



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLAS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS**

---

“DEPOSITACIÓN AUTOCATALÍTICA DE RECUBRIMIENTOS CA/P  
SOBRE UN SUSTRATO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L Y FOR-  
MACIÓN DE HIDROXIAPATITA MEDIANTE INMERSIÓN EN SBF”

Tesis para optar al grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

**ANTONIO DE JESÚS BARRERA VILLATORO**

Ingeniero en Materiales, Instituto Tecnológico de Morelia, 2010.

**Ph.D. ENA ATHENEA AGUILAR REYES**

Morelia Michoacán, México, Agosto, 2013

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco el apoyo brindado para la realización de este trabajo y la confianza que deposito en mí, a mi asesora:

**Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes**

Ademas de la aportación de sus conocimientos que me han sido de gran utilidad, agradezco el tiempo, dedicación y esfuerzo para guirame por el camino de la investigación y por haberme brindado las herramientas necesarias para desarrollar esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por el apoyo económico otorgado mediante la beca 392576.

Al **Instituto de Investigaciones Metalurgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo**, por permitirme pertenecer al programa de Maestria en Metalurgia y Ciencia de los Materiales.

Agradezco la paciencia, comprensión y animo que brindo mi familia y en especial a ti *Deisy Ramírez Vinazco*, gracias por todo tu tiempo, apoyo y amor.

A todos los que participaron directa o indirectamente en esta etapa les doy **gracias infinitas**.

## **DEDICATORIA**

Quiero dedicar con todo mi amor y respeto el presente trabajo, a Dios que me ha permitido la dicha de llegar a este momento.

A mis padres quienes me dieron la existencia y quienes me alentaron aun en las peores situaciones.

*Ma. Guadalupe Villatoro Ramirez*

*Jesus Barrera Arias*

A quien ha estado conmigo hombro a hombro, y quien me ha inculcado el valor de la constancia y el amor por lo que hacemos.

*Deisy Ramirez Vinazco*

A mis hermanos quienes, con quienes hemos reido y llorado, pero sobre todo hemos aprendido a no rendirnos:

*Horacio Barrera García*

*Eliuth F. Barrera Villatoro*

*Wendy Lizeth Barrera Villatoro*

*Jonathan Ivan Barrera Villatoro*

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	II
DEDICATORIA.....	III
ÍNDICE GENERAL.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
I. INTRODUCCIÓN .....	1
I.1 Objetivos .....	2
I.2 Justificación.....	3
I.3 Hipótesis.....	4
II. MARCO TEÓRICO .....	6
II.1 Materiales usados como biomateriales .....	8
II.1.1 Propiedades mecánicas.....	9
II.2 Biocompatibilidad.....	10
II.2.1 Osteointegración.....	12
II.3 Biomateriales de uso ortopédico .....	13
II.3.1 Materiales metálicos como implantes .....	13
II.4 Acero inoxidable como biomaterial.....	16
II.4.1 Aceros inoxidables austeníticos .....	17
II.4.2 Aceros inoxidables en dispositivos médicos no implantables .....	18
II.4.3 Especificaciones de implantes.....	18
II.4.4 Aceros inoxidables más comunes en la industria médica .....	19

II.5 Fosfatos de calcio.....	19
II.5.1 Hidroxiapatita.....	22
II.6 Corrosión en los implantes ortopédicos .....	23
II.7 Técnicas de aplicación de recubrimientos.....	28
II.7.1 Depositación Autocatalítica .....	34
II.7.2 Recubrimientos de hidroxiapatita (HA) .....	37
II.8 Recubrimientos biocompatibles .....	38
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
III.1 Materiales iniciales .....	55
III.1.1 Sustrato .....	55
III.1.2 Acondicionamiento de los sustratos.....	55
III.1.3 Sensibilización de los sustratos.....	56
III.1.4 Activación de los sustratos.....	56
III.2 Depositación autocatalítica de recubrimientos de Ca/P.....	56
III.3 Pruebas de bioactividad .....	59
III.3.1 Preparación de SBF.....	60
III.4 Técnicas de caracterización .....	62
III.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido .....	63
III.4.2 Difracción de rayos x .....	63
III.4.3 Espectroscopia de Infrarrojo .....	63
IV. RESULTADOS .....	64
IV.1 Caracterización de los sustratos de acero inoxidable 316L.....	64
IV.2 Caracterización de los recubrimientos Ca/P.....	65
IV.3 Caracterización de los sustratos de acero inoxidable 316L después de la inmersión en SBF .....	85

CONCLUSIONES.....	99
REFERENCIAS .....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

<b>Figura 2.1</b> Tejidos u órganos dañados cuya función se puede, o se podría, restaurar por implantación de prótesis o de órganos bioartificiales (en rojo) [12].....	13
<b>Figura 2.2</b> Prótesis de rodilla y cadera en la cual intervienen simultáneamente materiales metálicos, cerámicos y poliméricos [14].....	15
<b>Figura 2.3</b> Módulo elástico para diferentes materiales usados para la fabricación de implantes comparados con el hueso humano [14].....	17
<b>Figura 2.4</b> Micrografía de acero inoxidable austenítico.....	18
<b>Figura 2.5</b> Diagrama de equilibrio ternario para el sistema CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O [23].....	22
<b>Figura 2.6</b> Proyección de la estructura de hidroxiapatita en el plano basal (001) [23].....	23
<b>Figura 2.7</b> Los 2 principios de rompimiento de la pasividad: (a) trayectoria general de corrosión metálica con la disolución de la película, (b) trayectoria de la corrosión por picadura [25].....	26
<b>Figura 2.8</b> Liberación iónica del titanio y algunas de sus aleaciones en una solución Ringer. ....	27
<b>Figura 2.9</b> Técnicas de preparación de capas delgadas (PLD = deposición por láser pulsado, LPCVD = técnicas de CVD de baja presión, PECVD = técnicas de CVD asistidas por plasma) [32]. ....	30
<b>Figura 2.10</b> Intervalo típico de espesores obtenidos en las diferentes técnicas de deposición [32] .....	31
<b>Figura 2.11</b> Rango típico de temperaturas de preparación [32] .....	31
<b>Figura 2.12</b> Deposición inicial de los cristales de brushita en forma de agujas sobre el sustrato Ti-6Al-4V (1 h en solución-1 a condiciones normales) [39].....	39
<b>Figura 2.13</b> Deposición de brushita sobre el sustrato de Ti-6Al-4V después de sumergirlos en solución-2 por 48 h [39].....	46
<b>Figura 2.14</b> Micrografías de los recubrimientos de Ca-P hechos sobre la superficie de los sustratos HMWPE. (a) Muestra antes del recubrimiento. Muestra recubierta (b) después de 60 min en baño ácido y (c) después de ser sumergida por 14 días en SBF. La micrografía (d) muestra en detalle la estructura del recubrimiento en (c) [40].....	41

<b>Figura 2.15</b> Micrografías de los recubrimientos de Ca-P hechos sobre la superficie de los sustratos SEVA-C. (a) Muestra antes del recubrimiento. Muestra recubierta (b) después de 60 min en baño alcalino, (c) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF, (d) después de baño ácido y (e) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF [40] ..	42
<b>Figura 2.16</b> Micrografías de los recubrimientos de Ca-P hechos sobre la superficie de los sustratos SCA. (a) Muestra antes del recubrimiento. Muestra recubierta (b) después de 60 min en baño alcalino, (c) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF, (d) después de baño ácido, (e) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF, y (f) perspectiva de la sección transversal [40] .....	49
<b>Figura 2.17</b> Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento producido por FACVD, mostrando la fase mayor HA y los trazas de fosfato tricálcico [46].....	44
<b>Figura 2.18</b> Imagen de MEB del depósito de HA. Se puede observar una estructura con poros creando una red interconectada (1000X) [46]. .....	45
<b>Figura 2.19</b> Sección transversal del recubrimiento de hidroxiapatita mostrando los macroporos o espacios cerca del sustrato: (a) 150X y (b) 500X [46] .....	45
<b>Figura 2.20</b> Espectrograma de infrarrojo donde se muestran los grupos funcionales de la hidroxiapatita [46]. .....	46
<b>Figura 2.21</b> Difractogramas de rayos X de la HA depositada a $E_{\text{appl}}=-1.3$ V vs SCE y $T = 25$ °C por 1 h: (a) depósito, (b) sinterizada a 400 °C, y (c) sinterizada a 600 °C [47].....	47
<b>Figura 2.22</b> Difractogramas de rayos X de la HA depositada a $E_{\text{appl}}=-1.3$ V vs SCE y $T = 25$ °C por 1 h: (a) depósito, (b) sinterizada a 600 °C por 1h, y (c) sinterizada en vacío a 800 °C por 1 h [47].....	47
<b>Figura 2.23</b> Micrografías de los recubrimientos de HA electrodepositados a $E_{\text{appl}}=-1.3$ V vs SCE y $T = 65$ °C por 1 h: (a) una sola capa sinterizada a 600 °C en aire por 1 h, y (b) doble capa sinterizada a 600 °C por 1 h [47] .....	48
<b>Figura 2.24</b> Micrografía MEB de un recubrimiento de HA depositado sobre un sustrato metálico preoxidado de MA956 y sinterizado a 550 °C [41]. .....	48
<b>Figura 2.25</b> Imágenes de MEB de las muestras obtenidas con (a) 0.1 y (b) 0.2 g/L de quitosano [42]. .....	48

<b>Figura 2.26</b> Micrografía de la sección transversal de una doble capa depositada sobre la superficie del titanio. I - Capa de hidroxiapatita, II - Capa de activación, y III - Titanio [43]. .....	48
<b>Figura 2.27</b> Superficie del recubrimiento de hidroxiapatita (a) 3, (b) 7, (c) 14, y (d) 21 días [44] .....	48
<b>Figura 2.28</b> Micrografías de sustratos inmersos a diferentes tiempos en solución SBF (a) 0, (b)10, (c) 15, (d) 20, (e) 25, y (f) 30 días [45]......	48

### CAPÍTULO 3

<b>Figura 3.1</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental. ....	54
<b>Figura 3.2</b> Arreglo experimental para la depositación autocatalítica de los recubrimientos Ca/P. ....	58

### CAPÍTULO 4

<b>Figura 4.1</b> Micrografías de MEB de las muestras CaPS1 y CaPS2. (a) y (b) 100X; (c) y (d) 500X; (e) y (f) 5000X; (g) y (h) mapeo a 500X. ....	66
<b>Figura 4.2</b> Micrografía de MEB de la muestra CaPS1 señalando los puntos 1 y 2 donde se realizaron los microanálisis por EDS. ....	67
<b>Figura 4.3</b> Espectro de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS1 .....	68
<b>Figura 4.4</b> Espectro de EDS en la zona 2 de la muestra CaPS1.....	69
<b>Figura 4.5</b> Micrografía de MEB de la muestra CaPS2 mostrando las zonas de análisis por EDS.....	70
<b>Figura 4.6</b> Espectro de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS2.....	71
<b>Figura 4.7</b> Espectro de EDS de la zona 2 de la muestra CaPS2.....	72
<b>Figura 4.8</b> Espectro de EDS de la zona 3 de la muestra CaPS2.....	73
<b>Figura 4.9</b> Micrografía de MEB del depósito en la muestra CaPS3 con las zonas marcadas de los análisis por EDS. ....	74
<b>Figura 4.10</b> Espectros de EDS de las diferentes zonas de la muestra CaPS3. (a) zona 1, (b) zona 2, y (c) zona 3.....	75
<b>Figura 4.11</b> Micrografía de MEB de la muestra CaPS4 donde se indican las 3 zonas de análisis por EDS. ....	76

<b>Figura 4.12</b> Espectro de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS4.....	77
<b>Figura 4.13</b> Análisis EDS de las zona 2 de la muestra CaPS4.....	78
<b>Figura 4.14</b> Análisis EDS de la zona 3 de la muestra CaPS4. ....	79
<b>Figura 4.15</b> Micrografía de la muestra CaPS0 a 500X, (1) zona del sustrato y (2) zona del depósito.....	80
<b>Figura 4.16</b> Espectro de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS0.....	81
<b>Figura 4.17</b> Espectro de EDS de la zona 2 de la muestra CaPS0.....	82
<b>Figura 4.18</b> (a) Imagen de MEB y (b) espectro de EDS de la muestra M1 con recubrimiento con una relación Ca/P de 1.....	83
<b>Figura 4.19</b> (a) Imagne de MEB y (b) espectro de EDS de la muestra con recubrimiento con una relación Ca/P de 1.5 .....	84
<b>Figura 4.20</b> Imágenes de MEB de sustratos de acero inoxidable 316L sin recubrir a diferentes tiempos de inmersión en SBF .....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

### CAPÍTULO 2

<b>Tabla II.1</b> Definición de las características biológicas de biomateriales basadas en su origen y el perfil biológico [13].....	7
<b>Tabla II.2</b> Tipos de materiales más utilizados como componentes en prótesis de cadera ....	8
<b>Tabla II.3</b> Clasificación de los biomateriales basados en su interacción con los tejidos de los alrededores .....	11
<b>Tabla II.4</b> Metales y aleaciones implantables [18].....	14
<b>Tabla II.5</b> Propiedades mecánicas de los diferentes grados del titanio comercialmente puro .....	15
<b>Tabla II.6</b> Características de los aceros inoxidable y titanio y sus aleaciones utilizados en fijación de fractura y remplazo de articulaciones [19] .....	16
<b>Tabla II.7</b> Usos de los biocerámicos en el campo de la medicina [13].....	19
<b>Tabla II.8</b> Propiedades de diferentes fosfatos de calcio [22]. .....	21
<b>Tabla II.9</b> Técnicas de depositación de recubrimientos biocerámicos más usadas [33-35]	32
<b>Tabla II.10</b> Composición de las soluciones a las que fueron sometidos los sustratos y pH [39] .....	38
<b>Tabla II.11</b> Composición de los baños autocatalíticos y condiciones de operación respectivamente para la producción de recubrimientos Ca-P [40].....	40

### CAPÍTULO 3

<b>Tabla III.1</b> Composiciones de los baños usados para hacer los recubrimientos. ....	57
<b>Tabla III.2</b> Condiciones experimentales para la depositación autocatalítica de los recubrimientos Ca/P .....	59
<b>Tabla III.3</b> Matriz de experimentos.....	59
<b>Tabla III.4</b> Concentración iónica del fluido corporal simulado y el plasma sanguíneo humano [38].....	59
<b>Tabla III.5</b> Cantidad y orden de reactivos para la preparación de SBF [39].....	61

## **CAPÍTULO 4**

<b>Tabla IV.1</b> Comparación de los resultados obtenidos del análisis de fluorescencia de rayos X y espectrometría de chispa respecto de la composición según la norma ASTM A140/A240M.....	64
<b>Tabla IV.2</b> Análisis químico de la zona 1 en la muestra CaPS1.....	67
<b>Tabla IV.3</b> Análisis químico de la zona 2 en la muestra CaPS1.....	68
<b>Tabla IV.4</b> Análisis químico de la zona 1 de la muestra CaPS2.....	70
<b>Tabla IV.5</b> Análisis químico de la zona 2 de la muestra CaPS2.....	71
<b>Tabla IV.6</b> Análisis químico de la zona 3 de la muestra CaPS2.....	72
<b>Tabla IV.7</b> Análisis químico de la zona 1 de la muestra CaPS4.....	76
<b>Tabla IV.8</b> Análisis químico de la zona 2 de la muestra CaPS4.....	77
<b>Tabla IV.9</b> Análisis químico de la zona 3 de la muestra CaPS4.....	78
<b>Tabla IV.10</b> Cuantificación elemental de la zona 1 de la muestra CaPS0.....	80
<b>Tabla IV.11</b> Cuantificación elemental de la zona 2 de la muestra CaPS0.....	81

## RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollo una nueva técnica de depositación autocatalítica y usada para recubrir. La depositación se realiza por una ruta sin el uso de corriente eléctrica aplicada, el metodo se basa en reacciones de oxido-reducción. Los depósitos son realizados sobre la superficie del material por una reacción química denominada autocatalítica. La propuesta del metodo se basa en las ventajas que tiene sobre las rutas convencionales, tal es el caso de rocío pirolítico: (i) los recubrimientos pueden realizarse en formas complejas e implantables microporosos, (ii) se espera que la capa húmeda de Ca-P sea formada bajo condiciones más controladas, (iii) es una forma simple y costo-beneficio para producir recubrimientos de Ca-P y (iv) no tiene efectos térmicos adverso en los sustratos. El objetivo del presente investigación fue obtener un recubrimiento bioactivo sobre un sustrato de acero inoxidable 316L que no son bioactivos por si mismos. Se estudio la habilidad de formación de hidroxiapatita en los sustratos metálicos recubiertos durante la inmersión en SBF por diferentes periodos de tiempo. Las condiciones experimentales para los recubrimientos fueron pH=5.0, 5.5 y 6.0, temperatura=80, 85 y 90°C y tiempo=30 y 60 min con Ca/P relación en peso de 1.0, 1.5 y 2.15.

Se logro obtener una material recubierto mediante la técnica autocatalítica de depositación a condiciones de  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=60\text{ min}$  y  $\text{pH}=6$ .

Mediante los estudios de MEB y EDS se observó que a mayor incremento en el tiempo, temperatura y pH se obtuvieron recubrimientos más uniformemente distribuidos, con relaciones Ca/P mayores a 1.75 por ciento en peso.

Se observo que la variación de concentración de sales en relación de Ca/P, no tenia efecto significativo en la composición final del recubrimientos.

Los materiales recubiertos muestran mayor bioactiviad que los materiales sin recubrimiento, los cuales son más susceptibles al ataque por iones de  $\text{Cl}^-$ .

Los estudios de SBF muestran que la formación de HA en los recubrimientos se comienza a dar de manera más notoria después de los 14 días de inmersión.

## ABSTRACT

In the present work a new autocatalytic deposition methodology was developed and used to coat metal implants. The developed coating methodology uses a deposition route that is totally "electroless", i.e., does not require the use of electric current application for its application, being based on redox reactions. Therefore, the Ca-P coating is deposited on the materials surfaces by an autocatalytic chemical reaction. The proposed method has been pointed out to have the following advantages over conventional ones, such as plasma spraying: (i) coatings can be produced onto complex-shaped and/or microporous implants, (ii) the wet formed Ca-P layer is expected to be formed under more controlled conditions, (iii) it is a simple and cost-effective way to produce Ca-P coatings and (iv) there is no adverse effect of heat on substrates. The aim of the present research was to obtain bioactive coatings on stainless steel AISI 316L substrates that are not intrinsically bioactive. The hydroxyapatite formation ability was studied on coated metallic substrates during immersion in SBF for varying periods of time. The experimental conditions for the electroless plating bath were pH=5.0, 5.5 and 6.0, temperature=80, 85 and 90°C and time=30 and 60 min with a Ca/P weight ratio of 1.0, 1.5 and 2.15.

Coated material was obtained by the technique autocatalytic deposition conditions at  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 60\text{ min}$  and  $\text{pH} = 6$ .

Through SEM and EDS studies were observed that the higher parameters, in the time, temperature and pH were obtained coatings more evenly distributed, with relationships Ca/P greater than 1.75 % wt.

It was observed that the variation in salt concentration ratio Ca/P, had no significant effect on the final composition of the coatings.

Coated materials exhibit greater bioactividad that uncoated materials, which are more susceptible to attack by Cl-ions.

SBF studies show that the formation of HA in the coatings are beginning to give way more noticeable after 14 days of imersion.

### I. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales están destinados a su aplicación en seres vivos, y para su fabricación se requiere la coordinación de expertos de muy diversos campos. El campo de los biomateriales ha experimentado un espectacular avance en los últimos años y una motivación para ello ha sido que la esperanza de vida aumente de forma considerable, un biomaterial es entonces un *material diseñado para entrar en contacto con sistemas biológicos y evaluar, tratar, mejorar o reemplazar tejidos, órganos o funciones del cuerpo* [1].

En la última década, cientos de miles de individuos han sido afectados por problemas de trauma, envejecimiento, degradación y otras patologías involucrados en el sistema musculoesquelético. La década 2000-2010 fue declarada como la década de los huesos y las articulaciones por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [2].

Como resultado de las altas incidencias relacionadas con los problemas musculoesqueléticos, los costos e ingresos en los tratamientos médicos para el cuidado de la salud han aumentado drásticamente, tanto así que, más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y es un hecho bien conocido en nuestra sociedad, la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes.

De esta manera, una de las características esenciales que se exigen a los biomateriales es su biocompatibilidad, entendida como la cualidad de no inducir efectos tóxicos o dañinos sobre sistemas biológicos, desencadenando una respuesta apropiada por parte del receptor y con un fin específico. Tomando en cuenta lo anterior y sabiendo que uno de los problemas principales a los que se enfrentan los biomateriales, es que no existe un material monolítico con las características necesarias para tener un rendimiento óptimo, se hace necesario combinar las bondades de dos o más materiales para encontrar el equilibrio entre propiedades mecánicas y químico-biológicas que se ajusten a las necesidades.

La forma más común de obtener las condiciones deseadas es la de realizar un recubrimiento de un material 1 (sustrato) con un material 2 (recubrimiento). Sin embargo, uno de los retos en el desarrollo de recubrimientos es el procesamiento.

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, existen muchas técnicas para obtener recubrimientos, sin embargo son métodos que necesitan de maquinaria sofisticada para su elaboración y por ende son muy costosos.

Este trabajo hace referencia a la obtención de un material metálico (acero inoxidable 316L) recubierto con un fosfato de calcio (hidroxiapatita, HA) mediante la técnica autocatalítica (*electroless*).

### I.1 Objetivos

#### Objetivo general

Obtener recubrimientos Ca/P por depositación autocatalítica sobre sustratos de acero inoxidable 316L con un alto grado de adhesión y estudiar su capacidad para la formación de hidroxiapatita al contacto con soluciones fisiológicas simuladas.

#### Objetivos específicos

1. Implementar una técnica de depositación autocatalítica de recubrimientos Ca/P para la modificación superficial de sustratos de acero inoxidable 316L.
2. Estudiar la bioactividad de los recubrimientos Ca/P por el monitoreo de la formación de hidroxiapatita a partir de experimentos de inmersión en solución fisiológica simulada (*SBF - Simulated Body Fluid*).
3. Realizar la caracterización de la microestructura de la capa Ca/P antes y después de los ensayos de inmersión en SBF.
4. Evaluar la formación de la hidroxiapatita en los recubrimientos respecto del sustrato sin modificación de la superficie.

### **I.2 Justificación**

Las enfermedades musculoesqueléticas son algunas de las condiciones médicas más frecuentes y tienen un impacto importante en la salud y la calidad de vida de la población, tan es así que en 1998, las enfermedades musculoesqueléticas significaron un costo de \$128 billones de dólares a la economía de Estados Unidos [3]. Una de las vertientes más prometedoras de los biomateriales busca también satisfacer el requisito de resistencia a esfuerzos mecánicos y la corrosión debido a los medios fisiológicos, mediante el desarrollo de sustitutos óseos que sean osteoconductivos, osteoinductivos, osteogénicos, estructuralmente resistentes y reabsorbibles, tomando en cuenta que ninguno de los materiales disponibles actualmente para su empleo en la clínica humana reúne todas estas características, por lo que se pretende desarrollar nuevos biomateriales, lo cual representa un esfuerzo interdisciplinario que requiere de la colaboración de diferentes ciencias, así como también especialistas biomédicos, clínicos y patólogos, entre muchos otros [4].

Las necesidades anteriores, en especial la relación con las propiedades mecánicas, han conducido a la utilización de metales y aleaciones metálicas con buena compatibilidad, pasividad química y propiedades adecuadas para el buen comportamiento a largo plazo. Sin embargo, la corrosión que se presenta en los implantes metálicos es crítica porque puede afectar de forma adversa no sólo la biocompatibilidad sino también la integridad mecánica de éstos. Lo anterior, se produce debido a que la liberación de iones procedente de la prótesis lo que puede resultar en reacciones biológicas adversas y acarrear la falla mecánica del dispositivo implantado. Metales como el titanio, acero inoxidable 316L y las aleaciones Co-Cr, tienen mucho éxito, debido a su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión en medios fisiológicos [5]. Los fosfatos de calcio, entre ellos la hidroxiapatita (HA), han sido utilizados en medicina por cerca de 20 años y se ha comprobado que ya sea densos o macroporosos o nanométricos, son bioactivos, y son aceptados por el sistema biológico, como reportan diferentes autores [6-11]. Sin embargo, tienen propiedades mecánicas insuficientes para las aplicaciones como soporte. De acuerdo a lo antes mencionado y a que actualmente no existe un material que combine estas bondades (resistencia mecánica, resistencia a medios corrosivos y facilidad de fabricación) se hace importante el uso de materiales compuestos con elevado módulo elástico (metal) y un recubrimiento (cerámico) que nos brinde

## *CAPITULO I. INTRODUCCIÓN*

una respuesta bioactiva alta y una morfología adecuada para el anclaje del tejido vivo y con esto evitar que el material pierda contacto con el huésped o tejido humano.

### **I.3 Hipótesis**

Un biomaterial óptimo para implante debe cumplir con propiedades específicas, como bioactividad, biocompatibilidad y resistencia a los medios fisiológicos corrosivos. Es bien conocido que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable se basa en una capa pasiva en la superficie formada en medios de corrosión oxidativos estables. Sin embargo, en medios fisiológicos corrosivos este material libera iones que afectan su biocompatibilidad, por lo que solo pueden ser usados como implantes temporales. Por otro lado, los fosfatos de calcio son cerámicos resistentes a medios corrosivos y altamente biocompatibles, esto debido a que son idénticos estructural y químicamente a la fase mineral del hueso, por lo anterior generan un enlace químico entre el hueso y el implante, esto reduce el movimiento, el cual está asociado con fracturas y promoción de la colonización del hueso. Es de esperar que al combinar la resistencia mecánica del acero 316L con un recubrimiento de fosfato de calcio resistente a la corrosión y con un grado de biocompatibilidad excepcional, dará como resultado un biomaterial que puede ser usado como un implante permanente y ampliar los campos de aplicación del mismo en el cuerpo humano.

La tesis está ordenada de la siguiente manera: en el Capítulo 2, se hace una revisión bibliográfica haciendo mención de los métodos más utilizados para la obtención de recubrimientos, así como las principales características de éstos; de igual manera se resumen las características de los biomateriales más empleados, de las propiedades que los caracterizan y algunos ejemplos de sus aplicaciones; además, se hace una descripción de los materiales y el método de depositación utilizado en el presente trabajo. En el Capítulo 3 se detalla la metodología que se siguió para la obtención de los recubrimientos de Ca/P sobre los sustratos de acero inoxidable 316L, así como una descripción de los materiales y reactivos de partida, y las técnicas para el análisis y caracterización. En el Capítulo 4 se describen los resultados sobre la caracterización microestructural y composicional de los recubrimientos obtenidos por depositación autocatalítica, las características de los baños empleados y su

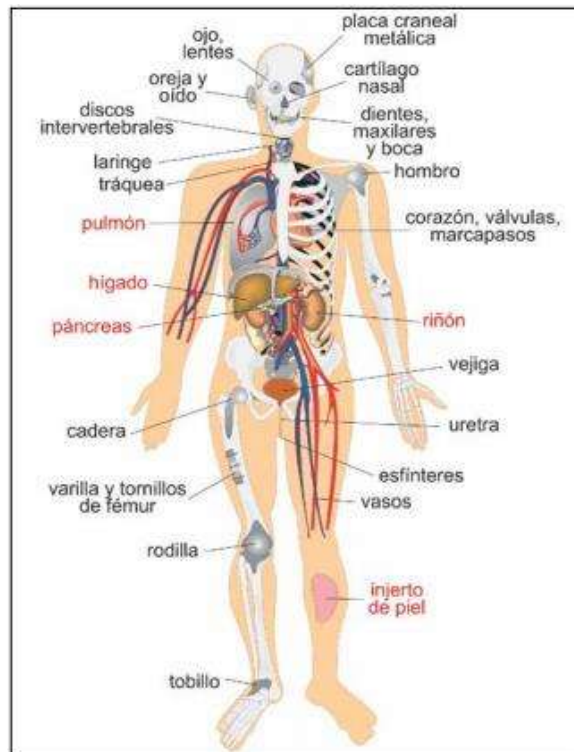
## *CAPITULO I. INTRODUCCIÓN*

efecto en las propiedades del depósito, y finalmente los resultados sobre el comportamiento de los sustratos recubiertos después de la inmersión en el fluido corporal simulado. En el último capítulo se enlistan las principales conclusiones obtenidas después del análisis y discusión de los resultados.

# CAPÍTULO II

## II. MARCO TEÓRICO

Con la edad, el tejido óseo deja de renovarse y las fracturas se multiplican, por lo que son necesarios materiales capaces de cumplir con los requerimientos mecánicos y biológicos a los que normalmente es sometido el hueso. Los materiales artificiales y dispositivos han sido desarrollados para reemplazar un daño en el cuerpo humano, debido al envejecimiento de la población como consecuencia del desarrollo de la sociedad y con el objetivo de prolongar el tiempo de vida, para mejorar o restaurar alguna función de algún tejido específico. En la Figura 2.1, se muestran los tejidos u órganos que pueden ser restaurados por medio de implantes. Un ejemplo de esto, son los dispositivos que son empleados como en el reemplazo del hueso. El desarrollo de estos materiales ha sido enfocados principalmente a la mejora la aceptación de los materiales obteniendo el mínimo de rechazo y del cuerpo [12].



**Figura 2.1** Tejidos u órganos dañados cuya función se puede, o se podría, restaurar por implantación de prótesis o de órganos bioartificiales (en rojo) [12].

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Los biomateriales pueden ser clasificados en base a las diferentes características biológicas, incluyendo las acciones post injerto y origen [3]. Estas características son importantes y requieren de atención, así como de estudios adicionales para entender completamente los efectos de los biomateriales los cuales son enunciados y explicados brevemente en la Tabla II.1.

**Tabla II.1** Definición de las características biológicas de biomateriales basadas en su origen y el perfil biológico [3].

Clasificación		Características biológicas
En base a	Tipo	
<i>Perfil biológico</i>	<i>Ontogénico</i>	Células vivas son insertadas dentro de un sitio receptor y mantienen la capacidad de generación del nuevo tejido óseo.
	<i>Osteoinductivo</i>	Las células madre mesenquimáticas de los alrededores del sitio de injerto son inducidas a diferenciarse en linajes de células osteogénicas.
	<i>Osteoconductor</i>	Capas de orientar la formación del nuevo tejido óseo a través de un soporte matriz, actúa como andamio que puede absorberse simultáneamente y ser sustituido por tejido óseo.
	<i>Osteopromotor</i>	Promueve el crecimiento de las celular, logrando así la formación del nuevo tejido óseo.
<i>Origen</i>	<i>Autogénico</i>	Obtenido de un sitio no afectado del propio receptor.
	<i>Allogénico</i>	Obtenido de tejido óseo de un individuo de la misma especie del receptor.
	<i>Xenogénico</i>	Obtenido de individuos de diferente especie al donador.
	<i>Alloplástico</i>	Materiales sintéticos, manufacturados en diferentes geometrías, texturas, tamaños y composiciones.

## II.1 Materiales usados como biomateriales

Atendiendo a la naturaleza del material artificial con el que se fabrica un implante, se puede establecer una clasificación de los biomateriales en *cerámicos*, *polímeros* y *metálicos*.

Es muy frecuente el uso de los tres tipos de materiales, *metálicos*, *cerámicos* y *poliméricos*, en la fabricación de una prótesis. Ejemplos de ello son las prótesis de rodilla y cadera que se muestra en la Figura 2.2. Los diferentes tipos de biomateriales utilizados como componentes para las prótesis de cadera son mostrados en la Tabla II.2. Las características más importantes de los biomateriales usados como implantes son: propiedades mecánicas, biocompatibilidad, seguido por la resistencia a la corrosión.



**Figura 2.2** Prótesis de rodilla y cadera en las cuales intervienen simultáneamente materiales metálicos, cerámicos y polimérico [5].

**Tabla II.2** Tipos de materiales más utilizados como componentes en prótesis de caderas.

Diseño	Vástago	Bola	Acetábulo
<i>McKee-Farrar</i>	CoCrMo colado	CoCrMo colado	CoCrMo colado
<i>Charnley</i>	FeCrNiMo forjado	FeCrNiMo forjado	Polímero
<i>STH (Sarmiento)</i>	Ti6Al4V forjado	Ti6Al4V forjado	Polímero
<i>Lord</i>	CoCrMo colado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizado	Polímero

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

<i>Mueller- Weber- Stuehmer</i>	CoNiCrMo forjado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizado	Polímero
<i>Boutin</i>	Ti6Al4V forjado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizado

Los *materiales poliméricos* son ampliamente utilizados en clínica debido a las enormes posibilidades que presentan tanto en variedad de compuestos, como en ofrecer la posibilidad de fabricarlos de muy distintas maneras, con características específicas y bien determinadas, así como la facilidad de conformado que presentan. Las aplicaciones más conocidas de estos materiales son los implantes quirúrgicos, como membranas protectoras o en sistemas de dosificación de fármacos. El número de elementos metálicos que se utilizan como biomateriales es grande si tenemos en cuenta que más de la tercera parte de la tabla periódica lo son.

Los *materiales metálicos* más usados son aceros inoxidable, aleaciones metálicas de Co-Cr y de Ti, además metales nobles como Ta, Pt, Au, Ag, debido a su elevada resistencia y módulo elástico superior al del hueso. Estos materiales en principio no sufren del problema de corrosión ya que forman una capa de óxido en su superficie que los pasiva, protegiéndolos [13].

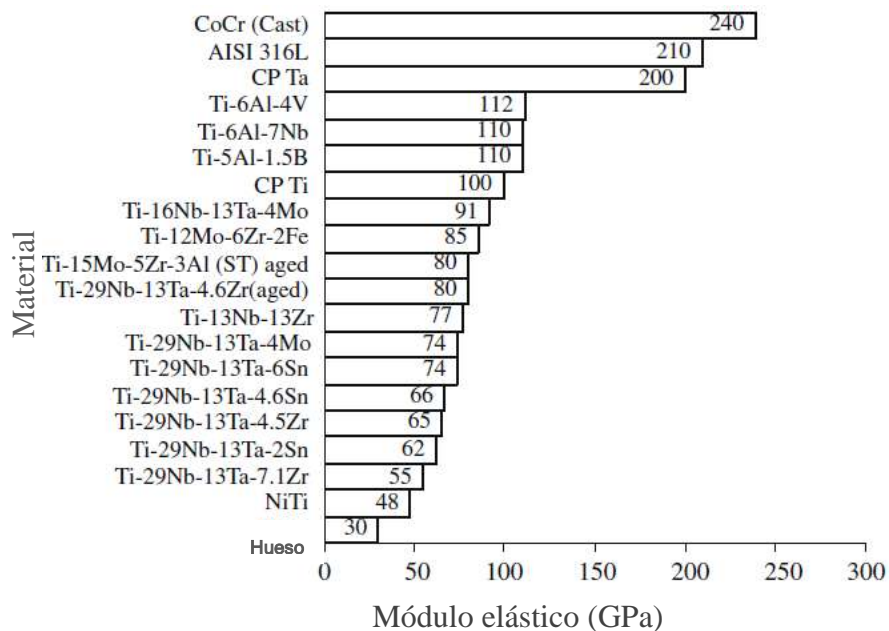
En el caso de los *materiales cerámicos* podría pensarse que su baja reactividad química es una ventaja, debido a su carácter inerte, lo cual conlleva a la biocompatibilidad. Sin embargo, no todos los biocerámicos son inertes, de hecho muchos de los cerámicos usados en cirugía reconstructiva son *bioactivos*. Algunos de los cerámicos más utilizados son: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, sulfatos de calcio, hidroxiapatita (HA), fosfatos de calcio, vitrocerámicos, biovidrios y carbono.

### II.1.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son las que definen el tipo de material para una aplicación dada; las de mayor importancia son la *dureza*, *resistencia a la tensión*, *módulo elástico* y *elongación*, también es importante considerar el *esfuerzo a la fatiga* y determinar el éxito del implante al ser sometido a cargas cíclicas.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Si un implante falla por esfuerzos inadecuados o por *falla de coincidencia* en propiedades mecánicas entre el hueso y el implante, entonces se considera como *biomecánicamente incompatible*. En la Figura 2.3, se observa una comparación del módulo elástico de diferentes aleaciones metálicas usadas para la fabricación de implantes en relación con el hueso humano, en la que se puede observar que el módulo elástico de los materiales artificiales sobrepasa al módulo elástico del hueso humano denso.



**Figura 2.3** Módulo elástico para diferentes materiales usados para la fabricación de implantes comparados con el hueso humano [4].

### II.2 Biocompatibilidad

Se procura que los materiales usados como implantes no sean tóxicos y que, al mismo tiempo, no causen una reacción alérgica o inflamatoria hacia el cuerpo humano, así pues, en la Tabla II.3, se presenta la clasificación de los biomateriales, debido a su interacción con el cuerpo humano.

**Tabla II.3** Clasificación de los biomateriales basados en su interacción con los tejidos de los alrededores.

<b>Clasificación</b>	<b>Respuesta</b>	<b>Ejemplos</b>	<b>Efectos</b>
<i>Materiales biotolerantes</i>	Formación de una cápsula delgada conectiva (0.1-10 $\mu\text{m}$ ) sin adherirse a la superficie del implante.	Poli tetrafluoretileno (PFTE), Poli metil metacrilato (PMMA), Ti, Co-Cr, etc.	Rechazo del implante generando la falla del mismo.
<i>Materiales Bioactivos</i>	Formación de tejido óseo alrededor del material implantado y una fuerte integración con la superficie del implante.	Biovidrios de fosfatos de calcio sintéticos incluyendo hidroxiapatita (HA)	Aceptación del implante permitiendo el éxito de la implantación.
<i>Materiales bio-reabsorbibles</i>	Reemplazado por el tejido autólogo.	Ácido poli láctico, polímeros poli glicoles y huesos de injertos procesados, compuestos de todo tipo de extractos y proteínas y sistemas de soporte estructural.	Aceptación del implante permitiendo el éxito de la implantación.

El éxito de un biomaterial es dependiente de la reacción del cuerpo humano con el implante y esto mide su *biocompatibilidad*. La ***respuesta inducida del huésped al material*** y la ***degradación del material*** en el medio ambiente del cuerpo humano son los factores que influyen en la biocompatibilidad. Cuando un implante es expuesto a los fluidos y tejidos humanos, un sin fin de reacciones toman lugar entre el huésped y el implante y estas reacciones dictan la aceptabilidad de estos materiales por el sistema.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Las cuestiones relativas a la biocompatibilidad son dos principalmente: (1) trombosis, en la cual se presenta la coagulación de la sangre y la adhesión de plaquetas de sangre en la superficie del biomaterial, y (2) la encapsulación por tejido fibroso de los biomateriales que son implantados en tejidos suaves.

### II.2.1 Osteointegración

La inhabilidad de la superficie de un implante para integrarse con el hueso adyacente y otros tejidos debido a los micro-movimientos, resulta en la pérdida del implante. Un tejido fibroso se forma entre el hueso y el implante, si el implante no está bien integrado al hueso. Las superficies químicas, rugosas y superficies topográficas, juegan un mejor rol en el desarrollo de una buena oseointegración. La oseointegración es un proceso de cicatrización natural bajo el siguiente principio biológico: si no hay circulación no hay vida; si no hay circulación no hay cicatrización [14].

La oseointegración es un proceso en dos fases:

- Estabilidad primaria (estabilidad mecánica de implante).
- Estabilidad secundaria (estabilidad biológica después de que el hueso se ha remodelado en contacto con la superficie del implante).

Estabilidad primaria. Tan pronto como un implante se coloque en el hueso, ciertas áreas de la superficie del implante estarán en contacto directo con el hueso. Este contacto se llama estabilidad primaria o mecánica y depende de la forma del implante, la calidad del hueso y de la preparación de la cama del implante. La estabilidad primaria disminuye gradualmente durante el proceso que remodela el hueso y madura.

Estabilidad secundaria. En el proceso cicatrizante, el hueso se remodela y se forman nuevas áreas en contacto directo con la superficie del implante. Este nuevo contacto del hueso se llama estabilidad secundaria o biológica. Cuando el proceso curativo es completo, la estabilidad mecánica inicial es sustituida completamente por estabilidad secundaria.

## *CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO*

En base a la consideración de que un biomaterial tiene que ser biocompatible y altamente resistente a medios corrosivos, se hace necesario hablar sobre los materiales cerámicos, entre los cuales se encuentran una gran cantidad de materiales que logran cumplir con estos requisitos. Los implantes metálicos más importantes al respecto son aceros inoxidable, aleaciones de cobalto, titanio y las aleaciones de este metal [15].

### **II.3 Biomateriales de uso ortopédico**

Los biomateriales son diseñados para mejorar funciones específicas en el cuerpo y al mismo tiempo, son usados para remplazar partes de sistemas vivos. Algunos implantes comunes incluyen articulaciones de rodilla y cadera, implantes de espina dorsal, y dispositivos para reforzar huesos.

#### **II.3.1 Materiales metálicos como implantes**

Los materiales metálicos presentan buenas propiedades mecánicas (resistencia, tenacidad) respecto a otros materiales. No todos los materiales son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos, debido a factores que involucran la composición química y la degradación, ya que en esta última, se da la liberación de iones que pueden causar daños a los tejidos. Los implantes fabricados con acero inoxidable comprenden dispositivos temporales como placas para fijación de fracturas, clavos y tornillos para la cadera, su uso para dispositivos permanentes es nulo debido a la liberación iónica que presenta al estar en contacto con los fluidos corporales que pueden causar trastornos en el tejido adyacente. En la Tabla II.4 se muestran los metales y aleaciones que se utilizan como prótesis en las que se observa que las aleaciones más usadas son las que están compuestas por hierro, cobalto y titanio.

Las aleaciones en base a Co son altamente resistentes a la corrosión en medios con presencia de iones  $\text{Cl}^-$ , ya que tienen una mayor estabilidad química que el acero inoxidable. Las aleaciones de Co-Cr, pueden ser clasificadas en dos grupos principales: uno es la aleación

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Co-Cr-Mo (la cual es una aleación moldeable) y el segundo es la aleación Co-Ni-Cr-Mo (la cual es usualmente forjada en caliente). Las aplicaciones de la aleación Co-Cr-Mo más conocidas son en la industria dental y la fabricación de prótesis, la aleación Co-Ni-Cr-Mo se usa en la fabricación de vástagos de prótesis de cadera y de rodilla, de hombro y de mano [17].

Estos materiales tienen excelentes propiedades mecánicas, tales como alta resistencia a la fatiga y fractura por corrosión con alta resistencia al desgaste. Tienen un alto módulo elástico (220-230 GPa), similar al del acero inoxidable (aprox. 200 GPa), el cual es mayor al de hueso cortical (20-30 GPa), sin embargo, al igual que el acero inoxidable la presencia de elementos como Ni, Cr, Co hace que el uso de este material sea limitado, debido a que los iones son liberados por contacto con fluidos corporales dentro del cuerpo humano, por lo que presentan un alto grado de citotoxicidad [17]. Por el contrario las aleaciones en base a titanio presentan una excelente biocompatibilidad y, en algunos casos la característica de osteointegración, ya sea en dispositivos exteriores (sin contacto directo con el tejido) como los materiales con memoria de forma (NITINOL®).

**Tabla II.4** Metales y aleaciones implantables [16].

<b>Material</b>	<b>Composición</b>	<b>Condición</b>
<i>Acero inoxidable austenítico AISI316</i>	Fe-18Cr-14Ni-3Mo	Forjado
<i>AISI 316 L</i>	Fe-21Cr-9Ni-4Mn-3Mo-Nb-N.	Forjado
<i>Aleaciones cromo-cobalto</i>	Co-28Cr-6Mo	Colado
	Co-28Cr-6Mo	Forjado
	Co-28Cr-6Mo	Pulvimetalurgia
	Co-35Ni-20Cr-10Mo	Forjado
<i>Titanio comercialmente puro</i>	>(99.9)	Forjado
<i>Aleaciones de titanio</i>	Ti-6Al-4V	Forjado
	Ti-3Al-2.5V	Forjado
	Ti-6Al-7Nb	Forjado

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Debido a sus características, incluidas las mecánicas, el titanio es el metal considerado como el biomaterial más nuevo por la gran cantidad de investigaciones que se han estado desarrollando alrededor de éste.

Existen tres tipos de estructuras de las aleaciones de titanio:  $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\beta$  y la fase meta-estable  $\beta$ . La fase  $\beta$  en el titanio, tiende a exhibir un módulo mucho menor que la fase  $\alpha$ , y también esto, satisface muchas de las necesidades o requerimientos para aplicaciones ortopédicas. Sin embargo, el módulo elástico de la gran mayoría de aleaciones base titanio es bajo comparadas con otros metales y aleaciones.

El Ti-6Al-4V es la aleación de titanio más ampliamente usada para uso médico (implantes), sin embargo para aplicación en implantes permanentes la aleación puede tener un comportamiento tóxico por la liberación de iones de vanadio y aluminio. En la Tabla II.5, se enlistan los cuatro grados de titanio puro con mayor uso biomédico y sus propiedades mecánicas.

**Tabla II.5** Propiedades mecánicas de los diferentes grados del titanio comercial [16].

<b>Grado</b>	<b>Resistencia Máxima (MPa)</b>	<b>Límite Elástico 0.2% (MPa)</b>	<b>Alargamiento (%)</b>	<b>Reducción (%)</b>
<i>1</i>	240	170	24	30
<i>2</i>	345	275	20	30
<i>3</i>	450	380	18	30
<i>4</i>	550	483	15	25

Algunos ejemplos de aplicaciones de implantes en los que se utiliza el titanio y sus aleaciones son: clips de aneurismo, placas para huesos, dispositivos de fijación del femoral, dispositivos para articulaciones de los tobillos, codos, dedos, rodillas, cadera, hombros, muñeca e implantes dentales.

Por otro lado, los aceros inoxidable se destacan por sus excelentes propiedades mecánicas y porque resulta un material económico en relación con otras aleaciones metálicas que se utilizan para los mismos fines. En la Tabla II.6, se realiza una comparación entre los aceros inoxidable y las aleaciones de titanio mostrando ventajas y desventajas de cada uno de ellos [18].

**Tabla II.6** Características de los aceros inoxidable y titanio y sus aleaciones utilizados en fijación de fractura y remplazo de articulaciones [18].

Acero Inoxidable	Titanio y sus Aleaciones
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Son muy baratos respecto de otros materiales.</li> <li>• Son fuertes.</li> <li>• Relativamente dúctiles. Útiles en el uso de contorno de placas y alambres durante procedimientos de operación.</li> <li>• Relativa biocompatibilidad.</li> <li>• El cromo forma una capa de óxido cuando es sumergido en ácido nítrico para reducir la corrosión y el molibdeno incrementa esta protección cuando es comparado con otros aceros.</li> <li>• Es usado en placas, tornillos, fijadores externos, varillas intramedulares.</li> <li>• Usado raramente en nuevos diseños.</li> <li>• Debido a su módulo elástico tan elevado, necesita ser introducido con un cemento polimérico para fijarlo y prevenir esfuerzos en los alrededores del hueso.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excelente resistencia a la corrosión.</li> <li>• Más caros que los aceros inoxidables.</li> <li>• Pobres características de desgaste en comparación a las aleaciones Co-Cr y aceros inoxidables.</li> <li>• Pueden ser frágiles, se consideran menos dúctiles que el acero, pero se pueden producir aleaciones más dúctiles.</li> <li>• Son usados en placas, tornillos, varillas intramedulares y fijadores externos.</li> <li>• La combinación más común es Ti6Al4V.</li> <li>• Más fuerte y resistente a la corrosión.</li> <li>• Módulo elástico 110 GPa (menor que el cobalto-cromo y el acero inoxidable). Menor riesgo de protección contra estrés del hueso.</li> </ul>

#### II.4 Acero inoxidable como biomaterial

El acero inoxidable fue el primer biomaterial metálico usado como implante satisfactoriamente. El Ni mantiene la estructura austenítica hasta temperatura ambiente, denominándose

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

acero inoxidable austenítico, el cromo estabiliza la ferrita mejorando la resistencia a la corrosión, además de que con adiciones de molibdeno, aumentan su resistencia a la corrosión por cloruros (resistentes en medios con alto contenido en sales) [19].

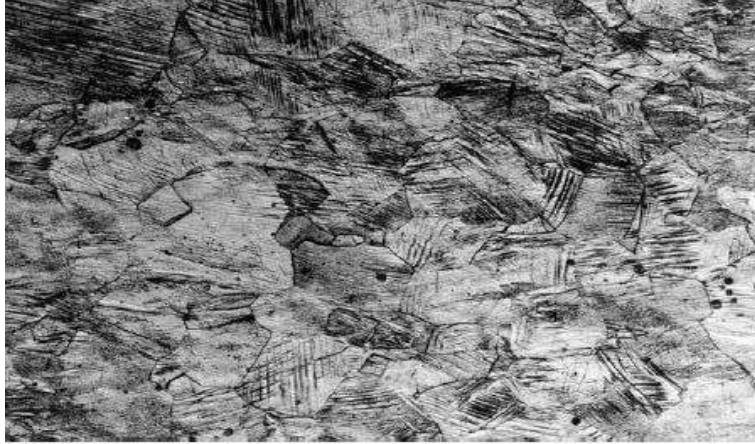
El acero inoxidable es una familia de materiales ingenieriles con buena relación efecto-costo, buena resistencia a la corrosión y un gran rango de propiedades físicas/mecánicas que los sitúan como una amplia variedad de aplicaciones como dispositivos médicos. Desde su desarrollo hace más de 60 años, los aceros inoxidables han tenido contribuciones invaluable para la salud y el bienestar humano.

Se utilizó en los primeros implantes de cadera por sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. A largo plazo pueden introducir iones de Ni y Cr, dañinos para el organismo, y, actualmente, se les utiliza en ortopedia como dispositivos temporales.

### II.4.1 Aceros inoxidables austeníticos

Los aceros inoxidables austeníticos contienen más de 7% de níquel, con estructura formada básicamente por austenita a temperatura ambiente, no son magnéticos. Presentan endurecimiento por deformación, pasando de la estructura ferrítica a martensítica. En la Figura 2.4, se muestra una micrografía de un acero austenítico en la que se observa principalmente una microestructura con un tamaño de grano uniformemente distribuido.

Los dispositivos médicos representan aproximadamente el 1% del porcentaje total de la producción de acero inoxidable, se producen en volúmenes bajos, en procesos *batch* o en volúmenes altos, utilizando pequeñas cantidades de material. Mayormente, se manufacturan dispositivos médicos no implantados con aceros inoxidables de grado comercial, por ejemplo, instrumentos dentales y para cirugía.



**Figura 2.4** Micrografía de acero inoxidable austenítico [5].

#### **II.4.2 Aceros inoxidables en dispositivos médicos no implantables**

Los dispositivos médicos no implantables se refiere a los dispositivos que no son utilizados como sustitutos de algún tejido o parte del cuerpo, sino que son utilizados como herramientas o instrumentos en el área médica. La especificación para aceros inoxidables usados en cirugía e instrumentos dentales de la Organización Internacional para la Estandarización (ISO) 7153-1 provee de indicaciones particulares para dispositivos médicos para cada grado.

#### **II.4.3 Especificaciones de implantes**

Las especificaciones ISO 5832-1 e ISO 5832-9, son las que norman el acero inoxidable (austenítico) forjado e inoxidable (austenítico) alto nitrógeno, respectivamente, para implantes quirúrgicos. Algunos ejemplos de aplicaciones para implantes son clips para aneurisma, placas y tornillos para hueso, dispositivos de fijación del femoral y articulaciones de tobillos, codos, muñecas, dedos, caderas y hombros [20].

#### II.4.4 Aceros inoxidables más comunes en la industria médica

Aceros AISI 316. Las aleaciones 316 (UNS S31600) y 316L (UNS S3 1603) son aceros inoxidables austeníticos que contienen molibdeno y que son más resistentes a la corrosión general y a la corrosión por picadura/grietas que los aceros inoxidables austeníticos convencionales con cromo-níquel, como la aleación 304. Estas aleaciones también ofrecen mayor resistencia a la fractura bajo tensión (*fluencia*), resistencia a la ruptura, y resistencia a la tensión a temperaturas elevadas. Además de su excelente resistencia a la corrosión y resistencia mecánica, las aleaciones 316 y 316L ofrecen también excelentes características de maquinabilidad y formabilidad, que son típicas de los aceros inoxidables austeníticos. Estos aceros inoxidables contienen entre un 17-18% de cromo y un 8-11% de níquel, los aceros 316 son adecuados para usar en ambientes industriales y marino por ser más aleados. El acero 316L es una versión del anterior con menor contenido de carbono lo cual le confiere mayor resistencia a la corrosión.

#### II.5 Fosfatos de calcio

Los biocerámicos en base a fosfatos de calcio han sido utilizados desde hace 20 años, algunas de sus aplicaciones incluyen implantes dentales, dispositivos percutáneos, y tratamientos periodontales, ortopedia, cirugía maxilofacial, otorrinolaringología y cirugía vertebral; en la Tabla II.7 se muestran algunos de los usos de los fosfatos de calcio (CaPs) junto con otros biocerámicos.

Ningún CaPs tiene bioactividad similar, ni el mismo grado de degradación [21]. Diferentes fases de fosfatos de calcio tiene un uso dependiendo de si se desea un material bioactivo o reabsorbible.

**Tabla II.7** Usos de los biocerámicos en el campo de la medicina [21].

Aplicaciones	Material	Aplicaciones	Material
<i>Soporte de cargas en Ortopedia</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>Reconstrucción maxilofacial</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Zirconia estabilizada		HA
	Compuesto PE (poli-etileno)-HA		Compuestos HA-PLA Vidrios bioactivos

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

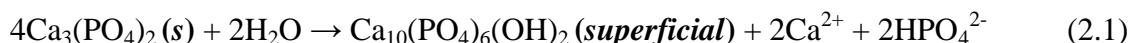
<i>Recubrimientos con enlace al hueso (ortopedia, prótesis dentales y maxilofacial)</i>	HA Vidrios bioactivos Vitrocerámicos bioactivos	<i>Dispositivos de acceso percutáneo</i>	HA Vidrios bioactivos Vitrocerámicos bioactivos
<i>Implantes dentales</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HA Vidrios bioactivos	<i>Dispositivos de fijación ortopédica</i>	Compuestos PLA-fibras de carbón Compuestos PLA-fibras de vidrio de fosfatos de calcio
<i>Aumento de la cresta alveolar</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HA Compuesto HA-hueso Compuesto HA-PLA Vidrios bioactivos	<i>Cirugía de espina dorsal</i>	Vitrocerámicos bioactivos HA
<i>Otorrinolaringología</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HA Vidrios bioactivos Vitrocerámicos bioactivos	<i>Relleno de huesos temporales</i>	TCP Sales de calcio y fosfatos

NOTA: PLA= Acido poliláctico, PE = Polietileno, TCP = Fosfato tricálcico, HA = Hidroxiapatita.

Las fases estables de los fosfatos de calcio dependen considerablemente de algunas variables como son: temperatura, impurezas y presencia de agua. A temperatura corporal, sólo dos fosfatos de calcio son estables en contacto con medio acuoso, tales como los fluidos corporales, a pH < 4.2 la fase estable es CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (*bifosfato o fosfato ácido de calcio*) Ca<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (*fosfato dicálcico o brushita*), y a pH ≥ 4.2 la fase estable es Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (*hidroxiapatita*). A altas temperaturas, otras fases como Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (*β-fosfato tricálcico o TCP*) y Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (*fosfato tetracálcico*) están presentes. Las fases de los fosfatos de calcio deshidratados a altas temperaturas interactúan con agua o fluidos corporales a 37 °C para formar HA.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

La HA se forma sobre superficies expuestas de TCP por la siguiente reacción:



La relación Ca/P es importante para determinar la solubilidad y la tendencia a reabsorberse en el cuerpo, en la Tabla II.8 se muestran algunos de los fosfatos de calcio, así como el grado de disolución de cada uno.

**Tabla II.8** Propiedades de diferentes fosfatos de calcio [22].

<b>Fosfato de Calcio</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Relación molar Ca/P</b>	<b>Producto de solubilidad</b>
<i>Fosfato monocálcico monohidratado</i>	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5	$7.2 \times 10^{-2}$
<i>Fosfato monocálcico</i>	MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.5	$7.2 \times 10^{-2}$
<i>Fosfato bicálcico dihidratado</i>	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0	$2.5 \times 10^{-7}$
<i>Fosfato bicálcico</i>	DCP	$\text{CaHPO}_4$	1.0	$1.26 \times 10^{-7}$
<i>Fosfato octacálcico</i>	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33	$2.51 \times 10^{-97}$
<i>Fosfato tricálcico-<math>\alpha</math></i>	$\alpha$ -TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	$3.16 \times 10^{-26}$
<i>Fosfato tricálcico-<math>\beta</math></i>	$\beta$ -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	$1.25 \times 10^{-29}$
<i>Fosfato de calcio amorfo</i>	ACP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.2-2.2	Dependiente de la naturaleza metaestable
<i>Hidroxiapatita deficiente en calcio</i>	CDHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ( $0 < x < 1$ )	1.5-1.67	Dependiente de la estequiometría
<i>Apatita carbonatada</i>	CA	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3$	1.67	-
<b><i>Hidroxiapatita</i></b>	<b>HA</b>	<b><math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2</math></b>	<b>1.67</b>	<b><math>2.35 \times 10^{-59}</math></b>
<i>Oxiapatita</i>	OXA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1.67	

Fosfato tetra-cálcico	TTCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2.0	$1 \times 10^{-38}$ $1 \times 10^{-44}$
-----------------------	------	--------------------------------------	-----	--

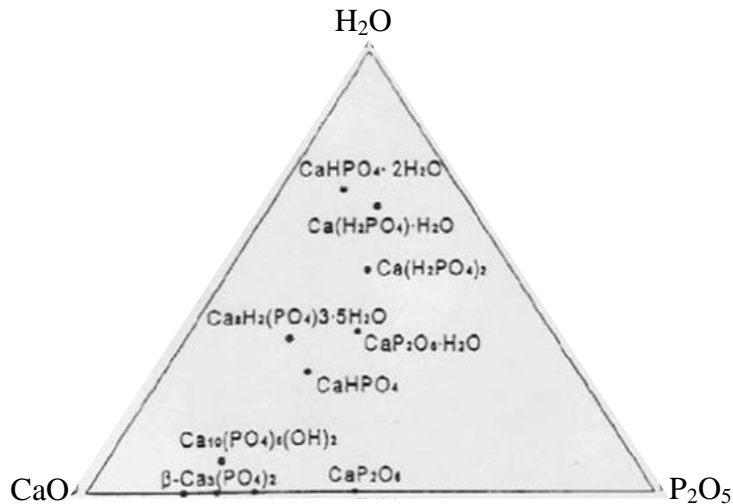
### II.5.1 Hidroxiapatita

El fosfato de calcio más utilizado como material biomédico es la hidroxiapatita, HA. Este material es el componente mineral más importante del tejido óseo y posee una estructura similar a la fase mineral de dientes y huesos.

La fórmula química de la hidroxiapatita es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Existen diferencias en la composición química de la hidroxiapatita natural y la producida en el laboratorio [23].

Desde el punto de vista termodinámico, la hidroxiapatita es la única fase estable en el sistema de los fosfatos de calcio en soluciones acuosas bajo condiciones normales. El sistema al cual pertenece la hidroxiapatita es  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ .

En la Figura 2.5, se muestra el diagrama de equilibrio ternario para este sistema, donde se observan las posiciones de los principales compuestos de dichos sistemas.



**Figura 2.5** Diagrama de equilibrio ternario para el sistema  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  [23].

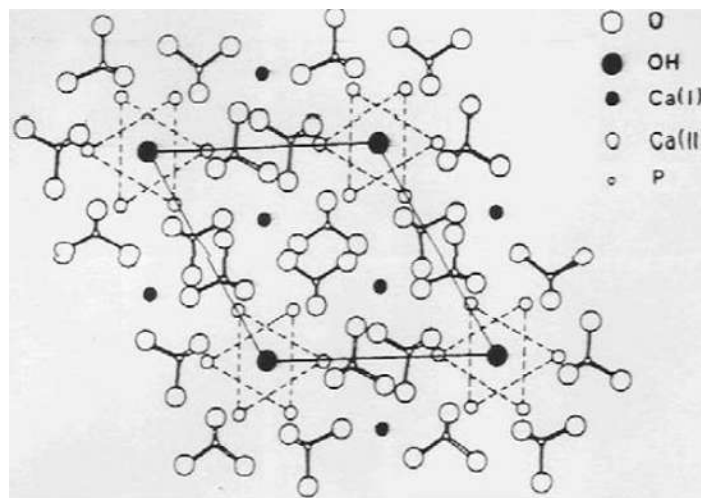
La hidroxiapatita es hexagonal con  $a = 0.9432$  nm y  $c = 0.6881$  nm, en la Figura 2.6 se muestra la proyección de los iones en la estructura de la hidroxiapatita en el plano basal (001). Los iones hidroxilo se encuentran en las esquinas de la proyección del plano basal y se encuentran en intervalos equidistantes (la mitad de la celda es 0.344 nm) a lo largo de las

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

columnas perpendiculares al plano basal y paralelo al eje  $c$ . Seis de los 10 iones de  $\text{Ca}^{2+}$  en la celda unitaria están asociados con los iones oxidrilo en columnas particulares.

Un grupo de tres iones  $\text{Ca}^{2+}$  describen un triángulo que rodea el grupo  $\text{OH}^-$  encontrado en  $z = 0.25$  y el otro grupo de tres se encuentra en  $z = 0.75$ . Los seis tetraedros de fosfatos ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> están en un arreglo helicoidal desde los niveles  $z = 0.25$  hasta  $z = 0.75$ . La red de grupos ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> provee un armazón esquelético que da a la apatita su estabilidad.

La hidroxiapatita permanece estable hasta 1200 °C, bajo condiciones normales de presión y temperatura y pierde sus iones hidróxilo ( $\text{OH}^-$ ) de forma paulatina al transcurrir el tiempo.



**Figura 2.6** Proyección de la estructura de la hidroxiapatita en el plano basal (001) [23].

### II.6 Corrosión en los implantes ortopédicos

La corrosión de las aleaciones metálicas es, en la mayoría de los casos, un fenómeno de naturaleza electroquímica [24]. Como se sabe un fenómeno electroquímico implica un intercambio de electrones y siempre que esto sucede se presume la existencia de un proceso anódico y otro del tipo catódico; por lo tanto se puede establecer que todo proceso de corrosión implica una reacción anódica y otra catódica.

La reacción anódica de corrosión o disolución, en general, es equivalente y se expresa,



## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

La cual indica un proceso de ionización con la correspondiente generación o liberación de electrones libres ( $\bar{e}$ ).

El grado de deterioro por corrosión o degradación que pueda sufrir un material dependerá de muchos aspectos, entre los que son importantes citar:

- La extensión del área de contacto con el medio corrosivo.
- El tiempo que el material se encuentra expuesto al medio.
- Condiciones del sistema de corrosión.
- Composición química del material.
- Condiciones del medio y pH.

La corrosión, como se mencionó anteriormente es un proceso que afecta a los materiales metálicos de manera general, sin embargo, existen diferentes tipos de corrosión y por lo tanto cada material es atacado de manera distinta en cada proceso.

Los principales tipos de corrosión se mencionan a continuación:

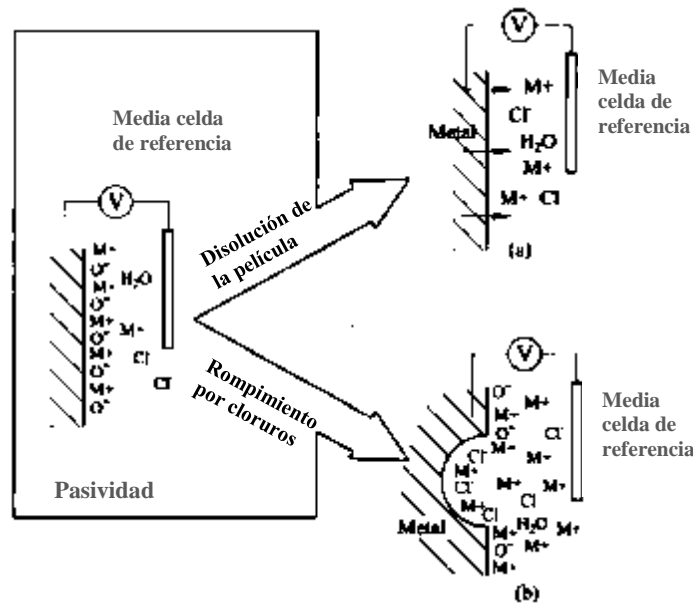
Corrosión del tipo uniforme. Es el tipo de corrosión en la cual se corroe la superficie de manera uniforme, es relativamente fácil de controlar aplicando recubrimientos superficiales, usando sustancias inhibidoras de la corrosión y aplicando protección catódica.

Corrosión galvánica. El proceso de degradación se da por variación en la composición química que hacen que, ciertas regiones, asuman un comportamiento anódico en presencia de un electrolito. Las zonas anódicas del material se disuelven de manera preferente. El metal de menor resistencia es atacado por el de mayor resistencia, es decir, el primero se comporta como ánodo y el segundo como cátodo, estableciendo así una pila electroquímica. La corrosión galvánica depende de un gran número de factores, incluyendo, las áreas relativas de contacto iónico y electrónico. Sin embargo, es seguro asumir que esa corrosión galvánica ocurrirá en cualquier par de metales disímiles, en pH ácido. En implantes quirúrgicos, la corrosión galvánica puede ocurrir si una placa del hueso o un tornillo para hueso son fabricados de materiales o aleaciones disímiles.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Corrosión por grieta o hendidura. La corrosión por grieta o hendidura (*crevice*), al igual que la corrosión por picaduras (*pitting*), es un ataque químico que actúa de manera muy localizada que, por lo general, requiere de un gradiente de concentración de oxígeno, la situación se agrava cuando hay presencia de iones  $\text{Cl}^-$ . El requerimiento básico para que ocurra este proceso es que exista una hendidura, una grieta profunda, o en su defecto en una interfase entre las partes de algún dispositivo, placa o tornillo, o defectos como grietas por fatiga. El acero inoxidable es altamente susceptible a la corrosión por hendidura comparada con otros metales.

Corrosión por picaduras. Es una forma de ataque sumamente localizado que se presenta, generalmente, sobre una superficie cubierta por un óxido. La picadura ocurre cuando un sitio anódico es fijado sobre una pequeña parte de la superficie debido al debilitamiento de la capa pasiva, irregularidades en la superficie causadas por variaciones en el mismo metal, recubrimientos incompletos debidos a la estimulación preferencial de la reacción anódica, a la presencia de agentes oxidantes y por efecto de superficies catódicas cercanas con baja polarización, etc. El área catódica puede ser cualquier lugar fuera de la picadura. La formación y rompimiento de la capa de pasivación y el mecanismo de ataque de picado son mostrados en la Figura 2.7 [25].



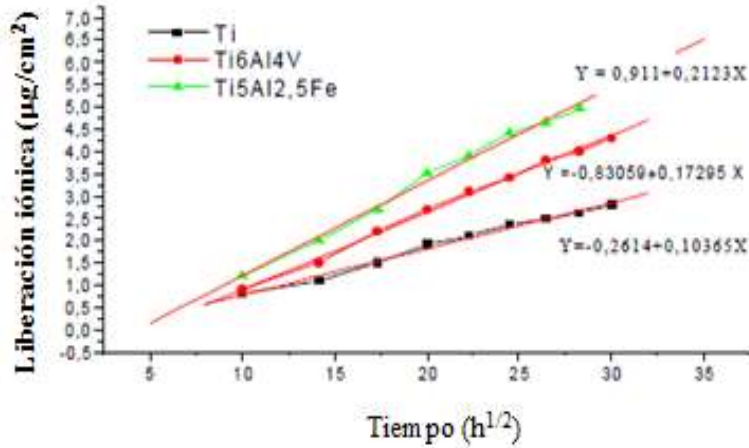
**Figura 2.7** Los 2 principios de rompimiento de la pasividad: (a) trayectoria general de corrosión metálica con la disolución de la película, (b) trayectoria de la corrosión por picadura [25].

La formación de esas picaduras es atribuida a la interacción de ciertos iones agresivos donde la película pasiva es débil.

La corrosión de los materiales para implantes es un aspecto de gran importancia de biocompatibilidad y solo los metales más nobles (el oro y el platino) o los más pasivos (titanio y cromo) tienen, aparentemente, grados de corrosión dentro de los niveles aceptables. Los metales presentan limitaciones importantes como la degradación *in situ* (liberación de iones metálicos, una vez implantado) y la necesidad de cementación o fijación externa. Es importante tomar en consideración que un metal aleado posee una mayor velocidad de degradación respecto a la de los metales puros, lo que indica que la pureza o desperfectos del material influyen de manera directa en esta característica de los materiales, en la Figura 2.8 se muestra una gráfica en la cual se observa la liberación iónica del Ti y algunas de sus aleaciones *in vitro* donde, por supuesto, es notorio que las aleaciones tienen una mayor liberación de iones que el metal puro. En el caso de los materiales cerámicos, la corrosión o degradación ocurre más lentamente, sin embargo, uno de los factores que más influye en la degradación de éstos, es el pH, algunos autores han reportado que, a medida que disminuyen el pH de las soluciones estudiadas, el grado de degradación es mayor [28,29]. Estas

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

restricciones afectan la integridad estructural de la prótesis y producen elementos resultantes de la corrosión ante los cuales se producen respuestas adversas en el organismo.



**Figura 2.8** Liberación iónica del titanio y algunas de sus aleaciones en una solución Ringer [17].

El comportamiento de los biomateriales metálicos en biolíquidos es función de múltiples parámetros, relacionados con la preparación de la superficie y la composición específica del ambiente, incluyendo la influencia especial de los iones fluoruro y cloruro, o el efecto de los compuestos orgánicos. La corrosión de los implantes metálicos es crítica porque puede afectar de forma adversa no sólo la biocompatibilidad sino también la integridad mecánica. En metales como Ti y sus aleaciones y acero inoxidable Cr-Ni-Mo, el principal tipo de corrosión es por picaduras [27-29].

Un camino alternativo para reducir la corrosión y lograr una mayor biocompatibilidad de aleaciones, es mediante la modificación de la superficie ya sea por medio de la modificación superficial por medios químicos o por medio de la protección de recubrimientos biocerámicos [17]. Los recubrimientos o la modificación por técnicas convencionales como procesos de difusión, electrodeposición, depositación física de vapor, depositación química de vapor, etc., ofrecen una mayor resistencia a la corrosión, sin embargo, presentan propiedades intrínsecas inadecuadas para su uso como implantes, por lo que se requiere del estudio de nuevas técnicas que además de ofrecer resistencia a la corrosión, no interfieran con su biocompatibilidad [30-33].

## II.7 Técnicas de aplicación de recubrimientos

En los últimos años los dispositivos médicos de implantes han ido innovando, tal es el caso que la tendencia de las investigaciones se concentra en el mejoramiento de su grado de biocompatibilidad mediante la aplicación de recubrimientos especiales en la superficie que permitan una mejor fijación con el hueso [24].

Existe un gran rango de tratamientos modernos que proveen a los materiales con un mejoramiento en el comportamiento tribológico o de corrosión. En general, estos tratamientos pueden ser desglosados dentro de los cuales se trabaja depositando una capa protectora:

- Deposición catódica (*sputtering*).
- Recubrimiento iónico (*ion plating*)
- Deposición por arco (*arc deposition*)
- Proyección térmica (*thermal spraying*)
- Recubrimiento láser (*diamond coating*)

Y los que trabajan por modificación de la fase existente por adición química o tratamiento térmico:

- Endurecimiento por medio de láser (*laser hardening*)
- Nitruración por plasma (*plasma nitriding*)
- Implantación iónica (*ion implantation*)

Las técnicas mencionadas anteriormente son conocidas como de superficie dura y son las más utilizadas actualmente y existen muchas variaciones de estos métodos y las nuevas tecnologías están siendo desarrolladas constantemente [34].

Además de las técnicas mencionadas anteriormente, existen numerosas técnicas de preparación de capas delgadas basadas en técnicas físicoquímicas:

- Inmersión en caliente (proceso de zincado, aluminado, fosfatado, etc. de aceros)
- Deposición en fase vapor, de tipo físico (PVD), o químico (CVD)

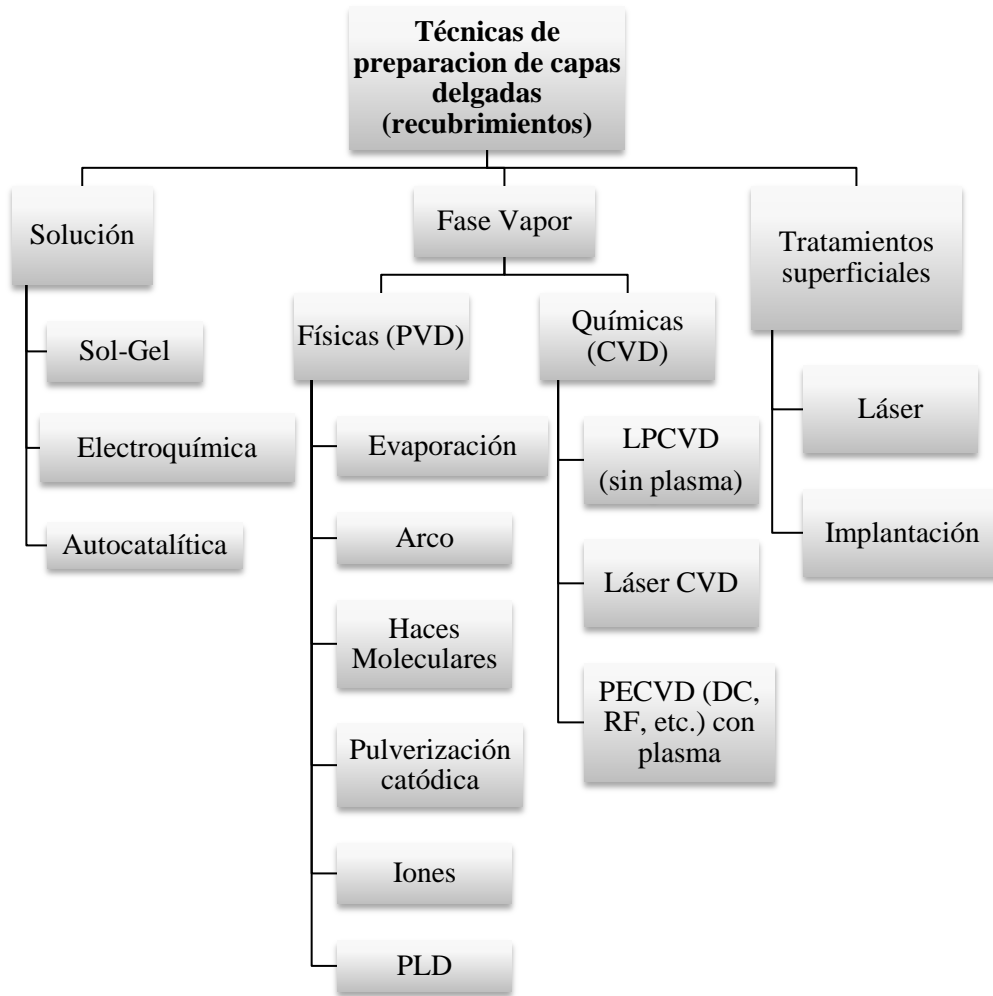
## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

- Métodos químicos o electroquímicos

En el cuadro de la Figura 2.9, se muestran la gran variedad de técnicas posibles de preparación de materiales en capa delgada y la relación que guardan entre ellas. Todas ellas están clasificadas en tres grandes grupos: (i) las basadas en la fase vapor, (ii) las que parten de soluciones líquidas que por reacción dan un precipitado sólido en forma de capa delgada, y (iii) las obtenidas por tratamiento superficial en atmósfera controlada.

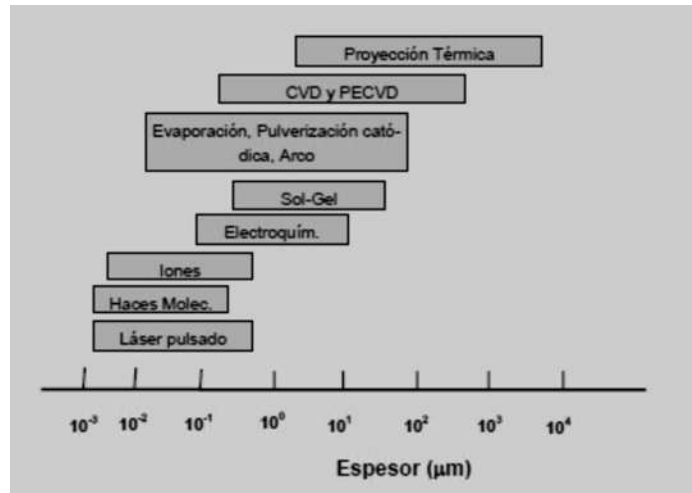
La utilización de una u otra técnica depende de muchos factores, entre los que destacan:

Material que ha de ser depositado (composición, estructura, etc). Los metales, aleaciones y otros compuestos metálicos (óxidos, nitruros, etc.) pueden ser depositados mediante técnicas de PVD y electrodeposición, mientras que los compuestos más complejos se depositan generalmente mediante técnicas de CVD o a partir de solución (sol-gel).



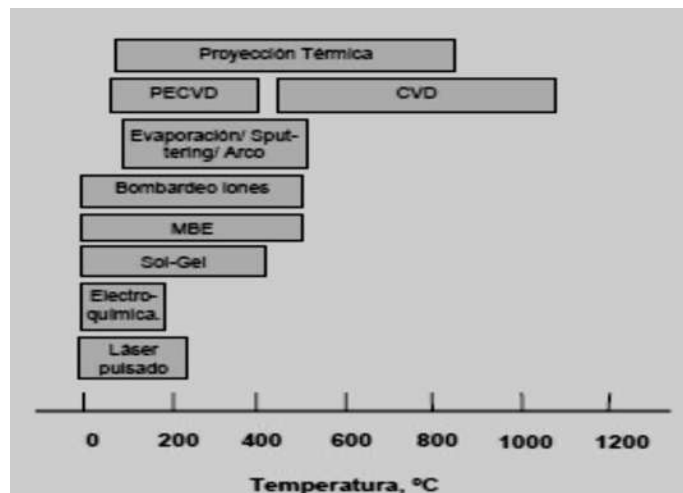
**Figura 2.9** Técnicas de preparación de capas delgadas (PLD = deposición por láser pulsado, LPCVD = técnicas de CVD de baja presión, PECVD = técnicas de CVD asistidas por plasma) [34].

Espesor, velocidad de deposición y homogeneidad del recubrimiento. El espesor está relacionado con la velocidad de deposición y la direccionalidad de la técnica. Las técnicas físicas son bastante direccionales y dan lugar a un depósito homogéneo en espesor, las técnicas de CVD producen depósitos muy homogéneos incluso en piezas tridimensionales. La Figura 2.10, muestra los espesores que pueden alcanzarse por las diferentes técnicas.



**Figura 2.10** Intervalo típico de espesores obtenidos en las diferentes técnicas de deposición [34].

*Temperatura del sustrato.* La temperatura es uno de los parámetros críticos en la deposición, por tal motivo, se prefiere el uso de las técnicas en las que la temperatura sea lo más bajo posible aunque esto no se traduce en mejor calidad del depósito. En la Figura 2.11, se muestra un comparativo de las temperaturas típicas de deposición en diversas técnicas. En general, las técnicas químicas de disolución así como las de PVD requieren temperaturas más bajas que las de CVD o las basadas en las de proyección térmica.



**Figura 2.11** Rango típico de temperaturas de preparación [34].

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Densidad y adhesión del depósito al sustrato. Estas cualidades están determinadas, en muchos casos, por la energía de llegada de las especies atómicas o moleculares a la superficie del sustrato durante el proceso de deposición, aunque pueden influir otros factores como la presencia de tensiones internas en la red de átomos de la capa depositada.

Pureza de los materiales de partida y del material depositado. En general, la pureza del material de partida no suele ser una dificultad en la selección de la técnica, aunque el depósito formado puede contener productos no deseados resultantes de la reacción de síntesis.

Las técnicas y las características de las que se han hablado, son regularmente, aplicables para el mejoramiento de las propiedades de los materiales en su superficie, regularmente para incrementar su resistencia al desgaste o corrosión. Existen diversos materiales metálicos o cerámicos que son depositados. Sin embargo como se mencionó anteriormente requieren de condiciones especiales y en algunos casos se complica el control de los parámetros y por lo tanto, el depósito final. En el caso de deposición de recubrimientos de fosfatos de calcio bioresorbibles, existen técnicas usadas de manera preferencial sobre otras, en la Tabla II.9, se muestran las técnicas más utilizadas para este fin.

**Tabla II.9** Técnicas de deposición de recubrimientos biocerámicos más usadas [30-33].

<b>Técnica</b>	<b>Espesor</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Proyección térmica ( <i>thermal spraying</i> )	30-200 $\mu\text{m}$	Altos grados de deposición; bajo costo.	Las altas temperaturas inducen la descomposición; el enfriamiento produce recubrimientos amorfos.
Deposición catódica ( <i>sputtering</i> )	0.5-3 $\mu\text{m}$	Uniformidad de espesor sobre sustratos en forma de placa; recubrimientos densos.	Costoso; tiempo de consumo; produce recubrimientos amorfos.
Deposición por láser pulsado ( <i>pulsed laser</i> )	0.05-5 $\mu\text{m}$	Recubrimientos de fases amorfas y cristalinas; recubrimientos porosos	Técnica de campo.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

<i>deposition</i> )		y densos.	
Método de mezclado dinámico ( <i>dynamic mixing method</i> )	0.05-1.3 $\mu\text{m}$	Alta fuerza de adhesión.	Costoso; produce recubrimientos amorfos.
Recubrimiento por inmersión ( <i>dip coating</i> )	0.05-0.5 mm	No muy costoso; recubrimientos rápidos.	Requiere de altas temperaturas de sinterización; desajustes de expansión térmica.
Técnica sol-gel	< 1 $\mu\text{m}$	Recubrimientos de formas complejas; bajas temperaturas de procesamiento; relativamente barato para recubrimientos que son muy delgados.	Algunos procesos requieren atmósferas controladas; materia prima costosa.
Deposición electroforética	0.1-2.0 mm	Espesor del recubrimiento uniforme; tiempo corto de deposición, recubrimientos de formas complejas.	Dificultad para producir recubrimientos libres de fallas; requiere altas temperaturas de sinterización.
Recubrimiento biomiméticos	< 30 $\mu\text{m}$	Bajas temperaturas de procesamiento; pueden formar enlaces del hueso con la apatita; recubrimientos en formas complejas; puede incorporar factores que estimulan el crecimiento del hueso.	Tiempo de proceso; requiere de la reposición y un pH constantes de SBF ( <i>Simulated Body Fluid</i> ).
Prensado isostático en caliente	0.2-2.0 $\mu\text{m}$	Produce recubrimientos densos.	No recubre sustratos complejos; se requieren altas

( <i>hot isostatic pressing</i> )			temperaturas; desajuste de expansión térmica; diferencias en propiedades elásticas; interacción con el material de encapsulación.
Deposición electroquímica	0.05-0.5 mm	Espesor del recubrimiento uniforme; grados de deposición rápidos; pueden recubrir sustratos complejos; temperaturas moderadas; bajo costo.	Los recubrimientos no están suficientemente adheridos al sustrato.

### II.7.1 Deposición Autocatalítica

La técnica de deposición autocatalítica o *electroless plating* se define como *la deposición en fase sólida de recubrimientos continuos o películas o polvos metálicos de aleaciones o compuestos a partir de soluciones acuosas o no acuosas sin una fuente de corriente externa.*

En términos generales, no es necesaria una corriente externa en la deposición electrolítica. Los recubrimientos realizados por esta técnica son uniformes y continuos, lo cual la hace muy atractiva para diversas aplicaciones en la industria electrónica, conversión de energía, aeroespacial, automovilística, en el área de la medicina, etc.

Esta técnica, es usada mayormente para deposición de metales o aleaciones, sin embargo, se ha visto que puede ser utilizada en la deposición de óxidos y sales, incluso es posible utilizarla en polímeros. Para la deposición de metales es necesaria la presencia de agentes reductores, mientras que para deposición de compuestos son necesarios agentes oxidantes.

La deposición autocatalítica es un proceso meramente químico, el cual involucra reacciones de óxido-reducción [35].

En consideración del proceso llamado deposición autocatalítica, se tienen que tomar en cuenta algunos hechos:

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

1. Este tipo de reducción de iones metálicos pueden tomar lugar en volumen o solo en la superficie catalítica activa.
2. Cuando la deposición es llevada a cabo en la superficie del sólido, las superficies tienen que estar activadas para iniciar el proceso.
3. La concentración tanto del agente oxidante como la del agente reductor tienen que ser elegidas apropiadamente para prevenir o evitar que se minimice la reducción dentro de la solución y, consecuentemente, la precipitación de los polvos metálicos.
4. Todos los parámetros que tienen cierto grado de influencia en la reacción de óxido-reducción tienen que ser controlados para lograr el grosor y las propiedades deseadas del depósito.
5. El crecimiento o incremento en el grosor de la película de los depósitos está influenciado por la actividad catalítica de la superficie en la cual es depositado el metal.

La deposición autocatalítica de un metal  $M$ , usando un agente reductor  $R^{n-}$ , puede ser descrita con la siguiente reacción:



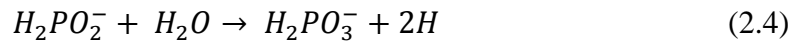
De esta manera, la reducción de los iones metálicos ocurre tanto en la superficie del objeto en el cual la deposición puede proceder, como en el volumen de la solución [36].

Los metales más utilizados son: níquel, cobalto, paladio, platino, cobre, oro, plata y algunas aleaciones de éstos.

Muchos mecanismos de reacción han sido propuestos para explicar el proceso autocatalítico, tales como el modelo atómico de hidrógeno, el modelo de óxido metálico, el mecanismo del ión hidruro, el mecanismo clásico electroquímico y la teoría de potencial mixto (Van Der Meerakker, 1981; Mallory, 1990; Abrates, 1994; Hwang, 1995; Malecki, 2000). Sin embargo, ninguno provee de una explicación satisfactoria para todos los fenómenos experimentales en el proceso autocatalítico.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

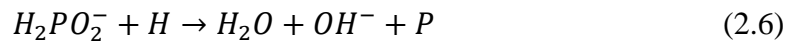
Mecanismo de hidrógeno atómico. De acuerdo a este mecanismo, el actual reductor del metal en el proceso de deposición autocatalítica es el hidrógeno atómico que actúa por catálisis heterogénea sobre la superficie catalítica de níquel. El hidrógeno atómico generado por la reacción del agua con el hipofosfito, es absorbido sobre la superficie catalítica del níquel:



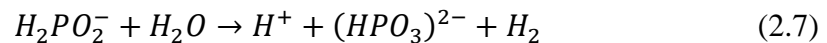
El hidrógeno atómico absorbido reduce los iones metálicos sobre la superficie catalítica:



Simultáneamente, algo del hidrógeno reduce pequeñas cantidades de hipofosfito de la superficie catalítica, liberando iones hidroxilo, fósforo, y agua.

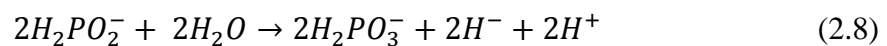


Mucho del hipofosfito presente es catalítico, el cual es oxidado a ortofosfito e hidrógeno en forma de gas, disminuyendo la eficiencia de la reacción.



Mecanismo de transferencia de hidruro. Este mecanismo fue sugerido por primera vez por Hersch (1955) y después modificado por Lukes (1964), en este mecanismo el ión hipofosfito se supuso que actúa como el donador de iones hidruro ( $H^-$ ).

En el mecanismo de transferencia de hidruros, la reacción de hipofosfito para proveer el ión hidruro es diferente dependiendo del pH de la solución. En soluciones ácidas, el hipofosfito reacciona con agua sobre la superficie catalítica, la cual puede ser expresada con la siguiente ecuación:



La reducción del ión metálico precede como sigue:

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO



El ión hidruro puede reaccionar con un ion hidrógeno en solución ácida o agua en solución alcalina:



La naturaleza de los agentes reductores tiene influencia en la cinética del proceso de deposición, al igual que la morfología de la superficie, y las propiedades fisicoquímicas de los depósitos. En este caso, la reacción es catalizada por el metal que está siendo depositado.

Los agentes reductores utilizados son: hipofosfito, formaldehído, hidracina, hidruros de boro y aminoboratos.

Las principales ventajas de esta técnica son:

- a) Los depósitos son menos porosos.
- b) No se requiere ningún aparato de medida ni de control eléctrico.
- c) Se pueden promover depósitos sobre materiales no conductores.

### II.7.2 Recubrimientos de hidroxiapatita (HA)

Los recubrimientos de hidroxiapatita (HA) en las prótesis articulares ejercen una función de aceleración del proceso de formación ósea al estar formados por un fosfato de calcio de prácticamente la misma relación de calcio y fósforo que el hueso humano. Esta capa de material inorgánico acelera mediante los procesos convencionales de señalización celular, la adsorción de proteínas de la matriz extracelular, para después producirse la adhesión, proliferación y diferenciación de osteoblastos alrededor del material.

En este tipo de prótesis recubiertas de HA se utiliza el metal, debido a la resistencia mecánica y la tenacidad de éste (acero inoxidable, aleaciones de titanio o aleaciones de cromo-cobalto) con función específicamente estructural, además de que la capa bioactiva acelera la fijación biológica de la prótesis.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Las características de los recubrimientos de HA son rugosidad, grosor, pureza, porosidad, cristalinidad y método de aplicación del recubrimiento.

La capa bioactiva depositada debe tener una serie de características:

*Estabilidad química.* El recubrimiento no debe disolverse con el medio fisiológico en corto tiempo ni reaccionar con el metal del sustrato. Los productos de la reacción con el metal son citotóxicos además de disminuir sus propiedades mecánicas.

*Estabilidad mecánica.* La adherencia entre el sustrato y el recubrimiento debe ser buena. La capa no debe presentar agrietamientos que la fragilicen.

Los métodos para producir recubrimientos de HA son varios: método de pulverización por plasma, ablación láser, sol-gel, prensado isostático en caliente, proyección térmica, mediante haz de iones, deposición catódica, etc. [36-38].

### II.8 Recubrimientos biocompatibles

Cuneyt Tas [39] reporta el depósito de la fase mineral brushita sobre sustratos de Ti-6Al-4V mediante el método de deposición autocatalítica en soluciones con diferentes composiciones (Tabla II.10) en agua desionizada y agitación magnética por tiempos de 1, 24, 36, 48 horas, sometidas posteriormente a secado en un horno a 36 °C, obteniendo así un recubrimiento homogéneo de brushita, lo cual se comprobó por medio de difracción de rayos X y MEB.

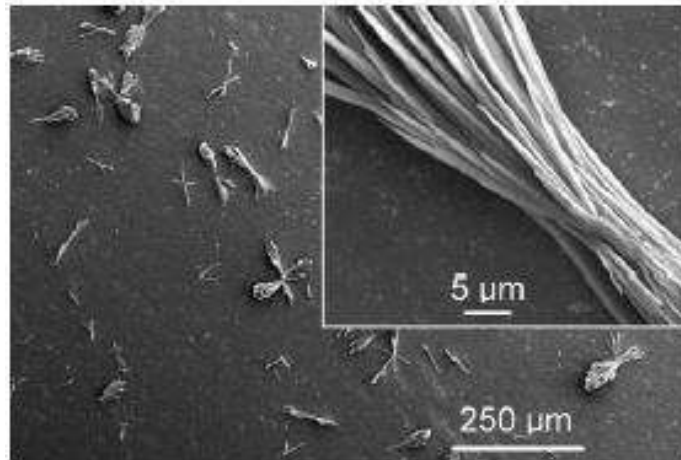
**Tabla II.10** Composición de las soluciones a las que fueron sometidos los sustratos y pH [39].

	<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>(mL)</b>	<b>NaCl</b> <b>(g)</b>	<b>CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b> <b>(g)</b>	<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b> <b>(g)</b>	<b>NaHCO<sub>3</sub></b> <b>(g)</b>	<b>pH</b>
<i>Solución 1</i>	980	-	8.086	2.639	0.2268	5.20
<i>Solución 2</i>	980	-	17.642	5.759	0.1850	4.70

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

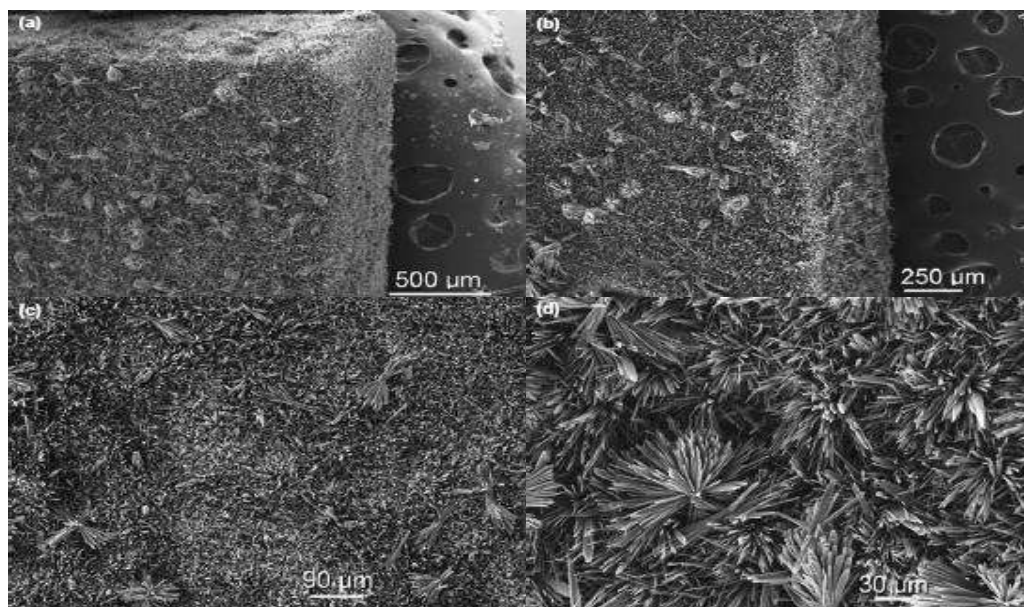
<i>Solución 3</i>	980	29.22	4.447	1.452	0.5040	6.15
-------------------	-----	-------	-------	-------	--------	------

En la Figura 2.12, se observan los primeros depósitos alrededor de lo que parecen pequeños puntos de nucleación. Los depósitos tienen una morfología de agujas que según los autores es debido al carácter cristalino del depósito.



**Figura 2.12** Deposición inicial de los cristales de brushita en forma de agujas sobre el sustrato Ti-6Al-4V (1 h en solución 1 a condiciones normales) [39].

En las micrografías (a) y (b) de la Figura 2.13, se observan los depósitos en 2D a diferentes magnificaciones, los cuales no son homogéneos sino que existen pequeños aglomerados en forma de agujas; las micrografías (c) y (d) son las mismas muestras a diferentes magnificaciones.



**Figura 2.13** Deposición de brushita sobre el sustrato de Ti-6Al-4V después de sumergirlos en solución 2 por 48 h [39].

Leonor y Reis [40], lograron un material recubierto con HA sobre diferentes sustratos poliméricos, polietileno de alto peso molecular (HMWPE), una mezcla de almidón/alcohol polietilén vinílico (SEVA-C), y una mezcla de almidón/acetato de celulosa (SCA), mediante la técnica autocatalítica con dos composiciones y condiciones diferentes llamadas ácida y básica las cuales se muestran en la Tabla II.11.

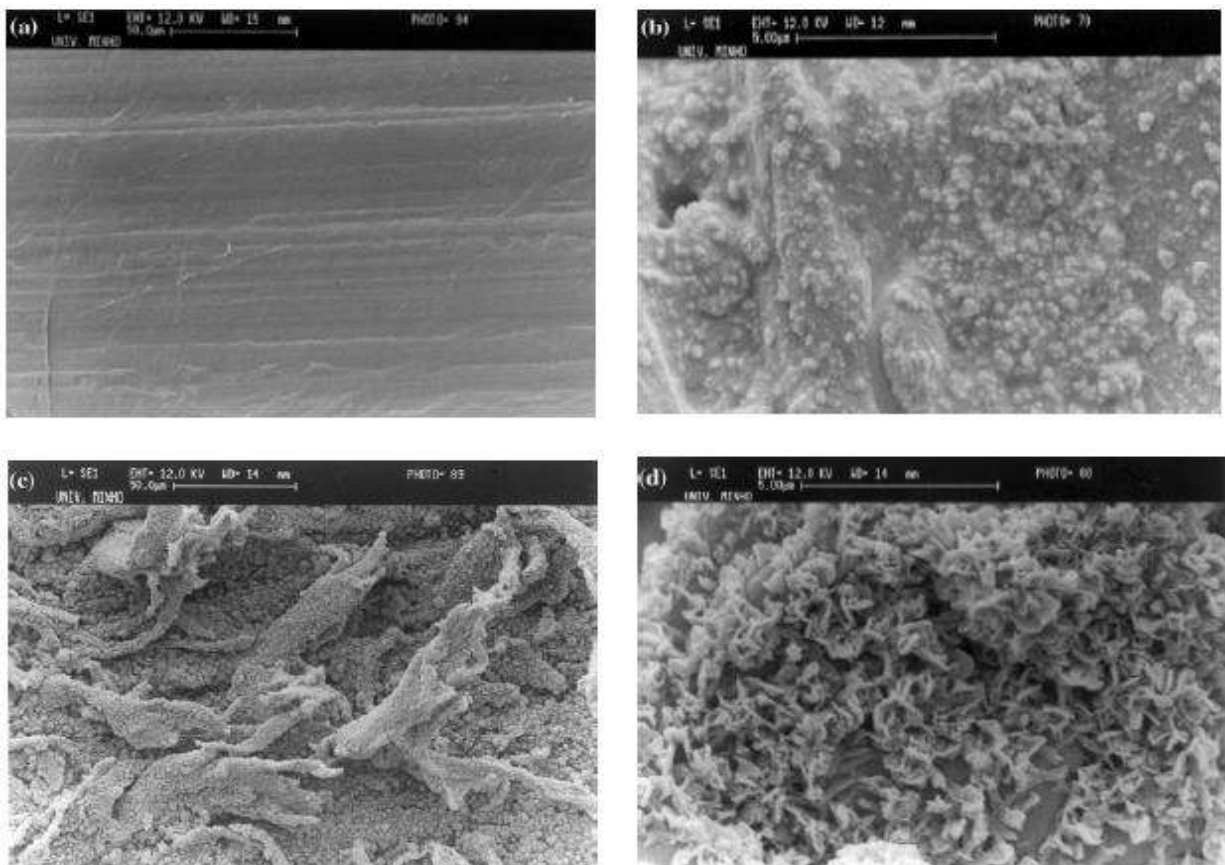
**Tabla II.11** Composición de los baños autocatalíticos y condiciones de operación respectivamente para la producción de recubrimientos Ca-P [40].

Baño	Composición (g/L)	Reactivos para ajuste pH	Temperatura del baño
<i>Alcalino</i>	Cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) – 25 Pirofosfato de sodio ( $\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) – 52 Hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – 21 Cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) – 0.885	NaOH: $9.2 \pm 0.1$	$60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
<i>Ácido</i>	Cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) – 21 Fluoruro de sodio (NaF) – 5	HCl: $5.3 \pm 0.1$	$80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

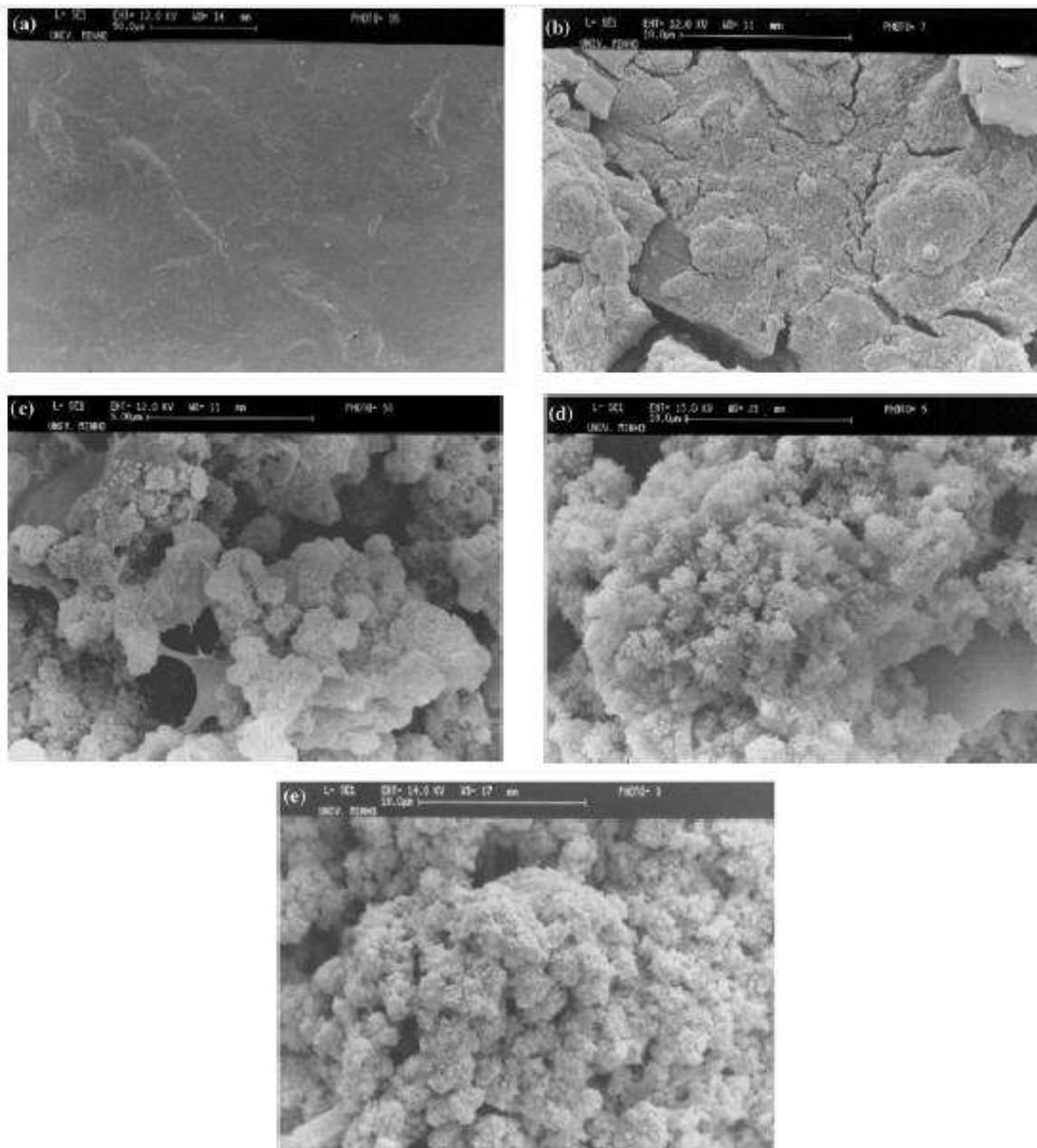
## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

	Hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – 24		
	Acido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) – 7		
	Cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) – 0.885		

Observaron que los materiales se recubrían antes de ser inmersos en SBF (*Simulated Body Fluid*), sin embargo en los materiales SEVA-C y SCA lograron mayor depósito Ca-P que en el material HMWPE en el cual decrecen los puntos de anclaje, esto debido a que en los dos primeros existía la presencia de grupos polares. Los recubrimientos logrados después de la inmersión en SBF tenían una relación Ca/P en el rango del TCP y HA (1.5-1.7). Las Figuras 2.14 – 2.16 muestran las imágenes de MEB de los diferentes depósitos.

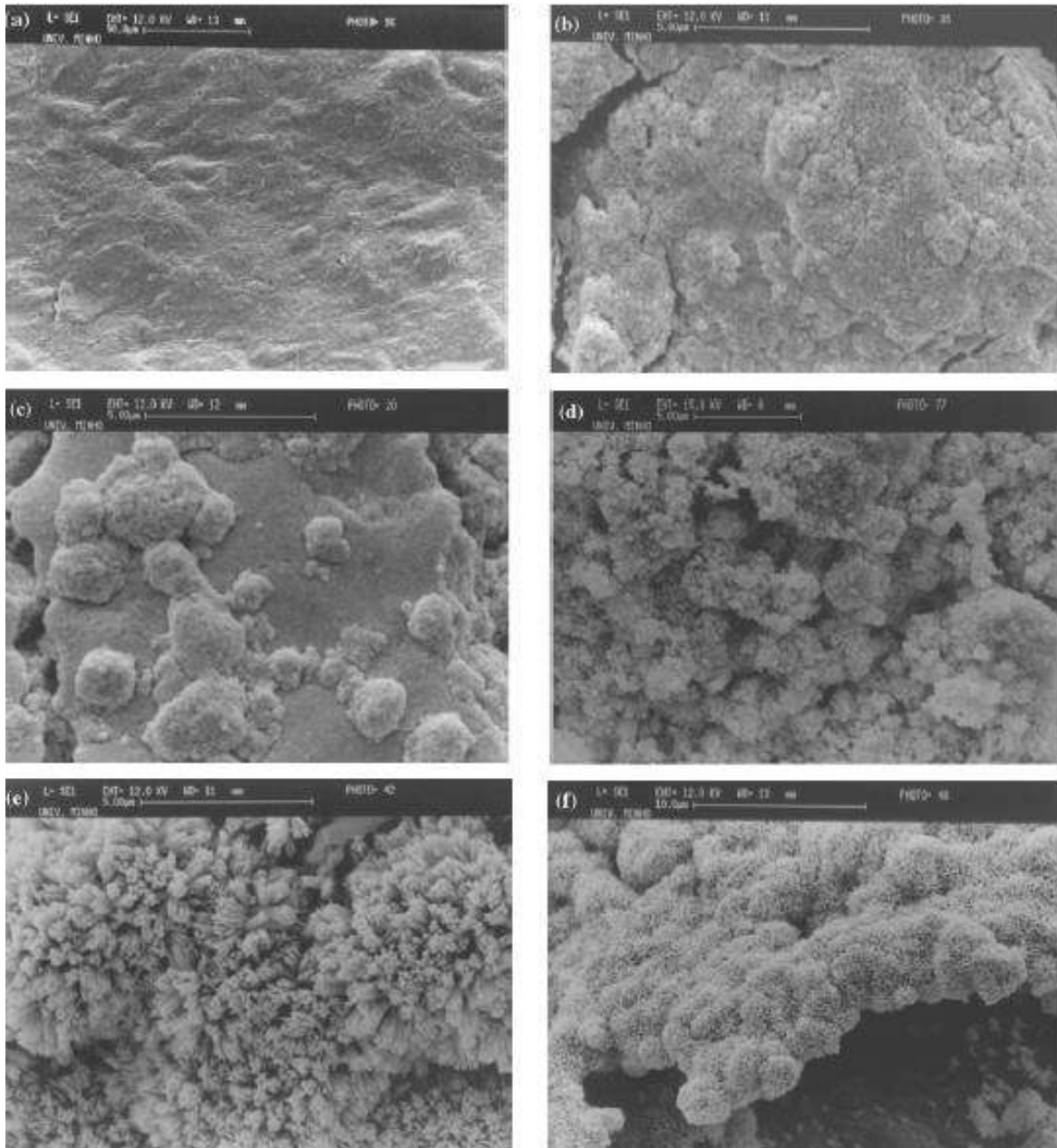


**Figura 2.14** Micrografías de los recubrimientos de Ca-P hechos sobre la superficie de los sustratos HMWPE. (a) Muestra antes del recubrimiento. Muestra recubierta (b) después de 60 min en baño ácido y (c) después de ser sumergida por 14 días en SBF. La micrografía (d) muestra en detalle la estructura del recubrimiento en (c) [40].



**Figura 2.15** Micrografías de los recubrimientos de Ca-P hechos sobre la superficie de los sustratos SEVA-C. (a) Muestra antes del recubrimiento. Muestra recubierta (b) después de 60 min en baño alcalino, (c) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF, (d) después de baño ácido y (e) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF [40].

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO



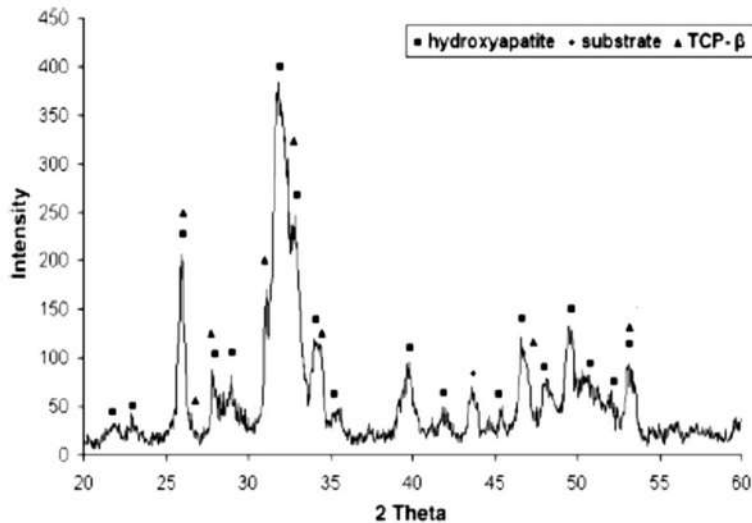
**Figura 2.16** Micrografías de los recubrimientos de Ca-P hechos sobre la superficie de los sustratos SCA. (a) Muestra antes del recubrimiento. Muestra recubierta (b) después de 60 min en baño alcalino, (c) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF, (d) después de baño ácido, (e) después de ser sumergida por 14 días en solución SBF, y (f) perspectiva de la sección transversal [40].

Los mejores recubrimientos se obtuvieron con los baños ácidos sobre los sustratos SEVA-C y SCA, debido a que en estos polímeros existe mayor presencia de grupos polares a diferencia del HWMPE, los baños ácidos con contenido del hipofosfito ayudaron a que el de-

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

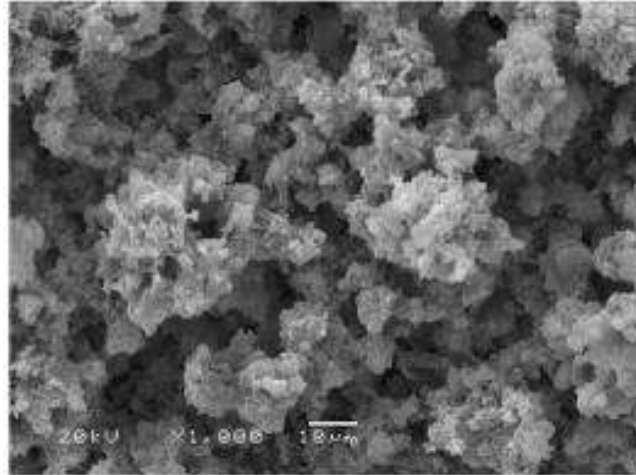
posito fuera mayor y en menor tiempo, además, en los baños ácidos se utilizó una temperatura más alta lo cual influye de manera sustancial en el proceso de depositación. Por último concluyen que puede ser posible obtener recubrimientos sobre materiales poliméricos mediante la técnica autocatalítica sin embargo es necesaria la activación con cloruro de paladio.

Trommer y col. [41] realizaron un recubrimiento con precursores de acetato de calcio y fosfato de amonio sobre un sustrato de acero inoxidable mediante un proceso de depositación química de vapor asistida mediante flama (FACVD) obteniendo un depósito con composición Ca-P (HA) confirmado por los estudios de DRX mostrados en la Figura 2.17, así como también algunas trazas de fosfato tricálcico que se obtuvo por la descomposición de la HA.



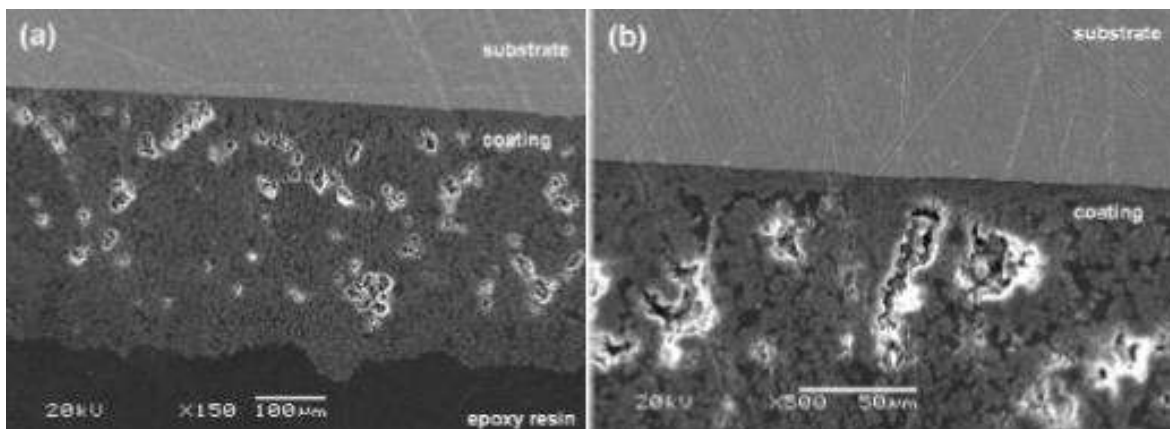
**Figura 2.17** Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento producido por FACVD, mostrando la fase mayor HA y los trazas de fosfato tricálcico [41].

La microestructura producida por esta técnica presenta morfología tipo coliflor con porosidad interconectada y partículas menores a 10  $\mu\text{m}$  como se muestra en la Figura 2.18.



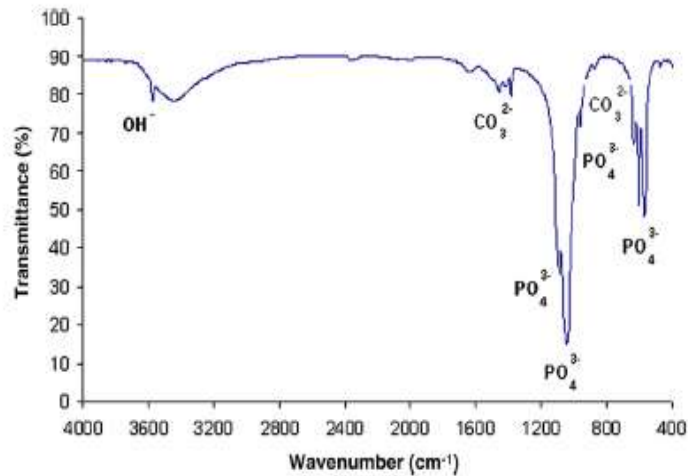
**Figura 2.18** Imagen de MEB del depósito de HA. Se puede observar una estructura con poros creando una red interconectada (1000X) [41].

La estructura en la Figura 2.18 muestra una gran cantidad de poros que pueden ser mejor apreciados en la Figura 2.19 a través de un corte transversal obtenido; los poros interconectados se deben a las temperatura de trabajo y los componentes usados, es decir, al momento de trabajo algunos gases quedan atrapados creando los macroporos.



**Figura 2.19** Sección transversal del recubrimiento de hidroxiapatita mostrando los macroporos o espacios cerca del sustrato: (a) 150X y (b) 500X [41].

Además, mediante el uso de espectroscopia de infrarrojo mostraron la existencia de grupos funcionales  $PO_4^{3-}$  y  $CO_3^{2-}$  correspondientes a la formación de carbonato de hidroxiapatita después de los ensayos de inmersión en SBF (Figura 2.20).

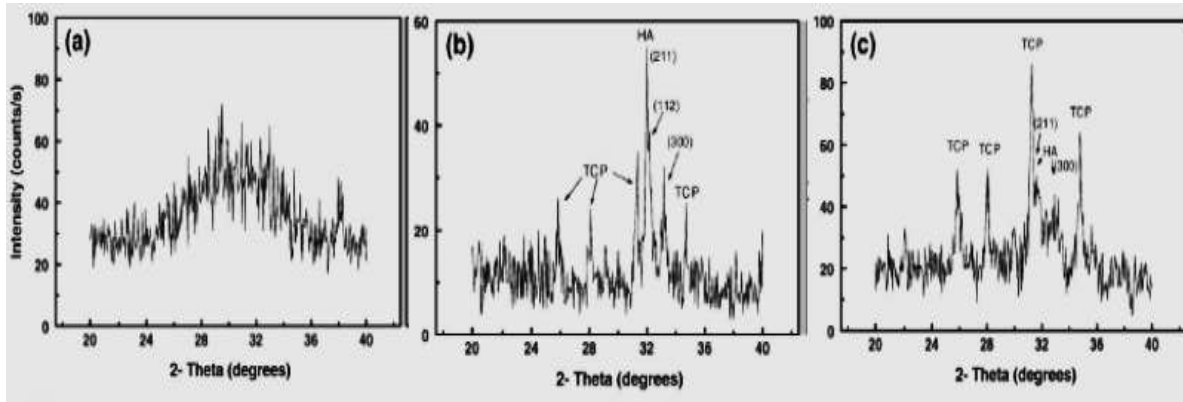


**Figura 2.20** Espectrograma de infrarrojo donde se muestran los grupos funcionales del carbonato de hidroxiapatita [41].

Finalmente, concluyeron que este proceso puede formar recubrimientos de hidroxiapatita mediante precursores de bajo costo (acetato de calcio y fosfato de amonio) con espesores de  $412 \pm 3 \mu\text{m}$ .

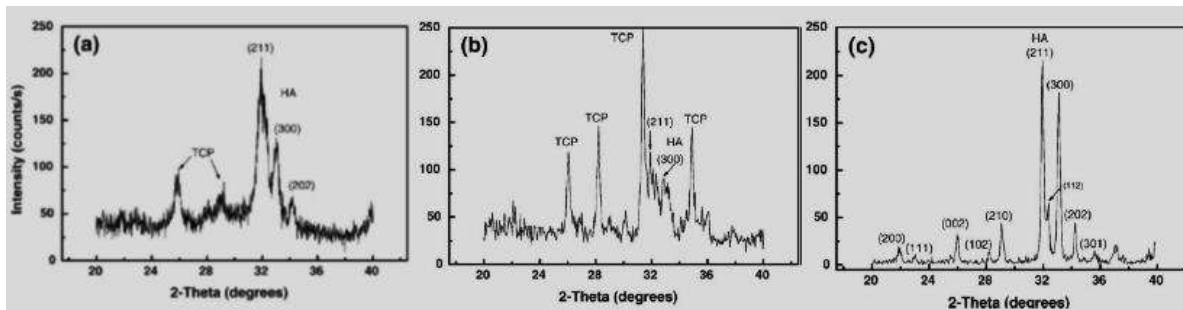
Yuan y Golden [42] lograron obtener un recubrimiento de hidroxiapatita (HA) sobre un sustrato de acero inoxidable mediante la técnica electroquímica con un voltaje aplicado de  $-1.3 \text{ V}$  a temperaturas de 25 y 65 °C y post-tratamiento térmicos de 400 y 600 °C. Trabajaron en una solución de SBF modificada con pH de 8 ajustado con NaOH.

Observaron que a 25 °C en aire y sin el tratamiento térmico, se forma una fase amorfa, sin embargo a 400 °C se obtenían fases tanto de HA como de TCP, aunque a 600 °C la fase principal era TCP, como se muestra en la Figura 2.21.



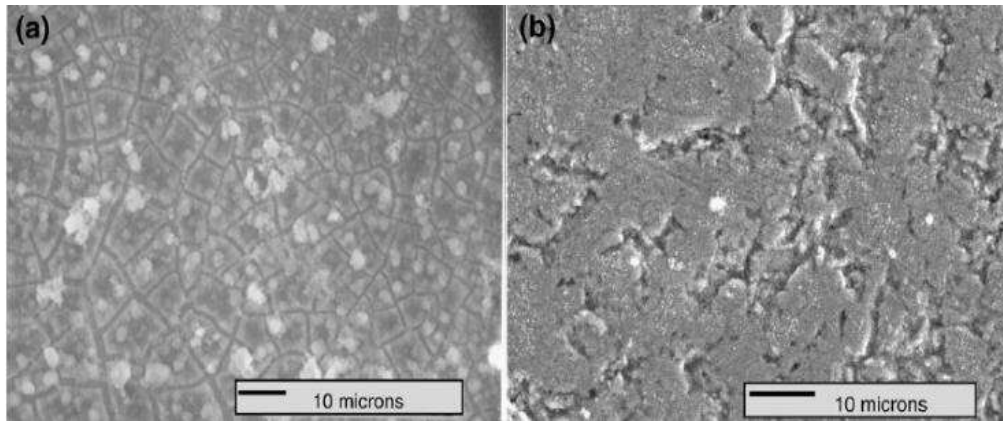
**Figura 2.21** Difractogramas de rayos X de la HA depositada a  $E_{appl} = -1.3$  V vs. SCE y  $T = 25$  °C por 1 h: (a) depósito, (b) sinterizada a 400 °C, y (c) sinterizada a 600 °C [42].

De los resultados anteriores concluyeron que la atmósfera influía en la composición del depósito, por lo que decidieron realizar los tratamientos térmicos de 600 y a 800 °C aplicando vacío y así evitar la descomposición de la HA. Obtuvieron en su mayoría picos correspondientes a HA, como se muestra en la Figura 2.22.



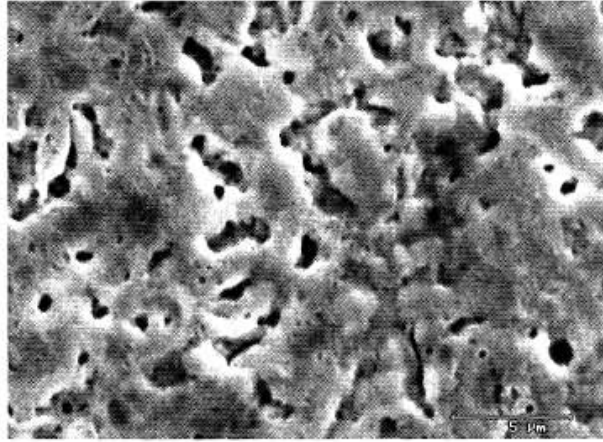
**Figura 2.22** Difractogramas de rayos X de la HA depositada a  $E_{appl} = -1.3$  V vs. SCE y  $T = 25$  °C por 1 h: (a) depósito, (b) sinterizada a 600 °C por 1 h, y (c) sinterizada en vacío a 800 °C por 1 h [42].

Una vez que obtuvieron la composición deseada de la HA, observaron que los depósitos obtenidos mostraban un agrietamiento en la mayoría de la superficie por lo que optaron por hacer un doble recubrimiento, con lo que obtuvieron un recubrimiento más homogéneo y con menos cantidad de grietas como se observa en la Figura 2.23.



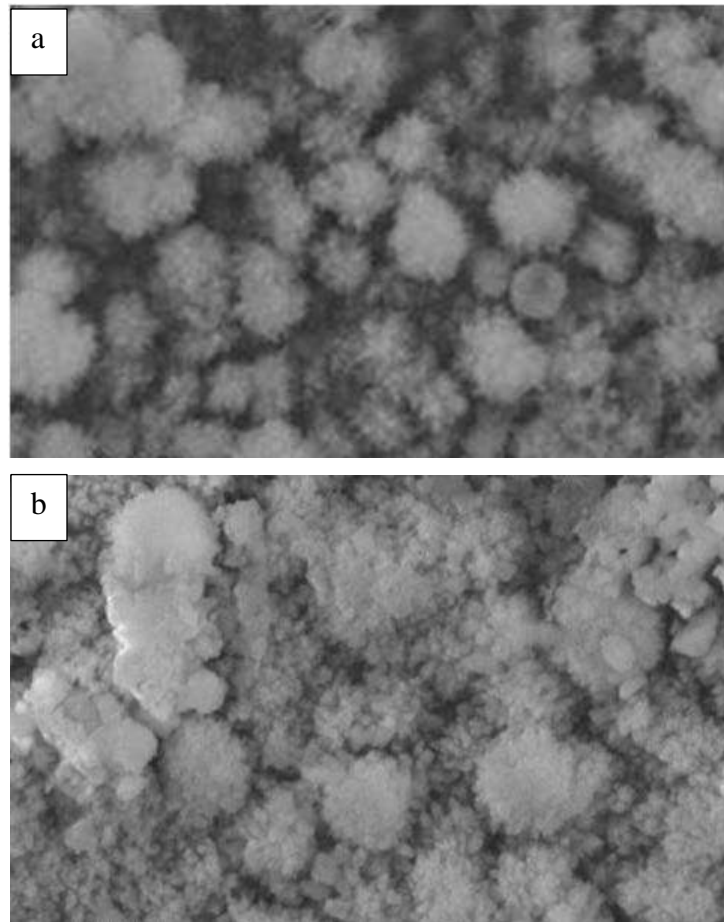
**Figura 2.23** Micrografías de los recubrimientos de HA electrodepositados a  $E_{appl} = -1.3$  V vs. SCE y  $T = 65$  °C por 1 h: (a) una sola capa sinterizada a 600 °C en aire por 1 h, y (b) doble capa sinterizada a 600 °C a 1 h [42].

Peón y col. [43] prepararon recubrimientos de HA a partir de trietil fosfito y nitrato cálcico tetrahidratado por la técnica sol-gel. Se usó como sustrato una aleación base de hierro denominada MA956 de composición nominal Fe-20Cr-5Al-0.5Ti-0.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento de HA, los sustratos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1100 °C durante 8 h. Los tratamientos térmicos de sinterización aplicados sobre el recubrimiento sol-gel muestran que, para un tiempo de sinterización de 72 h, la temperatura de tratamiento más adecuada es 550 °C. Con este tratamiento se consigue un recubrimiento cristalino, homogéneo y fuertemente adherido al sustrato metálico. En la Figura 2.24 se observa que el recubrimiento resultante presenta porosidad con una morfología homogénea y sin grietas. El análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX) mostró que el calcio y el fósforo están presentes en el recubrimiento de hidroxiapatita en una relación molar Ca/P de 1.66.



**Figura 2.24** Micrografía MEB de un recubrimiento de HA depositado sobre un sustrato metálico preoxidado de MA956 y sinterizado a 550 °C [43].

Peña y col. [44] prepararon recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio en Ti6Al4V. El quitosano se adicionó con el fin de mejorar la reacción de integración del implante, en diferentes concentraciones entre 0.05 y 0.25 g/L a soluciones supersaturadas de fosfatos de calcio, controlando un pH entre 8.3 y 8.6 a una temperatura de 60°C y una agitación de 600 rpm. Los resultados muestran que se presenta un aumento en la reactividad del recubrimiento al adicionar la cantidad de quitosano, lo cual se puede relacionar con una mayor bioactividad. A mayores cantidades de quitosano se presentó una menor cristalinidad. Los materiales de mayor carácter cristalino suelen presentar un mejor ordenamiento atómico-estructural presentando una energía libre superficial más baja, lo que implica que el material presenta menor tendencia a degradarse. En las micrografías de la Figura 2.25, se observa un aumento en las irregularidades superficiales al aumentar la cantidad de quitosano. Estas irregularidades superficiales son primordiales en la intención de contar con propiedades que mejoren la fijación con el hueso en este tipo de recubrimientos.

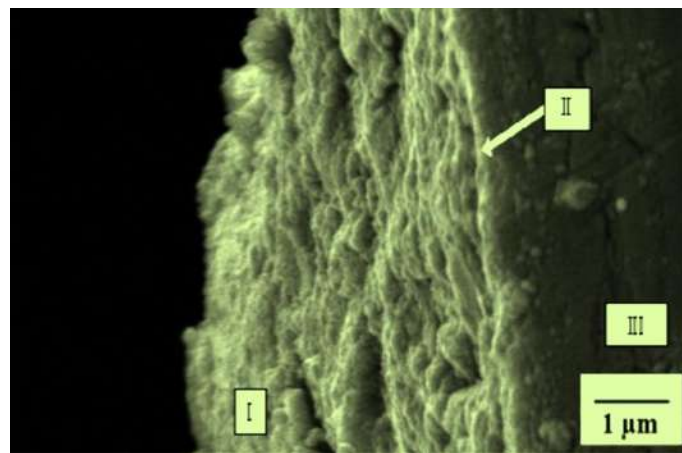


**Figura 2.25** Imágenes de MEB de las muestras obtenidas con (a) 0.1 y (b) 0.2 g/L de quitosano [44].

Paz y col. [45] realizaron un estudio de la deposición de hidroxiapatita sobre un sustrato de titanio mediante el método biomimético. Para ello se empleó una disolución con elevado contenido de calcio y fósforo. Además, se realizó la activación del titanio a partir de la aplicación de procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico con un posterior tratamiento térmico a 400 °C durante 1 h. Los autores reportan que se obtuvo un recubrimiento apatítico sobre la superficie del titanio activada mediante la combinación de un tratamiento químico con un posterior tratamiento térmico, a partir de una variante del método biomimético que utiliza una disolución con elevado contenido de calcio y fósforo. La fase fundamental en el recubrimiento obtenido es hidroxiapatita con elevada cristalinidad y un espesor entre 2-4  $\mu\text{m}$ , denso y se encuentra constituido fundamentalmente por calcio, fósforo y oxígeno.

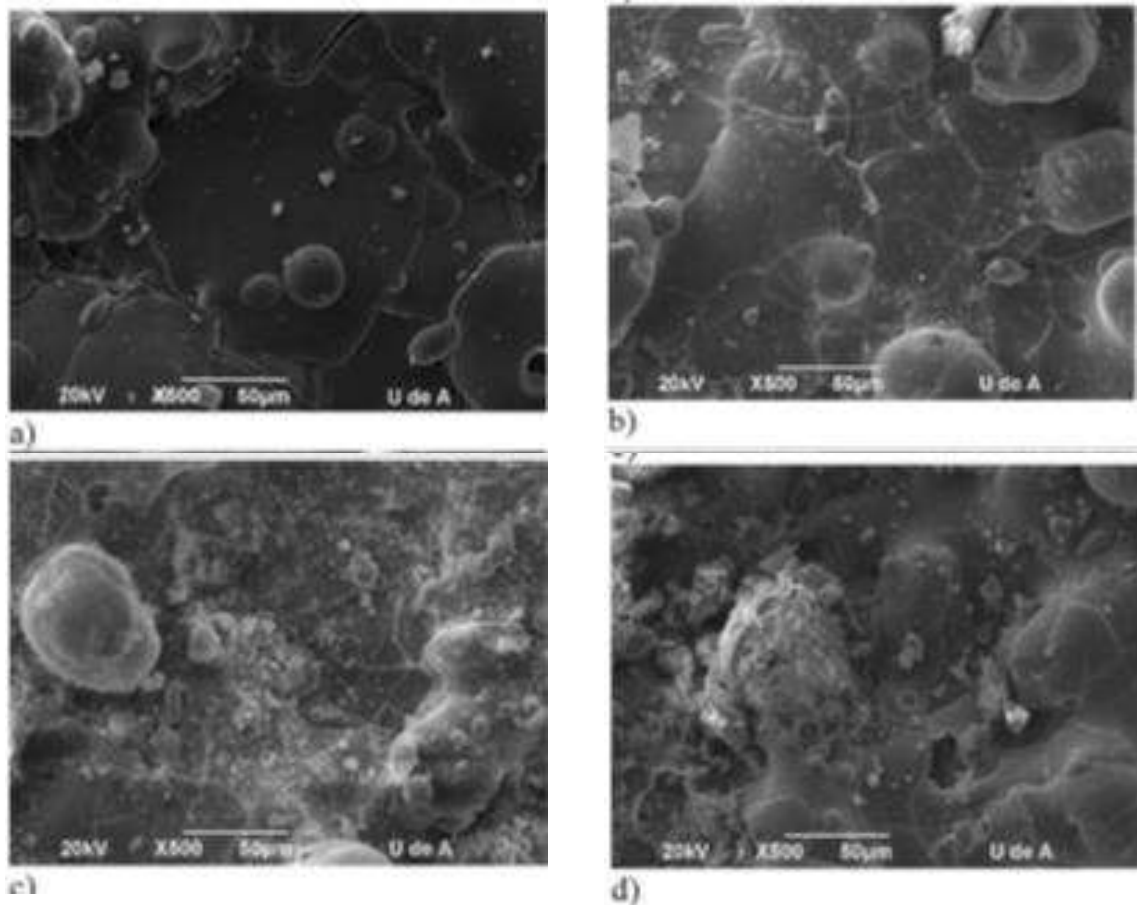
## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

La micrografía de la sección transversal de las probetas corrobora la formación del recubrimiento en la superficie del sustrato de titanio (Fig. 2.26) con un espesor entre 2-4  $\mu\text{m}$ . Además, el recubrimiento se encuentra constituido, en dicha zona, por partículas nanométricas y submicrométricas con dimensiones inferiores a 200 nm. A continuación del recubrimiento apatítico, se aprecia una capa delgada de color blanco, caracterizada por su homogeneidad (zona II) y por último el titanio que sirve como sustrato, en el cual se pueden observar la presencia de microgrietas (zona III). Este fenómeno puede estar relacionado con las tensiones generadas por el régimen de calentamiento empleado.



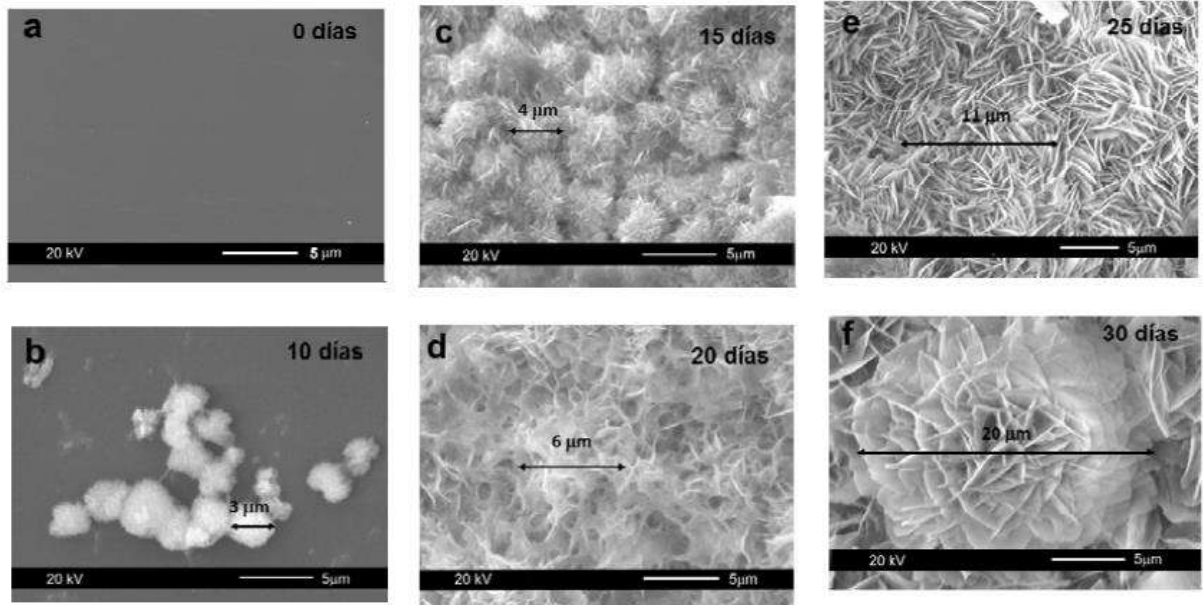
**Figura 2.26** Micrografía de la sección transversal de una doble capa depositada sobre la superficie del titanio. I - Capa de hidroxiapatita, II - Capa de activación, y III - Titanio [45].

Copete y col. [46] lograron recubrimientos de hidroxiapatita sintética producida por precipitación y calcinación a 850 °C que fueron depositados sobre sustratos de Ti6Al4V mediante proyección térmica por combustión. Los recubrimientos fueron evaluados en condiciones *in vitro* con fluido fisiológico a 37 °C que simula el plasma humano, por periodos de 3, 7, 15 y 30 días. En la Figura 2.27, se muestra la superficie del recubrimiento de hidroxiapatita. A partir de los 3 días de exposición de la superficie de los recubrimientos al fluido fisiológico simulado fue evidente la formación de precipitados, los cuales fueron aumentando en tamaño y cantidad con el tiempo de exposición. La concentración de iones de calcio y de fosfato en el fluido fisiológico simulado aumentó durante el tiempo de exposición, lo que indica que los cristales generados sobre la superficie del recubrimiento son producto de la disolución de la capa de hidroxiapatita y no de la precipitación del fluido.



**Figura 2.27** Superficie del recubrimiento de hidroxapatita (a) 3, (b) 7, (c) 14, y (d) 21 días [46].

Varela-Caselis y col. [47], utilizaron un fluido fisiológico simulado para depositar HA sobre acero inoxidable 316L recubierto con una película híbrida de PMMA-Sílice-CaO sintetizada por el método sol-gel. Los sustratos recubiertos estuvieron inmersos en fluido fisiológico simulado por periodos de 10, 15, 20, 25 y 30 días. Después de 10 días de inmersión, la superficie está parcialmente cubierta con agregados del orden de 3  $\mu\text{m}$  de diámetro, y después de 15 días de inmersión la superficie está completamente cubierta por aglomerados promedio de 4  $\mu\text{m}$ , es decir, se incrementa el tamaño con el tiempo de inmersión. Concluyeron que la condición relativa al tiempo de inmersión contribuye a la conformación de una estructura laminar mucho mayor.

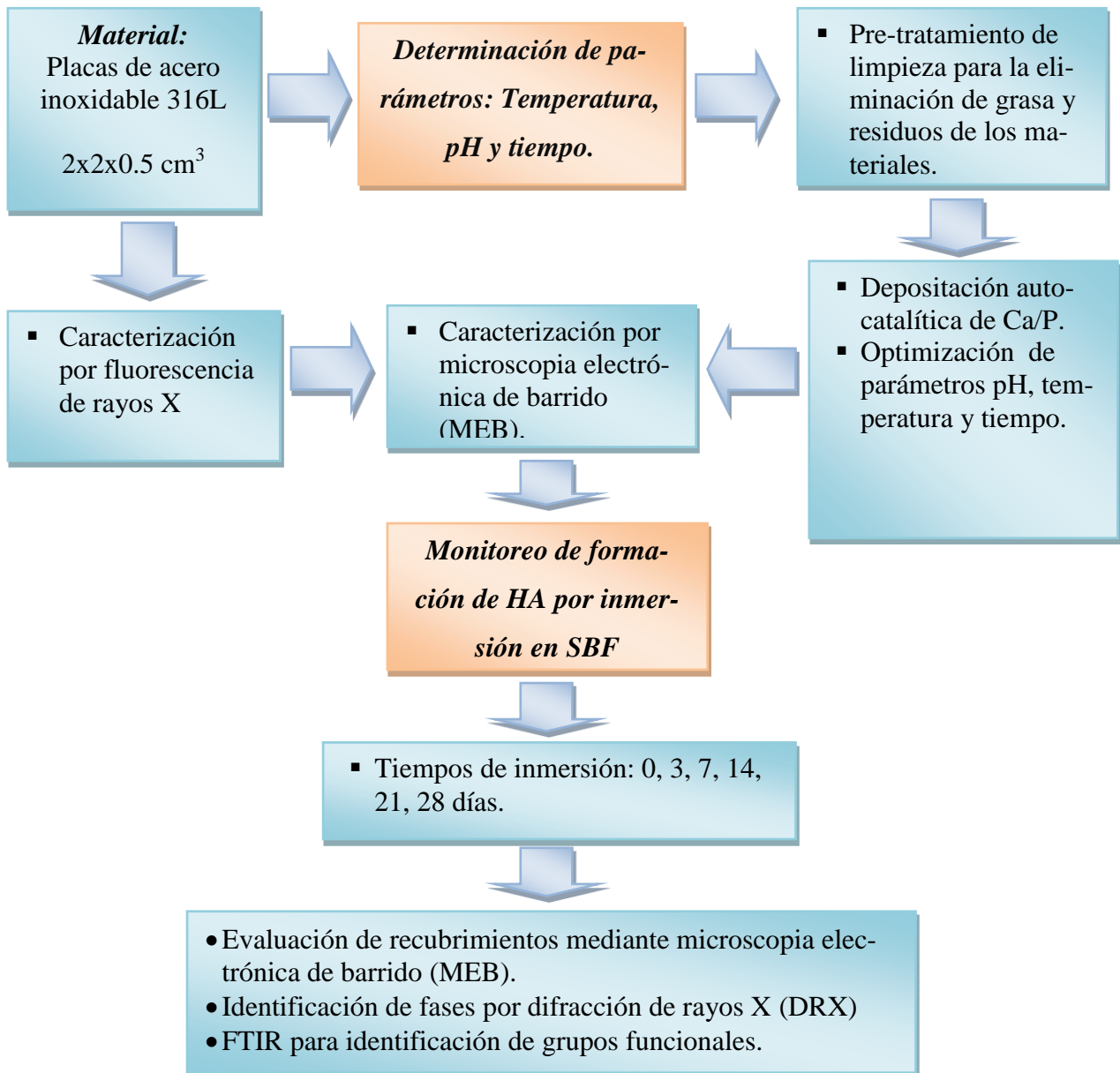


**Figura 2.28** Micrografías de sustratos inmersos a diferentes tiempos en solución SBF (a) 0, (b)10, (c) 15, (d) 20, (e) 25, y (f) 30 días [45].

Los grupos  $\text{OH}^-$  tienen una carga negativa que puede ser capaz de atraer a los iones calcio, los que a su vez atraerían a un grupo fosfato llegando a formar centros de nucleación y crecimiento de fosfatos de calcio, además, si esta nucleación se lleva a cabo en concentración de iones calcio y fosfato semejantes a las que presenta el plasma humano, se llevará a cabo el crecimiento de fosfato de calcio en la fase cristalina de hidroxiapatita. Un recubrimiento que exitosamente mejora la osteointegración de implantes metálicos necesita ser lo suficientemente grueso y cristalizado para estimular el proceso de saneamiento del hueso. Por lo que es posible la síntesis de recubrimientos de HA sobre sustratos de acero inoxidable 316L recubiertos con una película híbrida de PMMA-Sílice-CaO utilizando un fluido fisiológico simulado.

### III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se hace una descripción de los procedimientos, técnicas, equipos y materiales utilizados durante la síntesis del recubrimiento, así como la descripción de las técnicas que son utilizadas para la caracterización de los mismos. En la Figura 3.1, se muestran los pasos que se siguieron en el desarrollo experimental.



**Figura 3.1** Diagrama de flujo de la metodología experimental.

El proyecto se divide en 2 etapas, la primera consiste en determinar las condiciones adecuadas para la obtención de los recubrimientos, y la segunda en el monitoreo de formación de la hidroxiapatita.

### **III.1 Materiales iniciales**

#### **III.1.1 Sustrato**

Para este estudio se adquirió una placa de acero inoxidable AISI 316L con un espesor de 0.5 cm para ser usado como sustrato, el cual fue cortado para obtener placas con dimensiones (2 × 2) cm.

#### **III.1.2 Acondicionamiento de los sustratos**

La preparación de las muestras se llevó a cabo de manera mecánica, desgastando la superficie utilizando papel abrasivo de SiC del número 240 a 600 utilizando jabón para lograr un desgaste menos rudo en el material. Esto se realizó con el fin de conseguir una superficie con la rugosidad necesaria para obtener una mayor área expuesta, además de obtener el mismo acabado en todas las piezas (sustrato).

La funcionalización de la superficie se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

- Limpieza superficial por inmersión en un baño de acetona durante 5 minutos y agitación con ultrasonido para eliminar la grasa de los sustratos.
- Enjuague con agua destilada para eliminar los residuos de solvente y evitar el arrastre de soluciones.
- Limpieza con NaOH durante 3 min a 50 °C.
- Enjuague con agua destilada.
- Microataque en una solución de HCl 30 %v/v a temperatura ambiente durante 2 minutos para generar una microrugosidad en la superficie.
- Enjuague con agua destilada.

### *CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL*

Este pretratamiento se realizó con el fin de crear sitios denominados activos en la superficie del sustrato en los cuales la depositación de inicio crezca por la subsiguiente depositación de capas de metal depositado.

#### **III.1.3 Sensibilización de los sustratos**

El proceso de sensibilización se realiza en una solución de 8.14 g/L de SnCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) y 12 mL de HCl (J.T. Baker, 36.5%) en agua destilada. Los sustratos se sumergen suspendidos en la solución contenida en un vaso de precipitados con agitación magnética durante 20 minutos, posteriormente se lavan con agua desionizada y se secan a temperatura ambiente.

#### **III.1.4 Activación de los sustratos**

La etapa de activación se realizó en una solución con un contenido de 0.27g/L de PdCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) y 2.7 mL de HCl (J.T. Baker, 36.5%) en agua destilada. Los sustratos se suspenden en la solución con agitación magnética, por un tiempo de 20 minutos. Posteriormente, se enjuagan con agua desionizada y se dejan secar a condiciones normales.

### **III.2 Depositación autocatalítica de recubrimientos de Ca/P**

El recubrimiento de los sustratos se realizó mediante la técnica de depositación autocatalítica. El contenido de sal fuente de calcio y agente reductor en el baño, para una relación Ca/P de 1:1 en peso en un litro de solución, se muestran en la Tabla III.1, para cinco soluciones electrolíticas con diferentes adiciones de activadores y estabilizadores del baño.

Después de las pruebas preliminares, se seleccionó la composición del baño 4, debido a que con las composiciones restantes, no existía adhesión del recubrimiento y este no era homogéneo en toda la superficie.

**Tabla III.1.** Composiciones de los baños usados para hacer los recubrimientos.

Reactivos	Concentración (g/L)	Baño 1	Baño 2	Baño 3	Baño 4	Baño 5
<i>Cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>)</i>	21	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Succinato de sodio (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)</i>	16	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Glicina</i>		✓		✓		
<i>Hipofosfito de sodio (H<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub>P)</i>	24	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Fluoruro de sodio (NaF)</i>	5			✓		✓
<i>Sensibilización y activación de los sustratos</i>					✓	

Una vez elegida la composición del baño, se trabajaron con diferentes condiciones de temperatura y pH para un tiempo de 60 min y una relación de 1:1 en peso constantes, las condiciones se muestran en la Tabla III.2.

**Tabla III.2** Condiciones experimentales para la depositación autocatalítica de los recubrimientos Ca/P.

Condiciones	Variables
<i>Temperatura (°C)</i>	80, 85, 90
<i>pH</i>	5, 5.5, 6
<i>Tiempo (min)</i>	60
<i>Relación en peso Ca/P</i>	1:1

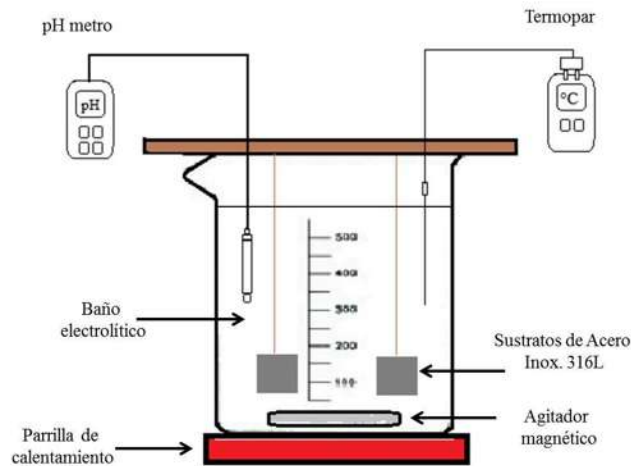
Los recubrimientos se realizaron a las condiciones establecidas dando como resultado una matriz de experimentos como la que se observa en la Tabla III.3.

**Tabla III.3** Matriz de experimentos.

Muestra	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
<i>CaPS0 (1.5 g NaF)</i>	5.5	80	60
<i>CaPS1 sensitizada</i>	5.5	85	60
<i>CaPS2 sensitizada</i>	5.5	85	60
<i>CaPS3 sensitizada</i>	5.5	80	60
<i>CaPS4 sensitizada</i>	6.0	80	60
<i>CaPS5 sin sensitizar</i>	5.5	80	60
<i>CaPS6 sensitizada</i>	6.0	90	60
<i>M1</i>	6.0	90	60

Es importante mencionar que la lista anterior solo incluye las muestras que mostraron un mejor comportamiento en las pruebas de depositación autocatalítica con la composición del baño 4 mencionado en la Tabla III.1.

Los recubrimientos se realizaron manteniendo los sustratos suspendidos como se muestra en el arreglo experimental de la Figura 3.2.



**Figura 3.2** Arreglo experimental para la depositación autocatalítica de los recubrimientos Ca/P.

### CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- Se utilizó un vaso de precipitados en el cual se vertió inicialmente agua destilada calentándose en una parrilla eléctrica (*Fisher Scientific Isomet*) hasta una temperatura cercana a la de trabajo y con agitación magnética de 180 rpm, utilizando un agitador magnético de teflón.
- Posteriormente se agregaron las sales una a una, en el orden en que aparecen en la Tabla III.1, hasta su disolución completa. Una vez que se agregó el último de los reactivos, se realizó la medición del pH (pHmetro HachsenIon) dando una lectura de  $7 \pm 0.2$  en todos los casos.
- El ajuste del pH se realizó mediante el uso de HCl al 36.5%.
- Enseguida se sumergieron dos sustratos de acero inoxidable 316L en el baño, y se tomaron lecturas del pH en intervalos de 20 min.
- Una vez transcurrido los 60 minutos se sacaron las muestras del baño y se limpiaron sumergiéndolas en agua destilada.
- El secado de las muestras se realizó a temperatura ambiente.

#### III.3 Pruebas de bioactividad

Kokubo y col. [48] desarrollaron un fluido corporal simulado acelular que tiene una concentración iónica similar a los fluidos extracelulares humanos, en pro de reproducir la formación de apatita en materiales bioactivos *in vitro*, aunque también se puede usar como recubrimiento en varios metales bajo condiciones de biomimética. El fluido corporal simulado (*Simulated Body Fluid*), es a menudo abreviado como SBF por sus siglas en inglés, o solución Kokubo. La concentración iónica está dada en la Tabla III.4.

**Tabla III.4** Concentración iónica del fluido corporal simulado y el plasma sanguíneo humano [48].

Ion	Concentración (mmol/dm <sup>3</sup> )	
	Fluido corporal simulado (SBF)	Plasma sanguíneo humano
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5

Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
Cl <sup>-</sup>	147.8	103.0
HCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4.2	27.0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5

El pH del SBF se ajusta a 7.25 a 36.5 °C, usando 50 mM (= mmol/dm<sup>3</sup>) de TRIS (hidroximetil) amino metano y aproximadamente 45 mM de HCl. Cuando la habilidad de formación de apatita del espécimen no es muy alta, el pH del SBF algunas veces es ajustado a un valor de 7.40 [49].

### III.3.1 Preparación de SBF

El SBF es una solución metaestable y supersaturada en iones calcio y fosfato con respecto a la apatita. Por lo que su preparación debe realizarse mediante el protocolo siguiente:

#### a) Limpieza.

- Limpiar todos los recipientes incluyendo vasos y contenedores con una solución de ácido clorhídrico diluido, agente esterilizador y agua ultra-pura en el mismo orden.
- Los contenedores no necesitan ser secados. Si los contenedores necesitaran ser secados, secar éstos en un secador por debajo de 50 °C.

#### b) Disolución de las sustancias químicas.

- Poner 750 mL de agua ultra pura en un contenedor de 1000 mL (vaso de precipitados de polietileno preferentemente). Agitar y mantener una temperatura de 36.5 °C en una plancha con agitador magnético. Los vasos de precipitados deben colocarse en un lugar limpio de preferencia, para evitar el polvo.
- Los reactivos dados en la Tabla III.5 se disuelven en el agua uno a uno en el orden dado hasta el #8, esperando su disolución completa antes de adicionar el siguiente. Pesar cada reactivo en un vidrio de reloj y lavar el remanente en el vidrio de reloj con agua ultra-pura y agregar a la solución.

CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- La adición del reactivo #9 debe ser poco a poco con menos de 1g para evitar un incremento localizado del pH de la solución.

**Tabla III.5** Cantidad y orden de reactivos para la preparación de SBF [49].

Orden	Reactivo	Cantidades			
		SBF		1.5SBF	
		1000 mL	2000 mL	1000 mL	2000 mL
	<i>Agua destilada (ultra-pura)</i>	750 mL	1500 mL	750 mL	1500 mL
#1	<i>NaCl</i>	7.996 g	15.992 g	11.994 g	23.988 g
#2	<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	0.350 g	0.700 g	0.525 g	1.050 g
#3	<i>KCl</i>	0.224 g	0.448 g	0.336 g	0.672 g
#4	<i>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O</i>	0.228 g	0.456 g	0.342 g	0.684 g
#5	<i>MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O</i>	0.305 g	0.610 g	0.458 g	0.916 g
#6	<i>1 Kmol/m<sup>3</sup> HCl</i>	40 cm <sup>3</sup>	80 cm <sup>3</sup>	60 cm <sup>3</sup>	120 cm <sup>3</sup>
#7	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	0.278 g	0.556 g	0.417 g	0.834 g
#8	<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0.071 g	0.142 g	0.107 g	0.214 g
#9	<i>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub></i>	6.057 g	12.114 g	9.086 g	18.172 g
#10	<i>1 Kmol/m<sup>3</sup> HCl</i>	Cantidades apropiadas para ajustar el pH			

c) Ajuste de pH

- Calibrar el pHmetro con una solución buffer fresca.
- Después del reactivo #9 de la Tabla III.5, verificar la temperatura de la solución en la plancha, y sumergir el electrodo del pHmetro en la solución. Medir el pH cuando la temperatura esté en 36.5 °C. En este punto, el pH de la solución debe ser aproximadamente de 7.5. Con una solución 1 Kmol/m<sup>3</sup> de HCl ajustar el pH a 7.25 (o 7.40).
- Después de ajustar el pH, retirar el vaso de precipitados de la plancha y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.

### *CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL*

- Agregar agua ultra pura a la solución para ajustar el volumen total a 1000 mL y agitar bien.

#### d) Almacenamiento.

- Enjuagar un contenedor con tapa de rosca de polietileno de 1000 mL con una pequeña cantidad de la solución preparada de SBF por 3 veces al menos. Transferir la solución del vaso de precipitados al recipiente de polietileno.
- Almacenar el contenedor en un refrigerador entre 5-10 °C.

#### e) Notas

- La estabilidad de la solución obtenida tiene que ser examinada. Poner 50 mL de la solución en un contenedor de poliestireno y colocarlo en una incubadora a 36.5 °C. Después de 2-3 días, verificar si la solución tuvo precipitados o no. Si se encuentra algún precipitado es importante no usar la solución.
- Los recipientes en los cuales ocurrió la precipitación no deben ser usados para ningún otro experimento, debido a que algunos fosfatos de calcio podrían estar adheridos a las paredes del interior. Una precipitación de fosfatos de calcio, especialmente la hidroxiapatita, puede inducir fácilmente la formación de hidroxiapatita nueva en la solución una vez que el SBF está sobresaturado [49].

### **III.4 Técnicas de caracterización**

Las técnicas empleadas para la caracterización de los depósitos de Ca/P sobre los sustratos de acero inoxidable antes y después de la inmersión en SBF fueron difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de infrarrojo.

#### **III.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido**

Con el objetivo de determinar la morfología, homogeneidad y composición de los depósitos en los sustratos de acero inoxidable 316L, se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400, haciendo uso de las técnicas de electrones secundarios y electrones retrodispersados. Se realizaron también mapeos y microanálisis mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para determinar la relación Ca/P y la distribución de Ca y P en los depósitos.

La única preparación de las muestras fue la metalización que se realizó en un equipo 5150<sup>a</sup> Sputter Coater utilizando cobre.

#### **III.4.2 Difracción de rayos x**

Para identificar las fases presentes en los sustratos después de los experimentos de deposición autocatalítica y la inmersión en SBF se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Las muestras fueron analizadas utilizando una lámpara de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), con un voltaje de aceleración de 40 keV y una corriente de emisión de 20 mA. Para esta técnica, se utilizó un difractor SIEMENS D5000 en un rango de barrido de 20 a 50 grados con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de 2 s por paso.

#### **III.4.3 Espectroscopia de Infrarrojo**

Con el fin de observar la presencia de grupos funcionales característicos de los fosfatos de calcio,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , y  $\text{PO}_4^{3-}$ , una vez realizada la inmersión en SBF se utilizó la técnica de espectroscopía de infrarrojo usando un equipo Tensor 27 BRUKER con la técnica de reflexión especular.

## CAPITULO IV

### IV. RESULTADOS

#### IV.1 Caracterización de los sustratos de acero inoxidable 316L

A la placa de acero inoxidable 316L, la cual se utilizó como sustrato para los recubrimientos de Ca/P, se le realizó un análisis por fluorescencia de rayos X y espectrometría de chispa con la finalidad de corroborar su composición química y compararla con la establecida por la norma ASTM F593-02 para este material. En la Tabla IV.1 se presentan los resultados obtenidos y se observan ligeras variaciones en la composición de ciertos elementos, sin embargo, éstas se encuentran dentro de un rango que se puede considerar aceptable.

**Tabla IV.1** Comparación de los resultados obtenidos del análisis de fluorescencia de rayos X y espectrometría de chispa respecto de la composición según la norma ASTM F593-02.

<b>Símbolo</b>	<b>FRX (%)</b>	<b>Error absoluto (%)</b>	<b>Espectrometría (%)</b>	<b>Norma ASTM F593-02 (%)</b>
<i>Si</i>	0.07414	0.0012	0.300	0.75 max.
<i>P</i>	0.07414	0.00042	0.360	0.045 max
<i>S</i>	0.00722	0.00050	<0.001	0.03 max.
<i>Cr</i>	16.53	0.01	16.900	16.00 – 18.00
<i>Mn</i>	2.149	0.003	1.880	2.00
<i>Fe</i>	65.64	0.04	66.800	Balance
<i>Ni</i>	8.924	0.012	11.000	10.00 - 14.00
<i>Mo</i>	2.217	0.004	2.090	2.00 - 3.00
<i>C</i>	-	-	0.026	0.03 max.

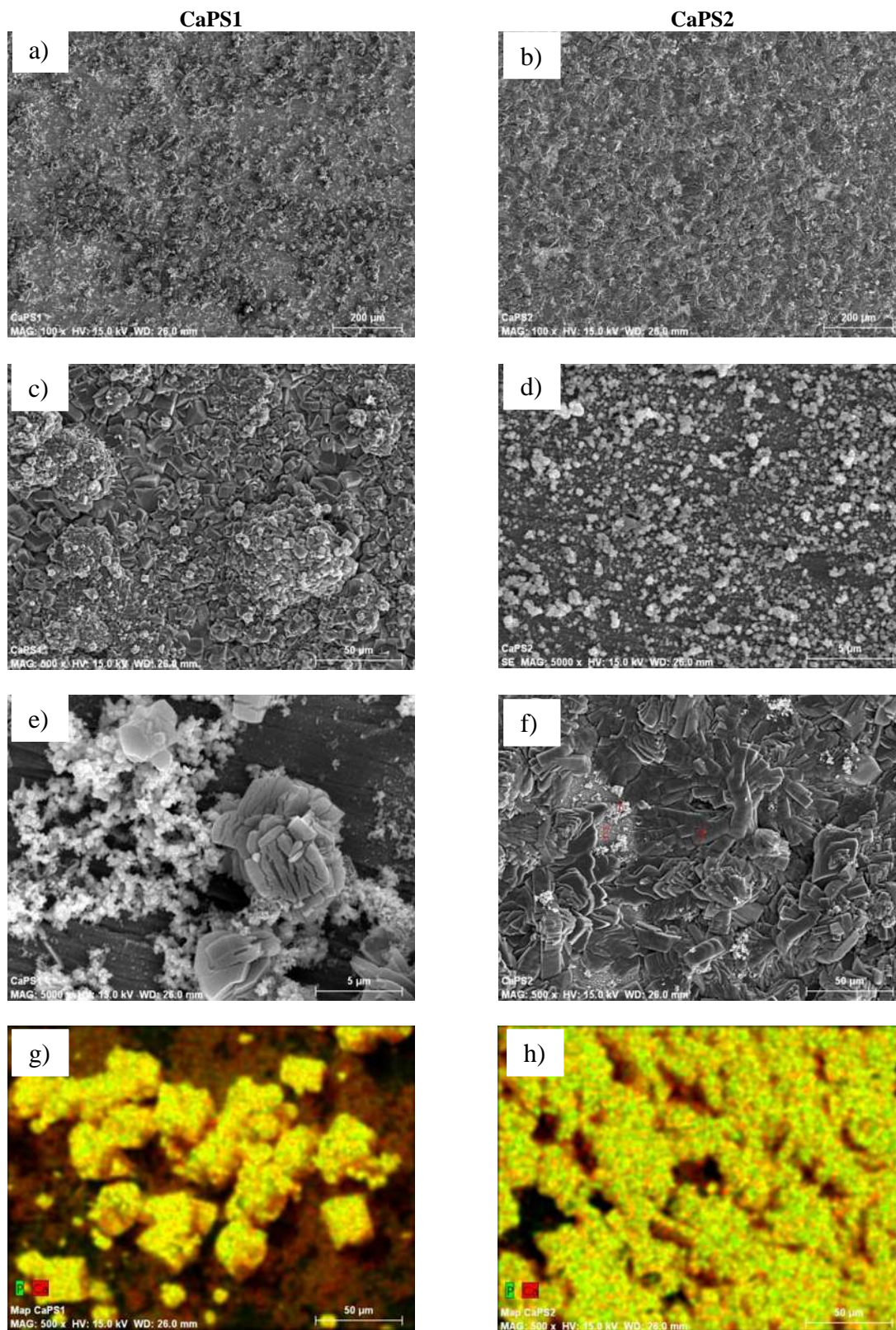
## **IV.2 Caracterización de los recubrimientos Ca/P**

Los depósitos de las muestras CaPS1 y CaPS2, aunque se realizaron bajo las mismas condiciones de tiempo, temperatura y pH, presentan algunas diferencias tanto morfológicas como de composición química, las cuales se pueden apreciar en las imágenes por microscopía electrónica de barrido en la Figura 4.1 a diferentes magnificaciones y que se presentan de manera individualmente mas adelante.

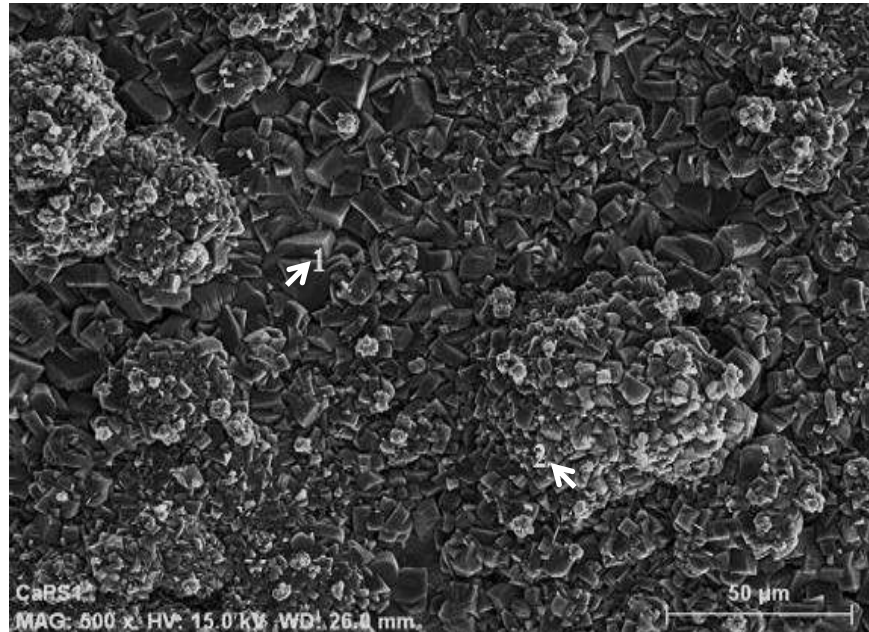
En la Figura 4.2, se presenta una micrografía de la muestra CaPS1 a la cual se le realizaron microanálisis por EDS en las zonas marcadas con los números 1 y 2.

La zona 1 presenta una composición en base a Ca y P principalmente, de acuerdo al análisis cuantitativo, con una relación en peso Ca/P de 1.60 como se muestra en la Tabla IV.2 con su respectivo espectro de EDS en la Figura 4.3. En las imágenes por MEB para esta muestra, se pueden observar algunas zonas donde existen algunos aglomerados con pequeñas partículas que no rebasan las 10  $\mu\text{m}$ , también se observa que el crecimiento del recubrimiento no es uniforme en los 3 ejes, sino que crece preferencialmente al eje perpendicular al sustrato, esto puede deberse a una discontinuidad en el tiempo del depósito ya que además se observan diferentes tamaños de partícula en la zona mas profunda, en la que los granos mas grandes no permiten el crecimiento de los nuevos granos.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS



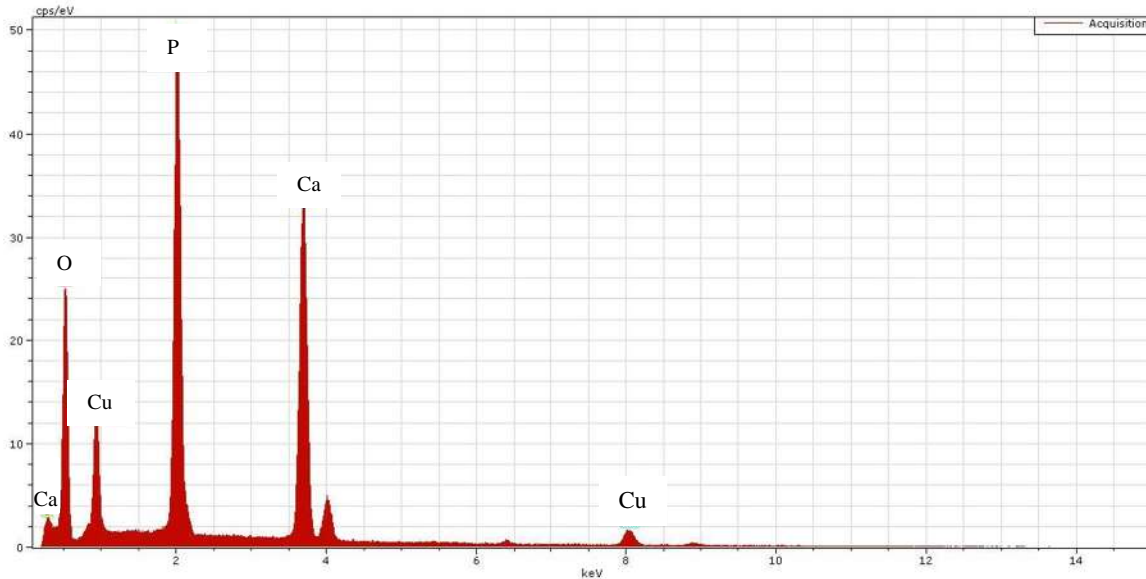
**Figura 4.1** Micrografías de MEB de las muestras CaPS1 y CaPS2. (a) y (b) 100X; (c) y (d) 500X; (e) y (f) 5000X; (g) y (h) mapeo a 500X.



**Figura 4.2** Micrografía de MEB de la muestra CaPS1 señalando los puntos 1 y 2 donde se realizaron los microanálisis por EDS.

**Tabla IV.2** Análisis químico de la zona 1 en la muestra CaPS1 (Figura 4.2).

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	01.4445	2.6600	0.3059
<i>O</i>	K	47.9205	66.2467	5.1055
<i>Ca</i>	K	19.4125	13.8621	0.6955
<i>P</i>	K	31.2227	17.2310	0.8711



**Figura 4.3** Espectro de EDS de la zona 1 en la muestra CaPS1.

Los resultados del microanálisis de la zona 2 de la muestra CaPS1 (Tabla 4.3) muestran que los elementos de estaño y paladio se encuentran en mayor proporción con respecto al resto de los elementos que fueron identificados. Lo anterior es el resultado de los pretratamientos de sensibilización y activación que se les da a los sustratos de acero inoxidable y el subsiguiente intercambio de iones con calcio y fósforo durante la etapa de depositación autocatalítica que no alcanza a completarse y quedando depósitos de Pd y Sn residuales que debieron quedar disueltos en la solución y no sobre el sustrato.

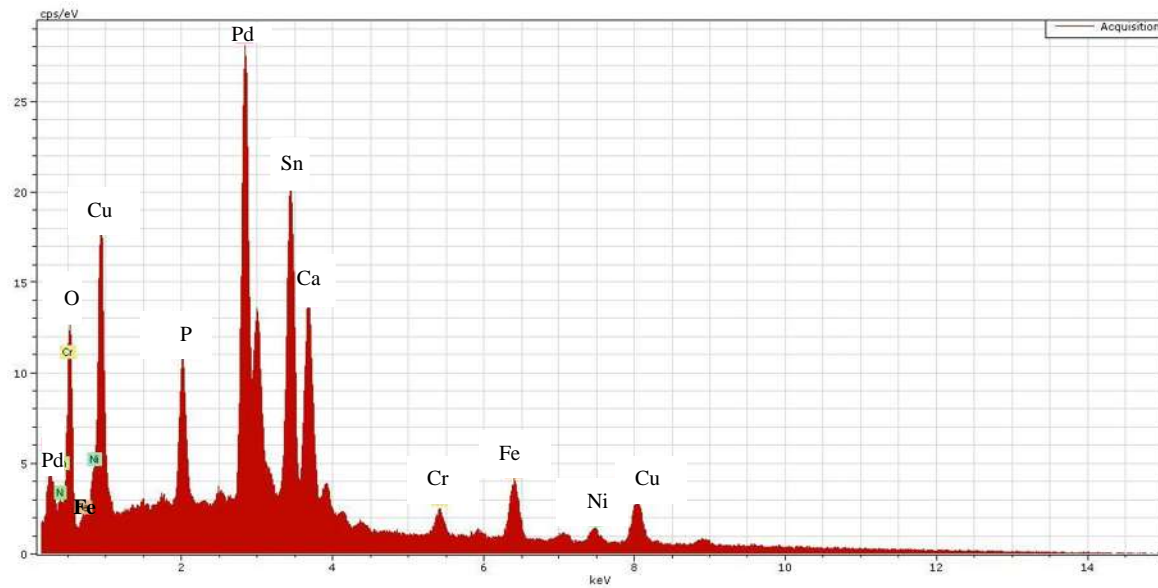
Del espectro de EDS realizado en la zona 2 cuyos resultados se muestran en en la Figura 4.4, se observa que los picos mas intensos pertenecen al Pd y Sn, en esta zona los picos característicos del calcio y fósforo son menos intensos lo que indica que se encuentran en menor proporción, el recubrimiento tiene una relación en peso de Ca/P de menor a 1.

**Tabla IV.3** Análisis químico de la zona 2 en la muestra CaPS1 (Figura 4.2).

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	1.9518	6.1378	0.702925
<i>O</i>	K	21.5312	50.8308	6.47178
<i>P</i>	K	1.7283	1.83885	0.084048

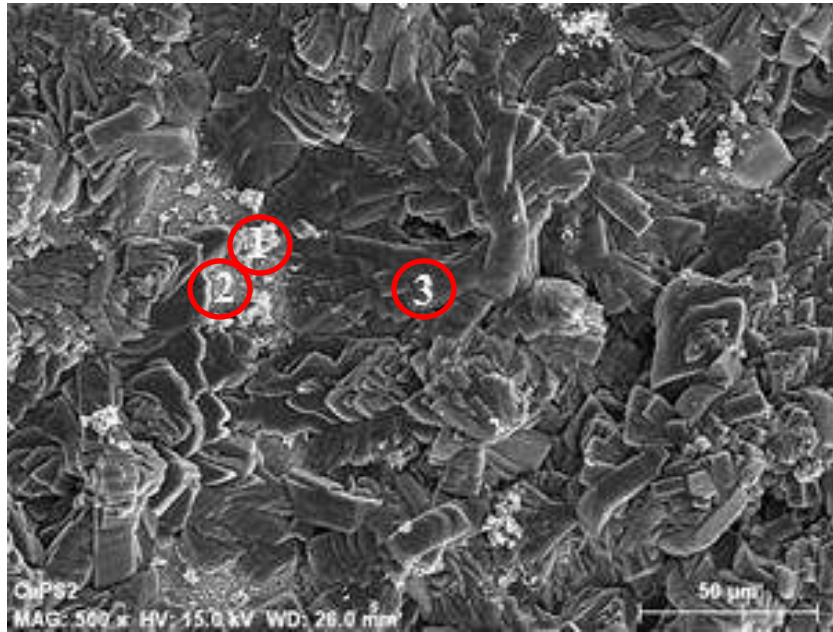
*CAPÍTULO IV. RESULTADOS*

<i>Ca</i>	K	1.9148	1.574504	0.334566
<i>Cr</i>	K	1.7787	1.12735	0.075221
<i>Fe</i>	K	7.3129	4.315188	0.220236
<i>Ni</i>	K	11.6577	6.545345	0.348846
<i>Pd</i>	K	19.7522	6.116473	0.583984
<i>Sn</i>	L	22.4431	6.230222	0.825866



**Figura 4.4** Espectro de EDS de la zona 2 de la muestra CaPS1.

La muestra CaPS2 a pesar de haberse trabajado bajo las mismas condiciones que la muestra CaPS1 presenta recubrimientos con morfología distinta como se observa en la Figura 4.5. Los depósitos de Ca-P son más notables presentando una morfología de láminas sobrepuestas una sobre la otra, dejando pequeños campos sin recubrir.



**Figura 4.5** Micrografía de MEB de la muestra CaPS2 mostrando las zonas de análisis por EDS.

Los análisis por EDS de los recubrimientos de la muestra CaPS2 muestran que existe una gran cantidad de zonas recubiertas por los elementos Ca y P y en algunas zonas pequeñas en las que no existe recubrimiento se encuentran elementos como paladio y estaño, lo cual puede ser indicativo que en las zonas más profundas tengamos los mismos elementos y que el crecimiento de los depósitos de Ca/P se da sobre las partículas de Pd y Sn, entre otros, que representan las zonas de menor depósito del recubrimiento. Los resultados de los análisis químicos por EDS de las zonas sin recubrir, 1 y 2, se presentan en las Tablas IV.4 y IV.5, respectivamente y los espectros en las Figuras 4.6 y 4.7, respectivamente. A partir de estos resultados se calcularon las relaciones en peso de Ca/P de 1.25 y 1.76, mostrando una mejor relación en la zona 2, lo que indica que la relación 1:1 en peso contenida en las sales adicionadas al baño, aumenta una vez logrado el depósito.

**Tabla IV.4** Análisis químico de la zona 1 de la muestra CaPS2.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
C	K	1.353069	6.320538	0.366566
O	K	9.557907	33.51755	3.502879

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

<i>P</i>	K	1.189543	2.154762	0.075767
<i>Ca</i>	K	2.237956	3.132987	0.100723
<i>Cr</i>	K	1.770918	1.910916	0.086997
<i>Ni</i>	K	4.543087	4.342851	0.189731
<i>Cu</i>	K	19.08014	16.84638	0.687407
<i>Pd</i>	L	60.26738	31.77402	2.05902

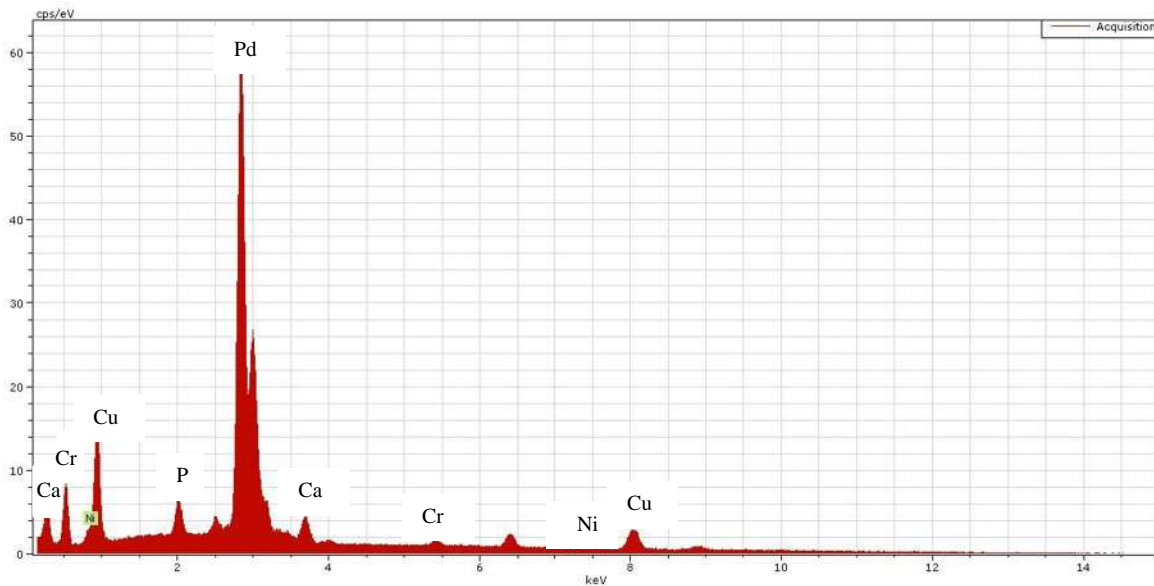
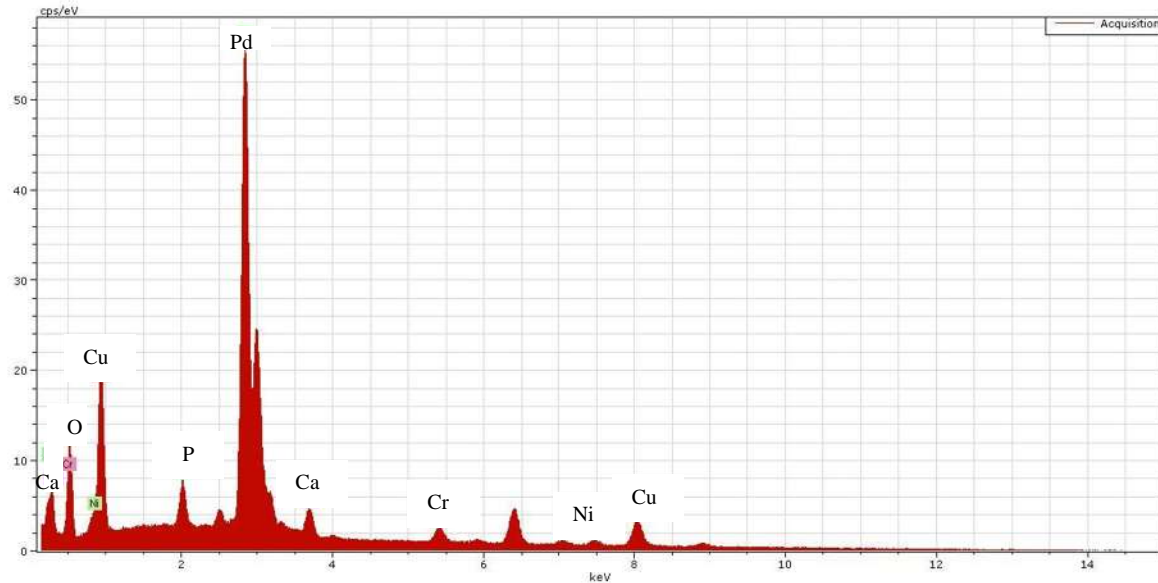


Figura 4.6 Espectro de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS2.

Tabla IV.5 Análisis químico de la zona 2 de la muestra CaPS2.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	2.941465	10.43053	0.577786
<i>O</i>	K	18.35963	48.87449	5.242256
<i>P</i>	K	1.358238	1.867686	0.07179
<i>Ca</i>	K	2.381921	2.531298	0.090422
<i>Cr</i>	K	3.329334	2.727152	0.114625
<i>Ni</i>	K	15.06066	10.92891	0.437424
<i>Pd</i>	L	56.56875	22.63994	1.578673



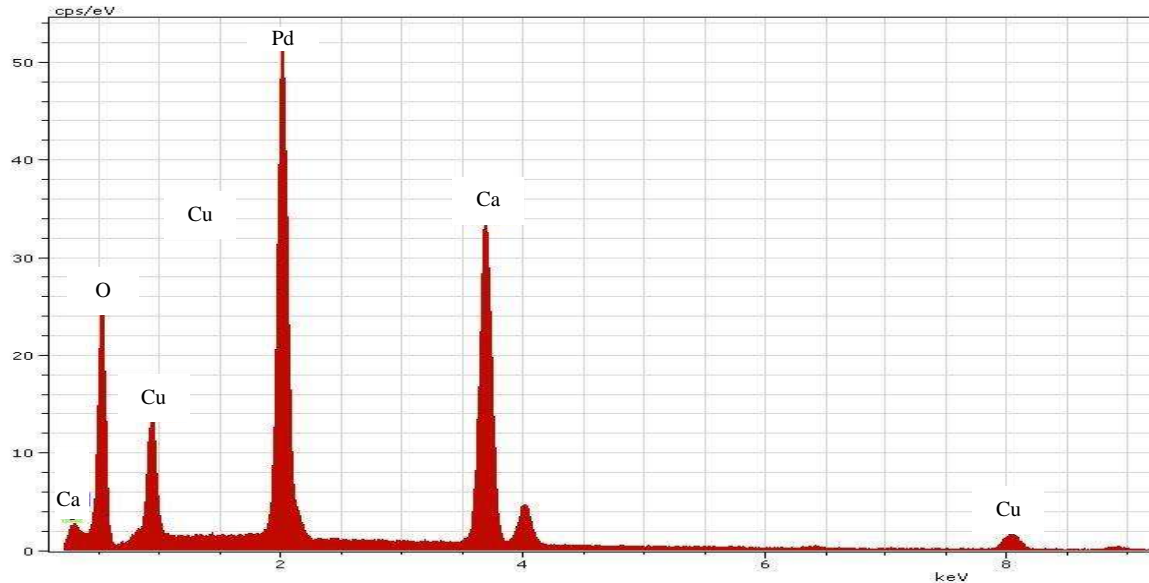
**Figura 4.7** Espectro de EDS de la zona 2 de la probeta CaPS2.

El análisis EDS de la Figura 4.7, muestra picos principalmente de Pd, además de los picos de elementos característicos del sustrato, como Cr, Ni y C.

En la Tabla 4.6, se muestra la cuantificación de los principales elementos mostrados en el análisis por EDS de la zona 3 de la muestra CaPS2, donde se puede observar que los elementos con mayor porcentaje en peso son el oxígeno, fósforo y calcio, los cuales son los elementos precursores de la fase mineral del hueso, hidroxiapatita (HA) [50] y nos indica que esta zona del sustrato se encuentra recubierta a diferencia de las zonas 1 y 2.

**Tabla IV.6** Análisis químico de la zona 3 de la muestra CaPS2.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	1.414772	2.60887	0.304218
<i>O</i>	K	47.67808	66.00247	5.014154
<i>P</i>	K	20.04171	14.33131	0.707053
<i>Ca</i>	K	30.86544	17.05735	0.849256



**Figura 4.8** Espectro de EDS de la zona 3 de la probeta CaPS2.

Las muestras anteriores, aunque presentaron buena adhesión del recubrimiento hacia el sustrato no cumplen con la condición de ser homogéneo en toda la superficie, y por el contrario existen aglomerados en algunas zonas localizadas.

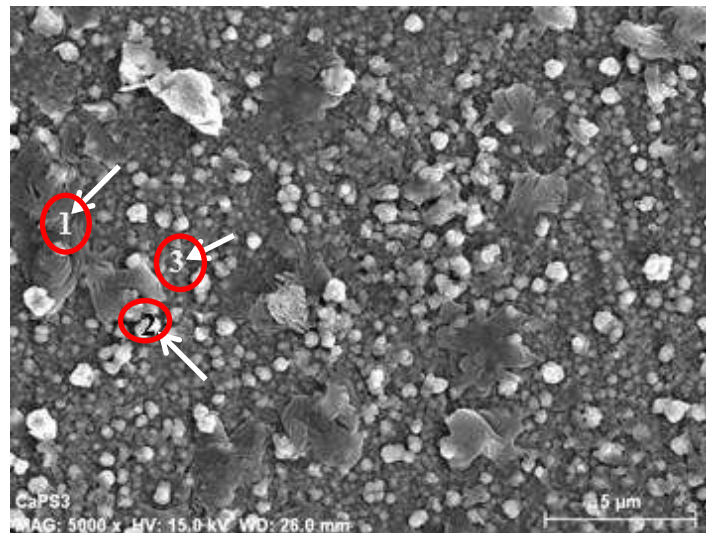
En las imágenes de MEB de electrones secundarios de la Figura 4.1 se observó que la muestra CaPS1 presenta una mayor área recubierta que la muestra CaPS2, a pesar de que los depósitos se realizaron a las mismas condiciones experimentales. Esta diferencia se pudo deber principalmente al acabado superficial de las muestras antes de la deposición autocatalítica, ya que, aunque todas las muestras fueron pulidas bajo el mismo procedimiento, puede haber ligeras variaciones en cuanto al acabado superficial.

En la muestra CaPS3, se presentaron depósitos de partículas esféricas compuestas principalmente por Pd, el cual se identificó mediante microanálisis por EDS. La Figura 4.9 corresponde a una imagen por MEB de una porción del área del sustrato donde se señalan las zonas en las que se realizaron los microanálisis y sus espectros correspondientes se muestran en la Figura 4.10.

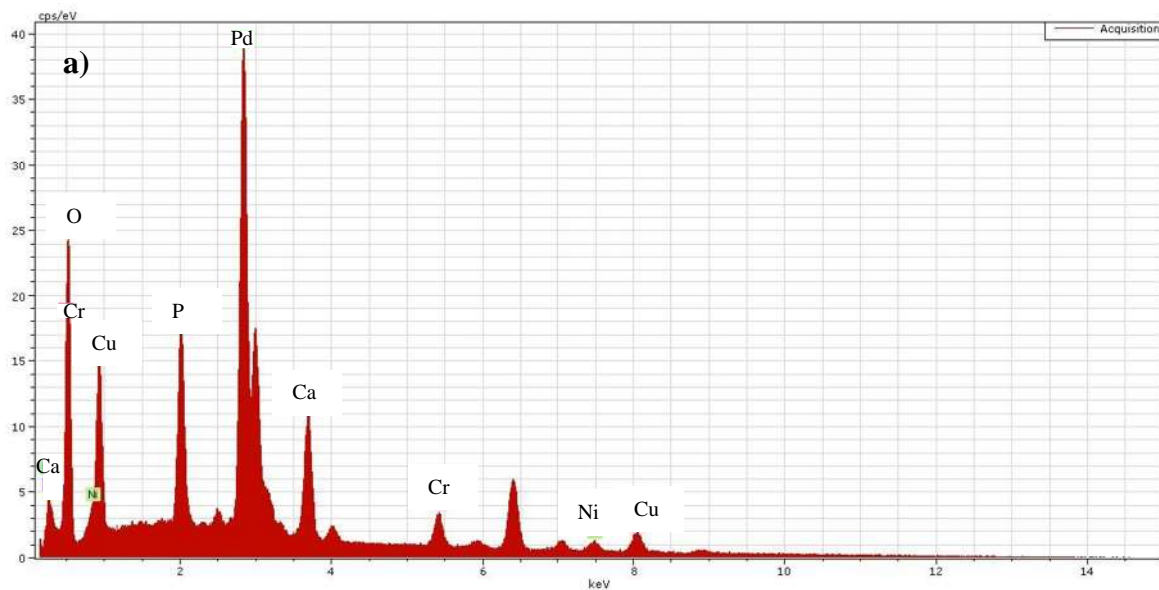
De los espectros de EDS de la Figura 4.10, se observa que las 3 diferentes zonas de la muestra CaPS3 contienen los mismos elementos en diferentes proporciones, los principales elementos que se encontraron fueron los que corresponden al acero, además de Sn y Pd provenientes de las sales con las que se realizan la sensibilización y la activación de los

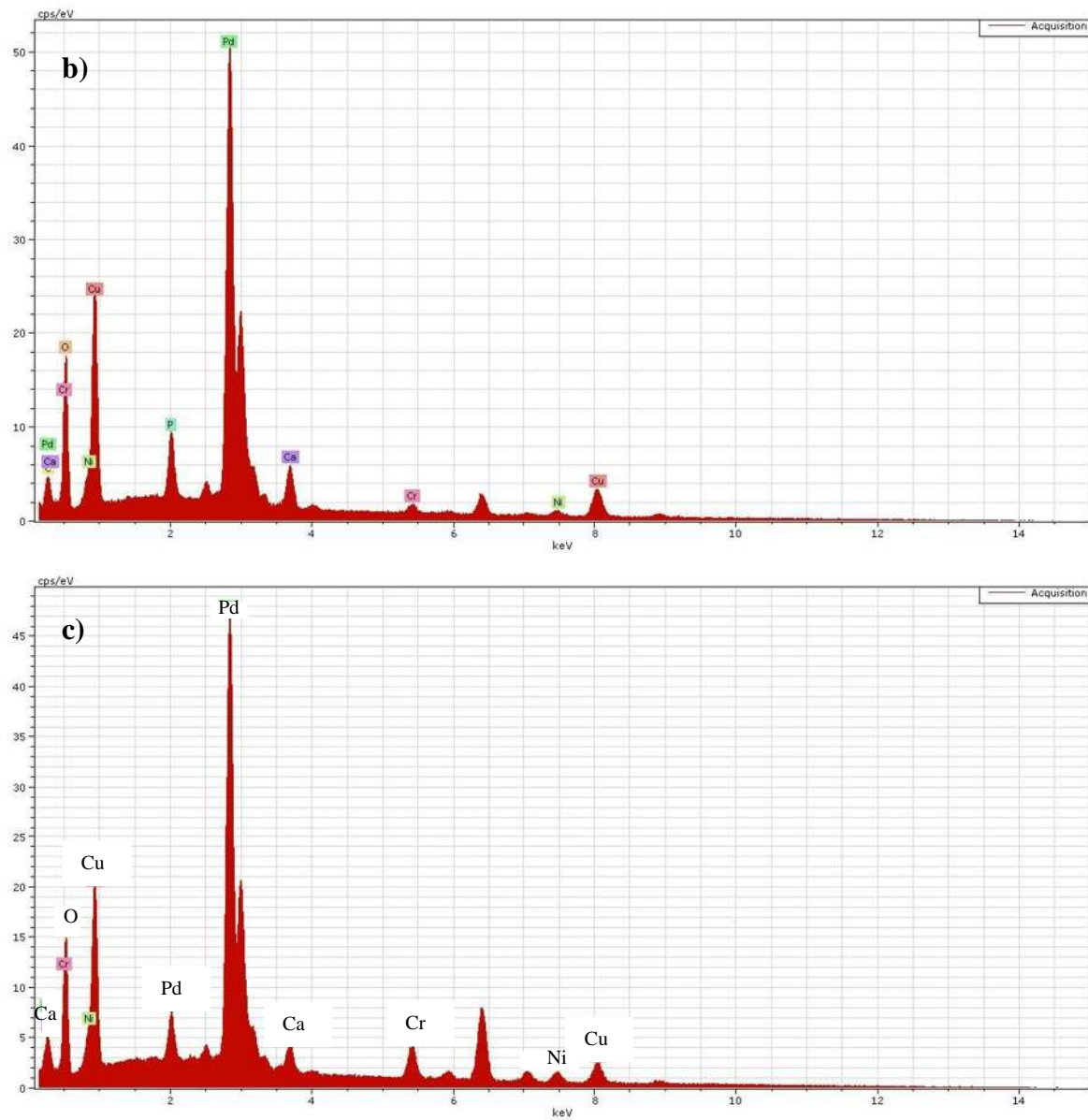
## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

sustratos de acero. Debido a lo anterior se puede concluir que las condiciones experimentales a las que se trabajaron para esta muestra no fueron efectivos ya que no se logró el depósito de Ca/P por la descomposición del baño iónico que se observó durante la etapa de deposición autocatalítica y que se caracteriza principalmente por la precipitación de las sales y un enturbamiento de la solución.



**Figura 4.9** Micrografía de MEB del depósito en la muestra CaPS3 con las zonas marcadas de los análisis por EDS.





**Figura 4.10** Espectros de EDS de las diferentes zonas de la muestra CaPS3. (a) zona 1, (b) zona 2, y (c) zona 3.

La muestra denominada CaPS4 fue la que mostró un recubrimiento con mayor adhesión al sustrato lo cual fue evaluado mediante el rayado con uña y mostro desprendimiento nulo del sustrato, esto fue verificado después del secado a temperatura y atmósfera ambiente mediante una prueba de rayado manual en la cual no hubo desprendimiento del depósito. En la Figura 4.11, se observa la superficie de este sustrato y las 3 zonas donde se realizaron

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

microanálisis por EDS. En la zona 1, no se observan rastros de depósito a diferencia de las zonas 2 y 3, en las cuales se observa un depósito de partículas en forma de láminas de tamaños de 30 a 50  $\mu\text{m}$  con algunos aglomerados preferencialmente sobre las partículas de mayor dimensión.



**Figura 4.11** Micrografía de MEB de la muestra CaPS4 a 500X donde se indican las 3 zonas de análisis por EDS.

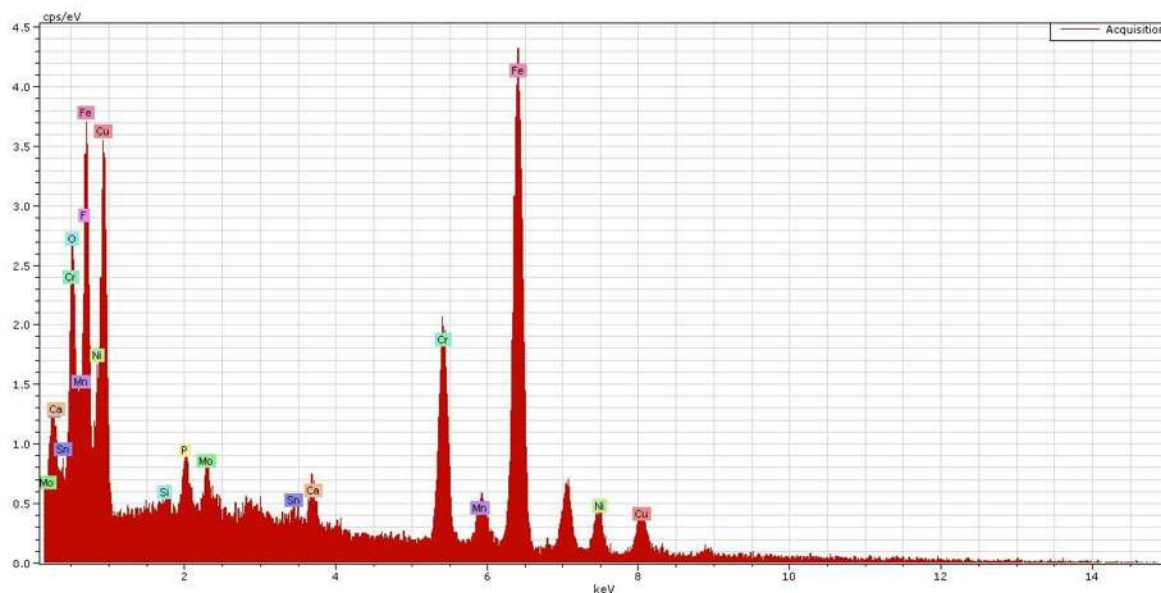
Los datos de la Tabla IV.7 muestran que la composición química de la zona 1 es la característica del acero con pequeñas cantidades de otros elementos, lo cual corrobora la falta de depósito observada por microscopía electrónica de barrido. El espectro correspondiente a este microanálisis se presenta en la Figura 4.12.

**Tabla IV.7** Análisis químico de la zona 1 de la muestra CaPS4.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	2.813733	11.57116	0.774965
<i>O</i>	K	5.311012	16.39633	1.381511
<i>P</i>	K	0.773342	1.233249	0.197206
<i>Ca</i>	K	0.656342	0.808905	0.225223
<i>Cr</i>	K	12.25336	11.64014	0.427474
<i>Mn</i>	K	1.962397	1.764359	0.236332

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

<i>Fe</i>	K	49.56428	43.83713	1.533565
<i>Ni</i>	K	12.88507	10.84353	0.502713
<i>Mo</i>	L	1.721431	0.886264	0.120589
<i>Sn</i>	L	1.354529	0.563604	0.198845
<i>Si</i>	K	0.2589	0.455327	0.044519



**Figura 4.12** Espectro de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS4.

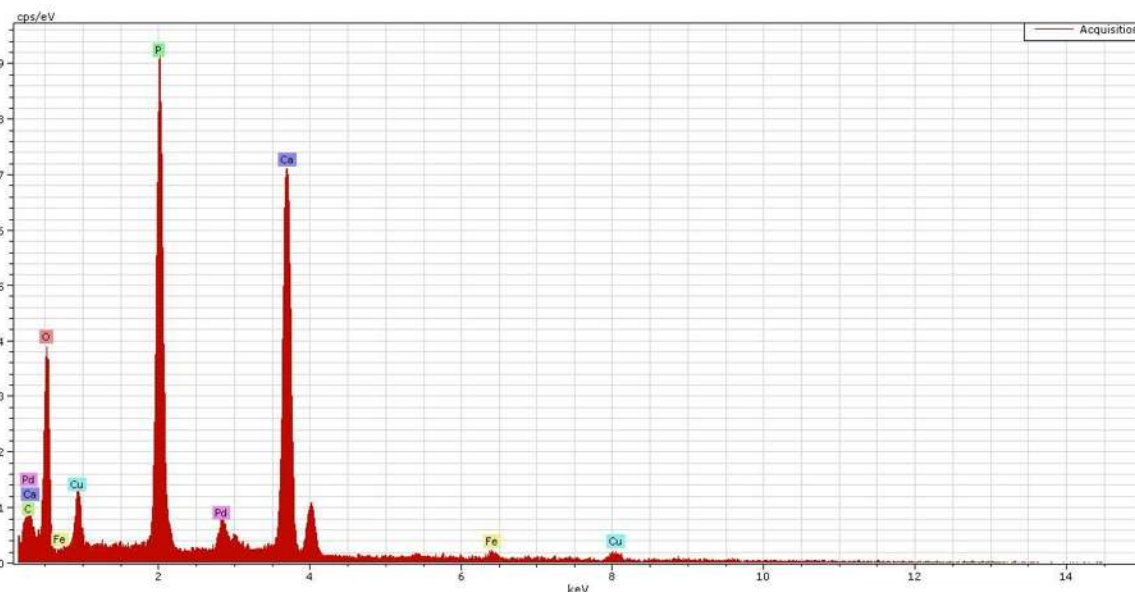
La Tabla IV.8 y la Figura 4.13 presentan la cuantificación de los elementos presentes en la zona 2 de la Figura 4.11 y su espectro EDS, respectivamente, en los que se observa la existencia de cantidades mayores de Ca y P en comparación con la zona 1, sin embargo, también muestra la presencia de paladio.

**Tabla IV.8** Análisis químico de la zona 2 de la muestra CaPS4.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	3.960091	7.658421	1.705279
<i>O</i>	K	41.22914	59.85685	8.581543
<i>P</i>	K	15.85847	11.89271	0.577666
<i>Ca</i>	K	31.37749	18.18551	0.884515

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

<i>Pd</i>	L	3.764218	0.821608	0.154398
<i>Fe</i>	K	3.810585	1.584911	0.178174

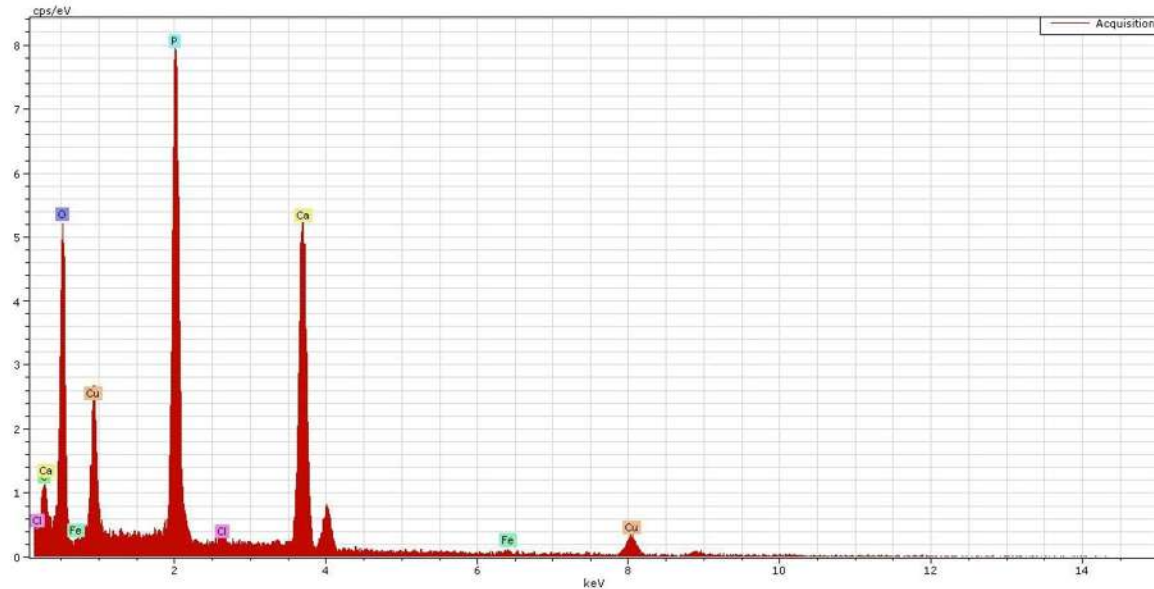


**Figura 4.13** Análisis EDS de las zona 2 de la muestra CaPS4.

En la Tabla IV.9, se muestra el análisis cuantitativo de la zona 3 de la Figura 4.11, en la que se puede apreciar la presencia de elementos como Ca y P que son característicos del recubrimiento que se está buscando, además es importante mencionar que en esta zona no hay presencia de Pd lo cual se puede comprobar en el espectro de la Figura 4.14.

**Tabla IV.9** Análisis químico de la zona 3 de la muestra CaPS4.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	5.555311	9.469709	1.086297
<i>O</i>	K	52.11352	66.68899	6.281531
<i>P</i>	K	16.07099	10.62322	0.572322
<i>Ca</i>	K	24.89326	12.71696	0.696955
<i>Fe</i>	K	1.366921	0.501131	0.102483



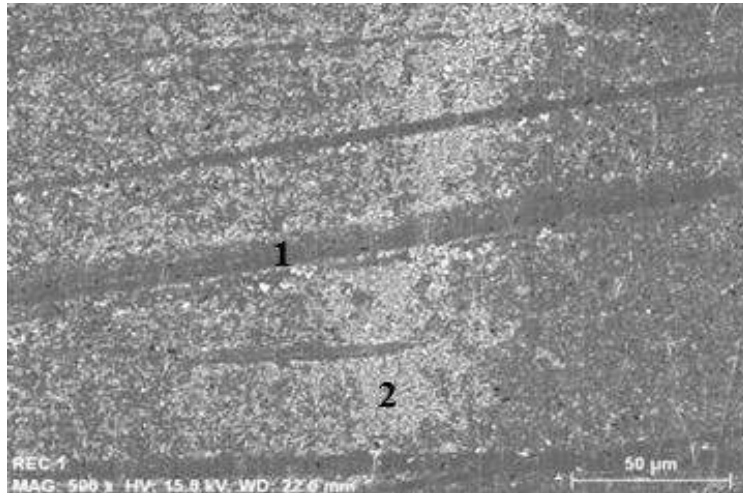
**Figura 4.14** Análisis EDS de las zona 3 de la muestra CaPS4.

Los espectros de EDS de las zonas 2 (Figura 4.13) y 3 (Figura 4.14) son muy parecidos con la diferencia de que en la zona 2 se encuentra picos correspondientes a residuos del paladio depositado antes de los experimentos de depositación autocatalítica y la zona 3 además presenta algunos picos correspondientes a Cl, sin embargo, se observa que son fases que contienen altas cantidades de Ca y P con una relación Ca/P de 1.97 y 1.54, respectivamente.

Las muestras anteriores son las que presentaron un recubrimiento con mayor adhesión debido a la sensibilización y activación de la superficie y la cual se explica en el apartado 3.2.

Las muestras que no recibieron este tratamiento no presentaron un recubrimiento. La muestra CaPS0 con una composición parecida a las anteriores pero con la adición de NaF, sin las etapas de sensibilización y activación con  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{PdCl}_2$ , respectivamente, presentaron un depósito con poca adhesión y una baja concentración de Ca y P, esto se puede observar en la Figura 4.16 en la que se realizó análisis mediante EDS en dos zonas que se indican en la Figura 4.15, mostrando la diferencia entre el depósito y el sustrato así como la composición de cada una de ellas.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS



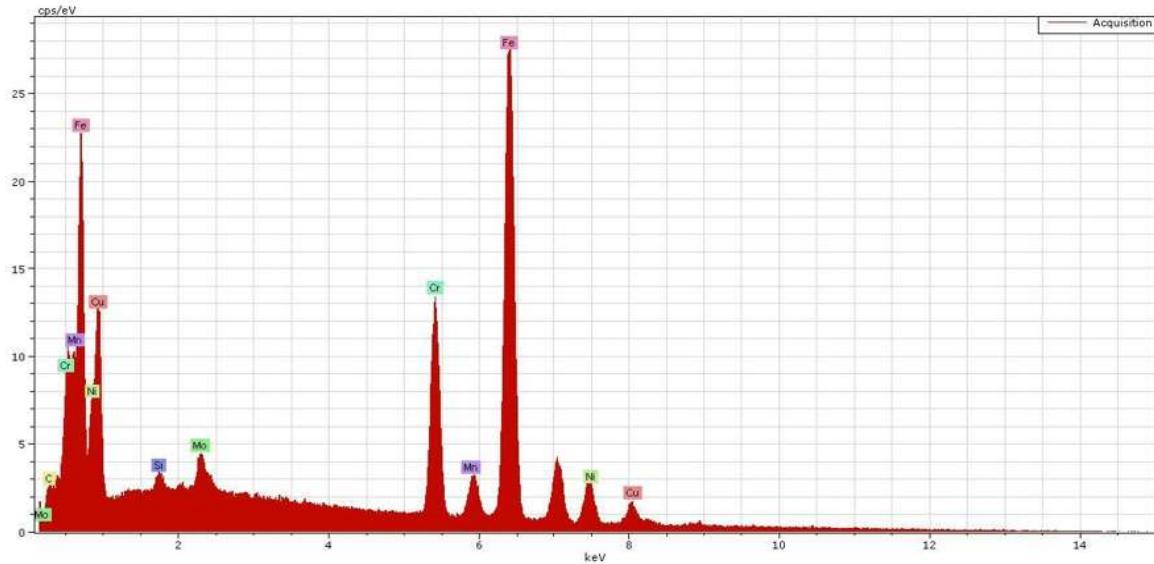
**Figura 4.15** Micrografía de la muestra CaPS0 a 500X, (1) zona del sustrato y (2) zona del depósito.

La zona 1 a la que se le realizó análisis químico (Tabla 4.10) demuestra que los elementos presentes son los componentes del acero usado como sustrato como se observa además de manera cualitativa en el espectrograma de la Figura 4.16.

**Tabla IV.10** Cuantificación elemental de la zona 1 de la muestra CaPS0.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	1.8434	8.0326	0.2703
<i>Cr</i>	K	15.0513	15.1504	0.4407
<i>Mn</i>	K	2.2559	2.1491	0.1407
<i>Fe</i>	K	64.5303	60.4760	1.8097
<i>Ni</i>	K	13.9610	12.4493	0.4423
<i>Mo</i>	K	2.0120	1.0976	0.0954
<i>Si</i>	K	0.3459	0.6446	0.0410

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS



**Figura 4.16** Espectrograma de EDS de la zona 1 de la muestra CaPS0.

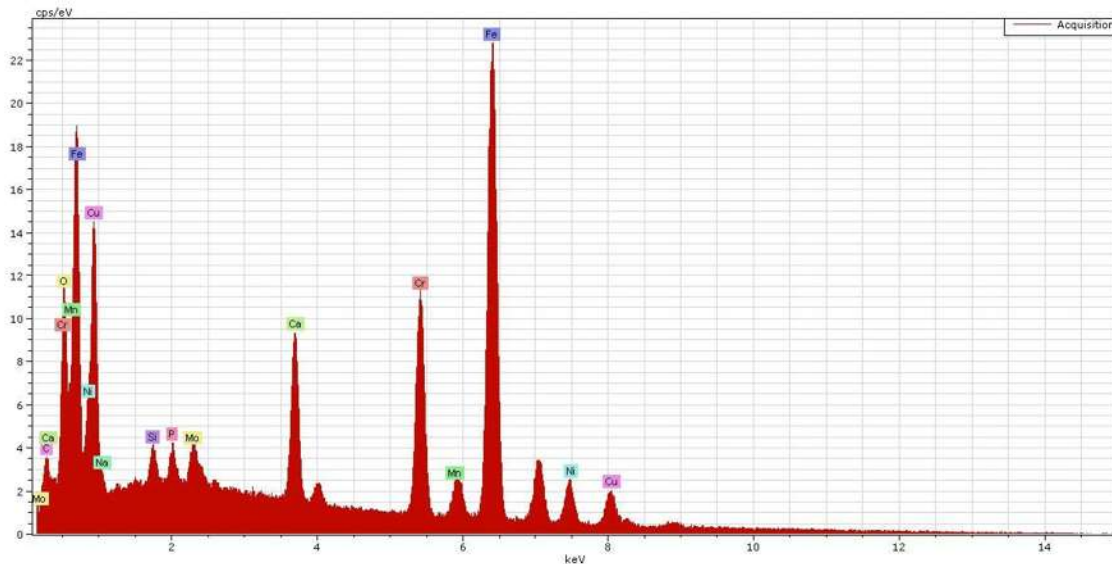
La zona 2 de la muestra CaPS0 (Figura 4.15) muestra pequeños precipitados sobre la superficie, con una morfología de partículas esféricas y una composición un tanto diferente a la zona 1, esta zona contiene cantidades pequeñas de Ca y P.

**Tabla IV.11** Cuantificación elemental de la zona 2 de la muestra CaPS0.

Elementos	Series	% en peso	% atómico	% Error
<i>C</i>	K	0.9731	3.7351	0.1970
<i>O</i>	K	4.2264	12.1781	0.7066
<i>S</i>	K	3.0430	6.1021	0.2037
<i>Si</i>	K	0.6080	0.9980	0.0507
<i>K</i>	K	0.5750	0.8559	0.0919
<i>Ca</i>	K	5.1277	5.1277	0.1681
<i>Cr</i>	K	13.5233	11.9900	0.3897
<i>Mn</i>	K	1.8501	1.5525	0.1280
<i>Fe</i>	K	54.5979	45.0898	1.4954
<i>Ni</i>	K	13.7211	10.7772	0.4248
<i>Mo</i>	L	1.7538	0.8427	0.1048

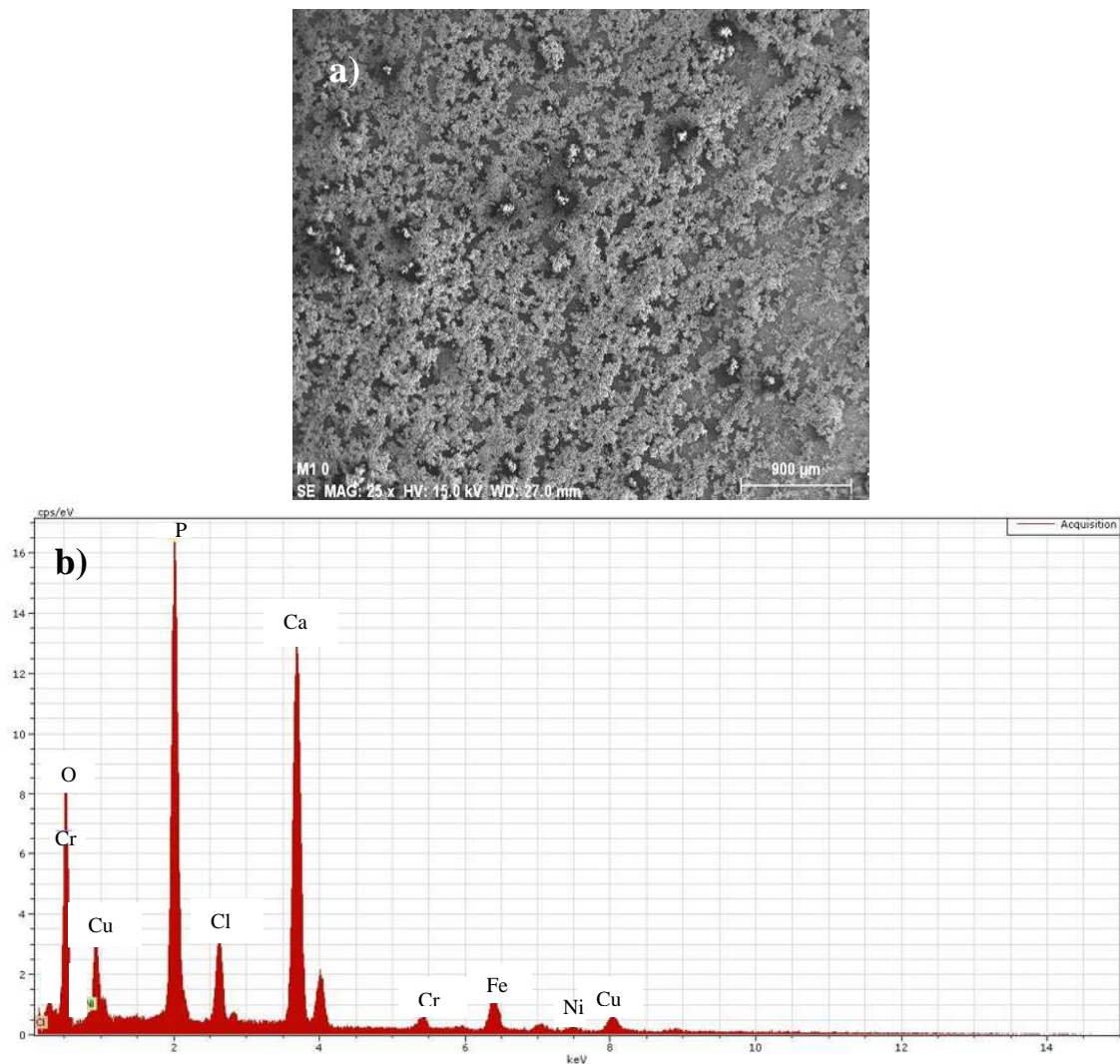
## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente existen pequeñas partículas de calcio y fósforo sobre la superficie del sustrato, sin embargo son partículas que se encuentran de manera superficial y no presentan ninguna adhesión al sustrato, lo cual se pudo comprobar mediante el rayado manual.



**Figura 4.17** Espectro de EDS de la zona 2 de la muestra CaPS0.

Debido a la presencia de paladio en la superficie de los recubrimientos y del sustrato, se modificó el acondicionamiento del sustrato con la finalidad de eliminarlo por la toxicidad de este elemento en contacto con medios fisiológicos [51]. Esto se hizo modificando la adición del  $\text{PdCl}_2$  de la etapa de pretratamiento directamente al baño de la solución autocatalítica después de agregar las sales precursoras de Ca y P, lo anterior se realizó a la temperatura de 90 °C, pH de 6 y un tiempo máximo de 60 minutos, debido a que esas fueran las condiciones establecidas en la etapa de optimización de parámetros. Con la modificación descrita anteriormente, se obtuvieron recubrimientos libres de Pd (Figura 4.18(a)), lo cual se pudo comprobar mediante el análisis por EDS (Figura 4.18 (b)) de la muestra a la que se denominó M1.

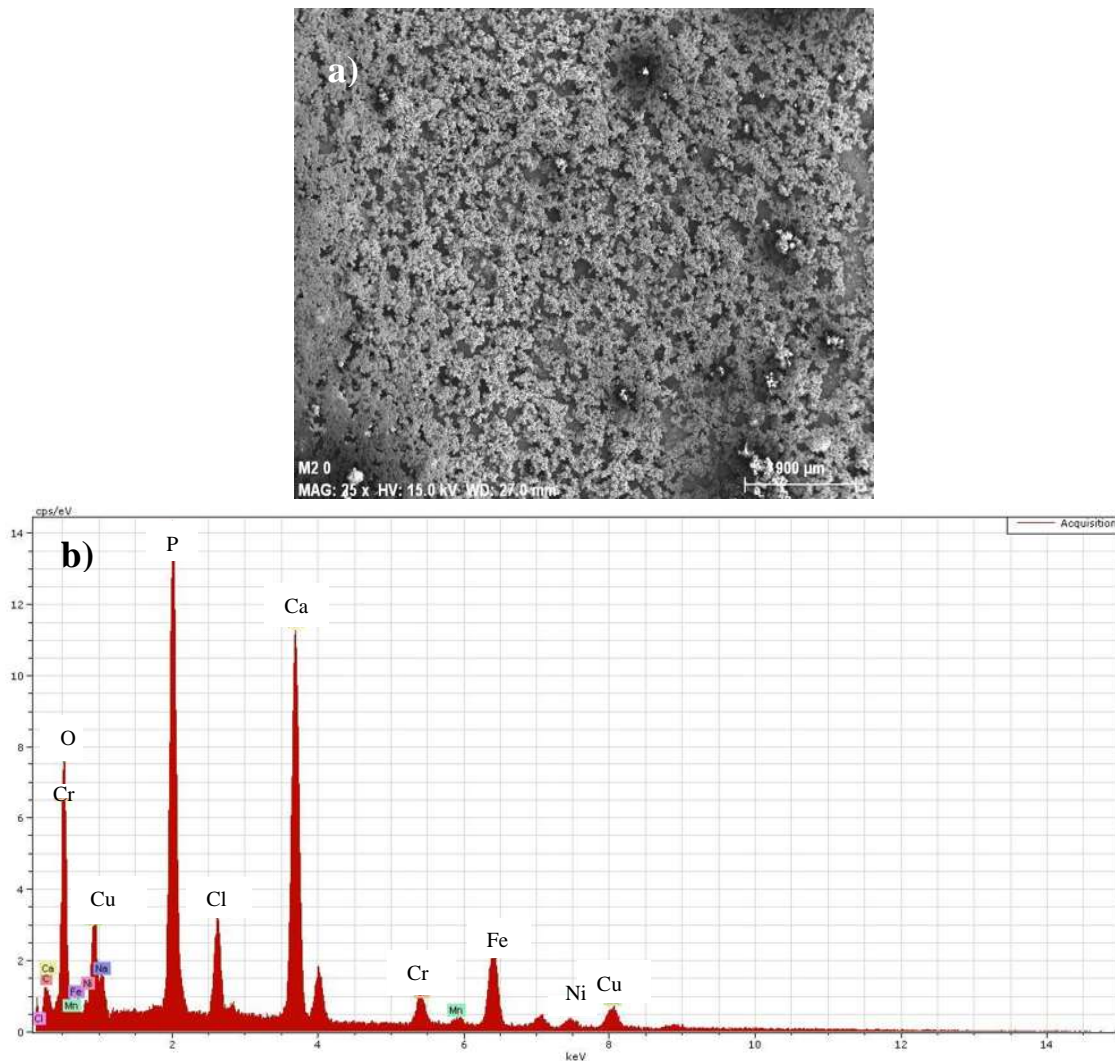


**Figura 4.18** (a) Imagen de MEB y (b) espectro de EDS de la muestra M1 con recubrimiento con una relación Ca/P de 1.

El efecto de agregar el  $\text{PdCl}_2$  directamente en el baño autocatalítico y no como pretratamiento activante de la superficie, fue que en este último proceso, el paladio formaba una capa adherida al sustrato por lo que durante los experimentos de depositación no existía un intercambio de iones con el Ca y el P sino que éstos se depositaban sobre los sitios de Pd lo cual no permitía un depósito uniforme, por el contrario al adicionarlo junto con las sales precursoras de Ca y P actúa como un catalizador de la reacción sin depositarse en la superficie.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

Posteriormente se realizó una prueba aumentando la relación de sales precursoras de calcio y fósforo de manera que se obtuviera una relación en peso Ca/P de 1.5, y con esto observar el efecto en el recubrimiento obtenido. En la Figura 4.19, se muestra la micrografía por MEB del recubrimiento obtenido y el análisis EDS para comprobar que el recubrimiento está constituido principalmente de Ca y P.



**Figura 4.19** (a) Imagen de MEB y (b) espectro de EDS de la muestra con recubrimiento con una relación Ca/P de 1.5.

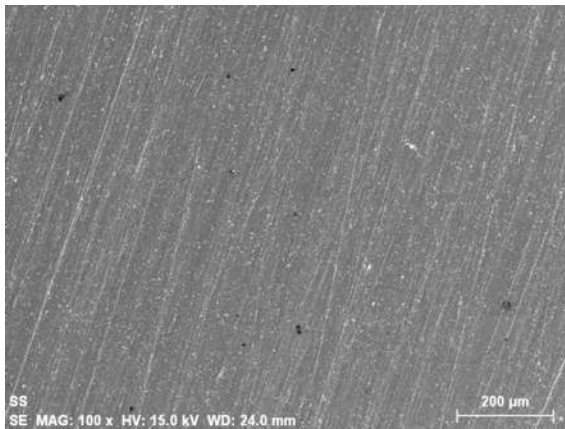
### IV.3 Caracterización de los sustratos de acero inoxidable 316L después de la inmersión en SBF

Una vez obtenidos los recubrimientos libres de paladio, se procedió a realizar las pruebas de inmersión en SBF para el monitoreo de la formación de la capa de HA.

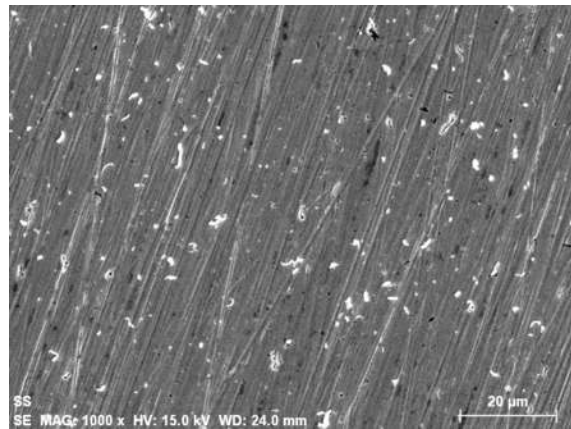
Las muestras que mostraron mejor comportamiento en cuanto al recubrimiento obtenido, fueron las recubiertas con una relación en peso de Ca/P de 1.5, ya que fueron las que mantuvieron un recubrimiento más uniforme después de las pruebas.

Como se mencionó en la parte de desarrollo experimental, los tiempos de SBF se encuentran preestablecidos. Para efectos de comparación se sumergieron en solución de SBF placas de acero 316 L sin recubrimiento con las mismas dimensiones de las placas de los sustratos.

En la Figura 4.20, se muestran las micrográficas a diferentes aumentos de los estudios de SBF en las placas de acero, en los cuales se observa la evolución de la superficie después de algunos días de estar en contacto con el líquido. A partir del tercer día se observan residuos del fluido sobre la superficie del sustrato de acero pero no es sino hasta los días 21 y 28 que se observan pequeñas partículas.

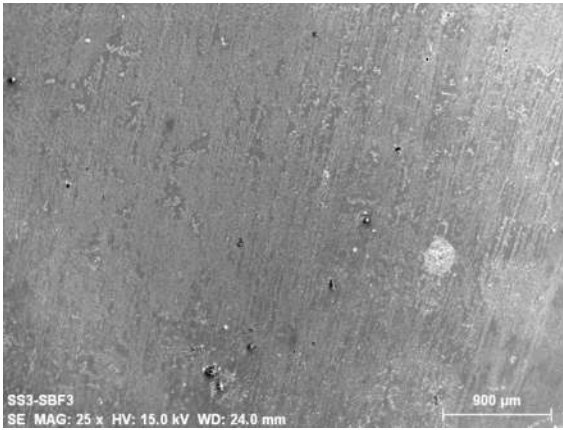


(a) 0 días, 100X

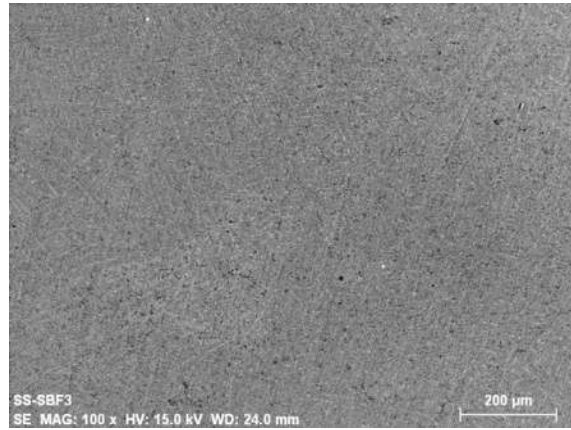


(b) 0 días, 1000X

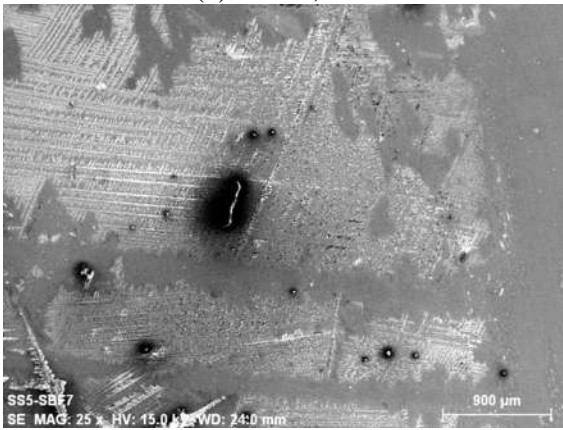
CAPÍTULO IV. RESULTADOS



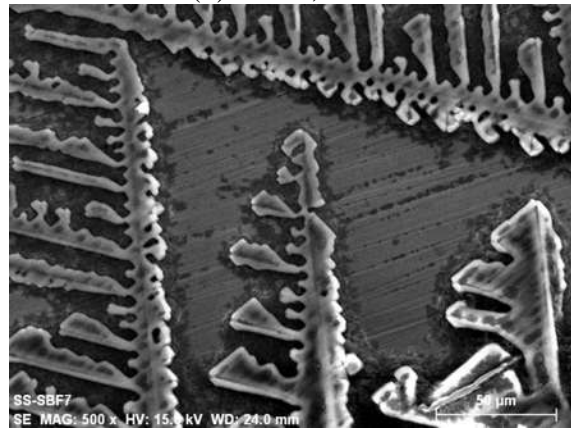
(c) 3 días, 35X



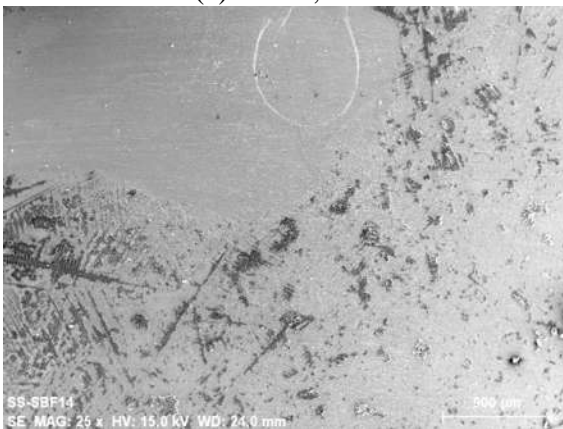
(d) 3 días, 100X



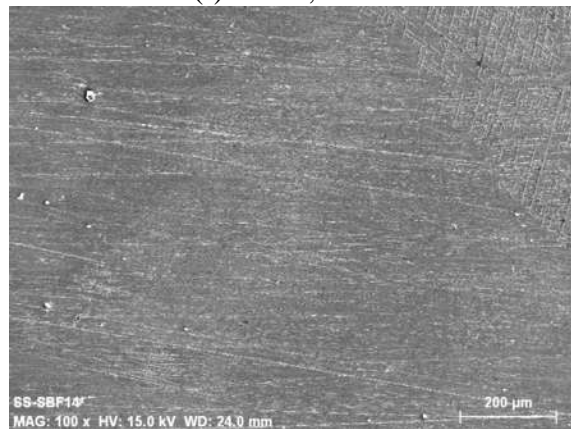
(e) 7 días, 25X



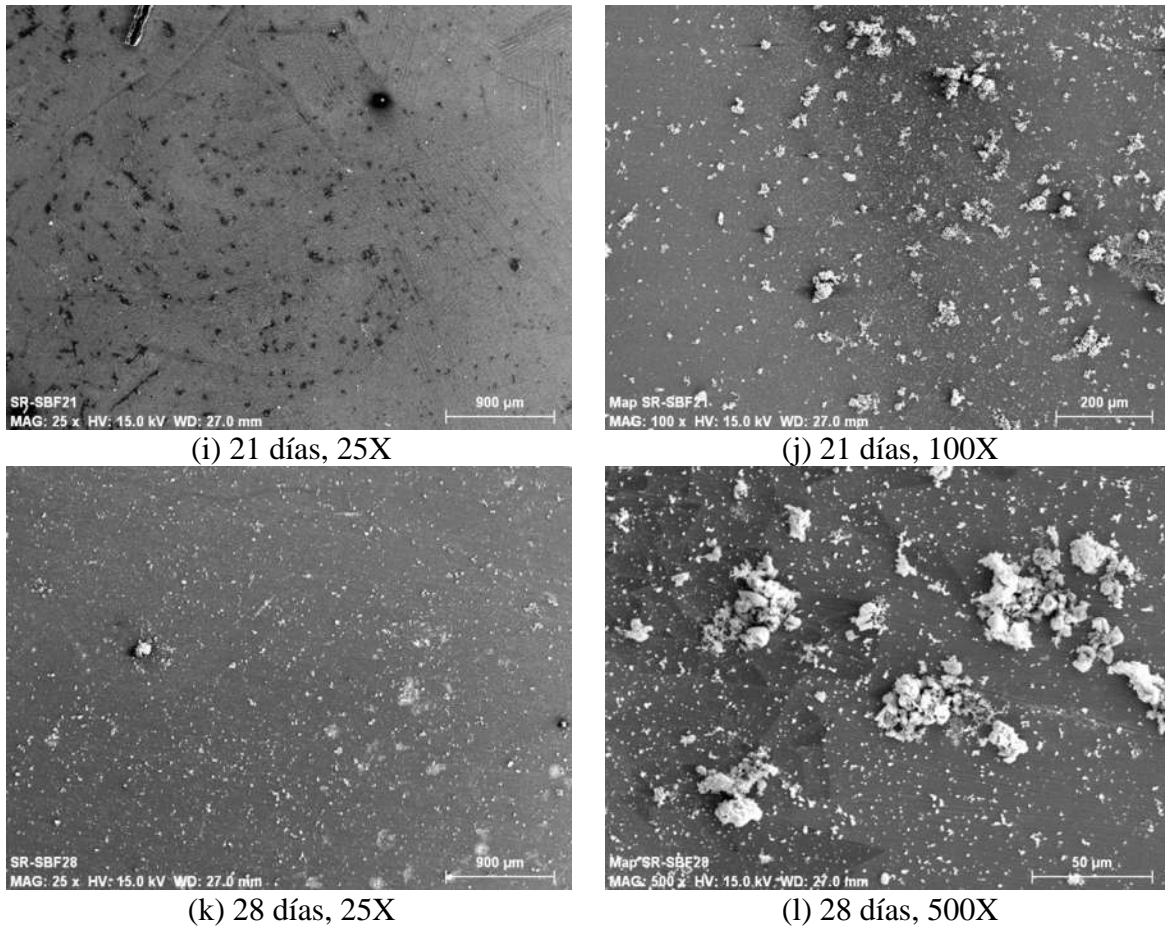
(f) 7 días, 500X



(g) 14 días, 25X

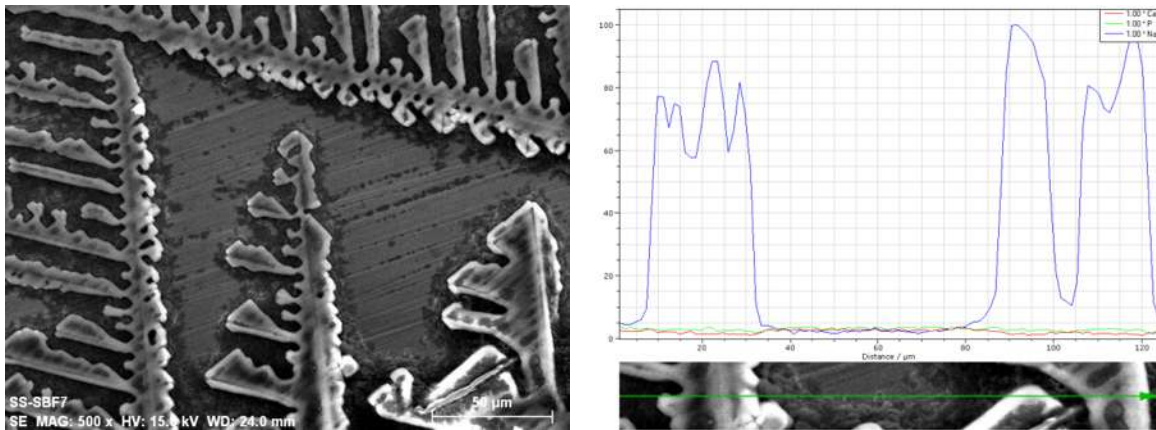


(h) 14 días, 100X



**Figura 4.20** Imágenes de MEB de sustratos de acero inoxidable 316L sin recubrir a diferentes tiempos de inmersión en SBF.

En la Figura 4.20(a) se observa la superficie del material sin ningún recubrimiento, sin embargo en las siguientes figuras se observa como en la superficie se genera un pequeño crecimiento de dendritas en forma direccionada. En la Figura 4.20 (f), se observa de manera más clara las dendritas que están compuestas principalmente por Na lo cual se logró comprobar mediante un análisis por *linescan* (Figura 4.21).

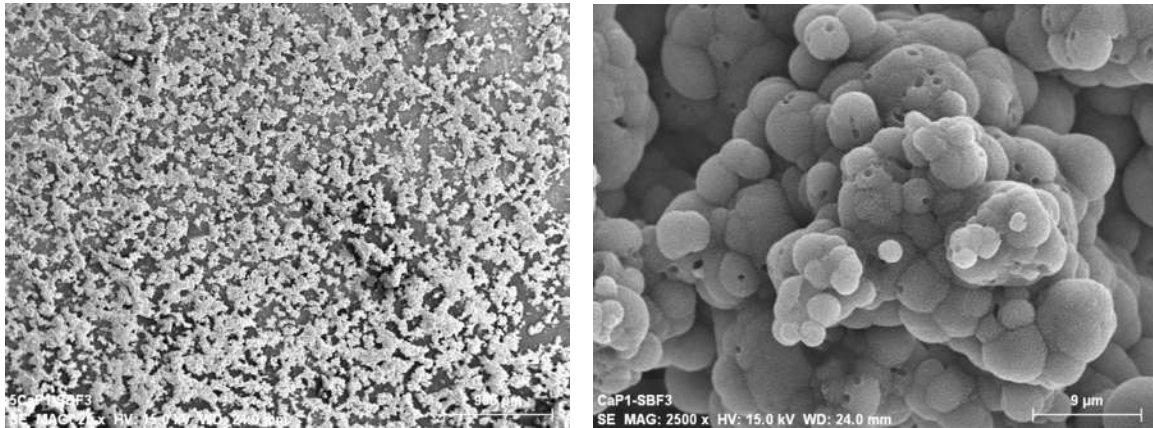


**Figura 4.21** Linescan de los residuos superficiales en el sustrato de acero después de 7 días de inmersión en SBF.

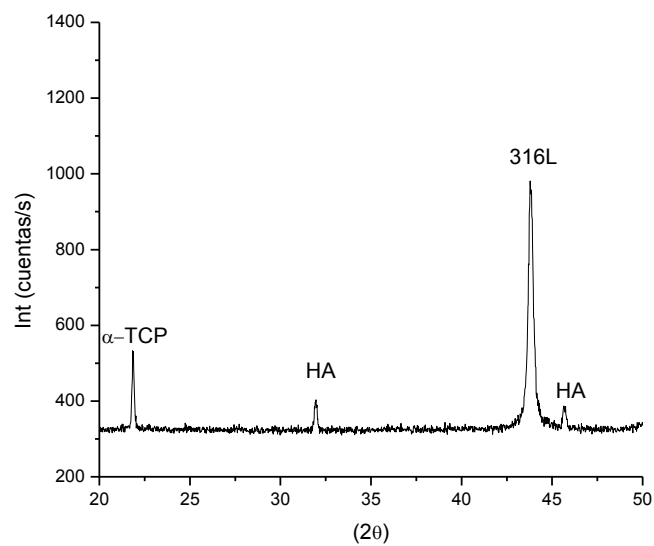
La línea azul corresponde al Na, donde se puede observar que en las dendritas es el elemento con mayor presencia, esto se da porque el SBF es una solución con alto contenido en sales de sodio [48].

Los sustratos con recubrimientos Ca/P inmersos en SBF muestran una textura y morfología diferente a las muestras de acero inoxidable sin recubrir y por supuesto tienen una composición química muy diferente. Para corroborar la presencia de la fase apatítica las muestras inmersas en SBF se sometieron a análisis por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

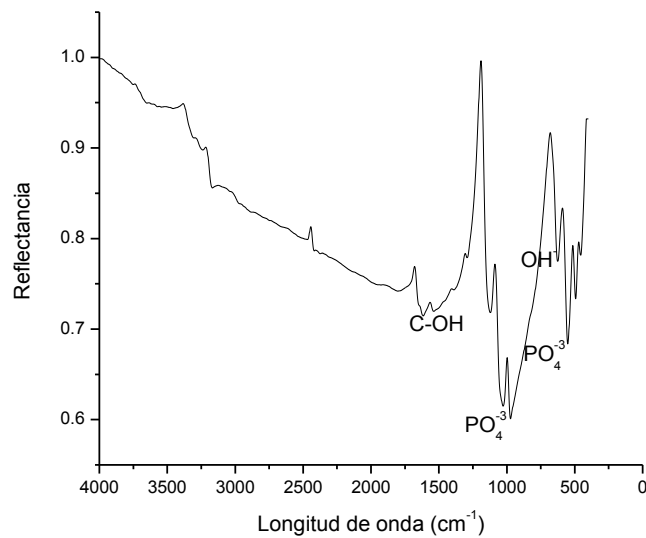
La muestra inmersa en SBF por 3 días muestra un cambio en la morfología de los recubrimientos (Figura 4.22), a primera vista se observa cómo cambia el color de las partículas, que pasó de ser gris antes de la inmersión en SBF a blanco. Los difractogramas de rayos X y los resultados de FTIR fueron comparados con los obtenidos por otros autores [52-60] para la identificación de la fase de hidroxiapatita. El difractograma de la Figura 4.23, muestra la presencia de algunos fosfatos de calcio en la muestra recubierta, principalmente se identificaron pequeños picos representativos de las fases HA y  $\alpha$ -TCP [62]. Lo anterior se verificó mediante los resultados de los análisis FTIR, los cuales nos muestran la presencia de grupos funcionales que son característicos de la hidroxiapatita, tales como  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$  en  $563$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 4.24).



**Figura 4.22** Imágenes de MEB del sustrato de acero 316L con recubrimiento Ca/P y 3 días de inmersión en SBF a 25X y 2500X.



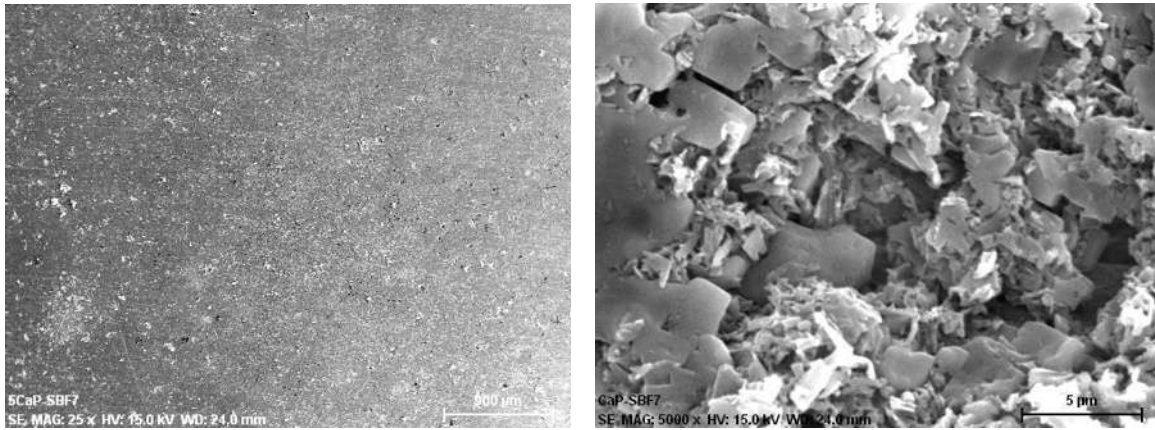
**Figura 4.23** Patrón de difracción de rayos X del sustrato de acero inoxidable 316L recubierto después de 3 días de inmersión en SBF.



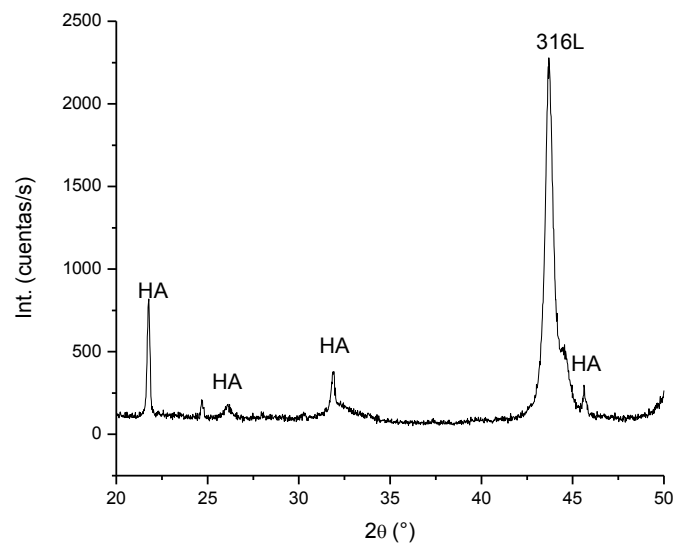
**Figura 4.24** FTIR del sustrato de acero 316L recubierto e inmerso en SBF durante 3 días.

Aunque el recubrimiento no es tan notorio como a los 3 días de inmersión (Figura 4.25), el análisis por DRX de la muestra inmersa por 7 días (Figura 4.26) muestra más picos característicos de la fase de HA, y el análisis FTIR (Figura 4.27) muestra las bandas características de los enlaces  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $560\text{ cm}^{-1}$  y  $1035\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{OH}^-$  ( $630\text{ cm}^{-1}$ ), además de que se observa la aparición de un nuevo grupo C-OH cercano a la longitud de onda de la aparición del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual es indicativo de la presencia de fosfatos de calcio.

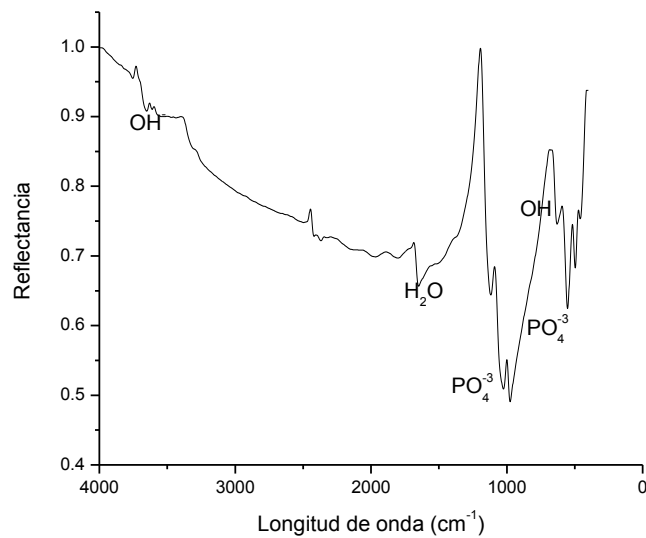
En la Figura IV.25 se observan aglomerados de partículas en forma de laminas, diferentes a las que exhibe la muestra con 3 días de inmersión en SBF, esto puede deberse a que el incremento en el tiempo de inmersión existe un crecimiento en el tamaño de las partículas en las que se pueden observar tamaños de hasta  $10\text{ }\mu\text{m}$ , sin embargo, la morfología laminar puede ser indicativo de una baja cristalinidad, ya que en la Figura IV.26 se observan picos mas anchos que los mostrados por la muestra a 3 días (Figura IV.23) en SBF que muestra partículas esféricas.



**Figura 4.25** Imágenes de MEB del sustrato de acero 316L con recubrimiento Ca/P y 7 días de inmersión en SBF a 25X y 5000X.



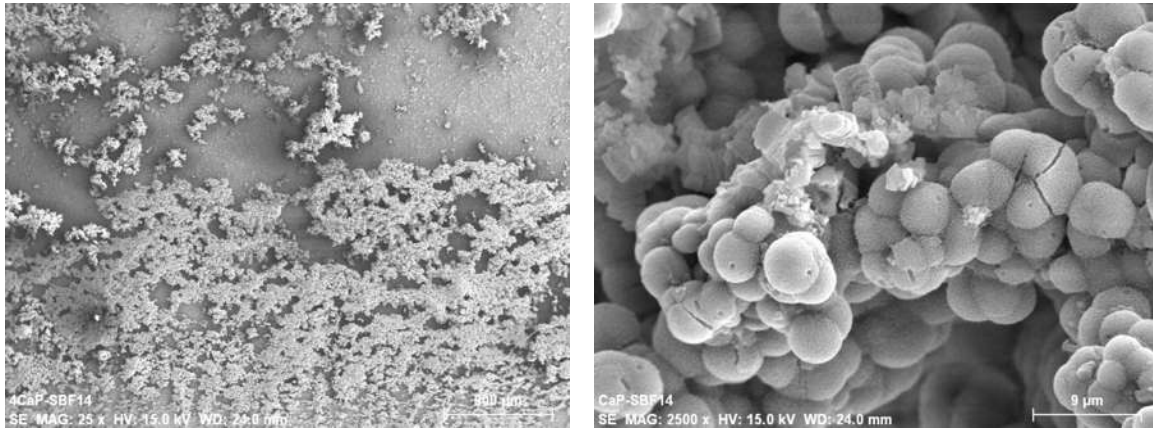
**Figura 4.26** Patrón de difracción de rayos X del sustrato de acero inoxidable 316L recubierto después de 7 días de inmersión en SBF.



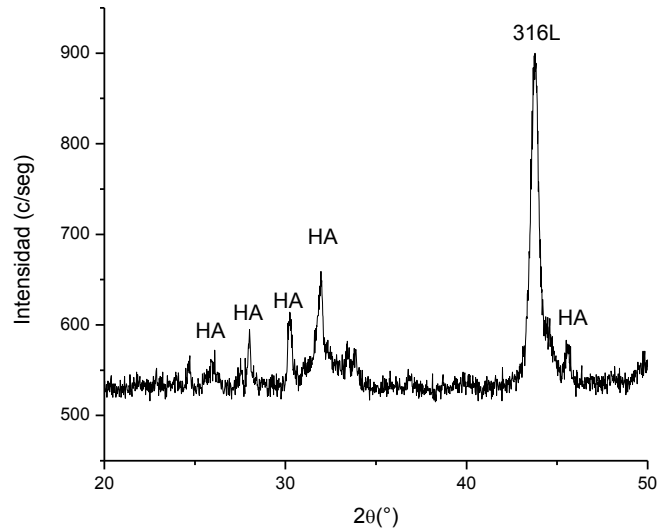
**Figura 4.27** IR-TF del sustrato de acero 316L recubierto e inmerso en SBF durante 7 días.

Las micrografías de la Figura 4.28 muestran el recubrimiento después de 14 días de inmersión en SBF, a 2500X se observa de manera más clara la formación de partículas esféricas características de la HA sintética, además de que el análisis de DRX de la Figura 4.29 nos indica que las fases presentes corresponden efectivamente a la fase de HA, en comparación a las muestras anteriores, además la cantidad de picos representativos de la fase HA, se incrementó su intensidad respecto de las muestras de 3 y 7 días, sin embargo los picos que se observan son relativamente anchos, indicativo de la baja cristalinidad del depósito.

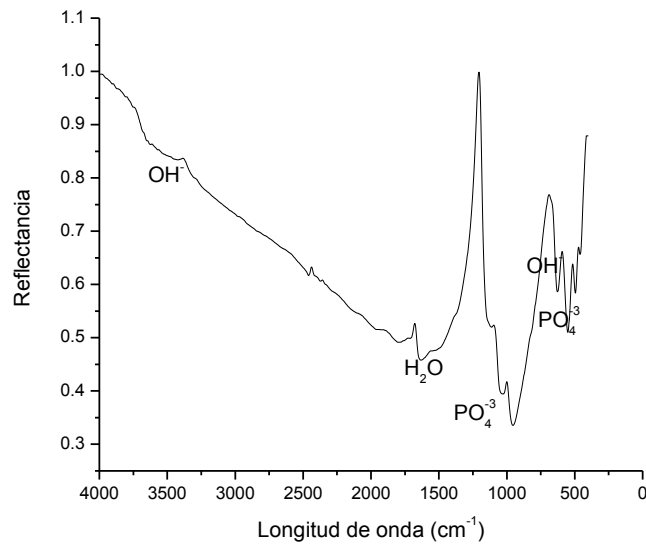
El análisis FTIR (Figura 4.30) muestra las mismas bandas,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$ , característicos e indicativo de la presencia de la fase HA [63].



**Figura 4.28** Imágenes de MEB del sustrato de acero 316L con recubrimiento Ca/P y 14 días de inmersión en SBF a 25X y 2500X.



**Figura 4.28** Difractograma de la del sustrato de acero 316L recubierto y sumergido 14 días en SBF.



**Figura 4.29** IR-TF de la muestra sumergida por 14 días en SBF.

En las muestras que se sumergieron en SBF durante 21 días no se observó un recubrimiento homogéneo en toda la superficie ya se observó el desprendimiento de una pequeña parte del recubrimiento, por lo que un parte del recubrimiento quedó en la solución, debido a la delaminación del recubrimiento, lo cual nos indica que la adhesión del recubrimiento hacia el sustrato no tiene la resistencia necesaria.

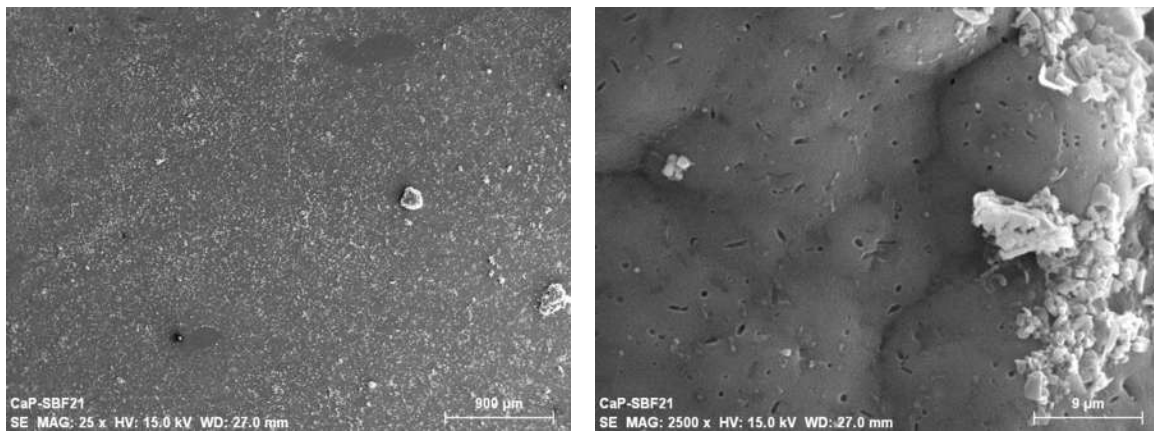
Las imágenes de MEB de la Figura 4.31 fueron tomadas de los aglomerados del recubrimiento restante, en el cual se logran observar como algunas partículas esféricas individuales se unieron para formar una sola fase, y sobre ésta pequeñas partículas en forma de poliedros irregulares compuestos principalmente por calcio.

El difractograma de rayos X del sustrato inmerso por 21 días en SBF de la Figura 4.32 muestra una mayor presencia de picos típicos de HA principalmente y la presencia de picos de  $\beta$ -TCP lo que es indicativo de la evolución de las apatitas, puesto que el  $\beta$ -TCP es un fosfato más estable, es decir menos soluble que la fase  $\alpha$ -TCP, lo que indica que a mayor tiempo de inmersión existe una mayor presencia de fases de menor solubilidad, esto es importante ya que la HA es la fase apatítica con mayor estabilidad de todas [22, 44].

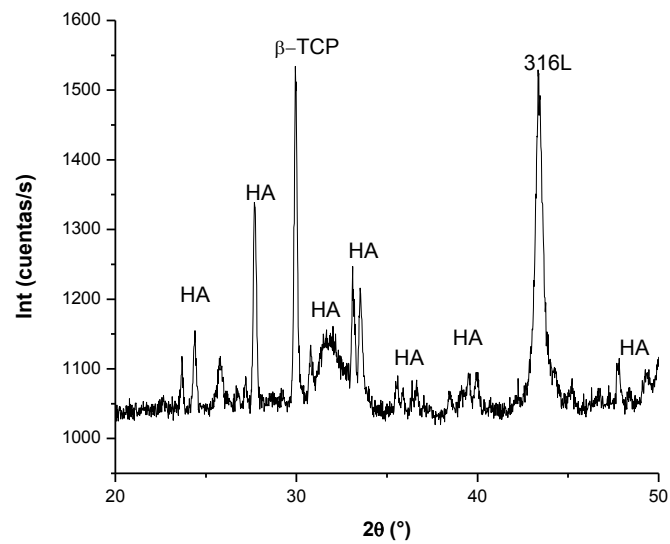
Lo anterior se puede complementar con la información que nos proporciona el análisis de FTIR, mostrando la presencia de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $560$  y  $1035 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{OH}^-$  ( $630$  y  $3570 \text{ cm}^{-1}$ ), y

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

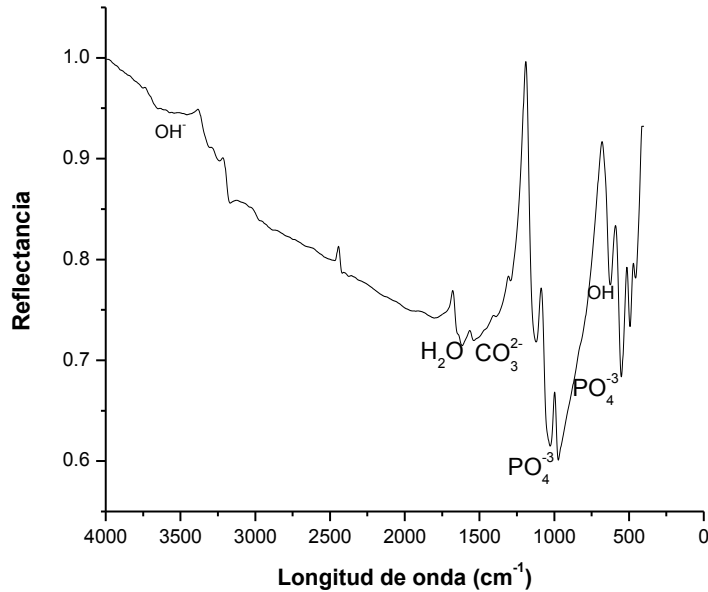
la aparición de una banda en longitud de onda de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , característica de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  [63].



**Figura 4.30** Imágenes de MEB del sustrato de acero 316L con recubrimiento Ca/P y 21 días de inmersión en SBF a 25X y 2500X.

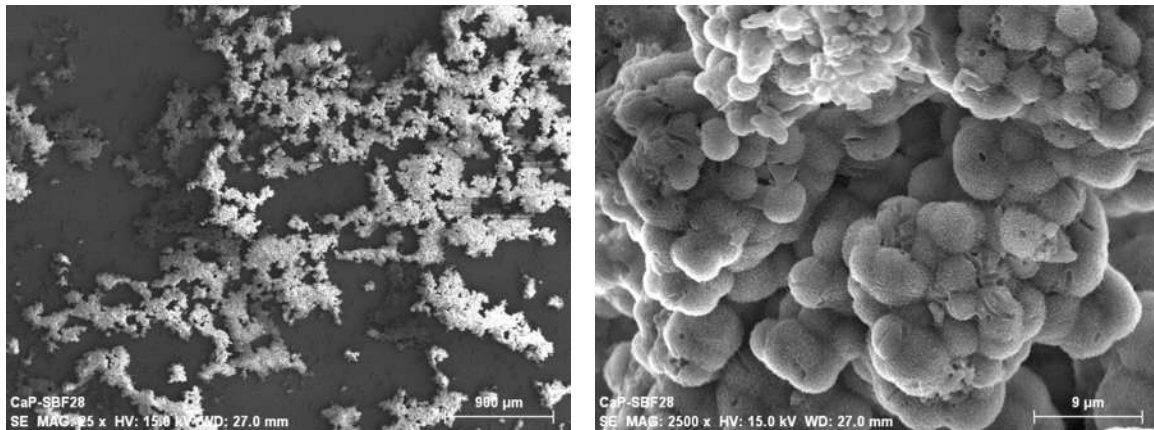


**Figura 4. 31** Difractograma de rayos X de la muestra inmersa por 21 días en SBF.



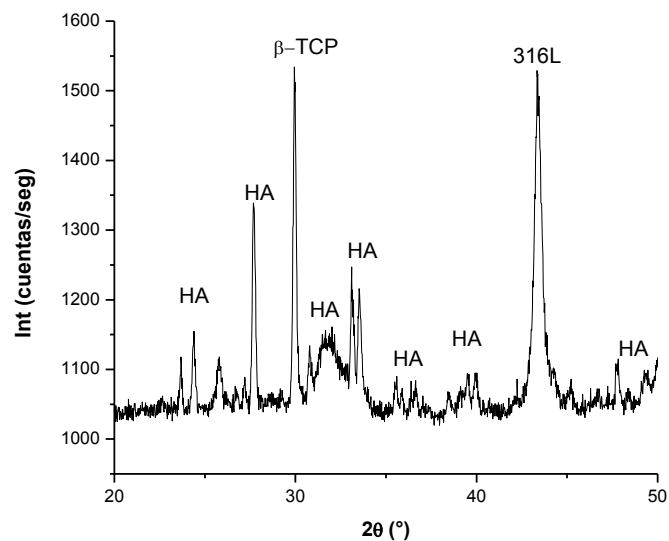
**Figura 4.32** IR-TF de la muestra inmersa por 21 días en SBF.

Finalmente en la muestra con tiempo de inmersión de 28 días en SBF (Figura 4.34), en la cual se observan partículas esféricas aglomeradas en las que se logran observar la aparición de pequeñas fibras sobre la superficie, que pueden deberse al crecimiento direccionado de pequeños cristales y los cuales pueden ser observados en la hidroxiapatita artificial, las cuales son esferas aglomeradas con tamaños menores a 5  $\mu\text{m}$ , características de la HA sintética.

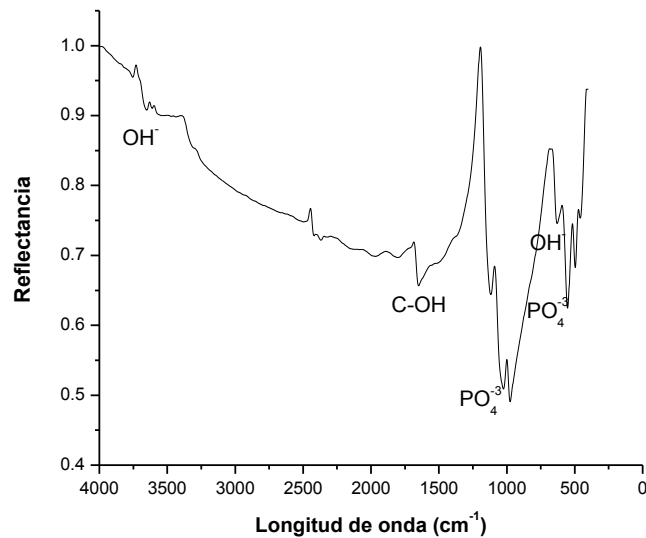


**Figura 4.33** Imágenes de MEB del sustrato de acero 316L con recubrimiento Ca/P y 28 días de inmersión en SBF a 25X y 2500X.

El análisis químico mostró que la composición del recubrimiento está basado principalmente de Ca y P, adicional a esto el análisis de DRX (Figura 4.35) muestra la presencia de las fases HA y  $\beta$ -TCP al igual que la muestra que fue inmersa por 21 días en solución SBF, adicional a esto, el estudio de IR-TF (Figura 4.36) muestra la presencia de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$ .



**Figura 4.34** Difractograma de rayos X del sustrato de acero 316L recubierto e inmerso por 28 días en SBF.



**Figura 4.35** FTIR de la muestra inmersa por 28 días en SBF.

Los resultados mostrados anteriormente, indican que la evolución en el cambio de las fases y de la morfología del recubrimiento en los sustratos de acero inoxidable inmersos en SBF se da debido a que la solución es una solución iónica sobresaturada, principalmente por iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ , a medida que pasa el tiempo, existe un intercambio iónico entre el sustrato y la solución, de manera que se ve afectado el pH de la solución. Mediante el monitoreo de este último es cómo se puede observar que, efectivamente, comienza a existir una reacción química y por lo tanto formación de nuevas fases en el material. Algunos autores manejan que la disminución del pH de la solución es indicativa de la formación de una fase CaP ya sea superficial o en volumen en todo el material, como es en el caso de los biovidrios [64].

## CONCLUSIONES

1. Mediante la modificación de la superficie se logró obtener un depósito de Ca/P en el sustrato de acero inoxidable 316L mediante la técnica de depositación autocatalítica en tiempos cortos. La preparación de la superficie juega un papel muy importante en este tipo de técnicas, una preparación adecuada nos asegura un recubrimiento con buenas características de adhesión y homogeneidad.
2. Los recubrimientos Ca/P presentaron una morfología laminar y un crecimiento en dirección perpendicular con respecto al sustrato, por lo que los recubrimientos no tienen una distribución uniforme sobre la superficie del sustrato.
3. Se determinó que las mejores condiciones experimentales para el proceso de depositación fueron temperatura y pH altos, 90°C y 6.0, respectivamente, ya que se incrementa la velocidad de reacción en el baño autocatalítico logrando un mejor depósito.
4. Los recubrimientos obtenidos con los pre-tratamientos de sensibilización y activación de los sustratos mostraron la presencia de Pd y Sn. Con la adición del PdCl<sub>2</sub> en el baño autocatalítico se lograron obtener recubrimientos libres de Pd.
5. La presencia y evolución de las fases apatíticas en los sustratos de acero inoxidable 316L recubiertos e inmersos en SBF durante diferentes tiempos pre-establecidos, se demostró mediante análisis por difracción de rayos X en los que las fases identificadas fueron  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP y HA, y por espectroscopía infrarroja mediante la presencia de grupos los grupos funcionales PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> característicos de las fases apatíticas.
6. La modificación superficial del sustrato metálico mediante un depósito Ca/P mejora la bioactividad de la superficie, lo cual se demostró por la formación de la fase de hidroxiapatita (HA), a diferencia de los sustratos sin recubrimientos en los que no hubo presencia de fases apatíticas.

## REFERENCIAS

- [1.] D.F. Williams. On the nature of biomaterials. *Biomaterials Journal*, 30, 5897-5909. (2009)
- [2.] The burden of musculoskeletal conditions at the Start of the new millennium, *WHO technicalReport series 919*. (2003)
- [3.] P.C. Salgado. Biomaterials and Technological Applications: Revisiting Basic Concepts. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2, 318-328. (2011)
- [4.] M.Gettha, A.K. Singh, R. Asokamani y A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants. *Progress in Materials Science* 54, 397-425. (2009)
- [5.] M.B.Nasab y M.R. Hassan. Metallic Biomaterials of knee and Hip- A review. *Trends Biomaterials. Artificial Organs*, 24 (1), 69-82. (2010)
- [6.] E.S. Sanzana. Of the in vivo behavior of calcium phosphate cements and glasses as bone substitutes. *Acta Biomaterialialis* (4),1924-1933. (2008)
- [7.] M. Navarro, S. del Valle, S. Martínez, S. Zeppetelli, L. Ambrosio, J. A. Planell, M. P. Ginebra. New macroporous calcium phosphate glass ceramic for guided bone regeneration. *Biomaterials* 25, 4233-4241. (2004)
- [8.] S. Dorozhkin. Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates. *Materials* 2(4), 1975-2045. (2009)
- [9.] J. Kalita, Abhilasha Bhardwaj, Himesh A. Bhatt. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: 27*(3), 441–449. (2007)
- [10.] H. Aguiar, E.L. Sollaa, J. Serraa, P. González, B. Leóna, N. Almeida. Orthophosphate nanostructures in SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-MgO bioactive glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 354(34), 4075–4080. (2008)
- [11.] E. Verron, I. Khairoun, J. Guicheux y J.M. Bouler. Calcium phosphate biomaterials as bone, drug delivery systems: a review, *Drug discovery Today*, 15, 13-14. (2010)
- [12.] M. A. Elizarde. Sustitutivos de tejidos: De los biomateriales a la Ingeniería Tisular, *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat.* 101(1), 227-249. (2007)

## REFERENCIAS

- [13.] Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai y Junko Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>.
- [14.] Z. Gutiérrez de Velasco. Oseointegración: Serendipia o razonamiento científico. *Revista Mexicana de Odontología Clínica*, 1(4), 4-9. (2006)
- [15.] C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev y M.A. Meyers. Biomedical Applications of Titanium and its Alloys. Springer *JOM*, 60(3), 46-49. DOI: 10.1007/s11837-008-0031-1.
- [16.] D. B. Popescu. Aspects of Metallic Biomaterials Degradation in Various Simulated Biological Fluids. *European Cell and Materials*, 1(5), 7-9. (2003)
- [17.] F.J. Gil y M. P. Ginebra. Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros. *Biomecánica*, VII (13), 73-78. (1999)
- [18.] M. Navarro, M. P. Ginebra. Biomaterials in ortopedics. *J. R. Soc. Interface* 6, 5( 27) 1137-1158. (2008)
- [19.] K.H. Lo, C.H. Shek and J. K. L Lai. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R* 6, 39-104. (2005)
- [20.] T. NEWSON, Stainless Steel – “A Family of Medical Device Materials”, *Medical device manufacturing & technology*. (2002)
- [21.] P. Ducheyne y Q. Qiu. Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. *Biomaterials* 23-24, 2287-2303. (1999)
- [22.] S. Bose y S. Tarafder. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review. *Actabiomaterialia*, 8, 1401-1421. (2012)
- [23.] M. M. Méndez Gonzales, Desarrollo de porosidad en hidroxiapatita y recubrimientos cerámicos para uso ortopédico. Tesis doctoral. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, Instituto Politécnico Nacional, México. (2012)
- [24.] W.D. Sproul y K.O. Legg. Opportunities for innovation advanced surface engineering, University Evanston. Technomic Publishing Co.. Conferencia. (1995)

## REFERENCIAS

- [25.] U Kamachi Mudali, T M Sridhar y Baldev Raj. Corrosion of bio-implants. *S<sup>-</sup>adhan<sup>-</sup>a*, 28, 601–637. (2003)
- [26.] A.G Dias, I.R Gibson, J.D Santos y M.A Lopes. Physicochemical degradation studies of calcium phosphate glass ceramic in the CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub> system. *Acta Biomaterials*. 263-269. (2007)
- [27.] G. I. Odnevall Wallinder y C. Leygraf. Metal release from various grades of stainless steel exposed to synthetic body fluids. *Corrosion Science*. 49(1), 103–111. (2007)
- [28.] W.Kajzer, A. Krause, W. Walke y J. Marciniak. Corrosion behavior of AISI 316L steel in artificial body fluids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 31, 247-253. (2008)
- [29.] Raghuvir Singh, Æ Narendra, y B. Dahotre. Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. *J. Mater Sci: Mater Med* 18, 725-751. (2007)
- [30.] H. H. Rodríguez, A. Maldonado-Reyes y D. A. Cortés-Hernández. Electrophoretic deposition of a bioactive Si, Ca-rich glass coating on 316L stainless steel for biomedical applications. *Journal Applied Reserch and Technology*, 9 (3), 314-323. (2011)
- [31.] V.F. Pichugin, R.A. Surmenev, E.V. Shesterikov, M.A. Ryabtseva, E.V. Eshenko, S.I. Tverdokhlebov, O. Prymak y M. Epple. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel–titanium by RF-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 202(16), 3913–3920. (2008)
- [32.] X. Bai, S. Sandukas, M.R Appleford, J.L Ong y A. Rabiei. Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium. *Acta Biomaterialia*, 5(9), 3563-72. (2009)
- [33.] Bunyamin Aksakal y C. Hanyaloglu. Bioceramic dip-coating on Ti–6Al–4V and 316L SS implant Materials. *Journal of Materials and Science Materials Medicals*. 19(5), 2097-104. (2008)
- [34.] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Conejo Superior de Investigaciones Científicas, España. (2003)
- [35.] S.S. DJOKIĆ, P.L. CAVALLOTTI. Electroless Deposition: Theory and Applications. *Springer Science*. (2010)

## REFERENCIAS

- [36.] S.S. DJOKI'Ć. Electroless Deposition of Metals and Alloys”, in modern aspects of electrochemistry. *Springer Science*. (2002)
- [37.] S.V. Dovožhkin. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials*, 31, 1465-1485. (2010)
- [38.] S.R. Paital y N. B. Dahotre. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Material Science and Engineering*. R 66, 1-70. (2009)
- [39.] Cuneyt Tas. Electroless deposition of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) crystals on Ti-6Al-V at room temperature. *International Journal of Materials Res.* 97, 5. (2006)
- [40.] B. Leonor y R.L Reis. An innovative autocatalytic deposition route to produce calcium-phosphate coatings on polymeric biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 435-441. (2003)
- [41.] R. M. Trommer, L. A. Santos, y C. P. Bergmann. Alternative technique for hydroxyapatite coatings. *Surface & coatings Technology*, 201, 9587-9593. (2007)
- [42.] Q. Yuan y T. D. Golden. Electrochemical study of hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Thin Solid Films* 518, 55-60. (2009)
- [43.] E. Peón, A. Jiménez-Morales, E. Fernández-Escalante, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero y J.C. Galván, Recubrimientos de hidroxiapatita preparados mediante un proceso sol-gel, *Revista de metalurgia*, Vol. Extr. 479-482. (2005)
- [44.] D.Y Peña Ballesteros, H.A Estupiñán Durán, E.M Córdoba Tutta, R. Martínez, C.Vásquez Quintero, Recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio obtenidos por electrodeposición sobre una aleación de titanio. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 54, 15-23. (2010)
- [45.] A. Paz, Y. Martín, L.M. Pazos, M.B. Parodi, G.O. Ybarra y J.E. González, Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético, *Revista de Metalurgia*, 47 (2), 138-146, (2011)
- [46.] H. Copete, M.E. López, F. Vargas, A. Echavarría y T. Ríos, Evaluación del comportamiento in vitro de recubrimientos de hidroxiapatita depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre un sustrato de Ti6Al4V, *Dyna*, 177, 101-107. (2013)

## REFERENCIAS

- [47.] J.L. Varela-Caselis, E. Reyes-Cervantes y E. Rubio-Rosas. Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA sílice-CaO, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío* 24(3) 92-95, (2011)
- [48.] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi y T. Yamamuro. Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, 721-734. (1990)
- [49.] A. Oyane, H.M Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki and T. Nakamura. Preparation and assessment of revised simulated body fluid, *J. Biomed. Mater. Res.*, 65A, 188-195. (2003)
- [50.] A. Boskey. Amorphous calcium phosphate: the contention of bone. *Journal of Dental Research*, 76 (8), 1433-1439. (1997)
- [51.] B. Sures, C. Singer y S. Zimmermann. Palladium Emissions in the Environment Biological Effects of Palladium. *Springer*, 489-499. (2006)
- [52.] Changiang Wang, Zhiging Chen, Limin Guan, Zhonguang Liu. Structural characterization of ion beam sputter deposited calcium phosphate coatings. *Surface and coating Technology*. 130, 39-45. (2009)
- [53.] Yunzhi Yang, Kyo-than Kim, C. Mauli Agrawal y Joo L. Ong. Effect of post deposition heating treatment on crystallinity of calcium phosphate coatings. *Biomaterials Journal*. 24, 5131-5137. (2003)
- [54.] Haiton Zeng y William R. Lacefield. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate biocerámicos coatings: the effect of various parameters. *Biomaterials Journal*. 21, 23-30. (2000)
- [55.] In Seop Lee, C Hung- Nam Whang, Hyoun-Ee Kim, Jong-Chul Park, Jong Tlan Song y Soo-Ryong Kim. Various Ca/P ratios of thin calcium phosphate films. *Mateials Science and Enginering*. 22, 15-20. (2002)
- [56.] K. Van Dijk, H. G. Schaeken, J. G. C Wolke y J. A. Jase. Influence of annealing temperature on RF magnetron Sputtered calcium phosphate coatings. *Biomaterials*. 17, 405-410. (1996)

## REFERENCIAS

- [57.] A. K. Rosenthal M. D., E. Mattson B. S, C. M Gohr B. S and C. J. Hirschmy. Characterization of articular calcium-containing crystals by Synchrotron FTIR. *Osteoarthritis and Cartilage*. 16, 1395-1402. (2008)
- [58.] Jing Xie, Clyde Riley, Mukesh Kumar, Krishnan Chittur. FTIR/ATR study of protein adsorption and brushite transformation to hydroxyapatite. *Biomaterials*. 23, 3609-3616. (2002)
- [59.] Jingdi Chen, Yingjun Wang, Xiaofeng Chen, Li Ren, Chen Lai, Wen He y Qiqing Zhang. A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructures hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders. *Materials Letters*. 65, 1923-1926. (2011)
- [60.] A. Slosarczyk, C. Pauluszkiewicz y M. Gawlick. The FTIR spectroscopy and QRDX studies of calcium phosphate Base Materials Produced from the Powder Precursors with Different Ca/P Ratios. *Ceramics international*. 23, 297-304. (1997)
- [61.] Y. Pekounov, K. Chakarova y K. Hadjiivanov. Surface acidity of calcium phosphate and calcium hydroxyapatite: FTIR spectroscopic study of low-temperature CO adsorption. *Materials Science and Engineering: C*, 29(4), 1178–1181. (2009)
- [62.] N. Marín, D.Escobar, C. Ossa y A. Echavarría. Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product. *Rev.fac.ing.univ. Antioquia* 43. (2008)
- [63.] Marta Elena Londoño, Alejandra Echavarría, Fracenith de la Calle. Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *Revista EIA, ISSN 1794-1237*. 5, 109-118. (2006)
- [64.] E.S. Sanzana, M. Navarro, F. Macule, S. Suso, J.A. Planell y M.P. Ginebra. Of the in vivo behavior of calcium phosphate cements and glasses as bone substitutes. *Acta biomaterialia*. 4, 1924-1933. (2008)