

Calificación de un dispositivo de inmersión para así realizar recubrimientos de TiO_2 /Hidroxiapatita sobre superficies metálicas

Daniela Martínez Bellaiza

Director (a)
Dr. Jimmy Alexander Morales Morales
Codirector (a)
M.Sc. Jorge Enrique Castillo

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Cali, Colombia
Año 2019**



La Santiago
transforma
tu mundo



Calificación de un dispositivo de inmersión para así realizar recubrimientos de TiO_2 /Hidroxiapatita sobre superficies metálicas

Daniela Martínez Bellaiza

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Químico

Director (a)

Dr. Jimmy Alexander Morales Morales

Codirector (a)

M.Sc. Jorge Enrique Castillo

Línea de Investigación:

Desarrollos tecnológicos y biotecnológicos

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación en Química y Biotecnología (QUIBIO)

Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Ciudad, Colombia
Año 2019



IMPACTOS

Relacione el (los) impacto(s) que presentó el Trabajo de Grado

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Económico	Dispositivo de inmersión de bajo costo	Docentes y estudiantes de la Universidad Santiago de Cali
Responsabilidad social		
Científico	<ul style="list-style-type: none"> • Borrador artículo de investigación. • Ponente en IV Congreso Latinoamericano de Estudiantes de Química y XVI Encuentro de Estudiantes de Química pura y aplicada • Ponente en XIV Encuentro de investigación formativa de la Facultad de Ciencias Básicas 	Se contribuye con el reconocimiento y categorización del grupo de investigación en química y biotecnología (QUIBIO).
Indicadores de Gestión		
Tecnológico	Desarrollo de materiales compuestos de hidroxiapatita y TiO_2	
Técnico		
Ambiental	Desarrollo de materiales compuestos de hidroxiapatita	
Social		
Cultural		



Contenido

	<u>Pág.</u>
Resumen.....	1
Abstract	2
Planteamiento de la pregunta o problema de investigación.....	3
Justificación en términos de necesidades y pertinencia	4
Objetivos	10
Objetivo General:	10
Objetivos Específicos:.....	10
Metodología Propuesta	11
Resultados	13
Conclusiones	31
Bibliografía	32
Anexos.....	36



Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1. Principales técnicas de deposición	6
Figura 2. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión “dip-coating”.	7
Figura 3. Espectro IR-ATR Hidroxiapatita calcinada	14
Figura 4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico Hidroxiapatita calcinada	16
Figura 5. Dispositivo de inmersión en el laboratorio de fisicoquímica.....	20
Figura 6. Espectro DRX de hidroxiapatita depositada en solución acuosa sobre sustrato metálico.	27
Figura 7. Espectros FESEM y EDS. a) sustrato metálico recubierto con Sol TiO ₂ . b) Sustrato metálico recubierto con Hidroxiapatita.	28
Figura 8. Composición de sustrato metálico revestido con sol TiO ₂	29
Figura 9. Composición de sustrato metálico revestido con Hidroxiapatita	29



Lista de tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 1. Parámetros evaluados del tiempo de desplazamiento del sustrato	18
Tabla 2. Límites de confianza para el tiempo de desplazamiento del sustrato	19
Tabla 3. Resultados calificación de diseño	19
Tabla 4. Componentes principales del dispositivo de inmersión	19
Tabla 5. Condiciones ambientales del laboratorio de electroquímica	21
Tabla 6. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) de cada recubrimiento para el parámetro de tiempo de inmersión.....	23
Tabla 7. Valores calculados para la prueba de Tukey [A] recubrimiento con hidroxiapatita. [B] recubrimiento sol TiO ₂ + HA	23
Tabla 8. a) Prueba Tukey recubrimiento Hidroxiapatita. b) Prueba Tukey recubrimiento sol TiO ₂ +Hidroxiapatita.....	24
Tabla 9. . Resultados de análisis de varianza (ANOVA) de cada recubrimiento para el parámetro de número de inmersión	25
Tabla 10. Valores calculados para la prueba de Tukey [A] recubrimiento sol TiO ₂ [B] recubrimiento con hidroxiapatita. [C] recubrimiento sol TiO ₂ + HA	25
Tabla 11. a) Prueba Tukey recubrimiento sol TiO ₂ . b) Prueba Tukey recubrimiento Hidroxiapatita. c) Prueba Tukey recubrimiento sol TiO ₂ +Hidroxiapatita	26



Resumen

El método de inmersión o “Dip-Coating” es utilizado para la obtención de películas delgadas sobre diferentes superficies y con un amplio rango de aplicación; este consiste en la inmersión y posterior extracción de un sustrato dentro de una solución precursora para la formación de la película. En este trabajo se realizó la calificación de un dispositivo de inmersión de bajo costo elaborado en la Universidad Santiago de Cali y se ejecutaron recubrimientos sobre sustratos de acero inoxidable con TiO_2 /Hidroxiapatita por la técnica de química húmeda. Para la calificación se evaluaron parámetros de velocidad y tiempo de inmersión, abordando la calificación de instalación, desempeño y diseño (IQ, PQ y QD respectivamente); la síntesis de Hidroxiapatita se realizó por precipitación controlada y se analizaron las muestras secas por IR/ATR y TGA-DSC obteniendo unos picos característicos del compuesto y un buen comportamiento térmico, además se analizaron los revestimientos realizados utilizando técnicas espectroscópicas obteniendo los depósitos esperados en los sustratos y obteniendo una relación de Ca/P de 1,57.

Palabras clave: Inmersión, hidroxiapatita, calificación, película delgada, dip-coating.



Abstract

The Dip-Coating method is used to obtain thin films on different surfaces and with a wide range of application; This consists in the immersion and subsequent extraction of a substrate inside a precursor solution for the formation of the film. In this work, the qualification of a low cost immersion device developed at the Santiago de Cali University was carried out and coatings were executed on stainless steel substrates with TiO_2 / Hydroxyapatite by the wet chemistry technique. For the qualification, parameters of speed and time of immersion were evaluated, addressing the operational installation, performance and design (IQ, PQ and QD respectively); the synthesis of Hydroxyapatite was carried out by controlled precipitation and the dry samples were analyzed by IR / ATR and TGA-DSC, obtaining characteristic peaks of the compound and a good thermal behavior. In addition, the coatings made using spectroscopic techniques were analyzed, obtaining the expected deposits in the samples. substrates and obtaining a Ca / P ratio of 1,57.

Keywords: Immersion, hydroxyapatite, qualification, thin film, dip-coating.



Planteamiento de la pregunta o problema de investigación

Existen muchas aplicaciones donde es necesario el uso de películas delgadas, para lo cual se necesita de un dispositivo de inmersión para realizar múltiples recubrimientos; actualmente en el mercado hay diferentes tipos de equipos para esta aplicación, sin embargo resulta atractiva la idea de realizar un sistema de bajo costo, que cumpla con los parámetros adecuados de operación y desempeño, que permita realizar estudios de alto interés para la elaboración de sistemas químicos protectores sobre superficies metálicas.

En un proyecto de investigación ejecutado en la Universidad Santiago de Cali, se realizó la elaboración de un dispositivo de inmersión de bajo costo, con el fin de realizar recubrimientos sobre superficies metálicas, sin embargo, aún no se ha corroborado de que este cumple con su funcionalidad y de que se ajusta a los parámetros de operación y desempeño exigidos para la obtención de resultados confiables y de calidad.

Es de gran importancia garantizar el buen funcionamiento del equipo, por esta razón es necesario dar respuesta a la siguiente pregunta, ¿el dispositivo de inmersión construido en un proyecto de investigación en la Universidad Santiago de Cali es útil para realizar recubrimientos sobre superficies metálicas?



Justificación en términos de necesidades y pertinencia

Actualmente en el mercado hay una gran variedad de dispositivos de inmersión, en donde varía no solo su funcionalidad sino también el costo del equipo; estos pueden encontrarse en un rango de precios que va desde los 2,000 USD hasta los 5,000 USD (1) y pueden llegar a tener características muy básicas de operatividad hasta unas muy sofisticadas y tecnológicas, inclusive, existen compañías en donde dan la opción de fabricar el equipo de acuerdo a las necesidades y peticiones del cliente. (2)

De manera general, los equipos cuentan con características fundamentales tales como un motor paso a paso o de alta precisión, una amplia gama de velocidades, un software de fácil manejo y la posibilidad de programar tiempos de inmersión y permanencia. La aplicabilidad de este equipo en el ámbito científico y tecnológico es de gran interés, pues se pueden lograr películas delgadas o recubrimientos con infinidad de aplicaciones. (3)

En la Universidad Santiago de Cali no se contaba con dispositivo de este tipo, sin embargo, surgía la necesidad de empezar a investigar en este campo de los recubrimientos y materiales, por esta razón se diseñó y construyó un dispositivo de inmersión de bajo costo, con el objetivo de realizar recubrimientos sobre superficies metálicas y claramente, lograr que el equipo cumpliera con las mismas funciones de los que se encuentran actualmente en el mercado y de esta manera permitir el desarrollo tecnológico y científico de los estudiantes, además de que se utilizara como una herramienta para proyectos de investigación y docencia.

El equipo construido posee las características fundamentales de este tipo de dispositivos, está constituido por un motor paso a paso y tiene la posibilidad de programar los tiempos de inmersión y permanencia, fue construido por estudiantes de la universidad en un proyecto de investigación, utilizando materiales económicos, fomentando de esta manera la creatividad y desarrollo tecnológico.

Conscientes de la importancia de haber realizado un equipo de bajo costo para la ejecución de recubrimientos, es conveniente realizar una calificación al equipo construido, para asegurarse que cumple con los parámetros adecuados y los objetivos por los cuáles fue construido, y que el producto final obtenido por el equipo es confiable y de calidad, además cerciorarse de que este sea de utilidad para el desarrollo de trabajos de investigación de docentes y estudiantes de la universidad.



Marco teórico y estado del arte

El objetivo principal de las películas delgadas es la modificación de las propiedades de superficie de un material, enfocado a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o en otros casos para realizar una función específica (recubrimientos funcionales) (4).

Se ha realizado una gran cantidad de trabajo para la formación de películas delgadas con diversas técnicas, es necesario tener en cuenta el rango de espesores que se obtiene con cada tipo de técnica, pues de acuerdo a las necesidades que se presenten, así mismo se debe escoger la técnica adecuada. Existen cuatro métodos para la obtención de películas delgadas y en cada uno de ellos hay diferentes técnicas: (5).

Métodos Físicos

- Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones).
- Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»).

Métodos Físico-químicos

- «Sputtering» (de diodo, reactivo, de polarización, magnético).
- Procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación).
- Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización).

Métodos Químicos en Fase Gaseosa

- Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD).
- Epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy»).
- Implantación iónica.

Métodos Químicos en Fase Líquida

- Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética).
- Epitaxia en fase líquida (LPE, «Liquid Phase Epitaxy»).
- Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización). (5)

A continuación, se realiza una breve descripción de las técnicas más utilizadas actualmente. La evaporación al vacío, la cual consiste en la evaporación del material de recubrimiento dentro de la cámara de vacío, tras lo cual se condensa sobre una banda de sustrato a medida que esta la atraviesa (6); la pulverización catódica, que consiste un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de



éste por iones energéticos (7) ; la epitaxia de haz molecular, esta una técnica habitual en el crecimiento de heteroestructuras de semiconductores por la gran perfección cristalina que alcanza; los haces moleculares inciden sobre un sustrato y diversas reacciones químicas ocasionan la deposición de monocapas sucesivas (8) ; la deposición de baño químico consiste en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción (9) ; la electrodeposición es un tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa. (10) , la técnica de Langmuir-Blodgett contiene una o más monocapas de un material orgánico, depositados en la superficie de un líquido sobre un sólido por inmersión del sustrato sólido sobre el líquido, una monocapa se adsorbe homogéneamente con cada inmersión o paso de fuga, por lo tanto se pueden obtener películas con un espesor muy preciso; recubrimiento por inmersión, este proceso se divide en varias etapas: inmersión, comienzo del proceso, deposición, drenaje (o escurrimiento) y evaporación el proceso (11) , más adelante se entrará en más detalle respecto a esta tecnica. Entre estas técnicas, el método por inmersión sol-gel se considera uno de los más simples y económicos para la fabricación de películas.

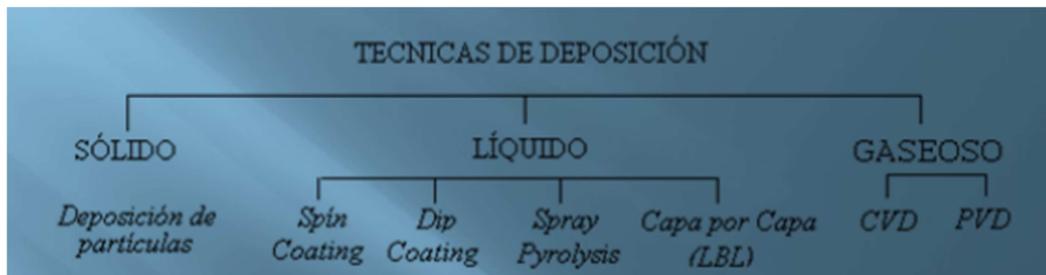


Figura 1. Principales técnicas de deposición

Una de las técnicas más difundidas y utilizadas para el crecimiento y desarrollo de películas delgadas a partir de precursores en fase líquida es la técnica del “dip-coating”, cuyo principio de funcionamiento consiste en sumergir el sustrato dentro de una solución precursora y luego retirarlo de la misma, realizando esta actividad con una velocidad controlada y constante. Así como se puede observar en la figura 2.(12)

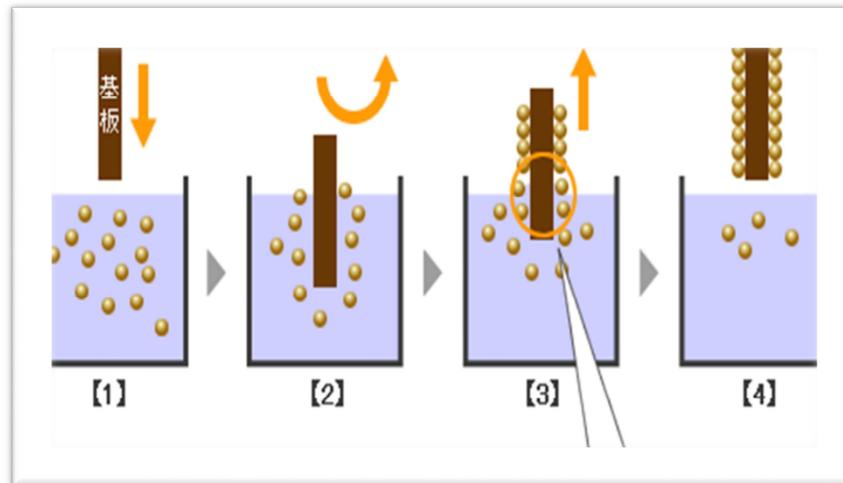


Figura 2. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión "dip-coating".

Usualmente la técnica del dip coating se utiliza con el método sol-gel ya que crea películas con mayor espesor, controlados con precisión determinada principalmente por la velocidad de deposición y viscosidad de la solución. (13)

Gracias a la elevada adherencia a sustratos metálicos y al sencillo método de deposición de los recubrimientos (rotación o inmersión a velocidad controlada), que permite recubrir de forma homogénea grandes superficies curvas, los recubrimientos de capa delgada son uno de los principales campos de aplicación de la técnica sol-gel. Se pueden obtener desde recubrimientos muy homogéneos hasta recubrimientos con una heterogeneidad diseñada previamente o con diferentes capas. Estos recubrimientos se utilizan en la actualidad para conseguir diferentes propiedades: Conductores, pasivantes, anti reflectantes o antiadherentes, promotores de la adhesión.(14)

La ventaja de la técnica de recubrimiento por inmersión es que es una técnica sencilla y de fácil implementación, en donde se obtienen recubrimientos de áreas grandes y películas delgadas de una alta calidad, además de tener total control sobre la velocidad de deposición y el espesor de la película mediante el control del tiempo de inmersión y la cantidad de inmersiones.(15)

La reproducibilidad en el crecimiento de las películas se ve favorecida por la posibilidad de programar con gran precisión las velocidades y pausas en el proceso de inmersión y extracción de los sustratos, debido a los amplios avances tecnológicos actuales en los sistemas de actuación, sensores de posición y temporización. (16)



Por otro lado, en el método de recubrimiento por inmersión se tiene un buen aprovechamiento de la solución precursora de la película, debido a que el material no adherido al sustrato regresa al reactor por efecto de la gravedad y puede ser utilizado en subsecuentes crecimientos, esta es una de las ventajas del método de recubrimiento por inmersión.(17)

La técnica del recubrimiento por inmersión ha venido adquiriendo una acogida importante en los laboratorios dedicados al recubrimiento y procesamiento de materiales para diferentes aplicaciones (18), entre ellas el desarrollo de sistemas químicos protectores contra la corrosión y el desgaste, dispositivos ópticos, materiales biocompatibles y también aplicaciones decorativas.(19)

La validación y la calificación de los métodos analíticos y el equipo son requeridos por muchas regulaciones, documentos de orientación regulatoria, estándares de calidad y políticas de la compañía. Si se ejecutan correctamente, también ayudan a mejorar la confiabilidad, la consistencia y la precisión de los datos analíticos. (20)

La norma ISO más relevante para laboratorios es la ISO 17025 (21). La norma especifica los requisitos generales de la competencia para realizar pruebas y / o calibraciones, incluido el muestreo. Cubre las pruebas y la calibración realizadas con métodos estándar, métodos no estándar y métodos desarrollados en laboratorio.(20)

La calificación es la acción de comprobar y documentar que cualquier ambiente, sistema y equipo está apropiadamente instalado y/o funciona correctamente y conduce a los resultados esperados, la calificación a menudo es la etapa inicial de la validación. (22)

A la hora de realizar los recubrimientos, es de vital importancia contar con un equipo que cumpla con los parámetros de calificación adecuados, ya que esto representa la calidad del producto final en la operación (23). Existe una clasificación de los equipos la cual se utiliza para determinar la documentación y la profundidad de la calificación que se debe realizar; clasificándose en cuatro tipos de calificaciones: calificación del diseño (DQ) en donde se definen las especificaciones funcionales y operacionales del instrumento, la calificación de la instalación (IQ) en donde se verifica que el instrumento fue adecuadamente instalado y en el ambiente seleccionado, la calificación operacional (OQ) en donde se demuestra que el instrumento funcionará de acuerdo a la especificación operacional y en el ambiente seleccionado, por último se tiene la calificación del desempeño (PQ) en donde se demuestra que el instrumento se desempeña sistemáticamente en forma adecuada para su uso rutinario.(24)



En la fase de la Calificación de diseño (DQ) se elabora el pliego de condiciones y especificaciones. La DQ está compuesta, a su vez, por la Especificación de los requisitos del usuario (URS por User Requirement Specification), la Especificación de diseño funcional (FDS por Functional Design Specification) y la Especificación de diseño (DS por Design Specification). (25)

La calificación de la instalación (IQ) es la prueba documental de que el equipo o el sistema ha sido entregado sin daños, íntegro y conforme a la documentación previamente especificada. Tras realizar una inspección visual, el equipo o, en su caso, el sistema, será instalado conforme a las indicaciones del fabricante. (25)

Como última actividad de calificación, se realiza la Calificación de la ejecución del proceso (PQ). Esta supone la prueba documentada de que el equipo, en estado de carga y bajo las condiciones de operación, es capaz de conseguir los resultados esperados de una manera reproducible.(25)

En el presente trabajo de investigación se pretende calificar un dispositivo de inmersión fabricado en un proyecto de investigación en la Universidad Santiago de Cali, teniendo en cuenta el proceso operacional y de desempeño, además realizar recubrimientos de TiO_2 / Hidroxiapatita sobre superficies metálicas utilizando el equipo y caracterizar los revestimientos por técnicas espectroscópicas.



Objetivos

Objetivo General:

Calificar el dispositivo de inmersión teniendo en cuenta el proceso operacional y de desempeño para realizar recubrimientos de TiO_2 / Hidroxiapatita sobre superficies metálicas y caracterizar las películas obtenidas por técnicas espectroscópicas.

Objetivos Específicos:

1. Calificar el dispositivo de inmersión teniendo en cuenta el proceso de instalación, diseño y desempeño.
2. Realizar el recubrimiento de TiO_2 y la Hidroxiapatita sobre superficies metálicas.
3. Caracterizar las películas obtenidas utilizando técnicas espectroscópicas.



Metodología Propuesta

Calificación del dispositivo de inmersión

Para realizar la calificación de instalación (IQ) se miden las condiciones ambientales del laboratorio donde se encuentra el equipo, las cuales no deberían sobrepasar los 28°C de temperatura y el 60% de humedad (21), para que el equipo funcione adecuadamente y no haya inconvenientes con los recubrimientos. Entre ellos se miden la temperatura y la humedad con la ayuda de un termohigrómetro calibrado, y se mide el voltaje del sitio donde está conectado el equipo. Estas condiciones se miden en 3 horarios diferentes del día (mañana, tarde y noche) durante 10 días diferentes.

Para realizar la calificación de diseño (DQ) se miden los tiempos de descenso, ascenso y el número de pasos del motor, los cuales tienen que estar en un rango de 30 y 32 segundos para la primera velocidad, según la programación inicial del equipo. Estas mediciones se realizan por triplicado y en diez días diferentes utilizando la velocidad con la que se llevan a cabo todos los ensayos.

Para realizar la calificación de desempeño (PQ) se ejecutan inmersiones en el sol de TiO₂ y en la solución de Hidroxiapatita, realizando variaciones en el tiempo de inmersión y en el número de inmersiones. Para determinar la linealidad del equipo se ejecutan ensayos variando el número de inmersiones hasta un total de seis inmersiones, y también variando el tiempo de inmersión hasta un total de 3 minutos. Estos parámetros se realizan por triplicado y se evalúan con respecto al peso de las placas con cada uno de los recubrimientos (sol-gel, HA y sol-gel+HA)

Condiciones para el recubrimiento

- Obtención de Hidroxiapatita por la técnica de precipitación controlada (26)

El material para la síntesis tuvo una limpieza con soluciones de ácido clorhídrico 0,1 M y ácido nítrico 1,0 M durante 24 horas previas a su utilización.

Para la síntesis de hidroxiapatita se emplea la técnica de precipitación controlada. Se adiciona en una bureta una solución 0.1M de nitrato de calcio tetrahidratado [Ca(NO₃)₂·4H₂O], la cual fue realizada en un balón aforado de 100mL, la bureta goteaba lentamente (1mL/min) en un beacker que contenía una solución 0.06M de fosfato dihidrogenado de amonio [NH₄H₂PO₄], que se había realizado en un balón aforado de 100mL, el beacker estaba en agitación constante a 260 RPM. Al



terminar la adición del nitrato de calcio se ajustó el pH de la solución final a 10 ± 0.1 con Hidróxido de sodio 0.1M y se dejó envejecer la solución.

Para obtener la hidroxiapatita sólida, se filtra el precipitado después del envejecimiento, y se le efectúan lavados con etanol y agua destilada, éste se seca durante 24 horas a una temperatura de 110°C y finalmente se calcina durante 4 horas a una temperatura de 700°C . Al polvo obtenido se le realizan análisis de Espectroscopia IR-ATR, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

- Síntesis de óxido de titanio (TiO_2) por método sol-gel

Para la obtención del óxido de titanio, se realiza una mezcla de 30mL de ácido nítrico 0,3M y 1mL de acetyl acetona en un beacker de 200mL, con agitación constante, se le adiciona gota a gota una mezcla de 5mL de isopropóxido de titanio y 5mL de alcohol isopropilico, finalmente se agita la solución durante 12 horas y se deja envejecer.

- Preparación superficial del sustrato

Se emplean placas de acero inoxidable como sustrato, con un tamaño de 2x4 cm. Cada sustrato tuvo un desbaste convencional, en el cuál se sometieron las placas a diferentes grados de lijas (600 y 1500), cada una en dirección diferente, creando una cuadrícula uniforme con un periodo de 2 minutos por dirección. Finalmente se sumergen en un beacker con agua desionizada y se llevan al ultrasonido durante 10 minutos, se repite el mismo procedimiento con etanol y se secan inmediatamente.

Recubrimiento con TiO_2 /Hidroxiapatita en los sustratos metálicos (26)

Se sumergen las placas en la solución de TiO_2 durante 1 minuto, se dejan secar a temperatura ambiente durante 12 horas y se sinterizan a 500°C durante 2 horas. Se realiza este mismo procedimiento, pero esta vez con la solución de hidroxiapatita envejecida. Los recubrimientos se analizan por las técnicas FESEM, EDS y DRX.



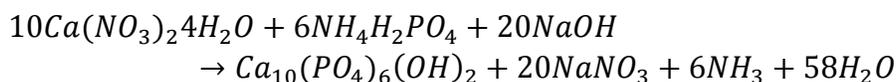
Resultados

Recubrimientos

- Obtención de Hidroxiapatita por la técnica de precipitación controlada

La Hidroxiapatita obtenida por medio de la síntesis posee un color blanco característico del ortofosfato establecido en la técnica de precipitación controlada. Según la literatura, al mezclar nitrato de calcio tetrahidratado con el fosfato dihidrogenado de amonio y ajustándole el pH con hidróxido de sodio diluido, se obtiene la precipitación de la Hidroxiapatita conglomerada (ver reacción 1), la cual, con el envejecimiento, las partículas van creciendo en un tamaño nanométrico y micrométrico. Es importante ajustar el pH al finalizar a síntesis, ya que la hidroxiapatita al ser una sustancia insoluble en soluciones neutras y alcalinas, se precipitará.

Reacción 1



En la reacción se ve empleado el hidróxido de sodio ya que en la literatura se observa que la hidroxiapatita al ser un sustancia insoluble en soluciones neutras y alcalinas se puede sintetizar como ortofosfatos de calcio que tengan una relación calcio y fósforo de rango 0,5 a 2 para optimizar la reacción y por obtener mayor contenido de hidroxiapatita en la síntesis realizada.(27)

- Análisis espectroscopia FT-IR

A la hidroxiapatita obtenida se le realizaron análisis con la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) debido a que permite la identificación de los grupos funcionales, en donde su radiación abarca un rango de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Una HA típica muestra bandas para un espectro FTIR en $(3600, 3569, 3578, 3448 \text{ y } 633)\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a grupos OH^- ; bandas en $(474, 571, 601, 692, 1032 \approx 1087, 1092, 1040)\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a grupos PO_4^{3-} . (28)



El espectro infrarrojo de la muestra tratada a 700°C (ver figura 3) presenta bandas en (472, 587, 603, 636, 875, 958, 1035, 1095, 1413, 1454, 1641, 1992, 3462, 3568) cm^{-1} . Esto significa que se han obtenido picos representativos de la hidroxiapatita en la muestra sintetizada.

Alrededor de los 3568 cm^{-1} se aprecia una banda fina correspondiente a la vibración del grupo hidroxilo estructural típico de la HA y su respectivo doblaje fuera del plano se visualiza alrededor de los 636 cm^{-1} . Sobre los 3462 cm^{-1} se observa la vibración del hidroxilo correspondiente al agua (humedad) y en los 1641 cm^{-1} se observa la señal que corresponde a la flexión del OH para la rotación del agua libre. (29)

Sobre los 1000 cm^{-1} se encuentra la señal más importante de la HA, la vibración asimétrica del grupo fosfato $V^{as}(\text{PO}_4)^{3-}$, la cual se identifica por la presencia de un doblete de picos definidos alrededor los 1035 y 1095 cm^{-1} . Sobre los 958 cm^{-1} aparece la vibración simétrica $V^s(\text{PO}_4)^{3-}$ y sobre los 587 y 603 cm^{-1} aproximadamente, la vibración asimétrica $V^{as}(\text{PO}_4)^{3-}$. (29)

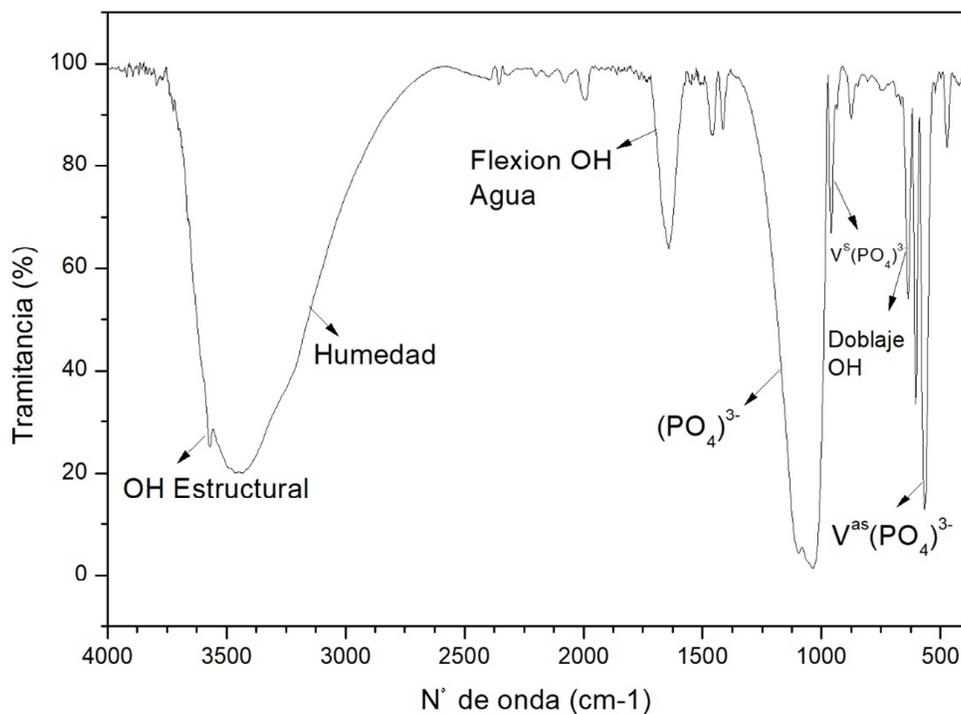


Figura 3. Espectro IR-ATR Hidroxiapatita calcinada



- Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis térmico ha sido definido como un grupo de técnicas en la cual una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura (30). En el análisis termogravimétrico se registra la pérdida de peso de una muestra a la cual se somete a un incremento de temperatura bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y atmosferas de reacción.(31)

La curva obtenida en el TGA muestra la estabilidad térmica del material, se puede observar un incremento alrededor de los 220°C, esta variación en la energía de la muestra se puede atribuir al proceso de liberación de agua contenida en el material (humedad), el siguiente incremento se presenta alrededor de los 600°C y se le puede atribuir al inicio del proceso de descomposición de la HA en β -TCP (tricalcio fosfato).(32)

De acuerdo con algunos autores, la hidroxiapatita presenta un proceso exotérmico que se puede observar alrededor de los 345°C, (32) en este caso podemos observar en el DSC un proceso exotérmico que arranca en los 150°C aproximadamente y finaliza en los 450°C, en donde su punto máximo es a los 325°C, en este tramo se calcula el área bajo la curva, para determinar la entalpia de vaporización y verificar que efectivamente la muestra empieza liberando el agua adsorbida (humedad) lo cual se ve reflejado en el TGA como una perdida experimental del 2%. El porcentaje de perdida de agua teórico se calcula a continuación:

$$\%H_2O \text{ teórico} = \frac{\text{masa } H_2O}{\text{masa compuesto} + H_2O} * 100$$

$$\%H_2O \text{ teórico} = \frac{18g H_2O}{1004,62g Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18g H_2O} * 100$$

$$\%H_2O \text{ teórico} = 1,76\%$$

Utilizando el software TRIOS se calculó la entalpia de vaporización para el área integrada de la primera curva, arrojando un valor de 2173,5 J/g, realizando la conversión de unidades, queda de la siguiente manera:



$$\Delta H_{vap} = 2173,5 \frac{J}{g} * \frac{18g H_2O}{1 mol H_2O} * \frac{1kJ}{1000 J} = 39,123 \frac{kJ}{mol}$$

El porcentaje de pérdida teórico es muy similar al experimental, y la entalpía hallada es bastante cercana a la teórica del agua que es de 44,0 kJ/mol, por lo que se podría asegurar que esa pérdida inicial de peso se le atribuye al agua adsorbida por la muestra (humedad).(33)

Al aumentar la temperatura, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión, este proceso lo podemos ver evidenciado por un descenso endotérmico en la curva del DSC alrededor de los 1100°C y finalmente empieza su descomposición. (32)

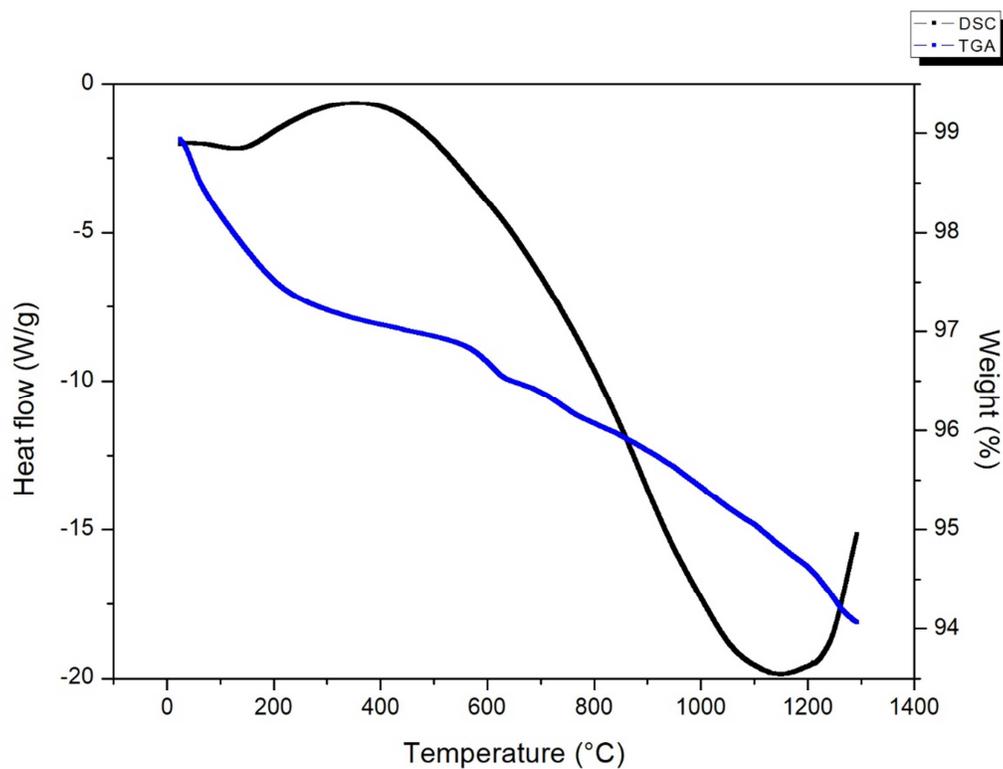


Figura 4. Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico Hidroxiapatita calcinada



Calificación del dispositivo de inmersión

- Calificación de diseño (DQ)

El dispositivo de inmersión comprende tres partes esenciales: la planta, el sistema de operatividad y la interfaz del usuario.

La planta engloba la parte mecánica, el conjunto de las partes del sistema que tienen como propósito ejecutar una operación particular (34). En este caso se trata del movimiento vertical de un sustrato para sumergirlo y extraerlo de una solución. La planta está dividida en dos subsistemas: un primer subsistema que abarca toda la parte mecánica, el cual está constituido por una estructura metálica de acero inoxidable de 30 por 60 cm, a la cual es fijada el tornillo sin fin y, además soporta el motor paso a paso; esta estructura esta revestida con unas láminas de acrílico para proteger la estructura y la tarjeta Arduino.

El segundo subsistema es el de desplazamiento, el cual se especializa en la obtención de la película delgada, es decir, del movimiento a velocidad controlada del sustrato que va a sumergirse y retirarse de una determinada solución. Para esto, se utilizó un motor bipolar paso a paso MERCURY MOTOR SM-42BYG011-25, y para transformar el movimiento gira-torio del motor al movimiento unidimensional se utilizó un tornillo sin fin, al cual lo complementan una varilla de estabilidad y una balinera, esto con el fin de darle consistencia al movimiento.

El sistema de operatividad es el encargado de manejar la planta y su principal elemento es el microcontrolador, en esta ocasión se utilizó un microcontrolador Chip ATMEGA 328 creado por Atmel y pertenece a la serie megaAVR. (35)

Para la interfaz del usuario se utilizó una pantalla LCD de 16x2 cm y se elaboró un programa en el lenguaje C++ utilizando un entorno llamado Dev-C++. Se instalaron una serie de botones que el usuario manipula para enviar instrucciones al microcontrolador y de esta manera poner en funcionamiento el equipo según las condiciones especificadas por el usuario.

Para los ensayos realizados durante este trabajo, se utilizó la primera velocidad del equipo y con la ayuda de un cronometro Casio HS-3V-1 de precisión $\pm 99,997685\%$ a temperatura ambiente, se determinó su tiempo de ascenso, descenso y el número de pasos durante diez días, con el fin de evaluarle la precisión. Los resultados que se exponen a continuación (*ver Tabla 1*) son el promedio de cada parámetro evaluado en un día.



Tabla 1. Parámetros evaluados del tiempo de desplazamiento del sustrato

Tiempo de desplazamiento del sustrato			
Fecha (DD/MM/AA)	Descenso (segundos)	Ascenso (segundos)	Número de pasos
12/11/2018	31,00	30,47	15099
13/11/2018	31,03	30,81	15097
14/11/2018	31,03	30,63	15098
15/11/2018	31,00	30,50	15099
16/11/2018	31,02	30,61	15099
17/11/2018	31,03	30,82	15099
19/11/2018	31,01	30,47	15097
20/11/2018	31,03	30,57	15098
21/11/2018	31,02	30,42	15098
22/11/2018	31,02	30,79	15098
\bar{x}	31,02	30,61	15098
s	0,0120	0,1513	0,7888
RSD	0,0386	0,4941	0,0052

Con los datos obtenidos en los ensayos realizados, se determinó el intervalo de confianza en cada medición haciendo uso de siguiente fórmula:

$$\bar{x} \pm t_{n-1} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \quad (36)$$

En donde \bar{x} es la media de los datos

t_{n-1} es el valor de t tabla con respecto a los grados de libertad

S es la desviación estándar de los datos

n es el número de muestra

La media y desviación estándar de cada medición se muestran en la tabla anterior, el valor de t con respecto a los grados de libertad que fueron 9 y con un 95% de confianza fue de 2.26 (*ver anexos 1*) y el número de muestra fue de 10. Los límites de confianza hallados se muestran a continuación con su respectivo resultado de la medición:



Tabla 2. Límites de confianza para el tiempo de desplazamiento del sustrato

Descenso	Ascenso	Numero de pasos
0,01	0,1	1
31,02± 0,01 s	30,6± 0,1 s	15098± 1

Los resultados obtenidos para el tiempo de desplazamiento del sustrato fueron satisfactorios, ya que se encuentran dentro de los límites esperados y tienen un comportamiento constante al pasar los días y las mediciones, esto se puede ver reflejado en las desviaciones estándar, ya que no superan el 1% y son valores poco dispersos.

Tabla 3. Resultados calificación de diseño

Variable	Promedio	Criterio de aceptación	RSD	Límite de confianza
Descenso	31,02 s	30-32 s	0,0386	0,01
Ascenso	30,6 s	30-32 s	0,4941	0,1

- Calificación de instalación (IQ)

Se verificaron los elementos principales que constituyen el equipo, identificando la marca, el código y la serie, entre ellos se encuentra el motor paso a paso, la pantalla LCD y el alimentador de energía, cabe resaltar que la tarjeta Arduino fue construida totalmente con componentes electrónicos y no es de tipo comercial.

Tabla 4. Componentes principales del dispositivo de inmersión

Pieza	Identificación
	<p>Marca: Mercury Motor</p> <p>Serie: SM-42BYG011-25</p> <p>Código: 1812010</p>



	<p>Marca: Winstar Serie: WH1602D</p>
	<p>Marca: Sino-American Serie: SA110C-12HS-I</p>

Se determinó la zona en la que se iba a ubicar el equipo dentro del laboratorio de fisicoquímica, percatándose de que tuviera su toma corriente y que el equipo estuviese en un lugar firme y libre de posibles filtraciones de agua.



Figura 5. Dispositivo de inmersión en el laboratorio de fisicoquímica



Se evaluaron parámetros como la humedad, temperatura y voltaje del laboratorio (laboratorio de fisicoquímica en la Universidad Santiago de Cali), donde se encuentra instalado el equipo para verificar que son las condiciones adecuadas de trabajo y no interfieren en los resultados. Estas condiciones se tomaron durante diez días y en tres horarios diferentes con la ayuda de un termohigrómetro Control Company 6404, el cual presentaba una precisión para la medición de la temperatura de $\pm 0,6^{\circ}\text{C}$ y $\pm 5\%$ para la medición de la humedad (37); también se utilizó un multímetro Digital MU118 para la medición del voltaje del tomacorriente donde estaba conectado el equipo, este presentaba una precisión de medición de $0.5\%+2$ (38). Los resultados se enseñan a continuación (*ver Tabla 5*).

Tabla 5. Condiciones ambientales del laboratorio de electroquímica

Condiciones ambientales laboratorio electroquímica									
Fecha (DD/MM/AA)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			Humedad (%)			Voltaje (V)		
	Mañana - 8:00	Tarde 3:00	Noche 8:00	Mañana - 8:00	Tarde 3:00	Noche 8:00	Mañana - 8:00	Tarde 3:00	Noche 8:00
12/11/2018	25,9	27,6	27,0	54,4	61,5	57,8	122	123	122
13/11/2018	25,9	27,8	27,1	56,4	61,5	57,1	127	126	126
14/11/2018	25,9	28,1	27,6	56,3	61,6	59,9	125	124	125
15/11/2018	26,0	28,1	27,2	56,2	61,7	57,5	125	125	125
16/11/2018	25,4	28,6	27,9	54,6	62,0	57,4	122	122	123
17/11/2018	25,8	27,8	27,4	54,9	61,4	58,7	126	125	125
19/11/2018	25,3	28,4	28,2	54,1	62,3	57,8	125	125	125
20/11/2018	25,9	27,9	27,6	54,4	61,2	58,9	126	125	125
21/11/2018	26,1	28,2	27,9	54,3	61,0	58,6	124	124	124
22/11/2018	25,7	28,3	28,0	56,4	61,3	58,9	125	126	125
\bar{x}	25,79	28,08	27,59	55,20	61,55	58,26	125	125	125
s	0,2558	0,3084	0,4095	0,9911	0,3808	0,8758	1,6364	1,2693	1,1785

En términos generales las condiciones ambientales del laboratorio de fisicoquímica en las que se encuentra sometido el equipo son óptimas para su desempeño, pues se evidenció un comportamiento constante en cada parámetro evaluado y están dentro de especificación según los rangos propuestos.

- Calificación de desempeño (PQ)

Para la calificación de desempeño se ejecutaron inmersiones (por triplicado) en el sol de TiO_2 y en la solución de hidroxapatita realizando variaciones en el tiempo



de inmersión y el número de inmersiones, para un total de seis inmersiones y un tiempo final de tres minutos. Las placas recubiertas se pesaron al finalizar cada inmersión verificando que estuviera completamente seca la superficie.

De una manera más clara, se trabajó con dos parámetros durante los recubrimientos: tiempo de inmersión y número de inmersión; en el tiempo de inmersión se realizaron inmersiones cada 1 minuto, 2 minutos y 3 minutos, primero en la solución de TiO_2 y luego en la solución de hidroxiapatita; se tomó el peso inicial de la placa, luego se pesó después de haber sido recubierta con el TiO_2 y finalmente se pesó después de recubrirse con la hidroxiapatita, cabe mencionar que en cada etapa del pesaje de la placa, se verificaba que ésta estuviera totalmente seca. Se realizó el mismo procedimiento con el número de inmersión, esta vez se ejecutaron un total de 6 inmersiones, todas manejando un tiempo de inmersión de 1 minuto.

A los resultados obtenidos en este proceso, se les realizó una prueba de análisis de varianza de un factor (ANOVA) para saber si el promedio de cada recubrimiento difería significativamente en el parámetro. Para el parámetro del tiempo de inmersión, se planteó una hipótesis nula y una hipótesis alterna, las cuales responden a la pregunta generada, así como se muestra a continuación:

¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos de inmersión?

H₀: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos de inmersión, con un 95% de confianza.

H_a: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos de inmersión, con un 95% de confianza.

Teniendo claro los aspectos anteriores se procedió a realizar la prueba de ANOVA a los resultados obtenidos en los recubrimientos del parámetro de tiempo de inmersión (*ver anexos 2 y 3*), con la ayuda del programa Excel. Se trabajó con un 95% de confianza, por lo cual si el valor P (probabilidad) era inferior a 0,05 se rechazaba la hipótesis nula y se debía de realizar una prueba Tukey para determinar entre cuales datos existía la diferencia significativa.

Los resultados obtenidos en las ANOVAS del parámetro de tiempo de inmersión se muestran con mayor detalle y de manera individual en los anexos (*ver anexos 4, 5 y 6*) en la tabla que se muestra a continuación, se enseña de manera sintetizada los resultados del valor P para cada recubrimiento y si se rechaza o acepta la hipótesis nula.



Tabla 6. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) de cada recubrimiento para el parámetro de tiempo de inmersión

Recubrimiento	Valor P	Rechaza/Acepta Ho
Sol TiO ₂	0,729	Acepta
Hidroxiapatita	8,06E-07	Rechaza
Sol TiO ₂ +Hidroxiapatita	9,972E-07	Rechaza

Al ser el valor P mucho menor que el 0,05 referente a nuestro límite de confianza en los recubrimientos de hidroxiapatita y sol TiO₂+Hidroxiapatita, se realizó la prueba de Tukey para determinar que tiempos de inmersión diferían significativamente entre ellos.

Para esta prueba se necesitaron unos valores importantes que se mencionan a continuación:

HSD: Diferencia honestamente significativa (se obtiene multiplicando la raíz de Mse/n por el multiplicador)

Multiplicador: Valor de Qalfa de la prueba de Tukey (ver anexos 12)

Mse: Cuadrado del error medio (se obtiene dividiendo la suma de cuadrados entre los grados de libertad dentro de los grupos)

n: Tamaño de muestra en cada uno de los grupos

Tabla 7. Valores calculados para la prueba de Tukey [A] recubrimiento con hidroxiapatita. [B] recubrimiento sol TiO₂+ HA

[A]

HSD	0,000693797
Multiplicador:	4,34
Mse:	7,66667E-08
n:	3

[B]

HSD	0,000718495
Multiplicador:	4,34
Mse:	8,22222E-08
n:	3

Al tener los valores mencionados anteriormente, se plantea una tabla en donde A corresponde al tiempo de inmersión de 1 minuto, B al tiempo de inmersión de 2 minutos y C al tiempo de inmersión de 3 minutos. Se dividen los promedios de los datos de cada parámetro entre sí (ver anexos 3), y si el resultado final es mayor al HSD calculado, entonces esos parámetros presentan diferencia significativa.



Los resultados obtenidos en la prueba de Tukey para los recubrimientos de Hidroxiapatita y Sol TiO₂+Hidroxiapatita en el parámetro de tiempo de inmersión evidencia una diferencia significativa entre ellos (*ver tabla 8*) esto pudo haber ocurrido por el recubrimiento realizado con la hidroxiapatita, puesto que estas partículas de tamaño nanométrico y micrométrico se encontraban suspendidas en solución, por lo que el recubrimiento no fue tan homogéneo y uniforme como ocurrió con el Sol de TiO₂.

Tabla 8. a) Prueba Tukey recubrimiento Hidroxiapatita. b) Prueba Tukey recubrimiento sol TiO₂+Hidroxiapatita

HSD	0,000694	[A]
-----	----------	-----

	A	B	C
A		0,00347	0,00567
B			0,00220
C			

HSD	0,000718	[B]
-----	----------	-----

	A	B	C
A		0,00343	0,00567
B			0,00223
C			

Para el parámetro del número de inmersión, se planteó una hipótesis nula y una hipótesis alterna, las cuales responden a la pregunta generada, así como se muestra a continuación:

¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión?

H₀: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión, con un 95% de confianza.

H_a: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión, con un 95% de confianza.

Teniendo claro los aspectos anteriores se procedió a realizar la prueba de ANOVA a los resultados obtenidos en los recubrimientos del parámetro de número de inmersión (*ver anexos 7 y 8*), con la ayuda del programa Excel. Se trabajó con un 95% de confianza, por lo cual si el valor P (probabilidad) era inferior a 0,05 se rechazaba la hipótesis nula y se debía de realizar una prueba Tukey para determinar entre cuales datos existía la diferencia significativa.

Los resultados obtenidos en las ANOVAS del parámetro de número de inmersión se muestran con mayor detalle y de manera individual en los anexos (*ver anexos 9, 10 y 11*) en la tabla que se muestra a continuación, se enseña de manera



sintetizada los resultados del valor P para cada recubrimiento y si se rechaza o acepta la hipótesis nula.

Tabla 9. . Resultados de análisis de varianza (ANOVA) de cada recubrimiento para el parámetro de número de inmersión

Recubrimiento	Valor P	Rechaza/Acepta Ho
Sol TiO ₂	0,02092	Rechaza
Hidroxiapatita	1,9092E-12	Rechaza
Sol TiO ₂ +Hidroxiapatita	1,9053E-12	Rechaza

En los tres casos se rechaza la hipótesis nula, por lo que se realizó una prueba de Tukey siguiendo los criterios explicados anteriormente. Los valores calculados para la prueba de Tukey se muestran a continuación:

Tabla 10. Valores calculados para la prueba de Tukey [A] recubrimiento sol TiO₂ [B] recubrimiento con hidroxiapatita. [C] recubrimiento sol TiO₂+ HA

[A]	[B]
HSD 0,000317809 Multiplicador: 6,03 Mse: 8,33333E-09 n: 3	HSD 0,001603807 Multiplicador: 6,03 Mse: 2,12222E-07 n: 3
[C]	
HSD 0,001601706 Multiplicador: 6,03 Mse: 2,11667E-07 n: 3	

Los resultados obtenidos en la prueba de Tukey se pueden observar en la tabla 11. En este caso A corresponde a una inmersión, B a dos inmersiones, C a tres inmersiones, D a cuatro inmersiones, E a cinco inmersiones y F a seis inmersiones.



Tabla 11. a) Prueba Tukey recubrimiento sol TiO₂. b) Prueba Tukey recubrimiento Hidroxiapatita. c) Prueba Tukey recubrimiento sol TiO₂+Hidroxiapatita

HSD	0,0003
-----	--------

[A]

	A	B	C	D	E	F
A		-0,0003	-0,0002	-0,0001	0,0000	0,0000
B			0,0001	0,0002	0,0003	0,0002
C				0,0001	0,0002	0,0001
D					0,0001	0,0000
E						0,0000
F						

HSD	0,0016
-----	--------

[B]

	A	B	C	D	E	F
A		-0,0068	-0,0089	-0,0110	-0,0120	-0,0134
B			-0,0021	-0,0043	-0,0052	-0,0067
C				-0,0021	-0,0031	-0,0045
D					-0,0010	-0,0024
E						-0,0014
F						

HSD	0,0016
-----	--------

[C]

	A	B	C	D	E	F
A		-0,0070	-0,0091	-0,0111	-0,0120	-0,0135
B			-0,0020	-0,0041	-0,0050	-0,0064
C				-0,0020	-0,0029	-0,0044
D					-0,0009	-0,0024
E						-0,0015
F						

Los recubrimientos que presentan una mayor diferencia significativa son los de Hidroxiapatita y sol TiO₂+Hidroxiapatita, sin embargo, esta vez, el recubrimiento con el sol TiO₂ presenta diferencia significativa en el promedio de la relación entre una y dos inmersiones, y cinco y dos inmersiones.

De acuerdo al comportamiento que tuvieron los datos, se puede concluir que el equipo presenta un adecuado desempeño al realizar los recubrimientos, sin embargo, este influye directamente con la solución precursora que se tenga, pues entre más homogénea sea, más uniforme va a ser el recubrimiento.

Análisis de los recubrimientos con TiO₂/Hidroxiapatita en los sustratos metálicos

- Análisis DRX

En la búsqueda de identificar las fases cristalinas presentes en los sustratos recubiertos después de los tratamientos térmicos, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). La figura 6 muestra los picos obtenidos en el análisis DRX.

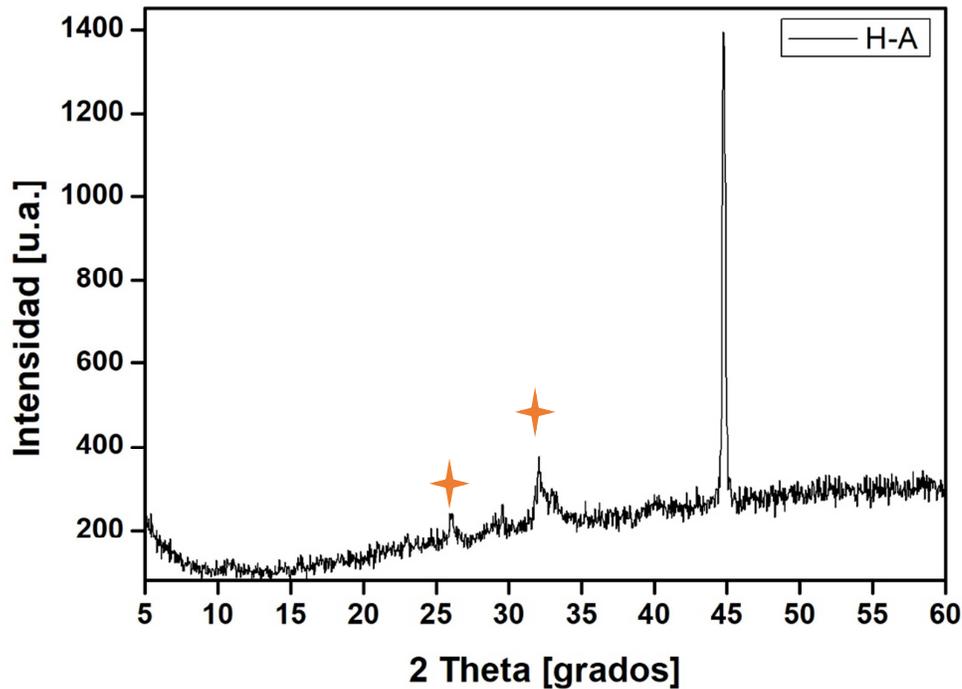


Figura 6. Espectro DRX de hidroxiapatita depositada en solución acuosa sobre sustrato metálico.

El análisis DRX se le realizó al sustrato metálico revestido con la hidroxiapatita, obteniendo dos picos comparables con la literatura situados en los planos (002) y (211) correspondientes al ángulo $2\theta = 26$ y $2\theta = 32$ respectivamente, estos picos son representativos de la hidroxiapatita. El tercer pico se le atribuye al hierro, el cual se encuentra presente en la composición intrínseca del acero 304 utilizado como sustrato.



- Análisis FESEM-EDS

A partir de las técnicas FESEM y la EDS, se observan la microestructura y la composición química de las muestras (39). La figura 4 hace referencia a los resultados obtenidos de los sustratos metálicos recubiertos con el Sol TiO_2 y la Hidroxiapatita.

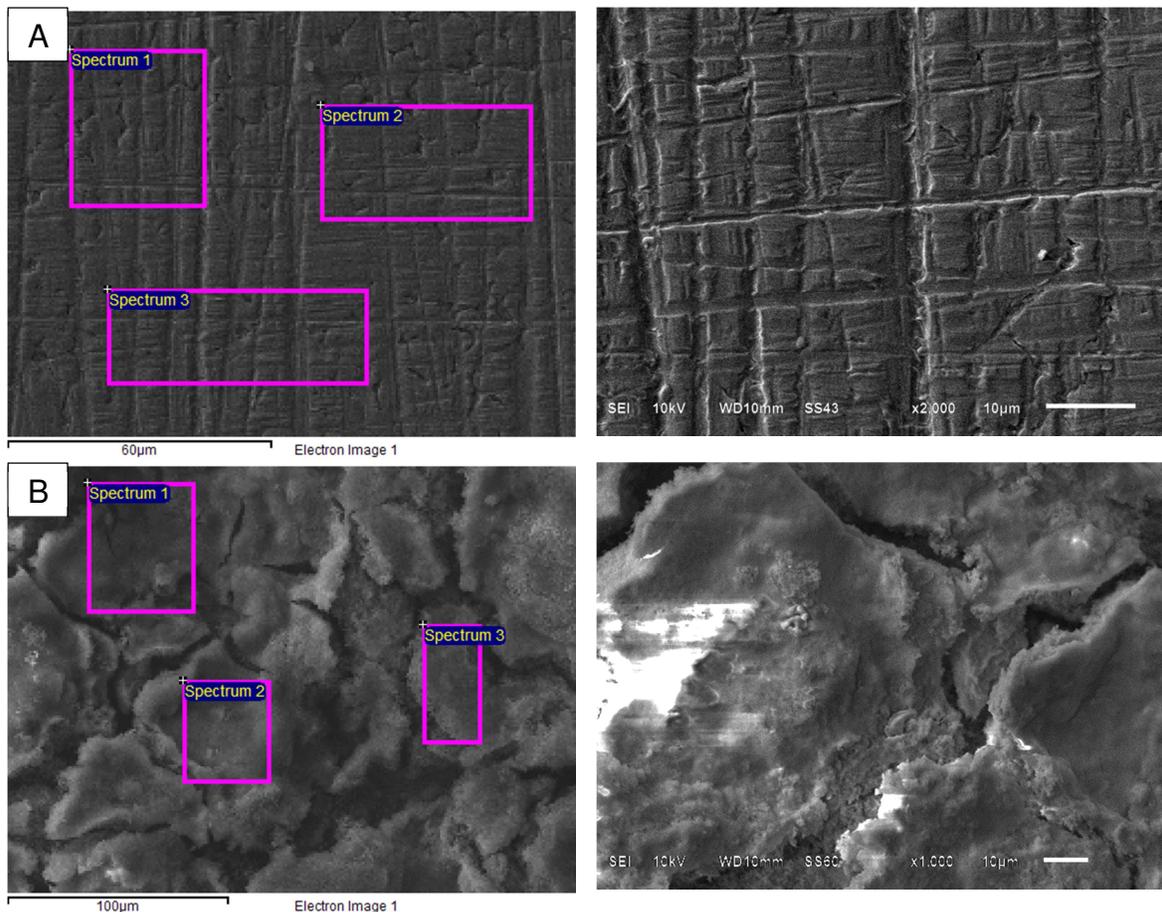


Figura 7. Espectros FESEM y EDS. a) sustrato metálico recubierto con Sol TiO_2 . b) Sustrato metálico recubierto con Hidroxiapatita.

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) permitió observar las imágenes de alta resolución de las muestras utilizando interacciones electrón-materia. Se emplea un haz de electrón en un lugar de un haz de luz para la formación de la imagen.

Las imágenes que se muestran en la figura 5b logran evidenciar algunas microfisuras de la superficie ocasionadas por altas densidades del compuesto



provocando pequeñas rupturas en el revestimiento. La figura 5a muestra un recubrimiento uniforme de TiO_2 .

Mediante la técnica EDS se calculó de manera aproximada la relación calcio/fosforo (Ca/P) de la hidroxiapatita depositada en el sustrato metálico con previo revestimiento de óxido de titanio. También se mostró la composición de un sustrato metálico solamente revestido con el óxido de titanio.

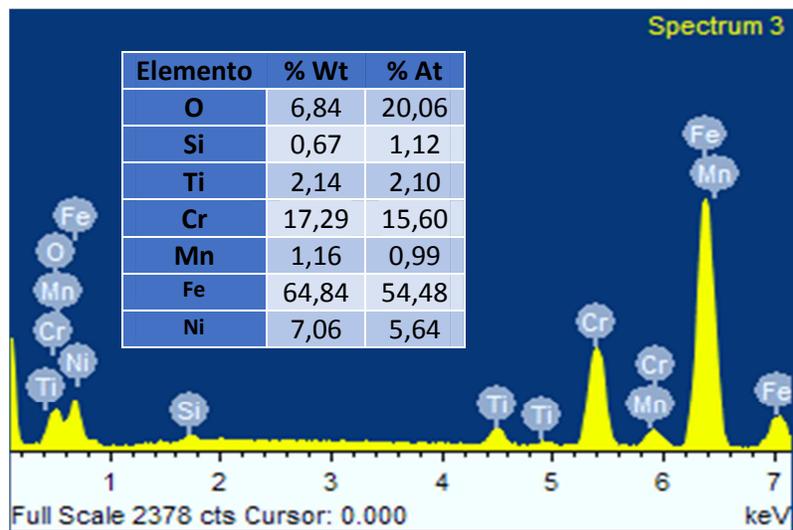


Figura 8. Composición de sustrato metálico revestido con sol TiO_2

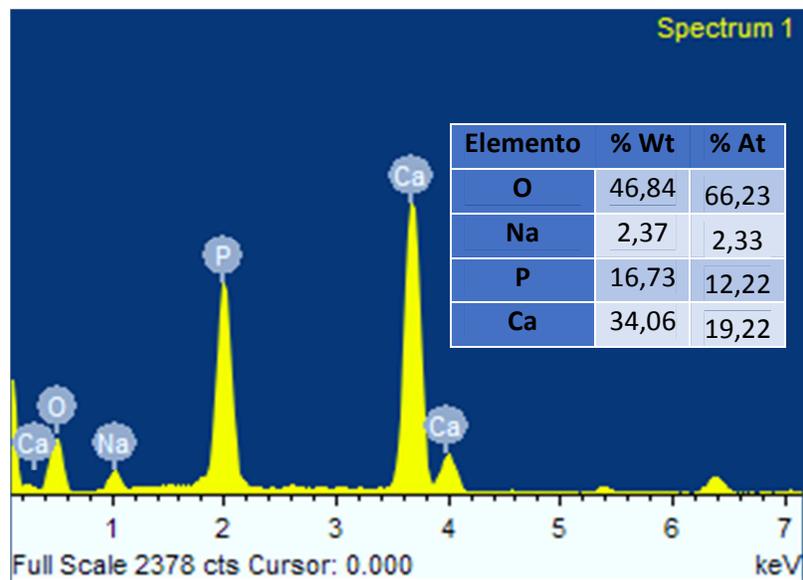


Figura 9. Composición de sustrato metálico revestido con Hidroxiapatita



Los análisis EDS se realizaron al sustrato metálico revestido con el óxido de titanio y la hidroxiapatita, se utilizó acero 304 como sustrato. La figura 8 muestra elementos el Cr, Mn, Si, Ni, Ti, Fe y O en diferentes proporciones, efectivamente ocurrió la deposición del óxido de titanio pues se encuentran presente en los resultados y según lo consultado en la literatura, los demás elementos presentes hacen parte de la composición intrínseca del acero austenítico 304 utilizado como sustrato; los porcentajes teóricos son: C=0,030%, Mn=2,0%, Si=1,0%, Cr=18,0% y Ni=8,0%, los cuáles son unos valores bastante similares a los obtenidos experimentalmente en el análisis. (40)

El resultado EDS para la hidroxiapatita depositada, muestra un compuesto posiblemente deficiente en calcio con una relación Ca/P de 1,57 comparado con la relación Ca/P de la hidroxiapatita estequiometrica (Ca/P=1,67), cabe mencionar que el análisis está brindando datos semicuantitativos que permiten dar una idea de la relación del compuesto obtenido, sin embargo, la muestra analizada se encuentra revestida en el sustrato metálico, por lo que puede no ser uniforme la distribución de los elementos. (41)(42)



Conclusiones

El equipo presenta un tiempo de descenso y ascenso de $31,02 \pm 0,01$ segundos y de $30,6 \pm 0,1$ segundos respectivamente, además recorre un total de pasos de 15098 ± 1 en cada trayecto. Estos valores son constantes y no difieren de más del 1% al transcurrir los días.

El dispositivo de inmersión presenta un adecuado desempeño al realizar los recubrimientos, sin embargo, los recubrimientos son influenciados directamente por la solución precursora que se tenga, pues entre más homogénea sea, más uniforme va a ser el recubrimiento.

Se logró obtener la Hidroxiapatita para realizar los recubrimientos, los resultados de DRX, IR-ATR, FESEM-EDS respaldan la obtención del compuesto. Los resultados EDS mostraron que se obtuvo un compuesto deficiente en calcio con una relación Ca/P de 1,57, sin embargo, es muy cercana a la relación estequiométrica de la apatita natural, por lo que su campo de aplicación podría ser más amplio.

De los recubrimientos ejecutados, se determinó que el más uniforme fue el revestimiento realizado con el sol TiO_2 , probablemente por la homogeneidad de la solución, lo que facilita la adecuada deposición del compuesto.

Utilizando el equipo para ejecutar los revestimientos y gracias a las técnicas espectroscópicas realizadas se logró confirmar la deposición de los compuestos en los sustratos.

Los resultados del FT-IR de la hidroxiapatita corroboran la obtención del compuesto esperado, pues los picos obtenidos son representativos del compuesto, estos también evidenciaron la presencia de humedad en la muestra.

El análisis TGA y DSC muestra un compuesto bastante estable a altas temperaturas, pues su pérdida de peso fue poco significativa durante todo el proceso, además esta pérdida se le atribuye al agua adquirida (humedad) pues el porcentaje experimental y la entalpia de vaporización calculadas, son bastante cercanas al teórico del agua.

Los resultados del FESEM-EDS confirman la deposición de los compuestos obtenidos sobre la superficie del sustrato metálico, además se encuentra una buena relación Ca/P del revestimiento realizado.



Bibliografía

1. MTI Corp - Leading provider of lab equipments and advanced crystal substrates [Internet]. MTI Corp - Leading provider of lab equipments and advanced crystal substrates. [citado 3 de mayo de 2019]. Disponible en: <http://www.mtixtl.com/>
2. Dip Coater [Internet]. [citado 3 de mayo de 2019]. Disponible en: <https://www.bungard.de/index.php/en/products/dip-coater>
3. Oliveira ARM, Zarbin AJG. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento «dip-coating» para deposição de filmes em laboratório. Química Nova. febrero de 2005;28(1):141-4.
4. Martín JMA. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Editorial CSIC - CSIC Press; 2003. 708 p.
5. Nieto E, Fernandez F. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. 1994;33(5):14.
6. Structural properties of V2O5 thin films prepared by vacuum evaporation - ScienceDirect [Internet]. [citado 5 de mayo de 2019]. Disponible en: <https://usc.elogim.com:2119/science/article/pii/S1369800103001483>
7. Effects of target bias voltage on indium tin oxide films deposited by high target utilisation sputtering. Thin Solid Films. 15 de octubre de 2007;515(24):8500-4.
8. p-type non-polar m-plane ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Journal of Crystal Growth. 15 de septiembre de 2011;331(1):15-7.
9. Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to liquefied petroleum gas (LPG) sensor - ScienceDirect [Internet]. [citado 5 de mayo de 2019]. Disponible en: <https://usc.elogim.com:2119/science/article/pii/S0925838812001545>
10. Electrodeposition of cerium oxide films and composites. Surface and Coatings Technology. 15 de octubre de 2011;206(1):1-7.
11. Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process. Ceramics International. 1 de agosto de 2010;36(6):1791-5.



12. Oliveira ARM, Zarbin AJG. A cheap and simple procedure for building a dip-coating equipment for thin film deposits in the laboratory. *Química Nova*. febrero de 2005;28(1):141-4.
13. Sonawane RS, Hegde SG, Dongare MK. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*. 30 de enero de 2003;77(3):744-50.
14. Wright J, N.A.J.M Sommerdijk and. *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. 2001.
15. Chaki SH, Mahato KS, Malek TJ, Deshpande MP. CuAIS2 thin films – Dip coating deposition and characterization. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 1 de junio de 2017;2(2):215-24.
16. Velásquez AA, Urquijo JP, Gutiérrez Y. Design and Construction of a Mechatronic Reactor for the Growth of Thin Films by the Dip Coating Technique. *Ingeniería y Ciencia*. julio de 2014;10(20):93-113.
17. Martínez Hernández DO, Córdoba C, Mera J, Paredes O. Construcción y Calibración de un Equipo para la Deposición de Nanopelículas Sol-Gel por el Método de Rotación o Spin-Coating. *Revista Colombiana de Física*. 27 de diciembre de 2010;42(2):5.
18. Leal D, García L, Moronta D, MantiLLa J. Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*. marzo de 2011;26(1):143-8.
19. Díaz JC, Fontal B, Combata D, Martínez C, Corma A. Síntesis de nano-Au soportados en óxidos metálicos y su actividad catalítica en reacciones de oxidación de CO. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. junio de 2013;33(1):43-53.
20. Huber L. *Validation and Qualification in Analytical Laboratories*, Second Edition. Taylor & Francis; 2007. 288 p.
21. ISO/IEC 17025 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. :8.
22. FDA. *Guide to inspections validation of cleaning processes*. 2012.
23. IMPRESO – NTC-ISO 10012:2003 – SISTEMA DE GESTION DE LA MEDICION. REQUISITOS PARA LOS PROCESOS DE MEDICION Y LOS



- EQUIPOS DE MEDICION. [Internet]. Tienda ICONTEC. 2017 [citado 22 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://tienda.icontec.org/producto/impreso-ntc-iso10012-sistema-de-gestion-de-la-medicion-requisitos-para-los-procesos-de-medicion-y-los-equipos-de-medicion/>
24. Bedson P, Sargent M. The development and application of guidance on equipment qualification of analytical instruments. *Accred Qual Assur.* 1 de noviembre de 1996;1(6):265-74.
 25. Pe P. Cervantes Martínez, M L; Cruz Antonio, L; Burgos Jara, D; Robles López, F; y Sandoval López, MC. 2009;13.
 26. Realpe-Jaramillo J, Morales-Morales JA, González-Sánchez JA, Cabanzo R, Mejía-Ospino E, Rodríguez-Pereira J. Effect of modification substrate on the microstructure of hydroxyapatite coating. *Journal of Physics: Conference Series.* enero de 2017;786:012024.
 27. Youness RA, Taha MA, Elhaes H, Ibrahim M. Molecular modeling, FTIR spectral characterization and mechanical properties of carbonated-hydroxyapatite prepared by mechanochemical synthesis. *Materials Chemistry and Physics.* 1 de abril de 2017;190:209-18.
 28. Fowler BO, Moreno EC, Brown WE. Infra-red spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate. *Archives of Oral Biology.* 1 de mayo de 1966;11(5):477-92.
 29. A. Paz, Y. Martín, L.M. Pazos, M.B. Parodi, G.O. Ybarra y J.E. González. Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético. *Revista de metalurgia.* Vol 47, No 2 (2011).
 30. White JE, Catallo WJ, Legendre BL. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 1 de mayo de 2011;91(1):1-33.
 31. Manals-Cutiño E, Penedo-Medina M, Giralt-Ortega G. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL DE DIFERENTES BIOMASAS VEGETALES. *Tecnología Química.* agosto de 2011;31(2):180-90.
 32. Villora JM, Callejas P, Barba MF. Métodos de síntesis y comportamiento térmico del Hidroxiapatito. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 30 de octubre de 2002;41(5):443-50.



33. Young HD, Freedman RA. Sears and Zemansky's University Physics. Pearson College Division; 2011. 686 p.
34. Ogata K. Ingeniería de control moderna. Pearson Educación; 2003. 988 p.
35. ATmega328P - 8-bit AVR Microcontrollers - Microcontrollers and Processors [Internet]. [citado 25 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.microchip.com/wwwproducts/en/ATmega328P>
36. Miller JN, Miller JC. Estadística y quimiometría para química analítica. Pearson Educación; 2002. 278 p.
37. 6404, Traceable® Tarjeta de memoria digital mín. / Máx. Alarma Humedad / Temperatura / Punto de rocío Unidad autónoma, rango de temperatura de -22 a 158 ° F / -30 a 70 ° C y un rango de humedad de 0 a 99% con un NIST Certificado de Calibración Traceable® [Internet]. [citado 8 de diciembre de 2018]. Disponible en: <http://www.novatech-usa.com/Products/Weather-Monitoring/6404.html>
38. Multímetro Digital MU118 [Internet]. Carrod. [citado 8 de diciembre de 2018]. Disponible en: <https://www.carrod.mx/products/multimetro-digital-er-mu118>
39. Rincón M, Rodríguez A, Londoño ME, Echavarría A. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MATRIZ TRIDIMENSIONAL DE HIDROXIAPATITA MACROPOROSA PARA APLICACIÓN EN INGENIERÍA DE TEJIDOS ÓSEOS. Revista EIA. junio de 2007;(7):87-95.
40. Irestal group. Tabla de características técnicas del acero inoxidable [Internet]. [citado 14 de junio de 2019]. Disponible en: <http://data.irestal.com/files/files/2012030204152933979.pdf>
41. Londoño ME, Echavarría A, De La Calle F. CARACTERÍSTICAS CRISTALOQUÍMICAS DE LA HIDROXIAPATITA SINTÉTICA TRATADA A DIFERENTES TEMPERATURAS. Revista EIA. junio de 2006;(5):109-18.
42. Yubao L, De Wijn J, Klein CPAT, Van De Meer S, De Groot K. Preparation and characterization of nanograde osteoapatite-like rod crystals. J Mater Sci: Mater Med. 1 de mayo de 1994;5(5):252-5.



Anexos

Anexo 1. Tabla t student

Tabla A.2. La distribución *t*.

Valor de <i>t</i> para un intervalo de confianza de Valor crítico de $ t $ para valores de <i>P</i> de número de grados de libertad	90%	95%	98%	99%
	0.10	0.05	0.02	0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

Los valores críticos de $|t|$ son adecuados para un contraste de *dos* colas. Para un contraste de *una* cola el valor se toma de la columna para *dos veces* el valor de *P* deseado, es decir, para un contraste de una cola, $P = 0.05$, 5 grados de libertad, el valor crítico se lee de la columna $P = 0.10$ y es igual a 2.02.

Anexo 2. Pesos de las placas en los diferentes tiempos de inmersión

Recubrimientos variación de tiempo de inmersión						
Tiempo de inmersión	Peso placa	Peso placa + sol	Peso placa + HA	Peso recubrimiento sol	Peso recubrimiento HA	Peso recubrimiento final
1 minuto	4,2047	4,2048	4,211	1E-04	0,0062	0,0063
	4,3140	4,3142	4,321	0,0002	0,0068	0,007
	4,3417	4,3418	4,3481	1E-04	0,0063	0,0064
2 minutos	4,3789	4,3791	4,3821	0,0002	0,003	0,0032
	4,2714	4,2716	4,2742	0,0002	0,0026	0,0028
	4,2741	4,2742	4,2775	0,0001	0,0033	0,0034
3 minutos	4,3541	4,3542	4,355	1E-04	0,0008	0,0009
	4,2487	4,2489	4,2497	0,0002	0,0008	0,001
	4,5816	4,5817	4,5824	1E-04	0,0007	0,0008



Anexo 3. Promedio peso de los recubrimientos en el tiempo de inmersión

PROMEDIO SOL-GEL			PROMEDIO HA		
1 MINUTO	2 MINUTOS	3 MINUTOS	1 MINUTO	2 MINUTOS	3 MINUTOS
0,0001	0,0002	0,0001	0,0062	0,0030	0,0008
0,0002	0,0002	0,0002	0,0068	0,0026	0,0008
0,0001	0,0001	0,0001	0,0063	0,0033	0,0007
0,0004	0,0005	0,0004	0,006433	0,002967	0,000767
			PROMEDIO SOL+HA		
			1 MINUTO	2 MINUTOS	3 MINUTOS
			0,0063	0,0032	0,0009
			0,0070	0,0028	0,0010
			0,0064	0,0034	0,0008
			0,006567	0,003133	0,000900

Anexo 4. ANOVA tiempo 1 de inmersión

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	0,0004	0,000133333	3,3333E-09		
Columna 2	3	0,0005	0,000166667	3,3333E-09		
Columna 3	3	0,0004	0,000133333	3,3333E-09		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	2,22222E-09	2	1,11111E-09	0,33333333	0,729	5,14325285
Dentro de los grupos	2E-08	6	3,3333E-09			
Total	2,22222E-08	8				
¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos de inmersión?				Valor prueba F	Valor P	Si/No
				0,3333	0,729	Acepta Ho
Ho: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos, con un 95% de confianza. Ha: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos con un 95% de confianza.				0,05 < 0,729		



Anexo 5. ANOVA tiempo 2 de inmersión

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	0,0193	0,006433333	1,03333E-07		
Columna 2	3	0,0089	0,002966667	1,23333E-07		
Columna 3	3	0,0023	0,000766667	3,33333E-09		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,89689E-05	2	2,44844E-05	319,3623188	0,00000080599	5,14325285
Dentro de los grupos	4,6E-07	6	7,66667E-08			
Total	4,94289E-05	8				
¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos de inmersión?						
				Valor prueba F	Valor P	Si/No
Ho: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos, con un 95% de confianza.				0,3333	8,06E-07	Rechaza Ho
Ha: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos con un 95% de confianza.				0,05 > 8,05992407653838E-07		

Anexo 6. ANOVA tiempo 3 de inmersión

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	0,0197	0,006566667	1,43333E-07		
Columna 2	3	0,0094	0,003133333	9,33333E-08		
Columna 3	3	0,0027	0,0009	1E-08		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,88867E-05	2	2,44433E-05	297,283784	9,97168E-07	5,14325285
Dentro de los grupos	4,93333E-07	6	8,22222E-08			
Total	4,938E-05	8				
¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos de inmersión?						
				Valor prueba F	Valor P	Si/No
Ho: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos, con un 95% de confianza.				297,2838	9,97168E-07	Rechaza Ho
Ha: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes tiempos con un 95% de confianza.				0,05 > 9,97167522588508E-07		



Anexo 7. Pesos de las placas en los diferentes números de inmersión

Recubrimientos variación de inmersión						
N° Inmersiones	Peso placa	Peso placa + sol	Peso placa + HA	Peso recubrimiento HA	Peso recubrimiento final	Peso recubrimiento Sol
1 inmersión	4,2062	4,2063	4,2125	0,0062	0,0063	1E-04
	4,3070	4,3072	4,3135	0,0063	0,0065	0,0002
	4,3938	4,3939	4,4005	0,0066	0,0067	0,0001
2 inmersiones	4,3052	4,3058	4,3187	0,0129	0,0135	0,0006
	4,3666	4,367	4,3805	0,0135	0,0139	0,0004
	4,2833	4,2835	4,2965	0,013	0,0132	0,0002
3 inmersiones	4,3558	4,3561	4,3708	0,0147	0,0150	0,0003
	4,2702	4,2705	4,2862	0,0157	0,0160	0,0003
	4,5906	4,5909	4,6063	0,0154	0,0157	0,0003
4 inmersiones	4,2415	4,2417	4,2592	0,0175	0,0177	0,0002
	4,3654	4,3656	4,3833	0,0177	0,0179	0,0002
	4,2749	4,2751	4,2921	0,017	0,0172	0,0002
5 inmersiones	4,3274	4,3276	4,3464	0,0188	0,0190	0,0002
	4,3156	4,3157	4,3334	0,0177	0,0178	1E-04
	4,3012	4,3013	4,3199	0,0186	0,0187	0,0001
6 inmersiones	4,3214	4,3215	4,342	0,0205	0,0206	0,0001
	4,3196	4,3198	4,3394	0,0196	0,0198	0,0002
	4,2827	4,2829	4,3022	0,0193	0,0195	0,0002

Anexo 8. Promedio peso de los recubrimientos en el número de inmersión

PESO RECUBRIMIENTO SOL					
1 INMERSIÓN	2 INMERSIONES	3 INMERSIONES	4 INMERSIONES	5 INMERSIONES	6 INMERSIONES
0,0001	0,0006	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001
0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002
0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002
0,0001	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002
PESO RECUBRIMIENTO HA					
1 INMERSIÓN	2 INMERSIONES	3 INMERSIONES	4 INMERSIONES	5 INMERSIONES	6 INMERSIONES
0,0062	0,0129	0,0147	0,0175	0,0188	0,0205
0,0063	0,0135	0,0157	0,0177	0,0177	0,0196
0,0066	0,0130	0,0154	0,0170	0,0186	0,0193
0,0064	0,0131	0,0153	0,0174	0,0184	0,0198
PESO RECUBRIMIENTO SOL+HA					
1 INMERSIÓN	2 INMERSIONES	3 INMERSIONES	4 INMERSIONES	5 INMERSIONES	6 INMERSIONES
0,0063	0,0135	0,0150	0,0177	0,0190	0,0206
0,0065	0,0139	0,0160	0,0179	0,0178	0,0198
0,0067	0,0132	0,0157	0,0172	0,0187	0,0195
0,0065	0,0135	0,0156	0,0176	0,0185	0,0200



Anexo 9. ANOVA número 1 de inmersión

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	0,0004	0,000133333	3,33333E-09		
Columna 2	3	0,0012	0,0004	4E-08		
Columna 3	3	0,0009	0,0003	2,62954E-31		
Columna 4	3	0,0006	0,0002	2,62954E-31		
Columna 5	3	0,0004	0,000133333	3,33333E-09		
Columna 6	3	0,0005	0,000166667	3,33333E-09		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1,71111E-07	5	3,42222E-08	4,106666667	0,02092	3,105875239
Dentro de los grupos	1E-07	12	8,33333E-09			
Total	2,71111E-07	17				
¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión?				Valor prueba F	Valor P	Si/No
				4,1067	0,02092	Rechaza Ho
Ho: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión, con un 95% de confianza.				0,05 > 0,0209165035868533		
Ha: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión con un 95% de confianza.						

Anexo 10. ANOVA número 2 de inmersión

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	0,0191	0,006366667	4,333E-08		
Columna 2	3	0,0394	0,013133333	1,033E-07		
Columna 3	3	0,0458	0,015266667	2,633E-07		
Columna 4	3	0,0522	0,0174	1,3E-07		
Columna 5	3	0,0551	0,018366667	3,433E-07		
Columna 6	3	0,0594	0,0198	3,9E-07		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,000354618	5	7,09236E-05	334,19476	1,91E-12	3,105875239
Dentro de los grupos	2,54667E-06	12	2,12222E-07			
Total	0,000357164	17				
¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión?				Valor prueba F	Valor P	Si/No
				334,1948	1,909E-12	Rechaza Ho
Ho: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión, con un 95% de confianza.				0,05 > 1,90921673598402E-12		
Ha: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión con un 95% de confianza.						



Anexo 11. ANOVA número 3 de inmersión

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN							
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza			
Columna 1	3	0,0195	0,0065	4E-08			
Columna 2	3	0,0406	0,013533333	1,233E-07			
Columna 3	3	0,0467	0,015566667	2,633E-07			
Columna 4	3	0,0528	0,0176	1,3E-07			
Columna 5	3	0,0555	0,0185	3,9E-07			
Columna 6	3	0,0599	0,019966667	3,233E-07			
ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	0,000353811	5	7,07622E-05	334,30971	1,91E-12	3,105875239	
Dentro de los grupos	2,54E-06	12	2,11667E-07				
Total	0,000356351	17					
¿Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión?							
Ho: No existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión, con un 95% de confianza. Ha: Existe diferencia significativa en el promedio del peso del recubrimiento entre los diferentes números de inmersión, con un 95% de confianza.				Valor prueba F	Valor P	Si/No	
				334,3097	1,905E-12	Rechaza Ho	
				0,05 > 1,90531542920635E-12			



Anexo 12. Tabla Qalfa para prueba de Tukey

TABLA 8: Cuantiles de la distribución de Tukey $q(n, m)$

$\alpha = 0.01$	n													
m	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	13.90	19.02	22.56	25.37	27.76	29.86	31.73	33.41	34.93	36.29	37.53	38.66	39.70	40.66
3	8.26	10.62	12.17	13.32	14.24	15.00	15.65	16.21	16.71	17.16	17.57	17.95	18.29	18.62
4	6.51	8.12	9.17	9.96	10.58	11.10	11.54	11.92	12.26	12.57	12.84	13.09	13.32	13.53
5	5.70	6.98	7.80	8.42	8.91	9.32	9.67	9.97	10.24	10.48	10.70	10.89	11.08	11.24
6	5.24	6.33	7.03	7.56	7.97	8.32	8.61	8.87	9.10	9.30	9.48	9.65	9.81	9.95
7	4.95	5.92	6.54	7.00	7.37	7.68	7.94	8.17	8.37	8.55	8.71	8.86	9.00	9.12
8	4.75	5.64	6.20	6.62	6.96	7.24	7.47	7.68	7.86	8.03	8.18	8.31	8.44	8.55
9	4.60	5.43	5.96	6.35	6.66	6.91	7.13	7.33	7.49	7.65	7.78	7.91	8.03	8.13
10	4.48	5.27	5.77	6.14	6.43	6.67	6.87	7.05	7.21	7.36	7.49	7.60	7.71	7.81
11	4.39	5.15	5.62	5.97	6.25	6.48	6.67	6.84	6.99	7.13	7.25	7.36	7.46	7.56
12	4.32	5.05	5.50	5.84	6.10	6.32	6.51	6.67	6.81	6.94	7.06	7.17	7.26	7.36
13	4.26	4.96	5.40	5.73	5.98	6.19	6.37	6.53	6.67	6.79	6.90	7.01	7.10	7.19
14	4.21	4.89	5.32	5.63	5.88	6.08	6.26	6.41	6.54	6.66	6.77	6.87	6.96	7.05
15	4.17	4.84	5.25	5.56	5.80	5.99	6.16	6.31	6.44	6.55	6.66	6.76	6.84	6.93
16	4.13	4.79	5.19	5.49	5.72	5.92	6.08	6.22	6.35	6.46	6.56	6.66	6.74	6.82
17	4.10	4.74	5.14	5.43	5.66	5.85	6.01	6.15	6.27	6.38	6.48	6.57	6.66	6.73
18	4.07	4.70	5.09	5.38	5.60	5.79	5.94	6.08	6.20	6.31	6.41	6.50	6.58	6.65
19	4.05	4.67	5.05	5.33	5.55	5.73	5.89	6.02	6.14	6.25	6.34	6.43	6.51	6.58
20	4.02	4.64	5.02	5.29	5.51	5.69	5.84	5.97	6.09	6.19	6.28	6.37	6.45	6.52
21	4.00	4.61	4.99	5.26	5.47	5.65	5.79	5.92	6.04	6.14	6.23	6.32	6.39	6.47
22	3.99	4.59	4.96	5.22	5.43	5.61	5.75	5.88	5.99	6.10	6.19	6.27	6.35	6.42
23	3.97	4.57	4.93	5.20	5.40	5.57	5.72	5.84	5.95	6.05	6.14	6.23	6.30	6.37
24	3.96	4.55	4.91	5.17	5.37	5.54	5.69	5.81	5.92	6.02	6.11	6.19	6.26	6.33
25	3.94	4.53	4.89	5.14	5.35	5.51	5.65	5.78	5.89	5.98	6.07	6.15	6.22	6.29
26	3.93	4.51	4.87	5.12	5.32	5.49	5.63	5.75	5.86	5.95	6.04	6.12	6.19	6.26
27	3.92	4.49	4.85	5.10	5.30	5.46	5.60	5.72	5.83	5.92	6.01	6.09	6.16	6.22
28	3.91	4.48	4.83	5.08	5.28	5.44	5.58	5.70	5.80	5.90	5.98	6.06	6.13	6.20
29	3.90	4.47	4.81	5.06	5.26	5.42	5.56	5.67	5.78	5.87	5.96	6.03	6.10	6.17
30	3.89	4.45	4.80	5.05	5.24	5.40	5.54	5.65	5.76	5.85	5.93	6.01	6.08	6.14
31	3.88	4.44	4.79	5.03	5.23	5.38	5.52	5.63	5.74	5.83	5.91	5.99	6.05	6.12
32	3.87	4.43	4.77	5.02	5.21	5.37	5.50	5.61	5.72	5.81	5.89	5.96	6.03	6.10
33	3.87	4.42	4.76	5.00	5.20	5.35	5.48	5.60	5.70	5.79	5.87	5.94	6.01	6.08
34	3.86	4.41	4.75	4.99	5.18	5.34	5.47	5.58	5.68	5.77	5.85	5.93	5.99	6.06
35	3.85	4.40	4.74	4.98	5.17	5.32	5.45	5.57	5.67	5.75	5.84	5.91	5.98	6.04
36	3.85	4.40	4.73	4.97	5.16	5.31	5.44	5.55	5.65	5.74	5.82	5.89	5.96	6.02
37	3.84	4.39	4.72	4.96	5.15	5.30	5.43	5.54	5.64	5.72	5.80	5.88	5.94	6.00
38	3.83	4.38	4.71	4.95	5.13	5.29	5.41	5.53	5.62	5.71	5.79	5.86	5.93	5.99
39	3.83	4.37	4.70	4.94	5.12	5.28	5.40	5.51	5.61	5.70	5.78	5.85	5.91	5.97
40	3.82	4.37	4.70	4.93	5.11	5.26	5.39	5.50	5.60	5.69	5.76	5.83	5.90	5.96
41	3.82	4.36	4.69	4.92	5.11	5.26	5.38	5.49	5.59	5.67	5.75	5.82	5.89	5.95
42	3.82	4.35	4.68	4.91	5.10	5.25	5.37	5.48	5.58	5.66	5.74	5.81	5.88	5.94
43	3.81	4.35	4.67	4.91	5.09	5.24	5.36	5.47	5.57	5.65	5.73	5.80	5.86	5.92
44	3.81	4.34	4.67	4.90	5.08	5.23	5.35	5.46	5.56	5.64	5.72	5.79	5.85	5.91
45	3.80	4.34	4.66	4.89	5.07	5.22	5.34	5.45	5.55	5.63	5.71	5.78	5.84	5.90
46	3.80	4.33	4.66	4.89	5.07	5.21	5.34	5.44	5.54	5.62	5.70	5.77	5.83	5.89
47	3.80	4.33	4.65	4.88	5.06	5.21	5.33	5.44	5.53	5.61	5.69	5.76	5.82	5.88
48	3.79	4.32	4.64	4.87	5.05	5.20	5.32	5.43	5.52	5.61	5.68	5.75	5.81	5.87
49	3.79	4.32	4.64	4.87	5.05	5.19	5.31	5.42	5.51	5.60	5.67	5.74	5.80	5.86
50	3.79	4.32	4.63	4.86	5.04	5.19	5.31	5.41	5.51	5.59	5.67	5.73	5.80	5.85