A thick dark blue vertical bar is positioned on the left side of the page. From the bottom of this bar, several thin, curved lines in shades of blue and grey extend upwards and outwards, creating an abstract, organic shape.

Determinación de los parámetros de proceso del anodizado por plasma químico en Ti-6Al-4V para diferentes electrolitos

Trabajo Final - Ingeniería en Materiales

Cardozo, Evelin Florencia
FACULTAD DE INGENIERÍA



Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata

----- TRABAJO FINAL -----

Determinación de los parámetros de proceso del anodizado por plasma
químico en Ti-6Al-4V para diferentes electrolitos

----- AUTOR -----

Evelin Florencia Cardozo

----- DIRECTOR -----

Ing. Kyung Won Kang

----- ESPECIALIDAD -----

Ingeniería en Materiales

----- Título -----

Investigación Tecnológica

----- MESA EVALUADORA -----

Calificación en números y letras

Evaluador
Firma y aclaración

Evaluador
Firma y aclaración

Evaluador
Firma y aclaración

Agradecimientos

Este proyecto de tesis tiene un significado inmensurable, de una etapa enriquecedora y llena de total esfuerzo. En toda mi experiencia universitaria y en la realización de este proyecto, ha habido personas a las que les agradezco infinitamente, porque sin su valioso aporte no hubiese sido posible este trabajo.

En primer lugar, quiero dar gracias a mi amor, Franco por ser un apoyo incondicional en mi vida, por creer en mí cuando ni yo misma lo hacía, por ayudarme en todo y siempre sin importar nada, por incentivarme a seguir en los momentos difíciles, por ser tan especial y lograr que cada día quiera ser una mejor persona. Gracias por llenar mi vida de paz y felicidad, te amo.

Les doy gracias a mis papás, Susana y Daniel, por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Pero sobre todo por darme el amor y la confianza necesaria para lograrlo. A mi hermana Carla y mis gordis, Alex y Estefi, por estar para mí de manera incondicional, ayudarme siempre, llenarme el alma con su amor, por alentarme en los momentos difíciles confiando en mi capacidad y habilidades para lograr mis metas, por esas sonrisas divinas que son la luz de mis ojos. Los amo!

Gracias a mi directora, Adriana Kang, por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento como científica, guiarme, apoyarme, por su constante interés a lo largo del desarrollo de la tesis, por ser una excelente docente y haber dejado una huella invaluable en mí como persona y como profesional.

Les agradezco la confianza, apoyo y dedicación a mis formadores, quienes se han esforzado por ayudarme a llegar al punto en el que me encuentro. En especial a Juan Manuel Echarri por su incondicional predisposición para cualquier duda o consulta, por su buen humor siempre, por su inmensa paciencia y por su preocupación por mí y mi evolución como alumna. Gracias a Adriana Lemos una excelente docente, por brindarme herramientas para mi desarrollo profesional y personal y por su acompañamiento y calidez.

Gracias a Florencia Gatti, por ser mi amiga, por explicarme y enseñarme sus conocimientos, gracias por su hermosa locura que me hace reír tanto y me alegra los días.

Gracias a todos los integrantes del LIMF, por incluirme en la familia que han formado. En especial a Carlos Llorente por abrirme las puertas del laboratorio, por ser un excelente docente y profesional y a Joaquín y Claudia, siempre dispuestos a combatir mis dudas y ayudarme.

Gracias a Nicolás Scarano, por haberme brindado el espacio para desarrollar la tesis en las instalaciones de Kinetical SRL. Ha sido un placer tener la oportunidad de trabajar con vos.

Índice

Agradecimientos	ii
Índice	iii
Resumen	vi
Capítulo 1: Introducción	1
Objetivo General.....	4
Objetivo Particular	4
Alcance	4
Capítulo 2: Titanio y sus aleaciones	5
Propiedades	9
Físicas.....	9
Químicas.....	10
Mecánicas	11
Capítulo 3: Titanio como biomaterial	12
Introducción.....	13
Desarrollo histórico de los biomateriales metálicos	13
Definiciones de biocompatibilidad	13
Consideraciones básicas en el diseño de biomateriales	14
Titanio y sus aleaciones como biomaterial.....	14
Interacción de la superficie de Ti con los tejidos biológicos.....	16
Interfaz célula-material.....	16
Influencia de la topografía superficial	19
Influencia de las propiedades físicas superficiales.....	19
Capítulo 4: Métodos de modificación de superficie	21
Introducción.....	22
Métodos Químicos	22
Grabado Ácido.....	22
Peróxido de hidrógeno	23
Tratamiento Alcalino	24

Deposición química de vapor	25
Anodizado por Plasma Químico	26
Sol-Gel.....	30
Métodos Físicos	30
Blastinado.....	31
Spray por plasma.....	32
Deposición física de vapor	33
Implantación y deposición de iones.....	35
Capítulo 5: Técnicas de Caracterización y Ensayo	37
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
Espectroscopia Dispersiva en Energías (EDS)	40
Ensayo de Adhesión	40
Rugosidad	41
Ángulo de Contacto	42
Evaluación in vitro de la capacidad de formar apatita en biomateriales	43
Capítulo 6: Procedimiento Experimental	45
Material.....	46
Instrumental.....	46
Procedimiento Experimental	49
Anodizado por Plasma Químico	49
Ensayo con NaOH.....	53
Ensayo en SBF.....	53
Ángulo de Contacto	54
Capítulo 7: Resultados y Discusión	55
Anodizado por Plasma Químico (APQ).....	56
Observación en SEM	56
Adhesión	58
Rugosidad	59
Medición de Espesor	63
Tratamiento Alcalino y SBF	65
Observación en SEM	65



Trabajo Final - Ingeniería en Materiales

*Determinación de los parámetros de proceso del anodizado
por plasma químico en Ti-6Al-4V para diferentes
electrolitos*



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

Ángulo de Contacto	67
Composición química del recubrimiento formado mediante EDS.....	68
Capítulo 8: Conclusiones y Perspectivas Futuras	71
Conclusiones	72
Perspectiva a Futuro	73
Capítulo 9: Bibliografía	74
Referencias	75
Capítulo 10: Anexos	80

Resumen

Al momento de implantar un material en el cuerpo humano, las características mecánicas y topográficas desempeñan un rol fundamental y determinan si habrá una adecuada o inadecuada respuesta de los diferentes tipos de células presentes en el medio biológico a las superficies. De hecho, estas propiedades determinan los fenómenos que se desarrollaran en la interfaz entre el dispositivo implantado y el entorno biológico.

Debido a esto, han sido desarrollados una variedad de tecnologías para la modificación de la superficie de los implantes dentales, ortopédicos y de traumatología incluyendo modificaciones a través de métodos químicos y/o físicos.

En este trabajo se realiza el análisis del comportamiento de implantes de Ti6Al4V ELI, cuya superficie fue modificada a través del proceso de anodizado por plasma químico. Se realizaron varias condiciones modificando los parámetros de proceso, con el fin de evaluar el comportamiento del biomaterial.

La caracterización de las superficies obtenidas se efectuó mediante el uso combinado de microscopia electrónica de barrido, ensayo de adhesión, técnicas estereoscópicas para medición de rugosidad y ensayo de ángulo de contacto.

En base a los ensayos de caracterización topográfica y adherencia del recubrimiento se determina cual es la condición óptima realizada en el proceso de anodizado por plasma químico y se evalúa el comportamiento in vitro del material con y sin tratamiento alcalino previo.



Capítulo 1: Introducción

Desde la antigüedad ha sido necesario el desarrollo de biomateriales para la recuperación o sustitución de tejidos, órganos o funciones del cuerpo humano. Por lo que, el comportamiento de los mismos en sistemas biológicos es crítico y de suma importancia para el desarrollo de implantes biomédicos e ingeniería de tejido.

Cada vez es mayor la necesidad tanto de suplantar las partes del cuerpo que se pierden, de manera natural o debido a un accidente o trauma, como de facilitar la correcta auto-reparación de un miembro dañado. Para realizar esta tarea se requiere introducir un objeto ajeno dentro del cuerpo huésped, sin que el mismo produzca daños o efectos adversos en la persona. Por esta razón, el desarrollo en materiales biocompatibles ha sido sujeto de estudio y ha ido evolucionando a lo largo del tiempo.

El uso de dispositivos biomédicos data de más de 2400 años, siendo los más empleados en la antigüedad los ojos de vidrio y los dientes de madera. En la Figura 1 pueden observarse implantes dentales de madera unidos entre sí por alambre de oro, utilizados por los romanos, aztecas y fenicios.



Figura 1.- Dientes de madera utilizados por los romanos, aztecas y fenicios [1].

En 1829, Levert realizó los primeros estudios tendientes a determinar la compatibilidad biológica de materiales implantables, ensayando plata, oro, plomo y platino en perros. En 1860, el cirujano inglés Joseph Lister introduce las técnicas asépticas, las que reducen la infección abriendo así las puertas a las modernas prácticas quirúrgicas. En 1886, el cirujano alemán Hansmann empleó por primera vez placas de acero para facilitar la reparación de fracturas de huesos. Éstas adolecían de defectos de diseño y se deterioraban rápidamente en el cuerpo humano.

Años más tarde, en el 19° Congreso de la Sociedad Alemana de Cirugía se presentaron los primeros conceptos para el trasplante total de cadera, algunos de los cuales todavía se encuentran en práctica.

En 1893, Lane desarrolla un sistema de tornillos de carbón para placas de fijación de fracturas de huesos y un par de años más tarde, Roentgen descubre los Rayos X, los cuales se transforman en una herramienta insustituible de diagnóstico en la ortopedia y traumatología.

En el siglo XX comenzó a trabajarse con aceros inoxidable como material resistente a la corrosión y adecuado para dispositivos ortopédicos. En 1928, Fleming introduce el primer antibiótico, la penicilina, que es seguido posteriormente por las sulfamidas (1932). En 1931, un cirujano de Boston, Smith-Petersen desarrolla un dispositivo de vidrio destinado a la aplicación de prótesis parciales de cadera y clavos para la fijación de huesos.

En 1936, se introducen las aleaciones base cobalto para cirugía ortopédica, gracias a los trabajos de Venable y Stuck. En 1938, cirujanos británicos llevan a cabo el primer reemplazo total de cadera, y como consecuencia de los desarrollos generados por la medicina durante la segunda guerra mundial, se introducen nuevas técnicas ortopédicas y quirúrgicas.

Luego de la segunda guerra mundial, Ridley inventa las lentes intraoculares de acrílico y en 1949 se efectúa el primer implante. A pesar de los fracasos iniciales, las ingeniosas observaciones de Ridley, su creatividad y talento, han permitido la implantación de más de 7 millones de lentes intraoculares por año [1]. En la Figura 2 puede observarse una lente intraocular de polimetilmetacrilato diseñada por Ridley.

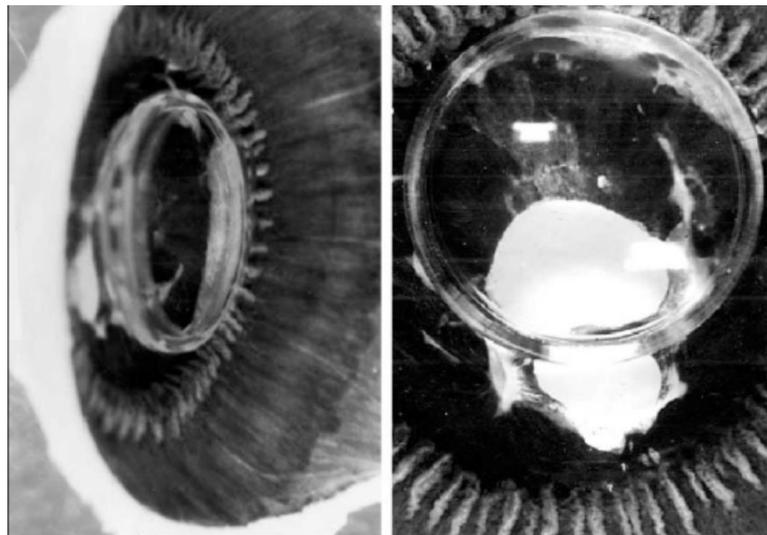


Figura 2.- Lente intraocular diseñada por Ridley [2].

A principios de la década del 50, se desarrollan las aleaciones base titanio, siendo en la actualidad, de los mejores candidatos para el desarrollo de implantes dentales y prótesis ortopédicas en la industria biomédica debido a su excelente biocompatibilidad con el tejido celular, su buena estabilidad mecánica y su elevada resistencia a la corrosión. Sin embargo, el titanio es un material inerte, por lo que su osteointegración, es decir, la adhesión entre el tejido óseo y el implante se encuentra limitada, debido a lo cual resulta necesario realizar tratamientos superficiales [3].

Objetivo General

El objetivo del presente trabajo final es determinar los principales parámetros de proceso del anodizado por plasma químico en Ti-6Al-4V, para diferentes electrolitos.

Objetivo Particular

Los parámetros a determinar que definen el anodizado por plasma químico son densidad de corriente o voltaje aplicado, tiempo de exposición y composición química del electrolito.

Alcance

La determinación de la condición óptima de anodizado por plasma químico se realizará a través del estudio de la topografía del recubrimiento mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido Analítica, rugosidad por la técnica estereometría, ensayo de adhesión Rockwell C según la norma VDI 3198, ángulo de contacto y análisis de la biocompatibilidad mediante el ensayo de fluido corporal simulado.

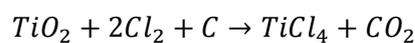
Capítulo 2: Titanio y sus aleaciones

El titanio es un metal que presenta excelentes características en cuanto a resistencia mecánica, ductilidad, respuesta a los tratamientos térmicos y resistencia a la corrosión. Las propiedades de las aleaciones de titanio dependerán de los elementos de aleación, tratamientos térmicos, y conformado plástico optimizados según la aplicación. Por lo que su uso se encuentra extendido en varias áreas, dentro de las cuales se destacan las aplicaciones en la industria aeronáutica, espacial y biomédica.

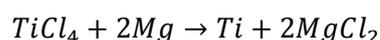
William Gregor, mineralogista y químico, descubrió el titanio en 1791. Gregor se encontró con una arena negra única, conocida en la actualidad como ilmenita (FeTiO_3), mientras examinaba la arena magnética del río Helford, en el Menachan Valley en Cornwall, Inglaterra. Removiendo el hierro presente en el compuesto mediante un imán y tratando la arena con ácido clorhídrico, produjo un óxido impuro de un nuevo elemento. Él lo nombró "mechanita" por la fuente de localización. Cuatro años más tarde, el químico Martin Heinrich Klaproth encontró óxido de titanio en un mineral húngaro conocido como "rutilo". La mitología griega le proveyó un nuevo nombre de los hijos de Urano y Gaia, los titanes. Los titanes fueron odiados por su padre y por este motivo fueron mantenidos cautivos en la corteza terrestre, similar a la fuerza para extraer el mineral y por esa razón lo llamó Titanio.

Pasaron más de 100 años hasta que Matthew Albert Hunter del Rensselaer Polytechnic Institute en New York, pudo aislar el titanio mediante el calentamiento de tetracloruro de titanio con sodio en un contenedor de acero. Finalmente, Wilhelm Justin Kroll de Luxemburgo es reconocido como padre del titanio industrial cuando en 1932 produjo cantidades significativas de titanio por combinación de tetracloruro de titanio con calcio. Kroll demostró en la Dirección de Minas de los Estados Unidos que el titanio podía ser extraído comercialmente mediante la reducción de tetracloruro de titanio cambiando el reductor de calcio a magnesio. Actualmente es el proceso más ampliamente utilizado para la obtención de titanio y es conocido como *Proceso Kroll* [4].

El proceso parte de un mineral pudiendo ser rutilo o ilmenita. Si el mineral de partida es ilmenita, éste se debe tratar previamente para extraer el hierro a partir de la electro-fusión con carbono, obteniendo TiO_2 . En una primera etapa se realiza la cloración del TiO_2 en un lecho fluidizado a 1000°C que contiene carbono (coque). El cloro se introduce en forma gaseosa por la parte inferior del lecho, obteniéndose dióxido de carbono (CO_2) y tetracloruro de titanio (TiCl_4) gaseoso. Las reacciones que ocurren en esta primera etapa son las que se describen a continuación:



El dióxido de carbono y tetracloruro de titanio son sometidos a un proceso de destilación fraccionada, en donde se logra la separación del dióxido de carbono y/o monóxido de carbono por diferencias de puntos de ebullición. El TiCl_4 purificado se almacena bajo atmósfera de gas inerte para evitar la re-oxidación del mismo. Luego se procede a la reducción del tetracloruro de titanio con magnesio metálico a una temperatura aproximada de 850°C , produciéndose la siguiente reacción global:



Existe una variante a dicho proceso, en la cual la reducción del tetracloruro de titanio se realiza con sodio fundido, denominándose en este caso *Proceso Hunte*. La elección de magnesio en lugar de sodio fundido para la reducción radica en una cuestión de costos.

El siguiente paso en el proceso consiste en una destilación en vacío a una temperatura aproximada de 800°C para lograr la eliminación de los residuos de MgCl₂, los cuales se recuperan por vía electrolítica.

El titanio metálico es triturado en partículas finas y almacenado en atmósfera inerte, generalmente de Argón. La fusión del mismo se realiza en vacío por la avidez de oxígeno que posee el titanio, a través del proceso de re-fusión por arco, obteniéndose lingotes de titanio metálico.

El titanio es un elemento alotrópico, es decir, existe en dos formas cristalográficas. A temperatura ambiente, el titanio no aleado o comercialmente puro (cp.) tiene una estructura hexagonal compacta (HCP) denominada fase alfa (α). A 883°C dicha fase transforma a fase beta (β), la cual posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). La manipulación de estas variaciones cristalográficas, a través de aleantes y procesos termo mecánicos, son la base para el desarrollo de un amplio rango de aleaciones de diferentes propiedades mecánicas (resistencia a la termofluencia, resistencia a la fatiga, aptos para temperaturas criogénicas). Dichas fases también proveen un conveniente camino para categorizar los productos de titanio, mediante una clasificación basada en las fases presentes [5].

La base para la manipulación de la microestructura en las aleaciones de titanio durante un tratamiento térmico, se centra alrededor de la transformación beta a alfa que ocurre en esas aleaciones. Esta transformación puede ocurrir martensíticamente o por nucleación y crecimiento, dependiendo de los elementos de aleación y la velocidad de enfriamiento.

En la Figura 3 puede observarse un diagrama de fase pseudobinario, donde el eje de la composición representa la cantidad de elementos estabilizadores de la fase beta.

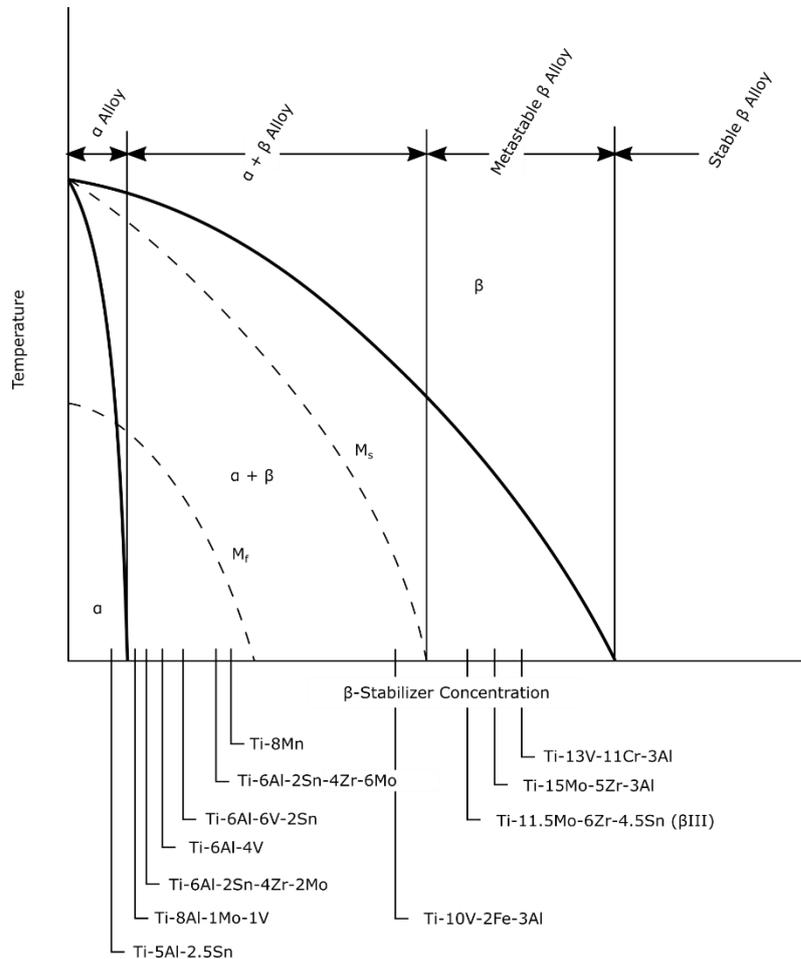


Figura 3.- Composiciones de algunas aleaciones de titanio típicas relacionadas con el diagrama de fase pseudobinario del titanio [6].

En las aleaciones alfa el principal elemento de aleación es el aluminio y además, contienen en menor cantidad elementos tales como niobio y estaño. Estos últimos son estabilizantes de la fase alfa debido a que inhiben la transformación alfa a beta. Dichas aleaciones, por lo general, poseen una resistencia a la termofluencia (creep) mayor que las aleaciones beta, y se utilizan para aplicaciones a altas temperaturas. Los grados ELI¹ tienen una alta ductilidad y tenacidad a temperaturas criogénicas, debido a que contienen un bajo contenido de elementos intersticiales.

La morfología de los constituyentes alfa genera diferentes características en las aleaciones de titanio. En las aleaciones cercanas a alfa y alfa-beta existen variaciones en las morfologías obtenidas con diferentes tratamientos térmicos. Por un lado, una estructura alfa equiaxiada fina (asociada con alta resistencia a la tracción, buena ductilidad y resistencia a la fisuración por fatiga) ocurre cuando las aleaciones alfa-beta son procesadas por debajo de la temperatura *beta*

¹ ELI hace referencia a la sigla en inglés *Extra Low Interstitial*.

*transus*², mientras que una alfa acicular (asociada con una excelente resistencia a la termofluencia, alta tenacidad a la fractura y una alta resistencia a la propagación de la fisura por fatiga) ocurre por un calentamiento sobre la temperatura *beta transus* y la subsecuente transformación beta durante el enfriamiento y envejecido. Finalmente, la microestructura intermedia con alfa acicular y equiaxiada provee buena resistencia a la termo fluencia sin un excesivo compromiso de la resistencia a la fatiga.

En aleaciones alfa-beta y aleaciones beta, una pequeña cantidad de beta se encuentra en equilibrio a temperatura ambiente. Por otra parte, una fase beta metaestable puede ser producida en aleaciones alfa-beta que posean suficientes elementos de aleación que estabilicen la fase beta. La composición de estas aleaciones debe de ser tal que la temperatura de transformación martensítica (*M_s*) se encuentre por debajo de la temperatura ambiente.

Las aleaciones beta contienen elementos de transición como el vanadio y molibdeno que tienden a disminuir la temperatura de transición alfa-beta promoviendo el desarrollo de la fase beta. La mencionada aleación evidencia algunas propiedades como: excelente formabilidad en un amplio rango de temperaturas, excelente dureza y una gran respuesta a los tratamientos térmicos.

Las aleaciones alfa-beta tienen una composición en la que se encuentran en equilibrio ambas fases, entre las cuales del 10-50% es fase beta a temperatura ambiente. La aleación más común con este tipo de estructura es la aleación Ti6Al4V.

Las propiedades de dichas aleaciones pueden ser controladas mediante tratamientos térmicos que permiten controlar las cantidades de fase alfa y beta presentes.

Propiedades

Físicas

El titanio y sus aleaciones poseen un alto punto de fusión, son paramagnéticas, tienen buenas propiedades de transferencia de calor con un coeficiente de expansión térmica tan bajo como los aceros y un cuarto que las aleaciones de aluminio [7] y en algunas aleaciones, como la de Ti6Al4V, poseen una alta biocompatibilidad.

En la Tabla 1 se describen valores típicos de las propiedades físicas del titanio y sus aleaciones.

² Se llama *beta transus* a la temperatura a la cual no hay presencia de fase alfa.

Tabla 1.- Propiedades físicas del titanio.

Propiedades	Valor
Peso Atómico	47,90
Densidad	$4,51 \frac{g}{cm^3}$
Punto de fusión	$1668 \mp 10^{\circ}C$
Conductividad térmica	$11,4 \frac{W}{mK}$
Coefficiente de expansión térmica lineal	$8,41 \frac{\mu m}{mK}$
Conductividad eléctrica	3%IACS

En general, dichas aleaciones no suelen utilizarse en servicio a temperaturas mayores a 550°C, debido al detrimento que presentan sus propiedades mecánicas, pero son excelentes para ser utilizados a temperaturas criogénicas.

Químicas

El titanio cp. ofrece excelentes propiedades en lo que respecta a resistencia a la corrosión en diversos ambientes, excepto en medios con presencia de iones fluoruros. Dicha resistencia es debida a una capa de óxido protectora muy adherente y estable que se forma sobre la superficie. A causa de la gran reactividad y afinidad de oxígeno que poseen el titanio y sus aleaciones, esta capa de óxido se forma de manera instantánea y espontáneamente cuando el metal fresco está expuesto al aire o a una atmósfera oxidante.

El titanio y sus aleaciones presentan un mejor desempeño que los aceros inoxidable en varios medios corrosivos, por lo que su selección para equipamientos en industrias químicas y afines es cada vez mayor.

En la Figura 4 se logra observar el rango de resistencia a la corrosión en varios sistemas metálicos, evidenciándose el excelente comportamiento del titanio en ambientes oxidantes.

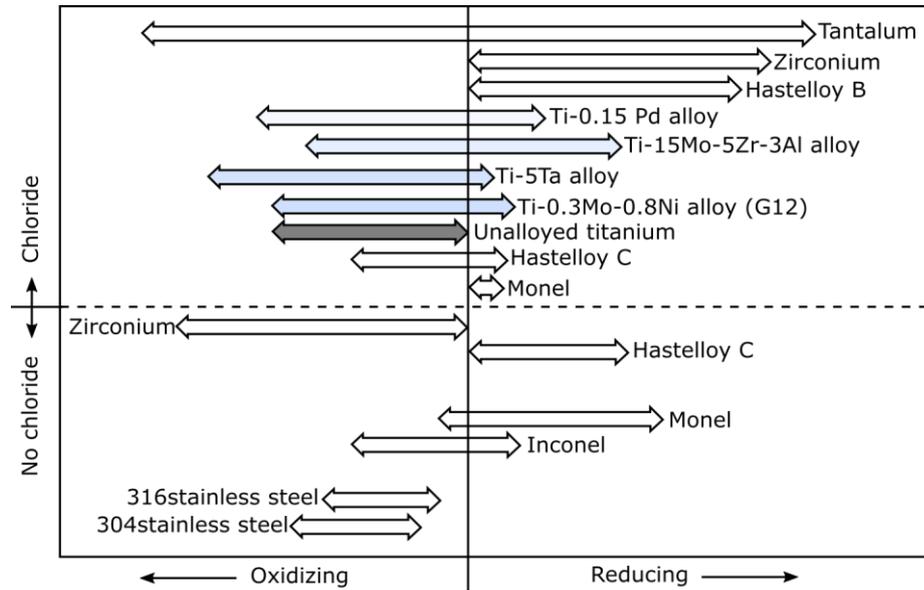


Figura 4.- Rango de resistencia a la corrosión para diferentes aleaciones [7].

Mecánicas

El comportamiento mecánico de las aleaciones de titanio en un componente se encuentra definido por una gran cantidad de factores, o combinación de ellos, para obtener una determinada microestructura. Entre los más importantes se encuentran la cantidad de elementos de aleación e impurezas, tratamientos térmicos y procesos de conformado.

El titanio cp. puede ser altamente endurecible por aleación, procesado y tratamiento térmico post procesado, por lo que resultan atractivas cuando se requieren de materiales con una relación de resistencia/densidad elevada.

En la Tabla 2 se realiza una comparación entre las aleaciones típicas de titanio, con un acero de alta resistencia, evidenciando la característica destacable de estas aleaciones.

Tabla 2.- Comparación de las propiedades mecánicas de aleaciones de titanio con un acero de alta resistencia, a 20°C.

Aleación	Densidad	Resistencia a la tracción	Resistencia a la tracción / Densidad
	g/cm^3	MPa	$\frac{MPa}{g/cm^3}$
Titanio cp.	4,51	400	89
Ti6Al4V	4,43	895	202
Ti4Al3Mo1V	4,51	1380	306
Acero 4340	7,90	1980	251

Capítulo 3: Titanio como biomaterial

Los beneficios de la resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, resistencia mecánica, baja densidad, entre otras, vuelven al titanio cp. y algunas de sus aleaciones excelentes para su aplicación en materiales implantables y dispositivos biomédicos.

Su bajo modulo elástico y en especial su alta relación resistencia mecánica/densidad, vuelven a este material superior en aplicaciones ortopédicas y de traumatología a los biomateriales metálicos disponibles, tales como las aleaciones base cobalto y los aceros inoxidables y es por esta razón que el desarrollo de las mismas se encuentra bajo análisis.

Introducción

Desarrollo histórico de los biomateriales metálicos

El uso de materiales metálicos para implantes médicos se remonta al siglo XIX durante la revolución industrial, cuando la industria del metal comenzaba a expandirse.

El desarrollo de implantes metálicos fue impulsado por un aumento en la demanda de reparar huesos, típicamente para fijación de fracturas internas de huesos largos. Sin embargo, casi ningún intento de implantar dispositivos metálicos, tales como alambres espinales y pasadores de hueso hechos de hierro, oro o plata, tuvieron éxito hasta que la técnica quirúrgica aséptica de Lister se implementó en la década de 1860. Desde entonces los materiales metálicos han predominado en cirugías ortopédicas, teniendo el principal rol en la mayoría de los dispositivos ortopédicos y piezas dentales, incluyendo dispositivos temporales y permanentes.

Recientemente, un esfuerzo creciente se ha invertido en la investigación de biomateriales en aplicación de cirugías de reconstrucción no convencional de tejidos duros y órganos, tales como la aplicación de aleaciones NiTi con memoria de forma para stent vascular y el desarrollo de nuevas aleaciones base magnesio para ingeniería de tejido y regeneración.

Pese al gran número de metales y aleaciones disponibles, solo unos pocos son capaces de tener éxito a largo plazo como materiales implantables. Estos materiales pueden ser organizados en cuatro grupos basados en el principal elemento de aleación: aceros inoxidables, aleaciones base Co, aleaciones base Ti y otras (aleaciones NiTi, base Mg y base Ta). Una variedad de implantes realizados de los tres primeros grupos ha sido aprobado por la FDA (Food and Drug Administration) de Estados Unidos y son usados rutinariamente en prácticas ortopédicas [8].

Definiciones de biocompatibilidad

Desde que un biomaterial es designado para ser usado en íntimo contacto con tejido vivo, es esencial que no cause ningún efecto perjudicial. Williams sugirió que la biocompatibilidad cubre todos los aspectos de la función del biodispositivo, incluyendo la interacción con las células y tejidos. Los requerimientos para esta biocompatibilidad son complejos y estrictos variando con la aplicación médica. En algunos estudios, la biocompatibilidad de un biomaterial es clasificada de acuerdo a su habilidad para inducir la muerte de células o tejidos (citotoxicidad), daño genético (mutagenicidad), formación de cáncer (cancerinogenicidad), respuesta inmune (alergia) o coagulación la sangre (trombosis). Tomando todos estos tipos de problemas, una definición universal de biocompatibilidad ha sido establecida por la FDA, en el sentido de que el material no induce ningún daño medible al huésped.

Consideraciones básicas en el diseño de biomateriales

El diseño y selección de un biomaterial depende de la aplicación médica específica. En función de servir segura y apropiadamente por un largo período de tiempo sin rechazo, un implante metálico debe de poseer las siguientes características esenciales:

- Excelente biocompatibilidad (no tóxico).
- Alta resistencia a la corrosión.
- Propiedades mecánicas adecuadas.
- Alta resistencia al desgaste.
- Osteointegración.

Titanio y sus aleaciones como biomaterial

El uso del titanio y sus aleaciones como biomaterial se ha ido incrementando debido a su bajo módulo elástico, biocompatibilidad superior y mejorada resistencia a la corrosión comparada con aleaciones base Co y aceros inoxidable. Estas propiedades atractivas llevan a la introducción del titanio cp. y aleaciones alfa-beta, siendo la más utilizada Ti6Al4V.

Dependiendo de su composición química el titanio cp. es categorizado en 4 grados, donde el %wt de inclusiones se ve incrementado desde el Grado I al IV alcanzando un máximo de 0,7%wt. Los niveles de O (0.18-1.4%wt), N (0.03-0.05%wt) y Fe (0.2-0.5%wt) son monitoreados estrictamente debido a que afectan notablemente la tenacidad y ductilidad del titanio [9].

En la Tabla 3, se detalla la composición química de los diferentes grados de titanio cp. utilizado como material para implantes [10].

Tabla 3.- Composición química de titanio no aleado según norma ISO 5832-2.

Elemento	Límite máximo [%wt]			
	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Nitrógeno	0.03	0.03	0.05	0.05
Carbono	0.10	0.10	0.10	0.10
Hidrogeno	0.125	0.0125	0.0125	0.0125
Hierro	0.20	0.30	0.30	0.50
Oxígeno	0.18	0.25	0.35	0.40
Titanio	Balance	Balance	Balance	Balance

En la Tabla 4, se detallan las propiedades mecánicas de los diferentes grados de titanio cp. utilizado como material para implantes [10].

Tabla 4.- Propiedades mecánicas de titanio no aleado según norma ISO 5832-2.

Grado	Propiedades Mecánicas			
	Módulo de Young [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Limite elástico 0.2% [MPa]	Alargamiento [%]
1	106-108	240	170-310	24
2	106-108	343	275-410	20
3	106-108	440	377-520	18
4	106-108	550	480	20

Diseño microestructural

Debido a que el titanio cp. presenta una excelente resistencia a la corrosión, un punto primordial en el diseño de las aleaciones de titanio son las propiedades mecánicas. Por lo que el uso de elementos de aleación es un factor a considerar, debiendo tener especial cuidado en no influenciar de manera negativa las propiedades de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión de las aleaciones para aplicaciones biomédicas.

En la Tabla 5, se detallan la composición química requerida para la aleación Ti6Al4V [11] y Ti6Al4V ELI [12] para uso biomédico.

Tabla 5.- Composición química requerida para las aleaciones Ti6Al4V y Ti6Al4V ELI según norma ASTM F1472-14 y ASTM F136-13 respectivamente.

Elemento	Límite máximo [%wt]	
	Ti6Al4V (Ti Gr. 5)	Ti6Al4V ELI (Ti Gr. 5 ELI)
Nitrógeno	0.05	0.05
Carbono	0.08	0.08
Hidrogeno	0.015	0.012
Hierro	0.30	0.13
Oxígeno	0.20	0.25
Aluminio	5.50-6.75	5.50-6.50
Vanadio	3.50-4.50	3.50-4.50
Titanio	Balance	Balance

En la Tabla 6, se detallan las propiedades mecánicas requeridas para las aleaciones Ti6Al4V [11] y Ti6Al4V ELI [12] utilizadas como material para implantes y las propiedades mecánicas que posee el hueso cortical [13] a modo de comparación.

Tabla 6.- Propiedades mecánicas requeridas para las aleaciones de titanio utilizadas como biomaterial en comparación con las del hueso cortical.

Aleación	Propiedades Mecánicas			
	Módulo de Young [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Limite elástico 0.2% [MPa]	Alargamiento [%]
Ti6Al4V	106-108	895-930	825-869	10
Ti6Al4V ELI	106-108	825-860	760-795	10
Hueso Cortical	16-22	120-150	-	-

Biocompatibilidad

Comparada con aceros inoxidable y aleaciones base cobalto, las aleaciones de titanio han demostrado un comportamiento superior en términos de biocompatibilidad debido a su alta resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas más cercanas a las del hueso.

La importancia de la similitud en cuanto a propiedades mecánicas entre el hueso y el biomaterial radica en el efecto *stress shielding* o también llamado efecto escudo. De acuerdo a la ley de Wolff, la densidad ósea depende de la carga a la que se encuentre sometido el hueso. Si la carga de un hueso en particular aumenta, el hueso se regenerará a si mismo volviéndose más fuerte para resistirla. Cuando se coloca un implante con mayor módulo de elasticidad, la carga se encuentra soportada por este y el hueso disminuye su densidad ósea, ya sea volviendo más poroso o haciéndose más fino [14].

Interacción de la superficie de Ti con los tejidos biológicos

Interfaz célula-material

Una interfaz se define como la conexión física entre dos aparatos o sistemas independientes. En este caso los sistemas independientes son la superficie del implante y el tejido biológico circundante. El estudio de diversas interfaces (implante-hueso, implante-sangre, implante-piel, etc.), así como estudios *in vivo* de la adhesión y proliferación celular sobre diferentes biomateriales, han demostrado que los sistemas biológicos tienen la habilidad de reconocer cualquier detalle a nivel molecular [15]. El reconocimiento está programado en las moléculas y células a través de su arquitectura tridimensional, la arquitectura química y sus propiedades dinámicas. Entre las propiedades físico-químicas de las superficies que se ha determinado que afectan la respuesta celular se encuentran: la mojabilidad (superficie hidrofílica o hidrofóbica), energía superficial, rugosidad, textura, composición química, carga superficial y morfología.

La energía superficial es uno de los factores superficiales más importantes en lo que respecta a adhesión y proliferación celular y, sin embargo, tiene menor influencia en la orientación celular siendo de mayor relevancia factores como textura, rugosidad y morfología.

Los procesos que ocurren al colocar un biomaterial dentro del cuerpo humano, ilustrados en la Figura 5, se describen a continuación tomando en cuenta las propiedades de los biofluidos y de la superficie.

1. Las primeras biomoléculas que alcanzan la superficie son las moléculas de agua (Figura 5 (a)) lo cual ocurre en nanosegundos. Las moléculas de agua se adhieren a la superficie formando una mono-capa o una bi-capa, cuya estructura es diferente a la del agua líquida. El agua interacciona con las superficies de acuerdo a las propiedades de mojabilidad de estas; en una superficie hidrofílica las moléculas de agua pueden disociarse formando una superficie terminada en grupos -OH o bien se adhieren fuertemente en forma de H₂O. Mientras que, en una superficie hidrofóbica, las moléculas de agua sin disociarse se adhieren débilmente a la superficie.
2. Posteriormente se incorporan los iones hidratados presentes en el medio biológico (Figura 5 (b)) tales como Na⁺ y CF formando una doble capa cuya extensión depende de las propiedades electrostáticas entre la solución y la superficie del implante.
3. Poco tiempo después, las proteínas y otras moléculas se acercan a la superficie donde se adsorben y/o de-sorben dependiendo de la concentración relativa en la solución, su tamaño y las propiedades electrostáticas establecidas entre las biomoléculas y la capa de agua (Figura 5 (c)). De hecho, las biomoléculas (incluidas las proteínas) también tienen una capa de hidratación superficial que interacciona con el agua adsorbida en la superficie. El equilibrio termodinámico entre ambas capas interfaciales es la que determina la configuración final de las proteínas. La capa de proteínas adsorbidas será una mezcla de proteínas en diferentes estados de conformación cuya composición depende en gran parte de las propiedades superficiales del implante, particularmente de la adsorción previa de las moléculas de agua (Figura 5 (d)).
4. Al acercarse las células a la superficie lo que “observan” es una superficie cubierta de una capa de proteínas cuya composición y conformación varía según las propiedades físico-químicas superficiales. Las células son mucho más complejas y de mayor tamaño que las proteínas (100-10000 veces mayor) e interaccionan con ellas a través de extensiones celulares, de la membrana celular, de proteínas y de receptores celulares ((Figura 5 (e)). De modo que la respuesta implante-célula dependerá, en gran parte, del tipo de proteínas y su conformación. El resultado de la interacción puede ser la integración del implante o bien el encapsulamiento del mismo en una capa fibrosa.

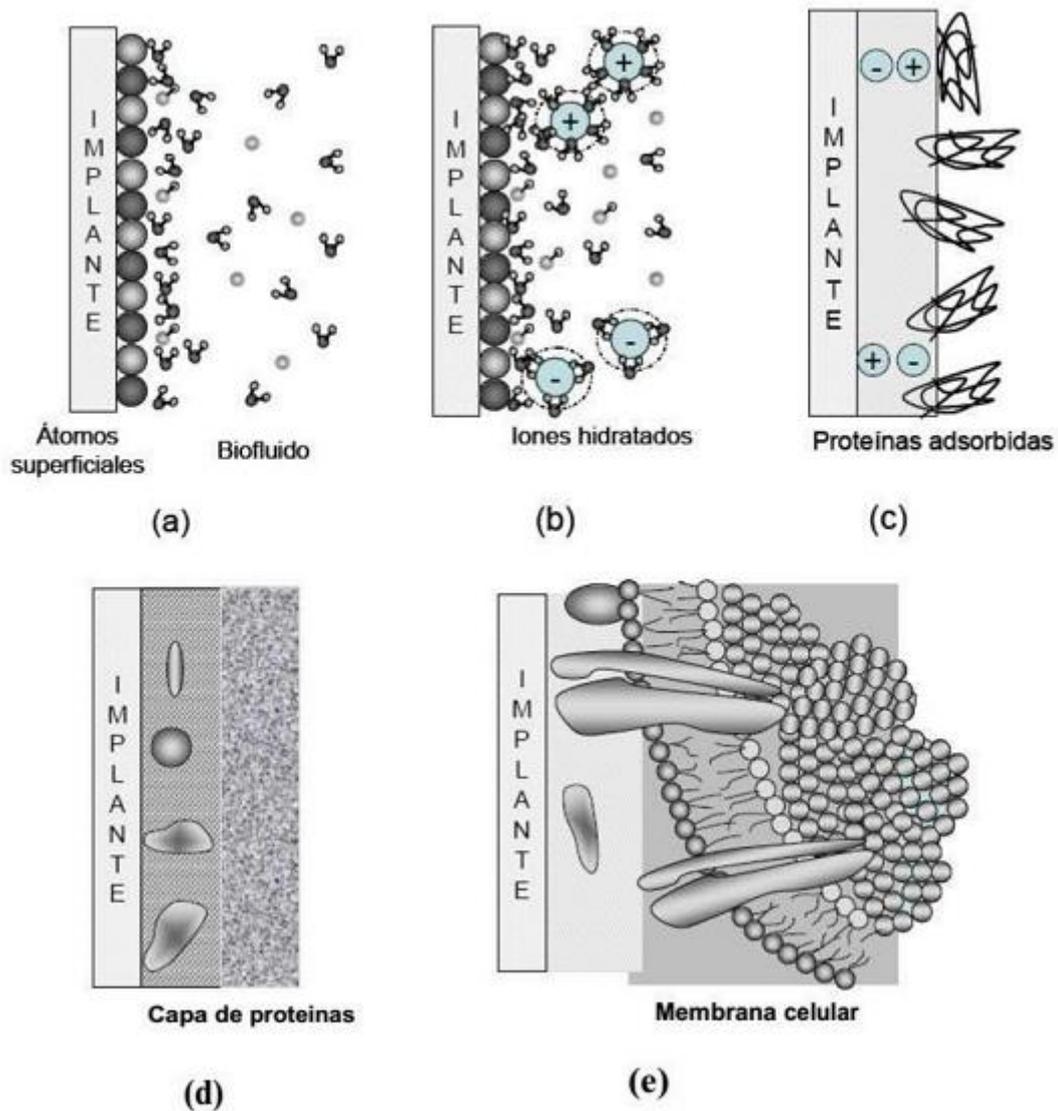


Figura 5.- Secuencia de eventos que ocurren al colocar un biomaterial dentro del cuerpo humano [15].

En un implante ideal en hueso, seguido de la reacción inflamatoria, las células provenientes de la médula ósea se diferenciarían en osteoblastos, formando una capa cerca de la superficie del implante junto con los fibroblastos. Los osteoblastos y fibroblastos penetran la capa de coágulo, reemplazándola y llenando el espacio entre el hueso y el implante con una matriz extracelular rica en colágeno que luego mineraliza. Durante la mineralización se forman vesículas en la matriz que confinan el material calcificado. Al romperse la membrana de las vesículas, emergen los cristales de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{FClOH})$) formando estructuras calcificadas. Estos continúan creciendo y mineralizando hasta alcanzar y unirse a la superficie del implante. La adhesión de estas células precursoras al sustrato junto con la formación de una matriz extracelular mineralizada son esenciales para la diferenciación de los osteoblastos [15].

Influencia de la topografía superficial

Tanto la naturaleza como la textura de las superficies influyen de manera significativa en la respuesta biológica, desde la adsorción de proteínas en la superficie del implante, la diferenciación y crecimiento celular [16]. En comparación con las superficies lisas, las superficies rugosas presentan una mayor área de contacto para la integración con el hueso, y a su vez, permite el crecimiento interno de los tejidos [17, 18].

Cabe destacar que la rugosidad presenta una influencia considerable sobre los valores de ángulo de contacto, modificando en gran medida la interacción del implante con el fluido corporal [19]. Cuando las superficies son hidrofílicas presentan un comportamiento mejorado en cuanto a la interacción del implante y el fluido debido a la capacidad de disociar las moléculas de agua o provocar una adhesión fuerte a las mismas, siendo una etapa primordial para la integración del implante [20].

En general la rugosidad de una superficie se divide en macro, micro y nano rugosidad, siendo las últimas dos las que poseen mayor relevancia en el estudio de los biomateriales.

La micro rugosidad que presenta la superficie de los implantes se define en el intervalo de 1-10 μ m. Este rango de rugosidad maximiza el interbloqueo entre el hueso mineralizado y la superficie del implante, aunque cuando la micro rugosidad se encuentra por encima de los 2,5 μ m, la adhesión y diferenciación celular disminuyen notablemente [20, 21]. Por lo que, se considera que el rango óptimo para los valores de micro rugosidad en implantes metálicos es de 1-2.5 μ m [17, 22]. Se han desarrollado una gran variedad de métodos con el fin de crear rugosidades superficiales determinadas mejorando el comportamiento óseo del implante.

Los perfiles de superficie en el rango nanométrico poseen un rol fundamental en la adsorción de proteínas, adhesión de células osteoblásticas y, por lo tanto, en la tasa de osteointegración. Sin embargo, la reproducibilidad de superficies en el rango nanométrico está limitada por los tratamientos químicos actuales, siendo dificultoso el control de la misma. Además, se desconoce el rango de valores sobre los cuales los resultados obtenidos en cuanto a absorción de proteínas y adhesión celular sean óptimos.

Influencia de las propiedades físicas superficiales

La energía superficial de un biomaterial está determinada por la densidad de carga superficial y por la polaridad neta de la carga. La carga eléctrica superficial existente en el implante influye en la adsorción de las proteínas y sobre las células en contacto [23]. La carga superficial de un implante es conocida por ser un factor clave en la adhesión de las células óseas y para la mineralización ósea temprana de la interfaz hueso-implante [24].

Diversas investigaciones in vitro deslumbran que la interacción de células de anclaje, tales como los osteoblastos, con la superficie de titanio que posee carga positiva, mejora la adherencia generando un contacto íntimo entre la célula y el material. Por otro lado, cuando la superficie presenta una carga negativa los osteoblastos presentan puntos de fijación muy localizados y las interacciones con proteínas celulares de mediación son débiles [24].

Algunas técnicas, como la implantación de iones, permite generar una superficie con una carga iónica determinada optimizando diversos factores, tales como la adhesión y conformación de las proteínas adsorbidas logrando una mejora en la adhesión, proliferación y migración de las células de anclaje.



Capítulo 4: Métodos de modificación de superficie

Al momento de implantar un material en el cuerpo humano, la superficie del material tiene un rol muy importante en la respuesta del ambiente biológico con dispositivos médicos artificiales. Debido a esto, han sido desarrollados una variedad de tecnologías para la modificación de la superficie de los implantes ortopédicos y de traumatología incluyendo modificaciones a través de métodos químicos y/o físicos. Dichos tratamientos no inducen únicamente cambios topográficos, sino que además, conllevan a alteraciones en la composición química y en las propiedades físico-químicas de la superficie mejorando la interacción con el ambiente biológico.

Introducción

Las propiedades volumétricas de los biomateriales para odontología, traumatología y ortopedia, tales como: no toxicidad, resistencia a la corrosión o degradación controlada, bajo módulo de elasticidad y alta resistencia a la fatiga, han sido reconocidos por ser altamente relevantes en lo que respecta a la selección de un biomaterial.

En implantes de titanio, los procesos de manufactura usualmente producen una superficie tensionada, deformada plásticamente, con óxido y restos de productos de los diferentes procesos de conformado, de manera que las superficies “originales” no son apropiadas para aplicaciones biomédicas. Otra razón importante que lleva a la modificación superficial en componentes de titanio es que las propiedades específicas de la superficie son diferentes a las propiedades volumétricas requeridas del material, por ejemplo, en función de lograr una adecuada integración biológica, se requiere una buena osteointegración.

Los métodos de modificación superficial no solo retienen los excelentes atributos volumétricos del material tales como resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión, relativo bajo módulo de elasticidad y formabilidad, sino que también provee a la superficie de propiedades específicas requeridas para diferentes aplicaciones tales como rugosidad, funcionalización, bajo ángulo de contacto, etc. [25].

Métodos Químicos

Los métodos químicos en titanio y sus aleaciones se basan en reacciones químicas que ocurren en la interfaz entre el titanio y la solución. Los procedimientos más comunes y utilizados son tratamiento ácido, alcalino, con peróxido de hidrógeno, calor y de pasivación.

Grabado Ácido

El grabado o tratamiento de la superficie de los implantes con diferentes combinaciones de ácidos (ácido nítrico, clorhídrico, sulfúrico, etc.) ha sido introducido para incrementar su rugosidad y mejorar su respuesta biológica y clínica [26].

El grabado ácido es usualmente utilizado para remover óxido y contaminación obteniendo una superficie limpia y uniforme. Para preparar la superficie, se utiliza una combinación de ácidos compuesta generalmente por 10-30 vol% de HNO_3 y 1-3 vol% de HF en agua destilada. El ácido fluorhídrico ataca fácilmente el TiO_2 reaccionando con el titanio para formar fluoruros de titanio e hidrógeno.

La acción sobre la superficie de los implantes está relacionada con la naturaleza y combinación de los ácidos, su tiempo de exposición y la temperatura del procedimiento originando diversas topografías microscópicas con diferente rugosidad (R_a entre 0,5 y 3 μm). En la Figura 6 se puede observar la superficie luego del tratamiento.

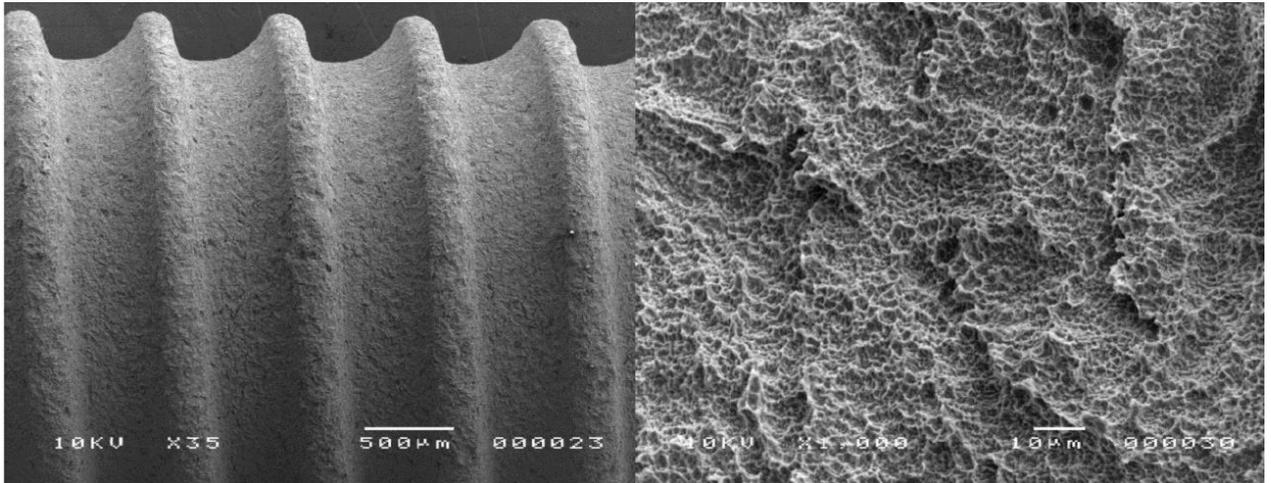


Figura 6.- Topografía obtenida mediante grabado ácido [27].

Peróxido de hidrógeno

La reacción entre el peróxido de hidrógeno y titanio resulta en un recubrimiento de un gel de óxido de titanio amorfo en la superficie. El espesor de la capa formada depende casi linealmente del tiempo de exposición, de modo que, un tratamiento con cortos tiempos de exposición lleva a recubrimientos finos, los cuales presentan una alta porosidad en tamaños submicrométricos.

Luego de la exposición con peróxido de hidrógeno se realiza un tratamiento térmico para que el óxido amorfo transforme a un estado cristalino. La temperatura de dicho tratamiento térmico determinará a que óxido transforma, por debajo de los 600°C el óxido será anatasa y cercano o por encima de los 700°C predominará el rutilo. Varios estudios han demostrado que la temperatura óptima para los tratamientos térmicos luego del tratamiento con peróxido se encuentra en el rango de 400-500°C donde exhiben el mejor comportamiento en ensayos in vitro [28].

En la Figura 7 se muestra la evolución de la capa formada para diferentes tiempos de inmersión en una solución de H₂O₂ y las estructuras obtenidas en cada tiempo.

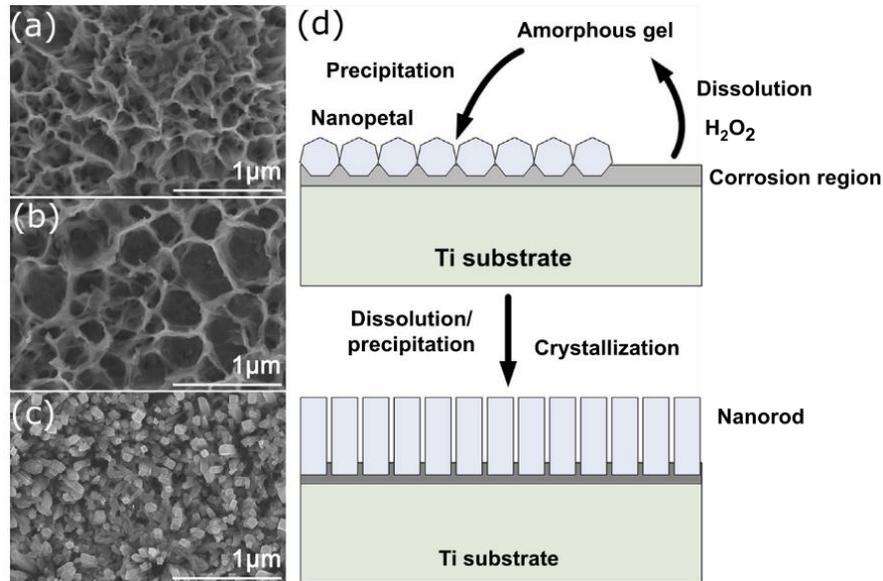


Figura 7.- Imágenes SEM mostrando la estructura desarrollada sobre la superficie de titanio obtenidas de muestras inmersas en una solución de H_2O_2 durante (a) 6 horas, (b) 24 horas, (c) 72 horas, (d) se ilustra un esquema del desarrollo de la estructura basada en el mecanismo de disolución y precipitación [28].

Tratamiento Alcalino

El tratamiento alcalino consiste en la inmersión, durante 24 horas, del material en una solución de hidróxido de sodio o potasio. La concentración de la solución varía de 5-10 M y la temperatura del tratamiento de 30-60°C para titanio y sus aleaciones. El análisis de los patrones de DRX (Difracción de Rayos X) de la capa formada reveló la formación de un hidrogel de titanato de sodio en la superficie.

En la Figura 8 puede observarse la morfología de la capa que se forma después del tratamiento alcalino para una muestra de titanio mecanizada. Dependiendo de los tratamientos anteriores al tratamiento alcalino, la morfología del hidrogel puede tener variaciones.

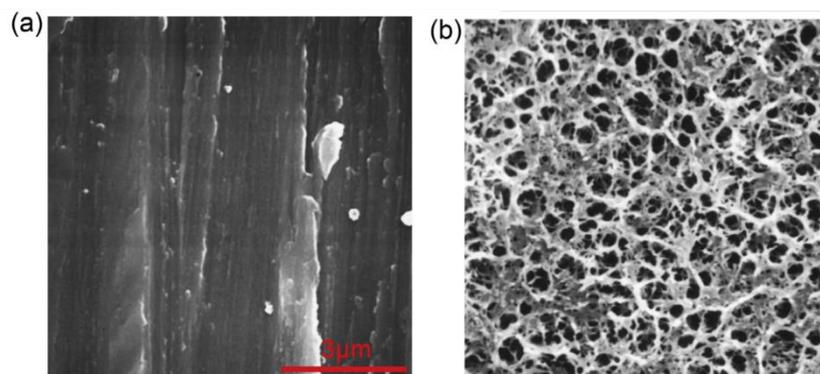


Figura 8.- Superficie de titanio (a) Mecanizada, (b) Mecanizada y tratada con hidróxido de sodio [28].

Deposición química de vapor

La deposición química de vapor es un proceso que involucra reacciones químicas entre sustancias en la fase gaseosa y la superficie de la muestra resultando en la deposición de un compuesto no volátil en el sustrato.

Los pasos secuenciales que ocurren en el proceso son ilustrados en la Figura 9 e incluyen:

- Transporte por convección y difusión de los reactivos desde el gas hasta la zona de reacción.
- Reacciones químicas en la fase gaseosa para producir los nuevos reactivos y subproductos.
- Transporte de los reactivos iniciales a la superficie del sustrato.
- Adsorción (química y física) y difusión de estas especies sobre la superficie del sustrato.
- Reacciones heterogéneas catalizadas por la superficie dejando la formación del film.
- Desorción de los productos volátiles luego de las reacciones de superficie.
- Transporte por convección y difusión de los subproductos lejos de la zona de reacción.

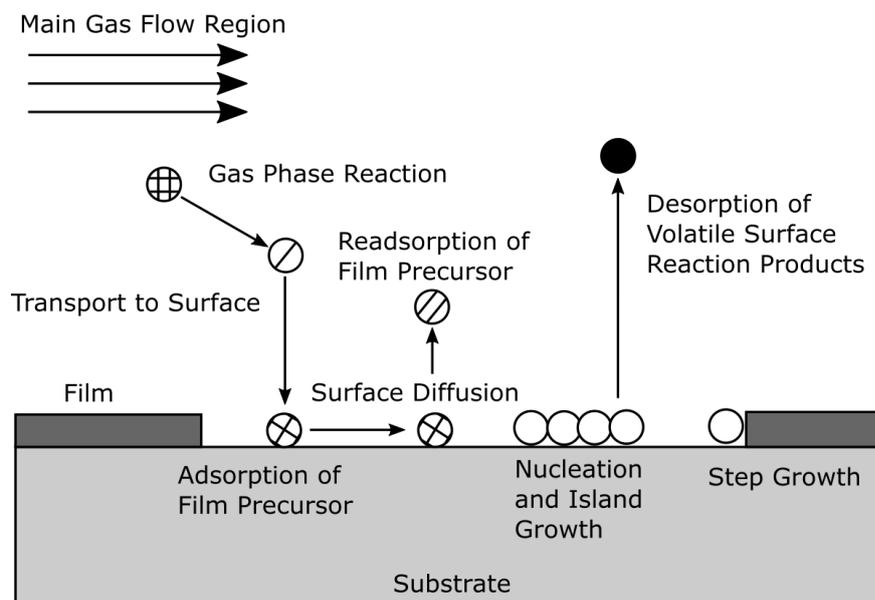


Figura 9.- Secuencia del proceso de deposición química de vapor [25].

En general en titanio y sus aleaciones se realiza la deposición de films de diamante debido a su alta tenacidad a la fractura, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia a la corrosión y el incremento en las propiedades tribológicas de dichas aleaciones [25]. En la Figura 10 se observa el depósito de diamante sobre una aleación de titanio.

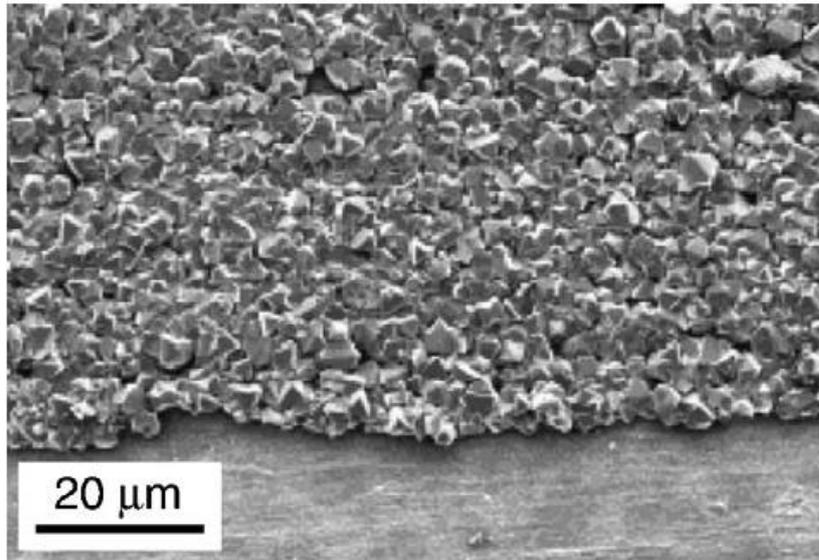


Figura 10.- Crecimiento de diamante en una aleación de T6Al4V luego de una deposición de 20 minutos [25].

Anodizado por Plasma Químico

El Anodizado por Plasma Químico (APQ) puede ser descrito como una combinación de oxidación electroquímica, reacción química por plasma y difusión térmica en un electrolito que permite ajustar en una sola etapa tanto la composición como la morfología y topografía de implantes de titanio y sus aleaciones. Actualmente, es una de las técnicas que despierta mayor interés para la modificación superficial dado que permite desarrollar recubrimientos cerámicos porosos y bioactivos con una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste a largo plazo.

Asimismo, una de las principales ventajas de esta técnica es que permite la incorporación en diferentes proporciones de elementos procedentes del electrolito a la capa de óxido, además de generar una porosidad controlada en el recubrimiento que optimiza la adhesión celular.

Durante el proceso de APQ, el componente es inmerso en un baño con un electrolito acuoso que contiene sales disueltas (silicatos, fosfatos y sales de calcio). En el baño electrolítico, el sustrato actúa como ánodo y una lámina de acero inoxidable o plomo como cátodo. El tratamiento es llevado a cabo en un rango de 1-180 minutos, con una densidad de corriente que varía de 500 a 2000 $\frac{A}{m^2}$ y voltajes que pueden llegar a 1000V.

Durante el proceso pueden observarse las siguientes etapas:

- Etapa I: El voltaje presenta un incremento rápido y lineal con el tiempo hasta el voltaje de ruptura. En la superficie puede observarse una capa de óxido y algunas burbujas de oxígeno, correspondiente con la etapa de anodizado tradicional.

- Etapa II: Cuando el voltaje aplicado excede un cierto valor crítico, la ruptura dieléctrica toma lugar, resultando en la formación de chispas de descarga. En esta etapa, el flujo de corriente se concentra en las regiones de ruptura, generando un engrosamiento localizado de la capa de óxido. La nueva capa formada puede restaurar la resistencia al flujo de corriente mientras otras regiones con resistencia más pequeña son propensas a la ruptura dieléctrica.
- Etapa III: La continua ruptura y formación del óxido causa una fluctuación en el potencial de la celda electroquímica. La gasificación del ánodo, cátodo y el electrolito permite la formación directa de un recubrimiento cerámico sobre el sustrato. Con el incremento del tiempo de procesado, el número de descargas aumenta, por lo que, en esta región, los micro arcos se vuelven arcos estrechos³.
- Etapa IV: Las intensas chispas y el gas actúan como desencadenantes para la formación de poros y fisuras térmicas en el film. Mientras desaparecen las chispas y las burbujas de gas, el voltaje decrece rápidamente finalizando el proceso.

En la Figura 11 se ilustra la variación del voltaje en función del tiempo cuando el proceso se realiza de forma galvanostática (densidad de corriente constante).

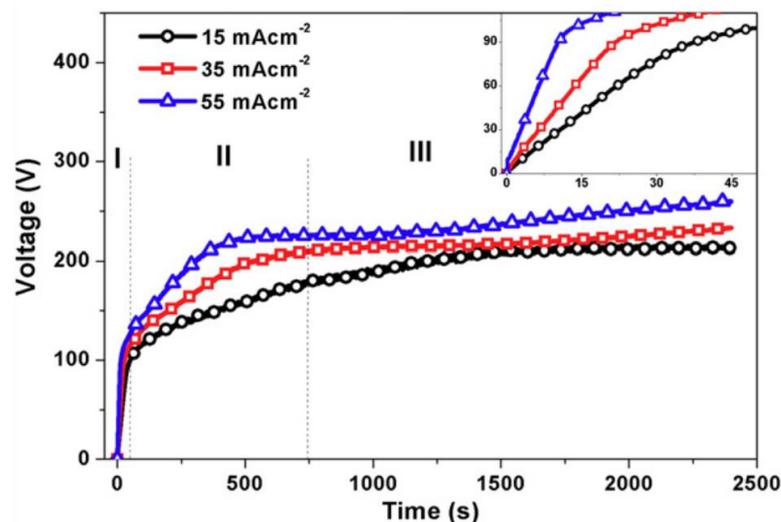


Figura 11.- Curvas del proceso de anodizado obtenidos con densidad de corriente constante [29].

Según estudios realizados, cuando el APQ se realiza de forma galvanostática, permite un control más eficiente en el crecimiento del film sin modificar el proceso que induce la formación de cavidades dentro del mismo [29].

³ El arco estrecho se define como un conjunto de micro arcos que convergen a una única columna de plasma.

Principales factores que afectan las propiedades de los recubrimientos

Elección de los electrolitos

La concentración y composición del electrolito posee una elevada influencia en las características morfológicas, porosidad, espesor, resistencia a la corrosión, composición química del recubrimiento y biocompatibilidad [30].

Es esencial que el electrolito sea estable si el objetivo es que el mismo pueda ser utilizado en su totalidad. Por lo que es muy importante seleccionar los estabilizadores, dispersantes y tensioactivos adecuados para lograr el resultado óptimo con un determinado electrolito [31].

Con el incremento de la concentración del electrolito, el número de micro poros y la rugosidad de la superficie aumenta y se observa una mejora continua en la mojabilidad de la superficie [32].

La red cristalográfica del óxido que se forma, determina la habilidad de formación de la apatita, debido a la afinidad diferencial de las macromoléculas y proteínas con las diferentes estructuras cristalográficas del óxido, siendo más propicia en presencia de rutilo [33].

Parámetros del proceso

Voltaje

El voltaje es uno de los parámetros eléctricos más importantes que influencia las características de los recubrimientos depositados en titanio y sus aleaciones mediante el proceso de APQ.

Altos valores de voltajes resultan en tamaños de poros mayores. La energía de impacto de las descargas aumenta con el incremento del voltaje dejando una estructura superficial de mayor espesor. Asimismo, la capacidad de formar apatita y el tamaño de la misma se ve incrementada con el voltaje [34].

Densidad de corriente

La densidad de corriente es otro parámetro que afecta la microestructura y las propiedades del recubrimiento. Con la aplicación de una densidad de corriente constante, las descargas se incrementan y el número se ve reducido con el transcurso del tiempo. Por lo que, el resultado de los recubrimientos es una microestructura gruesa y porosa, con micro poros cuyo tamaño aumenta con la densidad de corriente. Si la densidad de corriente se deja libre, es decir, el proceso se realiza con un voltaje constante, se obtienen recubrimientos más suaves y menos porosos.

Tiempo de duración del proceso

El tiempo del tratamiento es un parámetro importante que influye en la caracterización de los recubrimientos depositados en el material.

A medida que el tiempo se incrementa, el tamaño de los poros y el espesor del recubrimiento es mayor [31]. Estudios in vitro desarrollados sobre muestras con diferentes tiempos de tratamiento, mostraron un cambio en el tamaño de la apatita formada, siendo ésta mayor cuanto mayor era el tiempo. Esto indica que el incremento del tiempo, contribuye al crecimiento de la apatita.

Pre-tratamiento realizado al sustrato

Una combinación de tratamientos, conllevaría a un comportamiento mejorado del implante. Una de las combinaciones más utilizadas es realizar un tratamiento de blastinizado previo al APQ, con el fin de aumentar la adhesión del recubrimiento, mejorando sus propiedades a la fatiga y resistencia mecánica.

Post tratamiento realizado al sustrato

Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico posterior al proceso de anodizado por plasma químico se realiza con el fin de incrementar las propiedades mecánicas, homogenizar la distribución de los poros presentes en el recubrimiento, y en caso de ser requerido, lograr la cristalización del óxido de titanio.

Las modificaciones más notorias que presentan las superficies son un aumento en la adhesión del recubrimiento y una disminución del ángulo de contacto [35].

En la Figura 12 se ilustra una morfología típica de recubrimiento obtenida mediante el proceso de anodizado por plasma químico, con un tratamiento de blastinizado previo, aplicado a implantes de titanio.

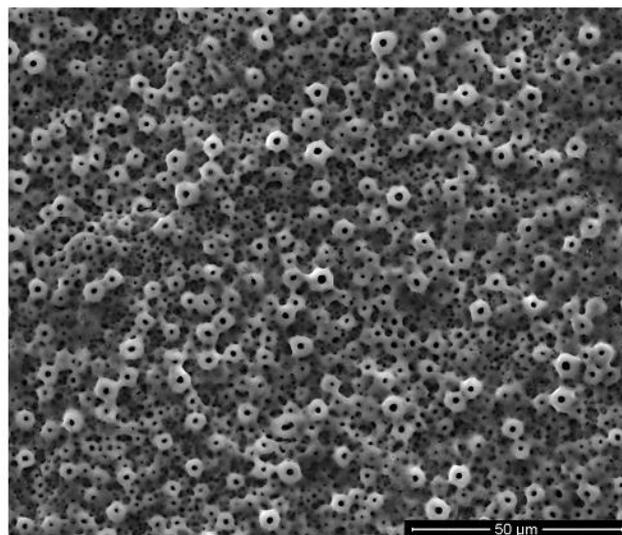


Figura 12.- Recubrimiento generado en Ti cp. mediante la combinación e blastinizado y anodizado por plasma químico [36].

Sol-Gel

El uso de sol gel en aplicaciones biomédicas es reciente y muchos recubrimientos tales como: óxido de titanio, fosfato de calcio y compuestos de óxido de titanio-fosfato de calcio, son realizados en titanio y sus aleaciones.

El método de sol gel se describe como la formación de una red de un óxido a través de reacciones de poli condensación de un precursor molecular en un líquido. Dicho proceso puede ser dividido en 5 etapas:

- Hidrolisis y poli condensación
- Gelificación
- Envejecido
- Secado
- Densificación y cristalización

En la hidrolisis y poli condensación las partículas coloidales se conectan gradualmente formando una red tridimensional. Cuando dicha red presenta un tamaño macroscópico y se extiende a través de la solución, se dice que es un gel y el proceso se llama gelificación. La estructura y propiedades del gel pueden ser cambiadas durante el envejecido, en el cual la poli condensación continúa con disolución y reprecipitación de monómeros o oligómeros. Al mismo tiempo, el gel húmedo es convertido a un gel seco y ocurren considerables contracciones, por lo que, con el fin de gobernar la deformación y tensiones el proceso de secado es muy controlado [37].

En la Figura 13 se representa el depósito de diferentes números de capas de óxido de titanio utilizando el método sol-gel.

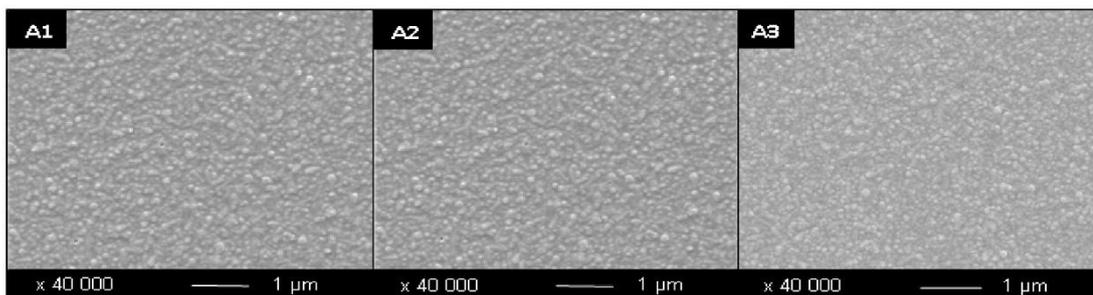


Figura 13.- Imágenes SEM de muestras preparadas mediante el método sol-gel. El número indica la cantidad de capas depositadas [38].

Métodos Físicos

Los métodos físicos de modificación superficial involucran un cambio de forma o remoción de material de la superficie. El objetivo más común de este tipo de tratamiento es obtener una

rugosidad y topografía específica en la superficie, remover una capa contaminada y/o mejorar la adhesión de los recubrimientos formados en tratamientos posteriores. A continuación, se realizará una descripción de los métodos comúnmente empleados.

Blastinado

El blastinado es un tratamiento superficial utilizado para incrementar la rugosidad superficial de los biomateriales, que permite obtener una mejor fijación mecánica del implante y otras propiedades superficiales de especial interés. En una etapa posterior se debe aplicar un tratamiento superficial final de electropulido o pasivado químico para efectivizar una buena limpieza superficial e incrementar la resistencia a la corrosión [39].

El proceso consta de partículas químicamente estables y que no estimulan respuestas negativas en el comportamiento biológico del implante que impactan sobre la superficie del metal a una determinada velocidad). Las partículas que usualmente se utilizan son: óxido de titanio (TiO_2), fosfato de calcio (CaP) y alúmina (Al_2O_3),

Además de generar una superficie con una determinada rugosidad, una de las características que hacen de este proceso interesante es el incremento en la resistencia a la fatiga que presentan debido a la formación de una capa con tensiones residuales de compresión por la deformación localizada que sufre el material [40].

En la Figura 14 se evidencia el estado final de la superficie luego de un blastinado con partículas de hidroxiapatita-fosfato tricalcico de diferentes tamaños, obteniendo rugosidades que varían de 2-3,3 μm .

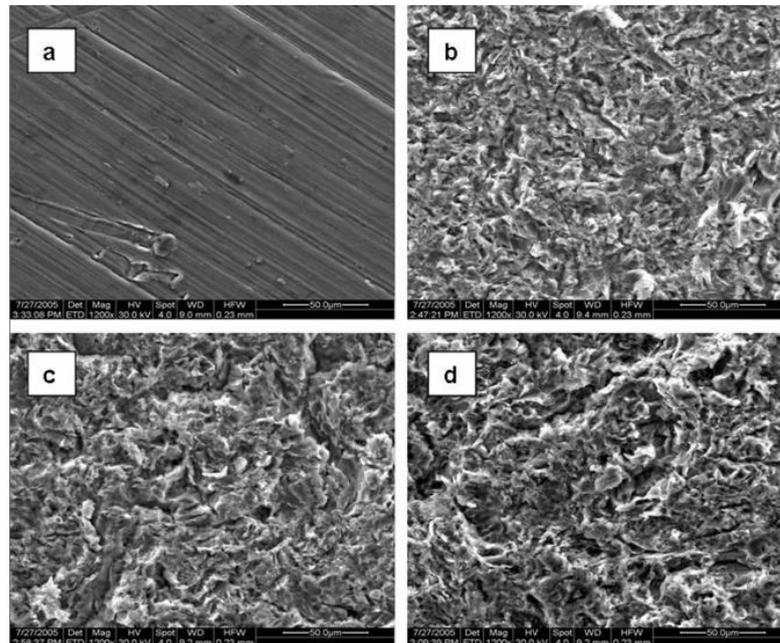


Figura 14.- Micrografías SEM mostrando la morfología de la superficie en condición de (a) mecanizada, (b) blastinizada con $R_a = 2 \mu m$, (c) blastinizada con $R_a = 3 \mu m$, (d) blastinizada con $R_a = 3,3 \mu m$ [41].

Cabe mencionar que, durante el proceso, las partículas proyectadas sobre la superficie del metal pueden quedar adheridas incluso después de una limpieza ultrasónica o tratamientos posteriores que se realicen sobre la superficie. La interacción con los tejidos biológicos frecuentemente provoca que dichas partículas se desprendan, interfiriendo con el proceso de osteointegración.

Spray por plasma

El proceso de spray por plasma usa un arco eléctrico para fundir y rociar materiales sobre una superficie, como se ilustra en la Figura 15.

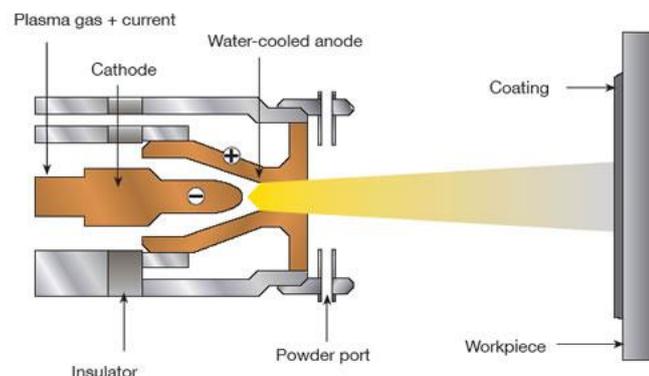


Figura 15.- Esquema del proceso de plasma spray [42].

Con el objeto de obtener el nivel de porosidad, la rugosidad y el espesor del recubrimiento deseado, resulta imprescindible controlar la densidad, temperatura y velocidad del haz de plasma.

“Plasma Spray” es una de las técnicas de aspersión térmica más utilizada actualmente para obtener recubrimientos de hidroxiapatita (HA) sobre sustrato metálico. Debido a la elevada velocidad de enfriamiento a la que las partículas de polvo están sujetas en el momento que adhieren al sustrato, la HA no posee el tiempo suficiente para recristalizar completamente quedando porciones de HA amorfa. En algunos casos puede ocurrir la aparición de fisuras debido a la contracción durante el enfriamiento comprometiendo la adhesión del recubrimiento al sustrato [43].

Además de utilizarse para recubrimientos de HA, la aspersión térmica por plasma spray se utiliza también para crear recubrimientos de óxido de titanio en implantes de titanio y sus aleaciones, siendo este muy adherente, estable químicamente y con porosidad y rugosidad controlada. En la Figura 16 puede observarse una micrografía SEM de un implante de titanio cp. con un recubrimiento de óxido de titanio realizado por aspersión térmica por plasma spray.

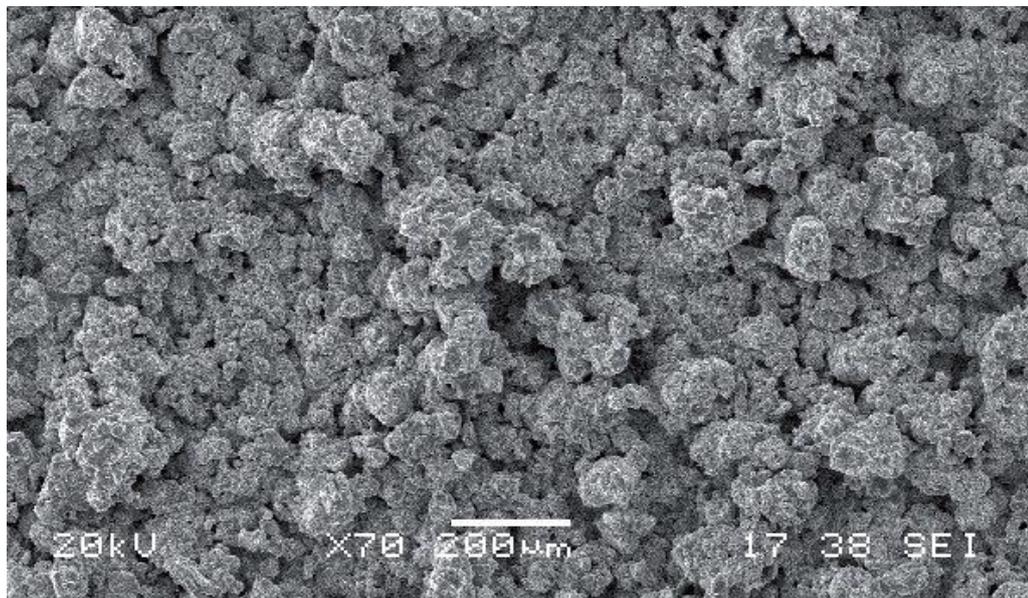


Figura 16.- Recubrimiento de TiO_2 sobre Ti cp. utilizando plasma spray [44].

Deposición física de vapor

La deposición física de vapor (PVD, Physical Vapor Deposition) es un término que envuelve varios procesos (incluidos evaporación y varias formas de sputtering) de depósitos metálicos, aleaciones, compuestos o materiales metaestables en una gran variedad de sustratos. [45]

El proceso puede describirse como la deposición átomo a átomo de material en el cual los átomos son transportados de diferentes maneras físicas, siendo las más utilizadas evaporación y sputtering. En todos los procesos de deposición existe una fuente de material, un sustrato y un mecanismo de transporte.

Evaporación

La base de evaporación es simple, una fuente de material es calentada hasta un punto en el cual tiene una gran presión de vapor, logrando la sublimación desde el estado sólido o la evaporación desde el estado líquido. Típicamente la presión del ambiente en el que se realiza el proceso es de $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ y se eleva la temperatura hasta alcanzar $1 \times 10^{-2} \text{ torr}$. La temperatura posee un efecto muy marcado en la tasa de evaporación y de deposición debido a su gran influencia sobre la presión de vapor. [46]

En la Figura 17 se ilustra un esquema del proceso de deposición física de vapor por evaporación.

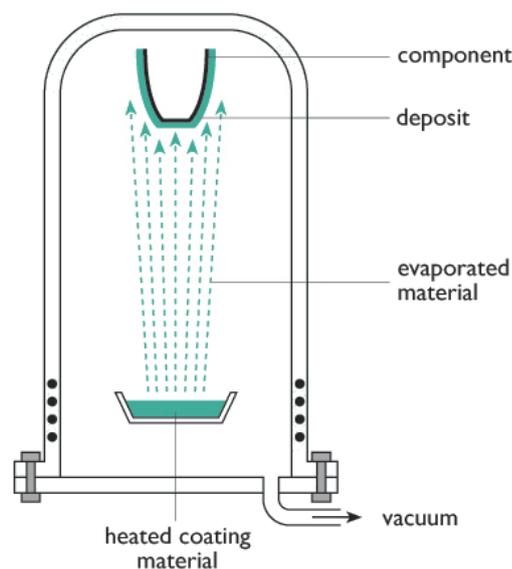


Figura 17.- Esquema de PVD mediante evaporación [47].

En este proceso la fuente de calor puede ser una resistencia, para compuestos con bajo punto de fusión o un haz de electrones para compuestos cuyo punto de fusión es más alto, realizándose en ambos casos una limpieza superficial del sustrato de forma de garantizar la adhesión del recubrimiento.

Sputtering

La técnica de sputtering puede ser resumida brevemente como un plasma que es creado utilizando un gas inerte como argón. Los iones positivos del argón son acelerados por un campo

eléctrico impactando a gran velocidad sobre una superficie objetivo logrando que uno de los átomos se desprenda de la superficie. El átomo desprendido se mueve a través del vacío hacia el sustrato y se deposita.

El plasma utilizado es denominado plasma de *descarga brillante*. Éste es de baja presión (1-100 mT) y débilmente ionizado. Por lo que, para mantener el plasma debe haber electrones emitidos desde el cátodo. Los electrones se aceleran rápidamente, se introducen en el plasma con una alta energía cinética logrando la ionización de átomos neutrales. En la Figura 18 se esquematiza el proceso de sputtering.

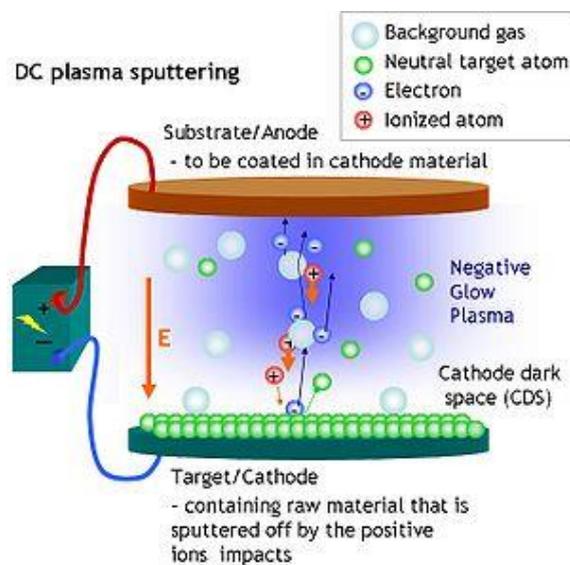


Figura 18.- Esquema del proceso de sputtering [48].

Una propiedad atractiva del sputtering es su aplicación universal. Debido a que el material del recubrimiento es transferido dentro de la fase gaseosa por una transferencia impulsada y no por excitación térmica, básicamente todo material puede ser pulverizado.

Existe un particular interés en recubrimientos de carbono amorfo como diamante (ADLC, Amorphous Diamont Like Carbon) debido al bajo coeficiente de fricción y ángulo de contacto, y su excelente resistencia a la fatiga.

Implantación y deposición de iones

Cuando un ion energético pasa a través de un sustrato, ocurren varias interacciones sólido-ion. Si los iones logran incorporarse dentro del sustrato luego de perder toda la energía, el proceso es llamado implantación de iones.

En el proceso de implantaciones de iones, los iones son acelerados y dirigidos hacia el sustrato. La energía que poseen varía entre keV hasta pocos MeV dependiendo de la profundidad de implantación deseada. Con este nivel de energía, los iones penetran en el sustrato y producen

cambios significativos. Sin embargo, la energía de los iones es seleccionada de forma tal que no causen una profunda penetración en el sustrato, limitando las modificaciones a la región cercana a la superficie (1 μm de profundidad aproximadamente). En la Figura 19 puede observarse un esquema del proceso de implantación de iones.

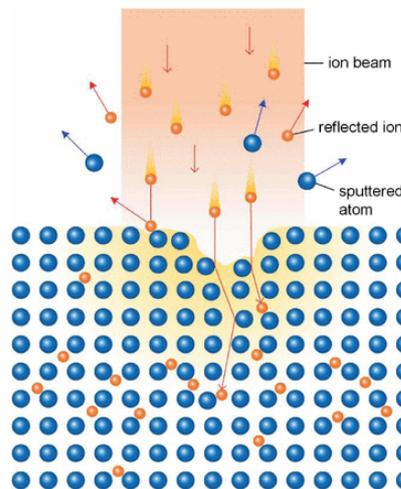


Figura 19.- Esquema del proceso de implantación de iones [49].

En una primera etapa los electrones son extraídos de los átomos mediante fuerzas de atracción de la región con carga opuesta para formar los iones. Luego pasan a través de un campo magnético que selecciona los iones de una carga y especie deseada. Una serie de lentes electromagnéticas y ópticas convergen el haz de iones que escanea el área a ser tratada. Todo el proceso es realizado en alto vacío.

En la Figura 20 se observa una superficie de titanio luego de la implantación de iones de Ca y P.

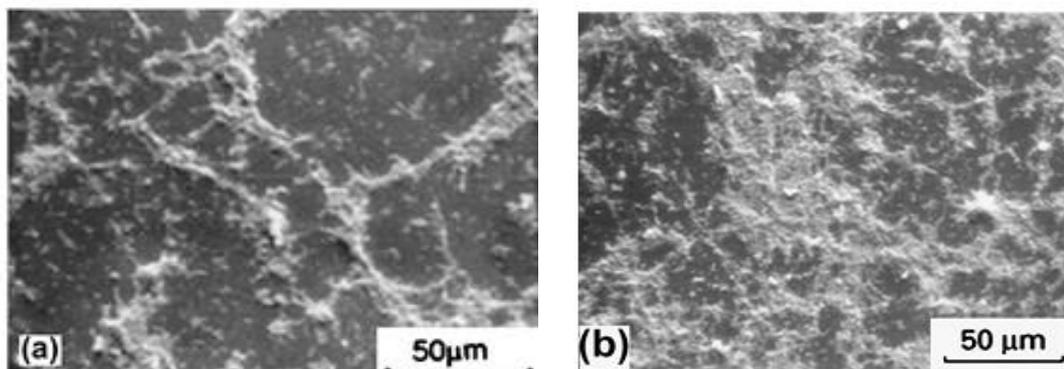


Figura 20.- Superficie de Titanio con implantación de (a) iones de Ca, (b) iones de P. Ambas implantaciones fueron realizadas con una energía de 25 keV y una tasa de $1 \times 10^{17} \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2}$.



Capítulo 5: Técnicas de Caracterización y Ensayo

Las características mecánicas y topográficas desempeñan un rol fundamental en la vida en servicio de las prótesis y determinan si habrá una adecuada o inadecuada respuesta de los diferentes tipos de células presentes en el medio biológico a las superficies. De hecho, estas propiedades determinan los fenómenos que se desarrollaran en la interfaz entre el dispositivo implantado y el entorno biológico.

El uso combinado de microscopia electrónica de barrido, ensayo de adhesión, técnicas estereoscópicas para medición de rugosidad y ensayo de ángulo de contacto permite realizar una caracterización topográfica de superficies. Además, con el agregado del ensayo en fluidos simulados, permite tener una buena aproximación del comportamiento del material en el cuerpo humano.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de objetos sólidos debido a que posee una alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

El fundamento de la técnica se basa en la generación de un haz de electrones que interactúa con la muestra, generando diversas señales. La fuente de electrones convencional consta de un filamento de tungsteno (W) de aproximadamente 100 μm de diámetro, que se calienta produciendo el haz de electrones por emisión termoiónica, los cuales son acelerados por la aplicación de una diferencia de potencial (2 keV-30 keV).

Cuando dicho haz de electrones impacta con la superficie de una muestra se producen distintos y complejos fenómenos, siendo los más comunes las dispersiones inelásticas (cambios en la energía de los electrones incidentes sin alterar su dirección) y las dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía). La interacción del electrón incidente puede ser con el núcleo o con los electrones atómicos, dando lugar a diferentes señales que pueden ser utilizadas para producir una imagen en el SEM o bien para realizar análisis composicional de la muestra en estudio:

- Cuando la interacción del electrón incidente es con los electrones más periféricos de los átomos de la muestra, muchos de estos electrones de valencia son eyectados fuera de la muestra como electrones secundarios de baja energía.
- En la interacción de los electrones incidentes cerca del núcleo de los átomos de la muestra, se produce una gran deflexión en la dirección del electrón. De esta manera, estos electrones son dispersados elásticamente hacia atrás y son eyectados fuera de la muestra, denominándose electrones retrodispersados. Cuando el número atómico de los elementos presentes en la muestra aumenta, el número de electrones retrodispersados se ve incrementado.
- La interacción inelástica de los electrones incidentes con los electrones de las capas más internas del átomo da lugar al espectro de rayos x de líneas características de los elementos presentes en la muestra [50].

En la Figura 21 se esquematiza la región de emisión de las diferentes señales producidas durante la interacción de la muestra con el haz de electrones.

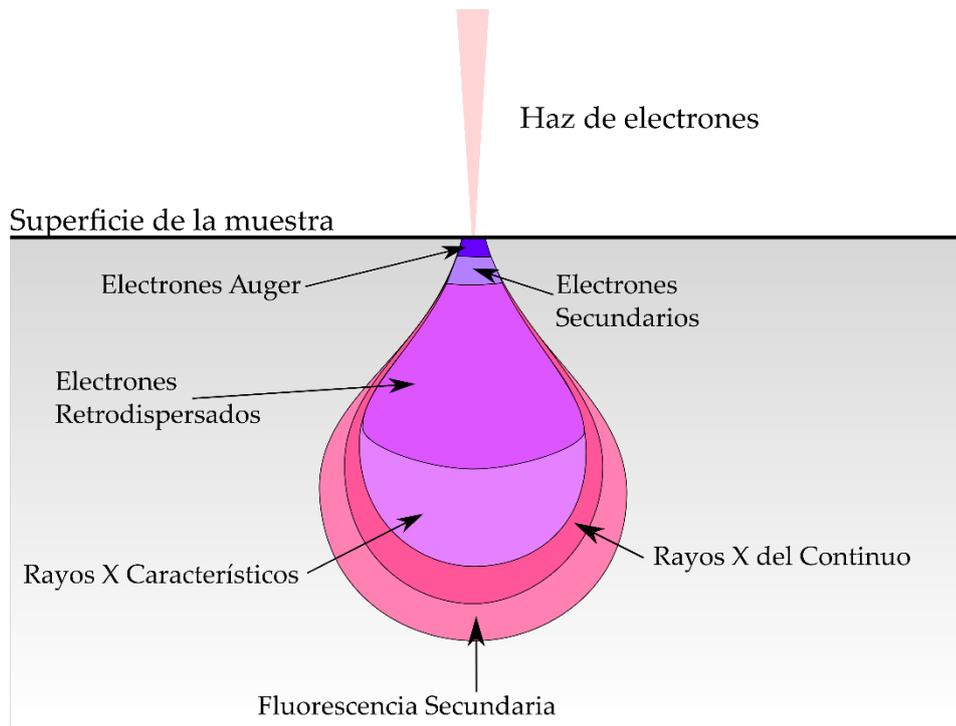


Figura 21.- Interacción muestra/haz de electrones en SEM.

Los electrones secundarios generan un contraste topográfico de la muestra en tonos de grises, mientras que los electrones retrodispersados además de generar contraste topográfico, generan un contraste en la imagen por número atómico.

En la Figura 22 se muestra un ejemplo de una imagen adquirida con electrones secundarios y la misma adquirida con electrones retrodispersados.

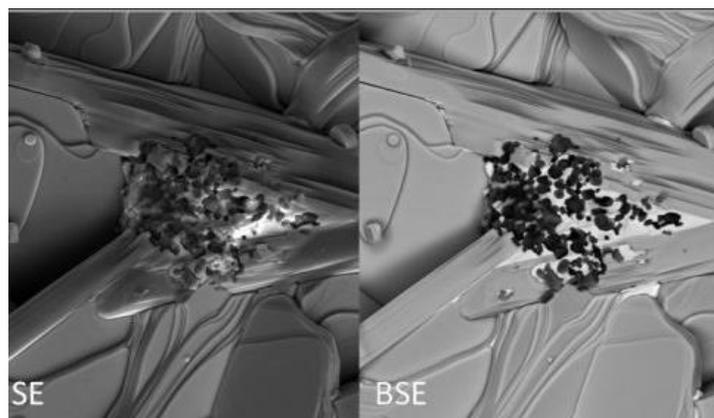


Figura 22.- Imagen SEM izq. imagen adquirida con electrones secundarios, derecha imagen adquirida con electrones retrodispersados [51].

La mayor resolución alcanzable con SEM depende de varios factores, tales como la distancia de trabajo (distancia entre la apertura final y la muestra), el voltaje de aceleración de los electrones,

el tamaño del haz de electrones (spot), el tipo de muestra (conductora, no conductora, con cubierta de oro o carbono), modo de trabajo (alto vacío (HV), bajo vacío (LV) o modo ambiental (ESEM)), entre otros.

La elección de dichos parámetros dependerá del tipo de muestra y las características que se desea destacar de la misma.

Espectroscopia Dispersiva en Energías (EDS)

La técnica de espectroscopia dispersiva en energías (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) hace uso de un espectro de rayos X característicos emitido cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, para obtener un análisis químico localizado [52].

El análisis de los rayos X característicos, implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Para lo cual, el detector de rayos X se coloca antes del sistema dispersante, a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. La señal de rayos X proveniente del detector, es analizada con un sistema de análisis de altura de pulsos, donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. Debido a la necesidad de que el detector sea proporcional a la energía incidente y con una buena resolución en energías, se utiliza un detector SDD (SDD, Silicon Drift Detector).

La velocidad con la que se obtiene todo el espectro, permite que en un tiempo aproximado a los 100 seg. las mediciones obtenidas provean información acerca de todos los elementos cuya concentración supere el 0,1%wt (límite de detección) de número atómico mayor a 6. De esta manera, debido a que la eficiencia de la detección es aproximadamente constante para un amplio rango de elementos, se puede hacer una rápida inspección de sus concentraciones relativas.

La elección óptima de voltaje de aceleración se encuentra determinada por los elementos presentes en la muestra. El mismo no debe ser menor a 2,5 veces la mayor energía de excitación de cualquier elemento presente, en función de obtener una intensidad adecuada. Un efecto adverso de un voltaje de aceleración elevado es el aumento en la profundidad de penetración con un subsecuente detrimento en la resolución espacial.

Ensayo de Adhesión

El ensayo de adhesión, según la norma VDI 3198, consiste en un ensayo de calidad destructivo para muestras con recubrimientos [53]. Este ensayo se basa en el ensayo convencional Rockwell C, definido por la norma DIN 50103 Parte 1 [54].

Las características y el área de la zona periférica a ña impronta, releva cualitativamente la adhesión y la fragilidad de la película. La evaluación de las muestras requiere la utilización de

microscopía electrónica de barrido, de manera de poder visualizar correctamente las posibles fisuras o delaminaciones producidas por el ensayo.

La combinación de la geometría de contacto con la carga transferida conduce a tensiones de corte en los extremos de la interfaz. Los recubrimientos bien adheridos al sustrato resisten dichas tensiones de corte y evitan la delaminación circunferencial producto de la indentación. En cambio, una delaminación marcada en las inmediaciones de la impronta indica una pobre adhesión del recubrimiento al sustrato. La presencia de grietas radiales acompañada por una pobre delaminación, revela la existencia de un recubrimiento frágil pero fuertemente adherido al sustrato.

En la Figura 23 puede observarse las condiciones de rechazo o aceptación definidas por la norma VDI 3198.

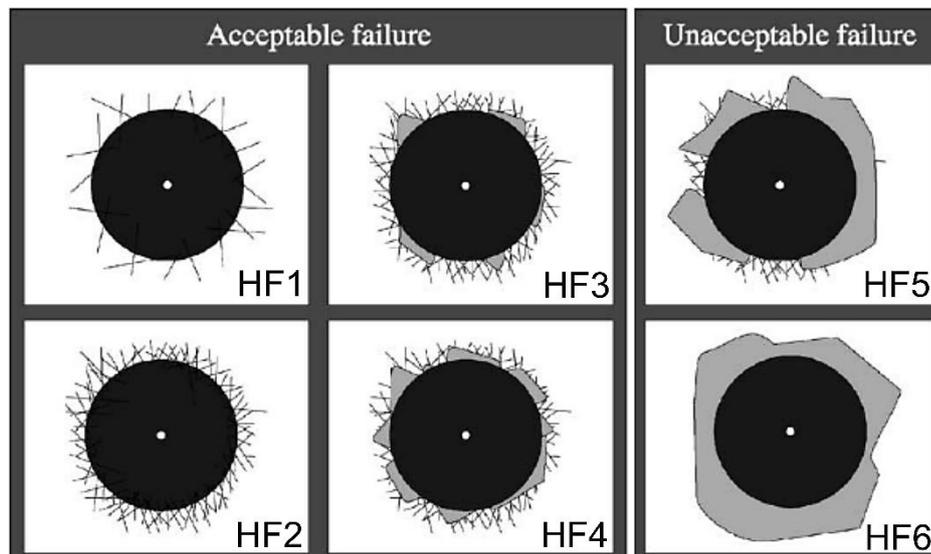


Figura 23.- Condiciones de aceptación o rechazo según norma VDI 3198 [54].

Rugosidad

El análisis de imágenes estereoscópicas es una técnica muy utilizada para la obtención de información de la topografía tridimensional de las superficies. Los cambios en los niveles de grises de las imágenes de SEM están relacionados principalmente con los cambios en la pendiente y no con cambios en la altura. Por lo tanto, los parámetros para caracterizar una superficie obtenidos a partir de una única imagen de SEM estarán mayormente relacionados con la textura de la imagen que, con la rugosidad de la superficie.

El uso de la estereometría con imágenes de SEM permite obtener parámetros que caracterizan la rugosidad de la superficie [55]. La elevada resolución y gran profundidad de campo del SEM

han permitido que esta técnica posibilite la visión y medición de la tercera dimensión con apropiada precisión.

La primera etapa para conseguir los datos de altura consiste en obtener dos imágenes con diferentes ángulos de inclinación (par estéreo) y encontrar los valores de disparidad (paralaje) para cada par de píxeles que se corresponden en ambas imágenes. Los datos de altura proporcionales a los valores de disparidad en el caso del SEM se logran cuando el par estéreo se obtenga inclinando la muestra a un ángulo $\pm\Delta\phi$ alrededor de cero, es decir, alrededor de un eje perpendicular al eje óptico.

La Tabla 7 muestra los parámetros comúnmente utilizados para medir rugosidad y su significado, determinados a partir de las alturas relativas [56].

Tabla 7.- Parámetros utilizados de la caracterización topográfica.

Parámetro	Descripción
Sigma	Raíz cuadrada de la desviación cuadrática media de la topografía de la superficie (alturas relativas al plano que contiene al eje de inclinación la muestra).
Sq	Raíz cuadrada de la desviación cuadrática media de la topografía de la superficie
Sa	Desviación media aritmética de la topografía de la superficie (alturas relativas al plano que contiene el eje de inclinación de la muestra).
Ssk	Asimetría (Skewness) de la distribución de alturas de la topografía.
Sku	Curtosis (Kurtosis) de la distribución de alturas de la topografía.
Sz	Diez puntos (ten -point) de la topografía de la superficie (Diferencia de altura entre el promedio de los cinco puntos de mayor altura y los cinco puntos de menor altura).
Sbi	Índice de contacto de la superficie.
Sci	Índice de retención de líquido en el centro o núcleo.
Svi	Índice de retención de líquido en el valle.

Ángulo de Contacto

La mojabilidad superficial de un biomaterial en combinación con otras características superficiales tales como micro y nano topografía, energía superficial, carga y grupos funcionales, determinan los eventos biológicos que ocurren en la interfaz biomaterial/huésped que engloba desde la absorción de proteínas a la interacción del tejido suave y tejido duro para la formación de un film bacterial.

Han sido adoptados varios enfoques para el estudio de la mojabilidad en implantes de titanio. El más común para conocer el mejor comportamiento de mojabilidad de un material sólido es llamado *Método de la gota sésil*, en el cual una gota de un líquido deseado es colocada sobre la

superficie de la muestra y se mide el ángulo entre la tangente de la gota al límite de las tres fases sólido/líquido/gas y la línea base horizontal del sólido, tal como se muestra en la Figura 24. Este ángulo es llamado ángulo de contacto y cuantifica la mojabilidad de la superficie por el líquido específico utilizado [57].

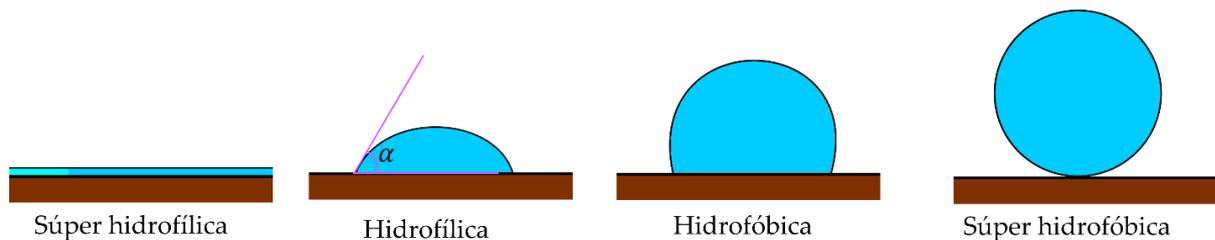


Figura 24.- Método de la gota sécil sobre diferentes sustratos.

En principio el ángulo de contacto puede variar de 0° - 180° , indicando si el líquido está siendo atraído o repelido por la superficie. Cuando el ángulo de contacto en agua es menor a 90° , la superficie se considera hidrofílica, mientras que cuando el ángulo de contacto adquiere un valor cercano a cero, la superficie de la muestra se considera súper hidrofílica. De la misma forma, cuando el ángulo de contacto adquiere un valor superior a 90° se considera que la superficie es hidrofóbica y cuando el valor del mismo es cercano a 180° se considera que la superficie es súper hidrofóbica.

Evaluación in vitro de la capacidad de formar apatita en biomateriales

Cuando un material bioactivo es implantado en el cuerpo, una fina capa rica en Ca y P se forma en la superficie. El material se conecta con el tejido a través de esta capa de apatita sin un límite distintivo. Ha sido demostrado que la capa de apatita puede ser reproducida en superficies de materiales en fluido corporal simulado (SBF, Simulated Body Fluid) y que la apatita formada es muy similar al mineral del hueso en estructura y composición [58]. Además, ambas se asemejan en lo que se lista a continuación:

- Apatita deficiente en Ca.
- Menor relación atómica Ca/P que la relación estequiométrica de la apatita.
- Contiene algunas impurezas, tales como Mg^{+2} , Na^{+} , Cl^{-} , HCO_3^{-} .
- Baja cristalinidad.

La concentración de iones en SBF es muy cercana a la presente en el fluido corporal y se detalla en la Tabla 8.

Tabla 8.- Concentración del fluido corporal y de SBF según norma ISO 23317:2012

Ion	SBF [10^{-3} M]	Fluido Corporal [10^{-3} M]
Na ⁺	142	142
K ⁺	5	5
Mg ⁺	1.5	1.5
Ca ⁺²	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103
HCO ₃ ⁻	4.2	27
HPO ₄ ⁻²	1.0	1.0
SO ₄ ⁻²	0.5	0.5
pH	7.4	7.2-7.4

Capítulo 6: Procedimiento Experimental

El material bajo estudio fue la aleación de Ti6Al4V ELI, cuya superficie fue modificada a través del proceso de anodizado por plasma químico. Se realizaron varias condiciones modificando los parámetros de proceso, con el fin de evaluar el comportamiento del material y luego se realizó la caracterización del recubrimiento formado a través de diferentes técnicas y ensayos.

Material

Se utilizó como material de estudio probetas cilíndricas de Ti6Al4V ELI para aplicación quirúrgica según ASTM F136-02, cuyo diámetro y espesor fueron 80 mm y 30 mm, respectivamente. La composición química de dicha aleación se encuentra detallada en la Tabla 5. La condición de partida para la realización de los ensayos fue mecanizado, cuya morfología puede observarse en la Figura 25. La observación de la muestra permite dilucidar que durante el mecanizado y como producto del herramental, se tiene una superficie que presenta irregularidades con una dirección preferencial.

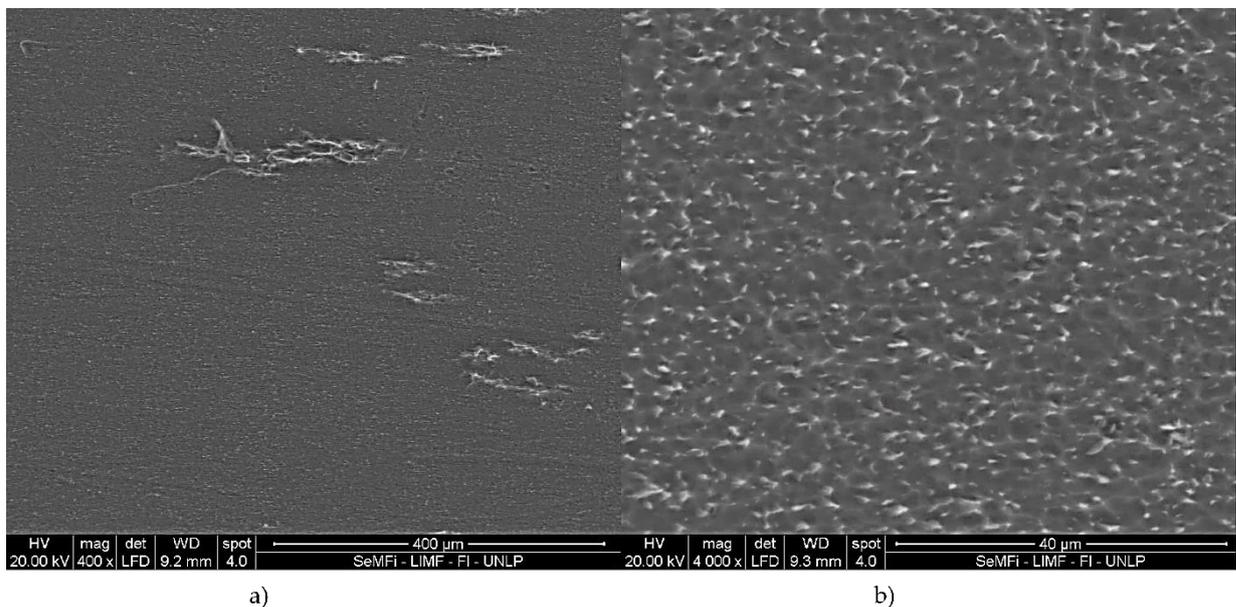


Figura 25.- Imágenes SEM de la superficie de partida. a) Rasgos generales; b) Detalle de la morfología

El proceso de anodizado por plasma químico fue llevado a cabo con dos electrolitos:

- **Electrolito 1:** Compuesto por 6.3 g/L de acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 13.2 g/L de fosfato bi-acido de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$), 15g/L de etilendiaminotetraacético de sodio (EDTA-2Na) y hidróxido de sodio (NaOH), resultando en un pH neutro [59].
- **Electrolito 2:** Compuesto por 0,075 M de fosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y 0,15M de acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), resultando en un pH básico [60], [61].

Instrumental

Los ensayos de APQ fueron realizados en la empresa Kinetical SRL, la cual no solo brindó las instalaciones sino también los materiales e insumos necesarios para los mismos.

La producción de las muestras se realizó mediante el uso de un torno CNC marca TORNOS modelo Gamma 20/5, tal como puede observarse en la Figura 26. Posteriormente las muestras fueron rectificadas con el fin de eliminar la protuberancia del corte por torneado.



Figura 26.- Torno CNC marca TORNOS Gamma 20/5. Kinetical SRL

El proceso de APQ fue realizado en la cuba electrolítica ilustrada en la Figura 27 y controlado mediante una fuente de corriente continua marca Sorensen modelo DLM 600-5E la cual puede observarse en la Figura 28.

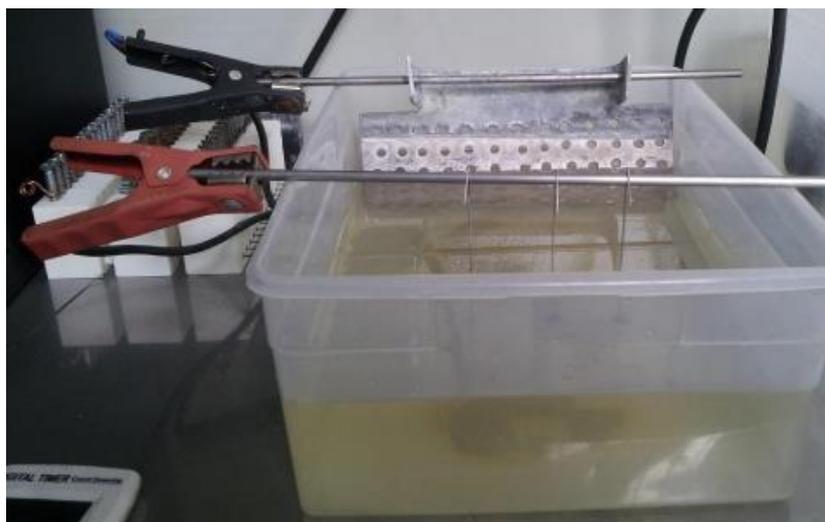


Figura 27.- Cuba electrolítica para el proceso de APQ. Kinetical SRL



Figura 28.- Fuente de corriente continua Sorensen DLM 600-5E. Kinetical SRL

Los ensayos de SBF y tratamiento alcalino fueron realizados en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) al igual que la caracterización de las muestras mediante SEM.

Para los ensayos de SBF y tratamiento alcalino, se utilizó un baño termostático Vicking modelo Masson, el cual puede observarse en la Figura 29.



Figura 29.- Baño termostático Vicking modelo Masson. LIMF

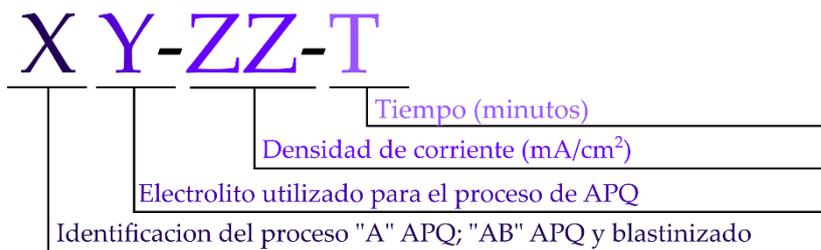
La caracterización de los ensayos se realizó mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido ambiental marca FEI modelo Quanta 200, ilustrado en la Figura 30.



Figura 30.- SEM FEI modelo Quanta 200. LIMF

Procedimiento Experimental

Para la realización de los ensayos las muestras fueron codificadas unívocamente como se detalla a continuación:



Anodizado por Plasma Químico

Consideraciones Generales

Como condición de partida para los parámetros de proceso de APQ, se tomaron los resultados obtenidos por Anahí Azpeitia en su trabajo final *Estudio de los Parámetros de Proceso del Anodizado por Plasma Químico en Implantes de Ti6Al4V*.

El montaje de las muestras se realizó utilizando alambres de acero inoxidable, tal como se muestra en la Figura 31. Los alambres fueron decapados, previo al montaje de las probetas, en una solución de 3%HF y 5%HNO₃ y luego se realizó un decapado de todo el conjunto en una solución de igual concentración durante 1 minuto de manera de limpiar la superficie.



Figura 31.- Montaje de las probetas de Ti6Al4V.

Luego, se colocó el electrolito a utilizar para el proceso en la cuba electrolítica conectando la barra de titanio al ánodo y la placa de plomo al cátodo, posicionando los alambres sobre la barra de titanio de modo que las probetas quedan suspendidas en la solución del electrolito.

Durante el proceso se recircula el electrolito mediante una bomba sumergible, garantizando la homogeneidad en la concentración y temperatura del mismo

Variación del tiempo para determinadas densidades de corriente

En primera instancia se estableció como parámetro de partida una densidad de corriente de $25 \frac{mA}{cm^2}$ y se realizan 5 condiciones en las cuales se varia el tiempo. Dichas condiciones se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9.- Primer grupo de condiciones para el ensayo de APQ.

Probeta	Electrolito	pH	Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Tiempo [min]	Superficie Expuesta [mm ²]
A1-25-05	1	7	25	0.5	800
A1-25-1	1	7	25	1	800
A1-25-2	1	7	25	2	800
A1-25-4	1	7	25	4	800
A1-25-5	1	7	25	5	800
A2-25-05	2	10	25	0.5	800
A2-25-1	2	10	25	1	800
A2-25-2	2	10	25	2	800
A2-25-4	2	10	25	4	800
A2-25-5	2	10	25	5	800

Luego se realizó la caracterización de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido y mediante el ensayo de adhesión Rockwell C según la norma VDI 3198.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el primer grupo de condiciones, se procedió a realizar los ensayos a una densidad de corriente menor y una mayor a la utilizada, siendo las mismas 15 y $35 \frac{mA}{cm^2}$, respectivamente. Las condiciones ensayadas se detallan en la Tabla 10.

Tabla 10.- Segundo grupo de condiciones para el ensayo de APQ.

Probeta	Electrolito	pH	Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Tiempo [min]	Superficie Expuesta [mm ²]
A1-15-4	1	7	15	4	800
A1-15-5	1	7	15	5	800
A1-15-6	1	7	15	6	800
A1-35-2	1	7	35	2	800
A1-35-4	1	7	35	4	800
A1-35-5	1	7	35	5	800
A2-15-4	2	10	15	4	800
A2-15-5	2	10	15	5	800
A2-15-6	2	10	15	6	800
A2-35-2	2	10	35	2	800
A2-35-4	2	10	35	4	800
A2-35-5	2	10	35	5	800
A2-35-6	2	10	35	6	800

De igual manera, se realizó la caracterización de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido y mediante el ensayo de adhesión Rockwell C según la norma VDI 3198.

Considerando los resultados arrojados por el segundo grupo de condiciones se procedió a realizar un tercer grupo de condiciones, pero solo con el electrolito 2. La densidad de corriente utilizada fue de $45 \frac{mA}{cm^2}$ variando el tiempo de ensayo. Por otro lado, con el fin de analizar la influencia en la adhesión del recubrimiento de la superficie de partida se realizaron 3 condiciones en superficies blastinizadas, que se detallan en la Tabla 11.

Tabla 11.- Tercer grupo de condiciones para el proceso de APQ.

Probeta	Electrolito	pH	Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Tiempo [min]	Superficie Expuesta [mm ²]
A2-45-4	2	10	45	4	800
A2-45-5	2	10	45	5	800
A2-45-6	2	10	45	6	800
AB2-35-5	2	10	35	5	800
AB1-15-6	1	7	15	6	800
AB1-35-2	1	7	35	2	800

Mediante la caracterización de las muestras ensayadas se determinó que la condiciones óptimas, en cuanto a homogeneidad de la superficie y adhesión, son las muestras cuyas condiciones se detallan en la Tabla 12.

Tabla 12.- Parámetros óptimos dentro de las condiciones ensayadas.

Probeta	Electrolito	pH	Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Tiempo [min]	Superficie Expuesta [mm ²]
A2-35-5	2	10	35	5	800
A2-35-6	2	10	35	6	800
A2-45-4	2	10	45	4	800
A2-45-5	2	10	45	5	800
A2-45-6	2	10	45	6	800

Para determinar la mejor condición para el electrolito 2, se realizaron mediciones de rugosidad mediante la técnica de estereometría utilizando el SEM FEI modelo Quanta 200. De manera de disminuir el error por el efecto de carga, las muestras fueron previamente metalizadas con una cubierta de oro.

La determinación de los parámetros de rugosidad se realizó mediante el análisis de los pares estéreo a través del software EZEImage [62].

La medición del espesor del recubrimiento formado se llevó a cabo a través de la preparación metalográfica de las probetas. En primera instancia las muestras fueron incluidas en una resina, desbastadas hasta lija 2500 mesh y luego pulidas con alúmina de 0,05 μm . Posteriormente se realizó la observación en SEM y las respectivas medidas.

El almacenamiento de las muestras se realizó en contenedores plásticos, los cuales fueron lavados con HCl, enjuagados con agua bidestilada y guardados en una caja con silica gel de manera de garantizar la ausencia de humedad.

Ensayo con NaOH

Con el objeto de evaluar la variación en la respuesta bioactiva de las superficies a partir de la simulación en fluidos corporales, se realiza a un grupo un tratamiento alcalino previo al ensayo en SBF.

Previo al tratamiento alcalino, todos los elementos utilizados (pinzas, vasos de precipitado, recipientes, etc.) fueron lavados con HCl 1M de manera de eliminar cualquier agente contaminante y luego enjuagados con agua bidestilada dos veces para quitar cualquier resto de ácido.

Las condiciones para realizar el tratamiento alcalino se seleccionaron de una revisión bibliográfica, en la cual se concluye que la concentración óptima de la solución de NaOH es 10M [63], la temperatura de la solución para Ti6Al4V es de 30°C [64] durante un tiempo de 24 horas.

Finalizado el tratamiento alcalino, las probetas se enjuagaron con agua bidestilada para evitar que quede reactivo sobre la superficie y se secaron bajo lámpara infrarroja.

Ensayo en SBF

El ensayo en SBF se efectuó según norma ISO 23317:2012.

El montaje de las probetas se realizó utilizando adhesivo instantáneo logrando que las mismas queden suspendidas en la solución, tal como se muestra en la Figura 32.

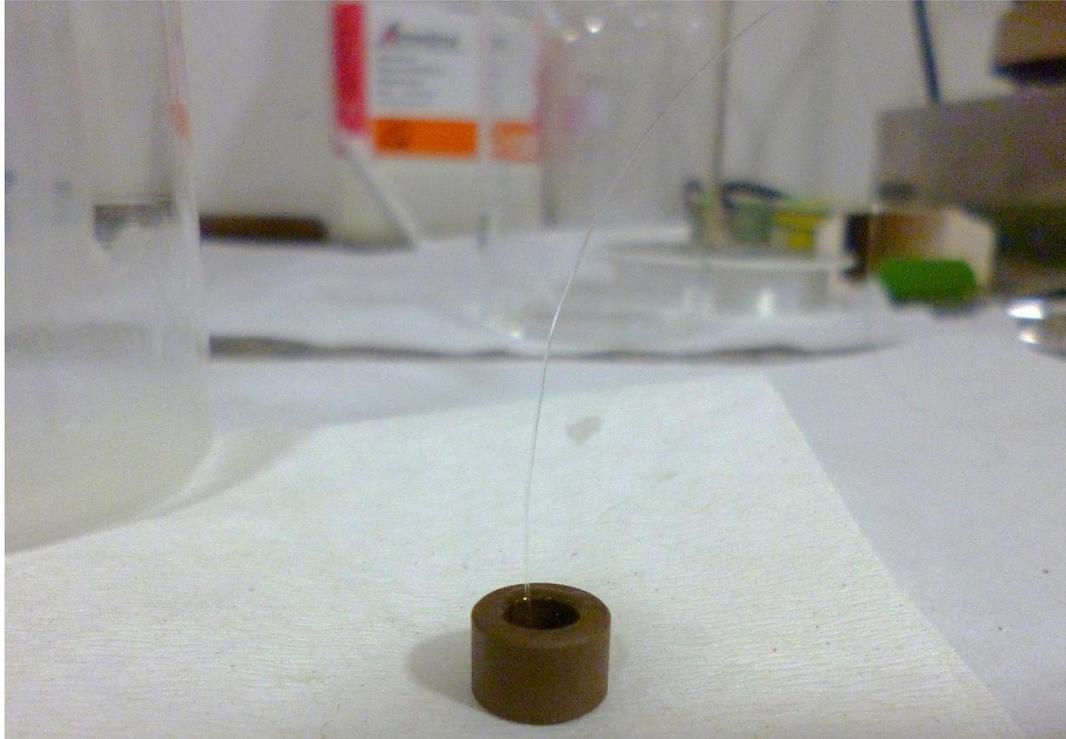


Figura 32.- Montaje de las probetas para el ensayo de SBF.

Las muestras fueron sumergidas durante 3 y 7 días a una temperatura constante de 37°C. El recambio diario de la solución fue desarrollado con un filtrado previo para evitar la proliferación de bacterias sobre la superficie.

Las muestras fueron almacenadas en envases de plástico lavados previamente con una solución 1M de HCl y enjuagadas por duplicado con agua bidestilada y envueltos con un film de aluminio para evitar contaminación.

Dichos envases fueron almacenados en un ambiente con temperatura y humedad controlada.

Ángulo de Contacto

El ensayo de ángulo de contacto fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) perteneciente al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) ubicado en La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Los detalles del equipo utilizado y de la técnica se encuentran en el informe expedido por el Dr. Javier Amalvy, encargado del ensayo, y puede observarse en el Anexo.

Capítulo 7: Resultados y Discusión

En base a los ensayos de caracterización topográfica se determina cual es la condición óptima realizada en el proceso de anodizado por plasma químico analizando los resultados obtenidos y se evalúa el comportamiento in vitro del material con y sin tratamiento alcalino previo.

Anodizado por Plasma Químico (APQ)

Observación en SEM

Mediante la caracterización por microscopía electrónica de barrido, se observó las características superficiales de las diferentes condiciones para cada electrolito.

En el caso del electrolito 1, para una densidad de corriente determinada a medida que el tiempo aumenta se destaca un aumento de zonas de crecimiento preferencial y abultado con una morfología que difiere de la capa original de APQ. Este efecto se ve acentuado a medida que se aumenta la densidad de corriente.

Por otro lado, el electrolito 2 posee un comportamiento diferente. Para una determinada densidad de corriente, cuando el tiempo se incrementa la homogeneidad de la superficie es mayor y el crecimiento se extiende a toda la superficie. A medida que se aumenta la densidad de corriente este efecto se ve acentuado y la morfología de la capa es semejante a la presentada en la bibliografía. En el caso de las condiciones en la densidad de corriente más elevada, no se observan cambios topográficos a medida que se varía el tiempo en cuanto a homogeneidad y morfología de la capa formada.

El estudio de la superficie con blastinado previo, como se mencionó con anterioridad, se realizó con el fin de evaluar la mejora en la adhesión del recubrimiento. Este ensayo se realizó con las mejores condiciones encontradas para el electrolito 1 y en el caso del electrolito 2 la condición de $35 \frac{mA}{cm^2}$ durante un tiempo de 5 minutos, de forma de evaluar la diferencia en comportamiento de ambas probetas.

En la Figura 33 y Figura 34, se observa una comparación de la superficie luego del proceso de APQ, con y sin blastinado como superficies de partida, utilizando el electrolito 1 y el electrolito 2 respectivamente.

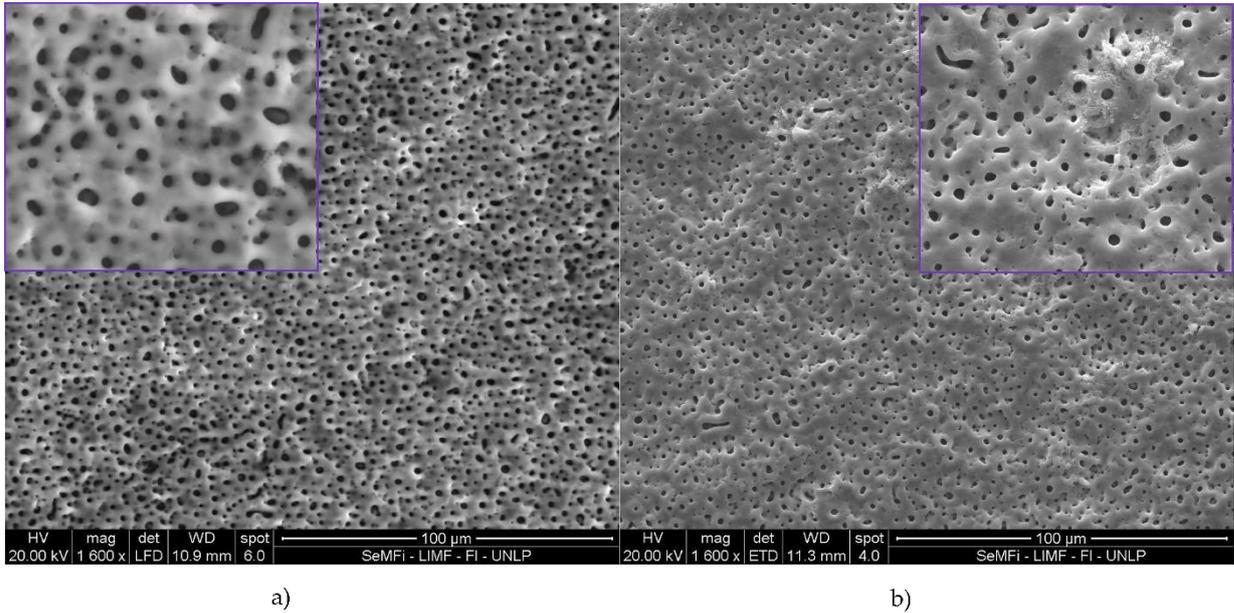


Figura 33.- Superficie del recubrimiento obtenido para la condición A1-15-5 luego de a) mecanizado y APQ, b) blastinado y APQ.

Como puede visualizarse en la Figura 33 a), el recubrimiento formado sobre la superficie mecanizada es homogéneo y cubre la totalidad de la misma, mientras que sobre la superficie blastinada, Figura 33 b), se presentan zonas de crecimiento y distribución de poros heterogéneas.

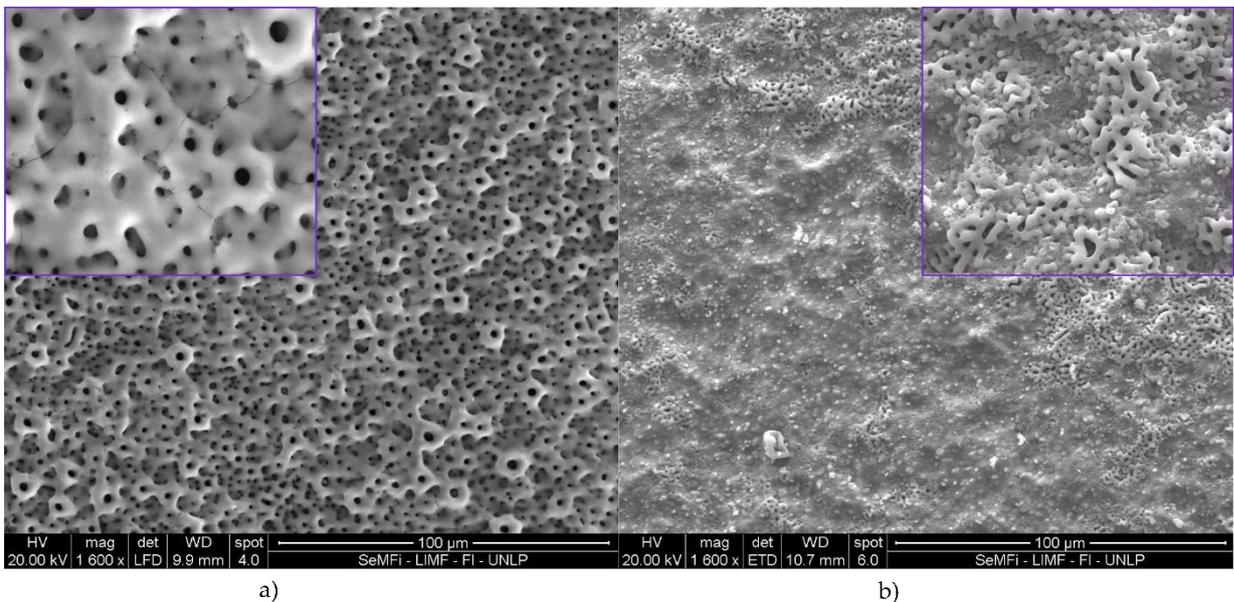


Figura 34.- Superficie del recubrimiento obtenido en la condición A2-35-5 luego de a) mecanizado y APQ, b) blastinado y APQ.

De igual manera en la Figura 34 a), el recubrimiento formado sobre la superficie mecanizada es homogéneo, con una distribución de poros uniforme y cubre toda la superficie, mientras que el que se presenta sobre la superficie blastinizada, Figura 34 b), posee escasas zonas con crecimiento del recubrimiento.

Debido a que la superficie presentaba varias inhomogeneidades y el recubrimiento no cubría toda la superficie, se decidió no continuar con el análisis de muestras blastinizadas.

Adhesión

El ensayo de adhesión se realizó según la norma VDI 3198 sobre las muestras que presentaron un crecimiento homogéneo y que se extendía sobre toda la superficie.

El procedimiento se efectuó con un indentador cónico de diamante aplicando una carga de 150 kg, verificando luego de cada indentación el estado del mismo. El ensayo se repitió 3 veces sobre la superficie bajo análisis.

En la Figura 35 se observa una comparación de la superficie luego del ensayo para las mejores condiciones obtenidas utilizando el electrolito 1 en el proceso de APQ.

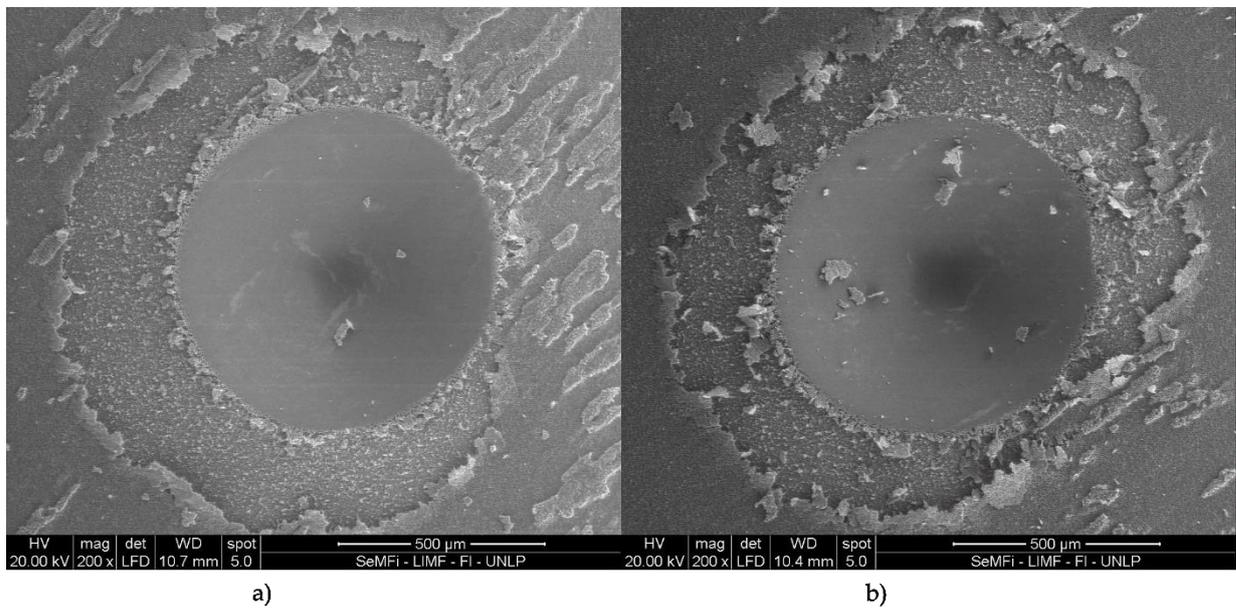


Figura 35.- Imágenes SEM luego de la impronta para las condiciones: a) A1-15-5, b) A1-35-2

Cuando se contrasta las imágenes obtenidas con el criterio de aceptación que brinda la norma, el cual puede observarse en la Figura 23, se visualiza que las dos condiciones realizadas con el electrolito 1 puede clasificarse entre HF5-HF6, representando una adherencia insuficiente del recubrimiento al sustrato, siendo de mayor relevancia el desprendimiento en la condición A1-15-5 que en la condición A1-35-2.

En la Figura 36 se observa una comparación de la superficie luego del ensayo para varias condiciones utilizando el electrolito 2 en el proceso de APQ.

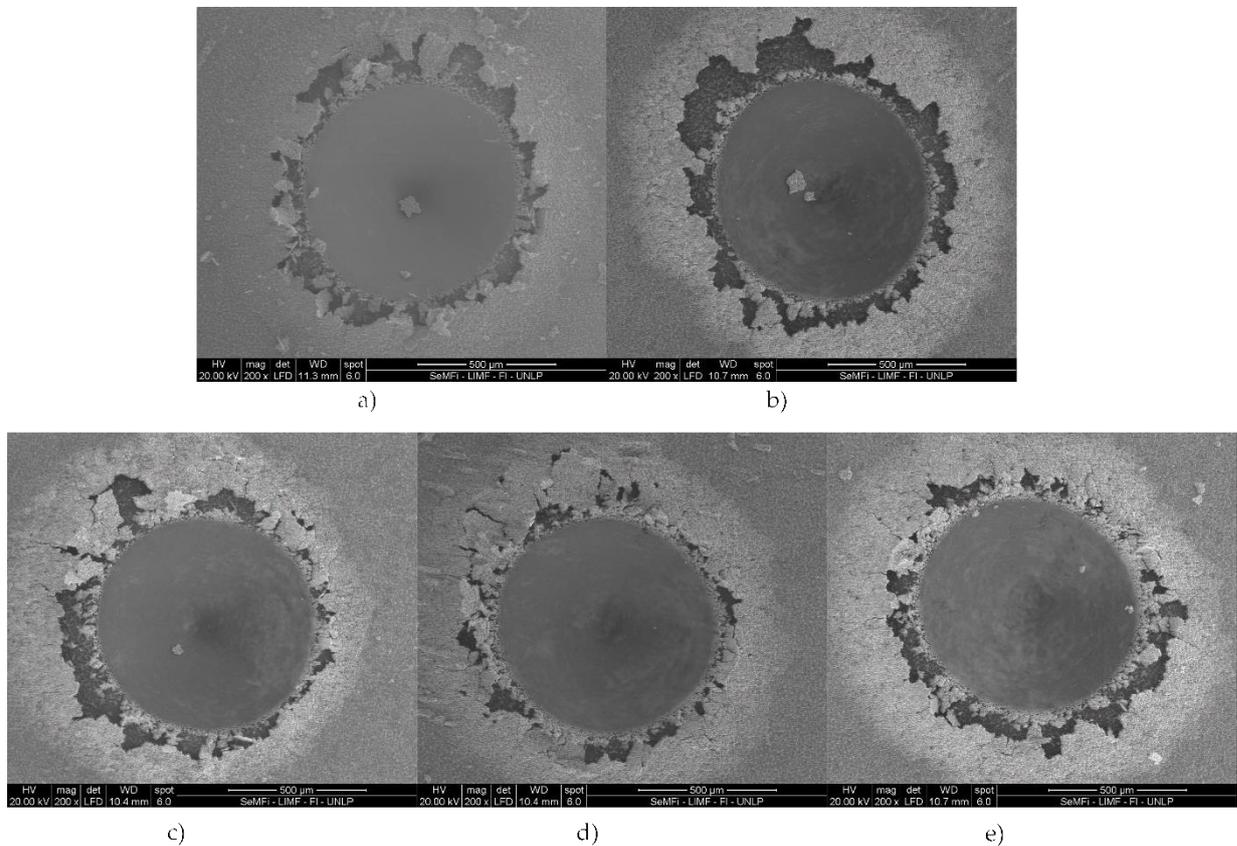


Figura 36.- Ensayo de adhesión para las condiciones: a) A2-35-5, b) A2-35-6, c) A2-45-4, d) A2-45-5, e) A2-45-6.

Al contrastar los resultados obtenidos mediante la observación en SEM con los términos de aceptabilidad o rechazo según la norma, se contempla que al igual que las condiciones ensayadas con el electrolito 1 no poseen resultados aceptables, aunque presentan un mejor comportamiento. A partir del análisis de los datos obtenidos se puede señalar que, en el caso del electrolito 2, la adhesión sustrato-recubrimiento aumenta a medida que aumenta el tiempo del proceso de anodizado por plasma químico.

Debido a los resultados obtenidos, se descarta el electrolito 1 ya que no cumple con los requerimientos de homogeneidad y adhesión recubrimiento-sustrato y se decide continuar con el análisis de las muestras con el electrolito 2.

Rugosidad

Para determinar la condición óptima, la observación de la superficie y el ensayo de adhesión no son suficientes, por lo que se realiza un análisis de la micro rugosidad de la superficie de las muestras cuya condición se detallan en la Tabla 13.

Tabla 13.- Condiciones sobre las cuales se realizaron las medidas de micro rugosidad.

Condición	Electrolito	Densidad de corriente $\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$	Tiempo [minutos]
A2-35-5	2	35	5
A2-35-6	2	35	6
A2-45-4	2	45	4
A2-45-5	2	45	5
A2-45-6	2	45	6

La micro rugosidad se determina realizando 5 mediciones para cada condición mediante la técnica de estereometría, y se las analiza mediante el software EZEImage, obteniendo los resultados que se expresan en la Tabla 14.

Debido a que los parámetros de amplitud proveen información acerca de la geometría superficial y los parámetros funcionales describen características de requerimientos para aplicaciones específicas, como retención de fluido, desgaste, lubricación, etc. resulta importante la combinación de ambos para el estudio de la topografía de una determinada superficie.

Tabla 14.- Parámetros de rugosidad obtenidos.

Condición	Parámetros de amplitud [μm]			Parámetros Funcionales		
	Sa	Ssk	Sku	Sbi	Sci	Svi
A2-35-5	1,011±0,146	-0,186±0,162	4,501±0,570	0,675±0,024	1,385±0,059	0,132±0,010
A2-35-6	1,045±0,166	-0,331±0,185	3,939±0,328	0,676±0,023	1,376±0,065	0,132±0,015
A2-45-4	0,868±0,070	-0,179±0,171	4,694±2,710	0,663±0,015	1,407±0,042	0,133±0,012
A2-45-5	1,064±0,044	-0,175±0,049	3,344±0,157	0,659±0,023	1,419±0,059	0,127±0,009
A2-45-6	1,134±0,129	-0,041±0,097	3,604±0,129	0,635±0,020	1,485±0,054	0,120±0,005

El parámetro Sa, es el más utilizado para describir la rugosidad de superficies. No obstante, debe destacarse que el uso de este único parámetro no siempre permite realizar una buena caracterización de la topografía [65]. Por esta razón, se analizan también los parámetros de amplitud Kurtosis (Sku) y Skewness (Ssk).

Los parámetros Ssk y Sku establecen la forma de la distribución de alturas de la superficie. Para una superficie con topografía simétrica, denominada gaussiana, el valor de Ssk es 0. En el caso de una superficie con preponderancia de picos o crestas, el valor tiende a ser positivo y en el caso de un predominio de valles o huecos el valor tiende a ser negativo. Un gran nivel de asimetría se refleja en un mayor valor absoluto de este último parámetro. Sku caracteriza la extensión de la distribución de las alturas, en el caso de una superficie gaussiana el valor es

cercano a 3. Un valor mayor a 3 indica una distribución más centrada y un valor menor a 3 indica una distribución más dispersa de alturas [36].

En la Figura 37 y Figura 38 pueden observarse los parámetros de amplitud (S_a , S_{ku} y S_{sk}) y parámetros funcionales (S_{bi} , S_{ci} , S_{vi}) obtenidos para cada condición, respectivamente.

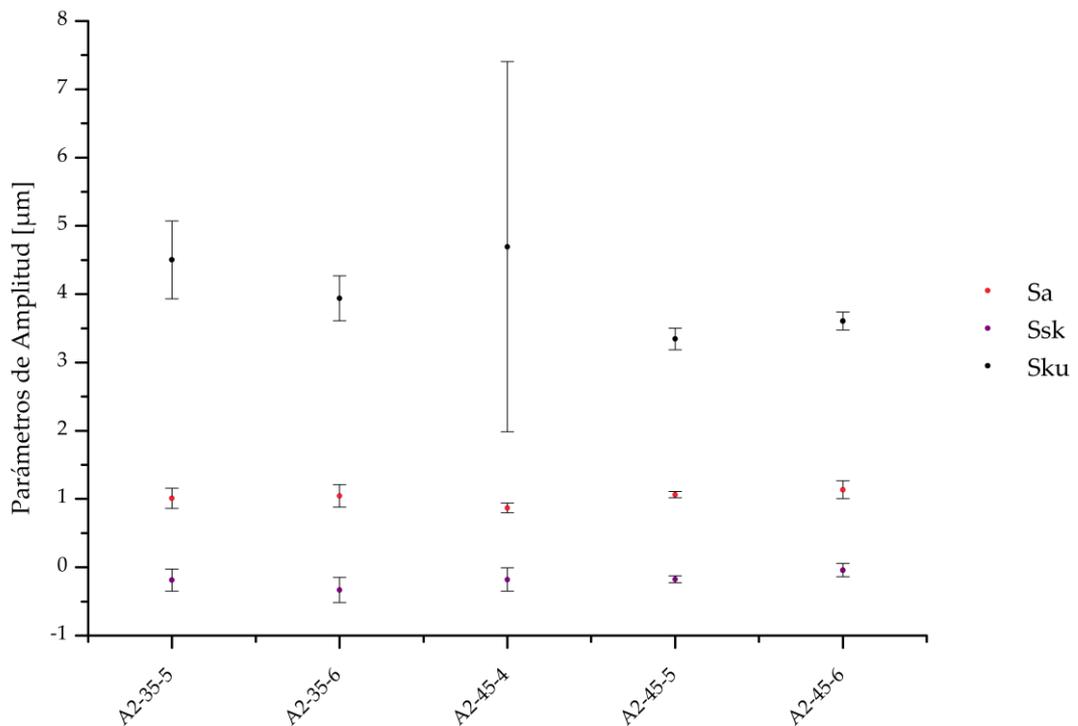


Figura 37.- Parámetros de amplitud obtenidos del análisis de las condiciones.

En lo que respecta a los parámetros de amplitud, puede advertirse que las condiciones que presentan valores de S_a dentro de los parámetros deseados (entre 1-2 μm) son las condiciones A2-35-5 y A2-35-6, A2-45-5 y A2-45-6. Los parámetros S_{ku} y S_{sk} adquieren valores cercanos a 3 y 0, respectivamente, en las condiciones A2-45-5 y A2-45-6, con una variación reducida representando la homogeneidad en la distribución y cantidad de picos y valles.

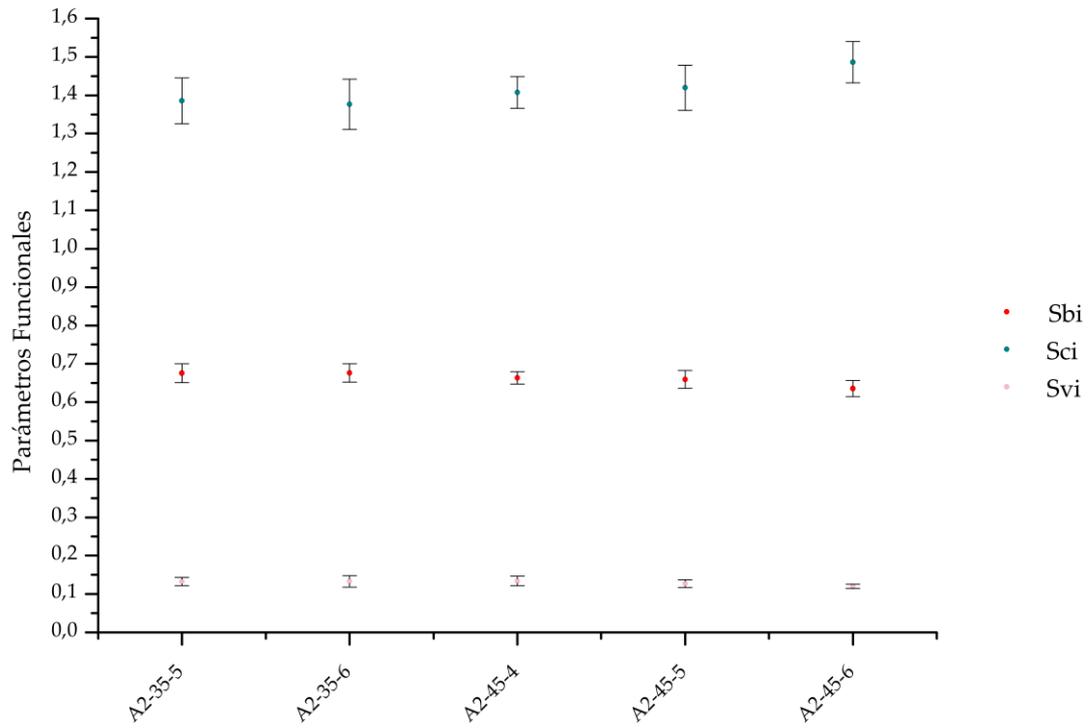


Figura 38.- Parámetros Funcionales obtenidos del análisis de las condiciones.

Los parámetros funcionales, Sbi, Sci y Svi son índices que se emplean para establecer características cuantitativas de las formas y discriminar diferentes tipos de topografías porque son más fáciles de interpretar y comparar entre distintos tipos de superficies y procesos de manufactura. Estos parámetros se originan de dividir las alturas de la superficie en tres zonas (zona de pico, zona del centro y zona del valle) y posteriormente se realiza un cálculo de volúmenes basados en las mismas [36].

Del análisis de la Figura 38, puede observarse que el parámetro Sci es el que presenta mayor variación en la totalidad de las condiciones. En el caso de la condición A2-45-6, la variación en el resto de los parámetros es menor comparada con las demás condiciones, representando homogeneidad en cuanto a la morfología de los valles y picos.

Debido a la homogeneidad que presentan las muestras en cuanto a distribución, cantidad y morfología de los picos y valles, junto con valores de Sa en el rango de $1-2\mu\text{m}$ las condiciones A2-45-5 y A2-45-6 presentarían una mejor osteointegración.

En la Figura 39 se encuentra una representación en 3 dimensiones de la topografía superficial obtenidas con el programa ImageJ [66] de las condiciones cuya densidad de corriente fue $45 \frac{mA}{cm^2}$ durante un tiempo de 5 y 6 minutos.

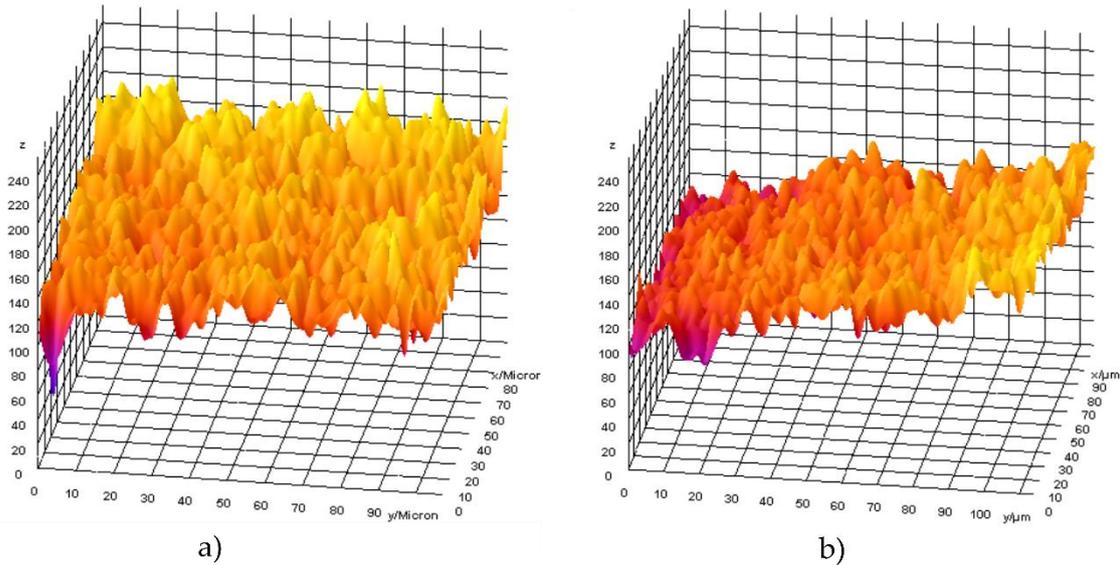


Figura 39.- Representación en 3D de la topografía superficial. Condiciones a) A2-45-5, b) A2-45-6.

En esta imagen se evidencia la diferencia en homogeneidad entre las condiciones, no solo en la distribución de picos y valles, sino en la cantidad y diferencia entre el pico más alto y el valle más profundo, siendo menor en la condición A2-45-6.

Medición de Espesor

Para la medición de espesor del recubrimiento se realizaron 15 determinaciones para cada condición, utilizándose el microscopio electrónico de barrido. En la Figura 40 puede visualizarse la manera en la que se realizaron las determinaciones y las imágenes SEM adquiridas.

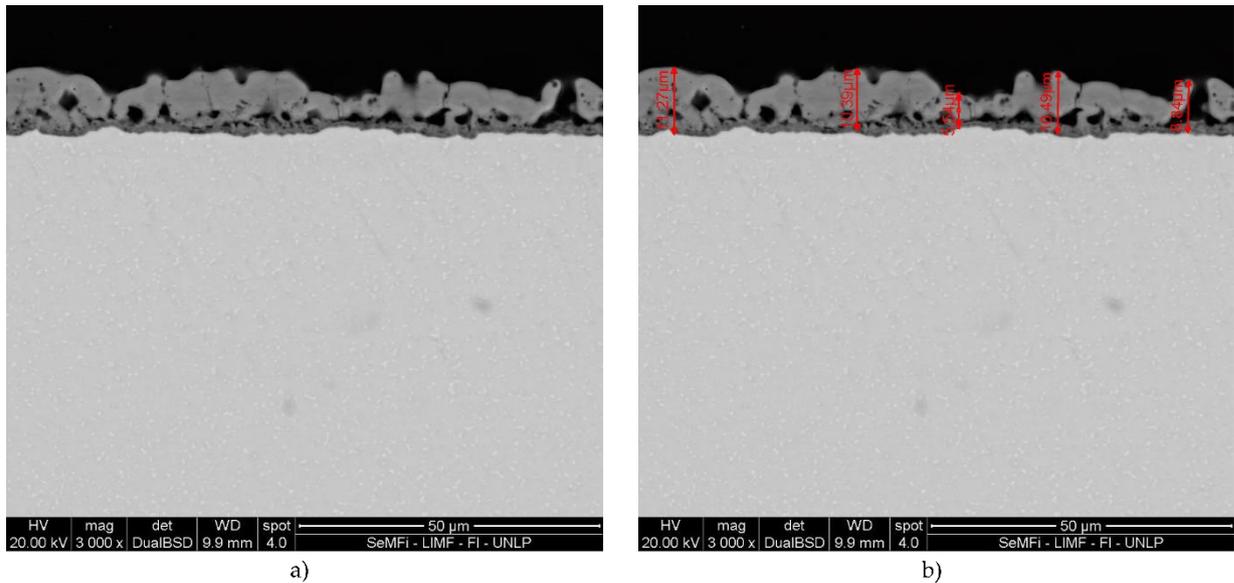


Figura 40.-Medición de espesor para condición A2-45-6. a) Imagen SEM sin medidas, b) Imagen SEM con medidas.

En la Tabla 15 se detallan el valor medio y la desviación estándar obtenida del análisis de las mediciones.

Tabla 15.- Valores de espesor obtenidos para las condiciones bajo análisis.

Condición	Media [μm]	Desviación Estándar [μm]
A2-45-5	9,05	1,35
A2-45-6	9,35	0,80

Cabe destacar que, como indica la bibliografía [31], cuanto mayor es el tiempo de anodizado por plasma químico mayor es el espesor del recubrimiento formado. La condición A2-45-6 presenta una variación menor frente a la condición A2-45-5, evidenciando un incremento en la homogeneidad del espesor del recubrimiento formado durante el proceso de APQ cuando el tiempo de duración del proceso aumenta.

Como resultado del análisis de los ensayos de caracterización topográfica mediante SEM, adhesión, rugosidad y el análisis del espesor del recubrimiento, se determina que la condición óptima es la condición con el electrolito 2, densidad de corriente de $45 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ durante 6 minutos (A2-45-6).

Tratamiento Alcalino y SBF

Se evaluó la variación en la respuesta bioactiva en la condición A2-45-6, realizando un tratamiento alcalino sobre un grupo de muestras y realizando el ensayo in vitro sobre las mismas y sobre muestras sin el tratamiento.

Observación en SEM

El tratamiento alcalino se llevó a cabo en una solución de NaOH 10M a una temperatura de 30°C durante 24 horas. Se colocaron 4 muestras con un tratamiento de anodizado por plasma químico previo.

En la Figura 41 puede visualizarse la superficie APQ sin el tratamiento alcalino.

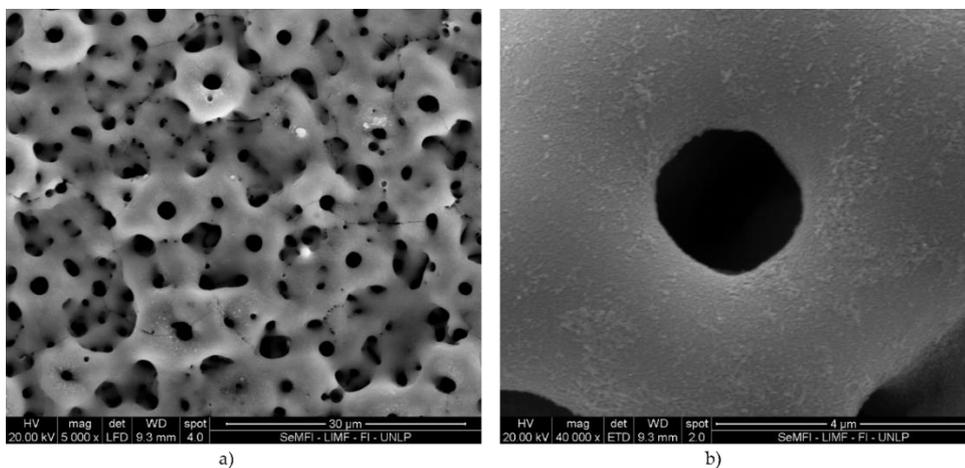


Figura 41.- Imágenes SEM de la superficie previa al tratamiento. a) 5000x, b) 40000x.

Los depósitos observables en la Figura 41 b), resultan del crecimiento del recubrimiento durante el proceso de anodizado por plasma químico.

En la Figura 42 se ilustra la superficie de APQ posterior al tratamiento alcalino.

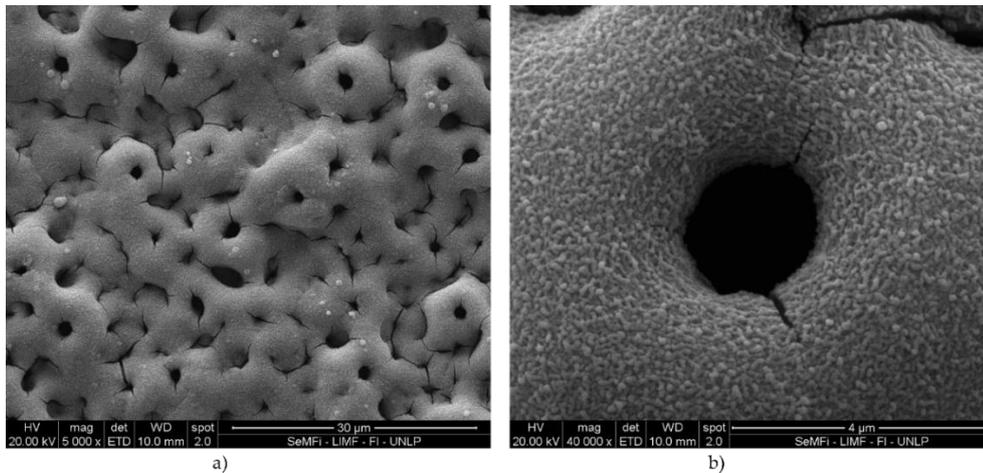


Figura 42.- Imágenes SEM de la superficie tratada con NaOH 10M. a) 5000x, b) 40000x.

Como puede contemplarse existe una variación topográfica en la superficie luego del tratamiento alcalino. Las fisuras que se observan emergiendo desde los poros son producto de la deshidratación del hidrogel formado por el tratamiento.

Posteriormente, fueron sumergidas en SBF a una temperatura de 37°C durante 3 y 7 días muestras con y sin tratamiento alcalino, de forma de evidenciar la diferencia en la respuesta de una condición y otra.

En la Figura 43 puede observarse la superficie de la muestra sin tratamiento alcalino luego de la inmersión en SBF durante 3 días.

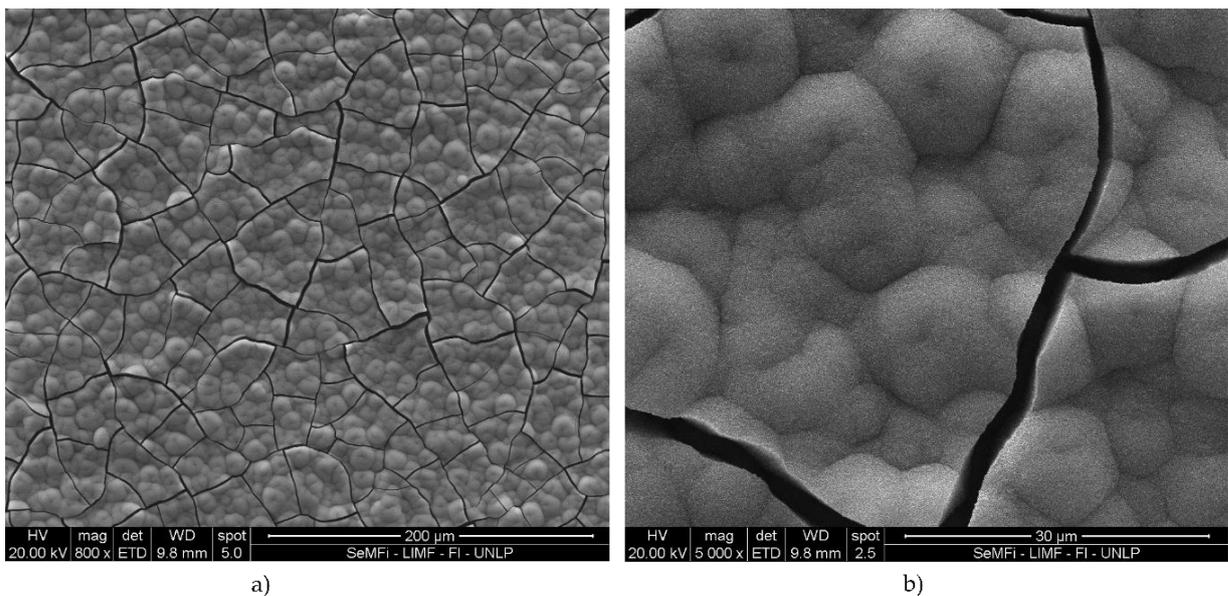


Figura 43.- Imágenes SEM de la muestra sin tratamiento alcalino luego de la inmersión en SBF durante 3 días. a) 800x, b) 5000x.

Se evidencia un depósito de apatita que cubre toda la superficie. Las fisuras resultan producto del secado de las muestras luego de la inmersión. Resultados similares se obtienen de la muestra con 7 días de inmersión.

En la Figura 44 puede observarse la superficie de la muestra con tratamiento alcalino luego de la inmersión en SBF durante 3 días.

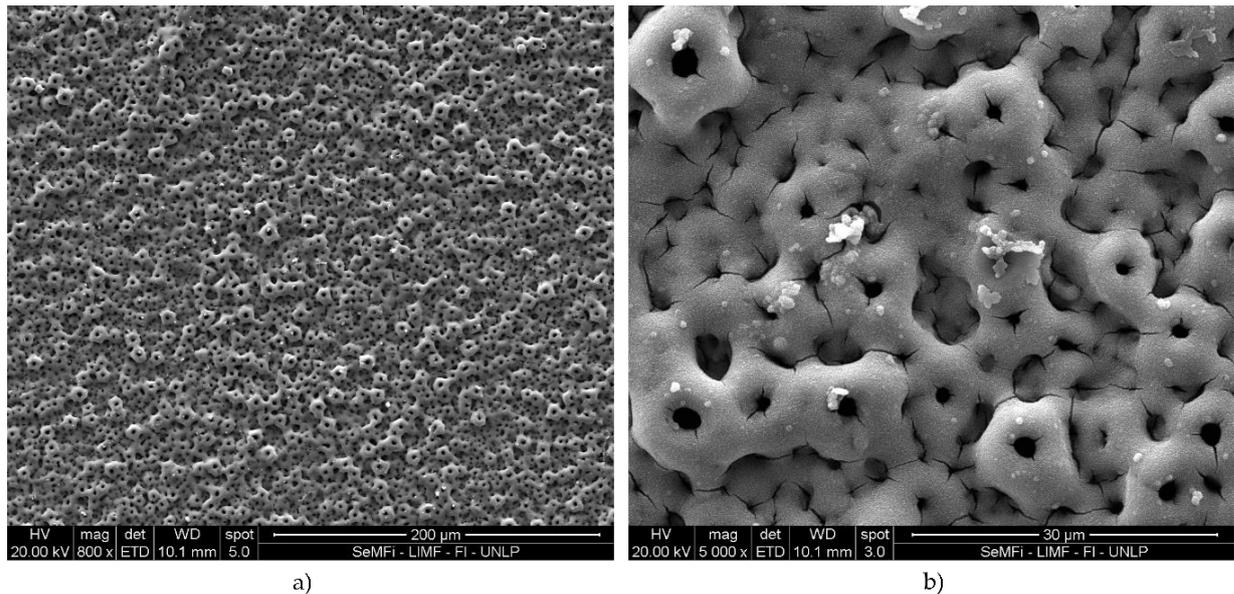


Figura 44.- Imágenes SEM de la muestra con tratamiento alcalino luego de la inmersión en SBF durante 3 días. a) 800x, b) 5000x.

Puede observarse que en la muestra con tratamiento alcalino luego de inmersión en SBF durante 3 días hay pequeños depósitos de apatita aislados en la superficie. El mismo resultado surge luego de la inmersión en SBF durante 7 días.

De forma de confirmar los resultados se repitió el tratamiento alcalino y el ensayo en SBF a 3 días obteniéndose resultados similares.

Ángulo de Contacto

El ensayo de ángulo de contacto se realizó a la condición A2-45-6 sobre una muestra con tratamiento alcalino y una muestra sin tratamiento alcalino. El método utilizado para la determinación fue el *Método de la gota sésil*.

Los resultados obtenidos para la muestra sin tratamiento alcalino y la muestra con tratamiento alcalino fueron $34,96^{\circ} \pm 0,72$ y $95,25^{\circ} \pm 0,83$, respectivamente. Evidenciando que la muestra sin tratamiento alcalino presenta una superficie hidrofílica, mientras que la muestra con tratamiento alcalino presenta una superficie hidrofóbica.

Estos resultados son acordes a los obtenidos en el ensayo in vitro, debido a que las superficies hidrofílicas presentan una mayor capacidad de generar la adhesión celular y promover la adhesión y proliferación celular, mientras que las superficies hidrofóbicas presentan enlaces débiles y generan una adhesión de las proteínas débil [20].

La obtención de una superficie hidrofóbica para la muestra con tratamiento alcalino, puede deberse a que el tratamiento alcalino genera cambios en la topografía de la superficie, tales como la tensión superficial, nano rugosidad, cargas presentes, entre otras, variando la mojabilidad de la superficie sustancialmente [19, 57].

Cabe destacar que, el electrolito utilizado para el proceso de APQ posee un pH de 10, el recubrimiento formado es rico en iones de Ca y P y que con el tratamiento alcalino se presentan cambios en la carga iónica que posee la superficie. Según la literatura en ciertos rangos de pH la habilidad de formar apatita del titanio se ve desfavorecida [67]. Del mismo modo, una superficie rica en iones de Ca y P previo al tratamiento alcalino podría, en algunos casos, retrasar la precipitación de apatita sobre la superficie [68].

Composición química del recubrimiento formado mediante EDS

El análisis de composición química mediante EDS se llevó a cabo utilizando dos voltajes de aceleración. Uno de ellos, se realizó a 10 kV de manera de asegurar la excitación óptima de los elementos de interés (Ca, P) pero obteniendo la información de la capa más superficial del recubrimiento.

En la Figura 45 se ilustra uno de los espectros obtenidos de la muestra del ensayo in vitro durante 3 días utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV.

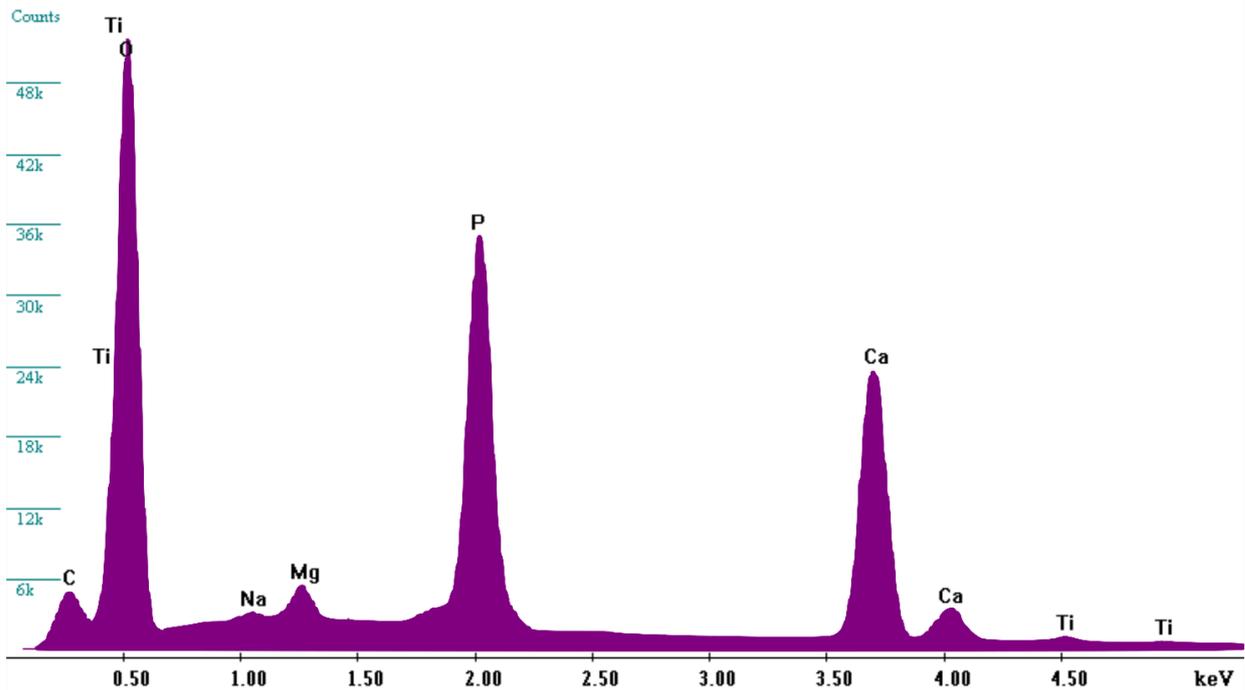


Figura 45.- Espectro de EDS obtenido utilizando como voltaje de aceleración 10 kV.

En la Tabla 16 se detallan los valores de %atómico de Ca y P obtenidos del análisis de los espectros realizados a las muestras a 10 kV.

Tabla 16.- Resultados obtenidos del análisis de los realizados a 10 kV.

Condición	% Atómico		Relación
	Ca	P	Ca/P
APQ 3 días	22,22	16,17	1,37
NaOH 3 días	7,74	2,51	3,08
APQ 7 días	21,13	15,82	1,33
NaOH 7 días	7,24	2,45	2,96

Según la bibliografía [69], la relación estequiométrica Ca/P de la apatita es de 1,67. Por lo que, tal como lo indica la norma ISO 23317:2012, la apatita que se deposita en la superficie es deficiente en Ca y presenta algunas impurezas como Mg^{+2} y Na^{+} .

De manera de verificar la diferencia de espesor entre la apatita formada a los 3 días de inmersión en SBF y la formada a los 7 días de inmersión en las muestras de APQ, se realizaron espectros utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV obteniendo información tanto de la superficie como del sustrato.

En la Tabla 17 se detallan los valores en %wt de los elementos presentes luego del análisis de las muestras a 3 y 7 días.

Tabla 17.- Composición química de las muestras de APQ luego del ensayo en SBF.

Condición	Elemento [% wt]						
	O	Na	Mg	Al	P	Ca	Ti
APQ 3 días	32,25	0,08	1,11	0,15	20,21	38,62	2,93
APQ 7 días	34,19	0,25	1,27	-	20,44	37,35	0,44

Como puede observarse, en la muestra de 7 días la cantidad de titanio que se observa es menor que la presente en la muestra de 3 días de inmersión, indicando que el recubrimiento de apatita formado a los 3 días posee un espesor menor que el formado a los 7 días de ensayo in vitro.



Capítulo 8: Conclusiones y Perspectivas Futuras

Finalizado los ensayos se evalúan las conclusiones detallando los resultados destacados y se presentan los trabajos que podrían realizarse en el futuro de forma de enriquecer el conocimiento actual acerca de este material.

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos de la caracterización topográfica realizada por medio de la observación mediante SEM, medición de rugosidad por la técnica de estereometría y medición de espesor, se demostró que las condiciones A2-45-5 y A2-45-6 reúnen las siguientes características superficiales:

- Según lo dispuesto en la norma VDI3198, presentan una mejor adherencia en comparación con las condiciones del electrolito 1.
- Presentan una rugosidad superficial en el rango de 1-2 μm en conjunto con una distribución homogénea de picos y valles ($S_{sk} \approx 0$, $S_{ku} \approx 3$ con una desviación estándar pequeña).
- El espesor del recubrimiento formado adquiere un valor con menor desviación estándar en la condición A2-45-6.
- La composición química del recubrimiento formado posee influencia en la adhesión celular y por ende en la diferenciación y adhesión celular. Un recubrimiento rico en Ca y P sería positivo para la mineralización y posterior cristalización de apatita [15].

Por lo que, la condición que reúne las características proclives para lograr un incremento en la capacidad de osteointegración de superficies biocompatibles, es decir, beneficiosas para el desarrollo de células osteoblásticas es la condición A2-45-6.

La respuesta bioactiva del recubrimiento, presentó las siguientes características:

- Las muestras sin tratamiento alcalino presentaron un depósito de apatita en toda la superficie a 3 y 7 días, mientras que las muestras con tratamiento alcalino no presentaron depósitos en ninguna de las condiciones. El ensayo se repitió confirmando los resultados.
- Los resultados de ángulo de contacto obtenidos para las muestras sin NaOH y con NaOH fueron de $34,96^\circ \pm 0,72$ y $95,25^\circ \pm 0,83$, respectivamente.
- La apatita depositada sobre la superficie, como lo indica la norma ISO 23317:2012, es deficiente en Ca y presenta algunas impurezas.
- El espesor del depósito de apatita formado en la superficie luego de 7 días de inmersión en SBF es superior al formado luego de 3 días de inmersión en SBF.

El valor de ángulo de contacto está íntimamente relacionado con las características superficiales de la muestra, tales como rugosidad, tensión superficial y carga iónica, entre otros. Por lo que los cambios superficiales que se presentan luego del tratamiento alcalino, podrían ser el factor para la variación de los resultados entre la muestra con y sin tratamiento alcalino.

Perspectiva a Futuro

Debido a los resultados obtenidos, una de las principales cuestiones a abordar en el futuro sería el estudio del comportamiento de la superficie de APQ en un ensayo de desgaste, de forma de evaluar de manera más precisa su comportamiento mecánico una vez implantado y evaluar de manera cuantitativa la adhesión del recubrimiento generado a través de ensayos de nano indentación (Scratch test).

A su vez, se plantea la posibilidad de estudiar el tratamiento de NaOH a diferentes temperaturas y concentraciones, estudio de la rugosidad luego del tratamiento alcalino y la variación del comportamiento del tratamiento alcalino cuando se implementa un tratamiento térmico posterior.

Por otra parte, se propone como trabajos futuros el estudio del proceso de anodizado por plasma químico utilizando como electrolito glicerofosfato-acetato de calcio, el cual según la bibliografía presenta excelentes propiedades de rugosidad y ángulo de contacto [32].

Además, con el fin de analizar el comportamiento del proceso frente a diferentes pH, se podría realizar el estudio con la incorporación de una gama de electrolitos que vayan variando el pH desde ácido hasta básico analizando rugosidad, ángulo de contacto y respuesta al tratamiento alcalino.

Un trabajo interesante a realizar en el futuro sería el estudio de la velocidad de crecimiento de la apatita en condiciones determinadas de APQ y tratamiento alcalino y además la caracterización de la apatita formada sobre la superficie.



Capítulo 9: Bibliografía

Referencias

- [1] G. Duffo, «Biomateriales,» de *Materiales y Materias Primas*, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2011.
- [2] D. Apple, L. Werner y L. Werner, «He changed the world - So that we might better see it,» *Arquivos Brasileiros de Oftalmología*, 2002.
- [3] E. Matykina, «Tratamiento Superficial Avanzado para Implantes Dentales,» *Gaceta Dental*, 2014.
- [4] C. Leyens y M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*, Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- [5] ASM International, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Ohio: ASM International, 2004.
- [6] ASM International, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, Ohio: ASM International, 2007.
- [7] ASM International, *Titanium: A Technical Guide*, Ohio: ASM International, 2000.
- [8] Q. Chen y G. Thouas, «Metallic implant biomaterials,» *Materials Science and Engineering R*, 2014.
- [9] E. Ivanova y K. Bazaka, «Metallic biomaterials: types and advanced applications,» de *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*, Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [10] ISO International Standard, *ISO 5832-2:2015 Implants for surgery- Metallic materials- Part 2: Unalloyed titanium*, 2015.
- [11] ASTM International, *ASTM F1472-14 Standard Specification for wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium for Surgical Implant Applications*, 2014.
- [12] ASTM International, *ASTM F136-13 Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminium-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications*, 2013.
- [13] T. Keaveny, E. Morgan y O. Yeh, «Bone Mechanics,» de *Handbook of Biomedical Engineering and Design*, McGraw-Hill, 2009.
- [14] R. Huiskes, H. Ph. D. Weinans y B. Rietbergen, «The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials,» *Clinical Orthopedics and Related Research*, 1992.
- [15] S. Rodil, «Modificación Superficial de Implantes Metálicos,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009.
- [16] M. Wieland, *Experimental Determination and Quantitative Evaluation of the Surface Composition and Topography of Medical Implant Surfaces and Their Influence on Osteoblastic Cell-Surface Interactions*, Zurich, 1999.
- [17] T. Albrektsson, T. Berglundh y J. Lindhe, «Osseointegration: Historic Background and Current Concepts,» *Clinical Periodontology and Implant Dentistry*, 2009.

- [18] W. Lacefield, «Materials Characteristics of Uncoated/ Ceramic-coated Implant Materials,» *Advances in Dental Research*, 1999.
- [19] K. J. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia y Carval, «Wettability versus roughness of engineering surfaces,» *Wear*, 2011.
- [20] L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac y C. Martelet, «Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour,» *Materials Science and Engineering*, 2003.
- [21] P. Brett, J. Harle, V. Salih, R. Mihoc, I. Olsen, F. Jone y M. Tonetti, «Roughness response genes in osteoblast,» *Bone*, 2004.
- [22] L. L. Guéhenec, A. Soueidan, P. Layrolle y Y. Amouriq, «Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration,» *Dental Materials*, 2007.
- [23] S. Bodhak, S. Bose y A. Bandyopadhyay, «Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell-materials interactions of polarized hydroxyapatite,» *Acta Biomaterialia*, 2009.
- [24] M. Kulkarni, A. Mazare, J. Park, E. Gongadze, M. Sonja Killian y S. Kralj, «Protein interactions with layers of TiO₂ nanotube and nanopore arrays: Morphology and charge influence,» *Acta Biomaterialia*, 2016.
- [25] X. Liu, P. Chu y D. Chuanxian, «Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,» 2004.
- [26] E. Velasco y J. Pato, «La investigación experimental y la experiencia clínica de las superficies de los implantes dentales,» *DENTUM*, 2009.
- [27] A. Azpeitia, A. Lemos Barboza y K. W. Kang, «Estudio de los parámetros de proceso del Anodizado por Plasma Químico en implantes de Ti6Al4V ELI,» 2016.
- [28] X. Liu y J. Li, «Chemical surface modification of metallic biomaterials,» *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 2015.
- [29] D. Quintero, O. Galvis, J. A. Calderón, J. G. Castaño y F. Echerría, «Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation,» *Surface and Coatings Technology*, 2014.
- [30] H.-J. Song, S.-H. Park, S.-H. Jeong y Y.-J. Park, «Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes,» *Journal of Materials Processing Technology*, 2009.
- [31] Y. Wang, H. Yu, C. Chen y Z. Zhao, «Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys,» *Materials and Design*, 2015.
- [32] X.-l. Shi, Q.-l. Wang, F.-s. Wang y S.-r. Ge, «Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V,» *Mining Science and Technology*, 2009.
- [33] A. R. Ribeiro, F. Oliveira, L. C. Boldrini y P. E. Leite, «Micro-arc oxidation as a tool to develop multifunctional calcium-rich surface for dental implant applications,» *Materials Science and Engineering C*, 2015.

- [34] N. Kuromoto, R. Simão y G. Soares, «Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages,» *Materials Characterization*, 2007.
- [35] G. Lima, G. Souza, C. Lepienski y N. Kuromoto, «Mechanical properties of anodic titanium films containing ions of Ca and P submitted to heat and hydrothermal treatment,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016.
- [36] A. Lemos, A. Cerliani, K. Kang, D. Pereda, J. Echarri, C. Llorente, P. Bilmes y N. Scarano, «Caracterización Superficial y Transversal de Implantes Dentales de Titanio Blastinizados y Anodizados por Plasma Químico».
- [37] E. Nassar, «Biomaterials and Sol-Gel Process: A methodology for the preparation of functional materials,» de *Biomaterials Science and Engineering*, InTech, 2011.
- [38] A.-L. Anderson y R. Binions, «The effect of Tween® Surfactants in Sol-Gel Processing for the Production of TiO₂ Thin Films,» *Coatings*, 2014.
- [39] A. Lemos Barboza, K. W. Kang, R. Bonetto, C. Llorente, P. Bilmes y C. Gervasi, «Blasting and Passivation Treatments for ASTM F139 Stainless Steel for Biomedical Applications: Effects on Surface Roughness, Hardening, and Localized Corrosion,» *Materials Engineering and Performance*, 2014.
- [40] F. Gil, J. Planell, A. Padrós y C. Aparicio, «The effect of shot blasting and heat treatment on the fatigue behaviour of titanium for dental implant application,» *Dental Materials*, 2007.
- [41] Dentalis BIO SOLUTIONS, «The effect of micro-topography of the implant surface on osteoblast and bone formation».
- [42] AM Philpot, «AM Philpot (HARD CHROME) LTD,» [En línea]. Available: <http://www.amphardchrome.co.uk/plasma-spraying.php> . [Último acceso: 28 Noviembre 2016].
- [43] R. F. Silva, C. A. Carvalho Zavaglia y C. R. Pellicciari de Lima, «Caraterización de recubrimientos de hidroxiapatita depositadas sobre la aleación Ti6Al7Nb a través de dispersión térmica a plasma,» *Biomecánica*, 2000.
- [44] Surface Dynamics, «TiGrowth®| Surface Dynamics,» 2011. [En línea]. Available: <http://www.sdbiocoatings.com/node/21> . [Último acceso: 28 Noviembre 2011].
- [45] ASM International, *Surface Engineering*, Ohio: ASM International, 2004.
- [46] V. Lindberg, *Physical Vapor Deposition*, New York, 2008.
- [47] «Core Materials,» University of Liverpool, 2010. [En línea]. Available: <http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=3282>. [Último acceso: 6 Noviembre 2016].
- [48] «Weizmann Institute of Science,» [En línea]. Available: <https://www.weizmann.ac.il/materials/igorl/sputter>. [Último acceso: 6 Noviembre 2016].
- [49] T. Rautray y R. Narayanan, «Ion Implantation of Titanium Based biomaterials,» *Progress in Material Science*, 2011.

- [50] R. Dra. Bonetto, «Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental», La Plata.
- [51] U. o. Glasgow, «University of Glasgow - ISAAC: Imaging Spectroscopy and Analysis Centre», [En línea]. Available: <http://www.gla.ac.uk/schools/ges/researchandimpact/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/imaging/secondaryelectronseandbackscatteredelectronbse/>. [Último acceso: 2017 Enero 10].
- [52] R. Dra. Bonetto, «Microanálisis por Sonda de Electrones», La Plata.
- [53] N. Vidakis, A. Antoniadis y N. Bilalis, «The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds», *Materials Processing Technology*, 2003.
- [54] VDI Standards, «Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung CVD und PVD Verfahren», Berlín, 2003.
- [55] K. W. Kang, M. D. Pereda, A. Lemos, P. Bilmes, R. Bonetto y M. Scarano, «Estudio de la rugosidad de implantes dentales de titanio blastinizados mediante microscopía electrónica de barrido en 3D», *Acta Microscopica*, 2012.
- [56] W. P. Dong, P. J. Sullivan y K. J. Stout, «Comprehensive study of parameters for characterising three-dimensional surface topography III: Parameters for characterising amplitude and some functional properties», *Wear*, 1994.
- [57] F. Rupp, R. Gittens, L. Scheideler, A. Marmur y B. Boyan, «A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects», *Acta Biomaterialia*, 2014.
- [58] ISO, «Implants for surgery-In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials», 2012.
- [59] W. Daqing, Y. Zhou, D. Jia y Y. Wang, «Formation of CaTiO₃/TiO₂ Composite Coating on Titanium Alloy for Biomedical Applications», *Wiley InterScience*, 2007.
- [60] W. K. Yeung, G. Reilly, A. Matthews y A. Yerokhin, «In vitro biological response of plasma electrolytically oxidized and plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V alloy», 2012.
- [61] H. Cimenoglu, M. Gunyuz, T. K. Gamze y M. Baydogan, «Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications», *Materials Characterization*, 2011.
- [62] R. Bonetto, E. Ponz y J. L. Ladaga, «Measuring surface topography with scanning electron microscopy I. EzeImage: A program to obtain 3D surface data», *Microscopy and Microanalysis*, 2006.
- [63] G.-l. Zhao, L. Xia, B. Zhong, S.-s. Wu, L. Song y G.-w. Wen, «Effect of alkali treatments on apatite formation of microarc-oxidized coating on titanium alloy surface», *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014.

- [64] Y. Su, S. Komasa, T. Sekino, H. Nishizaki y J. Okazaki, «Nanoestructured Ti6Al4V alloy fabricated using modified alkali-heat treatment: Characterization and cell adhesion,» *Materials Science and Engineering C*, 2016.
- [65] A. Wennerberg y T. Albrektsson, «Effectsof titanium surface topography on bone integration: a systematic review,» *Clinical Oral Implants Research*, 2009.
- [66] W. S. Rasband, «Image J,» U. S. National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA, 2012. [En línea]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>.
- [67] D. Pattanayak, S. Yamaguchi, T. Kokubo, T. Matsushita y T. Nakamura, «Apatite-forming ability of titanium in terms of pH of the exposed solution,» *Journal of The Royal Society Interface*, 2012.
- [68] C. X. Wang, X. Zhou y M. Wang, «Mechanism of apatite formation on pure titanium treated with alkaline solution,» *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2004.
- [69] J.-H. Lin, C.-H. Chang, Y.-S. Chen y G.-T. Lin, «Formation of bone-like apatite on titanium filament by a simulated body fluid inducing process,» *Surface & Coatings Technology*, 2006.



Capítulo 10: Anexos

INFORME DE ENSAYOS

Determinación del ángulo de contacto inicial en muestras de titanio por goniometría

Identificación de las muestras: Se recibieron dos (2) muestras en forma de cilindros identificadas como “APQ” y “APQ+NaOH”.

Solicitante:

LIMF – Facultad de Ingeniería (UNLP).

Dirección: 48 y 116 – (1900) La Plata – Tel/Fax. (54) (0221) 423 66 92 int. 168/69.

Contacto: Evelin Florencia Cardozo <evefcardozo@gmail.com>

Fecha de recepción de las muestras: 07 de diciembre de 2016.

Ensayos realizados: se realizaron medidas de ángulos de contactos iniciales con agua mediante goniometría.

Procedimiento:

Las medidas de ángulo de contacto inicial se realizaron a temperatura ambiente empleando agua como líquido de prueba sobre los cilindros, con un goniómetro ramé-hart Model 500 (ramé-hart instrument co., USA) en el modo de ángulo de contacto. Las imágenes fueron obtenidas empleando el software DROPimage Advanced v2.2. Se realizaron 13 determinaciones durante 12 segundos después de depositada la gota y luego de la selección de datos se calculó el ángulo de contacto promedio.

RESULTADOS

Medidas de ángulos de contacto

La Tabla 1 muestra los valores de ángulos de contacto de las muestras y las Figuras 1 y 2, imágenes representativas de una gota de agua depositada sobre las diferentes muestras.

Tabla 1. Valores de ángulos de contacto (°) de las muestras

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Desviación estándar (°)
APQ	34,96	0,72
APQ + NaOH	95,25	0,83

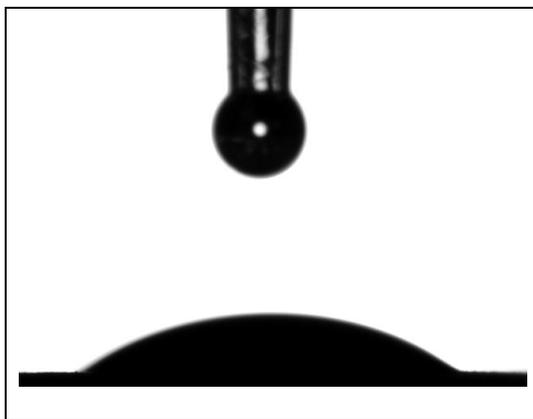


Figura 1. Imagen de una gota de agua depositada sobre la muestra APQ.

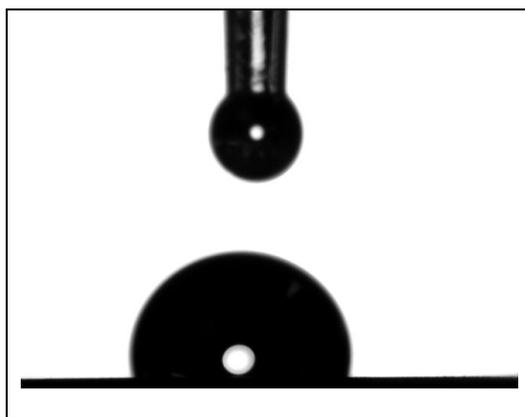


Figura 2. Imagen de una gota de agua depositada sobre la muestra APQ+NaOH.

CONCLUSIONES

De acuerdo a las experiencias efectuadas se concluye que el tratamientos APQ realizado sobre la superficie de titanio, produce una superficie hidrofílica. Su posterior tratamiento con NaOH reduce las características hidrofílicas.

Dr. Javier Amalvy
Coordinador del Área (Nano)Materiales Poliméricos
INIFTA (CONICET CCT La Plata – UNLP)

Nota: Los resultados consignados se refieren exclusivamente a las muestras recibidas, el INIFTA declina toda responsabilidad por el uso indebido o incorrecto que se hiciere de este informe.