

Funcionalización electroquímica y tribológica de películas de quitosano en fosfato tricálcico depositados en acero 316L

Chitosan coatings electrochemical y tribologic functionalization in tricalcium phosphate, deposited on 316L steel

Fecha de Recepción: 20 de octubre de 2013
Fecha de Aprobación: 21 de noviembre de 2013

Alexis Mina Escobar*
William Arnulfo Aperador Chaparro**
Julio Cesar Caicedo Angulo***
Liliana Del Socorro Tirado Mejía****
Yesid Aguilar Castro*****

Resumen

Se depositaron recubrimientos de fosfato tricálcico- β /quitosano sobre sustratos de acero 316L vía electrodeposición, a una temperatura de 60 °C, aplicando una corriente de 260 mA. Con el fin de estudiar el efecto del contenido de quitosano en la velocidad de corrosión y la respuesta tribológica de los aceros recubiertos, se utilizaron seis concentraciones de quitosano en la mezcla acuosa. Los enlaces químicos presentes en las capas fueron estudiados mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR); la cristalinidad de los

Abstract

Tricalcium phosphate β -TCP/chitosan coatings were deposited on 316L steel substrates, via electro-deposition at a 60 °C temperature, applying a 260 mA current. In order to study the chitosan content effect in the corrosion rate and the tribological response on the coated steels, six chitosan concentrations were used in the aqueous mixture. The chemical bonds present in the layers were studied by an infrared spectroscopy with Fourier Transform (FTIR), the deposits crystallinity were examined by a X-ray diffraction (XRD), the steels deposited on TCP- β /

* Universidad del Valle (Colombia).

** Ph.D. Universidad Militar Nueva Granada (Colombia). william.aperador@unimilitar.edu.co

*** Ph. D. Universidad del Valle (Colombia). julio.caicedo@correounivalle.edu.co

**** Ph.D. Universidad del Quindío (Colombia). litirado@uniquindio.edu.co

***** Ph.D. Universidad del Valle (Colombia). yesid.aguilar@correounivalle.edu.co

depósitos fue examinada mediante difracción de rayos-X (DRX); la resistencia a la corrosión del TCP- β /quitosano depositado sobre los aceros se estudió mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas anódicas Tafel, encontrándose una disminución del 54% en la velocidad de corrosión para la relación 50-50, con respecto a 100% TCP. La respuesta tribológica se analizó mediante pin-on-disc, evidenciando una reducción del 73% en el coeficiente de fricción con mayor concentración de quitosano.

Palabras clave: TCP, Quitosano, Electrodeposición, DRX, Resistencia a la corrosión, Propiedades tribológicas.

Chitosan' corrosion resistance, were studied by a Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and the anodic Tafel curves, finding a 54% reduction in the corrosion rate for the relation 50-50, with respect to 100% TCP. The tribological response was analyzed using pin-on-disc, showing a 73% reduction in the friction coefficient with the highest chitosan concentration.

Keywords: TCP, Chitosan, Electro deposition, DRX, Corrosion Resistance, Tribological Properties.

I. INTRODUCCIÓN

Las diversas técnicas de modificación superficial y el desarrollo de los biomateriales han logrado gran avance en el campo de la medicina; de esta forma, el uso de metales biocompatibles, como el acero 316L, representa una respuesta para las exigencias mecánicas de prótesis invasivas temporales. La composición química de la aleación 316L garantiza resistencia a la corrosión por pasividad, aunque está demostrado que, debido a lo delgada e inestable de la capa pasiva, esta aleación es susceptible a corrosión por picadura tras largos tiempos de exposición, por lo que es un material empleado de manera temporal [1]. En ese sentido, el siguiente trabajo tiene como fin la caracterización luego de la aplicación de recubrimientos de fosfato tricálcico- β /quitosano sobre sustratos de acero austenítico AISI 316L, con el fin de conferirles mejores propiedades tribológicas. Existen reportes de diferentes tipos de depósitos de recubrimientos no metálicos sobre sustratos metálicos con el fin de mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión por fluidos corporales, sin interferir con las propiedades mecánicas [1, 2].

El recubrimiento electroquímico es un proceso para el tratamiento de superficies; consiste en depositar una capa metálica (y en ciertos casos no metálica) sobre un metal base (sustrato) por medio del paso de corriente eléctrica entre dos metales diferentes (electrodos) mientras están inmersos en un líquido conductor (electrolito). Este proceso se utiliza para proteger al sustrato de la corrosión, mejorar propiedades superficiales o, en otros casos, para efectos decorativos [3].

Por una parte, los recubrimientos cerámicos de hidroxiapatita y de fosfato tricálcico- β han mostrado excelentes propiedades biológicas, debido a que la composición química de estos materiales es similar a la del hueso [4-8], y por otra, el quitosano es un material ampliamente estudiado que se caracteriza por su

versatilidad en diversos campos de aplicación, en especial su condición de material bioactivo que promueve la proliferación celular [9]. El quitosano es un copolímero amino polisacárido de 1,4 D-Glucosamina y N-acetil glucosamina proveniente de la desacetilación de la quitina [10]. El quitosano exhibe una combinación de propiedades como la actividad antimicrobial, la estabilidad química y la biocompatibilidad, que junto a sus buenas propiedades como película delgada, debido a la presencia de grupos aminas en la cadena polimérica, han hecho que permita gran variedad de modificaciones que repercuten directamente en las propiedades; esto lo ubican como uno de los polímeros más promisorios en el área de los biomateriales [10].

El quitosano ha sido funcionalizado con el fosfato tricálcico- β , con el fin de mejorar el desempeño electroquímico, de biocompatibilidad químico y tribológico [11]. Wang *et al.* [12] observaron que los recubrimientos funcionalizados de hidroxiapatita-quitosano actuaron como barrera protectora que mejoró la resistencia a la corrosión de los sustratos metálicos. Materiales implantables, como AISI 316L, son comúnmente usados como dispositivos artificiales temporales de uso invasivo, debido a sus buenas propiedades mecánicas [4]. Cambiando el porcentaje en peso de quitosano es posible determinar su influencia en la estructura del recubrimiento, en su respuesta electroquímica y tribológica.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Sustratos circulares de acero 316L con un diámetro de 1.7 cm fueron lijados con papel abrasivo desde calibre 80 hasta calibre 600, con el fin de homogeneizar morfológicamente la superficie, además de proveer anclaje mecánico; subsecuentemente, se sometieron las muestras a oxidación anódica en una solución de 1:1:1 de HCl, H₂SO₄ y H₂O; posteriormente, las muestras fueron limpiadas, con el fin de extraer todas las impurezas presentes por manipulación, con una

solución de agua mezclada con acetona, en un baño de ultrasonido marca Branson, modelo de 2,5 galones con *timer* mecánico y calentamiento. El montaje para el proceso de electrodeposición consistió en una plancha de calentamiento con agitador magnético marca Heidolp, modelo MR 3001, y una fuente ITT instruments modelo AX 321metrix, con un Becker de 250 ml, tal como se puede observar en la Fig. 1.

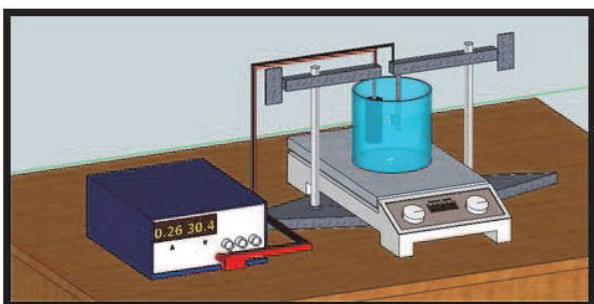


FIG. 1. Esquema del montaje experimental para los recubrimientos de FTC-β/quitosano

Luego del proceso de preparación de los especímenes, se depositaron los recubrimientos de FTC- β/quitosano, variando la composición de los precursores; empezando por 100% FTC-β/0% quitosano, e incrementando el contenido del polímero 5, 10, 25, 35 y 50%. Para dicho proceso se emplearon 250 mA/s de corriente, 300 RPM de agitación y 1 hora de tiempo de deposición. Luego del proceso, las muestras fueron retiradas y lavadas con agua destilada y secadas con aire caliente. La caracterización estructural fue llevada a cabo por la técnica de difracción de rayos X, haciendo uso de un difractor de rayos X Philips MRD, con una configuración de Bragg-Bretano ($\theta/2\theta$) en el modo de haz rasante, radiación de Cu K α 56 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 50 mA. El difractor tiene un monocromador secundario para eliminar la radiación K β y la de fluorescencia de fondo, a temperatura ambiente. En la práctica, la obtención de los espectros FTIR de las muestras preparadas se llevó a cabo con un espectrómetro Shimatzu 8000, con una fuente cerámica tipo Nerst, por medio del proceso de

pastilla de KBr. El espectro muestra curvas en modo de transmitancia de los recubrimientos de fosfato tricálcico-β/quitosano en el rango 4000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} .

Para determinar el coeficiente de fricción de los recubrimientos de FTC-β/quitosano se empleó la técnica de bola sobre disco, donde se usaron como contraparte bolas de cromo de 6 mm de diámetro con una carga de 3 N a una distancia de 1000 m. Mediante esta técnica se obtuvieron curvas de distancia de desplazamiento en función del porcentaje de quitosano. Las medidas EIS fueron realizadas en una solución de Hank's a temperatura (35 °C) y pH 8,03. El montaje consta de tres electrodos conectados a un Potenciostato GAMRY Instruments Framework con software analizador de frecuencias: el electrodo de trabajo fue de baquelita con recubrimiento de cobre; el contraelectrodo y el electrodo de referencia fueron de platino, empleando un área de trabajo de 0.10 cm^2 , con intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 mHz.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Difracción de rayos X

Las estructuras cristalográficas para las capas de FTC-β/quitosano fueron obtenidas mediante la técnica de difracción de rayos X, y con ellas se pudieron observar los patrones de difracción de los diferentes recubrimientos sintetizados. El patrón de difracción ubicado en la parte superior de la Fig. 2 muestra los picos preferenciales de la estructura del fosfato tricálcico, que obedece a una configuración romboidal, ubicado en las orientaciones preferenciales (0018), (1118) y (0502) para $2\theta=43.55^\circ$, 47.06° y 50.68° , respectivamente. Estas orientaciones preferenciales están en concordancia con el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDF) 01-070-2065 del Centro Internacional de Difracción (ICDD: *International Centre for Diffraction Data*). La Fig. 2 muestra las curvas de

intensidad como función del ángulo de incidencia de la perturbación; dichas curvas muestran los picos característicos del fosfato, evidenciándose que para bajos ángulos de incidencia existe una respuesta de la interacción entre el rayo incidente

y el recubrimiento examinado en todas las composiciones, además de un marcado cambio en la intensidad y ancho de algunos picos; esto implica que la inclusión del quitosano beneficia en la orientación (1118) [13].

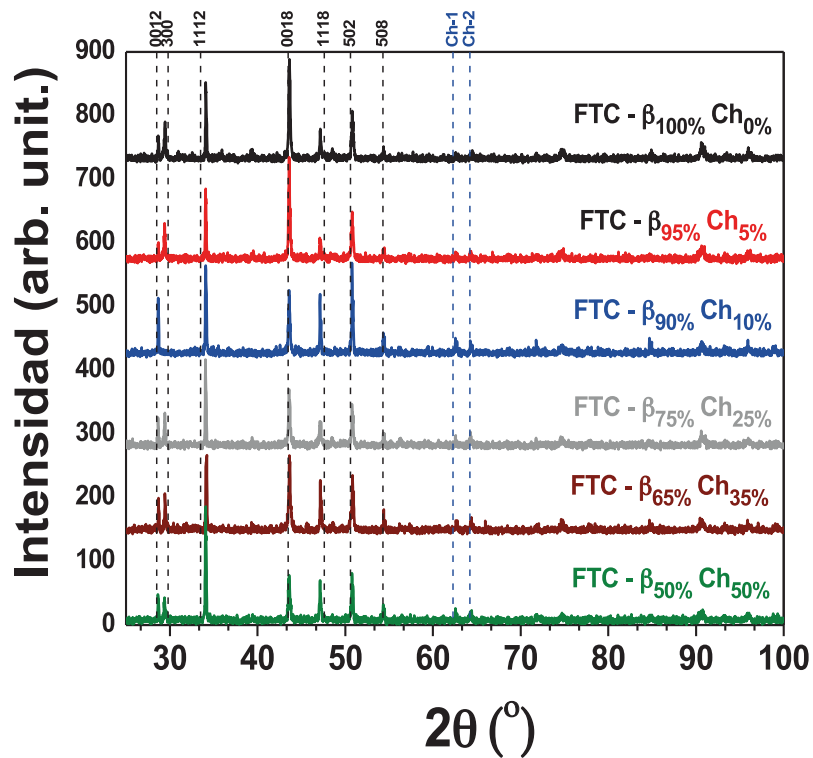


FIG. 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas

Al emplear el criterio de ancho del pico a la altura media FWHM (*Full Width at Half Maximum*) de la curva de difracción, fue posible asociar los cambios en el arreglo cristalográfico y la intensidad del pico como función de porcentaje de quitosano. La Fig. 3a muestra que los patrones de difracción presentan una variación en la intensidad del pico preferencial (0018) en $2\theta=43.6^\circ$, tal como lo muestra conforme se incrementa la concentración de quitosano en la composición del recubrimiento. Dicha variación sugiere una relación de proporcionalidad inversa

entre la cantidad de quitosano y la intensidad del pico, y apoya la teoría previa de una deformación en la estructura cristalográfica [13]. Subsecuentemente, fue posible observar que la variación en los picos preferenciales tiene una relación inversamente proporcional al porcentaje en peso de quitosano. Esta variación en los picos, ilustrada en la Fig. 3b, sugiere una deformación de la estructura cristalina debido a esfuerzos de compresión por el quitosano aplicado en la estructura del fosfato tricálcico [13, 14].

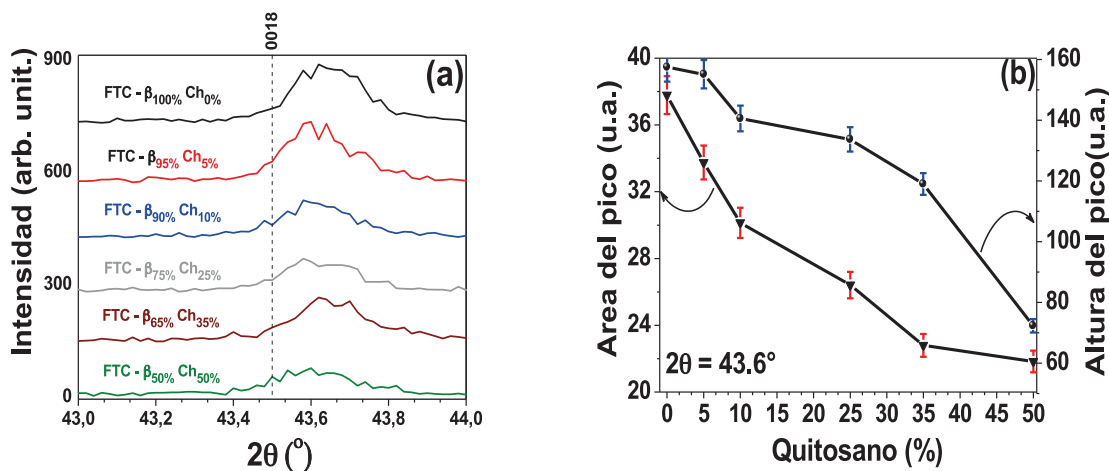


FIG. 3. Comparación de los anchos de picos medios de difracción en las diferentes composiciones de quitosano empleadas

B. Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier

Los cambios en el porcentaje de transmitancia para cada recubrimiento son presentados en la Fig. 4, que muestra los números de onda para cada enlace característico del fosfato tricálcico y del quitosano en un rango de frecuencias entre 500 y 4000 cm⁻¹. La Fig. 4 muestra los espectros de IR para los recubrimientos de fosfato tricálcico-β/ quitosano para las diferentes composiciones; se puede observar una congruencia en los valores de número de onda. De acuerdo con otros autores, debido a la combinación del fosfato tricálcico-β y el quitosano es posible encontrar bandas de vibración asociadas a ambos materiales, por lo que podría presentarse una interferencia constructiva entre las vibraciones de cada material.

La Fig. 4 muestra espectros en modo de transmitancia del quitosano y el fosfato tricálcico-β en el rango 4000 cm⁻¹ y 500 cm⁻¹. El análisis de espectroscopia de infrarrojo con

transformada de Fourier del fosfato tricálcico-β y el quitosano permite observar para el FTC-β picos característicos en 3642.76 cm⁻¹, que se le atribuye a moléculas de H₂O, y también en 1038.67 cm⁻¹, que corresponde a CO₃. El número de onda 875.17 cm⁻¹ presentó un pico característico de HPO₄, y, finalmente, a 565.19 cm⁻¹ se registró un pico que implica la existencia de PO₂. Por otro lado, el quitosano, de naturaleza polimérica, mostró bandas características de las vibraciones de estiramiento simétrico de NH₂ en la región de 3700-3500 cm⁻¹, traslapadas con las bandas de vibración de alargamiento del OH entre 3500 y 3200 cm⁻¹; en la región 2800-3000 cm⁻¹ se pueden encontrar las bandas de alargamiento del CH₂, y la banda de vibraciones media alta, equivalentes al grupo amino en condiciones de vibraciones de deformación, entre 1650-1500 cm⁻¹. Para el enlace C-OH se pueden observar bandas de flexión entre 1300 y 1450 cm⁻¹. Finalmente, entre las bandas de absorción de intensidad media débil pueden encontrarse aminas alifáticas primarias (C-N) en la región 1020-1250 cm⁻¹ [14, 15].

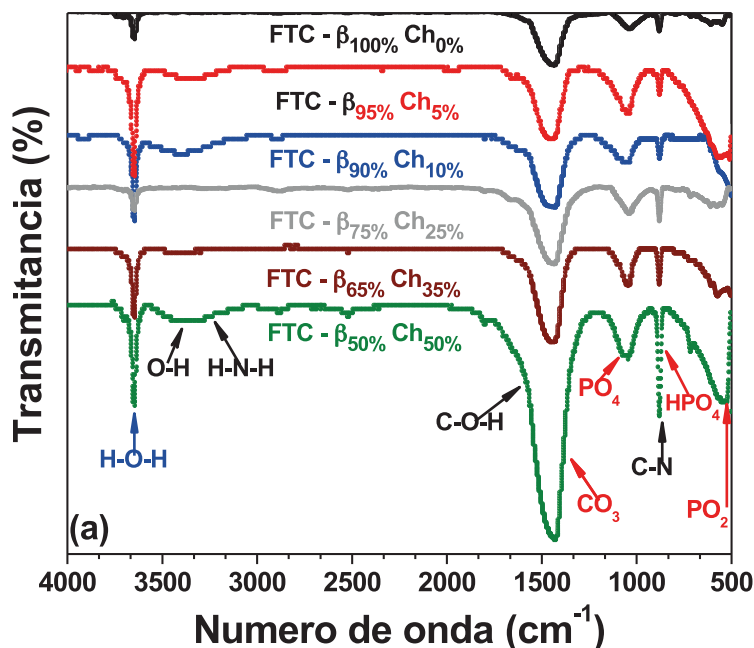


FIG. 4. Espectro IR para el fosfato tricálcico-quitosano como función del cambio de la composición

Los espectros obtenidos por la técnica de FTIR muestran un marcado efecto en el comportamiento de las bandas de transmitancia cuando se modifica la concentración de los precursores del recubrimiento, Fosfato tricálcico- β y quitosano, notándose así un incremento en su intensidad conforme es beneficiada la cantidad de quitosano en la composición del recubrimiento, como se puede ver en la figura anterior.

Los espectros obedecen a funciones polinomiales, de los cuales se puede ver que para el ancho de banda correspondiente a 1250 y 1740 cm^{-1} , en modo de absorbancia, hay un comportamiento tipo gaussiano donde el área depende de la composición de los recubrimientos; de esta manera la función gaussiana es la solución de la interacción de dos funciones (comportamiento del quitosano y comportamiento del Fosfato

tricálcico- β) de la misma naturaleza que se traslapan en el mismo rango de intensidades; del cálculo de dicha área se puede observar que existe un crecimiento progresivo en el área del pico hasta un 86.5% con respecto al área del pico de la muestra de FTC- β puro. La Fig. 5a muestra la deconvolución realizada al ancho de banda ubicada entre 1250 y 1750 cm^{-1} para el recubrimiento con 50% de fosfato tricálcico- β y 50% de quitosano. De la misma manera se realizó para cada composición química; los valores del cálculo del área fueron resumidos en la curva de la Fig. 5b, donde se muestra el área total del pico como función del porcentaje de quitosano. Dado que se observa un comportamiento de carácter exponencial, se puede afirmar que la adición de un 50% de quitosano en la relación del compuesto se acerca sustancialmente al porcentaje de saturación de la estructura cristalina del cerámico.

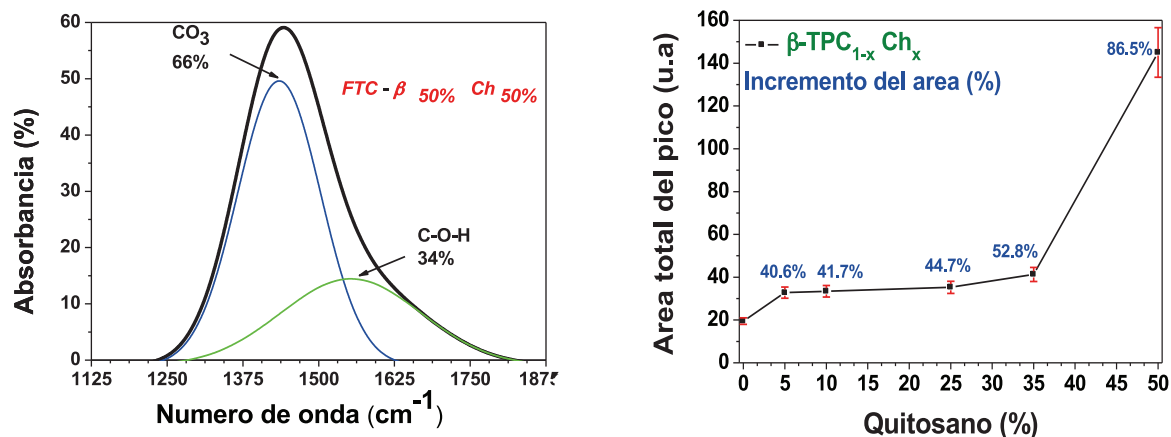


FIG. 5. Contribución química de los recubrimientos de fosfato tricálcico- β /quitosano: (a) deconvolución del recubrimiento de 50% fosfato tricálcico- β y 50% quitosano, y (b) Incremento en las bandas de vibración como función del quitosano.

C. Análisis tribológico por Pin on disk

Con el fin de identificar el coeficiente de fricción de los recubrimientos de fosfato tricálcico- β /quitosano se llevó a cabo el ensayo de pin on disk, donde se obtuvieron curvas de coeficiente de fricción como función de la distancia de deslizamiento. La Fig. 6 muestra la curva de coeficiente de fricción como función de la distancia de deslizamiento para cada recubrimiento; dicha curva muestra dos estaciones distintas. La primera estación, llamada *periodo de arranque*, está asociada a la fricción interferencial, debida al contacto entre las asperezas del par tribológico, es decir, entre la bola de acero y el recubrimiento; subsecuentemente, conforme aumenta la distancia de deslizamiento se incrementa el coeficiente de fricción en el par tribológico hasta

un valor máximo y variante, dependiendo de la composición del material, lo cual se debe a la formación de partículas de desgaste generadas por el rompimiento de las asperezas acorde con el modelo mecánico de fricción de Archard [16].

Posterior a la ruptura de las asperezas, y conforme aumenta la distancia de deslizamiento, las partículas de desgaste se suavizan y la superficie del material más blando es moldeada a la superficie del material más duro, fenómeno presentado en el estudio, donde se puede observar una reducción del coeficiente de fricción hasta el comienzo de la segunda estación de la curva, conocida como *estado estacionario*. En la Fig. 5 se observa que para grandes distancias de deslizamiento el valor del coeficiente de fricción se estabiliza [16-18].

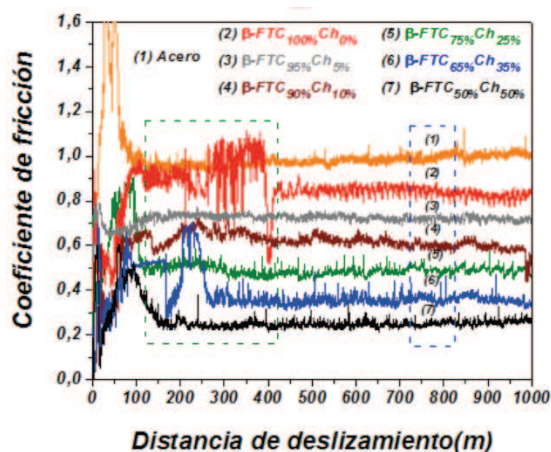


FIG. 6. Curva de coeficiente de fricción en función de distancia de deslizamiento

Los resultados sugieren que los valores de coeficiente de fricción varían dependiendo de la cantidad de quitosano, tal como lo explica la Fig. 7, que muestra el coeficiente de fricción como función de la concentración de quitosano y evidencia una disminución del 73.5% del

coeficiente de fricción entre la composición máxima y la mínima, notándose que la disminución es progresiva y presenta una relación inversa de proporcionalidad. La figura muestra la curva de coeficiente de fricción en función del porcentaje de quitosano.

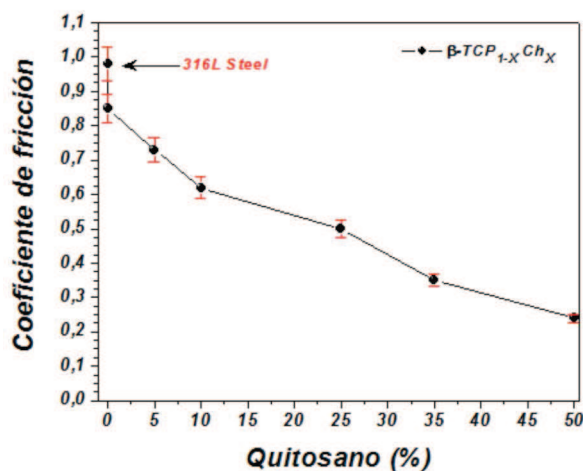


FIG. 7. Relación entre el coeficiente de fricción y el contenido de quitosano presente en el recubrimiento

D. Comportamiento electroquímico

Usando la espectroscopia de impedancia electroquímica fue posible observar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos en un ambiente biológico simulado, como lo es la solución de Hanks. Sustrato de acero AISI 316L recubierto con la capa de fosfato tricálcico-β fue expuesto durante

36 horas en solución de Hanks para determinar la estabilidad electroquímica bajo un ambiente biológico simulado. La Fig. 8 muestra el diagrama de Nyquist de cada recubrimiento de quitosano comparado con la respuesta electroquímica de un sustrato de AISI 316L; la Fig. 8a muestra un incremento en la impedancia máxima real que está relacionada con los valores de resistencia a la polarización [19, 20]. Un aumento en los

valores de resistencia a la polarización sugiere un aumento en la resistencia a la corrosión; la Fig. 8b muestra un incremento en la resistencia a la polarización conforme aumenta la composición de quitosano en el recubrimiento [21], notándose que la funcionalización de un 50% del polímero mejora en un 100% el comportamiento a la corrosión del recubrimiento, y de esta manera demuestra la estabilidad del recubrimientos en

ambientes altamente agresivos. Por medio del conocimiento de la resistencia a la polarización puede esperarse de manera análoga la velocidad de corrosión a través de las curvas de tafel, mostradas en la figura 8b de la que se puede ver la tendencia a potenciales más catódicos con el uso de un recubrimiento sobre el sustrato y con el incremento de quitosano en la composición de dicha capa protectora [21].

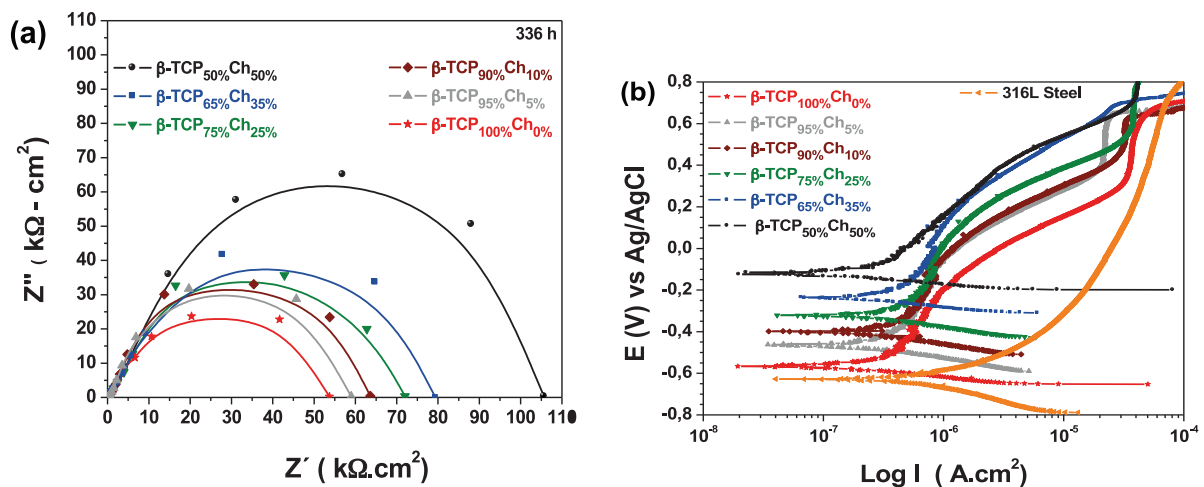


FIG. 8. Comportamiento electroquímico de los recubrimientos de Fosfato tricálcico y quitosano

A partir del análisis de la Fig. 8b es posible notar la tendencia a alcanzar potenciales cada vez más electronegativos con el uso de las capas y con el incremento del quitosano, lo que demuestra que conforme aumenta la cantidad del quitosano, los recubrimientos son más resistentes a los procesos electroquímicos.

Si bien se ha demostrado que la inclusión de quitosano aumenta la estabilidad electroquímica de la capa, observando los valores de E_{corr} , es necesario determinar otras variables de respuesta, como la velocidad de corrosión, que puede ser determinada analíticamente por la ecuación de Stern-Geary [22]. La Fig. 9a muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión en función del quitosano presente en la capa; de manera gráfica se exhibe el efecto directo del quitosano en la velocidad de corrosión de los recubrimientos; es evidente el cambio

en la velocidad de corrosión de las muestras comparando la del sustrato, viéndose una disminución de al menos el 24.36% con el uso de la capa de fosfato tricálcico- β /quitosano; además, se puede observar que conforme aumenta la cantidad de quitosano en la composición total del recubrimiento, hay una disminución de la velocidad de corrosión. En ese sentido, se puede hablar de una disminución del 52.85% de la velocidad, lo que lleva dicha respuesta más allá de los valores esperados.

Caicedo y colaboradores propusieron un modelo matemático para determinar la eficiencia del recubrimiento teniendo en cuenta la naturaleza de la superficie y la naturaleza electroquímica; en ese sentido, este factor corresponde a la relación entre la diferencia de la resistencia a la polarización del sustrato recubierto y el sustrato sin recubrir [23].

La Fig. 9b muestra la eficiencia del recubrimiento como función de porcentaje de quitosano presente en los recubrimientos; se puede observar que conforme aumenta la cantidad de quitosano, mejora la eficiencia del recubrimiento, en congruencia con los resultados de impedancia y de las curvas Tafel.

Es de esperarse que con la adición de un material polimérico en el seno del recubrimiento la resistencia a la polarización aumente y, con esto, la velocidad de corrosión disminuya; la naturaleza dieléctrica del recubrimiento confiere una protección extra a la estructura del sustrato, lo que supone una durabilidad superior conforme se beneficia la cantidad de quitosano, tal y como

muestra la gráfica de eficiencia vs. porcentaje de quitosano. Inicialmente, la velocidad de corrosión del sustrato exhibe un valor de 10 mpy, pero se ve positivamente afectado aun al usar un recubrimiento con menor cantidad de quitosano (0% de quitosano – 100% de FTC- β), viéndose un incremento de al menos el 24.36% con el uso del recubrimiento empleado en el presente estudio. Conforme aumenta la cantidad de quitosano en la composición total del recubrimiento, hay una disminución de la velocidad de corrosión; en ese sentido se puede hablar de una disminución del 52.85% de la velocidad de corrosión, comparándose el recubrimiento con un 0% de quitosano con el recubrimiento de 50% del polisacárido.

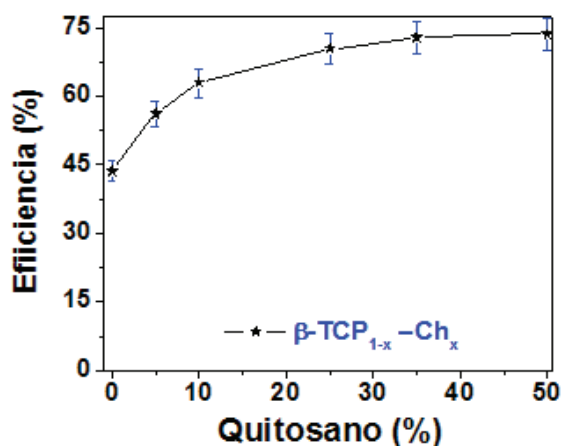
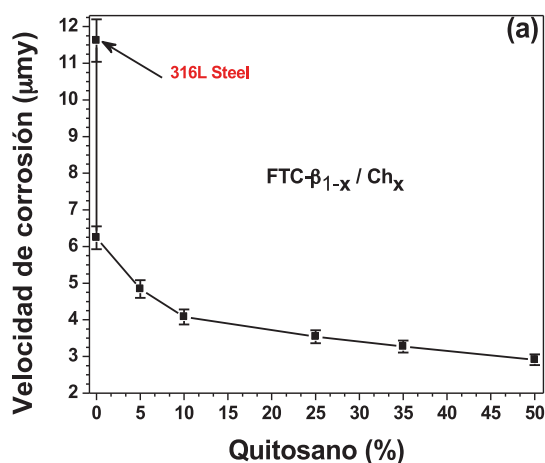


FIG. 9. Comportamiento electroquímico de recubrimientos de fosfato tricálcico- β /quitosano: (a) Curva de velocidad de corrosión en función del porcentaje de quitosano. (b) Eficiencia del recubrimiento como función del porcentaje de quitosano.

IV. CONCLUSIONES

Las propiedades tribológicas y electroquímicas se ven positivamente afectadas con la adición de quitosano; de esta forma se pudo observar la disminución en el coeficiente de fricción y en la velocidad de corrosión.

El incremento en la cantidad de quitosano beneficia el comportamiento electroquímico de

los recubrimientos a tiempos prolongados de exposición, mostrando una mejora del 100% al usar 50% de quitosano, comparado con el recubrimiento sin el polisacárido.

La adición del polímero aporta el comportamiento elástico al FTC- β , conformando así un compuesto elasto-plástico, lo que se ve reflejado en la disminución del coeficiente de fricción, mostrando así un posible mejor desempeño en aplicaciones biomédicas que impliquen desgaste.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue desarrollado gracias a la ayuda del Laboratorio de Optoelectrónica, de la Universidad del Quindío (Armenia-Colombia) y del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), de la Universidad del Valle.

REFERENCIAS

- [1] L. L. Rodríguez, H. A. Estupiñán, D. Y. Peña, C. Vázquez. "Comportamiento electroquímico en ringer's de recubrimientos de HAP obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable 316LVM anodizado". *Scientia Et Technica*, XIII(36): 273-278, 2007.
- [2] D. Y. Peña Ballesteros, H. A. Durán, E. M. Tutta, R. Martínez, C.V. Quintero. "Recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio obtenidos por electrodeposición sobre una aleación de titanio". *Rev. Fac.ing. Univ. Antioquia* 54: 15-23, 2010.
- [3] L. Pighinelli, M. Kucharska, M. Wisniewska-Wrona, B. Gruchala, and K. Brzoza-MalczewskaInt. "Biodegradation Study of Microcrystalline Chitosan and Microcrystalline Chitosan/ β -TCP Complex Composites". *J Mol Sci.* 13(6): 7617-7628, 2012.
- [4] B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, J. Lemons. *Biomaterials science: an introduction to materials in the medicine*. Academic Press, San Diego, California, U.S.A, 1996.
- [5] Y. Abe, T. Kokubo and T Yamamuro. "Apatite coating on ceramic metals and polymers utilizing a biological process". *Materials Science. Materials in Medicine*. 1, 233, 1990.
- [6] K. Salma, L. Berzina-Cimdina, N. Borodajenko. "Calcium phosphate bioceramics prepared from wet chemically precipitated powders". *Processing and Application of Ceramics* 4(1): 45-51, 2010.
- [7] I. Aranaz, M. Mengibar, R. Harris, I. Paños, B. Miralles, N. Acosta, G. Galed, Á. Heras. "Functional characterization of chitin and chitosan". *Current Chemical Biology*. 3: 203-230. 2009.
- [8] R. Martínez, H. Estupiñán, D. Peña, P. Mohan, "Effect of Chitosan in Electrochemical Behavior of Calcium Phosphate Coatings". *Scientia et Technica*. 36, 2007.
- [9] S. A. Guerrero, C. V. Llano, D. A. Garzón-Alvarado. "Development of a biocomposite made up of tricalcium phosphate and chitosan to be used as bone substitute in an animal mode". *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*. 31(2): 268-277, 2012.
- [10] X. Pang, T. Casagrande, I. Zhitomirsky. "Electrophoretic deposition of hidroxyapatite- CaSiO_3 -Chitosan composite coatings". *Journal of Colloid and Interface Science*, 330: 323-329, 2009.
- [11] F. Sun, X. Pang, I. Zhitomirsky. "Electrophoretic deposition of composite hidroxiapatite-chitosan coatings". *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 1597-1606, 2009.
- [12] J. Wang, J. de Boer, K. de Groot. "Preparation and characterization of electrodeposited calcium phosphate/Chitosan coatings on Ti6Al4V plates". *J. Dent. Res.* 83(4): 296-301. 2004.

- [13] D. Y. Peña, H. A. Estupiñán, E. M. Córdoba, R. Martínez, C. Vásquez. "Recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio obtenidos por electrodeposición sobre una aleación de Titanio". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 54, pp. 15-23. Agosto, 2010.
- [14] B. Chen, Z. Zhaoquan, Z. Jingxian, L. Qingling, J. Dongliang. "Fabrication and mechanical properties of β -TCP pieces by gel – casting method". *Materials Science and Engineering C*, 28: 1052-1056. 2008.
- [15] R. Vani, E. K. Giriya, K. Elayuraja, S. Prakash Parthiban. "Hydrothermal synthesis of porous triphasic hydroxyapatite/ α and β -tricalcium phosphate". *J. Mater Sci: Mater Med.* 20: S43–S48. 2009.
- [16] F. Suárez, J. M. Vélez. "Estudio del Modelo de Desgaste Propuesto por Archard". *Dyna*, 146: 27-43. 2005.
- [17] V. Hajek *et al.* *Wear* 213: 80-86. 1997.
- [18] G.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn. *Surf. Coat. Technol.* 171: 91. 2003.
- [19] U. Piratoba; E. Vera, C. Ortiz. "Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica". *Dyna*, 77(162): 1319. Medellín, junio de 2010, disponible en: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/15671>
- [20] N. Pérez. *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [21] T. V. Thamaraiselvi, K. Prabakaran, S. Rajeswari. "Electrochemical evaluation of hydroxyapatite reinforced phosphoric acid treated 316 L stainless steel". *Trends Biomater Artif Organs*; 19(2): 84-87, 2005.
- [22] M. Stern. *Corrosión*. Vol. 14: 440-444, 1958.
- [23] J. C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, G. Zambrano, M.E. Gómez, J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto, *Appl. Surf. Sci.* 256: 5898-5904. 2010.