el contrario, la disolución tiene lugar cuando la solución acuosa que lo rodea está infrasaturada de este compuesto mineral. Las fuerzas motrices que controlan las reacciones de disolución y precipitación se relacionan con los respectivos grados de sobresaturación e infrasaturación definidos respecto del producto termodinámico de solubilidad, que describe el estado de equilibrio entre un compuesto mineral y la fase acuosa. La reacción que gobierna este equilibrio para un compuesto simple AX se representa como:



Donde los símbolos **(s)** y **(ac)** hacen referencia a los estados sólido y acuoso respectivamente. El cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción mostrada en la Ec. (2.1.) viene dado por:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\mu_{A,ac}^{\circ} + \mu_{X,ac}^{\circ} - \mu_{AX,s}}{RT} + \ln I_p^{AX} \quad \text{Ec. (2.2.)}$$

Donde μ° representa la energía libre de Gibbs molar en condiciones estándar (también llamado potencial químico estándar) de las especies iónicas en solución y $\mu_{AX,s}$ la energía libre de Gibbs del compuesto sólido. **R** es la constante de los gases, **T** la temperatura absoluta y I_p^{AX} el producto de actividad iónico del compuesto AX. El producto de actividad iónico del compuesto AX en la solución se define como:

$$I_p^{AX} = (A^{n+}) \cdot (X^{n-}) \quad \text{Ec. (2.3.)}$$

Siendo (A^{n+}) y (X^{n-}) la actividad molar del catión y el anión respectivamente. En el equilibrio ($\Delta G=0$), la ecuación 2.2., se reduce a:

$$\frac{\mu_{A,ac}^0 + \mu_{X,ac}^0 - \mu_{AX,s}}{RT} = -\text{Ln } I_p^{AX} = -\text{Ln } K_{sp}^{AX} \quad \text{Ec. (2.4.)}$$

Debido a que $\mu_{AX,s}$ es constante para un sólido puro de composición fija y μ_i^0 son fijos por definición a una temperatura y presión determinada, la cantidad de la izquierda de la igualdad de la ecuación (2.4) es una constante. Por lo tanto, la ecuación (2.4) indica que el producto de actividad iónico para el compuesto AX en una solución acuosa saturada también debe ser constante. A este valor constante se le llama producto de solubilidad K_{sp}^{AX} del compuesto AX. Combinando las ecuaciones 2.2. y 2.4., se obtiene la siguiente expresión general para el grado de saturación:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \text{Ln } \frac{I_p^{AX}}{K_{sp}^{AX}} = \text{Ln } S \quad \text{Ec. (2.5.)}$$

Donde **S** se define como el grado de saturación termodinámica. Cuando **S = 1** la solución acuosa está saturada respecto al compuesto AX. Para **S < 1** la solución acuosa está infrasaturada y $\Delta G < 0$. Por tanto, la reacción de la ecuación (2.1.) tenderá a desplazarse hacia la derecha y el sólido se disolverá. Para **S > 1** la solución acuosa estará sobresaturada y $\Delta G > 0$. Por lo tanto, la reacción de la ecuación (2.1.) tenderá a desplazarse hacia la izquierda y habrá precipitación o crecimiento del compuesto AX.

Por otra parte, la solubilidad de un compuesto mineral de fórmula química AX en una solución acuosa del sistema **A(OH)_n-H_nX-H₂O** suele describirse adecuadamente en función de las concentraciones analíticas de los iones **Aⁿ⁺** y **Xⁿ⁻**, Sin embargo, cuando se trata de una base **A(OH)_n** y de un ácido **H_nX** débil es necesario utilizar el pH como una tercera variable para una descripción completa de la solubilidad y del comportamiento de solubilidad del compuesto AX. La

representación gráfica entre estas variables recibe el nombre de diagrama de solubilidad.

La isoterma de solubilidad de un de fosfato de calcio puede calcularse teniendo en cuenta la constante del producto de solubilidad, las constantes de disociación del ácido fosfórico (H_3PO_4) y del hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), las constantes de estabilidad de los diferentes complejos formados, y un modelo apropiado para calcular los coeficientes de actividad de las distintas especies químicas involucradas.

A continuación se presentan algunos diagramas de solubilidad calculados para el sistema ternario $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$, donde se muestran las posibles fases de fosfatos de calcio que pueden precipitarse a partir de una solución acuosa.

En la Tabla 2.3. Se presentan los valores del producto de solubilidad de los principales fosfatos de calcio a temperatura ambiente y corporal, 25 y 37 °C respectivamente. Los fosfatos de calcio están en orden creciente de la relación Ca/P. Este orden también coincide con el aumento de la basicidad de cada fosfato.

Tabla 2.3. Constantes del producto de solubilidad para diferentes fosfatos de calcio a 25 y 37 °C, [43].

Ca/P	Compuesto	Formula	$-\log (K_{sp})$ a 25 °C	$-\log (K_{sp})$ a 37 °C
0.5	Fosfato Monocálcico Monohidratado (MCPM)	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Muy soluble	-
0.5	Fosfato Monocálcico Anhidro (MCPA)	$Ca(H_2PO_4)_2$	Muy soluble	-
1	Fosfato Dicálcico Dihidratado (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	6.59	6.63
1	Fosfato Dicálcico (DCP)	$CaHPO_4$	6.90	7.02
1.33	Fosfato Octacálcico (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	96.6	95.9
1.5	Fosfato tricálcico alfa (α -TCP)	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	25.5	25.5
1.5	Fosfato tricálcico beta (β -TCP)	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	28.9	29.5
1.67	Hidroxiapatita (HA)	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	58.4	58.6
2.0	Fosfato Tetracálcico (TTCP)	$Ca_4(PO_4)_2O$	38-44	42.4

En las Figuras 2.4. y 2.5. Se presentan los diagramas de solubilidad para el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C , en función de la concentración de calcio y fósforo, y el pH de la solución.

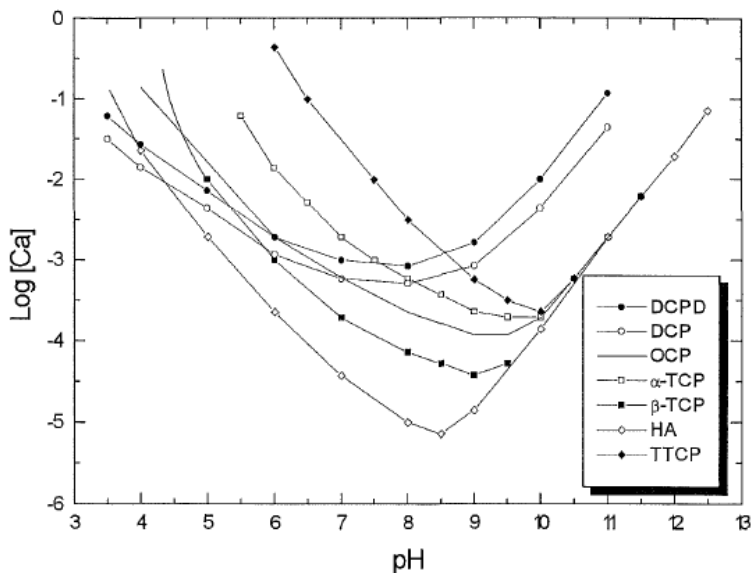


Figura 2.4. Isotermas de solubilidad de distintos fosfatos de calcio en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C en una representación del $\log [\text{Ca}]$ frente al pH, tomado de [43].

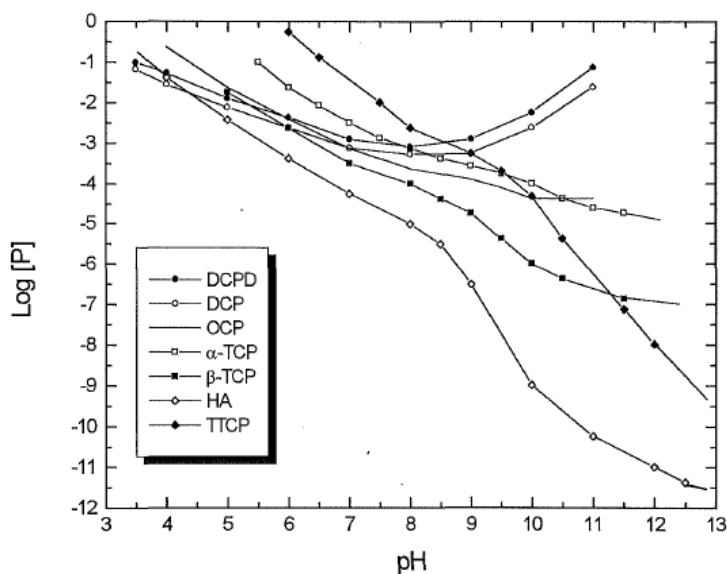


Figura 2.5. Isotermas de solubilidad de distintos fosfatos de calcio en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C en una representación del $\log [P]$ frente al pH, tomado de [43].

Una característica común de las isotermas de las figuras anteriores es que tienen pendientes negativas en las regiones neutras y ácidas ($\text{pH} \leq 7$). Esto quiere decir que estos compuestos son más solubles a medida que el pH decrece. El valor de la pendiente de la isoterma nos da una idea del aumento de la solubilidad del compuesto a medida que el pH decrece.

A partir del diagrama de solubilidad de la Figura 2.4., puede verse que a 37°C la HA es el fosfato menos soluble de todos hasta que el pH cae por debajo de 4.2 ($\text{pH} \leq 4.2$) donde entonces el menos soluble es el DCP. De forma similar se puede observar que para pH menores de 8.5 ($\text{pH} < 8.5$) el fosfato más soluble es el TTCP, mientras que para pH mayores de 8.5 ($\text{pH} > 8.5$) el más soluble es el DCPD. Según la termodinámica de estos sistemas se piensa que las estabilidades relativas entre los distintos fosfatos serán la fuerza motriz de las posibles reacciones fisicoquímicas que ocurran durante la precipitación de fosfatos de calcio, a partir de una solución acuosa.

Factores tales como la relación entre las concentraciones de calcio a fósforo ($[\text{Ca}]/[\text{P}]$) y la temperatura (T), tienen efectos sobre los diagramas de solubilidad, y por lo tanto sobre la estabilidad relativa de los distintos fosfatos de calcio y su reactividad que pueden ser de interés a la hora de obtener conclusiones acerca del comportamiento durante la precipitación de fosfatos de calcio.

Para analizar cómo influye la relación $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ de la solución sobre las isotermas de solubilidad hay que analizar el comportamiento de las isotermas en sistemas más complejos que el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MX-H}_2\text{O}$, donde MX es un electrolito que se añade al sistema para hacerlo electroneutro y cuyos iones M^+ y X^- no afectan a la fase sólida. Asimismo, es conveniente que los iones M^+ y X^- no formen complejos con las diferentes especies de iones calcio y fosfato. La Figura 2.6., muestra el efecto de la relación

[Ca]/[P] de la solución, en una representación del Log[Ca] vs. pH, sobre las isotermas de solubilidad de la HA y del DCP en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C.

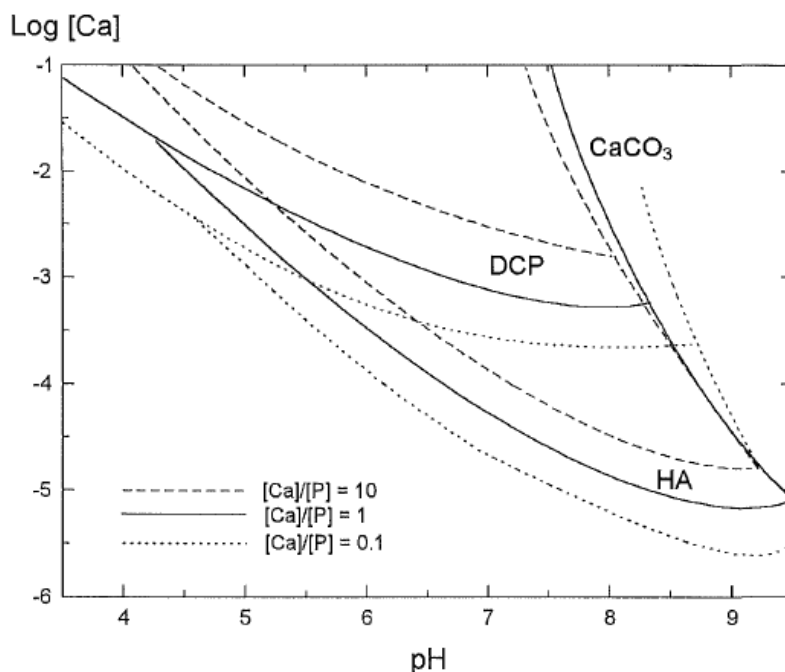


Figura 2.6. Isotermas de solubilidad de la HA y el DCP ($p(\text{CO}_2)=10^{-3.0}$ atm) y el CaCO_3 ($p(\text{CO}_2)=10^{-3.52}$ atm) a diferentes relaciones [Ca]/[P], en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($T=25$ °C), tomado de [43].

A partir de esta gráfica se puede observar que al aumentar la relación [Ca]/[P] de la solución aumenta la concentración de iones calcio [Ca] en solución de los distintos fosfatos de calcio a un valor de pH constante. El efecto inverso sobre la concentración de fósforo [P] también se presenta, [43].

El aumento en la concentración de calcio [Ca] está relacionado con un mecanismo de balance de las cargas negativas aportadas por los iones NO_3^- para satisfacer la electroneutralidad de la solución. Por lo tanto, un incremento en la concentración de calcio [Ca] está relacionado con una disminución de la concentración de fósforo [P] en la solución, necesaria para satisfacer la constante del producto de

solubilidad K_{sp} del fosfato de calcio considerado. Análogamente un incremento en la solución de la concentración de fósforo [P] está relacionado con un mecanismo de balance de cargas entre los iones $H_2PO_4^-$ y H^+ .

Los razonamientos anteriores indican en un diagrama de solubilidad $\text{Log}[\text{Ca}]-\text{pH}$ que la cantidad necesaria para saturar la unidad de volumen de una solución con un determinado fosfato de calcio es tanto más pequeña cuanto menor es la diferencia entre la relación $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ de la solución y la relación atómica Ca/P del fosfato utilizado.

La Figura 2.7., muestra el efecto que tiene un aumento en la temperatura sobre las isoterms de solubilidad de la HA, el DCP y el CaCO_3 en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ para una relación $[\text{Ca}]/[\text{P}] = 1$.

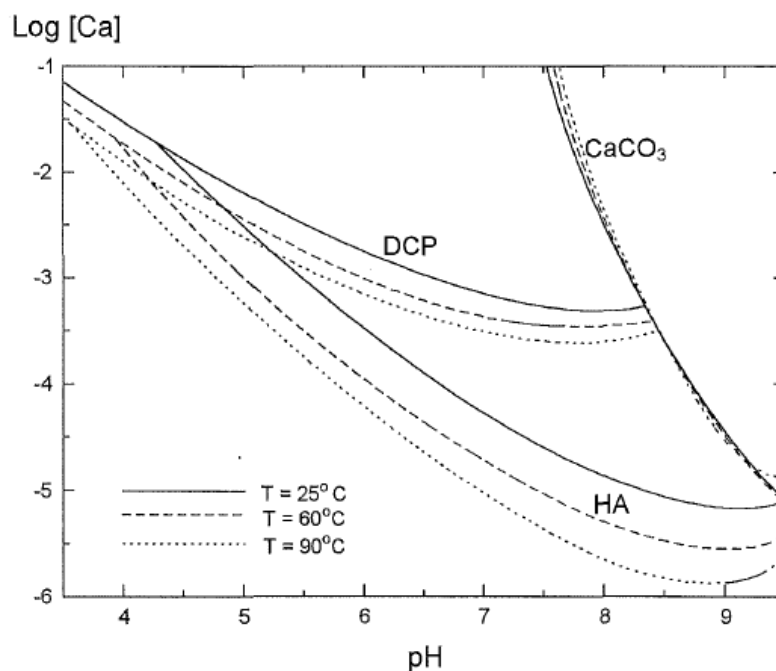


Figura 2.7. Influencia de la temperatura sobre las isoterms de solubilidad de la HA y el DCP y el CaCO_3 en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($[\text{Ca}]/[\text{P}] = 1$), tomado de [43].

Las variaciones de temperatura afectan marcadamente a las solubilidades del DCP y de la HA pero prácticamente su influencia es nula para la solubilidad del CaCO_3 . La solubilidad de la HA decrece, a un valor de $\text{pH} = 7$, en un factor de 2.6 para un incremento de temperatura desde 25 a 60 °C o en un factor de 5.9 para un incremento desde 25 a 90 °C, mientras que la solubilidad del DCP disminuye en un factor de 1.7 o de 2.5 respectivamente en las mismas condiciones. El efecto es mucho más importante a valores de pH bajos.

De esta forma se aprovechara la modificación de la solubilidad de los diferentes fosfatos, para poder tener soluciones sin reaccionar a bajas temperaturas, y una vez alcanzada la temperatura requerida, por el efecto de disminución de la solubilidad de los fosfatos, tener una solución supersaturada respecto al fosfato de interés y por tanto inducir su precipitación.

En la Tabla 2.4., son presentados Los fosfatos de calcio que pueden obtenerse por procesos de precipitación, con el rango de pH en el que son estables.

Tabla 2.4. Fosfatos de calcio que pueden obtenerse por procesos de precipitación.

Ca/P	FOSFATO DE CALCIO	FÓRMULA	PH
1.35	Fosfato de calcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4 – 9
0.5	Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0 – 2
1.0	Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 – 6
1.0	Fosfato Dicalcico (DCP)	CaHPO_4	3 – 11
1.33	Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.5 – 7
1.5	Hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA)	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$	6.5 - 9.5
1.67	Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.5 - 12

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. MATERIAL BASE.

Como material base se emplearon sustratos de la aleación Ti-6Al-4V. El análisis químico elemental de la aleación, según el fabricante y las especificaciones de las normas ASTM F136 e ISO 5832-3 se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición del Ti6Al4V según la casa fabricante, y las normas ASTM F136 e ISO 5832-3

Elemento	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
Sustrato empleado	6,020	4,070	0,109	0,014	0,115	0,005	0,003	Balance
ASTM F136	5,50 - 6,50	3,50- 4,50	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	Balance
ISO 5832-3	5,50- 6,75	3,50- 4,50	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	Balance

3.2. PREPARACION SUPERFICIAL.

Como sustratos se mecanizaron probetas de 12 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor. Los sustratos fueron preparados superficialmente por pulido mecánico, hasta papel abrasivo #600, para el estudio de las variables, pH y temperatura, en la obtención del recubrimiento.

Posteriormente se prepararon sustratos con las características y nomenclatura definidas en la Tabla 3.2., con el fin de estudiar el efecto de la preparación superficial, en la adherencia del recubrimiento. Los sustratos se recubrieron

utilizando los valores de pH y temperatura, que generaron las mejores condiciones de composición química y cristalinidad en los recubrimientos.

Tabla 3.2. Numero de sustratos preparados, según cada característica superficial.

Pulido Mecánico	Sin tratamiento	Anodizadas	Fosfatadas
Hasta #600	3 – S1	3 – A1	3 – F1
Hasta #240	3 – S2	3 – A2	3 – F2
Hasta #120	3 – S3	3 – A3	3 – F3

Los sustratos anodizados se prepararon mediante el siguiente protocolo, [44]:

- a) Limpieza ultrasónica en trifosfato de sodio, por 90 segundos.
- b) Decapado en una solución de HF y HNO₃, por 2 minutos.
- c) Limpieza ultrasónica en agua desionizada, por 90 segundos.
- d) Anodizado en una solución de ácido sulfúrico y ácido oxálico, empleando un potencial de 25 V, por tres minutos.
- e) Sellado en agua deionizada a 80 °C, durante 30 segundos.
- f) Secado en aire frío.

Para los sustratos fosfatados el procedimiento fue el siguiente:

- a) Inmersión en una solución de ácido ortofosfórico a 80 °C, durante 3 horas.
- b) Adición de H₂O₂, manteniendo la temperatura a 80 °C, durante una hora más.

El anodizado fue empleado como tratamiento superficial, puesto que es el tratamiento que se utiliza comercialmente, para las aleaciones de titanio empleadas como implantes, con el fin de aumentar su resistencia a la corrosión y disminuir la liberación de iones desde el material base.

El uso del fosfatado, se debe a que si se dispone en la superficie de una composición química similar a los fosfatos de calcio que se van a depositar

durante el proceso de recubrimiento, los fosfatos se pueden unir con mayor facilidad, mediante una reacción química con la superficie.

3.3 PROCESO DE RECUBRIMIENTO CON HA.

El proceso de recubrimiento propuesto está basado en la estabilidad relativa de la HA frente a otros fosfatos de calcio a temperaturas mayores a 60 °C, además de los rangos de solubilidad de las diferentes fases que podrían precipitar.

Para realizar el recubrimiento, se diseñó un dispositivo basado en el control de las variables del proceso, la temperatura del sustrato y la necesidad de hacer fluir la solución precursora sobre el sustrato, una vez alcanzada la temperatura deseada en su superficie.

El diseño implementado se esquematiza en la Figura 3.1, en la cual se puede observar el sistema de calentamiento, mediante una resistencia en acero inoxidable (1), ubicada en la parte inferior del dispositivo. El control de la temperatura se realizó con una termocupla tipo K (Cromel-Alumel) (2), ubicada en contacto con el sustrato a recubrir (3) y conectada a un regulador controlador de temperatura Autonics® (4), con una resolución en el control de 0,1 °C. El sistema fue calibrado utilizando un termómetro digital Fluke® modelo 51 II, con una termocupla tipo K, calibrado y certificado como patrón de referencia.

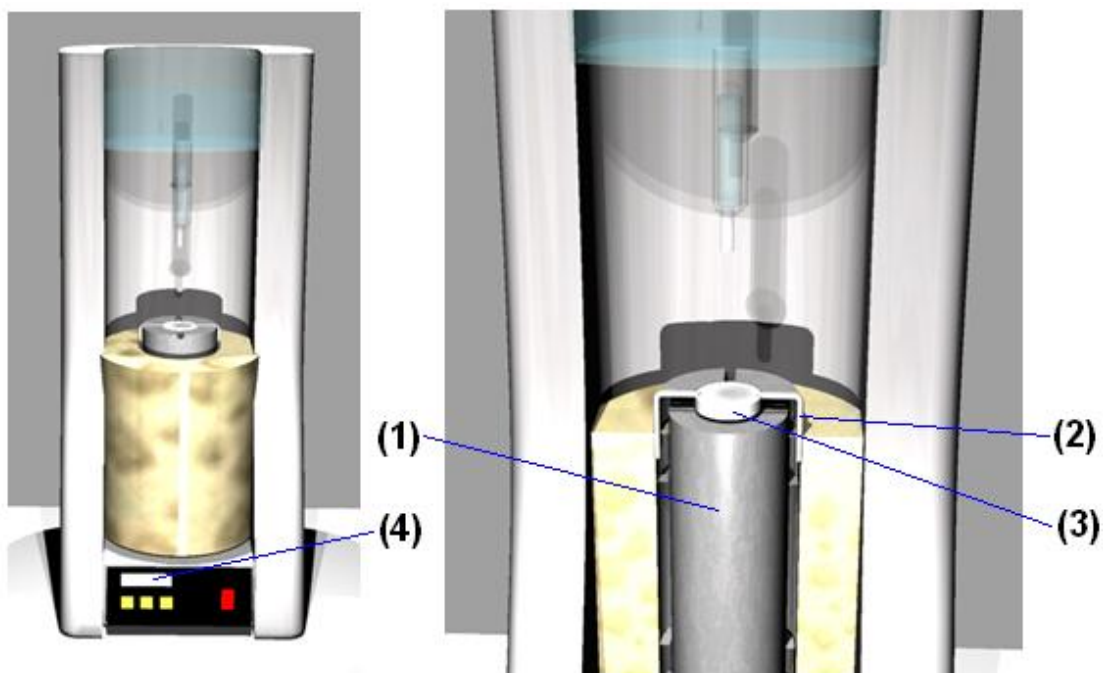


Figura 3.1. Equipo empleado en el depósito de los recubrimientos.

Como reactivos precursores se pueden emplear, como fuente de calcio, soluciones acuosas de CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 o $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, o a partir de CaCO_3 o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólidos. Como fuentes de fosfato pueden emplearse soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 o NaH_2PO_4 .

En este trabajo se emplearon Dihidrogenofosfato de Potasio (KH_2PO_4) y Cloruro de Calcio Dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ambos reactivos son no tóxicos, se emplean en la industria farmacéutica y de alimentos. Además que permiten obtener soluciones de iones calcio y fosfato, a bajas temperaturas, sin causar la formación espontánea de fosfatos de calcio.

Los reactivos se emplearon en concentraciones de 3×10^{-4} M para el KH_2PO_4 y 5×10^{-4} M para el $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lo que nos asegura que la solución precursora se encuentra en la zona de sobresaturación, respecto de la HA, además nos proporciona una relación Ca/P de 1,67.

Inicialmente se efectuaron dos grupos de recubrimientos a 100 °C (R1 y R4), para el primer grupo se utilizó el pH original de la solución precursora (pH 4-5) y para el segundo grupo se trabajó el pH en el rango de 10 -11, utilizando una solución buffer de Hidróxido de Amonio y Cloruro de Amonio. Para establecer la influencia del pH, en la obtención de la HA.

Posteriormente se efectuaron cinco grupos de recubrimientos a diferentes condiciones de temperatura y manteniendo el pH en el rango de 10-11, puesto que la HA es más estable a pH básicos. La variación de la temperatura permitió establecer su influencia en la formación de la HA y otros fosfatos de calcio en los recubrimientos obtenidos.

La distribución de los grupos de ensayo efectuados se presenta en la Tabla 3.3. Para cada uno de los grupos se efectuaron tres recubrimientos, para establecer la repetitividad de los resultados.

Tabla 3.3. Condiciones de los grupos de ensayo efectuados

GRUPO	TEMPERATURA (°C)	pH
R1	100	4 – 5
R2	60	10 – 11
R3	80	10 – 11
R4	100	10 – 11
R5	120	10 – 11
R6	140	10 – 11

El procedimiento general que se utilizó para la realización de los recubrimientos se esquematiza en el diagrama de bloques de la Figura 3.2.

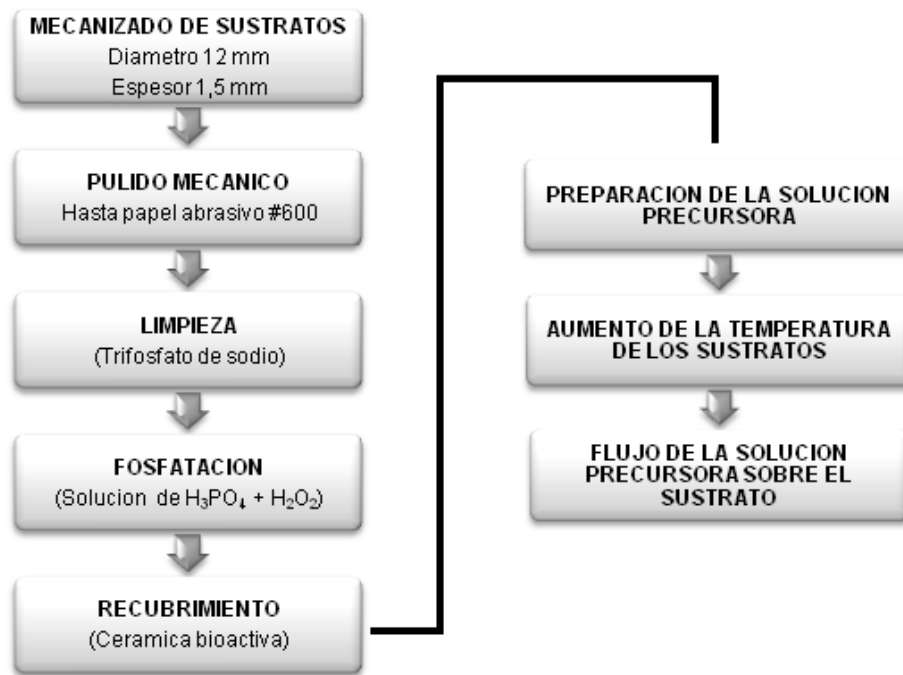


Figura 3.2. Diagrama de bloques proceso general de recubrimiento

3.4. CARACTERIZACION SUPERFICIAL.

Para la caracterización superficial de los sustratos con o sin recubrimiento se empleó microscopía óptica cofocal 3D. Con el fin de determinar la morfología superficial (presencia de sitios sin recubrir, porosidades o macroporosidades) en los recubrimientos obtenidos, se realizaron reconstrucciones 3D de las superficies recubiertas, a 700 aumentos, además de imágenes a diferentes aumentos.

El software Eye dynamic Plus 3D, del video microscopio digital 3D Hirox modelo KH-7700, permite realizar reconstrucciones 3D de las superficies, por medio de toma de fotografías secuenciales desde el punto más bajo de la imagen hasta el más alto, y la posterior reconstrucción por superposición de puntos focalizados en cada imagen. En total se tomaron 50 imágenes para realizar cada reconstrucción.

En la Figura 3.3. Se esquematiza el proceso de toma de imágenes, el cual se realiza gracias a un motor paso a paso, que desplaza el lente respecto a la superficie a reconstruir, en el paso uno se observa la imagen desenfocada, debido a la diferencia de alturas focales, en el paso dos se seleccionan el punto focal más alto y el punto focal más bajo de la superficie observada, en el paso tres se toman las 50 imágenes, en el paso cuatro y cinco se realiza el proceso de multienfoque automático, obteniéndose la imagen del paso seis y la reconstrucción 3D del paso siete.

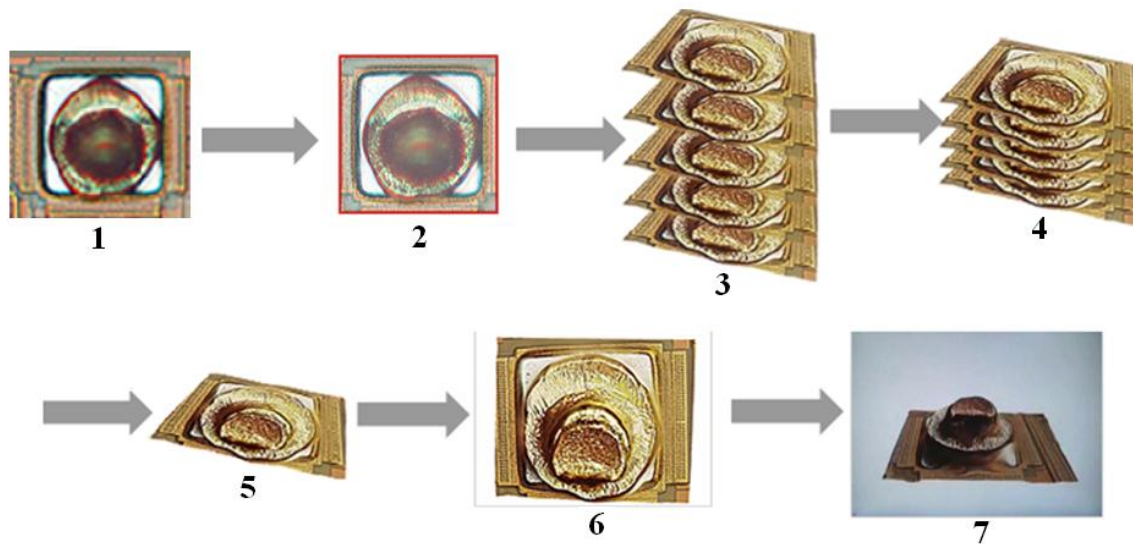
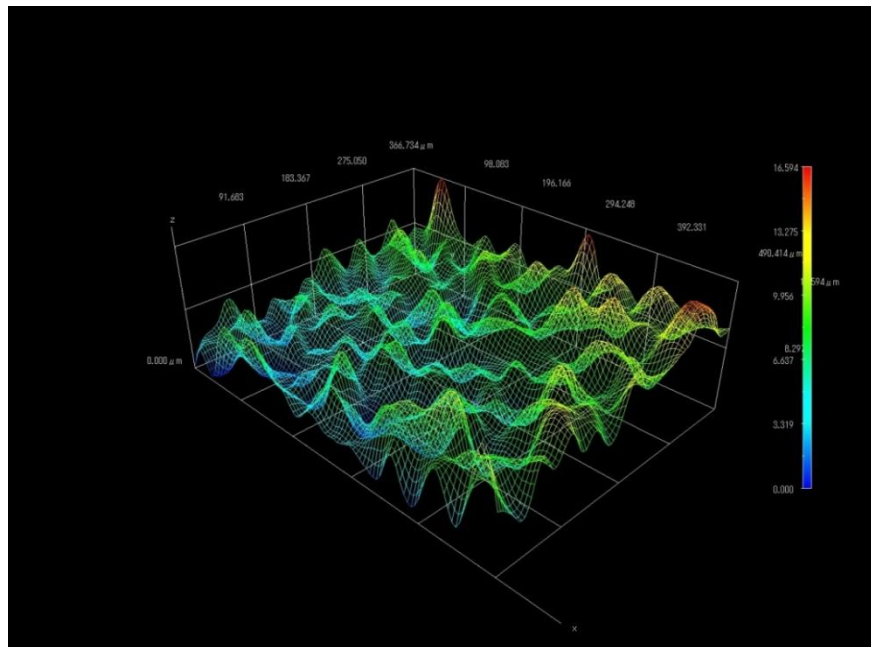
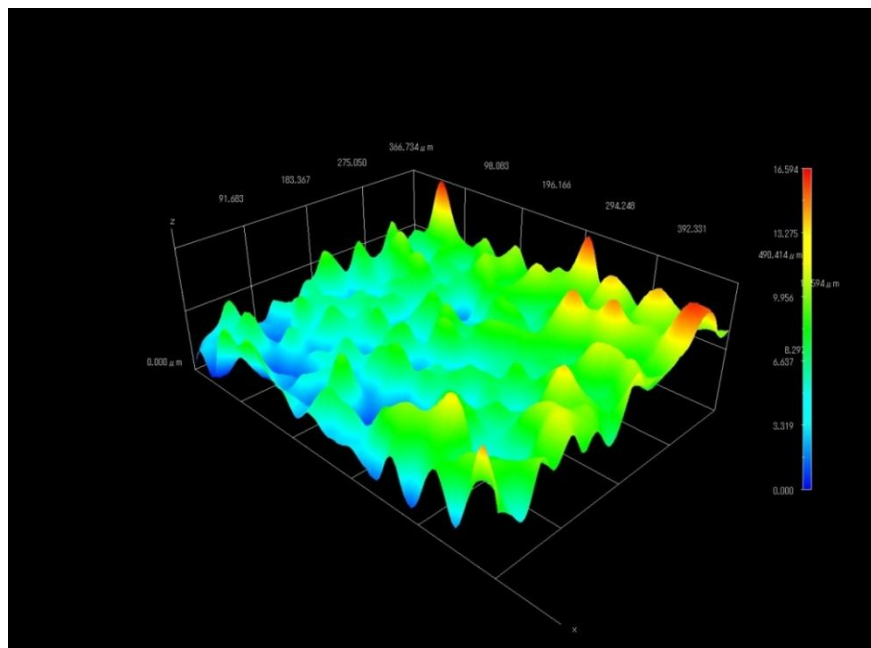


Figura 3.3. Proceso realizado para obtener las reconstrucciones en 3D, software eye dynamic Plus 3D (HIROX).

Las reconstrucciones 3D obtenidas se pueden observar en forma de mallas Figura 3.4 (A) o mapas de colores Figura 3.4. (B).



(A)



(B)

Figura 3.4. Visualización de las reconstrucciones 3D obtenidas con el software Eye Dynamic Plus 3D, en forma de malla (A) o en mapas de colores (B), aumentos 700x.

En la Figura 3.4. Se aprecia una escala de colores, que indica la altura de cada punto en la reconstrucción, los colores cálidos representan los puntos más altos y los colores fríos los puntos más bajos.

La resolución de la reconstrucción en 3D obtenida depende del aumento al cual se esté observando, aumentos por debajo de 140x, tomaran mayor área superficial de la muestra y la resolución será menor, debido a esto se emplearon reconstrucciones a 700x.

En las reconstrucciones en 3D se pueden generar planos que corten la malla, obteniéndose la perfilometría de la superficie, esta herramienta se utiliza para visualizar las medidas de rugosidad (Ra promedio) de los sustratos sin recubrir y recubiertos.

La rugosidad se determino tomando 10 perfilometrias en cada punto y 5 puntos por sustrato para un total de 50 medidas en cada uno (el valor reportado es el promedio de los 50 valores medidos), el valor se reporta con la desviación estándar.

En la Figura 3.5., se puede apreciar el corte que se genera en azul y la perfilometría en el recuadro superior.

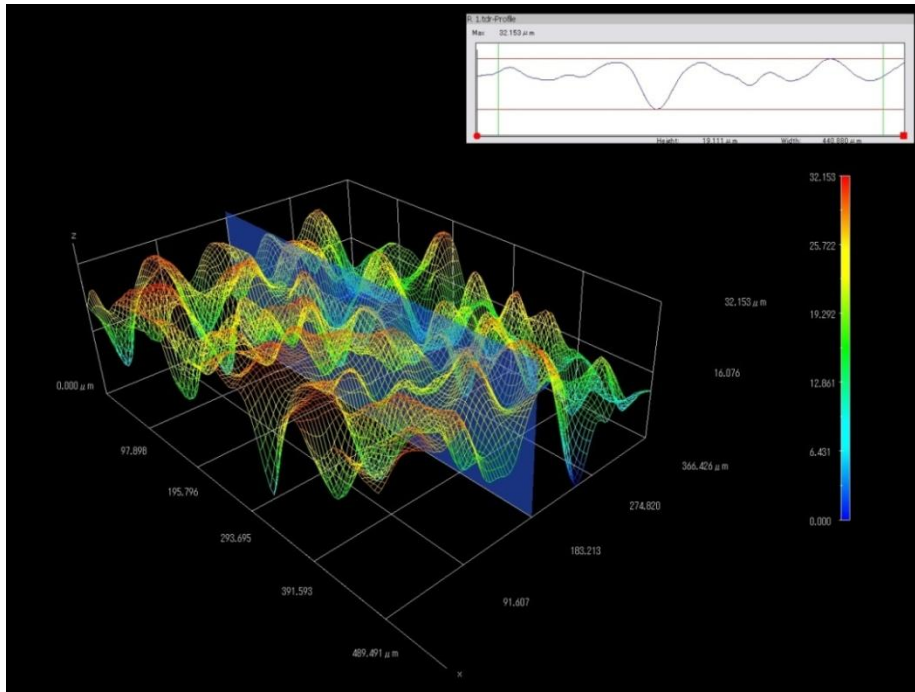


Figura 3.0.5. Corte de la malla 3D, para observar la perfilometría superficial, aumentos 700x.

En la Figura 3.6., se puede observar el recuadro de la perfilometría ampliado, en el cual se resalta en un recuadro azul la medida de Ra (diferencia entre el punto más alto y el punto más bajo en el perfil) en micras, que se toma en cada uno de los 50 puntos analizados por superficie.

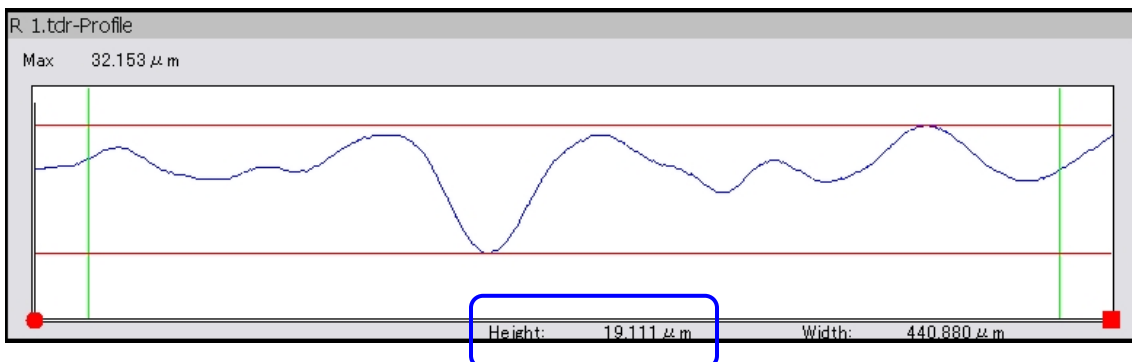


Figura 3.6. Perfilometría ampliada en la que se puede apreciar el valor tomado de Ra en micras.

3.5. CARACTERIZACION QUIMICA POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Una vez obtenidos los recubrimientos estos fueron separados de los sustratos y pulverizados en un mortero de ágata, a un tamaño de 34 μm (400 mesh), la muestra pulverizada fue montada en un portamuestra de aluminio.

El análisis cualitativo de las fases presentes en los recubrimientos fue realizado por difracción de rayos X de muestras policristalinas en un difractómetro de rayos X marca Rigaku, Modelo D/MAXIIB, por comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos PDF – 2 del *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

La cristalinidad de los recubrimientos se calculó empleando la expresión matemática de la ecuación 3.1. [35,36].

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100 \quad \text{Ec. (3.1.)}$$

Donde $\sum A_c$ hace referencia al área bajo los picos cristalinos de la fase de interés y $\sum A_c + \sum A_a$, es el área total bajo el difractograma analizado, es decir la suma de las áreas bajo los picos cristalinos y las áreas bajo los picos amorfos.

El software *Powder x* fue utilizado, para determinar las áreas de los picos tanto cristalinos como amorfos. En la Figura 3.7. Se observa la interfaz del software, en la cual por comparación con los patrones de difracción de las muestras puras, se seleccionan los picos cristalinos y amorfos respectivamente.

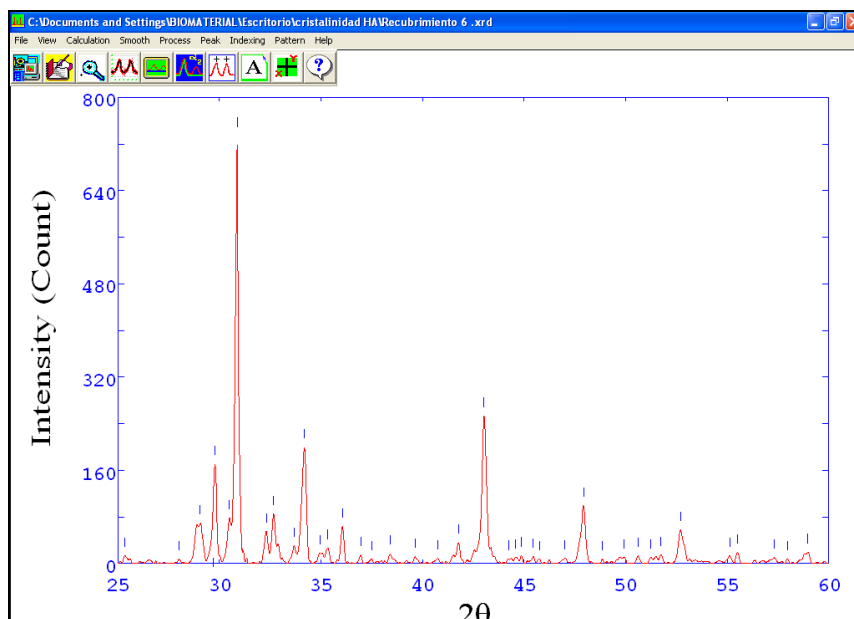


Figura 3.0.7. Interfaz del software Powder X, empleado en la determinación de las áreas de picos cristalinos y amorfos.

3.6. DETERMINACION DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La adherencia se determinó empleando un medidor de adherencia hidráulico HATE®, se emplearon pines (*dolly*), del mismo diámetro de las probetas de tal forma que se asegurara la determinación de la adherencia del recubrimiento.

Se empleó una resina epoxi de alta resistencia para unir el sustrato recubierto al pin de ensayo, ver Figura 3.8., este ensayo es de tipo III según la norma ASTM D 4541, y requiere de un área mínima de contacto de un centímetro cuadrado, esta área se aseguró con la medida del diámetro de los sustratos, menos el diámetro de la cabeza del pistón del equipo.

El análisis de las superficies ensayadas permite establecer si la ruptura fue *adhesiva* es decir a través de la interfaz sustrato-recubrimiento, ó *cohesiva* si la ruptura fue en medio del recubrimiento o si la ruptura fue por la resina de unión, lo

cual indicaría que la adherencia recubrimiento-sustrato es muy alta, mayor a 90 MPa.



Figura 3.8. Sustrato recubierto adherido al pin de ensayo.

Una ruptura adhesiva indicara una correcta aplicación de la técnica de medición, puesto que el valor medido corresponde a la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

La caracterización superficial de los sustratos con y sin recubrimiento, se llevo a cabo mediante microscopia óptica cofocal 3D, a diferentes aumentos (20x, 140x y 700x). Para evaluar la morfología y rugosidad de los sustratos y los recubrimientos, se realizaron reconstrucciones 3D del perfil de las superficies, los cuales se presentan a continuación.

4.1.1 SUSTRATO SIN RECUBRIMIENTO.

En las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, se pueden observar los cambios topográficos inducidos por el pulido mecánico realizado en el sustrato al pulir la superficie con papel abrasivo #600.

En la Figura 4.4., se observa la reconstrucción 3D, realizada para establecer la rugosidad promedio del sustrato pulido. La rugosidad promedio obtenida fue de 11 μm , con un máximo de 12,067 μm y un mínimo de 8,807 μm . La desviación estándar (DE) fue de 0,5525 μm .

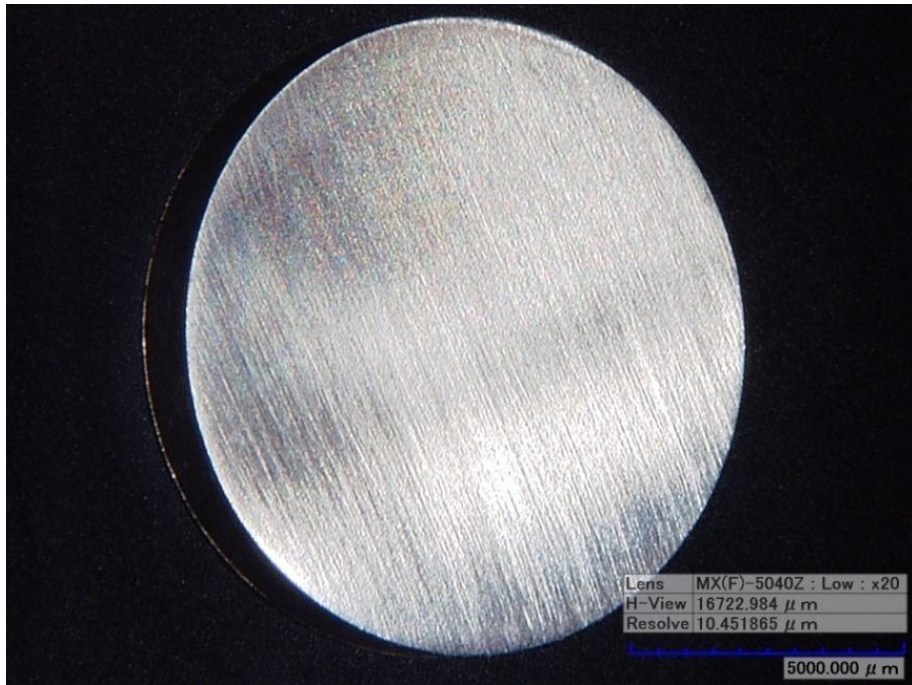


Figura 4.1. Sustrato pulido mecánicamente hasta papel abrasivo #600, aumentos 20x.



Figura 4.2. Sustrato pulido mecánicamente hasta papel abrasivo #600, aumentos 140x.

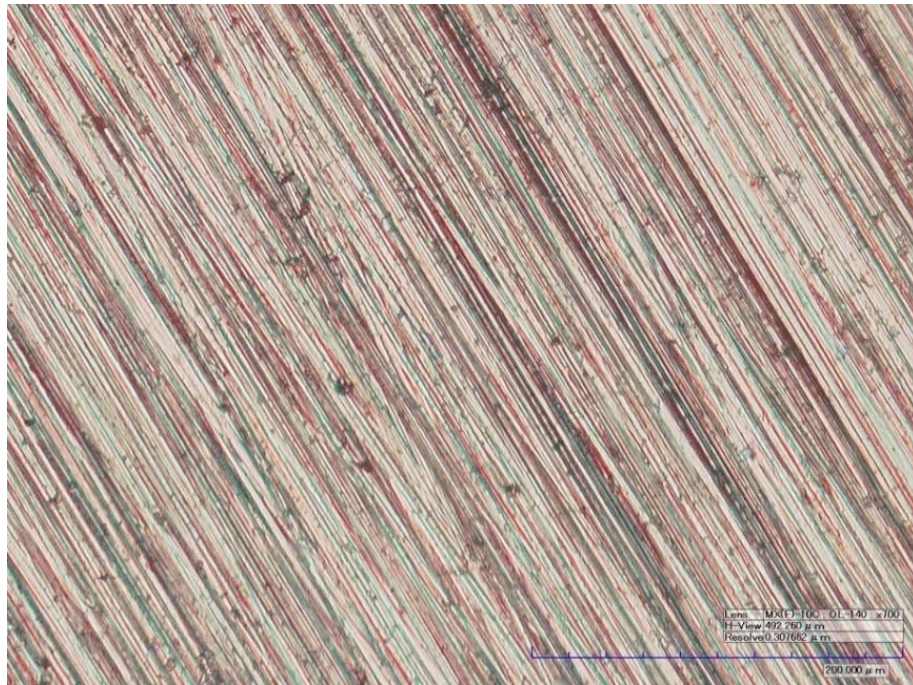


Figura 4.3. Sustrato pulido mecánicamente hasta papel abrasivo #600, aumentos 700x.

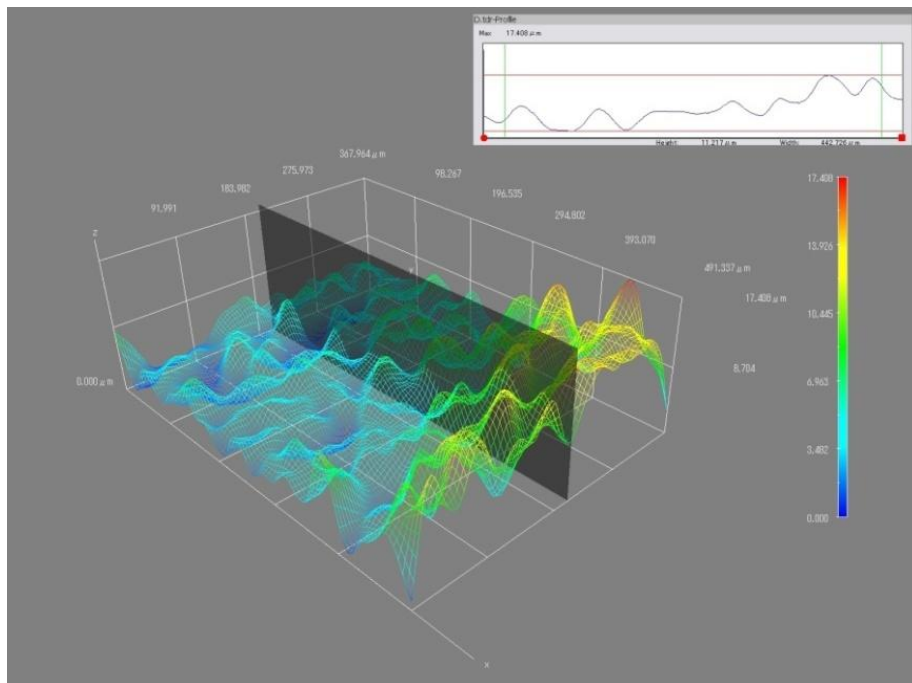


Figura 4.4. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del sustrato sin recubrir, valor máximo de la escala 17,426 μm , valor de Ra en la perfilometría 11,217 μm .

4.1.2 RECUBRIMIENTO R1.

El recubrimiento R1, obtenido a 100 °C y a un pH en el rango de 4-5. Presenta una superficie heterogénea, con zonas de mayor altura entre 23,42 μm y 20,13 μm , producto de la acumulación del recubrimiento, que se presenta en la zona central y periférica del sustrato.

En la zona intermedia se presentan alturas menores con rugosidades de 12,253 μm . Tal como puede ser observado en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7.

En la figura 4.6, se marca con un círculo azul una zona que presenta mayor altura que el resto de la superficie recubierta.



Figura 4.5. Recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 20x.



Figura 4.6. Recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 140x, zona de acumulación de recubrimiento resaltada en azul.

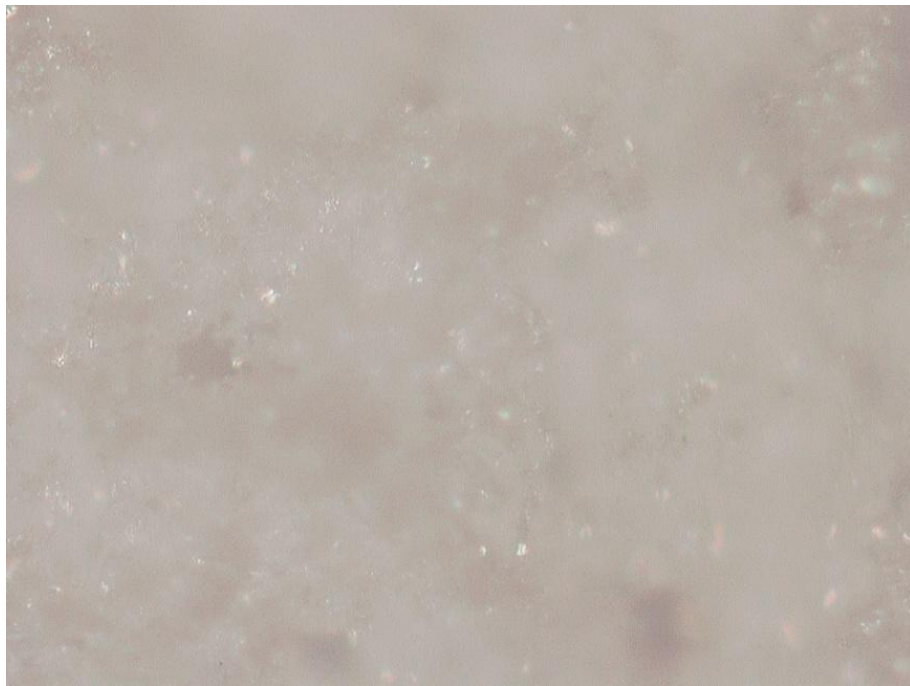


Figura 4.7. Recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 700x

En la Figura 4.8, se puede observar la vista superior, de la reconstrucción 3D para el recubrimiento R1, en esta se evidencia la diferencia de alturas entre la zona A y la zona B, con una diferencia entre ellas de 18,432 μm , lo que genera una superficie heterogénea.

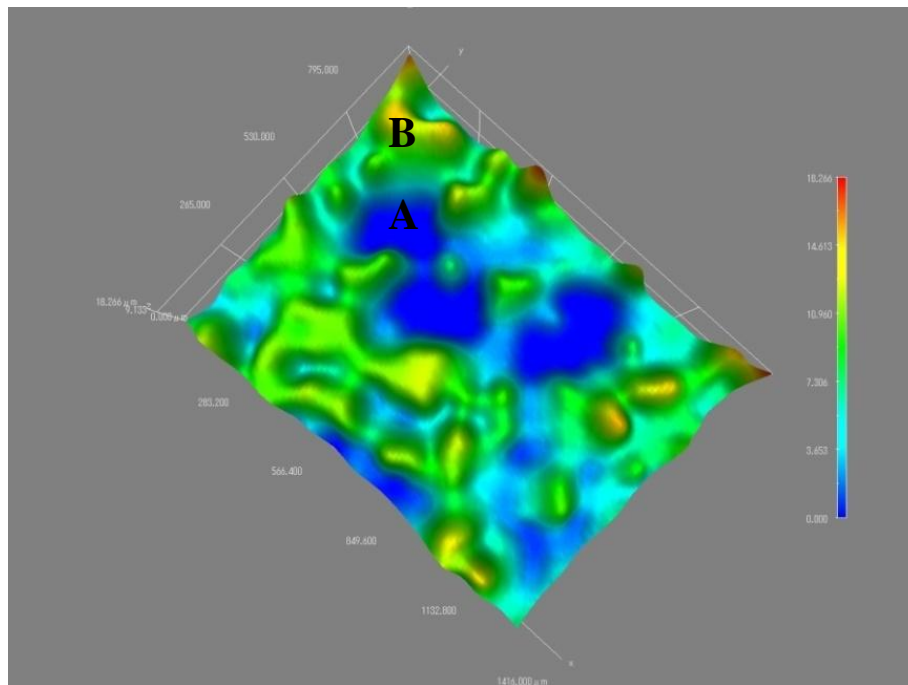


Figura 4.8. Reconstrucción 3D, recubrimiento R1 (100 °C y pH 4-5), aumentos 700x, máximo valor de la escala 18,704 μm , ubicación de zonas A y B.

Para la visualización de la perfilometría se emplearon reconstrucciones como la presentada en la Figura 4.9. La rugosidad promedio para este recubrimiento fue de 15,17 μm , con un máximo de 23,42 μm y un mínimo de 12,253 μm . La DE, fue de 0,9032 μm .

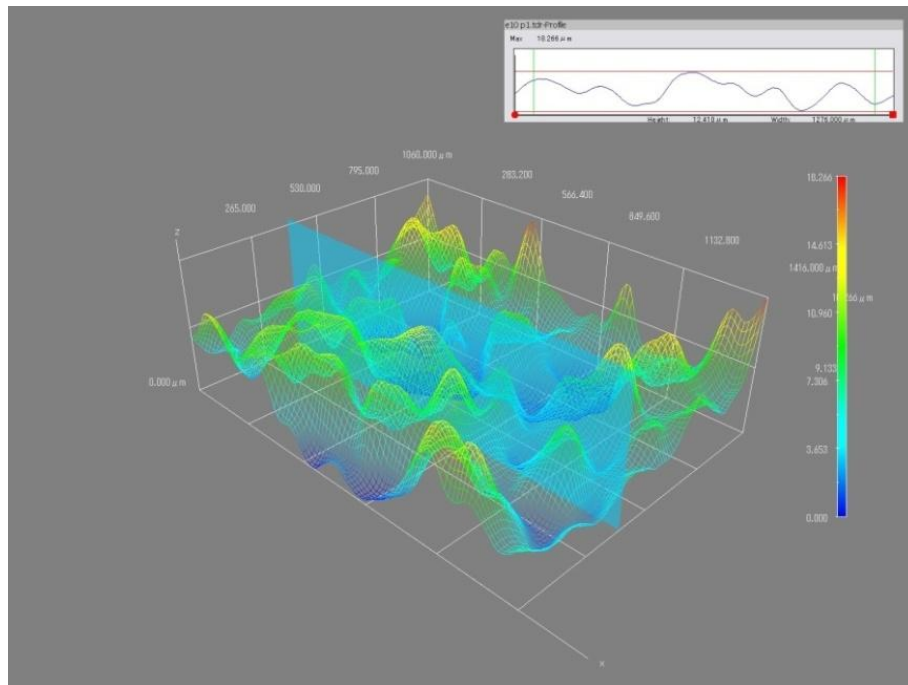


Figura 4.9. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R1, aumentos 700x, valor máximo de la escala 16,766 μm , valor de Ra en la perfilometría 12,470 μm .

4.1.3 RECUBRIMIENTO R2.

El recubrimiento R2, obtenido a 60 °C y pH en el rango de 10 – 11, presenta formación parcial del recubrimiento dejando zonas del sustrato sin recubrir, esto se puede observar en la Figuras 4.10, 4.11 y 4.12.

La reconstrucción 3D para el recubrimiento R2 se presenta en la Figura 4.13, en esta se puede observar los sitios del sustrato sin recubrir, generando diferencias del orden de 16,313 μm entre las zona A y la zona B, obteniéndose una superficie heterogénea, que puede afectar negativamente el proceso de oseointegración.



Figura 4.10. Recubrimiento R2 (60°C y pH 10-11), aumentos 20x.

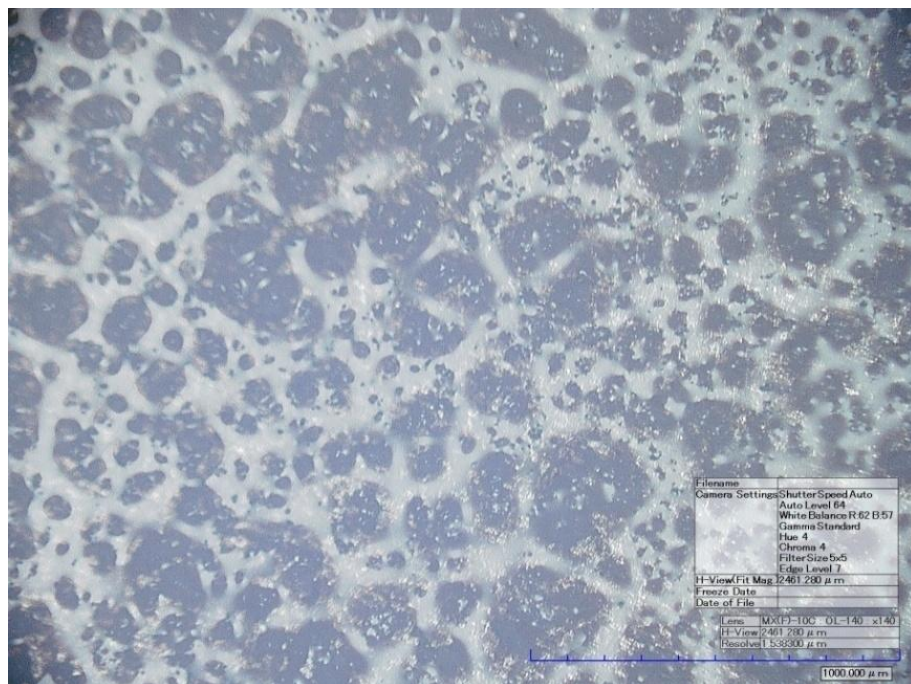


Figura 4.11. Recubrimiento R2 (60 °C y pH 10-11), aumentos 140 x.

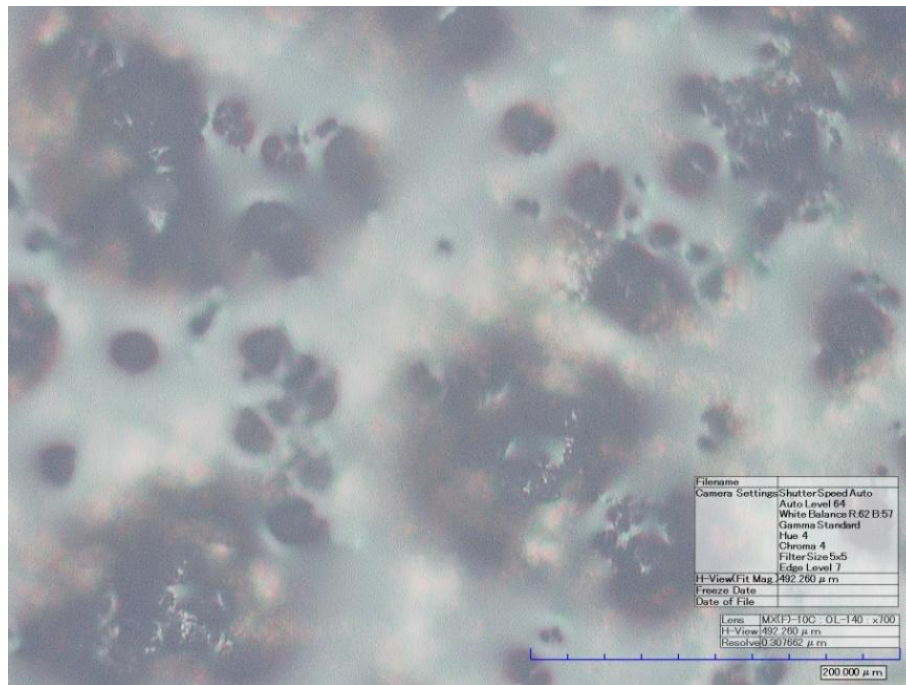


Figura 4.12. Recubrimiento R2 (60 °C y pH 10-11), aumentos 700 x.

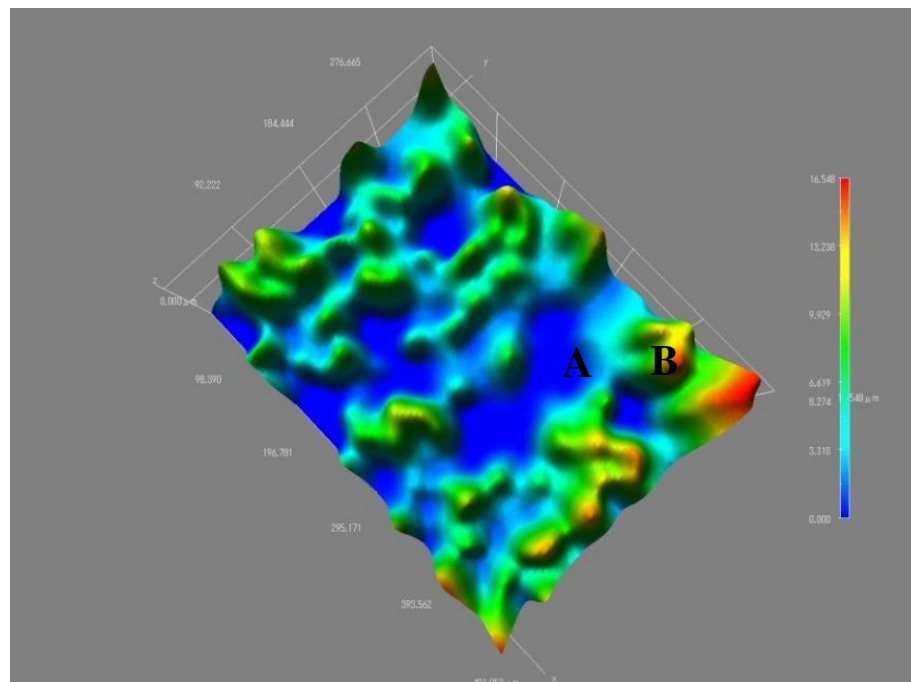


Figura 4.13. Reconstrucción 3D, recubrimiento R2 (60 °C y pH 10-11), aumentos 700x, valor máximo de la escala 16,543 μm, ubicación de zonas A y B.

En la Figura 4,14 se observa la visualización de la perfilometría para el recubrimiento R2, la rugosidad promedio obtenida fue de 10,46 μm , con un valor mínimo de 8,315 μm y un valor máximo de 11,789 μm . La DE fue de 0,2612 μm , para este recubrimiento.

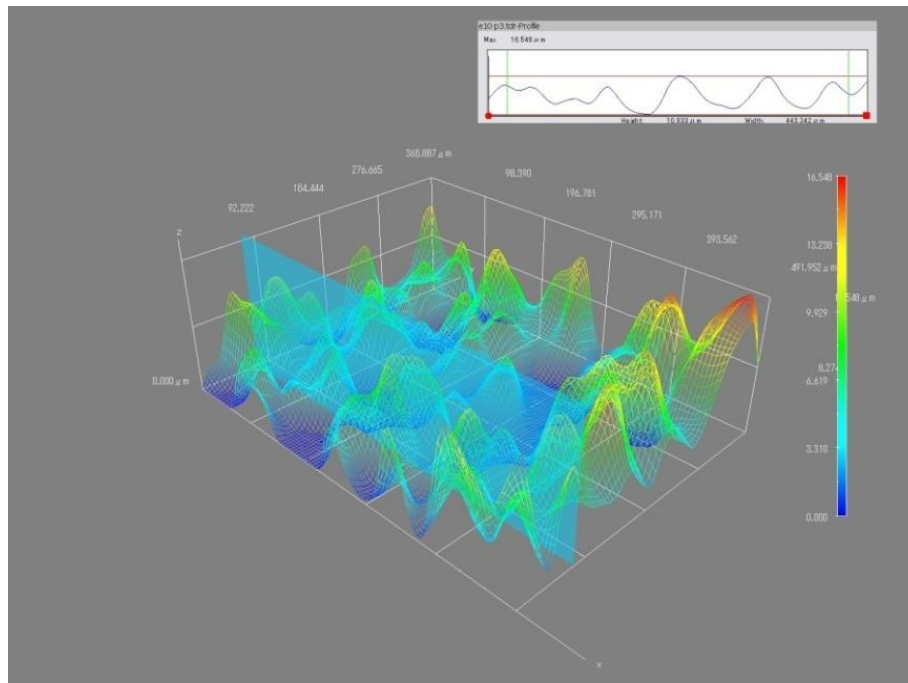


Figura 4.14. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R2, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 16,543 μm y el valor de Ra en la perfilometría es de 10,922 μm .

4.1.4 RECUBRIMIENTO R3.

En las figuras 4.15, 4.16 y 4.17, se pueden observar las micrografías correspondientes al recubrimiento R3, que se obtuvo a 80 °C y en el rango de pH de 10 -11, este recubrimiento presenta una alta heterogeneidad de la superficie debido a grandes zonas sin recubrir que se presentan en gran parte del sustrato. La reconstrucción 3D para el recubrimiento R3 se observa en la Figura 4.18 y muestra una gran heterogeneidad del recubrimiento, al presentar zonas de baja altura 2,425 μm (sin recubrimiento, zona A), seguidas de zonas con una altura

mayor $31,327 \mu\text{m}$ (zonas recubiertas, zona B), esta gran diferencia en alturas se puede observar en la reconstrucción 3D de la Figura 4.18.

La rugosidad para el recubrimiento R3 es mayor debido al efecto de las zonas sin recubrir en el sustrato, la rugosidad promedio fue de $19,50 \mu\text{m}$, teniendo una diferencia significativa con los demás recubrimientos obtenidos, en la Figura 4.19, se puede observar la visualización de la perfilometría para el recubrimiento R3, el valor mínimo obtenido de Ra fue de $18,03 \mu\text{m}$ y el máximo fue de $26,75 \mu\text{m}$, obteniéndose una DE, de $0,9817 \mu\text{m}$.



Figura 4.15. Recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 20x.



Figura 4.16. Recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 140 x, zonas sin recubrimiento resaltadas en azul.

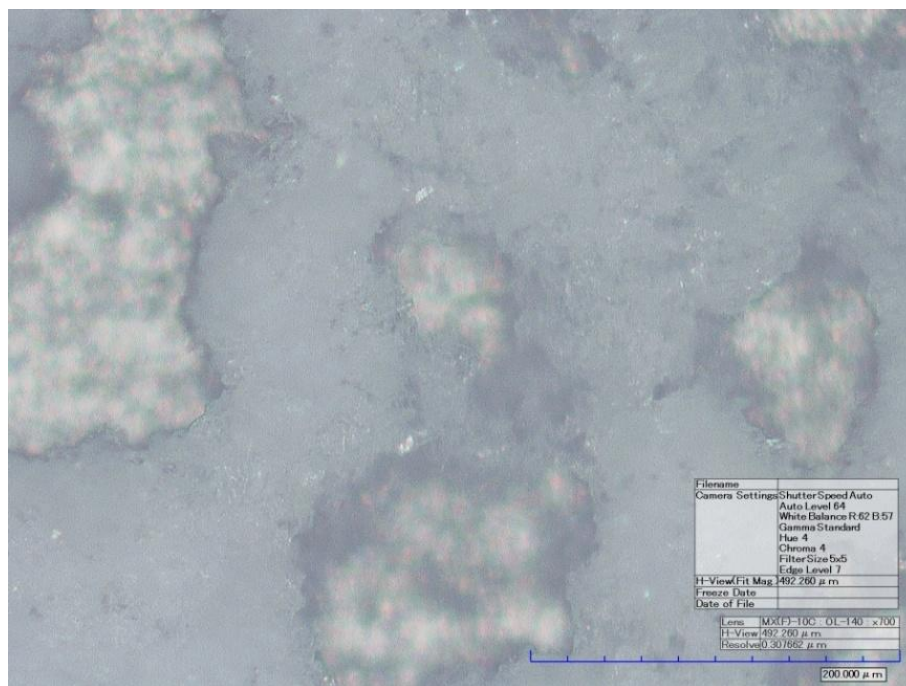


Figura 4.17. Recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 700 x.

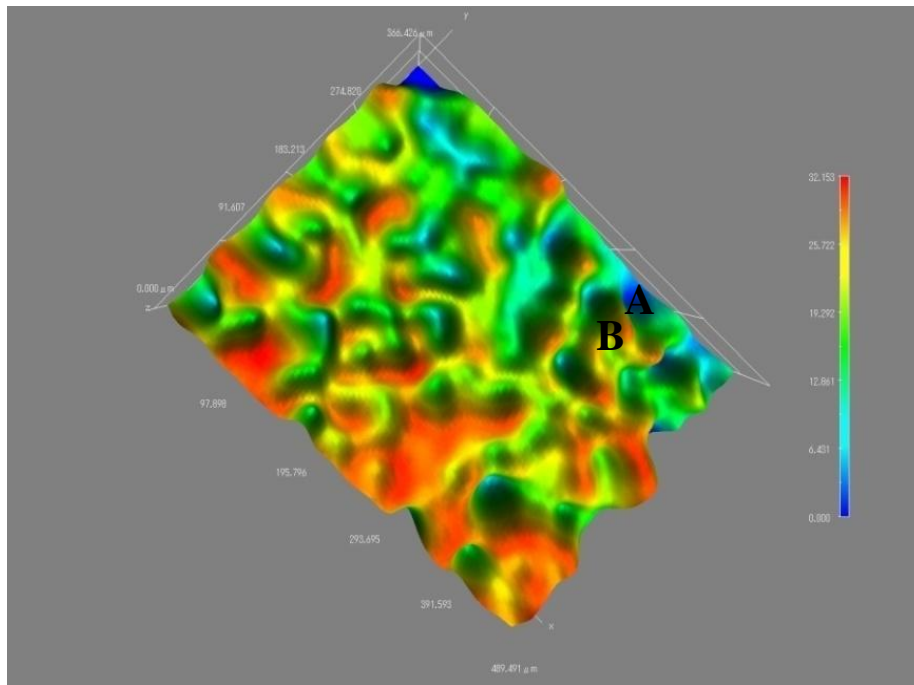


Figura 4.18. Reconstrucción 3D, recubrimiento R3 (80 °C y pH 10-11), aumentos 700x, el valor máximo de la escala es 32,153 μm , ubicación de zonas A y B.

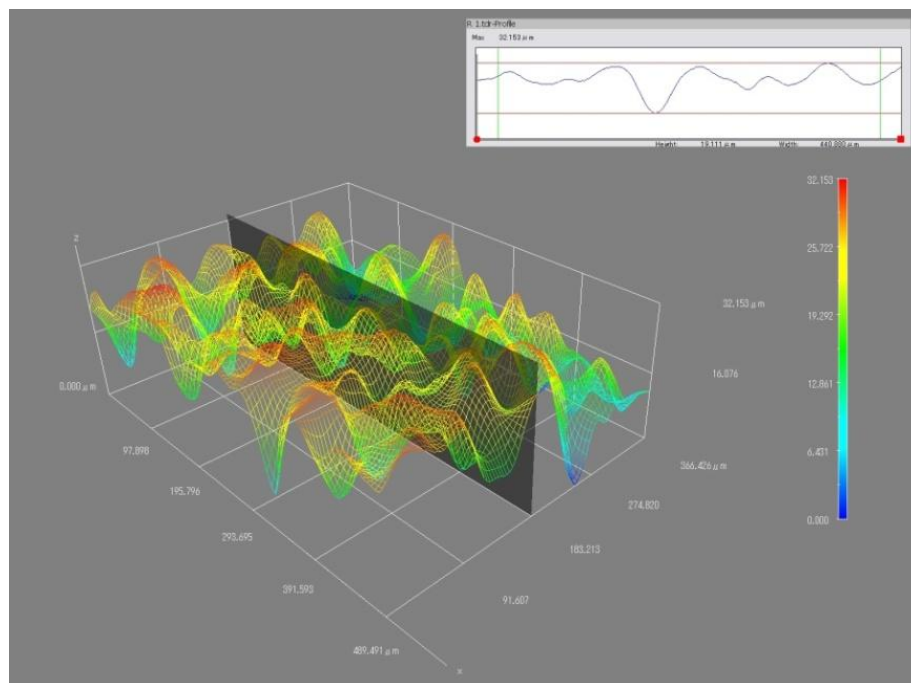


Figura 4.19. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R3, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 32,153 μm , el valor de Ra en la perfilometría es de 16,111 μm .

4.1.5 RECUBRIMIENTO R4.

El recubrimiento R4, obtenido a 100 °C y en un rango de pH de 10-11, puede ser observado en las Figuras 4.20., 4.21. y 4.22. En las micrografías se puede identificar la presencia de macroporos marcados con círculos azules.

En la Figura 4.23., se presenta la reconstrucción 3D para el recubrimiento R4, en la que se puede evidenciar, pese a la presencia de los macroporos una superficie un poco más homogénea. Sin embargo, la presencia de macroporos hace aumentar la rugosidad del recubrimiento la cual se visualizo con la perfilometría que se presenta en la Figura 4.24, la rugosidad promedio para R4 fue de 8,53 μm , presentando un valor máximo de 9,734 μm y un mínimo de 7,272 μm . La DE, para R4 fue de 0,3218 μm .



Figura 4.20. Recubrimiento R4 (100 °C y pH 10-11), aumentos 20x.

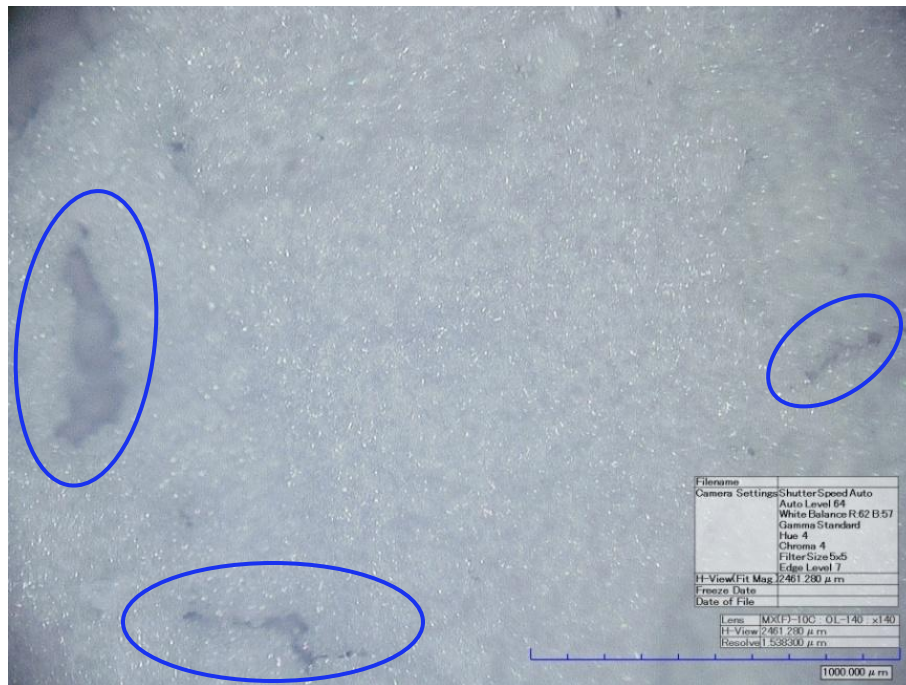


Figura 4.21. Recubrimiento R4 (100 °C y pH 10-11), aumentos 140 x, macroporosidades resaltadas en azul.

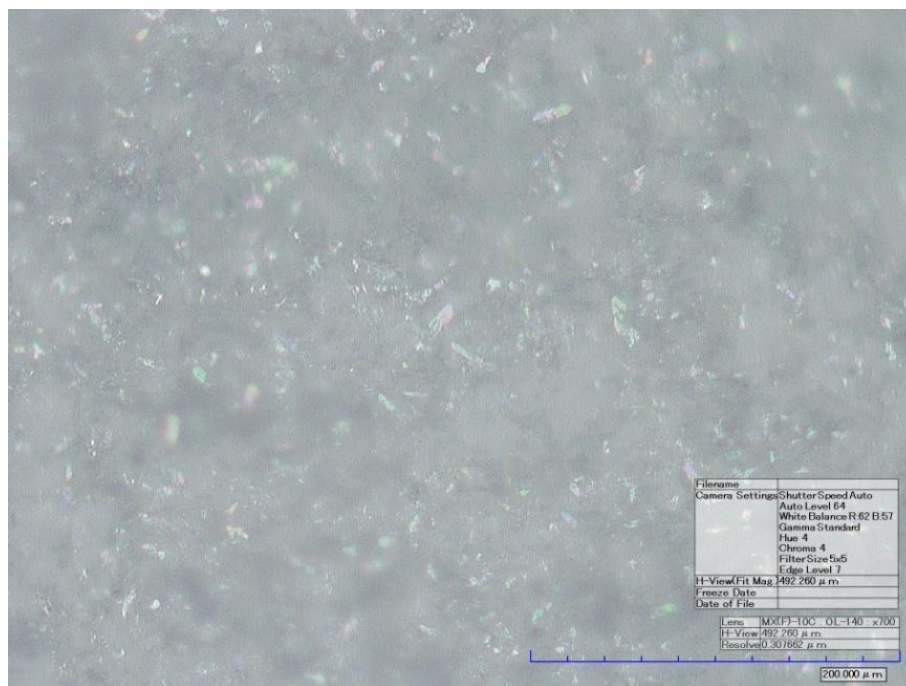


Figura 4.22. Recubrimiento R4 (100 °C y pH 10-11), aumentos 700 x.

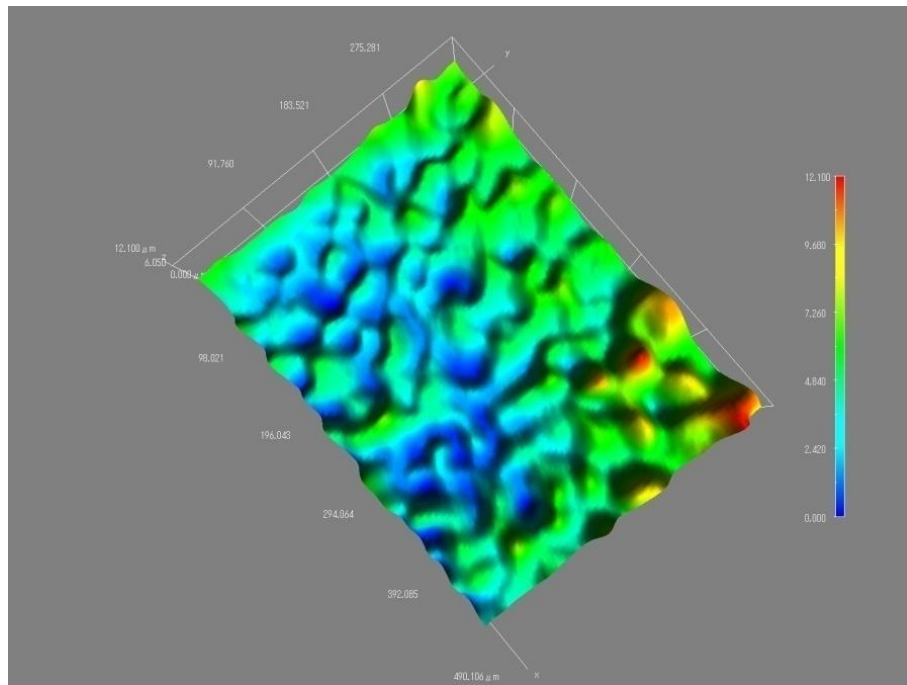
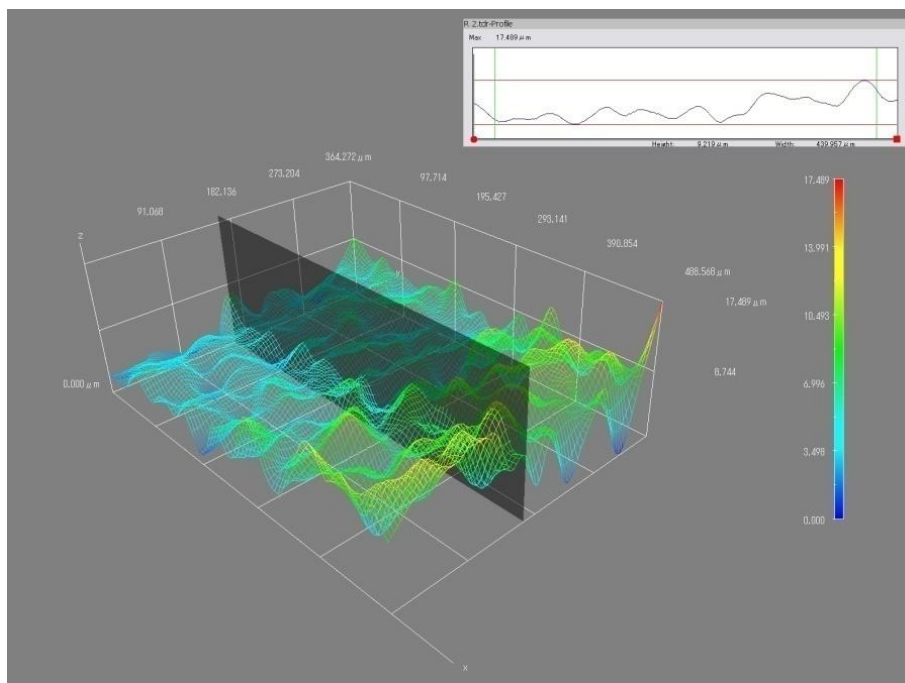


Figura 4.23. Reconstrucción 3D, recubrimiento R4 (100 °C y pH 10 -11), aumentos 700x, valor máximo de la escala 12,100 μm .



4.1.6 RECUBRIMIENTO R5.

En las Figuras 4.25, 4.26 y 4.27, se observan las micrografías correspondientes al recubrimiento R5, obtenido a 120 °C y en un rango de pH de 10-11, el recubrimiento R5 presenta mayor homogeneidad que los anteriores, no obstante también tiene presencia de porosidades estas se resaltan en azul. La presencia de porosidades aumenta la rugosidad promedio del recubrimiento.

En la Figura 4.28., se puede observar la reconstrucción 3D del recubrimiento R5, este recubrimiento pese a la presencia de porosidades, tiene mayor homogeneidad, esto se ve en la disminución de las diferencias de altura en la Figura 4.28.



Figura 4.25. Recubrimiento R5 (120 °C y pH 10-11), aumentos 20x.

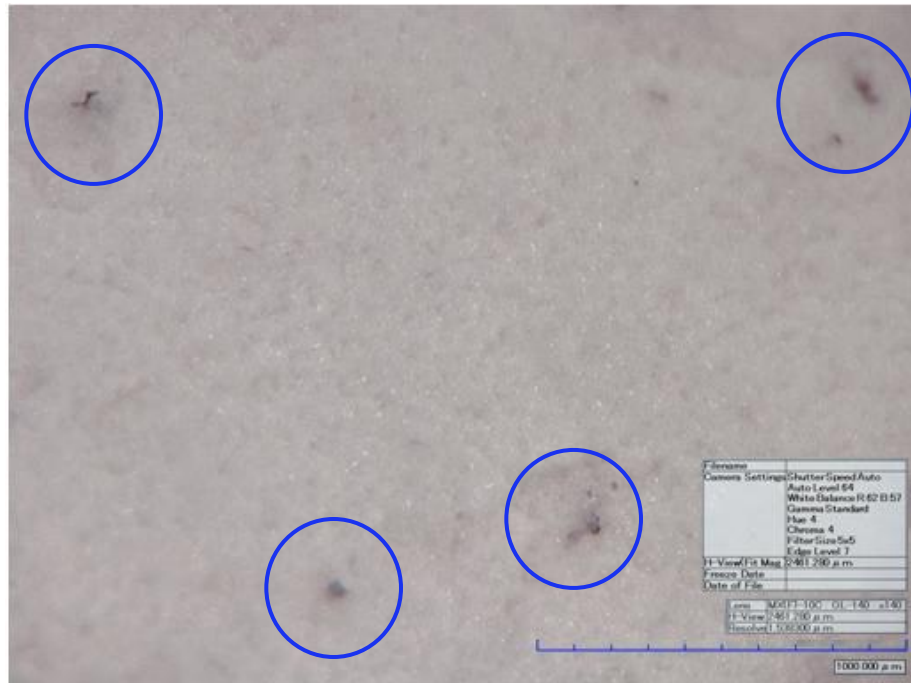


Figura 4.26. Recubrimiento R5 (120 °C y pH 10-11), aumentos 140x, porosidades resaltadas en azul.

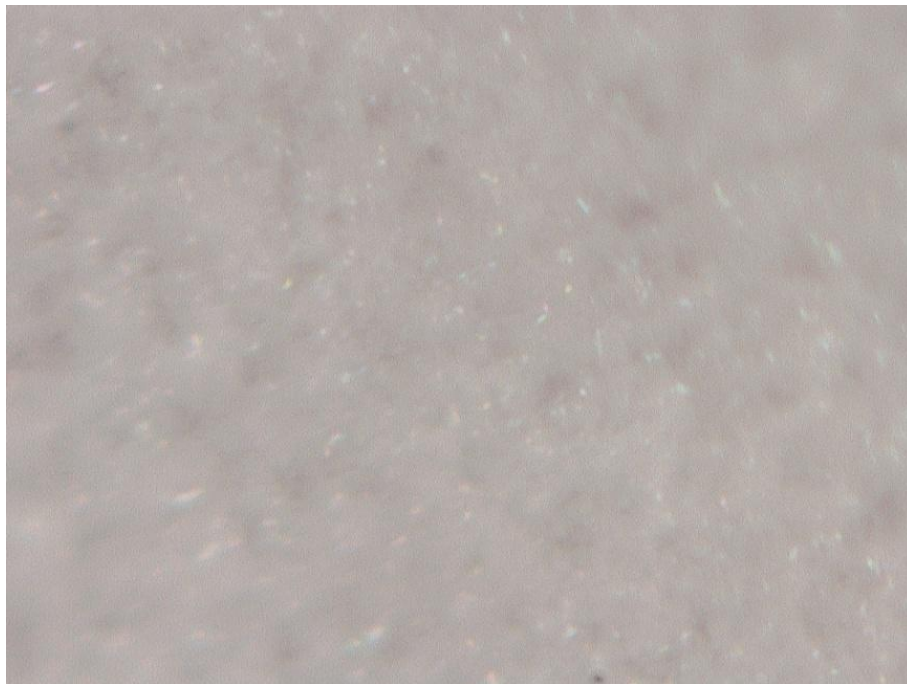


Figura 4.27. Recubrimiento R5 (120 °C y pH 10-11), aumentos 700x.

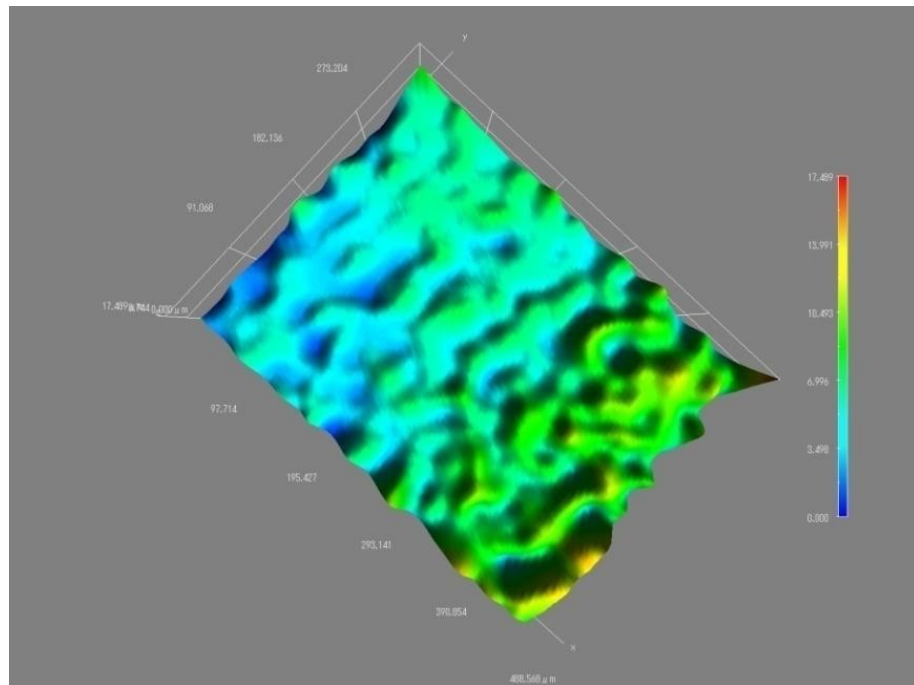


Figura 4.28. Reconstrucción 3D, recubrimiento R5 (120 °C y pH 10 -11), aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 17,489 μm .

Al tener mayor homogeneidad superficial, el recubrimiento presenta una menor rugosidad, esta se puede visualizar en la perfilometría reportada en la Figura 4.29.

La rugosidad promedio que se obtuvo para el recubrimiento R5 fue de 6,16 μm , presentando un valor máximo de 7,824 μm y un mínimo de 4,474 μm . La DE, para R5 fue de 0,2575 μm .

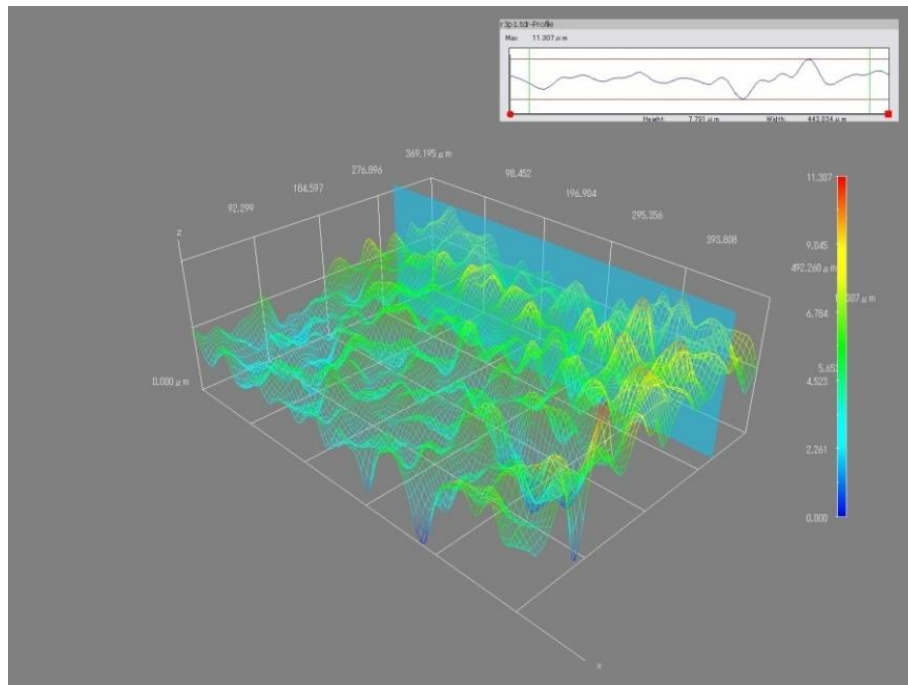


Figura 4.29. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R5, aumentos 700x, el valor máximo de la escala es de 11,307 μm , el Ra en la perfilometría es de 7,791 μm .

4.1.7 RECUBRIMIENTO R6.

El recubrimiento R6, preparado a 140 °C y en un rango de pH de 10-11, es el más homogéneo de todos los depósitos obtenidos, sin presencia de macroporos o irregularidades que puedan afectar significativamente la rugosidad del sustrato recubierto, tal y como se puede evidenciar en las Figuras 4.30, 4.31 y 4.32.

Además en la reconstrucción 3D del recubrimiento R6, Figura 4.33, se puede observar una morfología más homogénea del recubrimiento, en la que no se observan diferencias grandes en cuanto a altura de las diferentes zonas del recubrimiento.



Figura 4.30. Recubrimiento R6 (140 °C y pH 10 -11), aumentos 20x

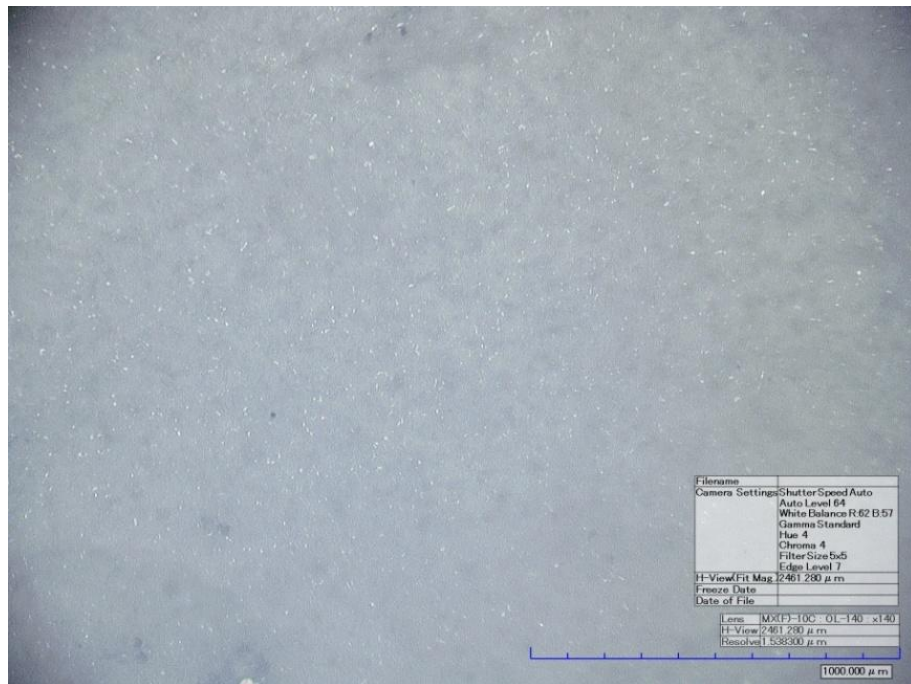


Figura 4.31. Recubrimiento R6 (140 °C y pH 10-11), aumentos 140x.

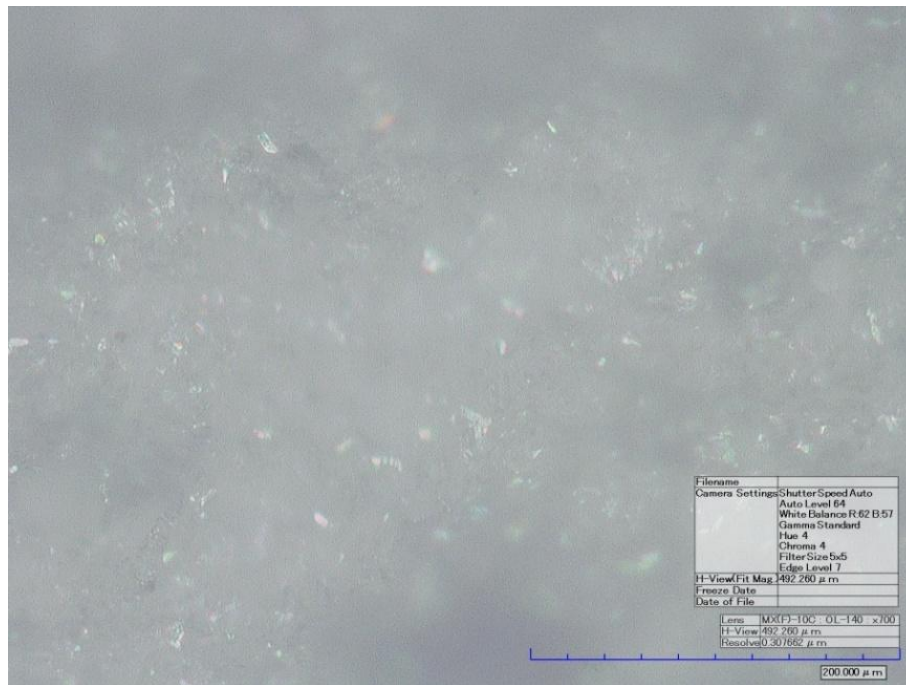


Figura 4.32. Recubrimiento R6 (140 °C y pH 10-11), aumentos 700x.

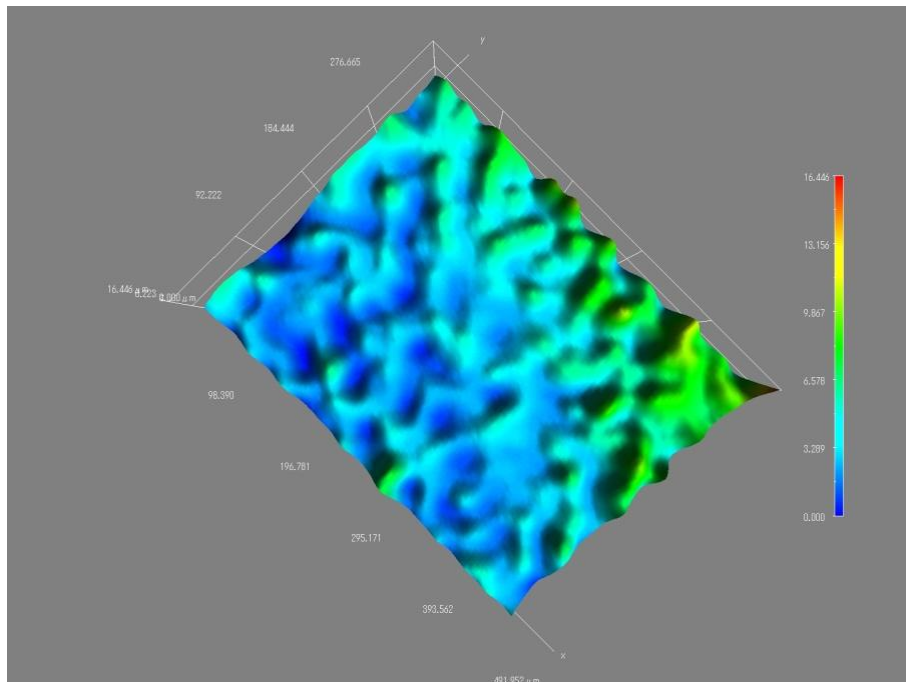


Figura 4.33. Reconstrucción 3D, recubrimiento R6 (140 °C y pH 10 -11), aumentos 700x, valor máximo en la escala 16,446 μm.

Al no presentar defectos superficiales significativos, la rugosidad del recubrimiento R6, es más baja, el valor promedio de rugosidad fue de 5,02 μm . presentando un valor máximo de 6,213 μm y un mínimo de 4,305 μm . La DE, para R6 fue de 0,1706 μm . El valor de rugosidad se visualizo con perfilometrías, como la que se puede observar en la Figura 4.34.

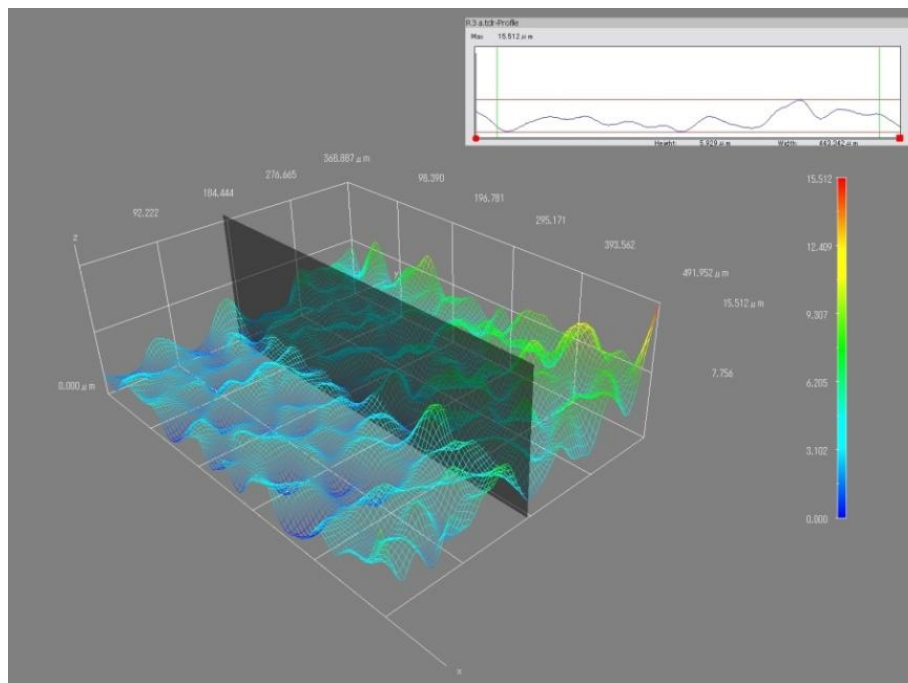


Figura 4.34. Interfaz del software eye dynamic plus 3D, para lectura de la Ra del recubrimiento R6, el valor máximo de la escala es de 15,512 μm , el valor de Ra en la perfilometría es de 5,929 μm .

La rugosidad promedio (Ra en micras), para cada grupo de recubrimientos se presenta en la Tabla 4.1., junto con los valores máximos y mínimos y su respectiva desviación estándar (DE).

Tabla 4.1. Rugosidades promedio medidas para los sustratos con y sin recubrimiento.

ENSAYO	Ra (μm) +/- DE	R mínimo (μm) +/- DE	R máximo (μm) +/- DE
Sin recubrimiento (papel abrasivo #600)	11 +/- 0,5525	8,81 +/- 0,5525	12,07 +/- 0,5525
Sin recubrimiento (papel abrasivo #240)	18,6 +/- 0,6214	16,21 +/- 0,6214	20,18 +/- 0,6214
Sin recubrimiento (papel abrasivo #120)	43,5 +/- 0,7120	40,64 +/- 0,7120	45,89 +/- 0,7120
R1	15,17 +/- 0,9032	12,25 +/- 0,9032	23,42 +/- 0,9032
R2	10,46 +/- 0,2612	8,32 +/- 0,2612	11,79 +/- 0,2612
R3	19,50 +/- 0,9817	18,03 +/- 0,9817	26,75 +/- 0,9817
R4	8,53 +/- 0,3218	7,27 +/- 0,3218	9,43 +/- 0,3218
R5	6,16 +/- 0,2575	4,47 +/- 0,2575	7,82 +/- 0,2575
R6	5,02 +/- 0,1706	4,31 +/- 0,1706	6,21 +/- 0,1706

4.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La caracterización química de los recubrimientos se realizó mediante difracción de rayos X. Utilizando la preparación descrita en la sección 3.5. En las Figuras siguientes se presentan los difractogramas obtenidos, en los que se pueden observar las fases presentes en cada uno de los recubrimientos.

Para el recubrimiento R1, se encontró la presencia de monetita o fosfato dicálcico (DCPA), fosfato de calcio clorado (CPCL) y pequeñas cantidades de hidroxiapatita (HA), el difractograma obtenido para R1, se puede observar en la Figura 4,35.

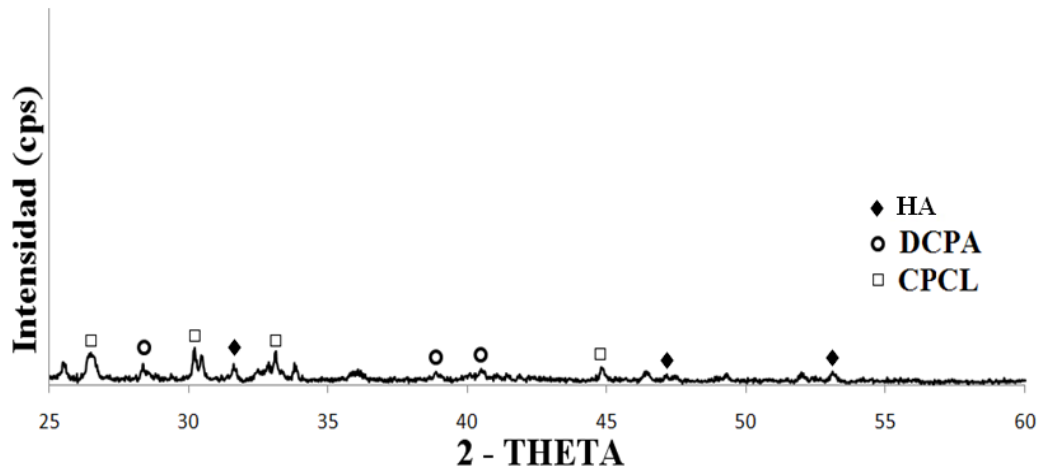


Figura 4.35. Difractograma obtenido para el recubrimiento R1.

En el recubrimiento R2 se encontró la presencia de DCPA y HA, aunque como fases en su mayor proporción amorfas, esto se puede observar por la baja intensidad de sus picos característicos, en el difractograma de la Figura 4.36.

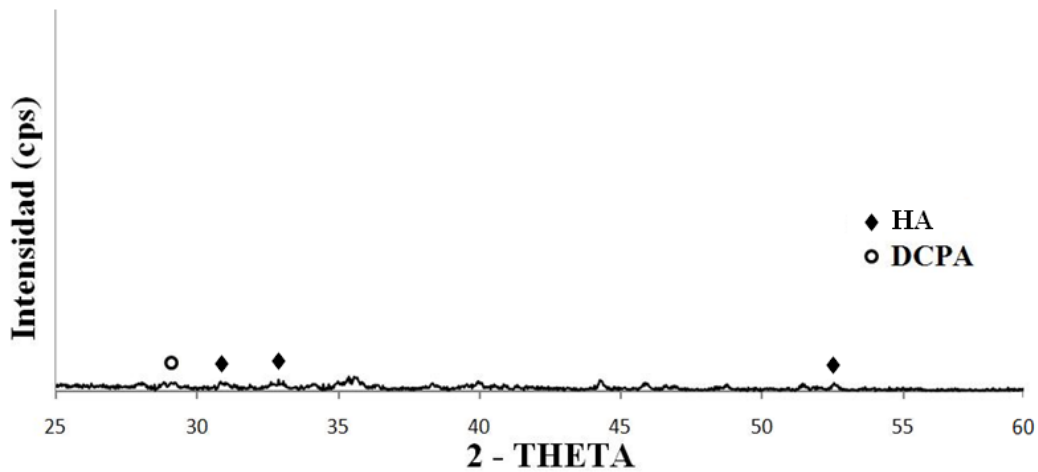


Figura 4.36. Difractograma obtenido para el recubrimiento R2.

En el caso del recubrimiento R3, se encontraron como fases principales la DCPA y la HA, además de pequeñas impurezas de KCL, como se puede apreciar en la Figura 4.37.

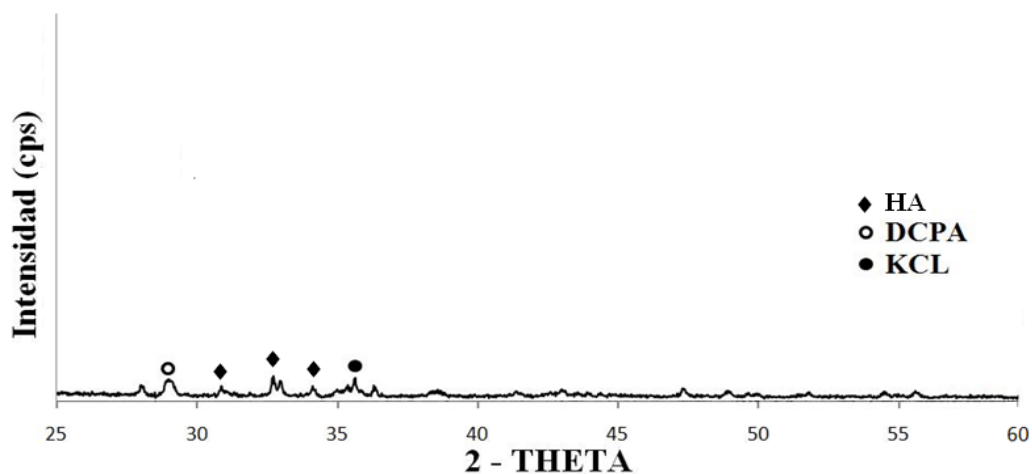


Figura 4.37. Difractograma obtenido para el recubrimiento R3.

La HA se empieza a formar en mayor proporción y con mayor cristalinidad en el recubrimiento R4, se encontró presencia de DCPA, HA e impurezas de KCL como se puede observar en el Difractograma de la Figura 4.38.

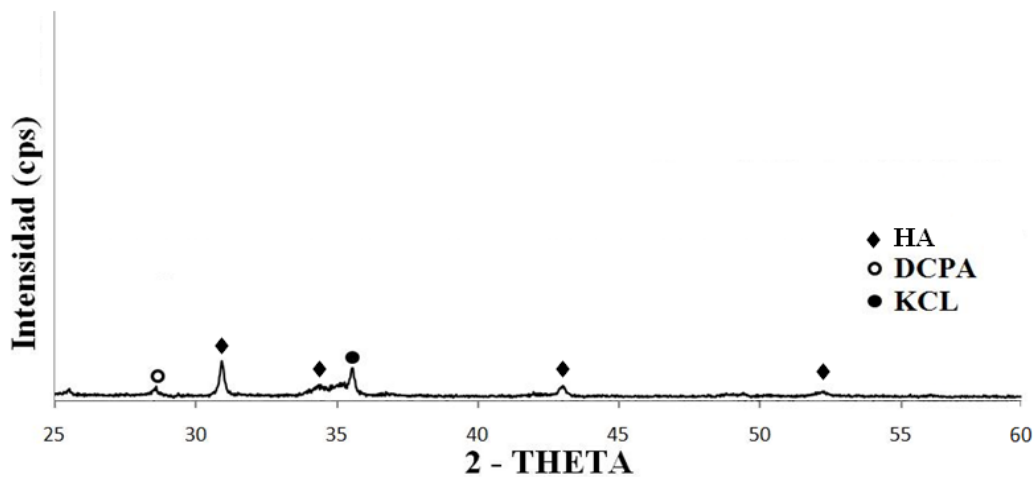


Figura 4. 38. Difractograma obtenido para el recubrimiento R4.

En el recubrimiento R5, la cantidad y cristalinidad de la HA es mayor, esto se puede observar claramente en el Difractograma de la Figura 4.39, en el que aparecen más picos representativos de la HA, a la vez que tienen una mayor intensidad, en este recubrimiento solo se encontró como fase secundaria, la presencia de DCPA.

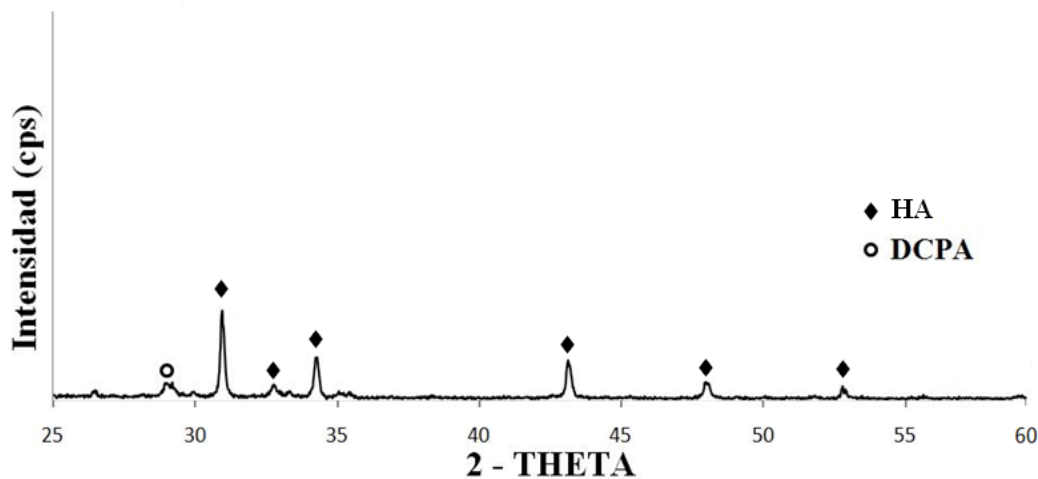


Figura 4. 39. Difractograma obtenido para el recubrimiento R5.

Finalmente en el recubrimiento R6, se presenta HA exclusivamente, con una cristalinidad elevada, que se puede evidenciar por los picos característicos de alta intensidad que se observan en el Difractograma de la Figura 4.40.

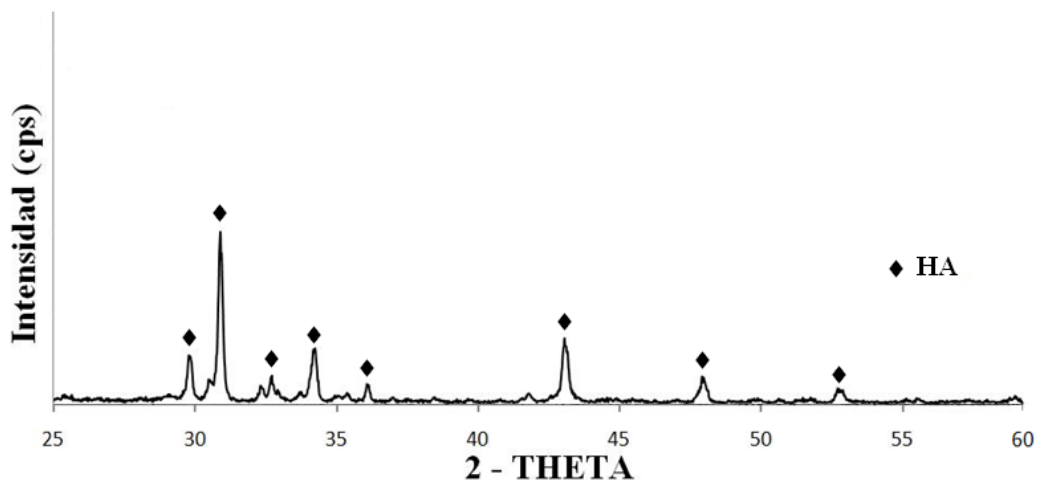


Figura 4.40. Difractograma obtenido para el recubrimiento R6.

Los resultados de la caracterización química por difracción de rayos x, se resumen en la Tabla 4.2., en la que además se presenta el % de cada fase presente en el recubrimiento, calculado empleando el software *Powder X*, para cada uno de los grupos de recubrimientos realizados.

Tabla 4.2. Resultados caracterización química por difracción de rayos x, para cada grupo de recubrimientos

ENSAYO	FASES PRESENTES	FORMULA	RELACIÓN Ca/P	% FASES
R1	HA (hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	13
	DCPA (Monetita)	CaHPO_4	1	26
	CPCL (Fosfato de calcio clorado)	$\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$	0.5	58
R2	HA (hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	21
	DCPA (Monetita)	CaHPO_4	1	12
R3	HA (hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	28
	DCPA (Monetita)	CaHPO_4	1	13
R4	HA (hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	36
	DCPA (Monetita)	CaHPO_4	1	7
R5	HA (hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	67
	DCPA (Monetita)	CaHPO_4	1	8
R6	HA (hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	96

En la Tabla 4.3, se presentan los resultados del % de cristalinidad para cada uno de los recubrimientos obtenidos, utilizando el software *Powder X* y empleando la expresión de la ecuación 3.1.

Tabla 4.3. Resultados del % de cristalinidad para los recubrimientos obtenidos.

<i>Recubrimiento</i>	<i>% Cristalinidad</i>
R1	19,54
R2	19,44
R3	41,16
R4	52,11
R5	89,48
R6	92,92

4.3. RESULTADOS ADHESIÓN RECUBRIMIENTOS.

Las pruebas de adhesión, se realizaron sobre muestras cuyo recubrimiento se depositó con los mejores parámetros obtenidos del análisis morfológico, químico y de cristalinidad, se prepararon a 140 °C y pH 10-11. Se emplearon 24 sustratos, según la distribución y nomenclatura de la Tabla 3.2.

En las figuras siguientes se presentan micrografías de los sustratos ensayados, uno por cada grupo, además se presenta la Tabla 4.5. En la que se resumen los valores de adherencia promedio para cada uno de los grupos, junto con su desviación estándar (DE).

En la Figura 4.41, se observa la micrografía correspondiente al grupo S1, se evidencia que la ruptura fue adhesiva, puesto que se dio por la interface, sustrato recubrimiento, sin dejar restos de recubrimiento remanente en la superficie del sustrato.



Figura 4.41. Sustrato recubierto del grupo S1, ensayado, aumentos 20x.

Para los sustratos del grupo S2, se presentó una pequeña porción de rotura cohesiva 3%, es decir por capas del recubrimiento, esto se evidencia por los restos de recubrimiento, que quedan sobre el sustrato, diferentes al punto central de apoyo del pistón del equipo, el área de falla cohesiva se demarca con azul en la Figura 4.42. En el grupo S3 se presentó un comportamiento similar al del grupo S1, es decir la falla fue de tipo adhesivo, tal y como se puede observar en la Figura 4.43.



Figura 4.42. Sustrato recubierto del grupo S2, ensayado, aumentos 20x, porción de rotura cohesiva resaltada en azul.



Figura 4.43. Sustrato recubierto del grupo S3, ensayado, aumentos 20x.

Para los sustratos del grupo A1, se obtuvo una falla por adhesión en mayor porcentaje 99%, aunque presentan algunas zonas pequeñas del 1% de área, con ruptura por cohesión, como se puede observar en la Figura 4.44, las zonas de rotura cohesiva se demarcan con azul.



Figura 4.44. Sustrato recubierto del grupo A1, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.

En los sustratos del grupo A2, la rotura que se presentó fue de tipo adhesivo en su gran mayoría 98%, solo una pequeña porción del área 2% presentó rotura por cohesión, esta área se demarcó en azul y se puede observar en la micrografía de la Figura 4.45.

Los sustratos recubiertos del grupo A3, fallaron preferencialmente por adhesión 94% de su área, aunque presentan un área mayor de ruptura por cohesión del 6%, que los del grupo A2, esto se puede observar en la Figura 4.46.



Figura 4.45. Sustrato recubierto del grupo A2, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.

Para el grupo F1, se obtuvo igual que en el caso anterior una falla combinada, que en su mayor parte fue adhesiva 93%, pero presenta un área de falla por capas intermedias del recubrimiento, rotura cohesiva de 7% esta área se señala con azul, en la Figura 4.47

En el grupo F2, el porcentaje de rotura por cohesión disminuye 2%, y la falla es adhesiva en un 98%, tal y como se puede evidenciar en la micrografía de la Figura 4.48.

Los sustratos ensayados del grupo F3, presentaron una falla combinada de rotura adhesiva 92% y cohesiva 8%, esto se puede observar en la Figura 4.49, se encuentran encerradas en azul las zonas de rotura cohesiva.



Figura 4.46. Sustrato recubierto del grupo A3, ensayado, aumentos 20, área de rotura cohesiva resalta en azul.



Figura 4.47. Sustrato recubierto del grupo F1, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.



Figura 4.48. Sustrato recubierto del grupo F2, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.



Figura 4.49. Sustrato recubierto del grupo F3, ensayado, aumentos 20x, área de rotura cohesiva resaltada en azul.

Los valores medidos de resistencia a la adhesión en la interface, sustrato-recubrimiento se presentan en la Tabla 4.4., se presentan las tres medidas realizadas para cada grupo, su valor promedio y la respectiva DE.

Tabla 4.4. Valores medidos de adherencia para los diferentes grupos de recubrimientos.

Grupo de ensayo	Medida 1 (MPa)	Medida 2 (MPa)	Medida 3 (MPa)	Promedio (MPa)	DE
S1	0.2758	0.2827	0.2758	0.2781	0.0033
S2	0.3241	0.3172	0.3241	0.3218	0.0032
S3	0.3241	0.3309	0.3309	0.3286	0.0032
A1	0.3378	0.3447	0.3516	0.3447	0.0056
A2	0.3512	0.3512	0.3309	0.3444	0.0096
A3	0.4068	0.4206	0.3999	0.4091	0.0086
F1	0.4826	0.4895	0.4757	0.4826	0.0056
F2	0.5171	0.5171	0.524	0.5194	0.0033
F3	0.7584	0.7653	0.7584	0.7607	0.0033

En la Tabla 4.5., se presenta los porcentajes de rotura adhesiva y cohesiva, los cuales se calcularon, midiendo el área de rotura cohesiva, que presento cada uno de los sustratos recubiertos ensayados.

Tabla 4.5. Porcentajes de rotura adhesiva y cohesiva, para cada uno de los grupos ensayados.

Grupo de ensayo	% de rotura adhesiva	% de rotura cohesiva
S1	100	-
S2	97	3
S3	100	-
A1	99	1
A2	98	2
A3	94	6
F1	93	7
F2	98	2
F3	92	8

5. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

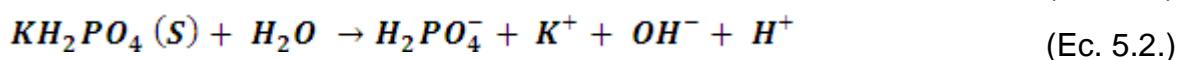
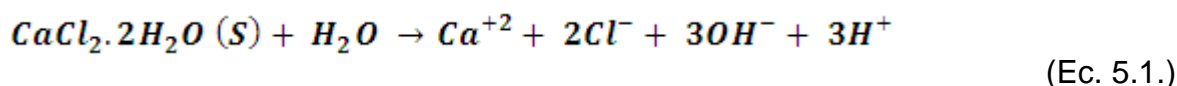
5.1. ANALISIS DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La composición química de los recubrimientos depende de las reacciones fisicoquímicas que se presentan durante la formación del mismo. A su vez las reacciones de formación de los diferentes fosfatos de calcio dependen de su solubilidad, referente a la concentración de la solución precursora.

Como se presento en la sección 2.2.3, la precipitación de un fosfato de calcio se genera cuando la solución está saturada respecto de dicho fosfato. Sin embargo, no todos los fosfatos de calcio se pueden obtener por precipitación. En la Tabla 2.3., son presentados los fosfatos de calcio que pueden ser obtenidos por procesos de precipitación y el rango de pH en el cual son estables.

Para la realización de los recubrimientos, se mantuvo la concentración de la solución, saturada respecto de la HA, que es la fase de interés.

Los reactivos, se disocian al disolverse en la solución acuosa, según las ecuaciones siguientes:



Originando una solución con los iones adecuados para formar la HA, esta solución se mantuvo a una temperatura de 10 °C antes de ponerla en contacto con el sustrato caliente, con el fin de evitar la formación de fases previas al proceso de recubrimiento como tal, pues a bajas temperaturas las isotermas de solubilidad de

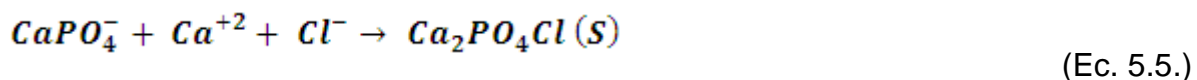
los fosfatos de calcio se encuentran por encima de la concentración manejada y por tanto la solución no estaría saturada.

Solo en el momento que la solución, entra en contacto con el sustrato caliente, las isotermas de solubilidad como se mostro en la sección 2.2.3, tienden a desplazarse hacia abajo, haciendo que la solución se encuentre supersaturada respecto a los fosfatos de calcio de interés.

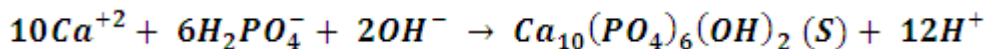
A pesar del control realizado de la temperatura y el pH, en los recubrimientos se presentaron 3 tipos de fosfatos de calcio, la hidroxiapatita (HA), la monetita (DCPA) y el fosfato de calcio clorado (CPCL).

El CPCL (Ca_2PO_4Cl), solo se obtuvo en el recubrimiento R1 (pH 4-5 y temperatura 100 °C). Esté, no es un compuesto que comúnmente se presente por reacciones de precipitación directas desde la fase acuosa, pero si se puede presentar por mecanismos de disolución parcial e inclusión de iones, en la estructura del fosfato parcialmente disuelto, según lo descrito por Driessens. Et.al., [45].

Las reacciones en la formación del CPCL, estarían dadas por la formación inicial de DCPA ($CaHPO_4$), que es el fosfato más estable en el rango de pH de 4-5, la precipitación estaría dada según la ecuación 5.3. Luego la DCPA se disolvería y tomando cationes de calcio y aniones de cloro, podría formar el CPCL, según las ecuaciones 5.4 y 5.5, [46].



Las otras fases presentes en el recubrimiento R1, son la DCPA, que se precipita según la ecuación 5.3. Además se da la formación de un pequeño porcentaje de HA, esta se precipita según la ecuación 5.6., que se presenta a continuación:



La pequeña cantidad de HA en el recubrimiento R1, sólo del 13%, frente a un porcentaje de 26% para la DCPA y 58% para el CPCL. Se debe a que la HA, es más estable a pH básicos [19,47,48], por esta razón los otros recubrimientos se obtuvieron en el rango de pH 10 – 11. Rango que se ha reportado como el de mayor estabilidad para la HA, [47,48].

En los recubrimientos R2, R3, R4, R5 y R6, se presenta una combinación de las fases DCPA y HA, la cantidad de cada una de ellas depende de las condiciones de temperatura, puesto que el pH se mantuvo constante en todos ellos.

Para visualizar, la influencia del pH en la formación de la HA, se tomaron los difractogramas de los recubrimientos R1 y R4, estos se presentan en la Figura 5.1. Los dos recubrimientos fueron depositados a condiciones de temperatura de 100 °C, pero modificando el rango de pH, para R1 se utilizó un pH de 4-5 y para R4 un pH de 10-11.

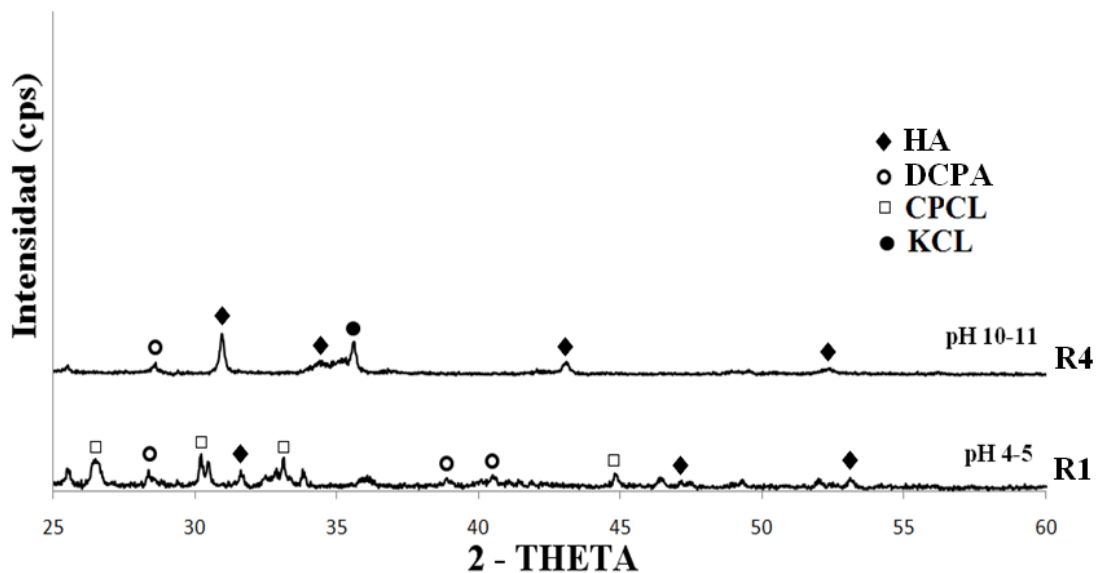


Figura 5.1. Comparación de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos R1 y R4.

En los difractogramas de la figura 5.1., se puede observar la influencia que tiene el pH, en la aparición de fases secundarias de fosfatos de calcio como la DCPA y el CPCL. A pH bajos se presenta una mayor formación de fases secundarias, esto se debe a que en estas condiciones el fosfato de calcio más estable es la DCPA. En R1 se tiene una cantidad de 84% de fases secundarias (DCPA + CPCL), mientras que para R4, se tiene solo un 7% de DCPA, como fase secundaria. Vemos como los pH ácidos, favorecen la presencia de estas fases, lo que está de acuerdo con los resultados presentados por Liu et.al. y Andrade et. al., [48,49].

El porcentaje de HA presente en el recubrimiento R4, es superior, 36%, frente a un 13% de HA en R1. Es decir el porcentaje de HA aumenta casi tres veces, cuando a 100 °C, se cambia el pH de la solución del rango 4-5, al rango de 10-11, lo que concuerda los resultados presentados por Liu et.al., [48]. De igual forma la cristalinidad de la HA en R1 era de solo 19,54%, mientras que para R4 esta aumenta a un 52,11%.

La temperatura juega un papel muy importante en la cantidad y cristalinidad de la HA, para poder visualizar este efecto, se comparan los difractogramas obtenidos para los recubrimientos R2, R3, R4, R5 y R6, los cuales fueron depositados en el rango de pH de 10-11 y variando la temperatura desde 60 hasta 140 °C, esta comparación se presenta en la Figura 5.2.

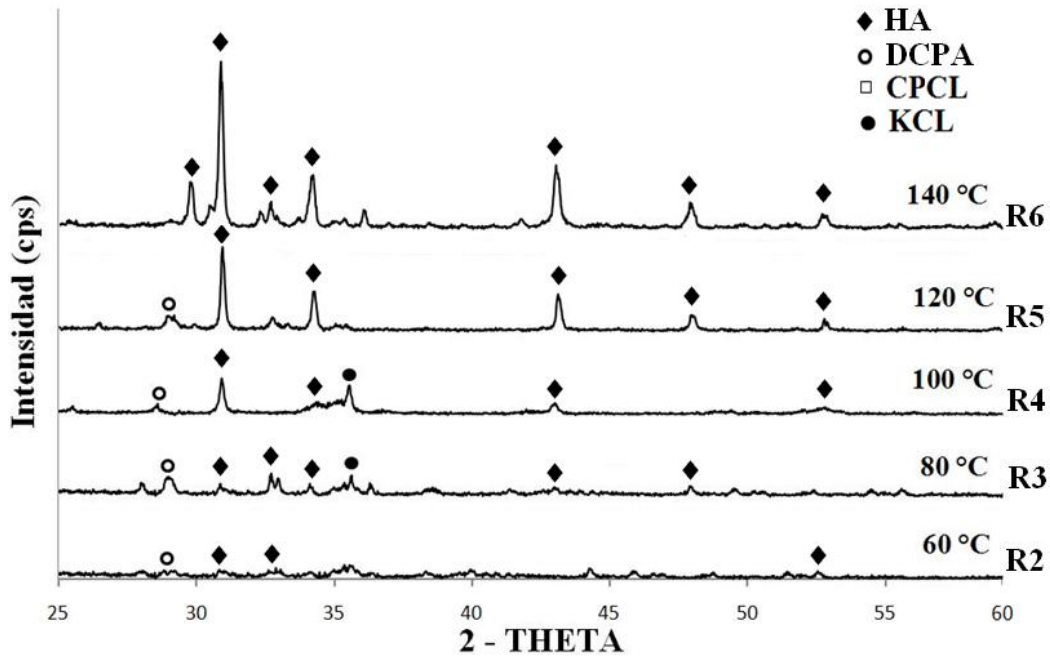


Figura 5. 2. Comparación de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos R2, R3, R4, R5, R6.

Se puede establecer en forma clara como al aumentar la temperatura, tanto la cantidad como la cristalinidad de la HA aumentan. Los picos característicos aparecen en mayor proporción y más definidos (con mayor intensidad), lo que se traduce en un recubrimiento cada vez con mejores características de composición química y estabilidad. Estos resultados concuerdan con los reportados por, Liu et.al. [48], para aumento de temperatura en rangos similares, manteniendo el pH constante.

El aumento de la cantidad y cristalinidad obedece al comportamiento del producto de la solubilidad para la HA versus la temperatura, descrito por la ecuación 5.7. En la que se tiene que al aumentar la temperatura y teniendo disponibilidad de iones Calcio, fosfato e hidróxido en la solución se acelera la precipitación de la HA y la formación del recubrimiento.

$$\text{Log } K_s = \text{log } [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-]$$

$$= -8219.41/T - 1.6657 - 0.098215T \quad (\text{Ec. 5.7})$$

Al aumentar la temperatura, se disminuye la constante del producto de solubilidad, para la HA, tal y como se muestra en la Tabla 5.1, para las temperaturas empleadas en la obtención de los recubrimientos. De esta manera al ser mayor la temperatura, la HA se hace más estable y por tanto tiende a precipitarse más fácilmente sobre el sustrato.

Tabla 5.1. Constante del producto de solubilidad para la HA, calculado empleando la ecuación 5.7, para las temperaturas de recubrimiento.

Temperatura (°C)	-Log K_s
60	146,7947
80	112,7845
100	93,4079
120	81,2450
140	73,1671

La cantidad de HA se hace cada vez más alta con el aumento de temperatura, pasa de solo un 21% para R2 y alcanza el 98% para R6. De igual manera la cristalinidad pasa de 19,44% para R2, a un 92,92% para R6. Con lo que se verifica que la HA puede obtenerse con un alto grado de cristalinidad sin tratamientos posteriores al proceso de recubrimiento.

La presencia de DCPA como fase secundaria, se da para la gran mayoría de las condiciones estudiadas, solo las de mayor temperatura, R6, no presenta DCPA. La DCPA es reconocida como una fase de transición para la obtención de HA, estudios como el de Prado da Silva [19], ha demostrado que con una inmersión en medio básico, por el termino de 2 – 3 horas, se puede dar la transformación de DCPA en HA, por mecanismos de disolución y precipitación.

En cuanto a la morfología y topografía superficial de los recubrimientos, tenemos el efecto combinado de dos parámetros de gran importancia, por una parte el proceso de recubrimiento como tal y por otro la temperatura empleada en la formación del recubrimiento.

El método de recubrimiento tal y como se describió en la sección 3.3., del presente documento, se basa en la precipitación directa de los fosfatos de calcio, a partir de una solución acuosa.

Para obtener el recubrimiento se debe alcanzar la temperatura deseada en el sustrato y hacer fluir cantidades controladas de la solución sobre el sustrato, luego se debe esperar un tiempo para que se dé la reacción de precipitación, para nuevamente hacer fluir solución precursora sobre el sustrato, de esta forma los residuos de la reacción son desplazados de la superficie del sustrato por la solución nueva y se sigue formando el recubrimiento de fosfatos de calcio.

El hecho de que el recubrimiento se obtenga por pasos con depósitos interrumpidos de solución acuosa precursora sobre el sustrato, puede dar origen a acumulación de recubrimiento en algunas zonas. Esto se puede observar en el recubrimiento R1, en el cual se da acumulación de recubrimiento, tal como se presenta en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7. Para R1, se presentan rugosidades altas, del orden de 23,4 μm como valor máximo. Sin embargo, la rugosidad promedio (R_a) para este recubrimiento fue de 15,17 μm .

El efecto de zonas sin recubrir también se puede presentar por el proceso de obtención del recubrimiento, este tipo de inconveniente se observa en los recubrimientos R2 y R3, estos recubrimientos fueron los depositados a menor temperatura 60 y 80 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente, La falta de recubrimiento en estos depósitos se puede observar en las Figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.15, 4.16 y 4.17.

La falta de recubrimiento que se encuentra en los sustratos recubiertos a menor temperatura, se debe a que a bajas temperaturas, las velocidades de precipitación, son menores y los fosfatos de calcio precipitan preferencialmente sobre ellos mismos o sobre superficies con composiciones químicas similares, [49]. Debido a esto se observa una formación preferencial del recubrimiento en unas zonas y el sustrato descubierto en otras. Generando un R_a del orden de 10,46 μm para R2 y de 19,50 μm para R3, valores demasiado altos y que no

permitirían la adhesión de los osteoblastos para generar el proceso de oseointegración, [12].

Para temperaturas de 100 y 120 °C, se presentan porosidades, presentadas en las Figuras 4.21 y 4.26, para R4 y R5. Las porosidades se deben al atrapamiento de pequeñas cantidades de líquido que forman burbujas y rompen el recubrimiento generando este tipo de defecto.

La formación de burbujas se debe a que en estos niveles de temperatura la solución precursora se evapora, generando burbujas durante el proceso de recubrimiento y dando origen a las porosidades.

Los recubrimientos obtenidos a temperatura de 140 °C, presentaron mayor homogeneidad, puesto que a esta temperatura la solución forma rápidamente el recubrimiento, sin generar burbujas que puedan producir porosidades. Además la velocidad de precipitación es más rápida, según lo presentado para la ecuación 5.7., de esta forma se consiguen recubrimientos con menores rugosidades promedio.

5.2. ADHESION DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La adhesión de los recubrimientos está directamente relacionada con la rugosidad y el tipo de preparación superficial previa al depósito del recubrimiento.

En la Figura 5.3, se presenta la gráfica comparativa de los valores de adherencia para los recubrimientos del grupo S (solo con preparación mecánica). Se observa como al aumentar la rugosidad superficial, aumenta la adherencia del recubrimiento, esto se debe al aumento del área de contacto, dada por un mayor número de crestas y valles presentes en la superficie que pueden servir como anclaje, entre el sustrato y el recubrimiento, el aumento que se logra al variar la rugosidad de 11µm a 43,5 µm, es de 1,2 veces el valor de la adherencia.

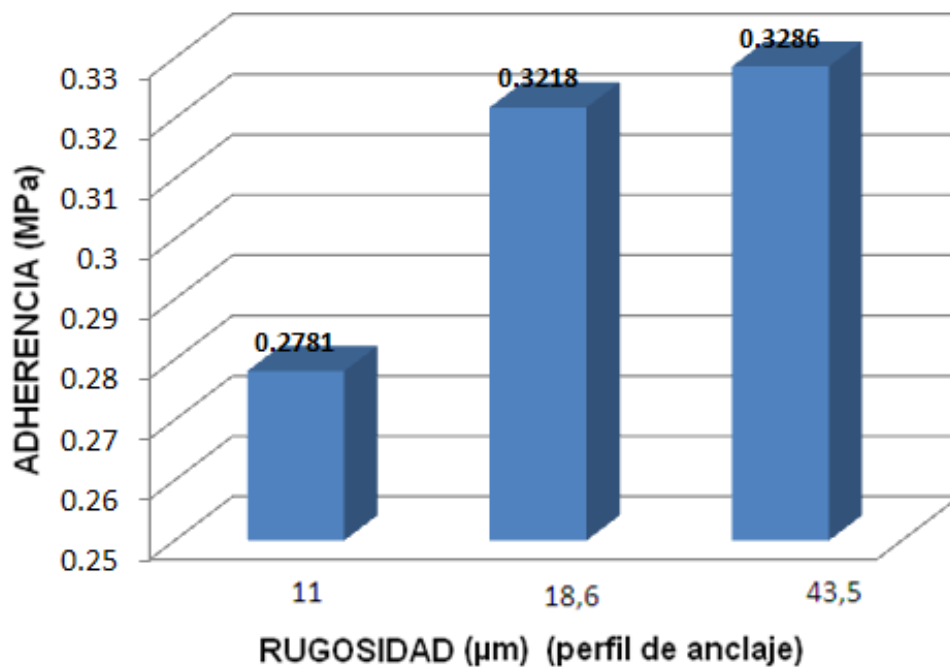


Figura 5. 3. Adherencia recubrimientos grupo S.

Es de anotar que el Ra de los sustratos sin recubrimiento, se debe a los cambios topográficos que se inducen en la superficie durante el pulido mecánico. Los valores de Ra, obtenidos para los diferentes niveles de pulido mecánico, con papel abrasivo de partículas con 16, 53.5 y 116 μm de diámetro (papel lija # 600, 240 y 120 respectivamente), se reportan en la tabla 4.1, con su respectiva desviación estándar.

Se puede observar que el valor medido de rugosidad no es el mismo que el diámetro de las partículas abrasivas. Los valores de Ra medidos para cada sustrato pulido con los diferentes papeles abrasivos fueron 11, 18,6 y 43,5 μm , respectivamente.

La diferencia entre los dos valores se debe a que las partículas están pegadas a las superficie del papel, perdiéndose parte de su área superficial, por tanto la parte que queda expuesta para el pulido mecánico tiene menor tamaño, y la rugosidad que puede inducir, será menor.

Este efecto de menor rugosidad sobre los sustratos, que el diámetro de las partículas del papel abrasivo, se debe también al desprendimiento y fraccionamiento de las partículas abrasivas, lo que origina partículas abrasivas libres de menor diámetro, además de reducir el tamaño de las partículas que están adheridas a la superficie del papel.

Para los sustratos pulidos mecánicamente y luego anodizados, que corresponden a un cambio en la preparación superficial, previa al depósito del recubrimiento, grupo A, se presenta la variación de la adhesión según la rugosidad superficial del sustrato, en la Figura 5.4.

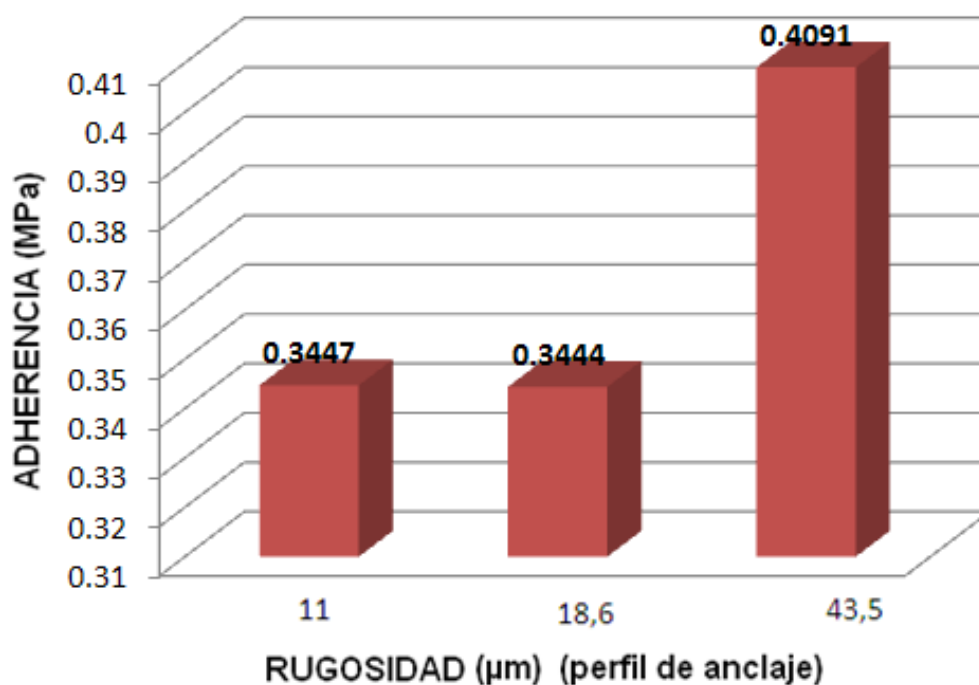


Figura 5.4. Adherencia recubrimientos grupo A.

Para los recubrimientos depositados sobre los sustratos del grupo A, se observa un aumento de la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, con el aumento del perfil de anclaje, como se observa en la figura 5.4, al igual que los recubrimientos del grupo S. En este caso el aumento en el valor medido de adherencia, al pasar del menor perfil de anclaje al mayor es de 1,2 veces,

comprobando que el aumento de las crestas y valles en el sustrato, hace aumentar la adherencia del recubrimiento, según lo reporta, [50].

En el caso de los recubrimientos aplicados sobre la superficie pulida mecánicamente y posteriormente fosfatada, los datos de adherencia medidos son representados en el grafico de la Figura 5.5.

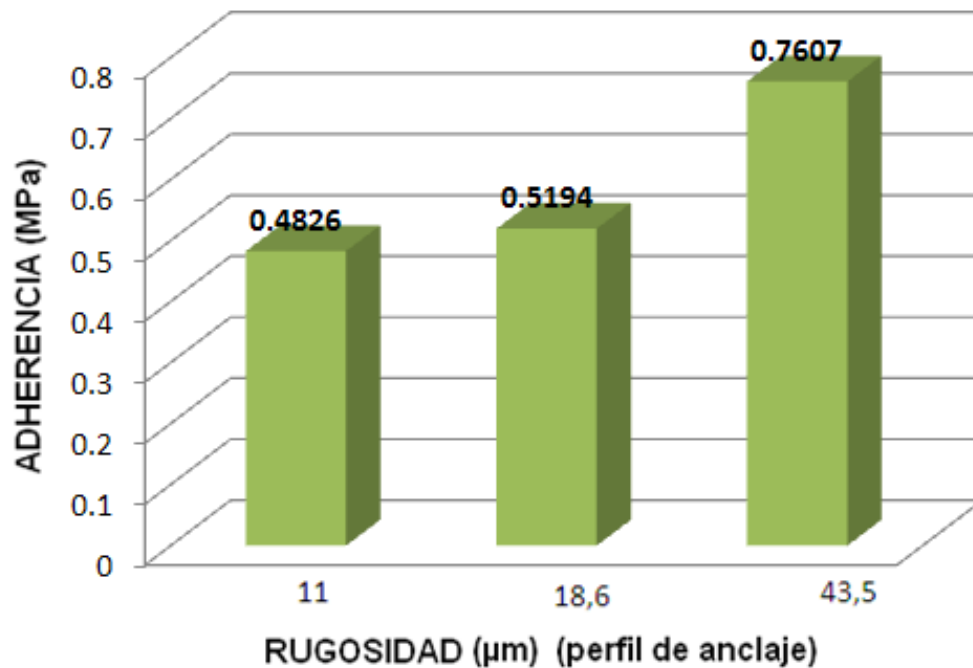


Figura 5.5. Adherencia recubrimientos grupo F.

Como se puede observar en la grafica de la Figura 5.5, el valor de adherencia de los recubrimientos depositados sobre los sustratos pulidos y fosfatados, también aumenta en la medida en que aumenta el perfil de anclaje. En este caso cuando se pasa del perfil de anclaje bajo ($11\mu\text{m}$) al más alto ($43,5\mu\text{m}$), el valor de la adherencia aumenta 1,6 veces, lo que demuestra que el aumento del perfil de anclaje aumenta la adherencia del recubrimiento al sustrato.

Para comparar fácilmente el efecto de los diferentes tratamientos superficiales, sobre la adhesión, se presenta la Figura 5.6, en la cual se puede apreciar el efecto

combinado, del aumento de la rugosidad y el tratamiento superficial del sustrato posterior al pulido mecánico.

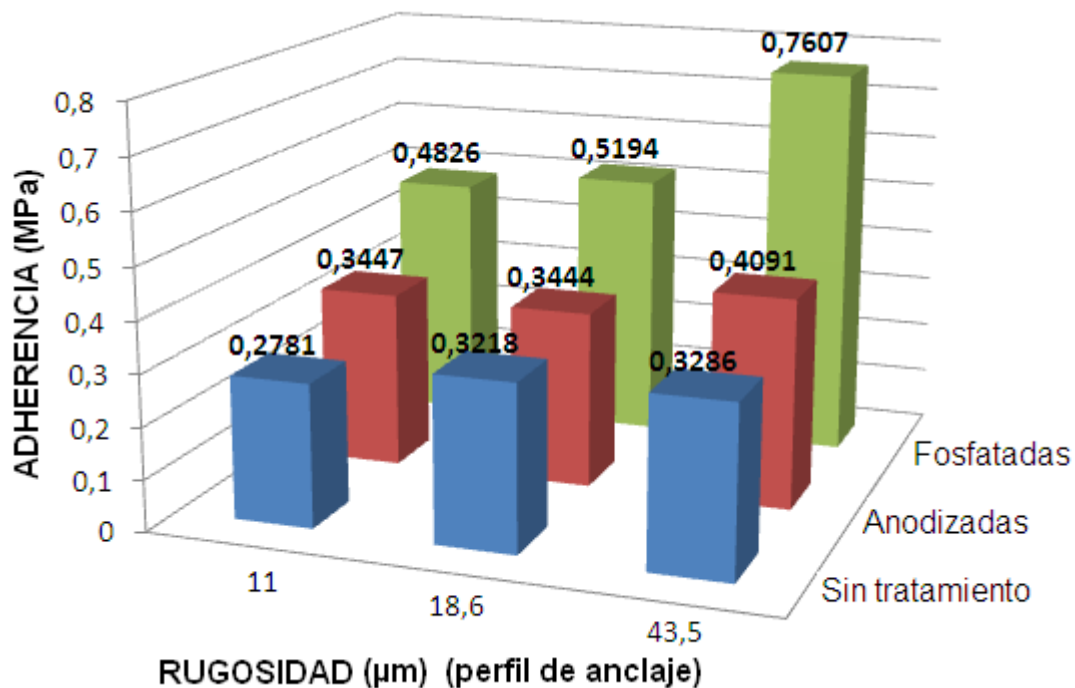


Figura 5.6. Comparación de los valores de adherencia del recubrimiento, según la rugosidad del sustrato y los tratamientos superficiales posteriores.

En la Figura 5.6., se puede apreciar que los tratamientos superficiales tienen una fuerte influencia en la adherencia del recubrimiento, se puede ver que el efecto combinado de aumento del perfil de anclaje y la fosfatación, dan como resultado un aumento de la medida de adherencia de 2,7 veces, en comparación con los recubrimientos sin tratamiento y pulidos al menor perfil de anclaje.

El valor de adherencia de los recubrimientos depositados sobre sustratos anodizados, no presentan una variación estadísticamente representativa, comparados con los valores de adhesión para los recubrimientos depositados

sobre sustratos solo con preparación mecánica, al mismo nivel de rugosidad superficial.

La adherencia del recubrimiento es mayor en los sustratos fosfatados, debido a que estos generan en su superficie una afinidad química con las fases que se precipitan, dando como resultado una unión química más fuerte que la de los demás tratamientos superficiales.

El tratamiento de fosfatación que se describió en la sección 3.2, conduce a obtener inserción de iones fosfato en la superficie del titanio (TiO_2), por dos posibles mecanismos, el primero hace referencia a la adsorción del ión fosfato, sin cambios estequiométricos, disociando un ion OH^- (esquema A, Figura 5.7) y el segundo a la adsorción de un ión fosfato en una vacancia de oxígeno del TiO_2 , generando cambios estequiométricos y la disociación de un ion H^+ (esquema B, Figura 5.7), según. Arronson, et.al. [51]

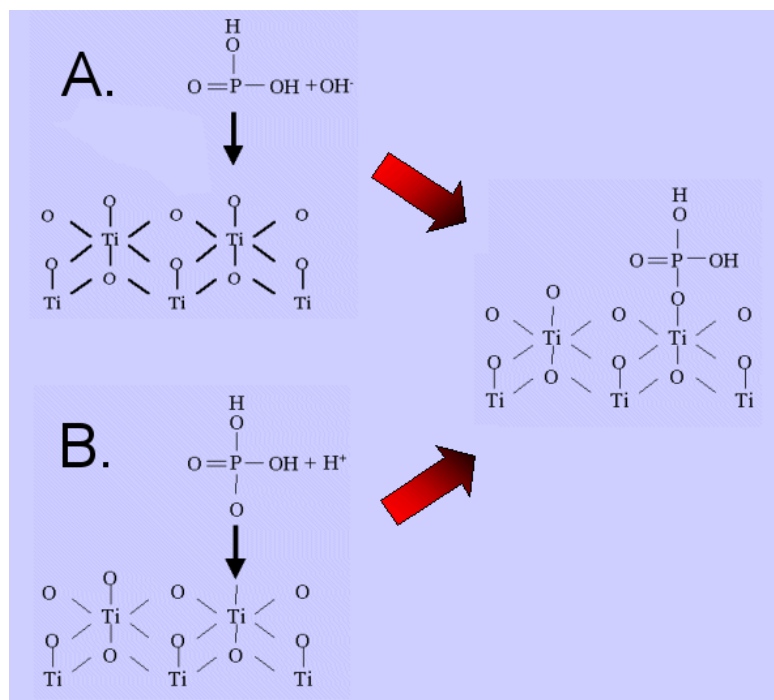


Figura 5.7. Posibles mecanismos que actúan en la adsorción de iones fosfato en la superficie del sustrato, tomado de [51].

De esta forma la superficie del sustrato permitirá la precipitación de los fosfatos de calcio, con una unión química directa, mejorando la adhesión del recubrimiento.

Las superficies de los sustratos ensayados por pruebas de resistencia a la adhesión fueron analizadas para determinar el tipo de rotura que se presentó. La gran mayoría de los sustratos recubiertos presentaron una rotura adhesiva, es decir por la interface sustrato recubrimiento, solo algunos de ellos pero en bajas proporciones, menores en todos los casos al 8% de la superficie, según lo reportado en la Tabla 4.5. , presentaron rotura cohesiva, es decir en el recubrimiento.

Las roturas de tipo adhesivo, significan que el ensayo de adhesión se realizó de forma adecuada y que el valor medido, representa la resistencia a la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

Las roturas de tipo cohesivo pueden indicar una inadecuada aplicación del ensayo, cuando estas se presentan en mayor proporción, o pueden indicar irregularidades en el seno del recubrimiento. Para nuestro caso los valores de rotura cohesiva fueron bajos, menores al 8%, por tanto, la presencia de este tipo de rotura se debe a defectos como falta de unión entre capas de recubrimiento o falta de homogeneidad al interior del recubrimiento.

Estos defectos pueden ser originados por el método de aplicación del recubrimiento, debido a que este se realiza en etapas sucesivas de flujo de solución precursora sobre el sustrato.

A pesar que el aumento en la adhesión de los recubrimientos es evidente este sigue siendo un valor inadecuado para su aplicación en implantes dentales, los cuales requieren de un valor promedio de 4,5 MPa, [12].

Los resultados muestran valores de adherencia bajos comparados con otros métodos de recubrimiento. Esto se debe a que el recubrimiento se obtuvo por un método de precipitación directa, y a presión atmosférica, lo cual hace que la

adherencia dependa exclusivamente de las uniones químicas que pueda presentar el recubrimiento con el sustrato, y no de uniones mecánicas por aplicación de presión o proyección contra el sustrato.

5.3. PRECIPITACION EN SOLUCION ACUOSA Vs. PLASMA SPRAY.

En la Tabla 5.2, se presenta la comparación de los valores de las características de composición química, cristalinidad, rugosidad y adherencia, de los recubrimientos obtenidos en este trabajo por precipitación directa en solución acuosa (PDSA), con las características de recubrimientos obtenidos por plasma spray, y los requerimientos necesarios para una buena oseointegración en implantes dentales, según Conrado, [12].

Las características que se comparan son, composición química del recubrimiento obtenido en términos de fases presentes, % de cristalinidad obtenido sin tratamientos posteriores al recubrimiento, rugosidad promedio Ra en μm de la superficie del recubrimiento y la adherencia sustrato-recubrimiento en MPa. Todos los datos que se presentan, son para recubrimientos aplicados sobre aleaciones de titanio.

Tabla 5.2. Comparación de las características necesarias y las obtenidas para el proceso de oseointegración.

TECNICA	COMPOSICION QUIMICA	% CRISTALINIDAD	RUGOSIDAD Ra (μm)	ADHERENCIA (MPa)
Requisitos necesarios [12]	HA	Mayor a 90	2 - 6	4,5
PDSA	HA	92,92	4,51 – 5,32	0,76
Plasma spray [32,35,36]	DCP, TCP, OCP, ACP, HA	52 - 75	4,8 - 8,8	41 - 70

Como se puede establecer en la Tabla 5.2., las características de composición química, % de cristalinidad y rugosidad de los recubrimientos aplicados por el método propuesto, cumplen con los requisitos necesarios, salvo la adherencia que debe ser mejorada. Sin embargo, quedo claramente demostrado que la adherencia obtenida por el método propuesto es susceptible de modificación, dependiendo del tratamiento superficial previo al proceso de recubrimiento.

La alta adherencia de los recubrimientos aplicados por plasma spray se debe a la alta velocidad de proyección de las partículas semifundidas contra el sustrato, lo que da origen a recubrimientos con valores altos de adhesión, el inconveniente radica en que este tipo de adhesión es en mayor porcentaje de tipo mecánico. En estudios como el de Gaona [52], se ha demostrado que la adhesión de este tipo de recubrimientos disminuye hasta en un 60%, cuando son sometidos a la acción de medios fisiológicos simulados.

Otro inconveniente de los recubrimientos por plasma spray es la necesidad de utilizar tratamientos térmicos posteriores para alcanzar las condiciones de cristalinidad y composición química requeridas.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ◆ El método desarrollado de recubrimiento mediante precipitación directa en solución acuosa, permite obtener HA, con un % cristalinidad y rugosidad, adecuados para el proceso de oseointegración en implantes dentales.
- ◆ La composición química del recubrimiento aplicado mediante precipitación directa en solución acuosa, depende del pH de la solución y la temperatura del sustrato, se obtienen recubrimientos adecuados de HA a condiciones de pH de 10-11 y temperatura de 140 °C.
- ◆ La morfología y topografía superficial de los recubrimientos depende directamente de la temperatura de aplicación del recubrimiento, a mayores temperaturas, la homogeneidad de los recubrimientos fue mejor, para las condiciones estudiadas. Esto se debe a la mayor velocidad de precipitación y crecimiento del recubrimiento de HA.
- ◆ La adherencia del recubrimiento aplicado por el método desarrollado depende exclusivamente de las uniones químicas de este con el sustrato, por tal motivo es muy susceptible a la modificación superficial del sustrato. Las mejores condiciones de adherencia hasta ahora obtenidas, hacen referencia a los recubrimientos depositados sobre sustratos con rugosidad superficial de 43,5 μm y con un tratamiento de fosfatación.

- ◆ La hipótesis inicial del trabajo queda validada, puesto que los resultados de caracterización del recubrimiento obtenido, por el método propuesto, presentan una mejor composición química (alto % de HA), mayor % de cristalinidad y mejores condiciones de rugosidad que los recubrimientos aplicados por plasma spray.

Para futuros trabajos se recomienda:

- ◆ Variar las condiciones de tratamiento superficial, antes de aplicar el método de obtención del recubrimiento, realizando grabados químicos, que puedan mejorar la micro rugosidad del sustrato, aumentando el perfil de anclaje del recubrimiento y por tanto las condiciones de adherencia sustrato-recubrimiento.
- ◆ Cambiar las condiciones de flujo de la solución precursora, empleando flujos constantes sobre el sustrato, con el fin de verificar su influencia en la formación del recubrimiento.
- ◆ Realizar ensayos a diferentes rangos de pH, con el fin de determinar las posibles fases que puedan tener origen a pH en el rango de 5 – 10, buscando obtener el comportamiento a condiciones de pH del cuerpo y por tanto observar su posible comportamiento *in vivo*.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Mish CE (ed.). "Implantología contemporánea". Mosby/Doyma Libros, Madrid (1995).
- [2] Esposito M. Titanium for dental implants (I). En "Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications"; eds. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Springer Verlag, Berlin (2001), p. 827-873.
- [3] Brånemark PI, Breine U, Johansson B, Roylance PJ, Röckert H, Yoffey JM. Regeneration of bone marrow. *Acta Anat* 59 (1964) 1-46.
- [4] Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindström J, Hallen O, Öhman A. Osseointegrated implants in the treatment of edentulous jaw. Experience from a 10-year period. *Scand J Plast Reconstr Surg* 11:suppl.16 (1977) 1-132.
- [5] Davies J. Mechanisms of endosseous integration. *Int J Prosthodont* 1998;11:391-401.
- [6] Albrektsson T, Brånemark PI, Hansson HA, Lindström J. Osseointegrated titanium implants. *Acta Orthop Scand* 52 (1981) 155-170.
- [7] Breme J, Biehl V. Metallic biomaterials. En "Handbook of Biomaterials Properties"; eds. Black J, Hastings G. Chapman & Hall, London (1998), p.137.
- [8] Cochran DL, Schenk RK, Lussi A, Higginbottom FL, Buser D. Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-

etched surface: a histometric study in the canine mandible. *J Biomed Mater Res* 40 (1998) 1-11.

- [9] Brånemark PI, Zarb GA, Albrektsson T. "Prótesis tejido-integradas. La osteointegración en la odontología clínica". Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin (1987).
- [10] Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P, eds. "Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications". Springer Verlag, Berlin (2001).
- [11] Lausmaa J. Mechanical, Thermal, Chemical and Electrochemical Surface Treatment of Titanium. En "Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications"; eds. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Springer Verlag, Berlin (2001), p. 231-266.
- [12] Conrado A. Badenas. Tratamientos de superficies de titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. Nov.2004.
- [13] Mante M, Daniels B, Golden E, Diefenderfer D, Reilly G, Leboy P. Attachment of human marrow stromal cells to titanium surfaces. *J Oral Implant* 2003;29:66-72.
- [14] Bagnò A, di Bello C. Surface Treatment and Roughness Properties of Ti-based Biomaterials. *J Mater Sci: Mater Med* 15 (2004) 935-949.
- [15] Manley, M., Hurst, L., Hindes, R., Dee, R. y Chiang, F. Effects of low-modulus coating on pin-bone contact stresses in external fixation. *J Orthop Res*, 2, (1984), 385-392.
- [16] Friedman, R.J. Advances in biomaterials and factors affecting implant fixation. *Instr Course Lect*, 41, (1992), 127-136.
- [17] Kaplan, F.S., Hayes, W., Keaveny, T., Boskey, A., Einhorn, T. y Iannotti, J. Forma y función del hueso. En: Simon, S.R. (Ed.) *Ciencias básicas en ortopedia*. American Academy of Orthopaedic Surgeons, (1997), 135-191.
- [18] Petit, R. Hydroxyapatite and revision of femoral hip prostheses. *Eur J Orthop Surg Traumatol*, 9, (1999), 107-110.

- [19] Prado Da Silva M.H.; Lima J.H.C.; de Andrade M.C.; Best S.M.; Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surface and Coatings Technology* Volume 137, Number 2, 15 March 2001 , pp. 270-276(7).
- [20] Jaffe, W. y Scott, B. Current concepts review. Total hip arthroplasty with hydroxyapatite coated prostheses. *J Bone Joint Surg Am*, (1996), 1918-1934.
- [21] Frayssinet, P., Vidalain, J., Ranz, X., Cartillier, J. y Rouquet, N. Hydroxyapatite particle migration. *Eur J Orthop Surg Traumatol*, 9, (1999), 95-98.
- [22] Kitsugi, T., Yamamuro, T., Takeuchi, H. y Ono, M. Bonding behavior of three types of hydroxyapatite with different sintering temperatures implanted in bone. *Clin Orthop*, 234, (1988), 280-290.
- [23] P.W. Brown, R.I. Martin, behavior of three types of hydroxyapatite with different sintering temperatures implanted in bone. *Clinical Orthop and Related Research*.(2000) ;302-310.
- [24] Cook, S.D., Thomas, K.A., Kay, J.F. y Jarcho, M. (1988 a) Hydroxyapatite-coated porous titanium for use as an orthopedic biologic attachment system. *Clin Orthop*, 230, 303-312.
- [25] Cook, S.D., Thomas, K.A., Kay, J.F. y Jarcho, M. (1988 b) Hydroxyapatite-coated titanium for orthopedic implant applications. *Clin Orthop*, 232, 225-243.
- [26] Cook, S.D., Thomas, K.A. y Kay, J.F. (1991) Experimental coating defects in hydroxylapatite coated implants. *Clin Orthop*, 265, 280-290.
- [27] Geesink, R., de Groot, K. y Klein, C.P. (1987) Chemical implant fixation using hydroxyl-apatite coatings. The development of a human total hip prosthesis for chemical fixation to bone using hydroxyl-apatite coatings on titanium substrates. *Clin Orthop*, 225, 147-170.
- [28] Geesink, R.G., de-Groot, K. y Klein, C.P. (1988) Bonding of bone to apatite-coated implants. *J Bone Joint Surg Br*, 70, 17-22.
- [29] Tisdell, C.L., Goldberg, V.M., Parr, J.A., Bensusan, J.S., Staikoff, L.S. y Stevenson, S. (1994) The influence of a hydroxyapatite and tricalcium-

phosphate coating on bone growth into titanium fiber-metal implants. *J Bone Joint Surg Am*, 76, 159-171.

- [30] Lacefield W.R, Ong J L Calcium Phosphate coating for medical and dental implants colloids and surfaces,1993.
- [31] Tsui Y.C. Doyle C. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part1: Mechanical properties and residual stress levels, *Biomaterials*, 1998.
- [32] Tsui Y.C. Doyle C. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part2: optimization of coatings properties, *Biomaterials*, 1998.
- [33] M.T. Carayon and J.L. Lacout, Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Journal of Solid State Chemistry* 172 (2003) 339–350
- [34] Serekian, P. (1993) Process application of hydroxylapatite coatings. En: Geesink, R.G.T. y Manley, M.T., (Eds.) *Hydroxylapatite coatings in orthopaedic surgery*, 81-88. New York: Raven Press, Ltd., 405-409.
- [35] Limin Sun, Christopher C. Berndt a, Clare P. Grey; Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings; *Materials Science and Engineering A360* (2003) 70-84.
- [36] Yu-Peng Lu, Yi-Zhang song, Rui-Fu Zhu; Factors influencing phase compositions and structure of plasma sprayed hydroxyapatite coatings during heat treatment, *Applied surface science*, 206, (2003), 345-354.
- [37] Brendel T, Ángel A and Russel C. Hydroxyapatite coatings by a polymeric route, *Materials in medicine*, 1992.
- [38] Lucas L.C. Lacefield W.R, Ong J L Calcium Phosphate coating for medical and dental implants colloids and surfaces,1993.
- [39] Kokubo T, Miyaji F, Kim HM. Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals. *J Amer Ceram Soc* 79 (1996) 1127-1129.
- [40] Ohtsuki C, Iida H, Hayakawa S, Osaka A. Bioactivity of titanium treated with hydrogen peroxide solutions containing metal chlorides. *J Biomed Mater Res* 35 (1997) 39-47.

- [41] Campbell, A., Song, L., Li, X., Nelson, B., Bottoni, C., Brooks, D. y DeJong, E. (2000) Development, characterization, and anti-microbial efficacy of hydroxyapatite-chlorhexidine coating produced by surface-induced mineralization. *J Biomed Mater Res*, 53, 400-407.
- [42] Wen HB, de Wijn JR, de Groot K, Cui FZ. A simple method to prepare calcium phosphate coatings on Ti6Al4V. *J Mater Sci: Mater Med* 8 (1997) 765-770.
- [43] G Vereecke and J Lemaitre. "Calculation of the solubility diagrams in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-FiNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ". *J. Cryst. Growth* 104 (1990) 820-8
- [44] Espinosa D. M., Jaimes M. L. ; Forero L.E. "anodizado de las aleaciones de titanio Ti6Al4V-ELI, utilizados en la fabricacion de implantes", Tesis pregrado. Universidad industrial de Santander, 2006.
- [45] Driessens F.C.M, Verbeeck R.M.H., *Biomaterials*, CRC Press, 1990.
- [46] Morton, R.D., synthetic chloroapatites and equilibria in the system calcium orthophosphate – calcium chloride, *Norsk. Geol*, 41, 223, 1961.
- [47] M. Okido, M. Ishikawa, K. Kuroda, O. Takai, "Hydroxyapatite coating on titanium by means of thermal substrate method in aqueous solutions", *Solid State Ionics*, 151, 47-52, 2001.
- [48] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, "The influence of pH and temperature on the morphology of Hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method", *Ceramics International*, 29, 629-633, 2003.
- [49] M. C. de Andrade, M. R. Tavares, T. Ogasawara, "Hydrothermal nucleation of hydroxyapatite on titanium surface", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 505–510, 2002.
- [50] Kitsugi, T., Yamamuro, T., Takeuchi, H. y Ono, M. (1988) Bonding behavior of three types of hydroxyapatite with different sintering temperatures implanted in bone. *Clin Orthop*, 234, 280-290.
- [51] B.-O. Arronson, P. Descouts, Phosphate adsorption on Titanium Oxide studied by some electron spectroscopy, Diploma Work in physics, 1999.

[52] Gaona M., “Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyeccion termica y studio *in-vitro* de la funcion osteoblastica”, Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, 2004.