



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS
ELECTROSÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA SOBRE
TITANIO

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

Elena Alcántara Martínez

Directora:

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

Codirectora:

Dra. Rosa Angeles Vázquez García

Comité tutorial:

Dra. Abril Fonseca García

Dr. Juan Hernández Ávila

Mineral de la Reforma, Hgo., México, mayo 2025.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 08 de mayo de 2025

Número de control: ICBI-D/739/2025

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada "Electrosíntesis de hidroxiapatita sobre titanio" realizado por la sustentante **Elena Alcántara Martínez** con número de cuenta **467841** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

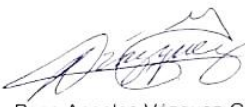
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial


Dra. María Aurora Veloz Rodríguez
Directora de tesis


Dra. Rosa Angeles Vázquez García
Codirectora


Dra. Abril Fonseca García
Titular

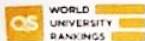

Dr. Juan Hernández Ávila
Suplente


Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director de ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-
Tlaxiaco Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la
Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

El presente trabajo se llevó a cabo
en el Laboratorio de Electroquímica del
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
(AACTyM)
en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
(UAEH),
bajo la dirección de la
Dra. María Aurora Veloz Rodríguez y
con apoyo de la beca CONACYT número 801305.

AGRADECIMIENTOS

A Dios; porque me permite estar aquí, cumpliendo un sueño, guiándome para afrontar las dificultades, retos y cambios que se han presentado en mi vida. Porque en estos últimos años me ha enseñado a ser paciente y fuerte.

A mis padres; porque siempre he encontrado el apoyo necesario en ellos para lograr y alcanzar mis metas, porque sin el cariño y comprensión de mamá, la vida sería triste, y sin la determinación y exigencia de papá, no tendría la disciplina necesaria para perseguir aquello que quiero, porque a su manera cada uno ha aportado lo necesario y suficiente para que yo pueda superarme día a día. A mis hermanas y hermano; porque siempre es necesario contar con alguien que rete y sacuda nuestro mundo, que nos obligue a movernos para salir de la zona de confort. También quiero agradecer a ese adultito que es mi motivación, que con una sonrisa y una mirada me hace sentir valiente, nunca imaginé que una manita tan pequeña, pudiera sostenerme tan fuerte y que un ser tan diminuto tuviera el poder para darme ese impulso que siempre necesito.

A mis asesores; por compartir su conocimiento, porque con paciencia siempre despejaron mis dudas, sin su apoyo este proyecto no se hubiera llevado a cabo. Gracias por confiar y creer en mí, por permitirme la entrada a sus laboratorios, por brindarme alternativas para los pequeños inconvenientes que se presentaron.

A la Dra. Aislinn y al Dr. Oscar; por facilitarme el conocimiento necesario para poder cumplir con este objetivo, porque sin su apoyo esto hubiera sido un caos, porque siempre estuvieron en la mejor disposición para despejar mis dudas, ayudarme y guiarme, sin importar, el día, la hora o la premura.

Gracias a mis compañeros, amigos, conocidos, a todos aquellos que tuvieron alguna aportación, se encuentren presentes o no, porque siempre seremos la suma de ese algo que cada persona aportó a nuestra vida, para bien o para mal.

Finalmente, quiero agradecer a cada una de las personas que formaron parte de este proyecto, porque sin esa poca o mucha ayuda no hubiera sido posible concluir con esta tesis.

RESUMEN

La hidroxiapatita (HAp) es una cerámica que pertenece a la familia de las apatitas, su estructura cristalina similar a la del hueso humano y dientes, la hacen adecuada para ser usada en ortodoncia para la fabricación de implantes dentales y en el área médica como cemento y/o sustituto óseo, sin embargo, su baja tenacidad a la fractura limita sus aplicaciones en áreas donde se requiere de biomateriales sometidos a esfuerzos compresivos, en este caso, los biometales son adecuados para la elaboración de implantes estructurales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, ya que son capaces de soportar las altas exigencias del cuerpo humano, lo que garantiza su estabilidad y funcionalidad, pero es posible que con el tiempo los metales comiencen a corroerse y degradarse, esto puede ocasionar la liberación de iones metálicos nocivos hacia el tejido circundante, provocando inflamación y reacciones adversas. Un sistema que combine las propiedades biológicas de la HAp y las propiedades mecánicas de los metales sería considerado un implante ideal.

En este trabajo se hace uso de la electroquímica para generar recubrimientos de HAp sobre la superficie metálica del acero 316 y una aleación Ti6Al4V, las cuales fueron caracterizadas previamente por DRX, MEB-EDS e ICP. Para la caracterización electroquímica se usaron 2 medios electrolíticos, las muestras generadas se observaron por MEB-EDS y dieron la pauta para optimizar las condiciones en las que se genera el recubrimiento deseado. El medio 2 generó las condiciones adecuadas para llevar a cabo la electrosíntesis de HAp, por lo que se identificó el voltaje en el que se lleva a cabo el depósito. Posteriormente se hicieron cronoamperometrías con cada metal y las muestras generadas se caracterizaron.

La caracterización por MEB permitió observar un recubrimiento en ambas superficies metálicas, sin embargo, la aleación Ti6Al4V presenta mayor cantidad de depósito. La caracterización por EDS mostró que los recubrimientos están formados por Ca, P y O, principales componentes de la HAp y la caracterización por FT-IR permitió identificar los principales grupos funcionales, confirmando la presencia de HAp en los depósitos generados. Adicionalmente al finalizar los estudios electroquímicos se caracterizó por DRX el electrolito y con ayuda de la tarjeta PDF 96-901-1234 se confirmó la presencia de HAp en ambos sistemas.

Palabras clave: Hidroxiapatita, Implante, Electroquímica, Recubrimiento, Biomaterial.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) is a ceramic belonging to the apatite family. Its crystalline structure, similar to human bone and teeth, it is use in orthodontics for the manufacture of dental implants and in medicine as a cement and/or bone substitute. It is capable of integrating with the surrounding tissue, promoting cell adhesion due to its biological properties. so HAp is playing an important role in the development of materials that improve the quality of life of human beings. However, its low fracture toughness limits its applications in areas where biomaterials subjected to compressive stresses are required, in this cases the biometals are chosen for structural implants for their excellent mechanical properties, they are capable of withstanding the high demands of the human body, ensuring their stability and functionality. But, the metals may begin to corrode and degrade over time, which can cause the release of harmful metal ions into the surrounding tissue, triggering inflammation and adverse reactions. A system that combines the biological properties of HAp and the mechanical properties of metals would be considered an ideal implant.

In this work, the electrochemistry is used to generate HAp coatings on the metallic surfaces of 316 stainless steel and a Ti6Al4V alloy, both were previously characterized by DRX, SEM-EDS, and ICP. The electrochemical characterization was generated with two electrolytics media, the samples were observed by SEM-EDS and they given the conditions optimal under which the coating is generated. The media 2 generated the appropriate conditions for HAp electrosynthesis and the voltage in the than occurs the deposition was identified. Subsequently, on each metal were made chronoamperometrys and the generated samples were characterized.

The SEM characterization revealed a coating on both metallic surfaces; however, the Ti6Al4V alloy exhibited a greater amount of deposit. The EDS characterization showed that the coatings are composed of Ca, P, and O, the main components of HAp, and the FT-IR characterization identified the main functional groups, confirming the presence of HAp in the generated coating. Also, at the end of the electrochemical studies, the electrolyte was characterized by DRX, and the presence of HAp in both systems was confirmed whit the PDF card

96-901-1234.

Keywords: Hydroxyapatite, Implant, Electrochemistry, Coating, Biomaterial.

CONTENIDO

RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE.....	12
Justificación	16
Hipótesis	16
Objetivo general.....	16
Objetivos particulares	16
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	18
2.1 Antecedentes	18
2.2 Marco Teórico	21
2.2.1 Biomateriales	21
2.2.1.1 Biometales.....	23
2.2.1.2 Biocerámicas	24
2.2.1.3 Biocompuestos o composites	26
2.2.2 Electroquímica	27
2.2.2.1 Reacciones electroquímicas.....	28
2.2.2.3 Voltamperometría cíclica	32
2.2.2.4 Cronoamperometría.....	33
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 Preparación de muestras	36
3.2 Preparación del medio	36
3.3 Estudio electroquímico	37
3.3.1 Voltamperometría cíclica	38
3.3.2 Cronoamperometría	38
3.4 Caracterización de los electrodos, depósitos y electrólito	39

3.4.1 Espectroscopía de plasma inducido (ICP)	39
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	40
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	41
3.4.3 Espectroscopia infrarroja	42
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1 Caracterización de discos metálicos.	43
4.1.1 Análisis por ICP	43
4.1.2 Difracción de rayos X.....	45
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido	47
4.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido EDS	48
4.2 Preparación del medio	51
4.3 Estudio Electroquímico	64
4.3.1 Curvas de polarización	64
4.3.1 Voltamperometría cíclica	67
4.3.3 Cronoamperometría	71
4.4 Caracterización del depósito	73
4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	73
4.4.2 Espectroscopia Infrarroja.....	78
4.4.2 Difracción de rayos X.....	81
4.5 Caracterización del electrolito por difracción de rayos X.	84
CONCLUSIONES.....	85
ANEXOS	86
I. Voltamperometrías cíclicas con medio HAp.....	86
II. Micrografías del depósito generado en la superficie metálica del A316	87
III. Micrografías del depósito generado en la superficie metálica del Ti6Al4V.....	91
IV. Caracterización por difracción de rayos X de la HAp empleada como referencia .	95

REFERENCIAS.....	96
PRODUCTOS	100
CURSOS Y SEMINARIOS	102

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los métodos de síntesis de hidroxiapatita [29].	25
Figura 2. Celda electroquímica.	29
Figura 3. Diagrama de Tafel. η vs $\log I$.	31
Figura 4. a, b, c. Barrido de potencial de E_0 a E_λ .	32
Figura 5. Voltamperograma cíclico [32].	33
Figura 6. Metodología general.	35
Figura 7. Difractograma de la aleación del acero 316.	45
Figura 8. Difractograma de la aleación de Ti6Al4V.	46
Figura 9. . Micrografías MEB. a) Superficie del A316 y b) Superficie del Ti6Al4V.	47
Figura 10. Espectro MEB-EDS de la aleación A316.	48
Figura 11. Espectro MEB-EDS de la aleación del Ti6Al4V	49
Figura 12. Diagrama de especiación; medio CaCl_2 .	52
Figura 13. Diagrama de distribución de especies: medio CaCl_2 .	53
Figura 14. . Micrografía de la superficie del A316 después del barrido electroquímico.	55
Figura 15. Micrografía de la superficie del Ti6Al4V después del barrido electroquímico.	56
Figura 16. Barrido electroquímico; caracterización MEB-EDS. Superficie A316.	57
Figura 17. Barrido electroquímico; caracterización MEB-EDS. Superficie de Ti6Al4V.	58
Figura 18. Diagrama de especiación; medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	60
Figura 19. Diagrama de distribución de especies; medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	61
Figura 20. Curvas de polarización del medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.	65
Figura 21. . Voltamperometría cíclica del acero con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	68
Figura 22. Proceso de reducción presente en cada sistema.	69
Figura 23. Cronoamperometría de 1000 segundos con el medio CaOH_2 .	71
Figura 24. MEB Micrografía superficial del depósito generado en el A316	74
Figura 25. Micrografía superficial del depósito generado en la aleación Ti6Al4V.	75
Figura 26. MEB Micrografía superficial del depósito generado en la aleación A316. Ampliación x1000.	76
Figura 27. MEB Micrografía superficial del depósito generado en la aleación Ti6Al4V. Ampliación x1000.	77
Figura 28. . Espectros de IR del depósito generado en las superficies metálicas del A316.	79

Figura 29. . Espectros de IR del depósito generado en las superficies metálicas del Ti6Al4V.	80
Figura 30. Difractograma de los polvos recuperados de las superficies metálicas.	82
Figura 31. Difractograma de los polvos recuperados de las superficies metálicas después del tratamiento térmico.....	83
Figura 32. Difractograma de los polvos recuperados del medio electrolítico.....	84

INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Electrodo de trabajo. Probeta metálica.	36
Ilustración 2. Celda electroquímica. RE: Ag/AgCl, CE: grafito y WE: metales (A316 o TiAlV)	37
Ilustración 3. Potenciostato/galvanostato Autolab Model PGSTAT30	38
Ilustración 4. Espectrómetro PerkinElmer. Modelo optima 3800 con detector en posición axial.	39
Ilustración 5. Difractómetro de rayos X. Equinox 2000, de la marca Inel.	40
Ilustración 6. Microscopio electrónico de barrido. MEB JEOL modelo IT300.	41
Ilustración 7. Espectrofotómetro FT-IR Frontier. Marca Perkin Elmer, System 2000.....	42

CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE

El sistema esquelético o sistema óseo es uno de los principales sistemas del cuerpo humano. Está formado por 206 huesos encargados de proteger los órganos internos y, en conjunto con el sistema muscular, darle movilidad al cuerpo humano; pero al pasar de los años los huesos pierden minerales y comienzan a deteriorarse, siendo susceptibles a lesiones y fracturas que se complican por factores como el estilo de vida, el género, la ocupación y la edad.

Hoy en día, una de cada diez personas tiene 60 años o más, pero para el año 2050 se espera que esta proporción sea una de cada cinco y que el número de personas que tengan alrededor de 80 años se multiplique por cinco [1], probablemente habrá más personas mayores de 60 años que niños menores de 15. México se enfrenta a una población adulta mayoritaria, aumentando el índice de enfermedades ocasionadas por la edad, lesiones y traumatismos en huesos, lo que puede llegar a provocar daños irreversibles, ocasionando que actividades cotidianas como caminar o sentarse y levantarse de una silla resulten difíciles y dolorosas.

En el año 2000, las estadísticas en el continente americano reportaron que a la edad de 50 años o más se presentaron 311,000 fracturas de cadera, 214,000 fracturas de columna, 248,000 fracturas de antebrazo, 111,000 fracturas de húmero y 521,000 fracturas de otros huesos, totalizando 1,406,000 fracturas; lo que representa el 15,7% de todas las fracturas notificadas en todo el mundo [2]. Según datos registrados por la Dirección de Informática del Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), en el año 2015 se produjeron un total de 29,732 fracturas de cadera en hombres y mujeres mayores de 50 años, de las cuales el 68% se presentaron en mujeres. Para el año 2050 se hace una proyección en la que se estima un incremento de 155,874 casos (un aumento de cinco veces) de este mismo tipo de fractura. Tomando en cuenta un incremento del 1% en la incidencia de edad específica, la cantidad de fracturas podría subir hasta 226,886, lo que resulta en un aumento del 46% [3]. A nivel mundial, se estima que una de cada tres mujeres y uno de cada cinco hombres sufrirá una fractura en algún momento de su vida, en México una de cada dos mujeres y uno de cada

veinte hombres sufrirá una fractura de cadera en algún momento de su vida después de los 50 años [3].

El uso de medicamentos, cambios en las actividades cotidianas o el uso de algún apoyo podrían ser una opción para disminuir o aliviar las molestias ocasionadas por este tipo de fracturas, pero si no son suficientes conviene considerar diversos tratamientos médicos para su reparación, regeneración o reemplazo, siendo el hueso el segundo tejido más trasplantado, con cuatro millones de operaciones anuales, utilizando diferentes alternativas óseas en todo el mundo [4].

Sin un sistema esquelético sano, las personas pueden experimentar una movilidad limitada y una menor calidad de vida, hoy en día hay más de 50 millones de personas en todo el mundo que tienen algún tipo de implante [5], la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes en nuestro entorno social es un hecho, por lo que la ciencia e ingeniería de materiales se ven en la necesidad de buscar materiales capaces de interactuar adecuadamente con el sistema biológico que los rodea sin causar daño, para que puedan ser utilizados en la fabricación de implantes estructurales.

Una alternativa para satisfacer esta necesidad es el uso de los biomateriales, los cuales han revolucionado el mundo de la medicina, proporcionando una solución para la reparación de tejido y hueso. Los biomateriales están diseñados para imitar las propiedades de los tejidos naturales y promover la integración y funcionalidad del tejido vivo. Pueden estar hechos a partir de metales, cerámicas o polímeros e incluso una combinación de estos, como es el caso de los recubrimientos de hidroxiapatita sobre metales. Al ser la HAp un biomaterial con una estructura química similar a la del hueso presenta excelentes propiedades biológicas que la hacen adecuada para interactuar con el organismo vivo, por lo que su uso en recubrimientos metálicos mejora la biocompatibilidad del metal, y a su vez éste mejora las propiedades mecánicas de la HAp, dando como resultado un biomaterial que reúne las propiedades biológicas, mecánicas y químicas necesarias para la fabricación de implantes estructurales que satisfagan las necesidades que el cuerpo humano demanda para poder realizar sus actividades cotidianas.

Estos recubrimientos no solo promueven la adhesión y proliferación celular, sino que también estimulan la formación de tejido óseo nuevo, por lo que se mejora la estabilidad del implante

y se reduce el tiempo de cicatrización. Además, el uso de recubrimientos bioactivos como la HAp sobre piezas metálicas puede prevenir la corrosión y el desgaste del biometal, extendiendo su vida útil y reduciendo el riesgo de falla del implante, por lo que hacer recubrimientos de HAp en biometales es una alternativa para mejorar la biocompatibilidad, bioactividad y potencializar la funcionalidad de los implantes como sustitutos óseos.

La fabricación de este tipo de implantes es compleja. Técnicas físicas; como la fabricación aditiva o impresión en 3D permiten la producción de implantes personalizados que satisfacen la necesidad específica del paciente, pero la tecnología que se emplea en su fabricación es sofisticada y costosa por lo que su accesibilidad es limitada para algunos pacientes, es por ello que la búsqueda de alternativas que permitan la fabricación, síntesis y creación de este tipo de implantes aún continúa.

Áreas como la ciencia de los materiales en conjunto con la electroquímica se ven inmersas en la necesidad de ofrecer alternativas que permitan el desarrollo de recubrimientos y tratamientos superficiales para la creación de materiales que reúnan las características y propiedades necesarias para su aplicación en la fabricación de implantes y prótesis. Comúnmente, los procesos electroquímicos son usados para depositar películas delgadas sobre piezas metálicas e incluso para la modificación de las propiedades superficiales de los materiales, por lo que la electroquímica ofrece alternativas viables que permiten la creación de este tipo de implantes, y que además potencializan su funcionalidad sin elevar sus costos de producción; haciéndolos accesibles a la población en general, esto sin que se pierdan las propiedades mecánicas de los metales. Además, permite el estudio de las interacciones que se presentan entre un material y un medio, lo que ayuda a seleccionar aquel material que reúna las características necesarias para desempeñar una tarea en específico. Esto permite fabricar prótesis e implantes con un tiempo mayor de vida útil; reduciendo la frecuencia con la que necesiten mantenimiento o reemplazo. Esto no sólo mejora la funcionalidad del implante, también disminuye el costo de producción, haciéndolos más accesibles a los pacientes, y garantizando su uso sin interrupción por fallo.

Existen diversos métodos para la creación de recubrimientos metálicos; sin embargo, se ha demostrado ampliamente que el depósito electroquímico presenta grandes ventajas; permite un mejor control sobre las características del recubrimiento que se genera, permite controlar

el espesor del recubrimiento y la composición; lo que da como resultado un recubrimiento uniforme, homogéneo y con una buena adherencia a la superficie metálica. Al mismo tiempo, garantiza que la pieza metálica permanezca intacta durante el recubrimiento, para que sus propiedades mecánicas y composición química no sean modificadas. Es un proceso relativamente simple y rentable, que podría ser aplicado en el sector industrial. No obstante, no se ha explorado esta forma de obtener nuevos materiales para uso en aplicaciones que requieran biocompatibilidad, por lo que este trabajo aporta nueva información sobre el uso de la electroquímica para elaborar recubrimientos de HAp en piezas metálicas para su posible uso en la fabricación de implantes donde se requiere de materiales que serán sometidos a esfuerzos compresivos. La integración de la electroquímica en la fabricación de biomateriales que permitan elaborar prótesis e implantes es muy prometedora, por lo que esta tesis gira en torno a esta tarea.

Este trabajo se divide en 4 capítulos; el primer capítulo muestra una breve introducción sobre la importancia y diversas aplicaciones que tienen los implantes estructurales en nuestra sociedad. El segundo capítulo aborda conceptos relacionados con los biomateriales, su evolución, su clasificación y sus propiedades, así como algunos avances en el desarrollo de estos biomateriales. En el capítulo 3 se presenta la metodología que se llevó a cabo para la electrosíntesis de la HAp; se describe la preparación de las piezas metálicas y los componentes del medio electrolítico. De la misma forma, se describen las técnicas electroquímicas empleadas para la electrosíntesis de la HAp sobre las piezas metálicas y se mencionan las técnicas de caracterización consideradas para el estudio de las muestras antes y después de cada depósito. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, algunas conclusiones parciales que permitieron la selección del medio adecuado para llevar a cabo la electrosíntesis de la HAp sobre las superficies metálicas; así mismo, se presentan los resultados de los estudios electroquímicos y las condiciones en las cuales se llevan a cabo los electrodepositos. Posteriormente, se muestran los resultados de las técnicas de caracterización, lo que permitió identificar la composición química de cada metal, la morfología y topografía de las superficies antes y después de realizar cada deposito electroquímico; además, se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los polvos y recubrimientos generados por el electrolito, confirmando la presencia de HAp en cada una de las muestras. Finalmente, se presentan las conclusiones de esta investigación, en ambos sistemas se logra el electrodeposito de HAp. Adicionalmente, las micrográficas

obtenidas por MEB permiten identificar que la aleación que compone el titanio favorece la electrodeposición, ya que en ella se observa superficialmente una mayor cantidad del depósito generado electroquímicamente.

Justificación

Las metodologías empleadas para hacer recubrimientos de hidroxiapatita, se basan principalmente en 2 etapas; primero se hace la síntesis de la HAp y posteriormente se deposita en metales. Este trabajo será el primero en establecer las condiciones adecuadas para llevar a cabo la electrosíntesis de HAp sobre aleaciones metálicas, para obtener recubrimientos de HAp con potencial aplicación en el área biomédica para la fabricación de implantes como sustitutos óseos.

Hipótesis

Técnicas electroquímicas como la cronoamperometría, permiten sintetizar HAp sobre aleaciones metálicas como el acero 316 y una aleación Ti6Al4V, creando recubrimientos biocompatibles, bioactivos y con buenas propiedades mecánicas para ser usados en el área biomédica en la fabricación de implantes estructurales.

Objetivo general

- Obtener las condiciones para llevar a cabo la síntesis de HAp sobre piezas metálicas, generando un recubrimiento, que presente propiedades como biomaterial, para su aplicación en el área biomédica como sustituto óseo, mediante el uso de técnicas electroquímicas.

Objetivos particulares

- Determinar los reactivos y condiciones que favorecen la síntesis de HAp electroquímicamente.

- Establecer las condiciones y variables electroquímicas en las que se obtienen recubrimientos de HAp, potencializando sus propiedades como biomaterial osteointegrador mediante la electrosíntesis.
- Sintetizar HAp sobre acero 316 y Ti6Al4V mediante el uso de corriente directa.
- Caracterizar física y químicamente el material obtenido; por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido para analizar las propiedades que presenta.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Los primeros materiales usados en la fabricación de implantes como sustitutos óseos fueron los metales y sus diversas aleaciones; entre ellas se encuentran los aceros inoxidable y aleaciones a base de cromo-cobalto (CoCr). En la actualidad también se emplea el níquel (Ni), tantalio (Ta), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tungsteno (W), y diversas aleaciones de CoCr [6], debido a que generalmente presentan buenas propiedades mecánicas, por lo que son adecuados para ser usados en la fabricación de implantes estructurales, donde se requiere soportar esfuerzos compresivos; aunque presentan cierto grado de biocompatibilidad con el cuerpo humano, sus propiedades biológicas son débiles. La adherencia que se presenta en la interfaz metal-hueso no es tan buena y la osteointegración es deficiente [7].

El titanio (Ti) y sus aleaciones se comenzaron a usar a partir de 1940 [8]. El titanio comercialmente puro y la aleación Ti-6Al4V se destacan como los implantes más ampliamente utilizados en la práctica biomédica [9] ya que reúnen las cualidades de interés en Biomedicina; resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, bioadhesión, osteointegración y módulo de elasticidad lo más cercano posible al hueso, el titanio es uno de los pocos materiales que naturalmente cumple con los requisitos para su implantación en el cuerpo humano [10].

Las interacciones que se presentan en la interfaz metal-hueso son de suma importancia, de ello depende la aceptación y funcionalidad del implante metálico. Es importante mencionar que todos los metales sufren corrosión hasta cierto punto; al entrar en contacto con los fluidos corporales sufren cierta degradación, liberan iones que son tóxicos y dañinos para el tejido circundante, provocando dolor e infección [11] lo que dificulta la cicatrización, ocasionando que el implante falle.

Debido al fracaso de los implantes metálicos y sus aleaciones, en 1970 se comenzaron a usar cerámicas como los fosfatos de calcio similares a las apatitas. A diferencia de otros materiales este tipo de cerámicas presentan una alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y promueven la regeneración ósea, debido a que el tejido está compuesto principalmente por fases minerales [12]; sin embargo, a pesar de las excelentes propiedades

biológicas que presentan las cerámicas, su aplicación se ve limitada debido a sus pobres propiedades mecánicas, no son materiales adecuados para ser usados en situaciones que requieran soportar cargas, impacto y tensión [13], por lo que aún continúa la búsqueda de un material que reúna las características biológicas, químicas y mecánicas que demanda el cuerpo humano.

El cuerpo humano es un sistema complejo, resulta difícil o casi imposible encontrar un solo material que sea altamente biocompatible y que además reúna las características y propiedades fisicoquímicas y mecánicas necesarias para ser usado en la fabricación de implantes estructurales como sustituto parcial o total de hueso, por lo que en los últimos años se ha estudiado, modificado, diseñado y optimizado la superficie de los materiales metálicos, para favorecer el anclaje del implante con el hueso circundante [8].

Modificar una superficie metálica con un recubrimiento cerámico de HAp aumenta la adhesión entre la interfaz metal-hueso, sin que se pierdan las propiedades mecánicas características del metal [1]. La unión que se presenta entre la superficie de HAp y el hueso es más fuerte que la de los metales, la histología ha demostrado que la superficie recubierta de HAp presenta una mayor adhesión de osteoblastos favoreciendo la proliferación celular y mejorando la unión hueso-implante [14] lo que facilita la cicatrización y la unión ósea, propiciando una rápida biofijación de los implantes [15]. Además, la naturaleza bioactiva de los recubrimientos de HAp permite la liberación controlada de agentes terapéuticos, como factores de crecimiento o antibióticos, directamente en el sitio de implantación, mejorando aún más el proceso de curación y reduciendo el riesgo de infección. Crear una capa superficial de HAp sobre algún metal es un proceso complejo e importante, la adherencia que se presenta entre el metal y el recubrimiento depende de la naturaleza, la pureza, la composición química, el tamaño de partícula, el espesor de la capa y de las características superficiales del metal [14].

Existen diversas técnicas que permiten la creación de recubrimientos cerámicos similares a la hidroxiapatita; sin embargo, los métodos electroquímicos presentan grandes ventajas, ya que la morfología y el tamaño de los cristales que forman el recubrimiento generado, se ven afectados por el tiempo en el que se lleva a cabo el depósito y la temperatura del electrolito, mientras que la microestructura y la composición en relación a los sustratos que componen

el depósito dependen de las condiciones en las que se lleve a cabo [16], por lo que es posible controlar el tamaño, morfología y composición del depósito generado en el metal.

Los fosfatos de calcio y cristales similares a la apatita pueden ser electrodepositados en superficies metálicas logrando la formación de cristales similares al mineral óseo natural; no obstante, es necesario un tratamiento térmico [17]. La temperatura a la que se llevan a cabo los tratamientos térmicos influye en la cristalización de la HAp ya que promueve el crecimiento de los cristales. Temperaturas entre 550 °C y 750 °C contribuyen en la formación de estructuras poco cristalinas, a partir de 850°C ocasionan que la HAp evolucione a estructuras más cristalinas y a 1,050 °C se obtiene una estructura de HAp completamente cristalina, con una relación Ca/P de 1,62 y sin fases amorfas [18]. Aumentar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico incrementa el contenido de HAp en los recubrimientos [19], por otro lado, la morfología y el tamaño de los cristales son afectados por el tiempo en el que se lleva a cabo el depósito y la temperatura del electrolito, mientras que la microestructura y la relación Ca/P del recubrimiento dependen de las condiciones en las que se lleva a cabo el depósito [16].

Por otro lado, la anodización, un tratamiento previo a la electrodeposición electroquímica, permite formar un mejor entrelazamiento mecánico entre el metal y el recubrimiento de HAp, lo que favorece la adhesión entre ambos; además, se puede generar un recubrimiento de HAp puro y homogéneo sin la necesidad de un tratamiento posterior [20].

Técnicas electroquímicas para los electrodepuestos presentan ventajas significativas frente a otros procesos que permiten la creación de recubrimientos de HAp. En los procesos de electrodeposición se permite controlar las características que componen los recubrimientos generados sobre los metales, ya que la variación en el proceso cambia las características del depósito generado, lo que tiene impacto en las propiedades de este. La variación del voltaje, potencial, tiempo e incluso temperatura en el sistema tiene impacto en el espesor, porosidad y adhesión que presenta el recubrimiento; lo que permite optimizarlo en función a estas variables, generando recubrimientos homogéneos y de alta calidad; lo que es fundamental en aplicaciones biomédicas donde se requiere una buena biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Además, la técnica electroquímica es relativamente sencilla y escalable, lo que la hace adecuada para la producción a gran escala de recubrimientos de hidroxiapatita.

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Biomateriales

Los biomateriales son materiales que al estar en contacto con tejido vivo no debe provocar una reacción en el organismo y, por supuesto, no afectan los tejidos circundantes con los que entran en contacto. Gustavo S. Duffó [1]; define un biomaterial como “cualquier sustancia o combinación de sustancias de origen natural o artificial, que puede ser usada durante cierto tiempo como un todo o como parte de un sistema que permite tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo humano”, se utilizan para integrarse o implantarse en sistemas vivos, para reemplazar o restaurar ciertas funciones del cuerpo humano, replican la función del tejido vivo en los sistemas biológicos de una manera segura, mecánicamente funcional y fisiológicamente aceptable, manteniendo un contacto permanente o intermitente con los fluidos corporales, tratan de restaurar los defectos existentes y en algunos casos lograr la regeneración del tejido [21] [22].

Los biomateriales aparecieron desde tiempos remotos, pero su evolución y desarrollo ha sido dividido en 4 generaciones según la respuesta que presentan en el organismo receptor. La primera generación comienza a partir de 1950; los primeros biomateriales eran bioinertes, la interacción con el organismo era poca o nula, al principio fueron materiales diseñados para la industria; algunos metales y aleaciones, pero al presentar buena resistencia al desgaste se emplearon en el área médica. En 1970 se comienzan a usar algunas cerámicas como la hidroxiapatita, biovidrios y algunos polímeros, materiales que al interactuar con el organismo vivo crean una fase continua, es decir materiales bioactivos, bioreabsorbibles o biodegradables. Estas propiedades son características de los biomateriales de la segunda generación, los materiales bioreabsorbibles favorecen la formación o reparación del tejido, y los biodegradables se emplean en suturas y dispositivos para la liberación de medicamentos; estos últimos son elaborados a base de polímeros. En la tercera generación se encuentran los fosfatos tricálcicos β y compuestos orgánicos, materiales bioactivos y bioreabsorbibles, capaces de estimular a las células para que se genere tejido nuevo. Finalmente, con los avances que presenta la ciencia y la tecnología se elaboran biomateriales inteligentes que pueden imitar o estimular células específicas para la regeneración de tejido [23].

Sin duda alguna los biomateriales han tenido grandes cambios en su desarrollo y por consiguiente en sus características y propiedades. Diversas áreas y disciplinas han tenido una gran participación. Hay que recordar que al pasar de los años la ciencia se ha vuelto multidisciplinaria y gracias a ello es que se han presentado grandes avances en diversas áreas. La medicina, biología, ciencia e ingeniería de materiales, han trabajado en conjunto para el desarrollo de biomateriales que son usados para reconstruir o reemplazar partes u órganos dañados del cuerpo humano; contando con las propiedades y características suficientes para estar en contacto con tejido vivo, músculo, hueso, sangre y fluidos corporales sin ser afectados y presentando una alta aceptación biológica. Su diseño y síntesis se basa en que reúnan las propiedades fisicoquímicas necesarias [1].

La biocompatibilidad es una de las propiedades que caracteriza a los biomateriales, facilita su interacción con el tejido vivo, de esto depende la reacción y el grado de aceptación que presente el implante con el organismo receptor [24]. Estas interacciones se realizan en la interfaz implante-hueso, las reacciones que se llevan a cabo en esta interfaz determinan la bioactividad del implante e influyen en la unión y funcionalidad del implante, por lo tanto, las propiedades fisicoquímicas de la superficie del implante como la morfología, textura, rugosidad, topografía, química de superficie, etc., afectan o favorecen la respuesta celular, determinando la biocompatibilidad y la bioactividad del biomaterial [21]. Un biomaterial es biocompatible cuando genera una respuesta positiva con los órganos y tejidos del organismo que lo alberga, realizando funciones específicas sin provocar daño alguno [12].

La superficie y composición química del implante influyen en la biocompatibilidad, por lo tanto, es de suma importancia la adecuada selección del biomaterial que se va a utilizar. Existen diferentes tipos de biomateriales que pueden ser clasificados en orgánicos e inorgánicos, o naturales y sintéticos dependiendo de su origen. Los sintéticos pueden subdividirse en 4 grupos dependiendo de su naturaleza, propiedades y estructura química; polímeros, cerámicos, metales y compuestos; cada uno es útil para desarrollar una función en específico dependiendo de sus propiedades. La selección del biomaterial a utilizar está relacionada con la función y aplicación que éste va a tener, los más utilizados para sustituir parcial o totalmente partes óseas son el titanio, cromo, cobalto, acero inoxidable, polietileno, polimetilmetacrilato, politetrafluoroetileno, alúmina, fosfato de calcio y aleaciones de hidroxiapatita [1].

2.2.1.1 Biometales

Los biometales son aquellos metales que presentan una baja bioactividad, su interacción con el organismo y los tejidos circundantes se considera casi inerte o nula, su interacción con el organismo para la formación de una interface hueso-implante es mucho menor que la de otros compuestos como los fosfatos de calcio [21], pero son los más adecuados para ser usados como implantes en áreas donde se requiere de materiales sometidos a esfuerzos compresivos, debido a su alta resistencia mecánica y buena resistencia a la fatiga.

En general los metales son buenos conductores térmicos y eléctricos, presentan alta resistencia al impacto, son dúctiles y maleables debido a que sus enlaces metálicos son no-direccionales y sus iones pueden cambiar de ubicación sin romper la estructura cristalina, lo que permite que puedan ser moldeables y adoptar diferentes formas [6] diversificando sus aplicaciones en el área médica como componentes estructurales para el soporte de cargas, implantes parciales o totales de cadera, rodilla, placas, grapas, tornillos, alambres, reemplazos de articulaciones parciales y/o totales, entre otras. Las aplicaciones son diversas, y aunque el 75% de los elementos de la tabla periódica son metales, pocos son los que se emplean como biomateriales, debido a que no todos presentan una buena biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, por lo tanto, la resistencia a la corrosión es uno de los principales requisitos que debe cumplir un implante metálico [25] ya que el fluido fisiológico del cuerpo humano es altamente corrosivo, lo que ocasiona la degradación del metal, reduciendo la integridad estructural, disminuyendo su tenacidad y resistencia al desgaste, ocasionando que el implante se debilite y con el paso del tiempo se desintegre liberando productos al medio con el que se encuentra en contacto, lo que provoca reacciones adversas que causan toxicidad. Estas desventajas se deben a la gran diferencia en las propiedades mecánicas que presentan los implantes metálicos y el hueso natural, lo que resulta en fracturas que dificultan la regeneración del hueso [21].

Los aceros inoxidables son resistentes a diversos medios corrosivos debido al contenido de cromo (Cr) que presentan en su composición, mayor al 12% de su peso, esto permite la formación de un recubrimiento de óxido de cromo (Cr_2O_3) fuertemente adherente, autorreparable y resistente a la corrosión [8]. El acero inoxidable es usado para la elaboración de placas de fractura, tornillos y clavos de cadera, entre otros, debido a su costo relativamente

bajo, disponibilidad y fácil procesamiento, pero su uso en prótesis articulares ortopédicas se encuentra restringido por aleaciones de cobalto-cromo (CoCr) y aleaciones basadas en titanio (Ti) debido a que presentan mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas [26].

Cuando el titanio entra en contacto con el aire se produce un efecto de pasivación, en nanosegundos se forma una capa superficial de óxido de titanio con un grosor aproximado de 3 a 7 nanómetros, la capa superficial de óxido de titanio es quien le da la propiedad de biocompatibilidad [25]. Este óxido superficial es extremadamente estable en el ambiente fisiológico del cuerpo. La estabilidad e inercia de esta capa superficial de óxido actúa para proteger al Ti de la descomposición corrosiva cuando se usa en el cuerpo [26].

Los materiales a base de titanio presentan diversas cualidades de interés para la biomedicina, no solo por su excelente resistencia a la corrosión en medio fisiológico, sino también por su buena relación peso-resistencia, su resistencia mecánica y compatibilidad con los tejidos [27], además de que presentan una baja densidad (aprox. 4700 kgm^{-3}) y un módulo elástico moderado (aprox. 110 GPa) [8]. El titanio naturalmente cuenta con las características adecuadas para ser utilizado como biomaterial, es estable in vivo y presenta una buena biocompatibilidad, lo que puede ayudar a mejorar la osteointegración [10] [7].

2.2.1.2 Biocerámicas

Son materiales químicamente estables al oxígeno y diversos ambientes; ácidos, bases, medios salinos y solventes orgánicos, son aislantes térmicos y eléctricos, no generan anomalías cuando entran en contacto con tejido vivo y presentan una baja o nula ductilidad; como consecuencia la mayoría se dañan fácilmente por impacto [7].

Sus propiedades son específicas; su alta resistencia al desgaste las hace adecuadas en aplicaciones ortopédicas y dentales, tienen un alto módulo de elasticidad y alta resistencia mecánica pero generalmente son quebradizas, se rompen bajo tensión y tienen poca elasticidad, son porosas, lo que reduce su resistencia a la tensión debido a que los poros y otras imperfecciones microscópicas actúan como muescas o puntos de concentración de tensión [28].

Se clasifican en 3 grupos; bioinertes, biodegradables o reabsorbibles (no-inertes) y bioactivos o reactivos de superficie (semi-inertes) dependiendo de la interacción que presentan con el tejido vivo [28]. Las cerámicas inertes presentan una resistencia al desgaste, y una interacción biológica mínima, adecuadas para ser usadas a largo plazo, pueden ser porosas, creando una unión mecánica a través del crecimiento interno de tejido, logrando una mejor unión entre la biocerámica y el tejido huésped, algunos ejemplos de biocerámica inerte son los óxidos metálicos como la alúmina, la zirconia y los nitruros de silicio. Las biocerámicas reabsorbibles se integran con el tejido y se degradan por completo para ser reemplazadas por tejido huésped, no toleran los ataques químicos, toda la estructura se desintegra físicamente y se disuelve en los fluidos corporales o son desorbidas por células como los osteoclastos. Se utilizan para fabricar tornillos reabsorbibles para cirugías de reconstrucción de ligamentos. Dos grupos familiares de este material son los fosfatos de calcio y los aluminatos de calcio. Las biocerámicas bioactivas son cerámicas reactivas que pueden formar un enlace químico con los tejidos, se usan en aplicaciones periodontales y como relleno de pequeños defectos óseos, imitan la biomineralización del hueso y son usadas como recubrimientos sobre sustratos metálicos y andamios porosos para la ingeniería de tejido óseo, las más usadas son los vidrios bioactivos y las hidroxiapatitas [6].

Existen varios métodos para la síntesis de hidroxiapatita (figura 1); la síntesis seca, húmeda, térmica o una combinación de estos, cada método genera características y propiedades distintas, por ejemplo; la temperatura influye en el tamaño de partícula, cristalinidad y pureza; la concentración de los precursores y el pH influyen en la solubilidad y velocidad de la reacción, afectando o favoreciendo la formación y rendimiento de la HAp [29] .

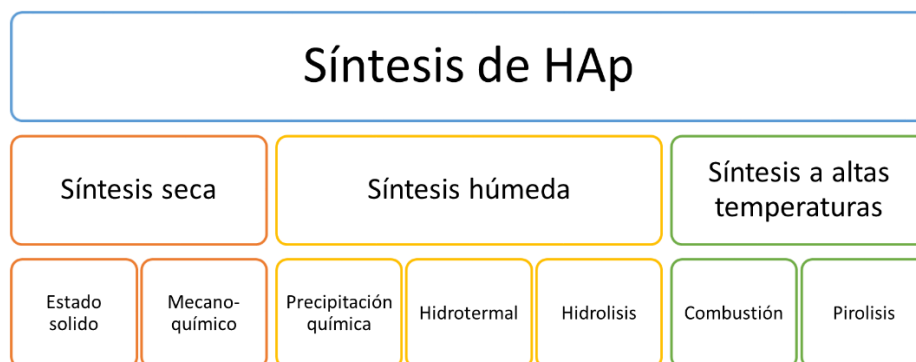


Figura 1. Clasificación de los métodos de síntesis de hidroxiapatita [29].

Estos métodos suelen ser costosos y de bajo rendimiento, además de que la selección de cada método depende de las características, propiedades y pureza requerida. Por lo tanto, es necesaria la búsqueda de nuevas metodologías que permitan la síntesis de hidroxipatitas por métodos más prácticos, económicos y rentables, debido a las diversas aplicaciones biomédicas que tiene.

Las cerámicas tienen diversas aplicaciones en el sector salud, se emplean en la fabricación de implantes para el oído medio, cirugías de tumores óseos, aumento del hueso de la mandíbula, bolsas periodontales, reconstrucción maxilofacial, coronas de porcelana dorada, prótesis dentales, refuerzos en implantes dentales, implantes porosos sin cargas, para estimular el crecimiento de hueso dentro del implante o como cementos que se implantan en estado pastoso y fraguan in vivo, e incluso como transportadoras y liberadoras de fármacos [28] [30].

Es cierto que el uso de las cerámicas en el sector salud es amplio y diverso, pero sus aplicaciones se ven limitadas debido a su fragilidad, no son aptas para soportar esfuerzos mecánicos por lo que solo pueden ser usadas en la elaboración de implantes pequeños o como recubrimientos metálicos, tal es el caso de la hidroxipatita.

La hidroxipatita (HAp) tienen un amplio campo de aplicación en el área médica, es una biocerámica que presenta excelentes propiedades biológicas tales como atoxicidad y ausencia tanto de respuesta inflamatoria como de reacción fibrosa e inmunitaria [11]. Es un material formado por calcio (Ca), fósforo (P) y oxígeno (O), principal componente de huesos y dientes, es una cerámica que pertenece a la familia de las apatitas (compuestos que contienen calcio y fósforo) [31]; es decir está formada por fosfatos de calcio cristalino de tamaño nanométrico. Estequiométricamente se expresa como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y tiene una relación de $\text{Ca/P}=1.67$, esta relación, la estructura cristalina y su porosidad influyen en su comportamiento in vivo [32] [33].

2.2.1.3 Biocompuestos o composites

Los biocompuestos o composites son materiales formados por la unión de 2 o más biomateriales. Esta unión proporciona nuevas características y propiedades que los biomateriales por sí solos no tienen; son estructuras formadas por diferentes fases como biocerámicas, biometales o biopolímeros. La segunda fase puede tener diferentes formas,

como una partícula, fibra, lámina, etc., hecha de diferentes materiales. El hueso, la dentina, el cartílago y la piel son algunos compuestos presentes en el cuerpo de forma natural. Por lo tanto, la aplicación de biocompuestos como reemplazo de tejidos duros o dispositivos ortopédicos es amplia; en tejidos de ingeniería, como andamios óseos, vasculares y neurales. Se debe considerar la biocompatibilidad de cada sustituto y la interfaz entre fases es muy importante; debe de tener suficiente resistencia para mantener intacta toda la estructura compuesta [6].

Los biocompuestos presentan una gran cantidad de ventajas en comparación con otros biomateriales lo que ha potencializado su aplicación en el área médica. El Ti grado 4 y sus aleaciones como; Ti-Ni, Ti-Al-Nb, Ti-Al-V, etc. son las más usadas para realizar implantes de tejido duro pero su baja osteointegración retrasa la cicatrización y ocasiona que el implante falle; realizar un recubrimiento con una película de fosfato de calcio o HAp a la superficie metálica acelera la formación de hueso, favorece la osteointegración, aumenta la biocompatibilidad y mejora la fijación.

2.2.2 Electroquímica

La electroquímica es una rama de la química encargada de estudiar los cambios e interacciones que se presentan entre las reacciones químicas que implican la transferencia de electrones entre dos o más sustancias. Estudia los cambios químicos que ocurren debido al paso de la corriente eléctrica, o el proceso inverso, donde las reacciones químicas se utilizan como fuente de energía para generar corriente eléctrica [34]. Permite comprender los principios de este tipo de reacciones, así como los mecanismos que se presentan, haciendo posible el desarrollo de nuevas tecnologías, potencializando los avances en energías sostenibles, ciencia de materiales e investigación biomédica y ayudando a innovar y crear soluciones que mejoren nuestra vida cotidiana.

La electroquímica tiene un amplio campo de estudio, así como de numerosas aplicaciones en diversas áreas científicas e industriales. Desde la galvanoplastia hasta la tecnología de baterías y la protección de metales ante la corrosión. Al aplicar un recubrimiento superficial, mediante medios electroquímicos, como galvanización o anodizado, la superficie metálica se protege de agentes corrosivos, prolongando su vida útil y manteniendo su composición estructural. Este recubrimiento aísla al metal, actuando como una barrera, evitando que el

metal entre en contacto con sustancias corrosivas; reduciendo así la probabilidad de corrosión a la cual está expuesta toda superficie metálica, ya que la corrosión es un proceso natural que ocurre cuando las superficies metálicas reaccionan con el entorno que las rodea provocando la degradación del metal.

El uso de técnicas electroquímicas permite optimizar las propiedades de los metales. Al mejorar su resistencia a la corrosión, se incrementa su biocompatibilidad, rendimiento y la longevidad, haciéndolos adecuados para ser usados en el sector salud, impulsando el campo de la ingeniería biomédica, permitiendo el desarrollo de biomateriales que pueden ser usados como prótesis estructurales, con mejores propiedades, que no sólo funcionen eficazmente, sino que también se integren adecuadamente con los tejidos biológicos circundantes, lo que conduce a mejores resultados para los pacientes y una mejor calidad de vida.

2.2.2.1 Reacciones electroquímicas

Las reacciones electroquímicas, también conocidas como reacciones redox, implican la transferencia de electrones entre especies químicas, lo que provoca cambios en los estados de oxidación y la formación de nuevos compuestos. En las reacciones electroquímicas, una sustancia pierde electrones mientras que otra sustancia los gana, lo que lleva a la generación de una corriente eléctrica.

Estas reacciones se pueden clasificar en dos categorías principales: reacciones de oxidación y reducción. En una reacción de oxidación; una especie química pierde electrones, lo que resulta en un aumento de su estado de oxidación, mientras que, en una reacción de reducción, una especie gana electrones, lo que lleva a una disminución de su estado de oxidación. Estos procesos ocurren simultáneamente, los electrones transferidos deben ser aceptados por otra especie para mantener el equilibrio de cargas en el sistema, estas reacciones son de suma importancia en el área de la electroquímica ya que desempeñan un papel importante en la comprensión del comportamiento que tienen las especies químicas que componen una solución electrolítica.

Estas reacciones pueden llevarse a cabo en una celda electroquímica usada principalmente para convertir energía eléctrica en química o energía química en eléctrica. La celda básica está compuesta principalmente por 2 electrodos y un electrolito (figura 2). Uno de los

electrodos es el ánodo y el otro se conoce como cátodo. En el ánodo se produce la oxidación, y en el cátodo se lleva a cabo la reducción, es decir el ánodo libera electrones al sistema, mientras que el cátodo acepta estos electrones, y la solución electrolítica sirve como medio de transporte para los iones de los electrodos, generando así un circuito y permitiendo que se desarrollen las reacciones redox. Este tipo de celdas se emplea en la fabricación de baterías, pilas de combustible y sistemas de protección contra la corrosión.

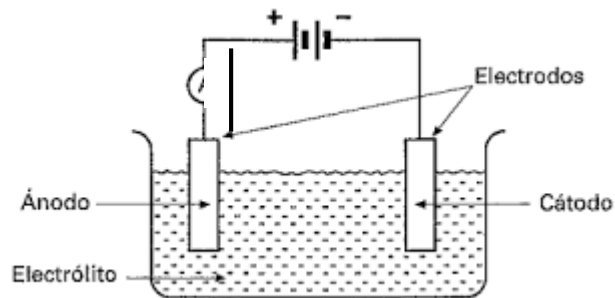


Figura 2. Celda electroquímica.

Las celdas se pueden clasificar en dos tipos principalmente; en celdas galvánicas (voltaicas) y celdas electrolíticas. En las celdas galvánicas las reacciones redox se producen de forma espontánea y, como resultado, se genera energía eléctrica. Las baterías son un ejemplo común de celdas galvánicas; las reacciones químicas dentro de la celda generan un flujo de electrones que pueden aprovecharse en dispositivos eléctricos, lo contrario ocurre en las celdas electrolíticas, estas requieren una fuente de energía que impulse las reacciones no espontáneas para que se lleve a cabo la reacción redox, esto es lo que ocurre en los procesos de electrólisis utilizados para el recubrimiento de metales o la producción de compuestos químicos.

Es de suma importancia la selección adecuada de los componentes de una celda electroquímica, ya que la superficie de los electrodos y el material que los compone, así como la composición del electrolito y la temperatura, influyen en su rendimiento.

En una celda electrolítica al introducir un material conductor (electrodo) en el electrolito, se establece un potencial de equilibrio, formándose un campo eléctrico en la interface. El campo eléctrico y la diferencia de potencial que se crea en esta unión es lo que permite el proceso

de transferencia de electrones en el sistema. Una reacción electroquímica de intercambio electrónico, entre los iones del electrolito y el electrodo se representa como:



Donde:

K_1 = Constante de velocidad para la reducción

K_2 = Constante de velocidad para la oxidación

El potencial de equilibrio para esta reacción se calcula con la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad Ec. 2$$

Donde:

E_{eq} = Potencial de equilibrio

E^0 = Potencial estándar

R = Constante de los gases

T = Temperatura a la que se lleva a cabo la reacción

F = Constante de Faraday (96500 Coulomb)

n = número de electrones transferidos por moléculas

a_O = Actividad de la especie oxidada en la superficie del electrodo

a_R = Actividad de la especie reducida en la superficie del electrodo

Uno de los términos más empleados en electroquímica es el sobrepotencial, η , el cual representa el desplazamiento del potencial aplicado con respecto al valor del potencial de equilibrio, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta = E - E_{eq} \quad Ec. 3$$

Donde:

η = Sobrepotencial

E = Potencial aplicado

E_{eq} = Potencial de equilibrio

2.2.2.2 Curvas de polarización

Las curvas de polarización permiten estudiar el comportamiento de los sistemas electroquímicos; la cinética de los procesos, así como comprender la relación entre el

potencial y la corriente en una celda electroquímica, a partir de datos experimentales. Se construyen realizando una modificación del potencial (figura 3) o la corriente y observando la respuesta del sistema en corriente o potencial, respectivamente. Los resultados se representan en una gráfica η (V) vs $\log i$ ($\log A$) denominada curva de polarización, que describe la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial del electrodo de trabajo de acuerdo a los procesos y características propias del sistema en estudio. Al analizar la forma y la pendiente de las curvas, se pueden elucidar las etapas en el proceso, las energías de activación y las constantes de velocidad de las reacciones redox que ocurren en la superficie del electrodo, lo que proporciona información valiosa sobre los mecanismos de las reacciones electroquímicas.

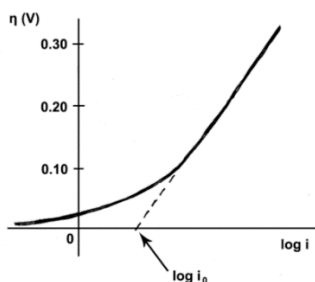


Figura 3. Diagrama de Tafel. η vs $\log i$.

Para procesos de corrosión, la curva de polarización permite identificar el potencial de corrosión; es decir el potencial al cual se da la activación de las reacciones; anódica y catódica, que ocurren dentro del sistema o la celda electroquímica. Estos datos se utilizan para determinar la resistencia a la corrosión de los componentes de la celda en el medio electrolítico. Además, a partir de las curvas se puede determinar la densidad de corriente de corrosión, es decir; la velocidad a la que se corroee la superficie del metal.

Las pendientes de Tafel, representan las velocidades de las reacciones anódica y catódica; además, la intersección de las líneas de Tafel en el eje de potencial da una idea del potencial de equilibrio de la celda electroquímica; mientras que la curvatura de las curvas, proporciona información sobre los cambios superficiales generados en el metal, la presencia o adsorción de alguna especie en la superficie del electrodo de trabajo, debido al sobrepotencial que se le aplica al sistema electroquímico.

2.2.2.3 Voltamperometría cíclica

Es una técnica empleada para el análisis de la cinética y el mecanismo de una reacción redox llevada a cabo en el interior de una celda electrolítica, en la interfaz del electrodo y el medio electrolítico. Se utiliza para el estudio del comportamiento que tienen las especies químicas en una reacción redox, consiste en aplicar un potencial, E , a un electrodo, haciendo un barrido lineal, variando el potencial con el tiempo (Figura 4a), obteniendo una señal de tipo triangular como la que se muestra en la figura 4b y generando un voltamperograma cíclico, en el que se registra un potencial inicial, E_0 , y un potencial final, E_λ , que varía de potenciales positivos a negativos y viceversa, lo que proporciona información sobre los procesos redox que se llevan a cabo en la superficie de un metal.

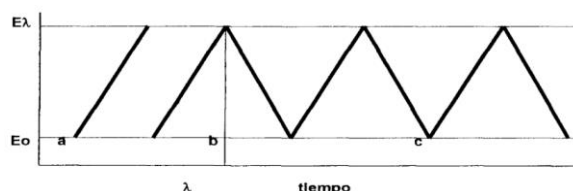


Figura 4. a, b, c. Barrido de potencial de E_0 a E_λ .

La voltamperometría cíclica también conocida como voltamperometría triangular da lugar a gráficos llamados como el que se muestra en la figura 4c, en este caso el proceso es repetitivo, lo que implica variar cíclicamente el potencial de un electrodo fijo o de trabajo sumergido en una solución electrolítica estacionaria para medir la corriente resultante. La señal de barrido puede variar desde unos pocos hasta cientos de milivoltios por segundo regresando a la misma velocidad con la que inicia, lo que permite construir un gráfico completo del sistema como el que se muestra en la figura 5, en el que se puede observar la señal anódica (oxidante), E_p^a , y la catódica (reductora), E_p^c [35].

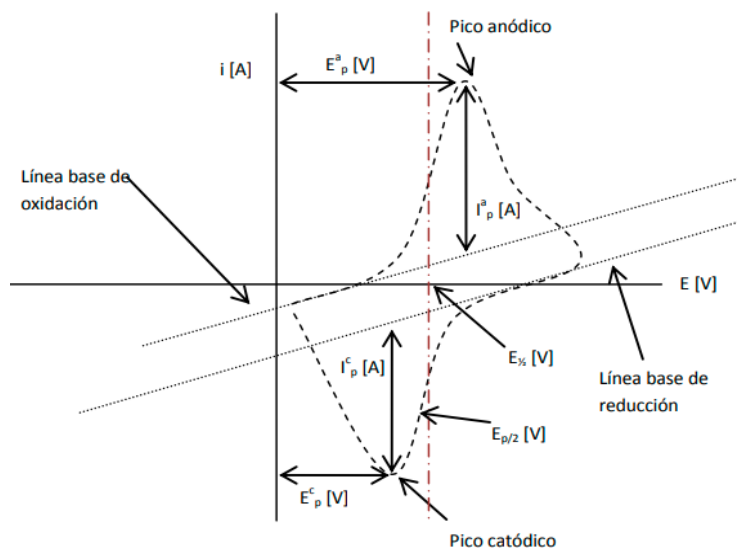


Figura 5. Voltamperograma cíclico [32].

Gracias a la información proporcionada por esta técnica es posible determinar los potenciales de oxidación y reducción de las especies que componen un sistema electroquímico y observar si las reacciones redox que ocurren son reversibles o irreversibles, lo que permite entender la cinética de la reacción y aproximar las concentraciones de las especies en el electrolito según la relación de la corriente generada por el potencial, y caracterizar los electrodos con los que se realiza la técnica [36].

Esta técnica electroquímica, permite obtener información sobre la difusión de las especies que componen al electrolito, realizando variaciones en la velocidad de barrido, obteniendo información sobre el coeficiente de difusión de los componentes del medio electrolítico, así como la cinética de la transferencia de carga en la superficie del electrodo de trabajo, lo que permite caracterizar las reacciones oxido-reducción de un sistema compuesto por diversas especies químicas.

2.2.2.4 Cronoamperometría

Es una técnica en la que se aplica un potencial constante en una celda electroquímica. El potencial se incide al electrodo de trabajo mientras se monitorea la corriente resultante durante cierto tiempo, esta corriente está relacionada directamente con las condiciones de

oxidación o reducción de las especies que componen el medio electrolítico; lo que permite analizar los procesos redox que se generan en el sistema, así como la transferencia de masa, es decir las especies que llegan a la superficie del electrodo de trabajo.

Esta técnica permite obtener información sobre la cinética de la reacción electroquímica, ya que la corriente medida es directamente proporcional a la velocidad de la transferencia de electrones. Así, el análisis de los cambios de corriente en el sistema, la relación con el tiempo después de aplicar un potencial a la celda electroquímica o incluso los cambios físicos en el sistema, pueden ser asociados a procesos importantes y con ello se puede identificar la forma en la que se puede promover o evitar alguna reacción.

Al mantener un potencial constante en el sistema electroquímico se generan cambios en la superficie del electrodo de trabajo, producto de las reacciones redox que se llevan a cabo, lo que ocasiona cambios en las características de las superficies como conductividad, debido a los cambios ocasionados en la concentración de especies en el electrolito, la difusión de especies en la solución y la formación de intermediarios durante la reacción.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 6 se muestra el proceso seguido para la elaboración de los recubrimientos de hidroxiapatita sobre las piezas metálicas.

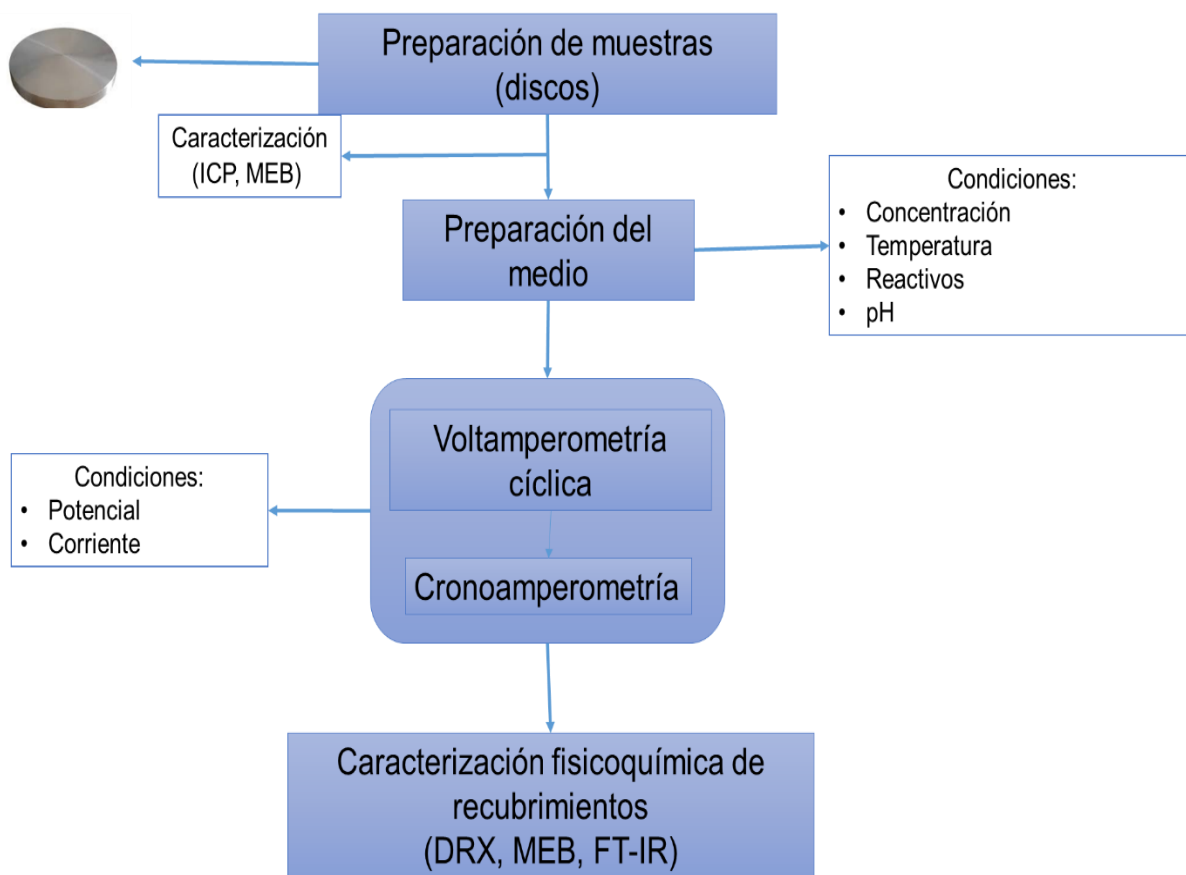
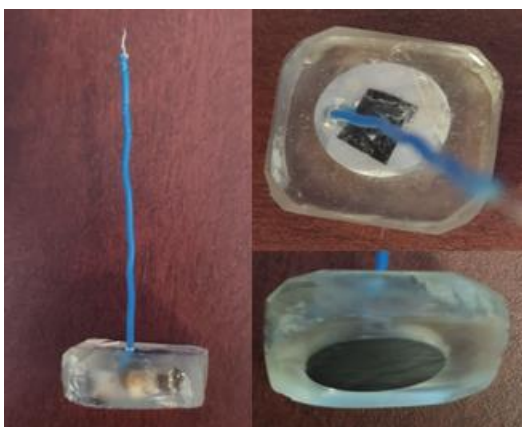


Figura 6. Metodología general.

3.1 Preparación de muestras

Para este estudio se adquirieron 2 barras metálicas; una de acero 316 marca YUNAHUO y la otra de titanio grado 5, ASTM B348, la cual se adquirió de ESPECIALIDADES GEMA, modelo gr5x1000.

Ambas barras se cortaron en discos metálicos; con un diámetro de 1.5 cm y un espesor de 1 cm. En una de las superficies se colocó cable de electrónica y posteriormente los discos se embebieron en resina para obtener probetas como se muestra en la ilustración 1. La superficie de cada probeta fue pulida con una serie de lijas de agua hasta llegar a un tamaño de grano de #800. El área de trabajo de los electrodos metálicos es de 1.76 cm².



*Ilustración 1. Electrodo de trabajo.
Probeta metálica.*

3.2 Preparación del medio

Se seleccionó un medio que teóricamente favorece la síntesis de HAp (medio CaCl₂), los reactivos que lo componen se muestran en la tabla 1. Cada reactivo fue disuelto en agua desionizada con agitación magnética durante 10 minutos y posteriormente se mezclaron durante 30 minutos para garantizar la dispersión de una fase en la otra, todo el proceso se realizó a temperatura ambiente.

Tabla 1. Medio CaCl₂

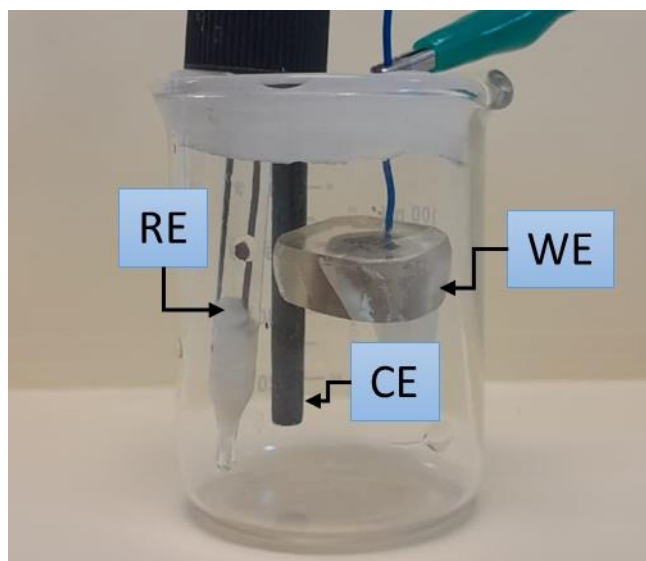
Cloruro de calcio	CaCl ₂
-------------------	-------------------

Fosfato de sodio $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$
monobásico

Con el programa Hydrochemical Equilibrium-Constant Database (HYDRA) [37] se determinaron las condiciones teóricas para la síntesis, las concentraciones de cada reactivo y el pH adecuado en las que se favorece electroquímicamente la síntesis de HAp.

3.3 Estudio electroquímico

Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica de 3 electrodos (ilustración 2). Considerando que se tienen 2 metales distintos, se prepararon 2 sistemas diferentes; cada sistema (celda electroquímica) se integra con un electrodo de referencia (RE) de plata cloruro de plata (Ag/AgCl); una barra de grafito como contraelectrodo (CE) o electrodo auxiliar, y un electrodo de trabajo (WE), en este caso la probeta de acero para el sistema 1 y la probeta de titanio para el sistema 2. Las probetas metálicas fueron pulidas previamente a cada experimento.



*Ilustración 2. Celda electroquímica.
RE: Ag/AgCl, CE: grafito y WE: metales (A316 o TiAlV)*

En la celda electroquímica (ilustración 2) se realizaron los experimentos mediante un barrido de potencial, en dirección anódica y catódica, para cada metal, la superficie obtenida fue observada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3.3.1 Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas fueron obtenidos usando la celda descrita previamente en la ilustración 6, utilizando un potenciostato/galvanostato (Autolab Model PGSTAT30 (ilustración 3), con una ventana de potencial entre -2.0 a 2.0 V vs Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 0.05 V/s. Este estudio se realizó para ambos sistemas.



*Ilustración 3. Potenciostato/galvanostato
Autolab Model PGSTAT30*

3.3.2 Cronoamperometría

Una vez identificados los procesos de oxidación y reducción que se llevan a cabo en la superficie de cada electrodo, se obtuvo el potencial de máxima actividad para cada proceso, cercano al esperado para la formación de hidroxiapatita. Con ello, se realizaron experimentos para estudiar el comportamiento del sistema con dicho potencial aplicado durante un tiempo determinado.

3.4 Caracterización de los electrodos, depósitos y electrólito

3.4.1 Espectroscopía de plasma inducido (ICP)

Los electrodos de trabajo fueron caracterizados por ICP para conocer la composición y concentración química de los elementos que componen a cada metal. El análisis se realizó en un equipo de la marca PerkinElmer, modelo optima 3800 con detector en posición axial (ilustración 4).



*Ilustración 4. Espectrómetro PerkinElmer.
Modelo optima 3800 con detector en posición axial.*

Para este estudio se hizo la digestión de las piezas metálicas; A316 en agua regia y una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico para la aleación de Ti6Al4V. Posteriormente para el análisis se prepararon diluciones; 1/10, 1/100 Y 1/1000.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los electrodos de trabajo (metales) fueron caracterizados previamente a los depósitos, para lo cual se hizo uso de un difractómetro de rayos X (ilustración 5), Equinox 2000, de la marca Inel con una fuente de radiación de Cobalto $K\alpha_1$ ($\lambda=1.789\text{\AA}$).



*Ilustración 5. Difractómetro de rayos X.
Equinox 2000, de la marca Inel.*

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Previo a los electrodeósitos las superficies de los electrodos de trabajo fueron observadas por MEB y el estudio se complementó con un análisis elemental (EDS), de igual forma los depósitos generados electroquímicamente fueron observados sin ser retirados del electrodo, se identificó la composición del recubrimiento generado, así como la morfología.

Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico; MEB JEOL modelo IT300 (ilustración 6).



*Ilustración 6. Microscopio electrónico de barrido.
MEB JEOL modelo IT300.*

3.4.3 Espectroscopia infrarroja

Posterior a las cronoamperometrías las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente y los polvos generados electroquímicamente en las superficies metálicas se raspados, para poder ser analizados por espectroscopía infrarroja.

Para el análisis se utilizó un Espectrofotómetro FT-IR Frontier, Marca Perkin Elmer, System 2000 (ilustración 7).



*Ilustración 7. Espectrofotómetro FT-IR Frontier.
Marca Perkin Elmer, System 2000.*

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de discos metálicos.

Aquí se muestran los resultados de cada etapa de caracterización, previo a los análisis electroquímicos, con ellos fue posible identificar la composición elemental de cada metal y la morfología de las superficies metálicas.

4.1.1 Análisis por ICP

En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos del análisis multielemental que se realizó a cada metal. Los resultados de cada tabla muestran que se trata de 2 aleaciones diferentes. En la tabla 2 se presenta una aleación formada por hierro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) y manganeso (Mn), mientras que la tabla 3 presenta una aleación a base de titanio (Ti), aluminio (Al) y hierro (Fe).

Tabla 2. Composición elemental del A316 (ICP).

Elemento	% en peso
Fe	70.55
Cr	18.83
Ni	8.87
Mn	1.7

Tabla 3. Composición elemental de la aleación Ti6Al4V (ICP).

Elemento	% en peso
Ti	83.29
Al	15.44
Fe	1.16

En la 1er aleación (tabla 2) el elemento predominante es el Fe (70%), seguido de Cr (18%), luego Ni (8.87%) y finalmente Mn (1.7%). La presencia de cromo en aleaciones metálicas proporciona resistencia a la corrosión y en los aceros inoxidables el Cr se encuentra presente

en porcentajes de entre el 16 y 26%, en este caso el Cr se encuentra presente en un 18% por lo que se puede decir se trata de un acero inoxidable. Esta familia está formada por una gran cantidad de aleaciones, las cuales se pueden dividir en 2 grupos; la serie de AISI 200 y AISI 300.

La serie de los AISI 200 tienen una composición de Mn entre el 5 y 20%, con una menor cantidad de níquel, en ocasiones se adiciona nitrógeno lo que incrementa la resistencia mecánica.

Mientras que la serie AISI 300 se basa en un alto contenido de Ni y hasta un 2% de Mn. También puede contener molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio, elementos que proporcionan ciertas características a la aleación, el azufre o selenio suelen adicionarse para mejorar su habilidad de ser maquinados.

El níquel tiene aportación en la resistencia a la corrosión y hace que la aleación aumente su conformabilidad, lo que facilita que un material pueda adoptar la forma y dimensiones deseadas, mientras que el Mn tiene un efecto estabilizador aumentando la resistencia a la tracción y la templabilidad. La composición reportada en la tabla 2 coincide con la composición elemental de un acero inoxidable de la serie 300.

Para el caso de la 2da aleación que se presenta en la tabla 3, el elemento predominante es el titanio, con una concentración de 83.29 %, Al en un 15.44% y Fe con 1.66%. Lo que indica que se trata de una aleación Ti-Al con un aporte de resistencia a la temperatura provocado por la presencia de Fe.

4.1.2 Difracción de rayos X

La figura 7 presenta el difractograma correspondiente a la aleación del acero, en él se identifican los picos característicos del hierro, cromo y níquel, elementos encontrados con el análisis de ICP.

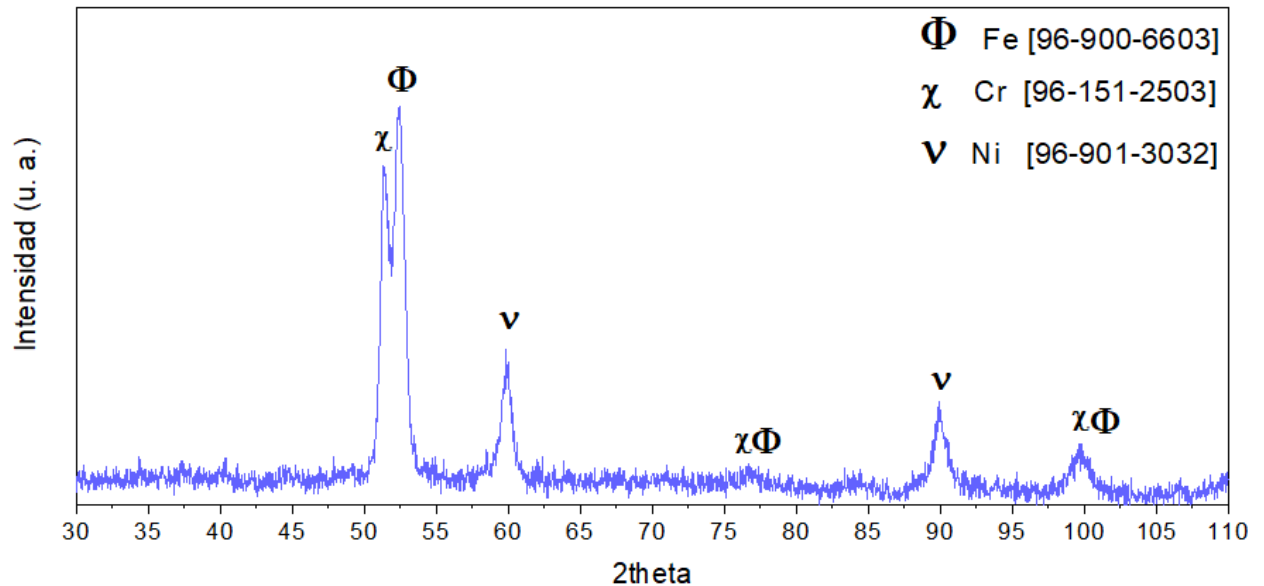


Figura 7. Difractograma de la aleación del acero 316.

Los picos característicos de la fase cubica del hierro se identificaron con la tarjeta PDF 96-900-66-03, los cuales aparecen en el ángulo 2θ ; 52.49, 77.42 y 100.06, corresponden a la indexación (101), (200) y (211) respectivamente, con la tarjeta PDF 96-151-2503 se identificaron los picos de la fase cubica característicos del cromo, los cuales aparecen a 51.56°, 75.96° y 97.7° en 2θ correspondientes a la indexación (101), (200) y (211), mientras que para identificar los picos característicos de la fase cubica del níquel se usa como referencia la tarjeta PDF 96-901-3032 en donde los picos característicos aparecen a 51.12°, 59.78° y 89.7° en 2θ correspondientes a la indexación; (101), (200) y (211).

Se confirma la presencia de hierro (Fe), cromo (Cr) y níquel (Ni) en la aleación y que la matriz de la aleación es el hierro, seguida del cromo y níquel como se había encontrado anteriormente en el análisis de ICP.

Por otro lado, la figura 8 presenta el difractograma de la aleación del titanio, en ella se logran identificar los ángulos en los que aparecen los picos característicos del titanio y aluminio.

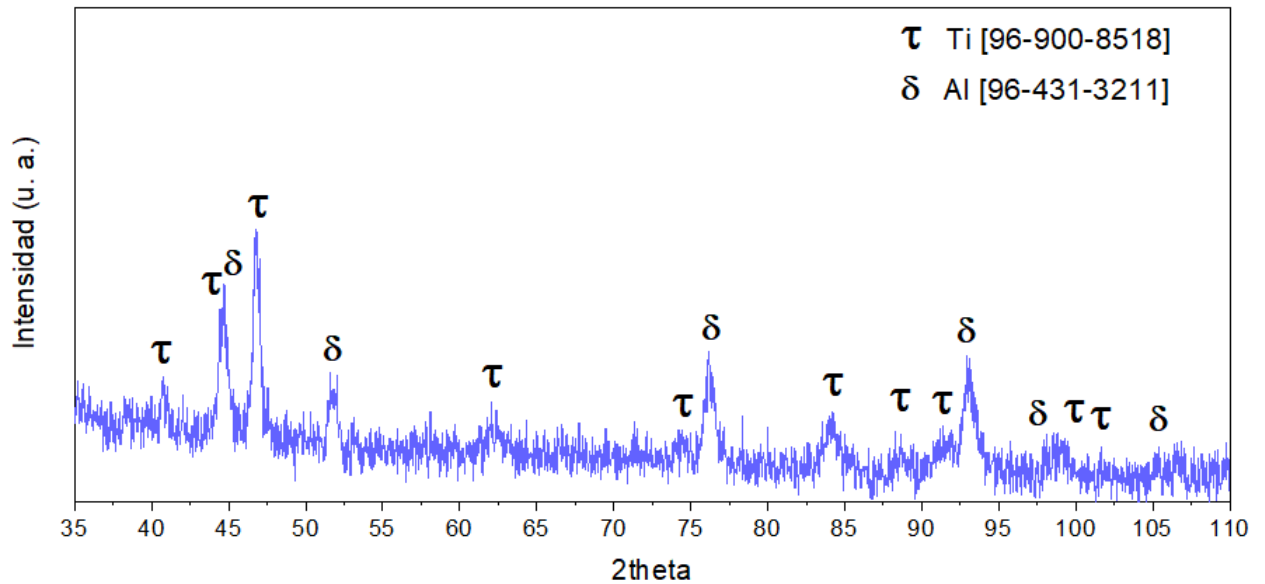


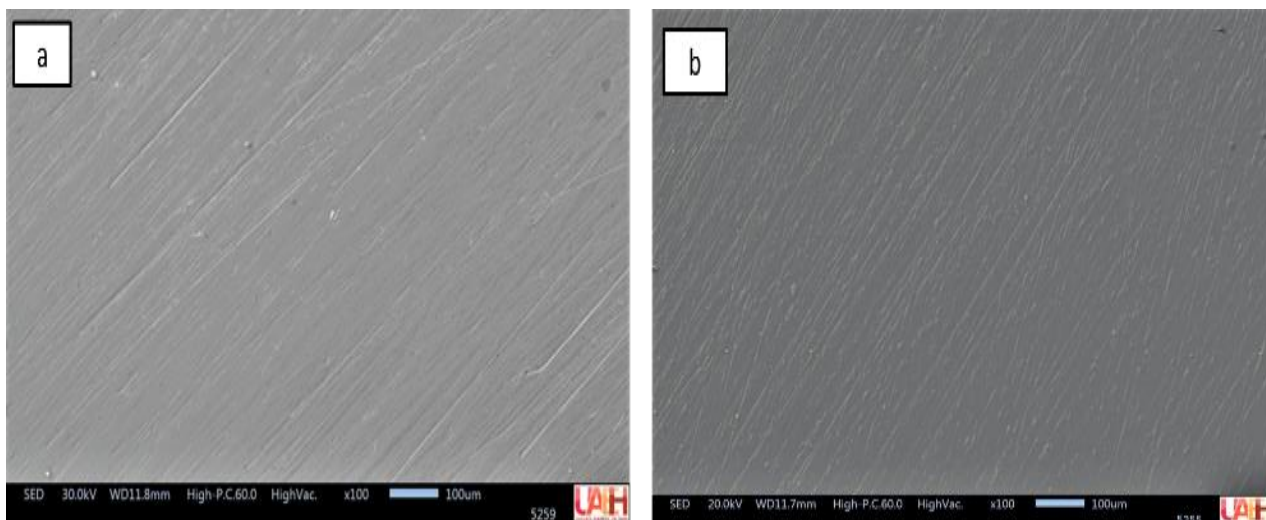
Figura 8. Difractograma de la aleación de Ti6Al4V.

Se identificaron los picos característicos del titanio con la tarjeta PDF 96-900-8518, los cuales aparecen a 41.03°, 44.5°, 44.9°, 46.9°, 62°, 74.44°, 84.22°, 88.89°, 91.6°, 93°, 99° y 105° en 2 θ que corresponden a la indexación (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112), (201) y (004), pertenecientes a la fase hexagonal.

Por otro lado, con la tarjeta PDF 96-431-3211 se identifican los picos característicos de la fase cubica del aluminio a 44.9 °, 52.26°, 77.16°, 94° y 99.85° en 2 θ con indexación (111), (200), (202), (311), (222) respectivamente.

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La figura 9 muestra la superficie de ambos metales después del pulido y antes de los depósitos. La micrografía (a) corresponde a la superficie del acero mientras que la (b) corresponde a la superficie de la aleación de Ti. Ambas micrografías son observadas con electrones secundarios y con una ampliación de 100x.



*Figura 9. . Micrografías MEB.
a)Superficie del A316 y b) Superficie del Ti6Al4V.*

Las superficies metálicas muestran un rayado unidireccional, resultado del pulido al que se sometieron ambos metales. El objetivo del pulido es generar una superficie homogénea y libre de impurezas, por lo que ambos metales recibieron un pulido previo a cada ensayo electroquímico, esto ayudó a eliminar el óxido generado en las superficies metálicas debido a la humedad del aire, además de generar una superficie reactiva lista para interaccionar con las especies que forman el medio electrolítico. Por otro lado, el pulido previo a cada experimento electroquímico ayudó a que el sistema mostrara una mejor estabilidad, ya que aquellas piezas que eran pulidas en días anteriores a los ensayos, mostraban variaciones en el potencial y corriente, por lo que era difícil lograr una reproducibilidad en los experimentos. Al pulir las superficies metálicas minutos antes de comenzar los ensayos electroquímicos, se logró que el potencial de inicio en los sistemas fuera muy similar entre ellos, además de que con esto se lograba una mejor estabilidad en las celdas, garantizando una repetitividad en los experimentos y, con ello, el registro de datos confiables.

4.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido EDS

Los resultados de los análisis realizados por EDS a cada metal se muestran en las figuras 10 y 11. En la figura 10 se muestra la composición para la aleación del A316, mientras que la figura 11 muestra la composición de la aleación Ti6Al4V.

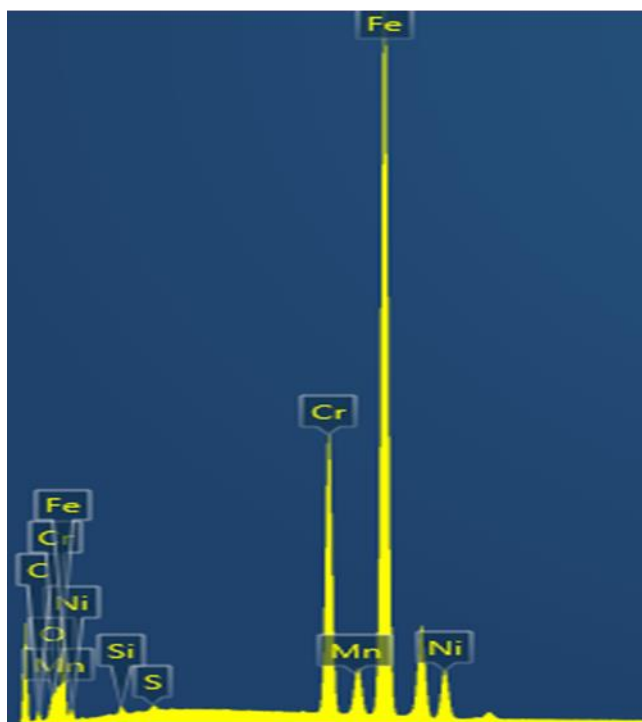


Figura 10. Espectro MEB-EDS de la aleación A316.

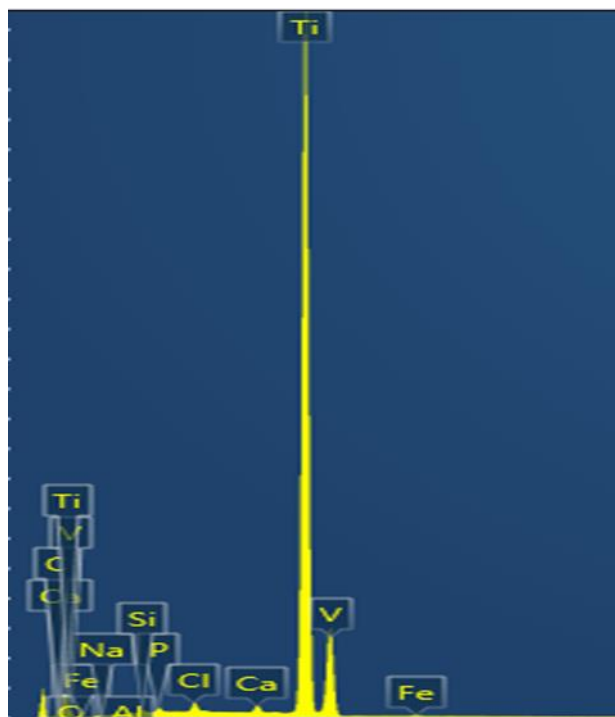


Figura 11. Espectro MEB-EDS de la aleación del Ti6Al4V

El análisis muestra que la aleación del acero 316 está formada por Fe (63%), Cr (16.05%), Ni (6.77%), Mn (1.21), Si (0.52%) y S (0.2%). El análisis por EDS muestra que el Fe es el elemento mayoritario seguido del cromo, níquel y manganeso, la relación porcentaje peso encontrada en este análisis es similar a la reportada por el análisis de ICP tabla 2.

En este caso se registra la presencia de 0.52 % de silicio, el cual actúa como estabilizador de ferrita que se desoxida, lo cual favorece la resistencia a la corrosión y se encuentra presente en aceros inoxidable de la serie AISI 300 en porcentajes máximos del 1%, lo que corrobora que se trata de un acero inoxidable.

Por otro lado, en la figura 11 muestra los resultados para la aleación 2, identificada previamente como una aleación Ti6Al4V. En este caso la composición elemental registrada para el titanio es del 88.73%, siendo el principal componente de la aleación. El estudio también detectó la presencia de algunos otros metales que tienen aportaciones favorables en las propiedades de la aleación metálica como el Si y Cr que además de tener propiedades

anticorrosivas aumentan la dureza, la resistencia a la tracción, y la resistencia al desgaste, propiedades necesarias para la fabricación de implantes.

En este caso el espectro muestra la presencia de vanadio V, elemento que no había podido ser caracterizado previamente. Lo que nos confirma que se trata de una aleación Ti6Al4V.

4.2 Preparación del medio

Para la preparación del medio se realizó una búsqueda bibliográfica donde se identificaron los componentes del medio reactivo más populares para la obtención de hidroxiapatita por diferentes métodos; sin embargo, las concentraciones y condiciones del medio fueron determinadas con un estudio preliminar mediante el programa Hydra Medusa [37]. Con el programa se construyeron diagramas de especiación que permiten predecir las diversas especies que se pueden formar en el sistema electrolítico a partir de ciertos reactivos.

En este tipo de diagramas se relaciona el pH en función del logaritmo de concentración de los reactivos, lo que permite visualizar el área en la que se forma la especie de interés. Por otro lado, también es posible construir un diagrama de distribución de especies, en el que se muestra la fracción mol (%) de los diferentes iones que se pueden formar en función del pH del medio electrolítico. Ambos diagramas permiten identificar las condiciones adecuadas en las que se favorece la formación de la especie de interés, en este caso se identifican las condiciones en las que se lleva a cabo la formación de HAp ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$).

La figura 12 muestra el diagrama de especiación y la figura 13 el diagrama de distribución de especies para el medio $CaCl_2$. Ambos diagramas se construyen considerando una temperatura ambiente (25 °C).

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$
 $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$
 $\text{pe} = 8.50$

$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$
 $[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$

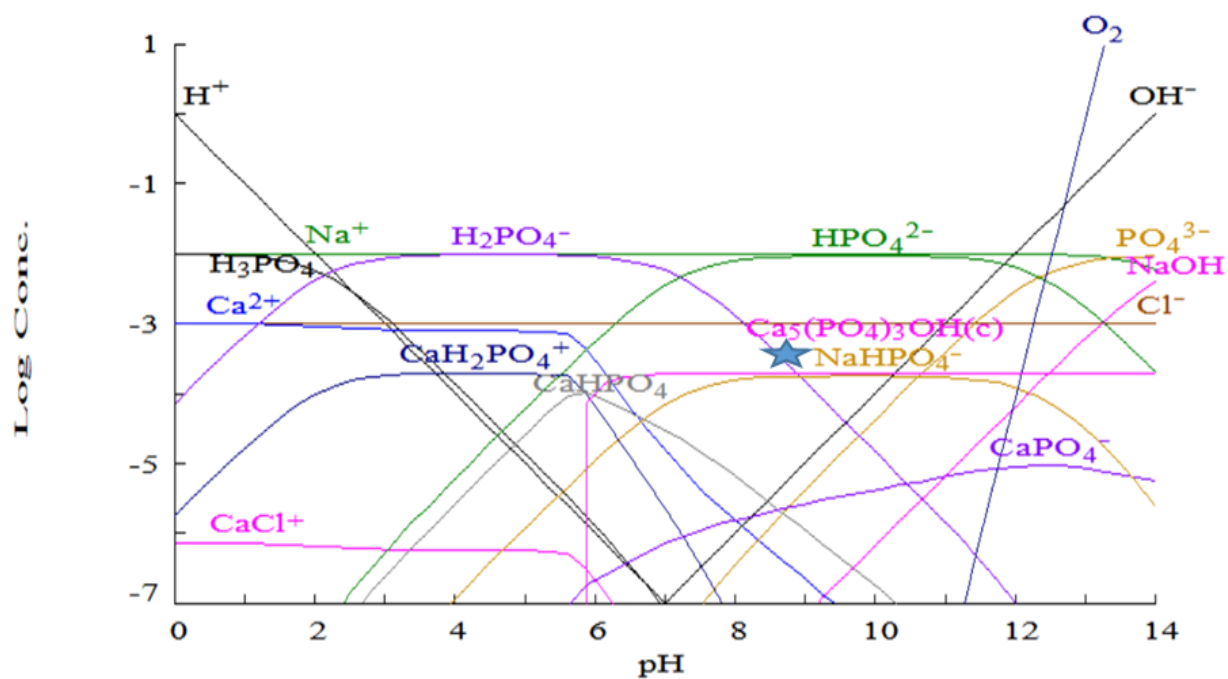


Figura 12. Diagrama de especiación; medio CaCl_2

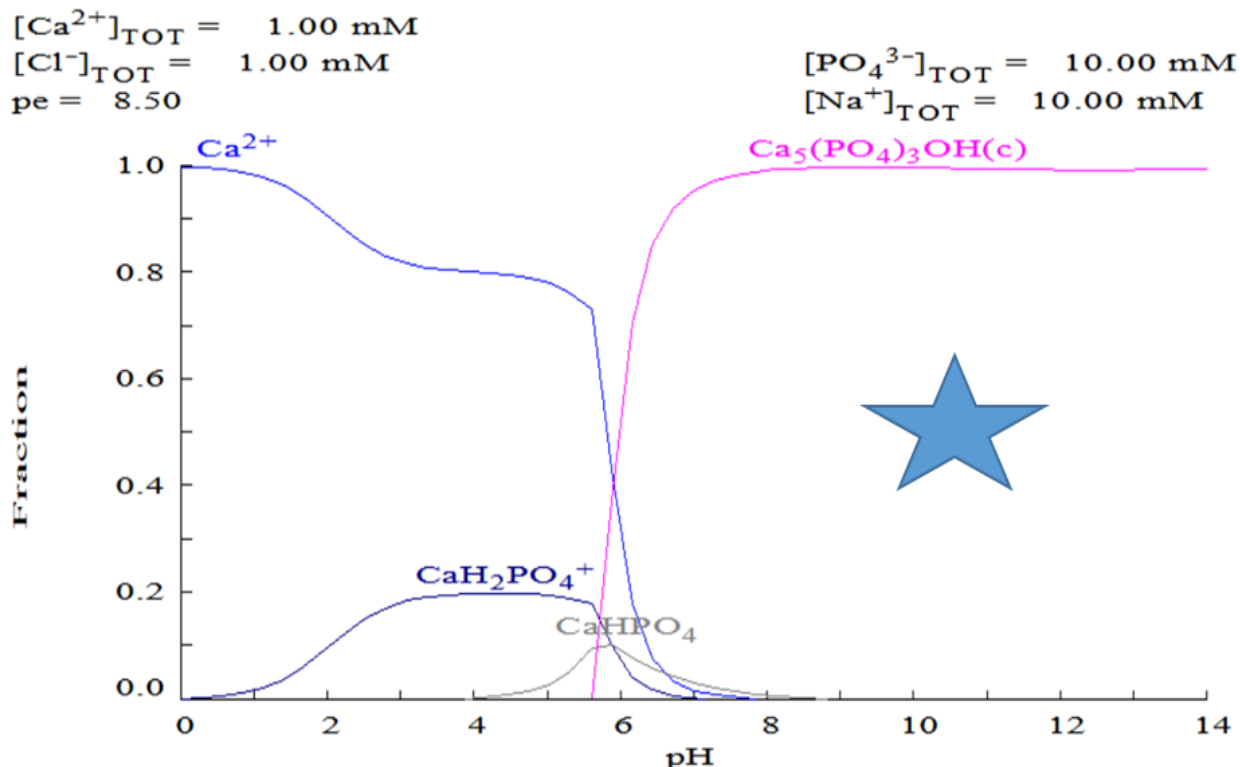
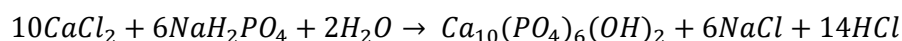


Figura 13. Diagrama de distribución de especies: medio CaCl_2

El diagrama de especiación correspondiente al medio CaCl_2 (figura 12) muestra que es probable llevar a cabo la síntesis de HAp; sin embargo, también se logra apreciar que el fosfato de sodio puede interferir en la síntesis. La zona de interacción que separa ambas especies es pequeña, por lo que delimitar las condiciones en las que se favorece la síntesis de HAp podría ser complicado. Por otro lado, en el diagrama de distribución de especies (figura 13) se puede observar que en la zona de pH entre 0 y 7 existe la formación de algunos fosfatos de calcio, mientras que en pH entre 7 y 14 se lleva a cabo la formación de HAp, siendo el pH entre 8 y 14 el más adecuado para realizar los depósitos, ya que en esta zona predomina la formación de HAp disminuyendo la probabilidad de que aparezcan alguna otra especie.

La ecuación que describe la reacción de síntesis en este medio es la siguiente:



Ecuación 1 Reacción de síntesis en el medio CaCl_2

En la ecuación 1 se puede observar que existe la formación de cloruro de sodio y ácido clorhídrico y es probable que estas especies interaccionen con la superficie de los metales al realizar el depósito.

El barrido electroquímico realizado para cada metal con este medio como electrolito, permitió visualizar las interacciones que se presentan entre los sustratos y las superficies metálicas de cada sistema. En las figuras 14 y 15 se muestran las micrografías de las superficies metálicas después de realizar cada barrido electroquímico con el medio $CaCl_2$. La figura 14 pertenece a la superficie del A316 y la figura 15 a la superficie del Ti6Al4V. Ambas micrografías fueron obtenidas con electrones secundarios dispersados a 30 kV con una ampliación de x100.

En las micrografías se logran apreciar partículas dispersas en la superficie de cada metal, con diferentes morfologías y dimensiones, lo que lleva a suponer que el depósito generado está compuesto por diversas fases, es decir que no se genera un depósito puro y homogéneo, posiblemente los reactivos iniciales están siendo depositados directamente en las superficies metálicas.

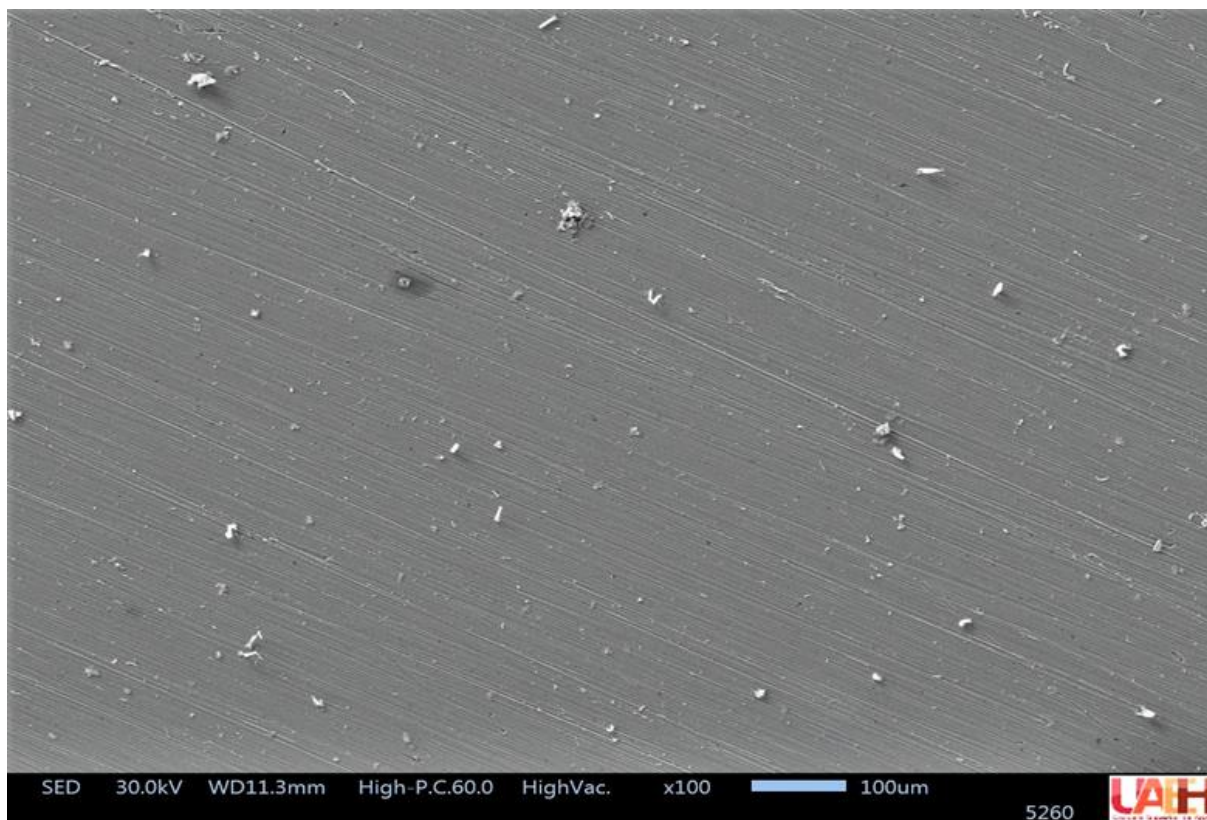


Figura 14. . Micrografía de la superficie del A316 después del barrido electroquímico.

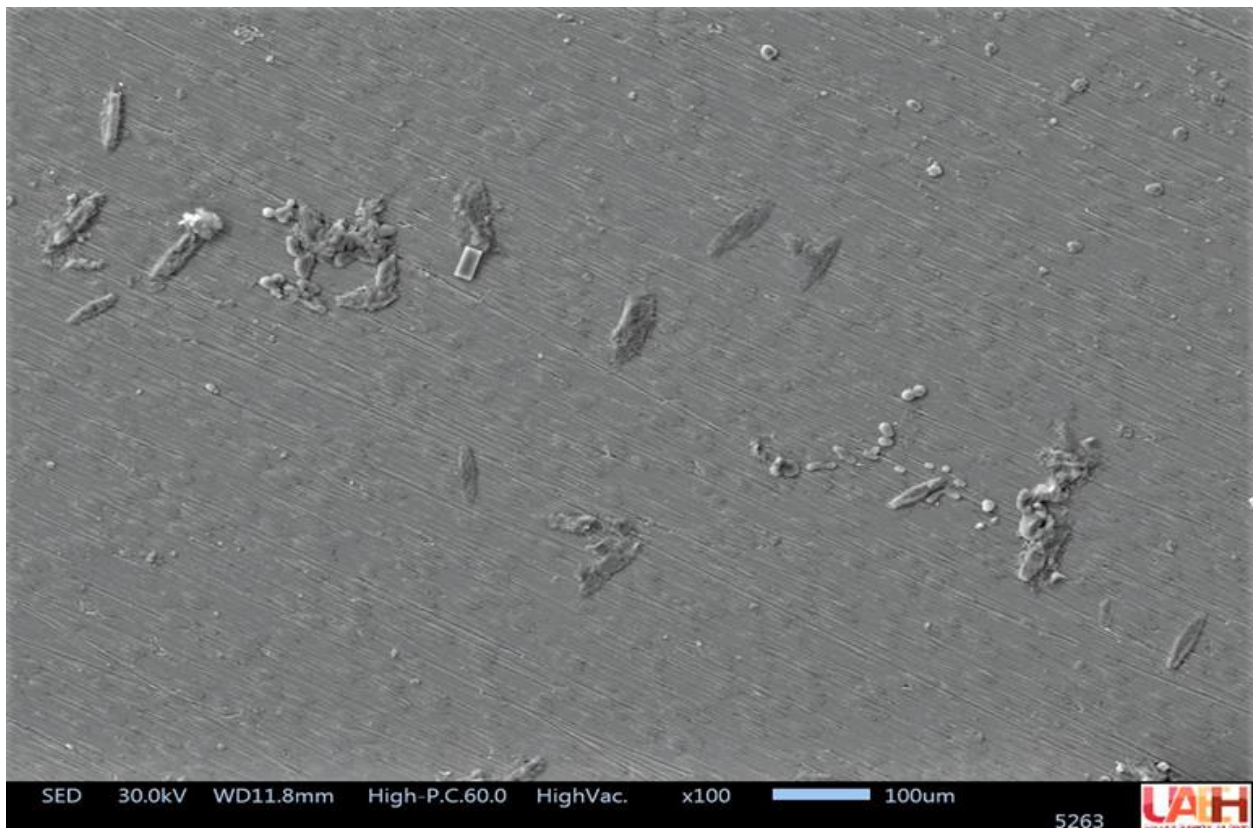


Figura 15. Micrografía de la superficie del Ti6Al4V después del barrido electroquímico.

La micrografía correspondiente a la superficie del Ti6Al4V (figura 15) muestra un depósito formado por conglomerados y “partículas” ligeramente más grandes que las que se presentan en la superficie del acero e incluso en mayor cantidad, por lo que se puede decir que los componentes del medio interactúan de diferente manera con la superficie de cada metal, aun cuando ambos sistemas se prepararon y estudiaron bajo las mismas condiciones experimentales.

En la superficie de cada sistema se aprecian depósitos con diferente morfología y tamaño, lo que hace suponer que se trata de diferentes sustancias, por lo que el estudio se complementó con un análisis de composición elemental semicuantitativo, *EDS*, en dos puntos del depósito visiblemente distintos. Las figuras 16 y 17 muestran los resultados obtenidos, ambos depósitos se analizaron en 2 puntos (a y b). La figura 16 corresponde al análisis del depósito generado en la superficie del A316 y la figura 17 al depósito generado en la superficie del Ti6Al4V.

Los resultados del análisis de composición elemental permiten identificar que los depósitos generados en las superficies metálicas están formados por *Na*, *Cl*, *Ca* y *P*. En el caso de la superficie metálica del acero, los depósitos están formados por *Na*, *Cl* y *Ca* estos elementos se encuentran presentes en el punto a y b de la superficie, sin embargo, el depósito generado sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V (figura 17) presenta una composición ligeramente distinta, en este caso no sólo se encuentra presente *Na*, *Cl* y *Ca*, también aparece *P*. El análisis semicuantitativo permite observar que en el punto (a) los principales elementos depositados son *Na* y *Cl* con trazas de *Ca* y *P*; sin embargo, en el punto (b) el *Ca* y *P* se encuentran presentes con un porcentaje mayor al registrado en el punto (a), en este caso el elemento mayoritario es *Ca*, seguido de *Cl* y finalmente *P*; no se registra la presencia de *Na*. Es importante notar que la morfología del depósito en estos 2 puntos es diferente, por lo que era de suponerse que se trata de 2 especies distintas, lo cual se confirmó al realizar este análisis.

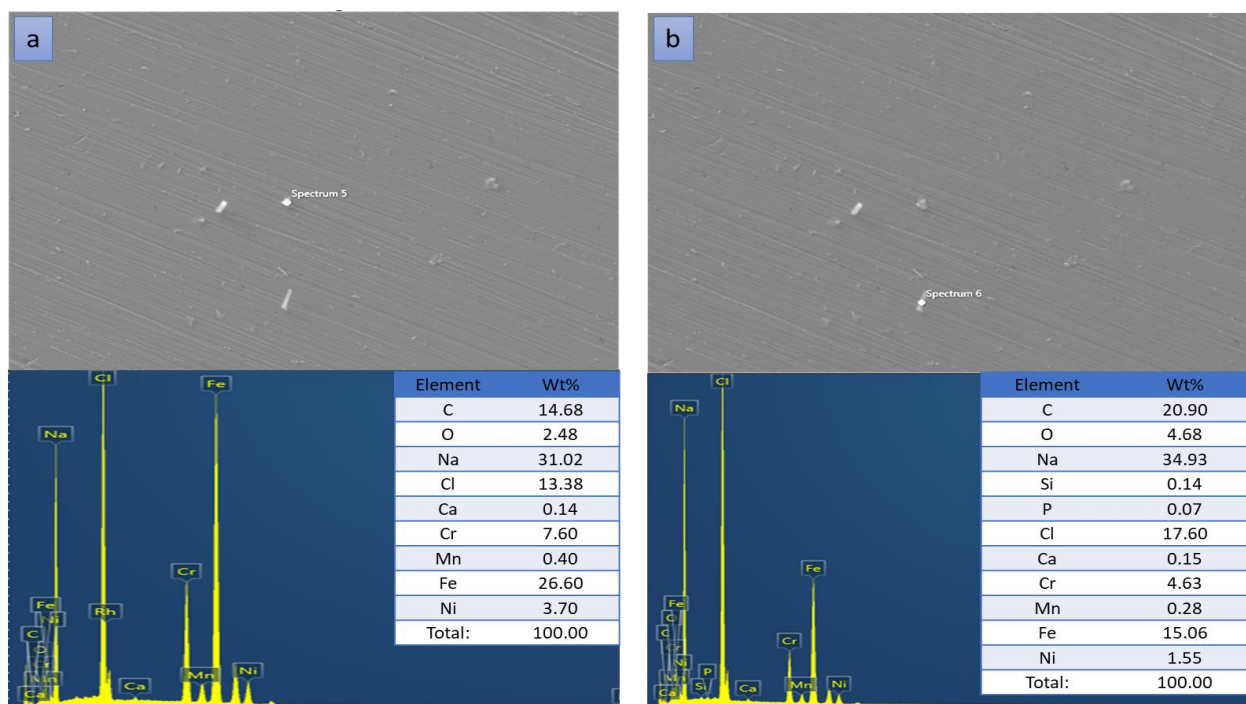


Figura 16. Barrido electroquímico; caracterización MEB-EDS. Superficie A316.

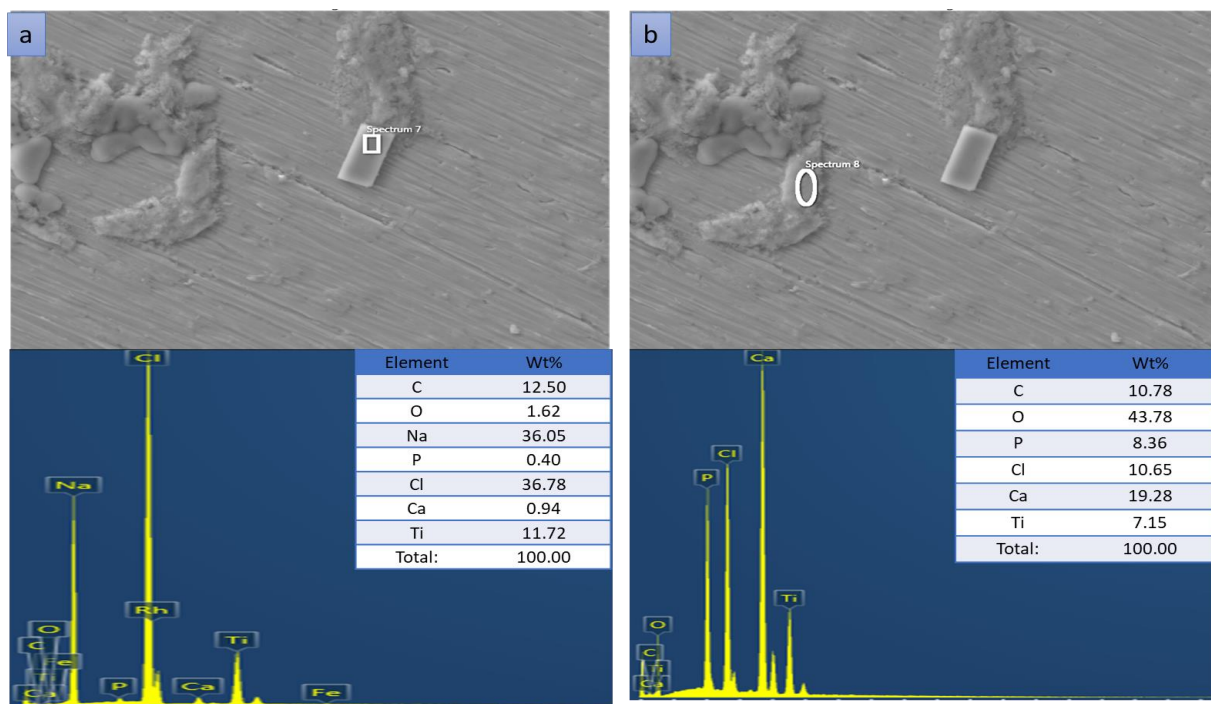


Figura 17. Barrido electroquímico; caracterización MEB-EDS.

Superficie de la aleación Ti6Al4V.

El análisis semicuantitativo elemental por *EDS* muestra que los principales componentes del depósito generado en las superficies de ambos metales son el Cl y Na, esto puede ser resultado de los reactivos que componen el medio electrolítico.

En el diagrama de especiación de la figura 12 se observa que el fosfato de sodio y la HAp se pueden encontrar presentes en el medio electrolítico en condiciones experimentales similares. Hay que recordar que el fosfato de sodio es uno de los precursores para llevar a cabo la formación de la HAp por lo que delimitar el área en la que se favorece la presencia de HAp es complicado, ya que la brecha que separa ambos sustratos es mínima, podría decirse que nula.

El diagrama también muestra la presencia de Cl^- , el cual puede ser producto de la disociación del cloruro de calcio al llevarse a cabo la formación de HAp. Por otro lado, la ecuación 1 muestra que por cada mol de HAp se generan 6 moles de cloruro de sodio y 14 de ácido clorhídrico, siendo estos 2 los más abundantes en el medio electrolítico, por lo que son

depositados en mayor cantidad, un depósito generado bajo estas condiciones sugiere un tratamiento adicional para eliminar los sustratos no deseados y garantizar un depósito solo de HAp

El análisis por EDS permite corroborar que los elementos como el Cl y Na son depositadas con mayor facilidad, y que la reacción no favorece la producción de HAp por lo que se puede concluir que este medio no proporciona las condiciones adecuadas para llevar a cabo la electrosíntesis de HAp sobre piezas metálicas, es por ello que fue necesario buscar reactivos que generen mejores condiciones para la electrosíntesis.

En la tabla 4 (Medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se hace la propuesta de otros reactivos que también se encontraron reportados en la literatura para la síntesis de HAp.

Tabla 6. Medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Hidróxido de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Fosfato de amonio dibásico	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Con estos nuevos reactivos se construye el diagrama de especiación y de distribución de especies para observar la evolución de los componentes del medio e identificar y delimitar la zona en la que se favorece la formación de HAp.

La figura 18 muestra el diagrama de especiación, en este caso se observa que la síntesis se favorece en una zona más específica y con un área mayor que la que se presentaba con el medio de CaCl_2 , por lo que es posible delimitar las condiciones de síntesis y aunque en ella pueden aparecer trazas de otras especies, la reacción que predomina es la de interés.

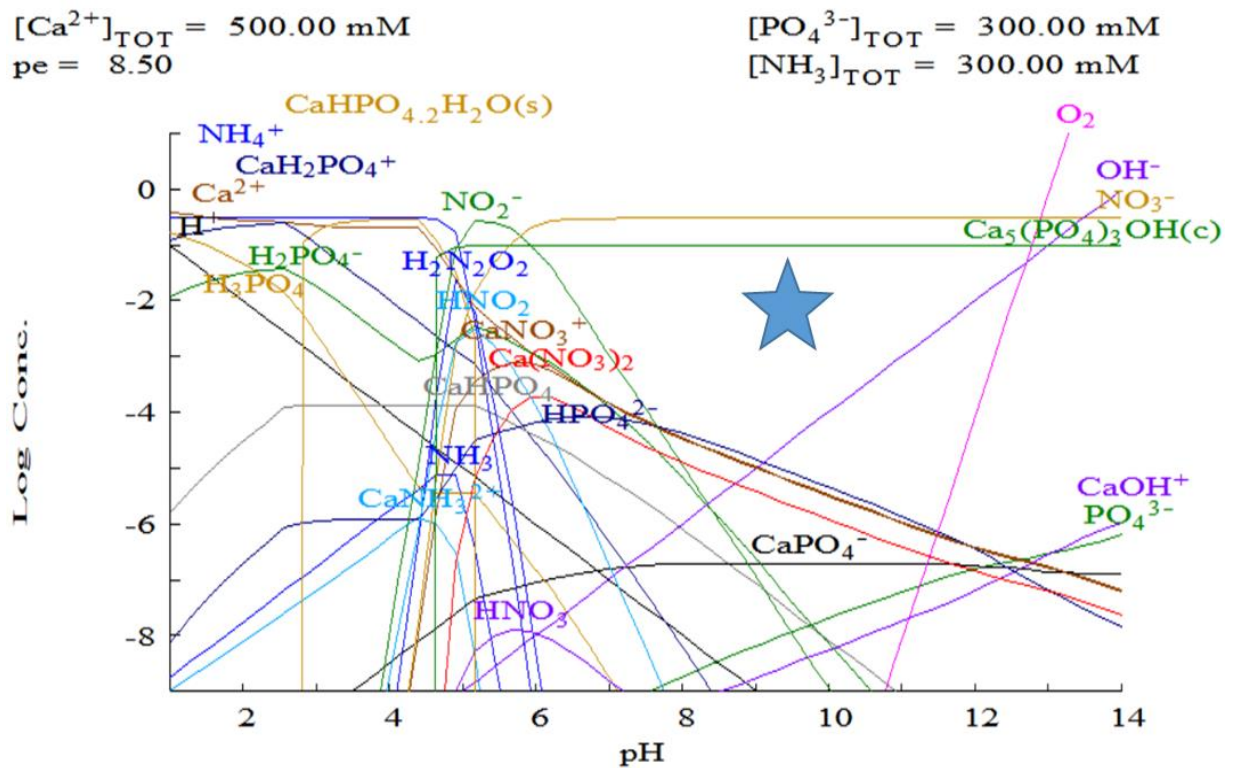


Figura 18. Diagrama de especiación; medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

En el diagrama de distribución de especies generado para el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figura 19) se observa la formación de diversas especies, la mayoría de ellas se presentan a un pH de 4 a 7, mientras que a pH mayor de 8 se presenta la formación de algunos fosfatos e HAp. Es cierto que este medio propicia la formación de diversas especies, pero en este caso el medio genera un área mayor para favorecer la formación de HAp, por lo que es posible encontrar las condiciones adecuadas para optimizar la síntesis de HAp.

En el diagrama de la figura 19 se observa que un pH mayor a 6 favorece la formación de HAp, considerando la información que se tiene en ambos diagramas lo adecuado sería trabajar en un intervalo de pH de 9 a 11, para así disminuir la presencia de algunas especies que pueden llegar a formarse en pH básico o ácido.

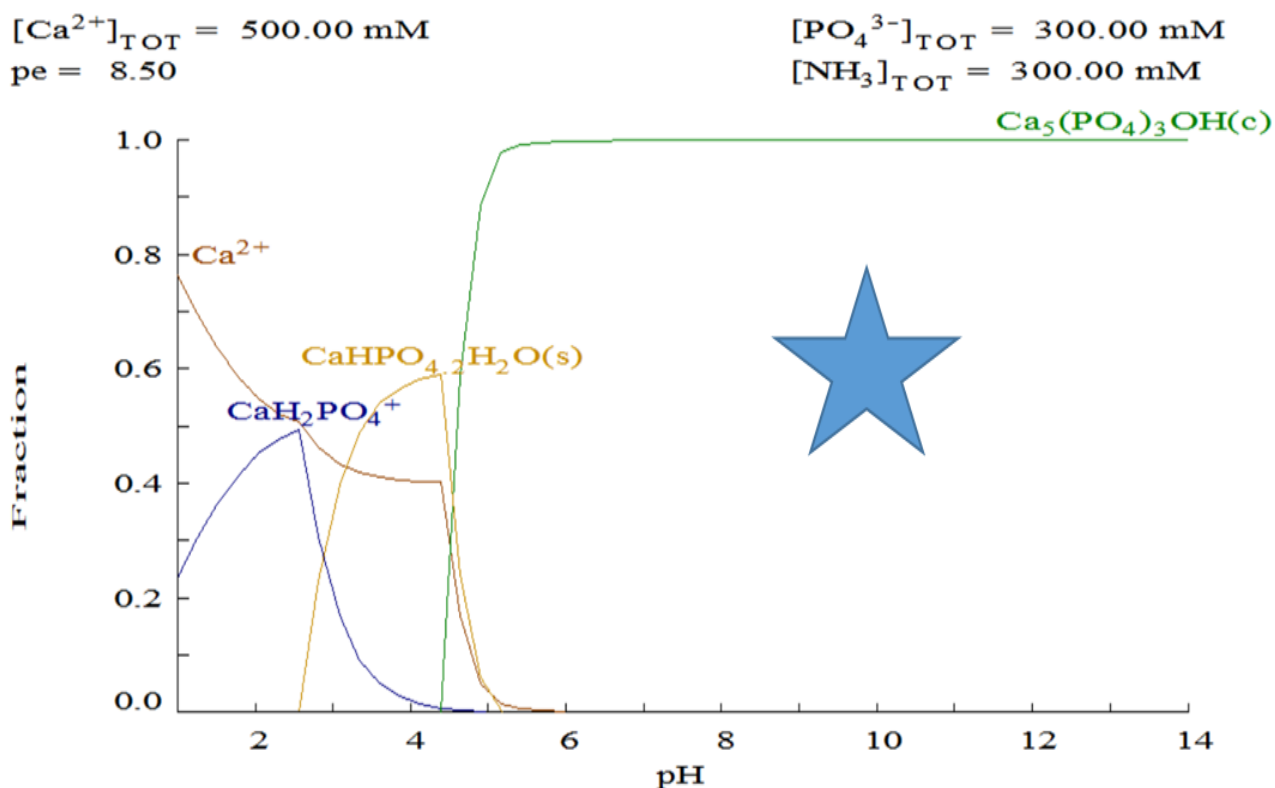
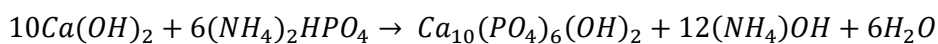


Figura 19. Diagrama de distribución de especies; medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La ecuación 2 muestra la reacción que describe la síntesis de HAp en este medio.



Ecuación 2 Reacción de síntesis en el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La ecuación 2 relaciona los reactivos del medio electrolítico con los productos; muestra la reacción de síntesis que se lleva en el sistema. Se observa que se necesitan 10 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 6 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, para generar HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$); además, se genera hidróxido de amonio ($(\text{NH}_4)\text{OH}$) y agua (H_2O). Considerando que el hidróxido de amonio es una sustancia volátil y altamente soluble en agua, existe una baja probabilidad de que desplace o interfiera en el proceso de electrodeposición de HAp.

El medio fue preparado considerando las condiciones sugeridas por los diagramas de especiación, por lo que se hicieron los cálculos correspondientes para preparar 50 ml de medio electrolítico. En las siguientes ecuaciones se muestran los cálculos llevados a cabo.

$$0.5 \text{ M de } Ca(OH)_2 = \left(\frac{74 \text{ g de } Ca(OH)_2}{1 \text{ mol de } Ca(OH)_2} \right) \left(\frac{0.05 \text{ L}}{1 \text{ L}} \right) = 1.85 \text{ g de } Ca(OH)_2$$

$$0.3 \text{ M de } (NH_4)_2HPO_4 = \left(\frac{132 \text{ g de } (NH_4)_2HPO_4}{1 \text{ mol de } (NH_4)_2HPO_4} \right) \left(\frac{0.05 \text{ L}}{1 \text{ L}} \right) = 1.98 \text{ g de } (NH_4)_2HPO_4$$

Cada reactivo se mezcló por separado en 25 ml de agua desionizada con agitación magnética durante 15 minutos. Posteriormente se agregó el $(NH_4)_2HPO_4$ a la solución de $Ca(OH)_2$ y se dejó con agitación magnética durante 40 minutos, esto con la finalidad de garantizar la dispersión de una fase en la otra dando como resultados una fase homogénea. Transcurrido el tiempo de agitación se midió el pH de cada medio; observándose que éstos tomaban valores cercanos o similares a 9.5. Recordando los datos obtenidos anteriormente en los diagramas, el pH se encuentra en el intervalo teórico adecuado para que se lleve a cabo la síntesis de HAp, por lo que no fue necesario modificarlo.

Por otro lado, se hizo el cálculo del rendimiento teórico de la reacción de síntesis, y por cada 1.85 gr de $Ca(OH)_2$ se obtienen aproximadamente 2.5 gr de HAp, las siguientes ecuaciones muestran las operaciones correspondientes para dicho cálculo.

$$1.85 \text{ gr de } Ca(OH)_2 \left(\frac{1 \text{ mol de } Ca(OH)_2}{74 \text{ gr de } Ca(OH)_2} \right) = 0.025 \text{ mol de } Ca(OH)_2$$

$$0.025 \text{ mol de } Ca(OH)_2 \left(\frac{1 \text{ mol de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{10 \text{ mol de } Ca(OH)_2} \right) = 0.0025 \text{ mol de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

$$0.0025 \text{ mol de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \left(\frac{1004.62 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{\text{mol } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} \right) = 2.51 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

$$1.85 \text{ gr de } Ca(OH)_2 \left(\frac{1004.62 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{740 \text{ gr de } Ca(OH)_2} \right) = 2.51 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

$$1.98 \text{ gr de } (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1 \text{ mol de } (NH_4)_2HPO_4}{132 \text{ gr de } (NH_4)_2HPO_4} \right) = 0.015 \text{ mol de } (NH_4)_2HPO_4$$

$$0.015 \text{ mol de } (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1 \text{ mol de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{6 \text{ mol de } (NH_4)_2HPO_4} \right) = 0.0025 \text{ mol de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

$$0.0025 \text{ mol de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \left(\frac{1004.62 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{\text{mol } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} \right) = 2.51 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

$$1.98 \text{ gr de } (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1004.62 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2}{792 \text{ gr de } (NH_4)_2HPO_4} \right) = 2.51 \text{ gr de } Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

Teóricamente las concentraciones de los reactivos y los mismos reactivos, generan el pH y las condiciones adecuadas para que se favorezca la electrosíntesis de HAp sobre las superficies metálicas, por lo que se decide trabajar con este medio.

Todos los estudios electroquímicos siguientes se realizaron con este medio electrolítico. Es importante mencionar que el medio fue preparado justo antes de comenzar el estudio electroquímico, y que la preparación del medio, así como el estudio electroquímico, se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

4.3 Estudio Electroquímico

Los estudios electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente, usando *50 ml* de medio Ca(OH)_2 como electrolito. Es importante mencionar que las impurezas o contaminaciones superficiales alteran los resultados de las técnicas, ocasionando mediciones erróneas, es por eso que se utilizaron electrodos recién pulidos y sonicados en agua desionizada durante 5 minutos, para eliminar cualquier residuo del pulido o contaminación del ambiente encontrada en las superficies metálicas.

Los resultados de los estudios electroquímicos correspondientes a cada metal se muestran en los siguientes apartados.

4.3.1 Curvas de polarización

Se aplicó un sobrepotencial (η) de *150 mV* en dirección anódica y catódica, con una velocidad de barrido de *1 mV/s*. La figura 20 muestra las curvas de polarización generadas con cada metal.

El gráfico color negro corresponde al sistema compuesto por el electrodo del acero y el gráfico de color azul representa el sistema formado por el electrodo de titanio. Ambos gráficos muestran un comportamiento similar, característico de un diagrama de Tafel.

Al inicio, cuando los electrodos se sumergen en el medio electrolítico se logra la estabilidad del sistema, posteriormente se rompe el equilibrio al aplicar un sobrepotencial anódico o catódico, lo que ocasiona que en el sistema (celda) se generen algunas reacciones de oxidación al aplicar sobrepotenciales anódicos, o reacciones de reducción en sobrepotenciales catódicos.

Ambos gráficos se generaron bajo las mismas condiciones y se observa que las curvas de polarización tienen un comportamiento similar; sin embargo, la curva de polarización que corresponde al sistema del titanio se desplaza ligeramente en el eje x, registrando valores de corriente (A) menores que los que se observan en el gráfico correspondiente al sistema del acero, ocasionando una diferencia en las pendientes de cada sistema.

Las curvas de polarización del acero presentan una pendiente más pronunciada, lo que indica que se necesita de mayor energía de activación para que se lleve a cabo la reacción.

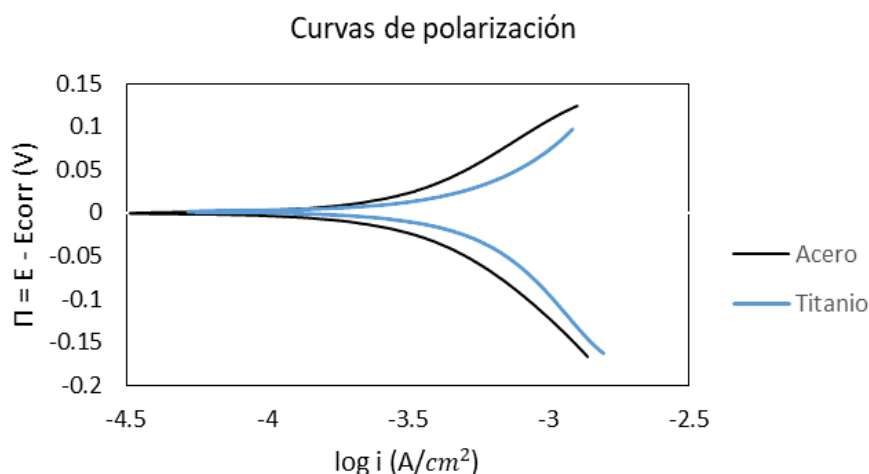


Figura 20. Curvas de polarización del medio $Ca(OH)_2$

A partir de las curvas de polarización se determinan algunos parámetros correspondientes a la cinética de los procesos, tales como; resistencia a la polarización (R_p), pendiente anódica (b_a), pendiente catódica (b_c), corriente de intercambio (I_{ic}) y potencial de circuito abierto (E_{ocp}), los cuales son muy importantes para conocer el proceso que se está llevando a cabo. En la tabla 7 se presentan los valores obtenidos para cada sistema.

Tabla 7. Parámetros calculados a partir de las curvas de polarización con un electrodo de referencia $Ag/ClAg$ y el medio $Ca(OH)_2$

	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	I_{ic} (A/cm^2)
Acero	-0.350	33059	0.195	-0.298	7.4E-06
Titanio	-0.430	17453	0.209	-0.349	1.3E-05

Como se puede observar en la tabla 7, el E_{ocp} de ambos sistemas se encuentra en la región catódica, lo cual indica que los electrodos tienden a reducirse con mayor facilidad, por lo que se necesita de mayor sobrepotencial para llevar a cabo reacciones de oxidación.

El sistema que compone el acero, presenta un E_{ocp} de -0.35 V más anódico que el que se registra para el sistema que compone la aleación del Ti6Al4V, con valores de E_{ocp} igual a -0.43 V. Los valores calculados en las pendientes b_a y b_c correspondientes al A316 son menores que los que se presentan en las pendientes b_a y b_c del Ti6Al4V, lo que indica que la reacción en el A316 será más rápida, esto se puede corroborar con las curvas de polarización del grafico 20, cuando el valor absoluto de la pendiente es mayor, se necesita mayor energía para que se lleve a cabo la reacción.

Finalmente, otro de los parámetros calculados es la R_p , en la tabla 7 se puede observar que el acero presenta menor R_p que el titanio, por lo que el A316 presenta menor resistencia a la polarización, es decir resistencia al flujo de electrones, ocasionando que la velocidad de la reacción de oxidación o reducción sea más lenta en el titanio, esto se corrobora en los valores de las pendientes de Tafel (b_a y b_c).

Este estudio permitió conocer la cinética del proceso en cada sistema, el acero necesita menor energía de activación, tiene menor resistencia a la polarización y la velocidad de reacción es más rápida, lo contrario ocurre en el sistema compuesto por el electrodo de Ti6Al4V; donde se necesita de mayor energía de activación, la velocidad de la reacción es más lenta y presenta mayor R_p , con esto se puede estimar en qué sistema se llevan a cabo con mayor facilidad las reacciones, y la rapidez con la que desaparecen los reactivos y se forman los productos, así como la energía necesaria para que se inicie una reacción.

4.3.1 Voltamperometría cíclica

Los barridos de potencial se realizaron por separado; se preparó un sistema para realizar el barrido en potencial anódico y otro sistema para el barrido en potenciales catódicos, esto se realizó para ambos sistemas. Las gráficas obtenidas con voltamperometría cíclica para cada sistema se muestran en la figura 21 en ella se observan los procesos de oxidación y reducción que se llevan en la superficie de cada metal. El gráfico de color negro corresponde al sistema que compone el acero, y el de color azul representa el sistema del titanio.

Para el sistema que compone el A316, se hizo un barrido de potencial entre -0.8 V a 0.8 V . Cuando el potencial se aproxima a valores anódicos, se observa un aumento en la corriente, lo cual se asocia con el proceso de oxidación que se lleva a cabo en la superficie del acero, este proceso comienza a medida que el sistema se desplaza a potenciales anódicos, por lo que la corriente anódica aumenta gradualmente, hasta el punto de inversión de potencial, donde la corriente cae hasta llegar a valores cercanos de 0 . Posteriormente, el sistema se desplaza a potenciales catódicos, y al llegar a un potencial de -0.23 V la corriente catódica comienza a aumentar, hasta alcanzar un valor máximo con una corriente de -0.00026 A a -0.43 V , después de ello la corriente comienza a disminuir paulatinamente hasta llegar al potencial de -0.63 V , en este punto la corriente aumenta conforme se desplaza el potencial en dirección catódica, hasta llegar al punto de inversión, donde la corriente catódica cae nuevamente aproximándose a valores cercanos de 0 .

La curvatura que se genera en el proceso catódico se asocia con un proceso o reacción de reducción, que se lleva a cabo en la superficie del A316. Es un proceso que se encuentra definido en la VC, por lo que es posible delimitar el potencial en el que inicia y termina, para posteriormente asociar los resultados con la especie que se forma.

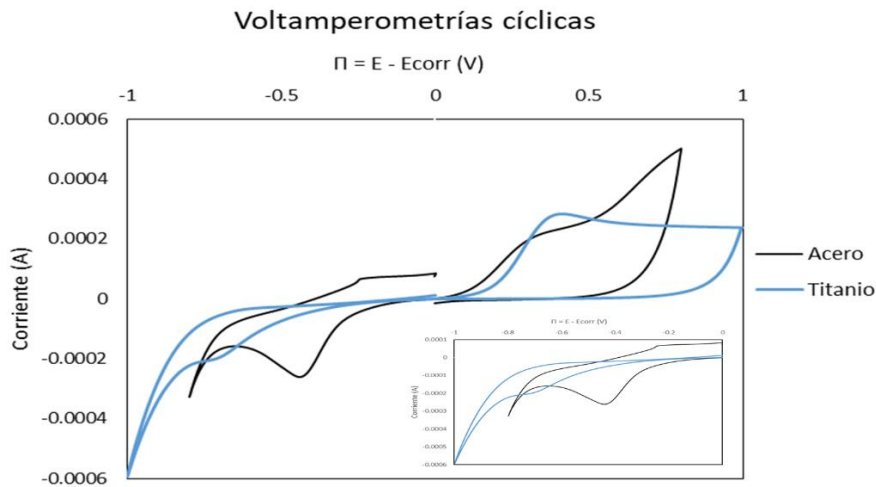


Figura 21. . Voltamperometría cíclica del acero con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Por otro lado la VC para el sistema que contiene al Ti6Al4V (gráfico de color azul, figura 21), se realizó en un intervalo de -1 V a 1 V. En la VC se observa que al desplazar el potencial en dirección anódica la corriente comienza a aumentar, lo cual se asocia con el proceso de oxidación que se lleva a cabo en la superficie del Ti6Al4V . Este proceso comienza a sobrepotenciales mayores a 0.1 V, por lo que la corriente anódica aumenta gradualmente, hasta el punto de inversión de potencial, donde la corriente baja, hasta llegar a valores cercanos de 0. Posteriormente, el sistema se desplaza a potenciales catódicos, y al llegar a un potencial de -0.4 V la corriente catódica comienza a aumentar, alcanzando valores de -0.00019 A en el potencial de -0.69 V; después de este voltaje la corriente comienza a disminuir gradualmente, hasta llegar al potencial de -0.8 V. Posteriormente cuando el potencial se desplaza a valores más catódicos la corriente aumenta, hasta llegar al punto de inversión, donde la corriente catódica cae abruptamente, aproximándose a valores cercanos de 0.

Al igual que en el sistema del A316, la curvatura que se genera en el proceso catódico se asocia con un proceso o reacción de reducción llevada a cabo en la superficie del Ti6Al4V y es posible identificar el potencial en el que ocurre dicho proceso para posteriormente asociar los resultados con la especie formada.

Las VCs de ambos sistemas muestran un comportamiento similar entre ellas; en la región anódica se aprecia una reacción de oxidación que puede ser asociada con el proceso de

oxidación característico de cada metal, y a medida que el potencial se desplaza a la región catódica, en potenciales negativos, se presenta un proceso de reducción, que podría ser asociado al depósito de la HAp sobre las superficies metálicas.

Como estudio complementario se obtuvieron las VC's de un medio a base de HAp (anexo, figura 1) y para fines del presente trabajo, se hace énfasis en el proceso que se presenta en la región catódica de cada sistema (grafico 22) ya que es el proceso de interés, por lo que en la tabla 8 se muestra un concentrado de los intervalos de sobrepotencial en los se lleva a cabo dicho proceso.

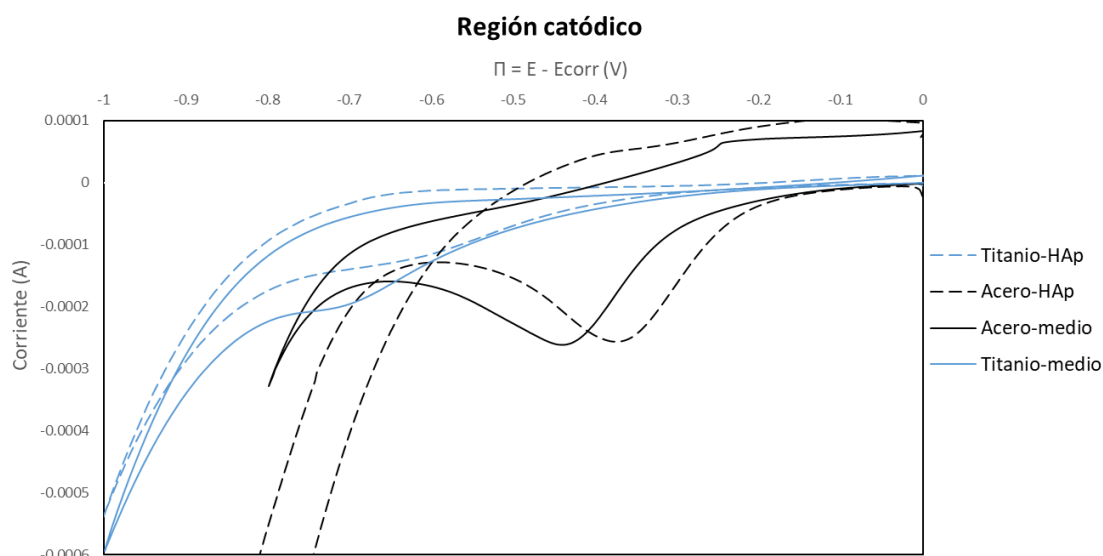


Figura 22. Proceso de reducción presente en cada sistema.

Tabla 8. Intervalo de sobrepotenciales del proceso de reducción que se registra en las VC's de cada sistema.

VC	Medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Medio HAp
A316	-0.23 V $\rightarrow$ -0.63 V	-0.2 V $\rightarrow$ -0.55 V
Ti6Al4V	-0.4 V $\rightarrow$ -0.8 V	-0.4 V $\rightarrow$ -0.75 V

Se puede observar que el proceso de reducción se presenta en los 4 sistemas pero con una ligera variación en los potenciales. En el caso de los sistemas compuestos por acero este inicia a sobrepotencial mayor de -0.2 V, mientras que en Ti6Al4V se presenta a sobrepotenciales mayores de -0.4 V; sin embargo, el sobrepotencial final difiere en cada sistema, por lo que el intervalo en el que se lleva a cabo cada una de las reacciones, es ligeramente distinto, además de que la corriente registrada en las VC's del A316 es

ligeramente mayor, por lo que el proceso de reducción en el acero se registra con mayor intensidad que en las VCs del Ti6Al4V, esto se debe a la interacción de cada metal con el medio, así como a las diferencias en los componentes del medio electrolítico.

4.3.3 Cronoamperometría

Considerando los resultados obtenidos en las VCs, se decidió aplicar un sobrepotencial de -0.4 V para el sistema compuesto por acero y -0.6 V para el sistema del titanio. El sobrepotencial se aplicó durante 1000 segundos, esto con la finalidad de generar suficiente depósito para ser caracterizado. Las cronoamperometrías generadas se muestran en la figura 23; el gráfico de color negro corresponde al sistema integrado con el electrodo del A316 y el de color azul al sistema integrado por el electrodo de Ti6Al4V.

Al aplicar un sobrepotencial de -0.4 V al sistema del electrodo del A316 la cronoamperometría inicia a -0.0019 A, posteriormente la corriente cae abruptamente a un valor cercano de -0.0001 A donde parece que se mantiene constante transcurridos los 1000 segundos. Por otro lado, se aplicó un sobrepotencial de -0.6 V al sistema compuesto por el electrodo de Ti6Al4V y la corriente inicial fue de -0.0027 A, cayendo instantáneamente a un valor cercano de -0.00038 A, a diferencia del sistema anterior, en este caso transcurridos los 1000 segundos la corriente toma un valor de -0.00033 A, es decir una variación de 0.00005 A, por lo que en el gráfico se aprecia que la corriente comienza a disminuir y aproximarse a valores cercanos a 0.

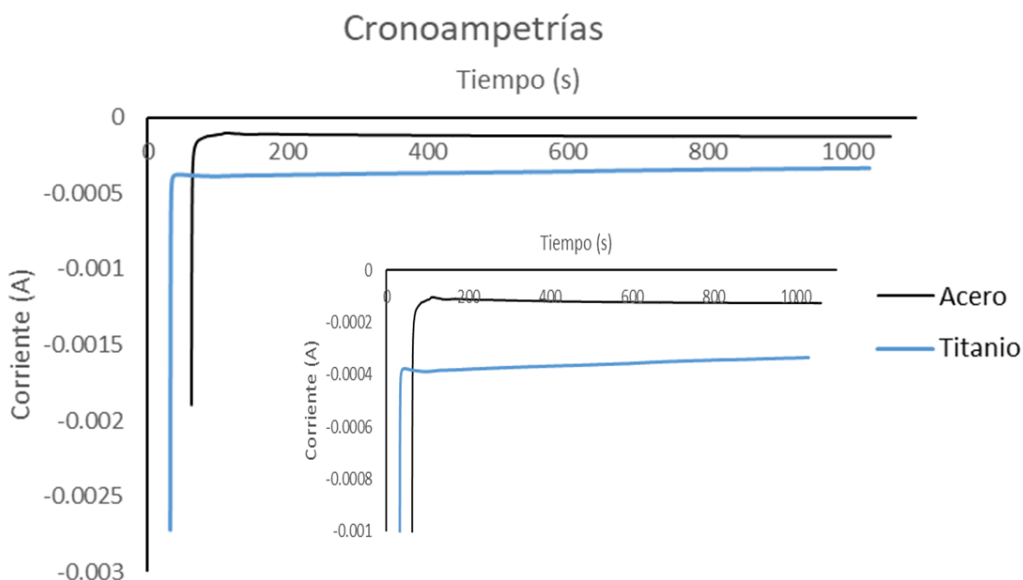


Figura 23. Cronoamperometría de 1000 segundos con el medio CaOH_2 .

La corriente inicial de ambos sistemas es determinada por los componentes del medio electrolítico y la superficie de cada metal, al imponer un potencial al sistema se rompe el equilibrio que existe entre los componentes del medio electrolítico y el electrodo, por lo que se inicia la reacción de síntesis de HAp y se genera una variación en la corriente del sistema.

Al transcurrir el tiempo y mantener constante el potencial aplicado, la síntesis continua, este intercambio de electrones genera una diferencia de corriente, la cual puede ser medida y observada en las cronoamperometrias de la figura 23, la corriente negativa sugiere la reducción de los precursores y la formación de HAp.

Al principio de la síntesis el flujo de electrones es mayor, debido a que la reacción está comenzando y por lo cual se registra un mayor flujo de corriente, a medida que la reacción avanza la concentración de los precursores disminuye, por lo que el intercambio de electrones es menor y por consiguiente la corriente de los sistemas, lo que indica que la reacción está terminando y el sistema llegó a un estado de equilibrio, este comportamiento se puede observar en la cronoamperometria del acero, aunque se continua con la imposición del potencial, el flujo de la corriente se mantiene casi constante, mientras que en el titanio la corriente tiende a tomar valores cercanos a 0, indicando que la reacción continua, es decir que en el titanio la reacción de síntesis es más lenta, lo cual era de esperarse debido a los estudios electroquímicos previamente realizados.

La tendencia negativa de la corriente también se puede relacionar con la cantidad de depósito generado en las superficies metálicas. Al iniciar la reacción de síntesis se generan puntos de nucleación en las zonas más reactivas de las superficies metálicas y a medida que la síntesis avanza estos puntos comienzan a crecer, ocasionando que el flujo de la corriente disminuya, como es el caso de la cronoamperometria del Ti6Al4V, a medida que se satura la superficie del metal el flujo de la corriente disminuye. También puede ocurrir una sobreasaturación en los puntos de nucleación, ocasionando que el flujo de la corriente se estabilice como se observa en la cronoamperometria del acero, lo que indica que la reacción de síntesis ha terminado y que el crecimiento del depósito ha llegado a su límite debido a que el sistema se ha estabilizado y aunque se continúa aplicando el potencial, el equilibrio no se romper, lo cual se confirma con la estabilidad del flujo de la corriente en el sistema del A316.

4.4 Caracterización del depósito

Los depósitos generados por las cronoamperometrías en cada sistema se analizan por MEB-EDS, para conocer su topografía y composición elemental semicuantitativa. Posteriormente, el electrodepósito fue raspado de las superficies metálicas y analizado por Espectroscopía IR. Ambas muestras fueron analizadas y estudiadas bajo las mismas condiciones en cada técnica de caracterización.

4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 24 y 25 se muestran las micrografías de los depósitos generados. La figura 24 corresponde a la micrografía de la superficie del A316, mientras que la figura 25 pertenece a la micrografía superficial de la aleación de Ti6Al4V, en ambos casos se logra apreciar un depósito disperso en toda la superficie del metal con un orden y dirección, similar al rayado generado en la superficie de los metales cuando los electrodos fueron pulidos antes de llevar a cabo los estudios electroquímicos. Por otro lado, se visualizan algunas zonas más brillantes que otras, algo similar a puntos blancos, los cuales son generados debido la cantidad de depósito presente en la zona, es decir hay mayor cantidad de depósito en estas zonas, lo que indica que el depósito no es plano, ni uniforme, sino que presenta un ligero relieve.

Ambas cronoamperometrías tuvieron una duración de 1000 segundos sin embargo presentan algunas diferencias; la superficie del A316 muestra un depósito con menor relieve y la distribución es un poco más homogénea que lo que se aprecia en la superficie de la aleación Ti6Al4V, donde el depósito presenta un mayor relieve y es visible la zona del metal que aún no cuenta con depósito.

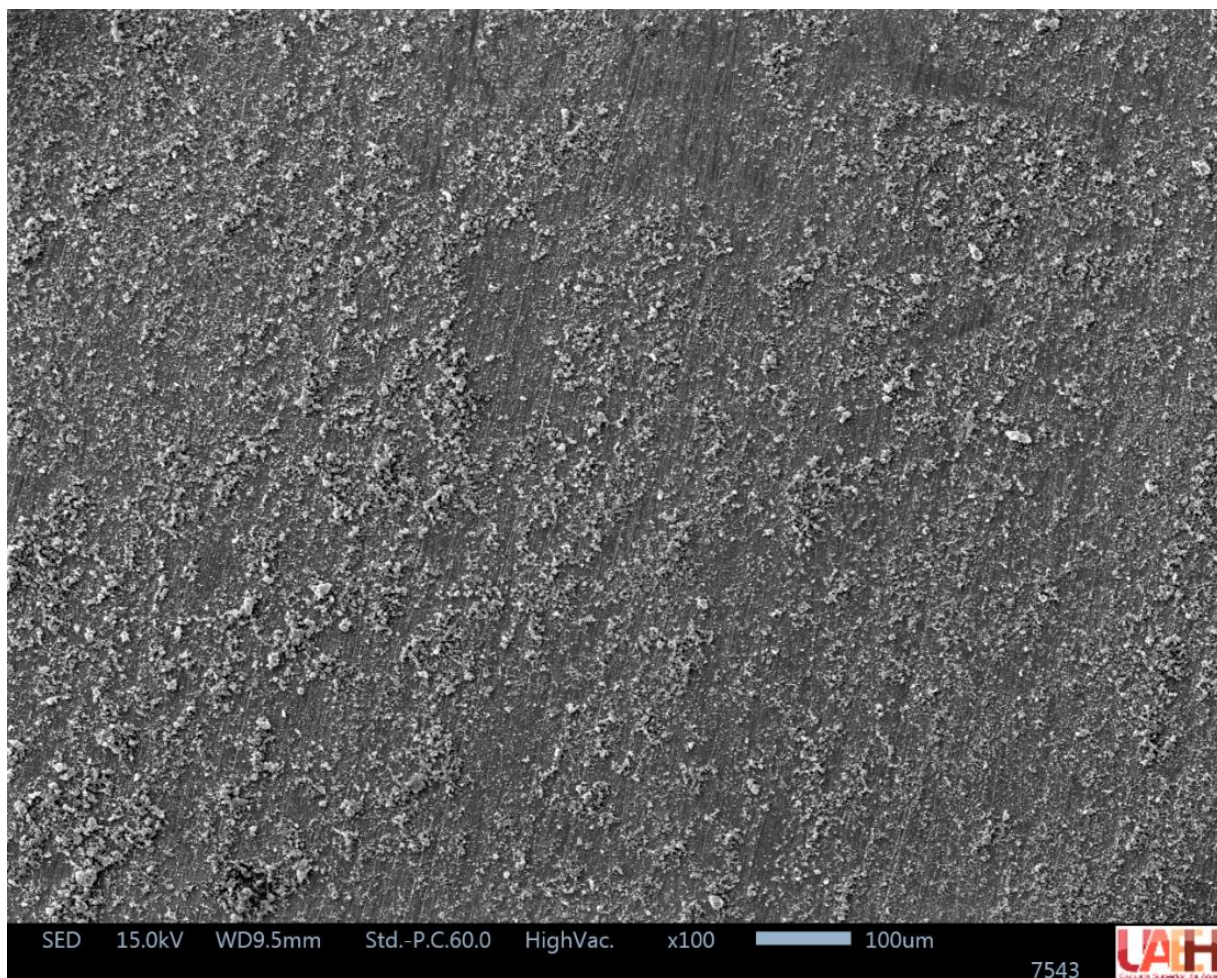


Figura 24. MEB Micrografía superficial del depósito generado en el A316

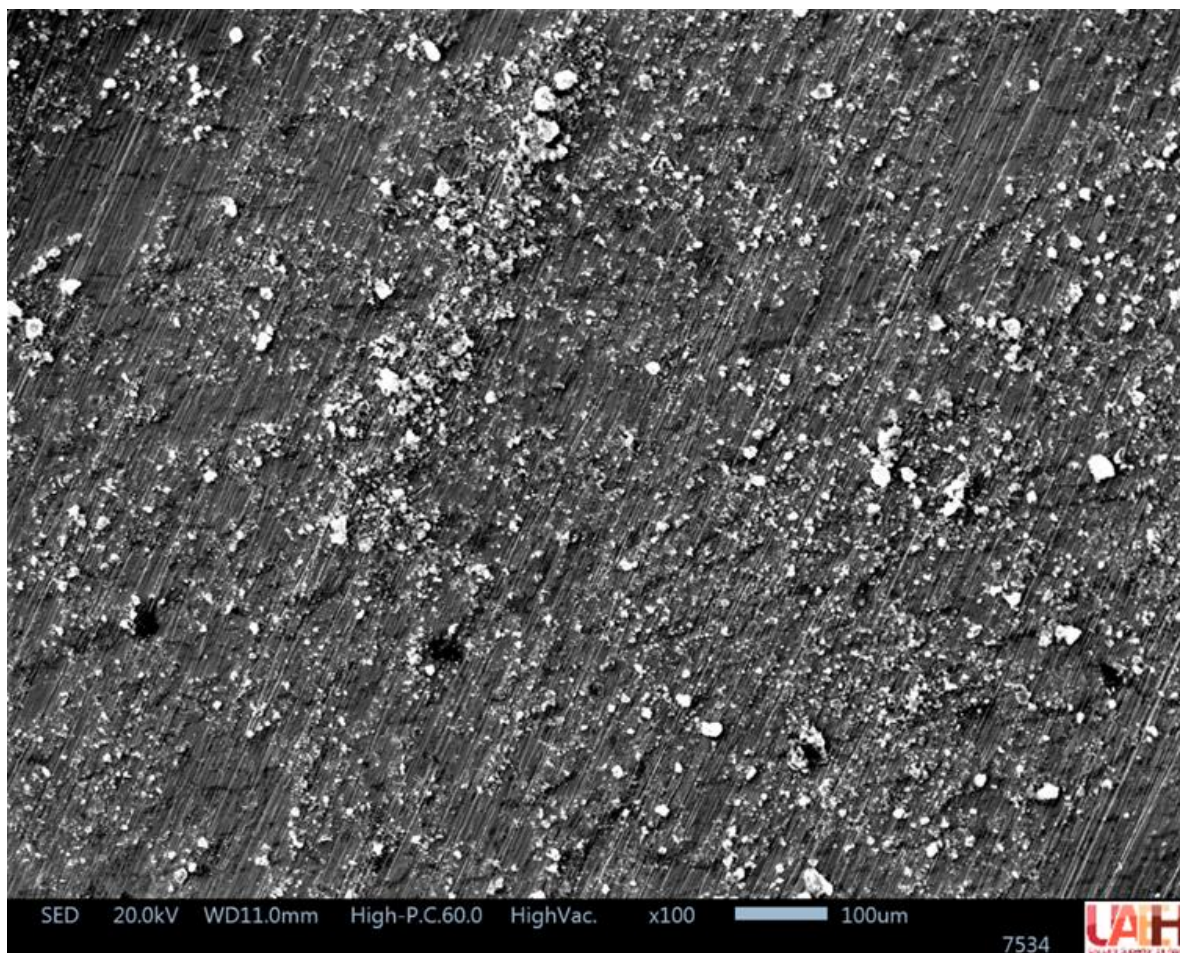


Figura 25. Micrografía superficial del depósito generado en la aleación Ti6Al4V.

Las figuras 26 y 27 muestran una ampliación de las superficies metálicas de los sistemas. La figura 26 pertenece a la micrografía de la superficie del A316 mientras que la figura 27 pertenece a la micrografía de la superficie de la aleación del Ti6Al4V. Ambas micrografías muestran sustrato conglomerado en las zonas más activas de los metales. Al pulir las superficies metálicas antes de cada experimento se generan puntos de nucleación, que facilitan el depósito, favoreciendo el anclaje y adherencia del mismo en las superficies metálicas y permitiendo la formación de pequeños cúmulos que comienzan a crecer en todas direcciones mientras transcurre el tiempo de la cronoamperometría. Se logra apreciar que algunos de estos cúmulos se unen entre sí, es probable que, al incrementar el tiempo de la cronoamperometría, estos cúmulos crezcan lo suficiente para formar un recubrimiento en toda la superficie del metal.

Ambos electrodepositos se generaron a través de una cronoamperometría de 1000 segundos, sin embargo, es evidente que se genera una mayor cantidad de depósito en la superficie de la aleación Ti6Al4V que, en la superficie del acero, lo cual indica que la variación de la corriente en las cronoamperometrías está asociada a los cambios superficiales que se ocasionan en los metales, debido a la cantidad de depósito generado.

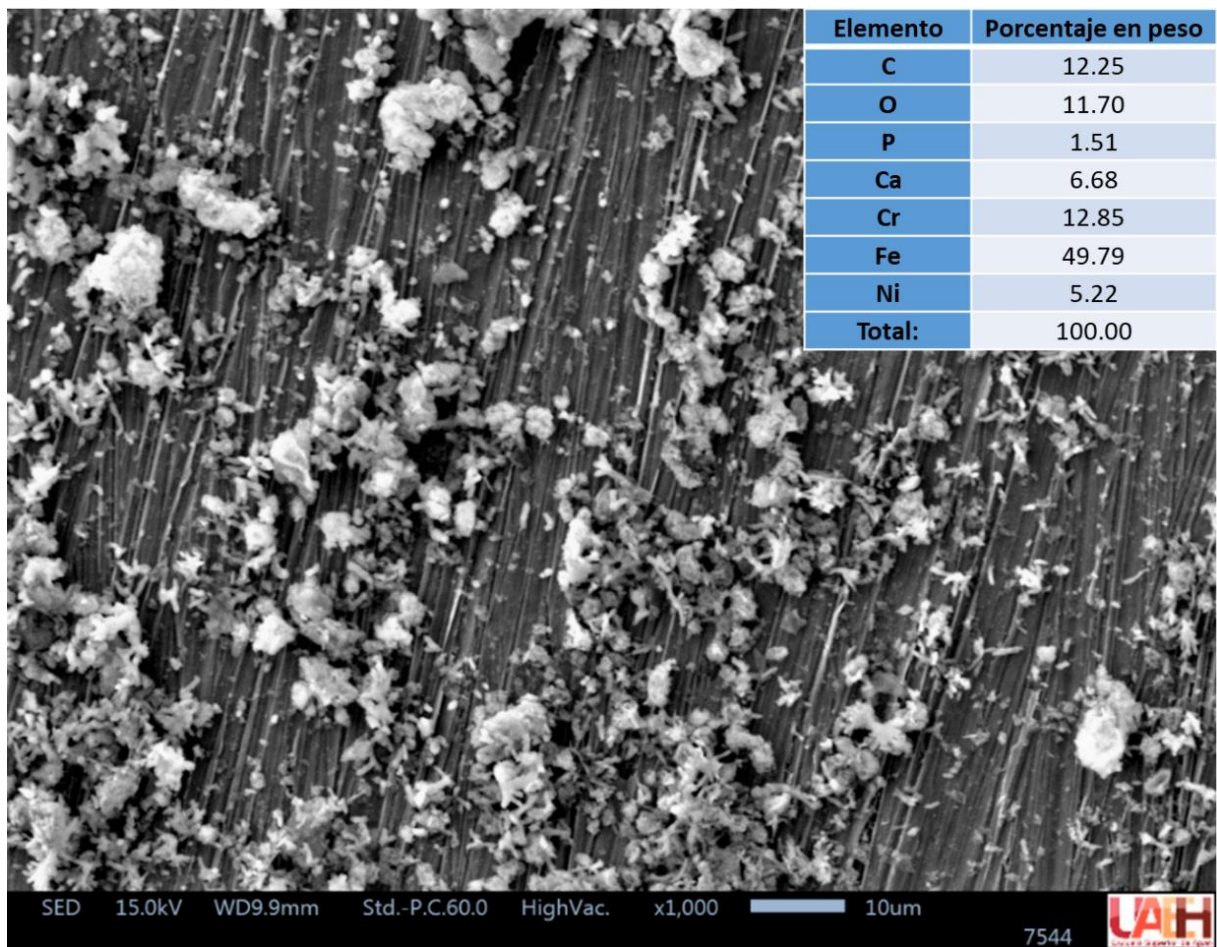


Figura 26. MEB Micrografía superficial del depósito generado en la aleación A316. Ampliación x1000.

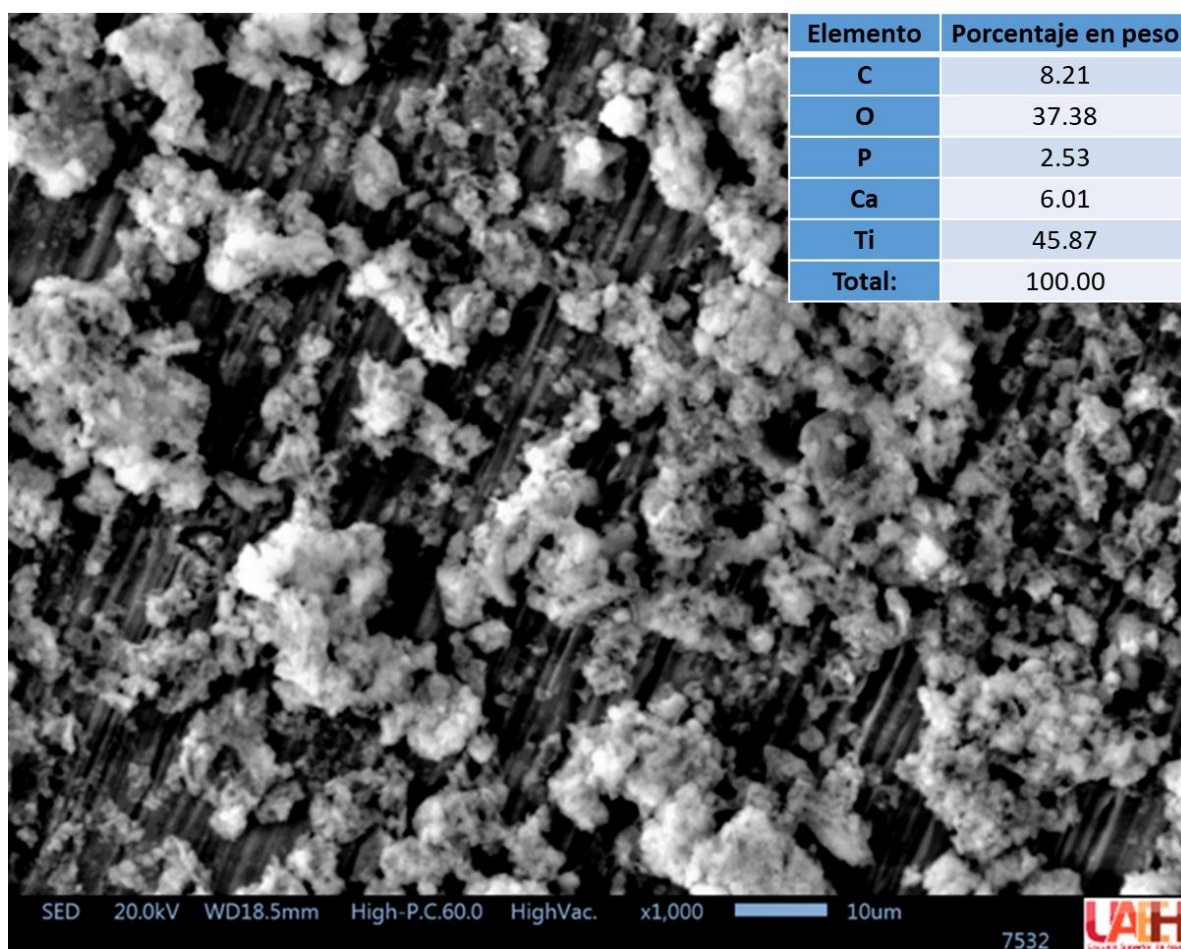


Figura 27. MEB Micrografía superficial del depósito generado en la aleación Ti6Al4V. Ampliación x1000.

En las figuras 26 y 27 aparecen las tablas con los resultados obtenidos del análisis elemental semicuantitativo EDS de los recubrimientos. En ambos casos el análisis elemental EDS mostró la presencia de metales, esto debido a que hay zonas superficiales libres de depósito; en la superficie del A316 se encuentra presente el Fe, Ni y Cr, mientras que en el análisis EDS de la superficie Ti6Al4V se detectó Ti, componentes elementales propios de cada aleación metálica.

El análisis elemental EDS también muestra la presencia del Ca, P y O, estos elementos se pueden asociar con la composición del depósito, estos elementos se encuentran presentes en el medio electrolítico y son principales componentes de la HAp.

4.4.2 Espectroscopia Infrarroja

Para este análisis se realizaron múltiples depósitos que se dejaron secar a temperatura ambiente y una vez que fue posible raspar el suficiente depósito de las superficies metálicas, este fue analizado.

Posteriormente el depósito fue sometido a una rampa de calentamiento; los primeros 20 minutos el depósito estuvo a 150°C, posteriormente la temperatura se incrementó 10 °C por minuto, hasta llegar a 1000°C, se mantuvo en esta temperatura durante 30 minutos. y se llevó a cabo un segundo análisis por espectroscopia IR.

Los diferentes espectros se muestran en las figuras 28 y 29. En la figura 28 se muestran los espectros obtenidos del depósito generado en la superficie del acero, el espectro de color azul corresponde al depósito retirado de la superficie previo al tratamiento térmico y el de color verde se obtuvo después del tratamiento térmico que se realizó al depósito. Mientras que en la figura 29 se muestran los espectros obtenidos con el depósito de la superficie del titanio, el espectro de color azul se obtuvo previo al tratamiento térmico y el espectro de color verde corresponde al depósito después del tratamiento térmico.

En ambas figuras se incluye de color rojo, el espectro obtenido de la HAp empleada como referencia en las VCs del estudio complementario.

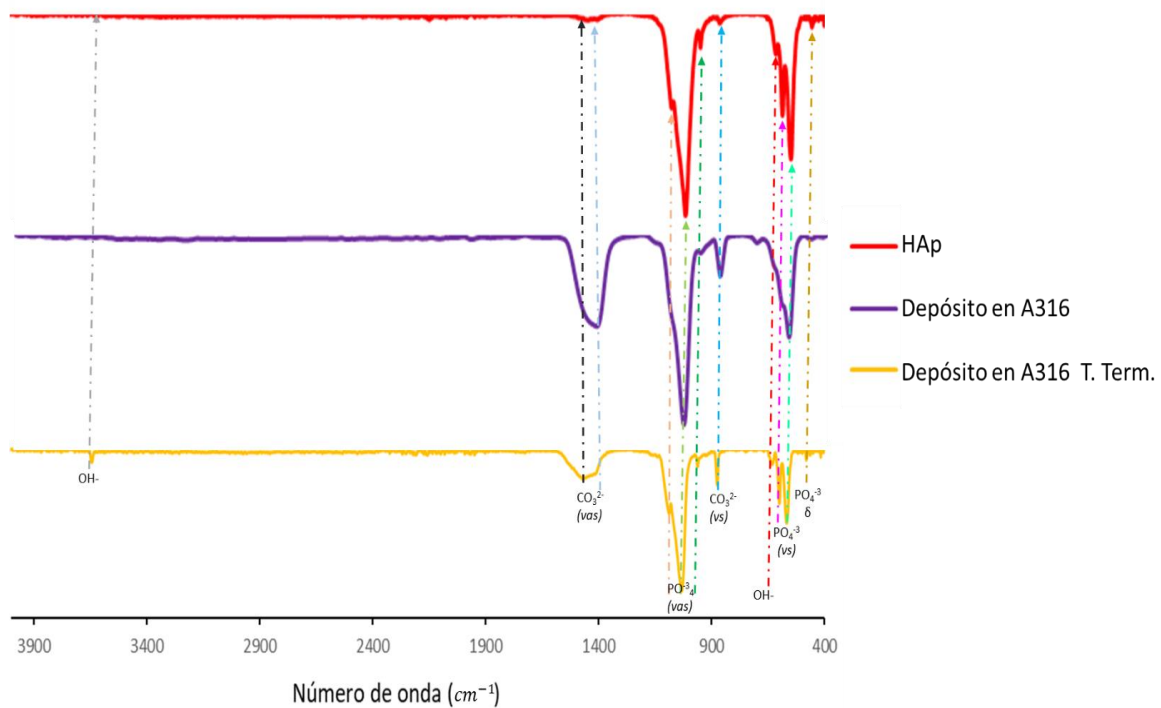


Figura 28. . Espectros de IR del depósito generado en las superficies metálicas del A316.

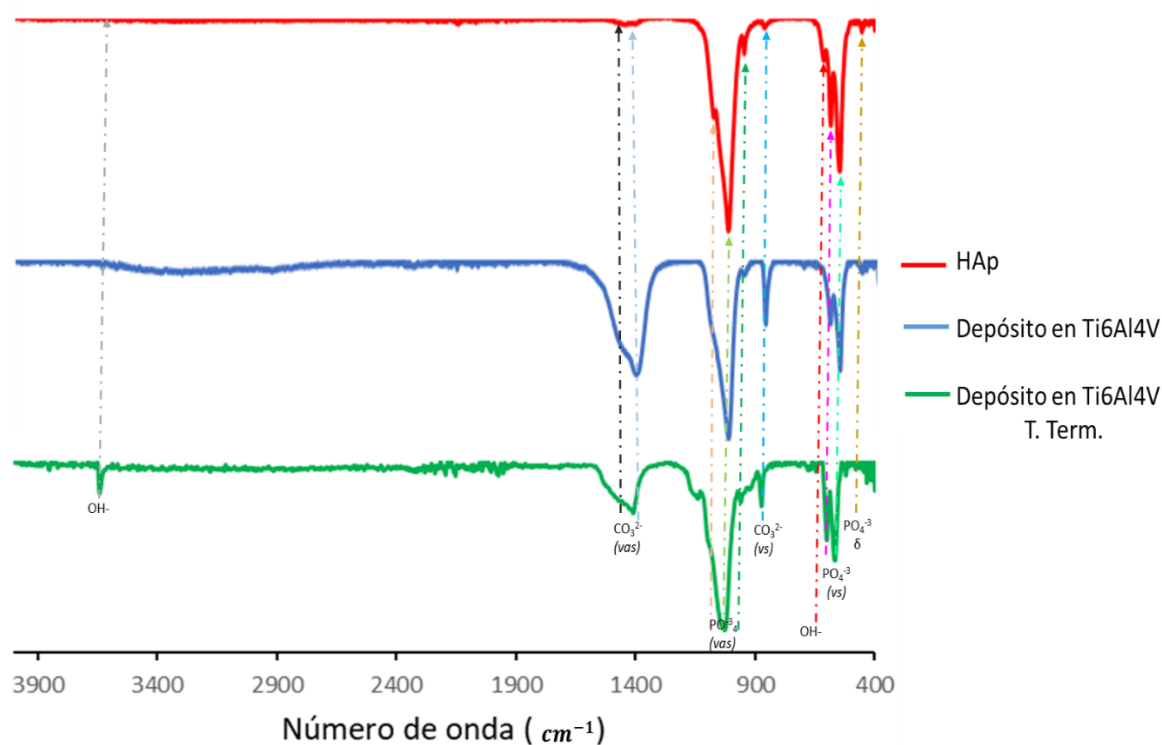


Figura 29. . Espectros de IR del depósito generado en las superficies metálicas del Ti6Al4V.

Un espectro FT-IR característico de una HAp presenta bandas en (3600, 3569, 3578, 3448 y 633) cm^{-1} para grupos OH^- ; en (474, 571, 601, 692, 1032, ≈ 1087 , 1092, 1040) cm^{-1} para los grupos de PO_4^{3-} y si la muestra contiene CO_3^{2-} se presentan bandas a (870, 1420 y 1480) cm^{-1} , en este caso los espectros IR presentan las bandas características de una HAp. Adicionalmente se identificó el tipo de vibración presente en cada grupo funcional; estiramiento asimétrico (vs), asimétrico (vas), modo de flexión (δ). Además de que al someter los depósitos al tratamiento térmico, a temperaturas mayores de 700 °C se confirma la presencia del ácido fosfórico, eliminando el posible amonio presente en el depósito y confirmando la presencia de las bandas características de la HAp.

Por otro lado, en el espectro IR de los depósitos se presenta un incremento significativo en la banda característica del grupo CO_3^{2-} , lo que podría indicar la presencia de algún otro tipo de hidroxiapatita. En algunas ocasiones durante la síntesis de HAp es posible que se lleve a cabo la sustitución de algún grupo PO_4^{3-} u OH^- por CO_3^{2-} lo que da la formación de una hidroxiapatita carbonatada de tipo A, tipo B o tipo AB (ambas), el cambio de la intensidad de

la banda en los espectros IR se debe al tipo de hidroxiapatita presente en el depósito, debido a la cantidad de CO_3^{2-} que sustituyen algunos grupos de PO_4^{3-} u OH^- , lo que le da cierta estabilidad térmica, a temperaturas bajas ($-600\text{ }^\circ\text{C}$) puede existir una descomposición y posiblemente sea la razón por la cual se presenta una disminución de la señal en esa banda posterior al tratamiento térmico [38].

Es necesario profundizar más en la caracterización del depósito, para así identificar el tipo de hidroxiapatita o los tipos de hidroxiapatitas que se están formando y depositando, ya que las propiedades de la hidroxiapatita cambian dependiendo de la presencia del CO_3^{2-} , esto puede ser beneficioso en el depósito, ya que mejoran sus propiedades como biomaterial, debido a su osteoinducción, osteoconducción, biocompatibilidad y biodegradabilidad, lo que le otorga propiedades favorables que potencializan su uso para tratar fracturas o enfermedades degenerativas [38].

4.4.2 Difracción de rayos X

Para este análisis fue necesario mezclar los polvos de ambos depósitos, los recuperados de las cronoamperometrias del sistema compuesto por el A316 y la aleación de Ti6Al4V, ya que las muestras por separado no eran suficientes para la medición.

La figura 30 muestra el difractograma de los polvos recuperados al finalizar las cronoamperometrias.

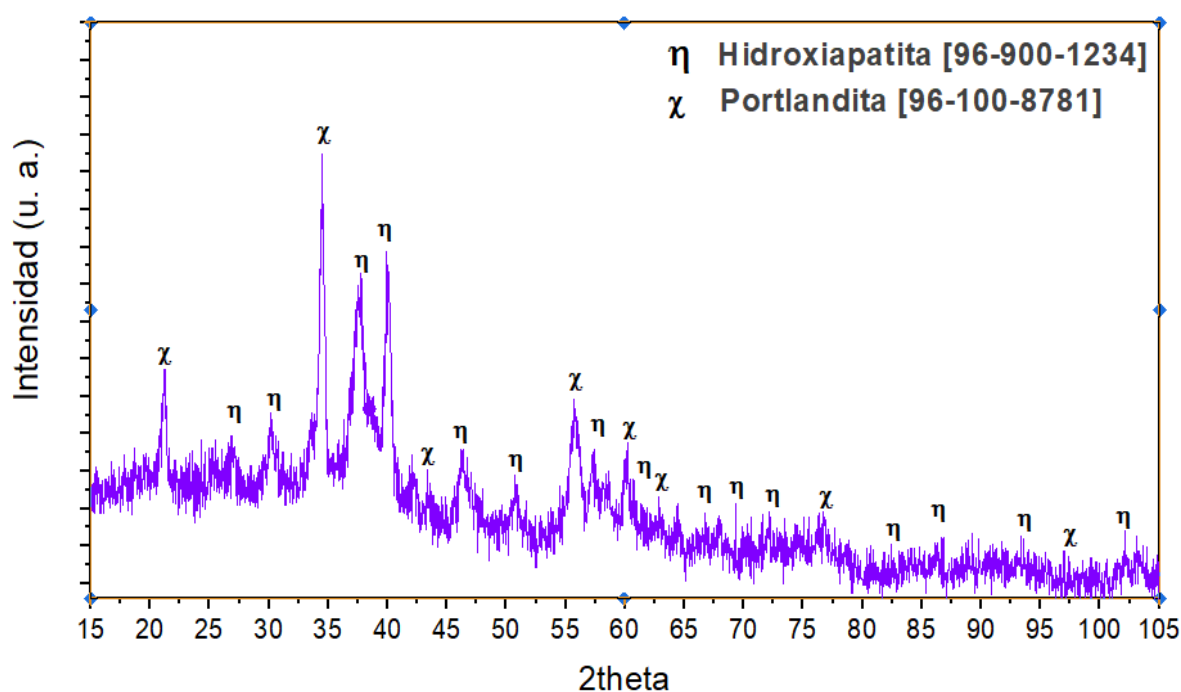


Figura 30. Difractograma de los polvos recuperados de las superficies metálicas.

El difractograma de la figura 30, presenta los picos característicos de la fase hexagonal de la HAp, los cuales se identificaron con la tarjeta PDF 96-901-1234, lo que confirma que se está llevando a cabo la síntesis de HAp.

Adicionalmente con la tarjeta PDF 96-100-8781 se identificaron picos característicos de portlandita, mejor conocida como cal, este mineral se forma al hidratar hidróxido de calcio, por lo que no es inusual su presencia en el sistema.

La presencia de este mineral se puede asociar con la cinética o eficiencia de la reacción, al preparar el medio electrolítico se mezcla el hidróxido de calcio con agua, por lo cual se hidrata, generando portlandita, al comenzar con el estudio electroquímico la portlandita comienza a reaccionar con el fosfato de amonio, formando HAp, pero si la reacción no llega a finalizar como puede ser el caso de este sistema, ambas fases portlandita e HAp se encontraran presentes, dependiendo el momento de la reacción la cuantificación de una fase y la otra será distinta.

Posterior al tratamiento térmico descrito previamente, los polvos fueron caracterizados. La figura 31 muestra el difractograma correspondiente. Se identifican nuevamente los picos característicos de la HAp y algunos de portlandita, la principal diferencia entre un difractograma y otro es la intensidad y cantidad de picos de una fase y la otra, predominando la presencia de HAp en la muestra.

Posiblemente si la reacción continua se logre la disminución de portlandita en el sistema.

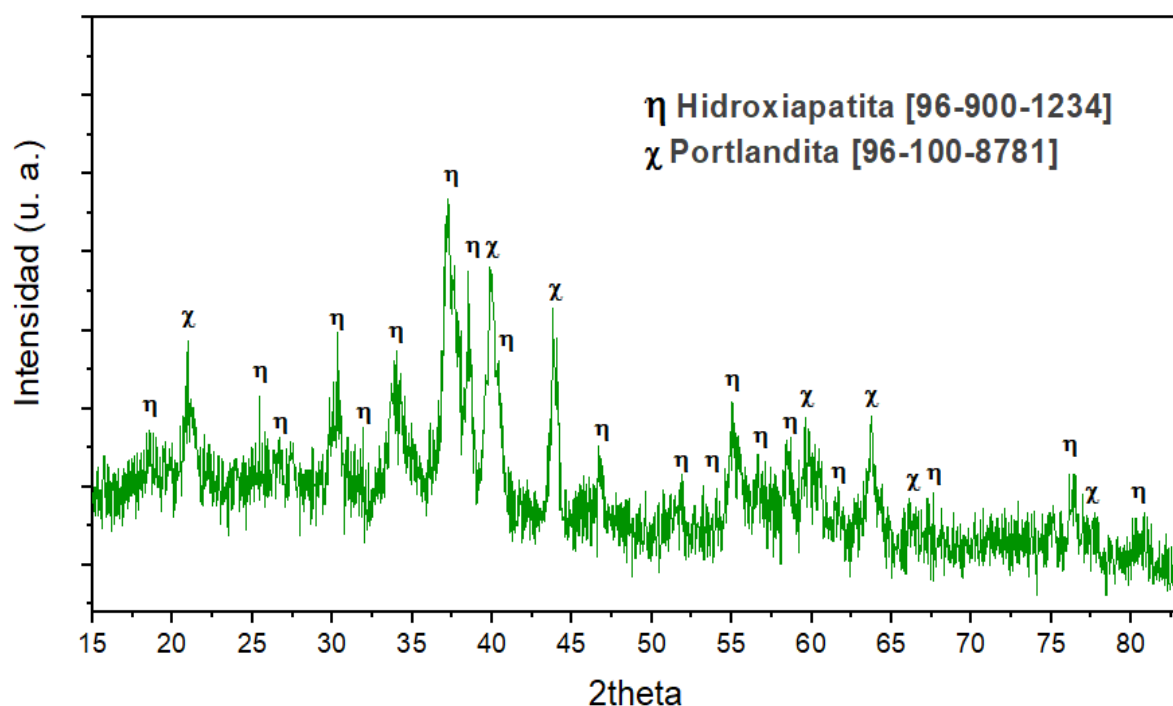


Figura 31. Difractograma de los polvos recuperados de las superficies metálicas después del tratamiento térmico

4.5 Caracterización del electrolito por difracción de rayos X.

Al finalizar las cronoamperometrías de los sistemas, el electrolito restante se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. Una vez que la muestra estuvo libre de humedad se caracterizó por difracción de rayos X.

En la figura 32 se muestra el difractograma obtenido, con ayuda de la tarjeta PDF 96-100-8781 se identificaron los picos característicos de portlandita, es importante mencionar que al finalizar las cronoamperometrías, se presentaba un precipitado, esto puede ser asociado a la baja solubilidad del CaOH_2 en agua, por lo que al transcurrir el tiempo los polvos restantes, estan formados principalmente del precursor.

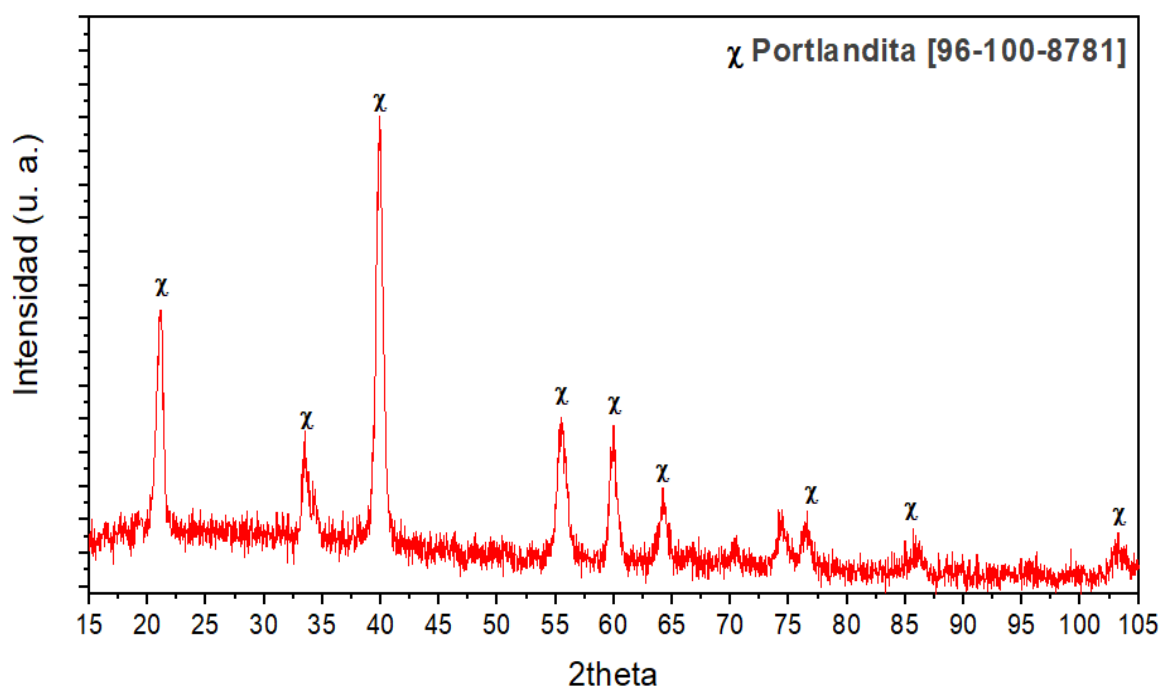


Figura 32. Difractograma de los polvos recuperados del medio electrolítico

CONCLUSIONES

Con este trabajo de tesis se hace evidente la posibilidad de generar recubrimientos de HAp sobre titanio por medio de técnicas electroquímicas para su posible aplicación como biomaterial en el sector salud;

- Se identificó que un medio rico en hidróxido de calcio y fosfato de amonio genera las condiciones adecuadas para llevar a cabo dicha electrosíntesis.
- La caracterización electroquímica permitió observar la interacción que se presenta entre los precursores del medio electrolítico y la superficie de los metales, fue posible encontrar las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo la formación de HAp en cada sistema.
- Las cronoamperometrías permitieron generar un depósito en ambos metales, sin embargo, la señal de respuesta de la aleación Ti6Al4V al aplicarle un voltaje constante generó mayor corriente que la que presentó el A316, por lo que podemos decir que para este trabajo el titanio presenta mejores características electroquímicas y una mayor interacción con los precursores del medio.
- Las micrografías del Ti6Al4V muestran que la electrodeposición de la HAp se favorece en esta superficie. Además, se aprecia que la superficie rugosa del metal permite que los sustratos se depositen con mayor facilidad y comiencen a crecer en todas direcciones formando un recubrimiento.
- La caracterización por espectroscopia IR y DRX confirman la síntesis de HAp en ambos sistemas.

Finalmente, estos resultados determinaron que la cronoamperometría, es una alternativa para la fabricación de recubrimientos de HAp sobre Ti6Al4V, las condiciones del depósito pueden ser refinadas o complementadas con otras técnicas electroquímicas para mejorar la eficiencia de la reacción, la producción de HAp y un electrodeósito con una mayor pureza.

ANEXOS

I. Voltamperometrías cíclicas con medio HAp

Como estudio complementario se preparó un medio a temperatura ambiente, en el que se agregaron 0.2 gr de hidroxiapatita en 50 ml de agua desionizada, con agitación magnética, durante 30 minutos. Este medio fue usado como electrolito con cada sistema (A316 y Ti6Al4V), con la finalidad de observar la interacción que se presenta entre los metales y el medio a base de HAp.

La figura 1 presenta las VCs generadas. El grafico de color negro corresponde al sistema del acero y el de color azul corresponde al sistema del titanio.

El barrido se realizó en una ventana de potencial de -1 V a 1.5 V para ambos sistemas y las VCs obtenidas muestran una interacción similar a la que se presenta con el medio CaOH_2 , lo que podría confirmar la síntesis de HAp en el medio propuesto.

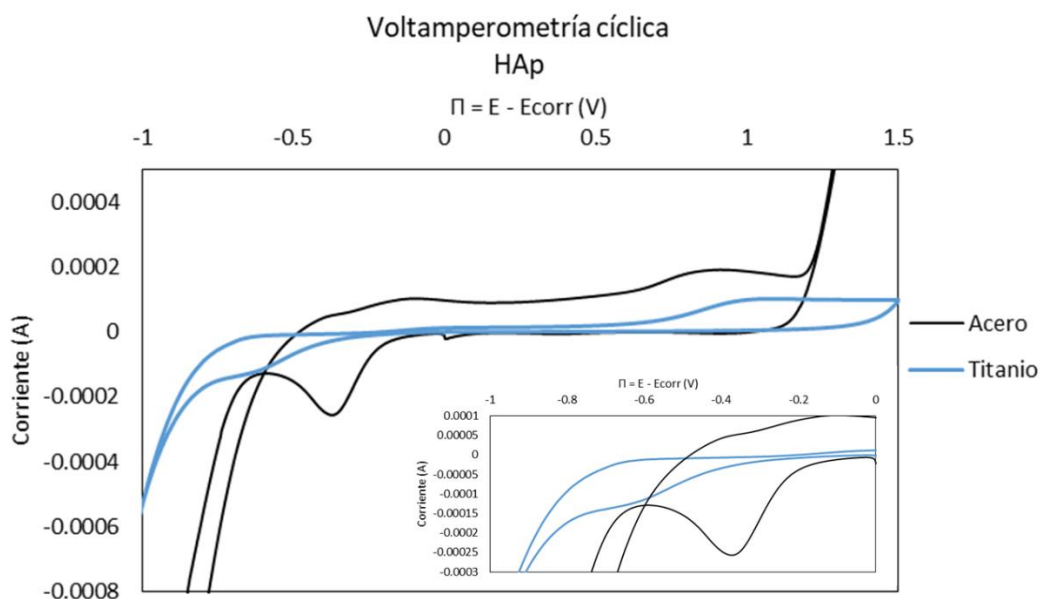


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas generads con elmedio de HAp.

II. Micrografías del depósito generado en la superficie metálica del A316

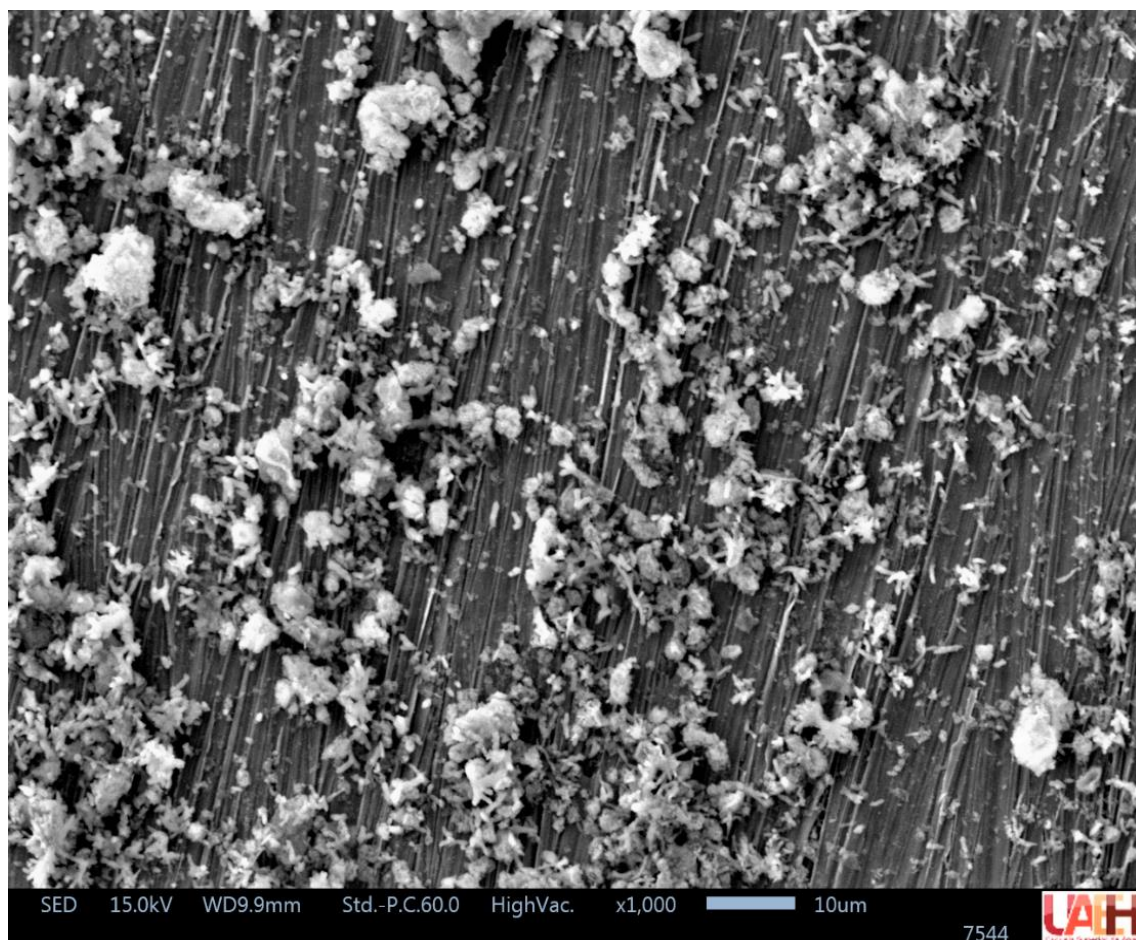
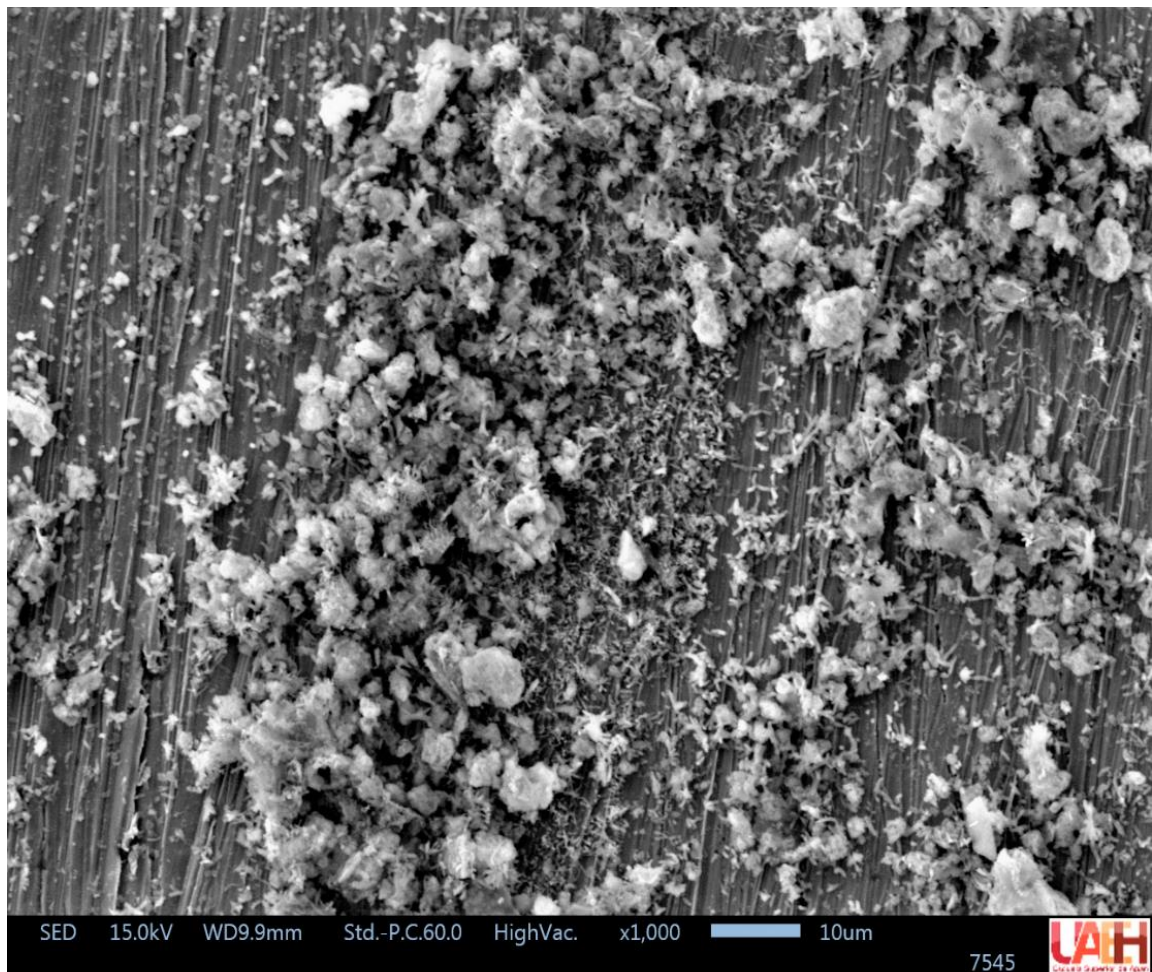
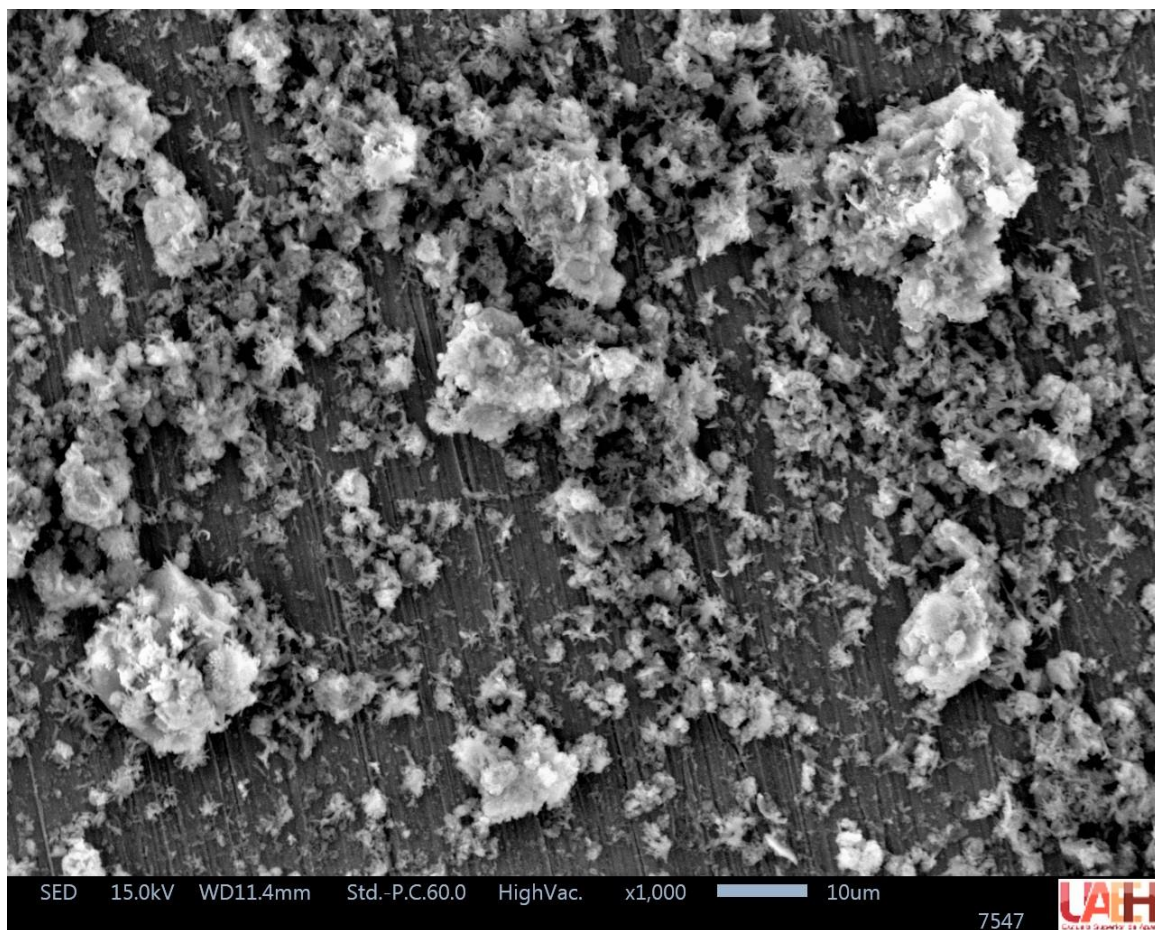


Figura 2. MEB- Conoamperometría del A316
a) 1000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$



*Figura 3. MEB- Conoamperometría del A316
b) 1000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$*



*Figura 4. MEB- Conoamperometría del A316
c) 2000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$*

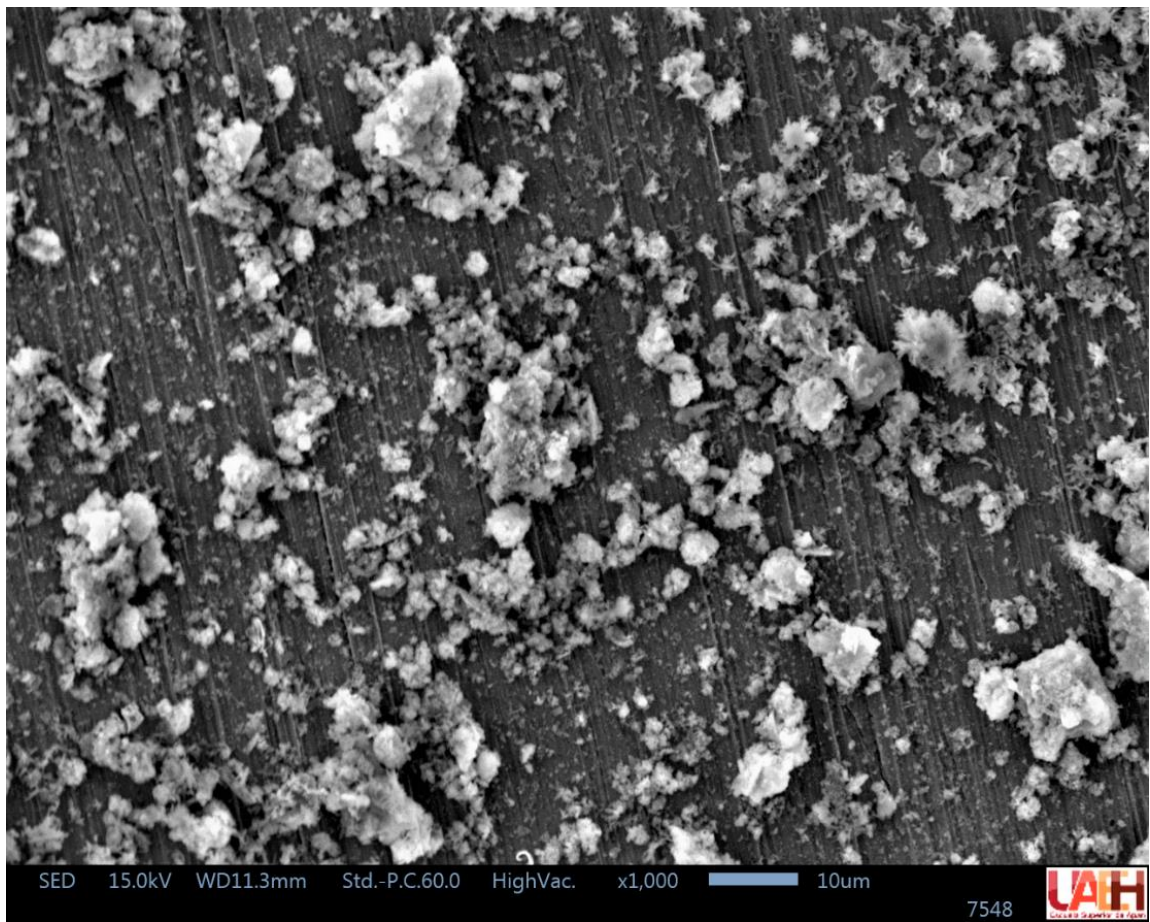
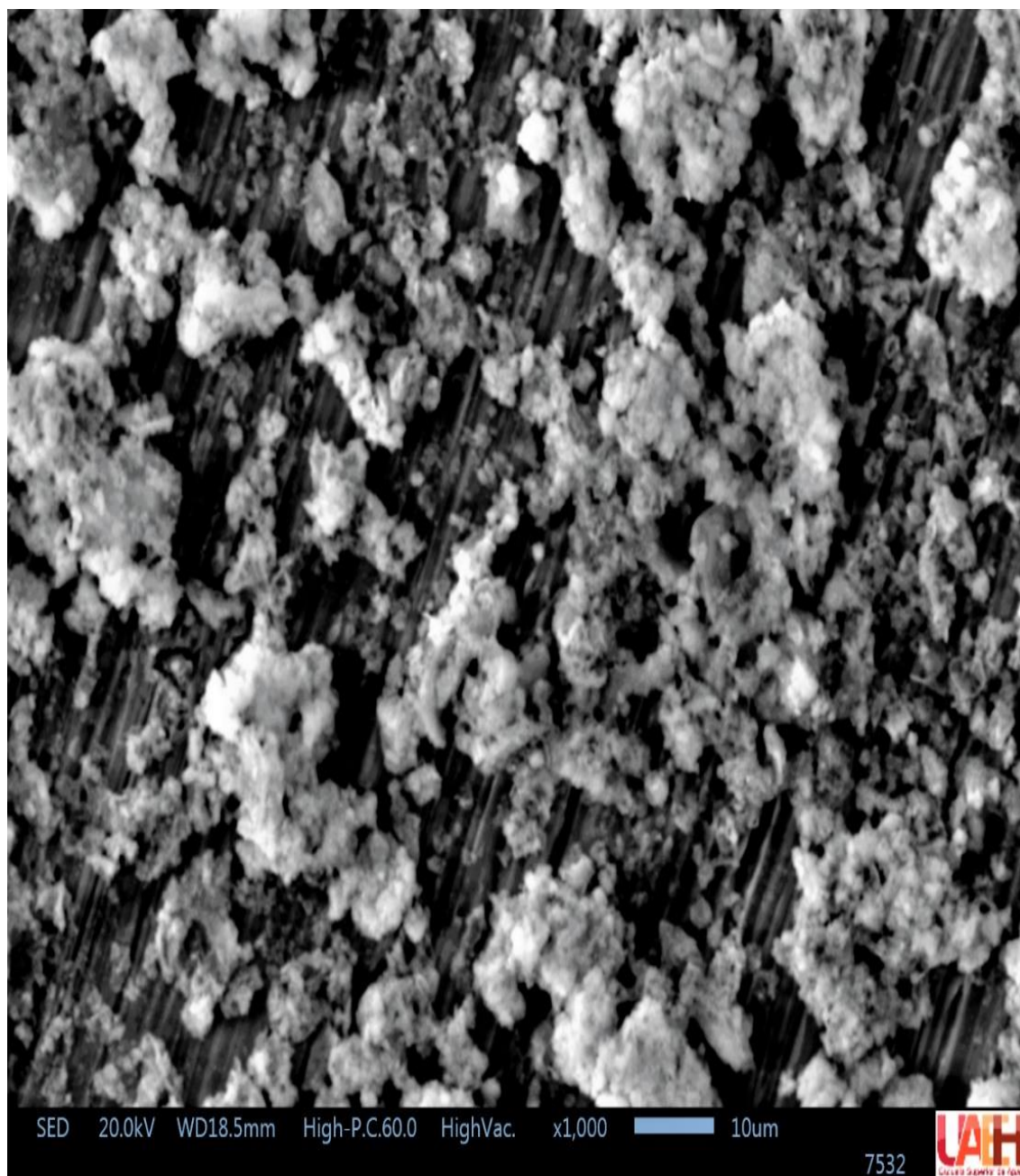
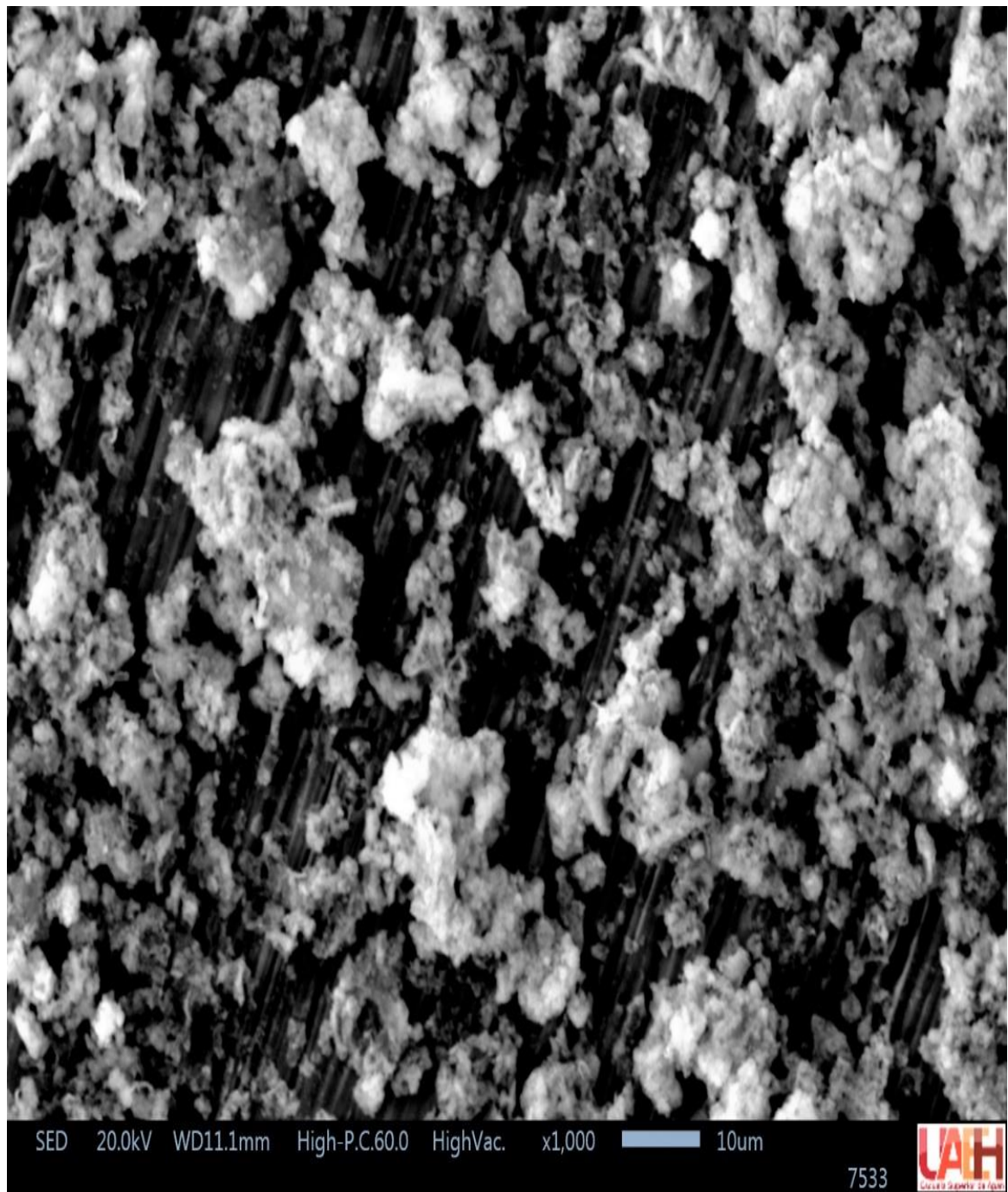


Figura 5. MEB- Conoamperometría del A316
d) 2000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

III. Micrografías del depósito generado en la superficie metálica del Ti6Al4V



*Figura 6. MEB- Conoamperometría del Ti6Al4V
a) 1000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$*



*Figura 7. MEB- Conoamperometría del Ti6Al4V
b) 1000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$*

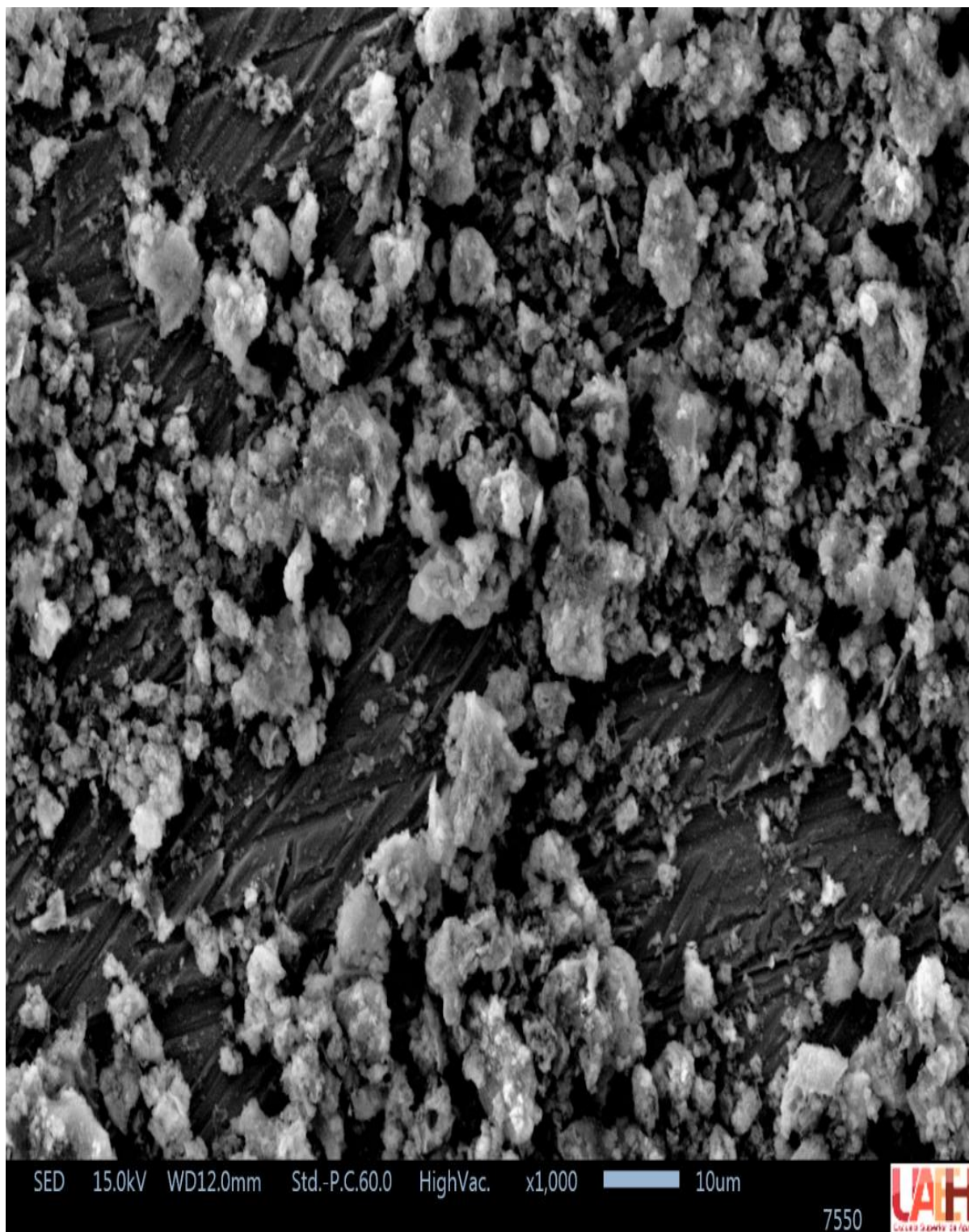


Figura 8. MEB- Conoamperometría del Ti6Al4V
c) 2000 segundos con el medio Ca(OH)_2

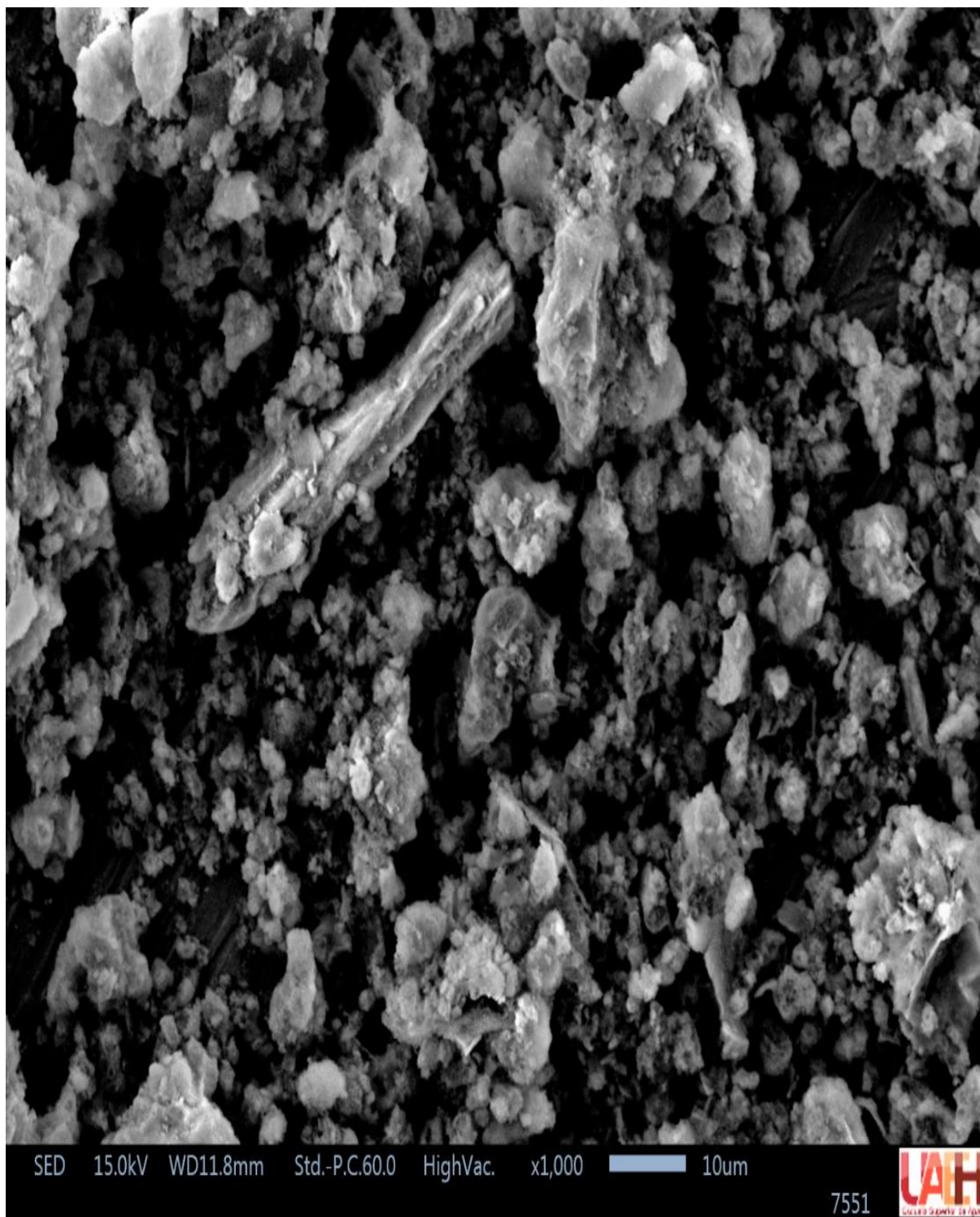


Figura 9. MEB- Conoamperometría del Ti6Al4V
d) 2000 segundos con el medio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

IV. Caracterización por difracción de rayos X de la HAp empleada como referencia

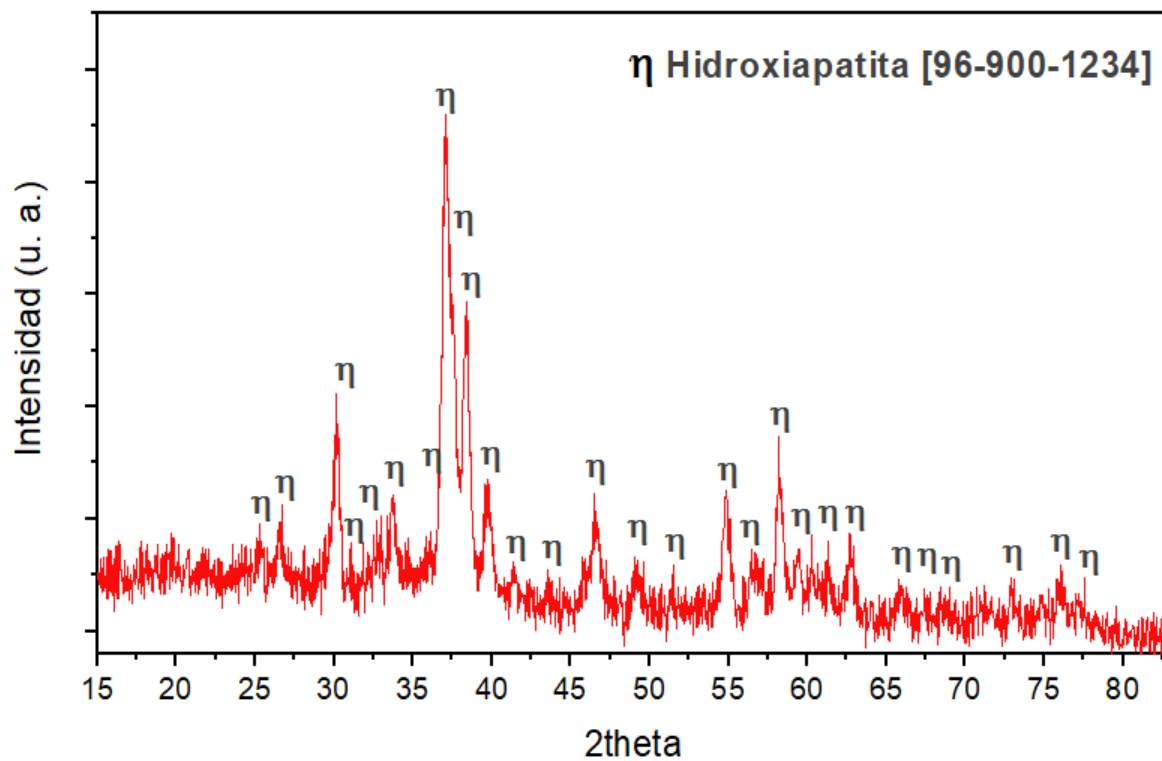


Figura 10. Difractograma de la HAp empleada como referencia.

REFERENCIAS

- [1] G. Duffo, Biomateriales, Argentina: Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2011.
- [2] L. J. Donaldson, A. Cook y R. G. Thomson, «Incidence of fractures in a geographically defined population,» *J Epidemiol Community Health*, pp. 241-245, 1990.
- [3] P. Clark y A. Bremer, Libro Azul de Fracturas México, México: Médica Panamericana, 2021.
- [4] G. Turnbull, J. Clarke, F. Picard y P. Riches, «3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering,» *Bioactive Materials*, vol. 3, nº 3, p. 278–314, 2018.
- [5] M. Vallet, «Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos,» 2004.
- [6] N. Kiaie, F. Aavani y M. Razavi , «Particles/Fibers/Bulk,» *Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation*, pp. 7-25, 2017.
- [7] E. Velasco, J. Pato, A. Cameán y J. J. Segura, «In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology,» *Mutation Research*, pp. 17-23, 2010.
- [8] M. Navarro, . A. Michiardi, O. Castaño y J. A. Planell, «Biomaterials in orthopaedics,» *J. R. Soc. Interface*, pp. 1137-1158, 2008.
- [9] K. S. Manmeet Kaur, «Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for,» *Materials Science & Engineering C*, vol. C, nº 102, pp. 844-862, 2019.
- [10] V. Sáenz de Viteri y E. Fuentes, Titanio y aleaciones de titanio como biomateriales, Londres, 2013.
- [11] M. Vallet, «Biocerámicas; regeneradoras de hueso y portadoras de sustancias biologicamente activas,» *Transatlantica de la educación* , pp. 66-72, 2008.
- [12] D. L. Wise, Biomaterials and bioengineering handbook, 2000.
- [13] H. A. Estupiñán Durán, D. Y. Peña Ballesteros, C. Vásquez Quintero y L. Lara Rodríguez, «Comportamiento electroquímico en ringer's de recubrimientos de HAp obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable 316LVM anodizado,» *Scientia et Technica*, vol. 4, nº 36, pp. 273-278, 2007.

- [14] M. Vallet, «Biocerámicas,» *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, pp. 167-165, 2003.
- [15] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, A. Layrolle y Y. Amourig, «Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration,» *Dental Materials*, pp. 844-854, 2007.
- [16] K. Lee, Y.-H. Jeong, Y.-M. Ko, H.-C. Choe y W. A. Brantley, «Hydroxyapatite coating on micropore-formed titanium alloy utilizing electrochemical deposition,» *Thin Solid Films*, pp. 154-158, 2013.
- [17] M. C. Kuo y S. Yen, «The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature,» *Materials Science and Engineering*, pp. 153-160, 2002.
- [18] M. E. Lodoño, A. Echeverría y F. De La Calle, «Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas,» *EAIA*, pp. 109-118, 2006.
- [19] L.-Y. Huang, K.-W. Xu y J. Lu, «A study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings,» *Ciencia de materiales: Materiales en medicina*, pp. 667-673, 2000.
- [20] R. I. M. H. W. S. W. H. M. A. G. S. A. C. & B. Z. Asri, «A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol–gel and electrochemical depositions on biocompatible metals,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 57, pp. 95-108, 2016.
- [21] S. E. Rodil, «Modificación superficial de biomateriales metálicos,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009.
- [22] M. A. Lizarbe, «Sustitutivos de tejidos: de los biomateriales a la ingeniería tisular,» * *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, pp. 227-249, 2007.
- [23] H. Reyes Blas, I. Olivas Armendáriz, S. A. Martel Estrada y L. E. Valencia Gómez, «Uso de Biomateriales Funcionalizados con Moléculas Bioactivas en la Ingeniería Biomédica,» *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, vol. 40, nº 3, pp. 1-20, 2019.
- [24] D. F. Williams, «On the mechanisms of biocompatibility,» *Biomaterials*, vol. 29, nº 20, pp. 2941-2953, 2008.
- [25] N. Niinomi, «Titanium spinal-fixation implants,» *Titanium in Medical and Dental Applications*, pp. 347-369, 2018.

- [26] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani y A. K. Gogia, «Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review,» *Progress in Materials Science*, vol. 54, nº 3, pp. 397-425, 2009.
- [27] F. Montoliu, «Biomateriales I. Clasificación de los materiales,» *Revista de la Reial Acadèmia de Medicina de Catalunya*, pp. 139-151, 1993.
- [28] R. M. Carranza, G. Duffo y S. Farina, Nada es para siempre: Química de la degradación de los materiales, República de Argentina, 2010.
- [29] N. A. S. A. H. R. H. M. N. H. A. H. Z. I. M. I. & L. T. C. Mohd Pu'ad, «Synthesis method of hydroxyapatite: A review,» *Materials Today: Proceedings*, , 2020.
- [30] M. Vallet Regí y A. L. Doadrio Villarejo, Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas, Madrid.
- [31] E. X. Figueroa Rosales, D. V. Benitez Maldo, J. Martínez Juárez, D. A. Hernandez De la Luz y M. J. Robles Águila, «Hidroxiapatita: un material fuera de serie,» vol. 9, nº 25, pp. 126-134, 2023.
- [32] J. Campa, G. S. Ulloa, L. Bucio, I. A. Belío, R. Velazquez y E. M. Rivera, Biomateriales. Fundamentos, técnicas y aplicaciones, Guadalajara, 2007.
- [33] J. M. Villora, P. Callejas y M. F. Barba, «Métodos de síntesis y comportamiento térmico del Hidroxiapatito.,» *Cerámica y Vidrio*, pp. 443-450, 2002.
- [34] R. Sánchez Tovar, R. M. Fernández Domene, P. Batista Grau, J. García Antón y G. Roselló Márquez, Fundamentos de teoría electroquímica, Universitat Politècnica de València, 2020.
- [35] A. Baeza Reyes y A. d. J. García Mendoza, «Principios de electroquímica analítica,» UNAM, 2011.
- [36] F. Scholz, Electroanalytical Methods, Alemania: Springer, 2009.
- [37] I. Puigdomenech, «Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms,» Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology 100 44 Stockholm, Sweden, 2010.
- [38] Y. Lorena Botero, «Hidroxiapatita carbonatada, una opción como biomaterial para implantes: una revisión del estado del arte,» *Revista Colombiana de Materiales*, nº 8, pp. 79-97, 2016.

- [39] A. Echavarría, «Una perspectiva de los biomateriales vista desde un diseño específico: la prótesis total de cadera,» *Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía*, pp. 95-108, 2003.
- [40] E. Vidal, E. Rupérez y D. Rodríguez, «Electrodeposición de recubrimientos de fosfato de calcio sobre titanio,» *Biomechanica*, pp. 18-24, 2018.
- [41] R. Rodríguez, K. Kim y J. L. Ong, «In vitro osteoblast response to anodized titanium and anodized titanium followed by hidrothermal treatment,» pp. 352-358, 2002.

PRODUCTOS



La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

Elena Alcántara Martínez

Por su participación en el concurso de carteles científicos presentando el trabajo "Electrosíntesis de HAP sobre metales para su potencial aplicación en implantes estructurales" en el marco de actividades del Segundo Congreso Estatal de investigación en Ciencias de los Materiales, compartiendo autoría con "María Aurora Veloz Rodríguez, Rosa Ángeles Vázquez García, Oscar Javier Hernández Ortiz, Juan Hernández Ávila y Abril Fonseca García", efectuado de manera virtual y organizado por el Capítulo Estudiantil UA EH – SMMater durante los días 20 y 21 de abril de 2023.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 21 de abril de 2023.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"




Dr. Otilio Acevedo Sandoval
Director del Instituto de
Ciencias Básicas e
Ingeniería


Dr. Félix Sánchez de Jesús
Jefe del Área Académica de
Ciencias de la Tierra y
Materiales


Ing. Brayan Javier
Lorenzano Hernández
Presidente del Capítulo
Estudiantil UA EH - SMMater


Dr. Jesús González
Hernández
Presidente de la Sociedad
Mexicana de Materiales

 Número de control: ICBI-D/R405/2023

RESUMEN

Obtener recubrimientos de hidroxiapatita (HAp) en aleaciones metálicas como el acero 316 y el Ti6Al4V es una alternativa para la elaboración de implantes con aplicaciones en áreas donde se requiere de materiales sometidos a esfuerzos compresivos. En este trabajo se hace uso de la electroquímica para elaborar recubrimientos de HAp sobre acero 316 y Ti6Al4V; en donde se utilizaron 2 medios electrolíticos que teóricamente favorecen la síntesis de HAp. Se realizó la curva de polarización para ambos metales y posteriormente se caracterizaron las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) donde la morfología de los depósitos y el análisis elemental por EDS permitió identificar que el medio 2 favorece la electrosíntesis de fosfatos cálcicos similares a la HAp, dando la pauta para la optimización de las condiciones y lograr el recubrimiento esperado.

INTRODUCCIÓN

El hueso es el segundo tejido más trasplantado con cuatro millones de operaciones anuales utilizando diferentes alternativas óseas (figura 1) en todo el mundo [1].

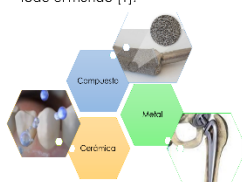


Figura 1. Materiales usados en el área médica para la fabricación de implantes.

Cerámicas como la (Hap) son usadas como cementos y/o sustitutos óseos, presentan buenas propiedades biológicas debido a la similitud que tienen con el hueso [2], pero su baja tenacidad a la fractura limitan su aplicaciones como implante (figura 2).



Un sistema que combine las propiedades biológicas de la HAp y las propiedades mecánicas del metal sería considerado un implante ideal.

Los metales biocompatibles como el acero 316 y Ti6Al4V muestran buenas propiedades mecánicas [3] pero la adherencia que se presenta en la interfaz metal-hueso no es buena y la osteointegración es deficiente.

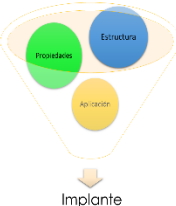


Figura 2. Aspectos a considerar para la fabricación de implantes.

Selección del medio electrolítico

Medio 1

Cloruro de calcio
Fosfato de sodio monobásico

Element	Wt%
C	15.75
O	42.75
N	6.34
Cl	15.62
Ca	16.58
T	7.11
Total	100.00

Figura 6. Micrografía MEB-EDS del depósito generado.

Medio 2

Hidróxido de calcio
Fosfato de amonio

El análisis de composición elemental (EDS) de los depósitos de la superficie de los metales permitió seleccionar al medio 2 como el más adecuado para la síntesis de HAp. El depósito generado con el medio 1 (figura 6) presenta en su composición Cl, lo cual no es adecuado considerando la composición química de la HAp $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$.

Estudio electroquímico

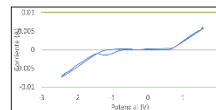


Figura 7. Voltamperograma.

Se identificó el potencial y corriente (figura 7) en el que se lleva a cabo el depósito en la superficie de los metales y posteriormente se realizaron cronoamperometrias (figura 8) para caracterizar los depósitos obtenidos.

Electrolito	Medio 2
Tiempo del depósito	1000 s

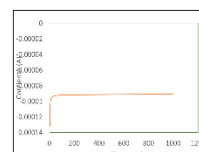


Figura 8. Cronoamperometría

Caracterización de los recubrimientos

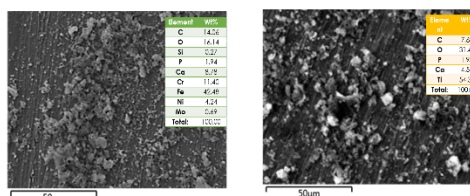


Figura 9. Micrografías MEB-EDS de los depósitos generados en las superficies de los probetas.
a) Probeta de acero, b) Probeta de titanio.

METODOLOGÍA

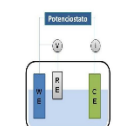


Figura 4. Celda electrolítica.

Caracterización de los recubrimientos • MEB

Estudio electroquímico • Potencial • Corriente

Determinación de las condiciones del medio electrolítico. • Reactivos • Concentraciones • pH

Preparación de muestras • Corte de discos metálicos • Pulido de la superficie de trabajo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de probetas

En la figura 5 se observan las superficies metálicas de las muestras. Una superficie irregular como la que se genera al pulir favorece el anclaje de los depósitos.

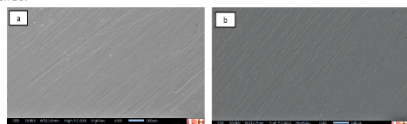


Figura 5. Superficies de los electrodos de trabajo observadas por MEB.
a) Probeta de acero, b) Probeta de titanio.

CONCLUSIONES

La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (figura 9) muestra la morfología de los depósitos y el análisis elemental por EDS permitió identificar que el medio 2 favorece la electrosíntesis de fosfatos cálcicos similares a la HAp, dando la pauta para la optimización de las condiciones que permitan lograr el recubrimiento esperado.

REFERENCIAS

- [1] G. Turnbull, J. Clarke, F. Picard y P. Riches, «3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering», *Bioactive Materials*, vol. 3, n° 3, p. 278-314, 2018.
- [2] G. Duffo, *Biomateriales*, Argentina: Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2011.
- [3] N. Ninomi, «Titanium spinal-fixation implants», *Titanium in Medical and Dental Applications*, pp. 347-369, 2018.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a CONACYT por el apoyo otorgado mediante la beca 801305 a Elena Alcántara Martínez, en el programa de Maestría en Ciencias de los Materiales que se realiza en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

CURSOS Y SEMINARIOS



Otorgan el presente

CONSTANCIA

a

Elena Alcántara Martínez

Por su participación en las conferencias impartidas durante el V Seminario Regional de Materiales Avanzados, mismo que se efectuó de manera virtual, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados, perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, realizado del 6 al 8 de octubre de 2021.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 8 de octubre de 2021.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Lider del Cuerpo Académico de
Materiales Avanzados

Dr. Félix Sánchez De Jesús
Jefe de AACTyM

ICBI Número de control: ICBI-AACTyM/2387



INDUSTRIAS GARAY E INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA
SAS DE C.V.
LE OTORGA EL SIGUIENTE

CERTIFICADO

POR SU PARTICIPACIÓN EN EL SEMINARIO WEB
**Fundamentos de la Espectroscopia
Infrarroja**

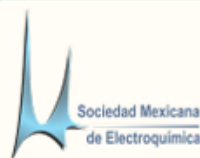
Que se llevó a cabo el día 12-11-2021 con una duración de 2 hrs. de forma remota
Se extiende el Certificado Num. IXU4XS-CE000017 en la Ciudad de México, de forma digital a:

Elena Alcántara Martínez

Ing. Claudia Hernández A.
Especialista Espectroscopia

F-IGI-025 – Rev 0

Made for free with Certify'em



**SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA**



Otorga la siguiente CONSTANCIA a:

ELENA ALCÁNTARA MARTÍNEZ

Por su asistencia a los:
"Seminarios de Invierno de la SMEQ 2022"

28 de Febrero de 2022
Ciudad de México

DR. JOSÉ CABRAL MIRAMONTES
Presidente del Comité Ejecutivo
SMEQ 2021-2023

DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN
Presidente del Consejo Consultivo
SMEQ 2019-2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Department of Materials and Earth Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 19 de mayo de 2022

Número de control: ICBI-ACCTyM/949/2022

Asunto: Constancia de participación en el capítulo estudiantil.

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este medio se hace constar que **Alcántara Martínez Elena**, participó en las actividades del Primer Congreso Estatal de Investigación en Ciencias de los Materiales efectuado de manera virtual y organizado por el Capítulo estudiantil UAEH – SMMater durante los días 16 y 17 de mayo del dos mil veintidós.

Se extiende la presente para los fines y efectos a los que haya lugar.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

M. en C. Carlos Alfredo Zamora Valencia
Presidente del capítulo estudiantil
UAEH - SMMater

Dra. Patricia del Carmen Zambrano
Robledo Presidenta de la Sociedad
Mexicana de Materiales

Dr. Félix Sánchez de Jesús
Jefe del Área Académica de Ciencias
de la Tierra y Materiales
Vo.Bo.

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director ICBI
Vo.Bo.

BJLH/



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2270,2280
Fax 2109
aacctym_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



EL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



otorga la presente

CONSTANCIA

a:

Elena Alcántara Martínez

Por su asistencia al curso:

“Electrocatalisis en la Química Orgánica”
impartido por los Dres. Bernardo A. Frontana y Robert Francke
el 29 y 30 de septiembre, 4, 5 y 6 de octubre de 2022
(22 horas)

Ciudad Universitaria, CDMX, a 6 de octubre de 2022

Dr. Braulio Rodríguez Molina
Secretario Académico

Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
Coordinador del curso



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

La Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

Otorga la presente

CONSTANCIA

A: Elena Alcántara Martínez

Por su destacada participación como **MIEMBRO** del Capítulo Estudiantil de la
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo de la Sociedad Mexicana de Materiales A.C

Ciudad de México, 2023.


Dr. Jesús González Hernández
Presidente


Dr. J. Manuel Mora-Hernández
Coordinador de Capítulos estudiantiles