

Obtención y caracterización de recubrimientos de Brushita, Dióxido de Titanio (TiO₂) y sus bicapas sobre acero 316L¹

Obtaining and characterization of coatings of Brushite, Titanium Dioxide (TiO₂) and its bilayers on steel 316L

Obtenção e caracterização de revestimentos de Brushite, Dióxido de Titânio (TiO₂) e suas bicamadas em aço 316L

F. N. Jiménez, B. Segura, L. R. Giraldo, J. A. Cortés, O. Moscoso, P. A. Forero

Recibido: diciembre 15 de 2017 - Aceptado: febrero 15 de 2018

Resumen— La síntesis y estudio de biomateriales con propiedades biomecánicas y de biocompatibilidad es un tema de continua investigación por parte de la comunidad científica. Compuestos como la hidroxiapatita (HA) y la brushita, que poseen interesantes propiedades y a la vez son biocompatibles, están siendo utilizados como capa barrera entre materiales como el acero 316L y medios biológicos, disminuyendo así el flujo de iones de hierro del acero hacia los fluidos biológicos. Si bien estudios recientes presentan avances en términos de la adherencia

de estos materiales a diferentes metales, aún hay desafíos abiertos en pro de mejorar su adherencia sobre el metal deseado. En este trabajo se obtuvieron recubrimientos compuestos de bicapas de brushita y dióxido de titanio (TiO₂). A continuación, se presentan los protocolos seguidos para síntesis de los recubrimientos de brushita, dióxido de titanio y sus bicapas sobre acero 316 L, así como la caracterización estructural mediante espectrometría infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de los recubrimientos obtenidos. Los resultados muestran que la combinación brushita/ TiO₂ parece tener una buena efectividad, dado que el dióxido de titanio ayuda a la adherencia de la brushita.

Palabras clave—Brushita, Dióxido de Titanio, electroquímica, Silar.

¹ Producto derivado del proceso de investigación de la Universidad Autónoma de Manizales.

F. N. Jiménez, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia, email: francy@autonoma.edu.co

B. Segura, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia, email: bsegura@autonoma.edu.co

L. R. Giraldo, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia, email: laura.giraldot@autonoma.edu.co

J. A. Cortés, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia, email: jhon.corteso@autonoma.edu.co

O. Moscoso, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia, email: oscar.moscosol@autonoma.edu.co

P. A. Forero, Universidad Autónoma de Manizales, Manizales, Colombia, email: pforero@autonoma.edu.co

Como citar este artículo: Jiménez, F. N., Segura, B., Giraldo, L. R., Cortés, J. A., Moscoso, O. y Forero, P. A. Obtención y caracterización de recubrimientos de Brushita, Dióxido de Titanio (TiO₂) y sus bicapas sobre acero 316L, Entre Ciencia e Ingeniería, vol. 12, no. 23, pp. 131-139, enero -junio, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.31908/19098367.3713>

Abstract—The synthesis and study of biomaterials possessing biomechanical and biocompatibility properties is a subject of continuous research by the scientific community. Compounds such as hydroxyapatite (HA) and brushite, which have interesting properties and are biocompatible, are being used as a barrier layer between materials such as 316L steel and biological media, thus reducing the iron ion flux from the steel to the Biological fluids. Although recent studies have presented advances regarding the adhesion of these materials to different metals, there are still open challenges to improve the adhesion of these materials to the desired metal. In this work, we have implemented coatings composed of brushite and titanium dioxide (TiO₂) bilayers. Following are the protocols followed for synthesis of brushite, titanium dioxide and bilayer coatings on 316 L steel, as well as the structural characterization by infra-red spectrometry (FTIR), X-ray diffraction (XRD), electron microscopy of Scanning (SEM) and dispersive energy spectroscopy (EDS) of the coatings obtained.

Keywords— Brushite, Titanium Dioxide, electrochemistry, Silar.



Resumo—A síntese e o estudo de biomateriais com propriedades biomecánicas e de biocompatibilidade são objeto de contínua pesquisa pela comunidade científica. Os compostos, tais como hidroxiapatite (HA) e brushite, que têm propriedades interessantes e ainda sejam biocompatíveis, estão a ser utilizados como barreira entre a camada de materiais como o aço 316L e meios biológicos, diminuindo deste modo o fluxo de íons de ferro de aço para o fluido biológico. Embora estudos recentes apresentem avanços em termos de aderência desses materiais a diferentes metais, ainda existem desafios abertos para melhorar a aderência ao metal desejado. Neste trabalho, foram obtidos revestimentos compostos de bicamada de brushita e dióxido de titânio (TiO₂). Em seguida, são apresentados os protocolos seguidos para a síntese dos revestimentos de brushita, dióxido de titânio e suas bicamadas de cerca de 316 L, bem como a caracterização estrutural por espectrometria de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos revestimentos obtidos. Os resultados mostram que a combinação de brushita / TiO₂ parece ter uma boa eficácia, uma vez que o dióxido de titânio auxilia na aderência da brushita.

Palavras chave—Brushite, dióxido de titânio, eletroquímica, Silar.

I. NOMENCLATURA

TiO₂: Dióxido de Titânio

FTIR: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

XRD: Difração de raios x

SEM: Microscopia eletrônica de barrido

EDS: Espectroscopia raios x por energia dispersiva

II. INTRODUCCIÓN

EL acero inoxidable 316L es un material comúnmente empleado en implantes temporales o permanentes, en países en desarrollo. Sin embargo, este material con el tiempo, al interactuar con fluidos corporales, tiende a sufrir corrosión localizada, llegando a liberar considerables cantidades de iones de hierro provocando respuestas adversas en los tejidos ubicados alrededor del implante [1].

Una forma de reducir la toxicidad del implante de dicho acero es empleando recubrimientos en su superficie, los cuales, al impedir el contacto directo de la aleación con los fluidos y tejidos corporales, disminuyen la liberación de los iones tóxicos. Además, estos recubrimientos deben ser capaces de resistir los mismos esfuerzos que la aleación y contener fases bioactivas que promuevan la fijación natural a los tejidos duros y blandos [2, 3].

El empleo de recubrimientos de fosfato de calcio, como la brushita Ca(PO₃OH)·2H₂O y la hidroxiapatita Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, mejora la osteointegración del implante, dada su similitud química con el tejido óseo. No obstante, la obtención de este tipo de recubrimientos suele ser de altos costos, y las técnicas económicas pueden poner en riesgo la adherencia del material. Por esto es necesario combinar las técnicas de bajo costo para la obtención de materiales biocompatibles como el dióxido de Titânio (TiO₂), que ofrezcan buena resistencia contra la corrosión y que ayuden a la adhesión de los fosfatos de calcio. En este sentido, la combinación brushita/TiO₂ podría tener una alta efectividad dado que el dióxido de titânio, además de proporcionar

mayor resistencia mecánica, es capaz de mejorar la adhesión de los osteoblastos (células responsables de la formación de los huesos) e inducir el crecimiento celular [4].

Por tanto, este trabajo tiene como objetivo la obtención de los recubrimientos de brushita, dióxido de titanio y sus bicapas, mediante técnicas químicas y electroquímicas sobre acero quirúrgico 316L: Las propiedades estructurales fueron analizadas mediante las técnicas de FTIR, XRD, SEM y EDS.

III. MARCO TEÓRICO

A. Recubrimientos de brushita

Los fosfatos de calcio constituyen la fase mineral más importante de los tejidos duros de los vertebrados, y desde principios del siglo XX, diferentes estudios han demostrado la similitud entre el mineral óseo y los minerales de fosfatos de calcio con una estructura apatítica. Esto hace que hoy día los fosfatos de calcio de origen natural o sintético sean una de las vías más utilizadas en cirugía ósea o dental, cuando es necesario un aporte de material [5].

Dentro de los fosfatos de calcio, una de las fases más utilizadas para el uso ortopédico es la brushita (DCPD dicalcium phosphate dihydrate), y para la obtención de recubrimientos de este material se han empleado diferentes técnicas que van desde técnicas costosas como la proyección térmica asistida por plasma, hasta las técnicas de bajo costo como son las químicas y electroquímicas [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Además, se ha reportado el uso de tratamientos posteriores sobre las películas para la cristalización de la fase [12, 13, 14]. De otra parte, se ha reportado que mediante tratamientos posteriores a los recubrimientos de brushita se puede obtener la fase hidroxiapatita, la cual es biocompatible [15, 16].

B. Recubrimientos de dióxido de titanio

Los usos tradicionales dados al dióxido de titanio, incluyen el análisis y explotación de sus propiedades fotocatalíticas [17, 18], sin embargo, estudios recientes lo definen como un material biocompatible [19, 20], que combinado con otros compuestos aumenta sus propiedades mecánicas y anticorrosivas y puede tener grandes aplicaciones biomédicas [21].

Se puede decir que, de por sí, todas las prótesis de titanio tienen una capa de óxido de titanio sobre su superficie, ya que se forma de manera natural, y es ella la que interacciona con el medio [22, 23, 24]. En los estudios de Jaworski et al., [25] se concluyó que los recubrimientos de TiO₂ tienen buenas propiedades mecánicas. Por otro lado, los reportes de Lamaka et al. [26] sugieren el uso de recubrimientos de TiO₂ sobre HA por su elevada resistencia a la corrosión.

C. Métodos de crecimiento de los recubrimientos

En este trabajo se plantean dos procedimientos para la obtención de los recubrimientos: el método SILAR y la electrodeposición.

El método SILAR, llamado así por sus siglas en inglés: Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, es un método de síntesis química que consiste en la inmersión del sustrato de manera secuencial en dos soluciones precursoras separadas [23, 24, 27]. Este método de síntesis

favorece la nucleación heterogénea, adhesión, además de la reproducibilidad de las características de la película. Presenta una relación de dependencia directa con las 3 siguientes variables: temperatura de las soluciones precursoras, número de ciclos y tiempo de inmersión del sustrato [23, 24, 27].

De otra parte, la electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química, es decir, involucra fenómenos químicos asociados con la separación de cargas, que a menudo conduce a una transferencia de ellas, la cual puede ocurrir homogéneamente en una solución, o heterogéneamente en la superficie del electrodo; involucra además fenómenos eléctricos, ya que dichas cargas son producidas por el paso de corriente a través del electrólito; convirtiéndose así en uno de los métodos clásicos para producir capas decorativas y protectoras de diversos materiales sobre una superficie [22, 27].

D. Caracterización estructural de los recubrimientos

A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas para la caracterización de los recubrimientos.

Perfilometría: las medidas de perfilometría fueron hechas con el objetivo de obtener información del espesor de las películas sintetizadas. Estas medidas se hicieron en un perfilómetro Veeco, Dektak 150 con barridos de 100, 300 y 600 μm .

XRD (Difracción de Rayos X): es una técnica de caracterización estructural que permite realizar estudios de polimorfismo, transiciones de fase, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase y además dilucidar estructuras cristalinas de los materiales estudiados. Las medidas acá presentadas fueron llevadas a cabo en un difractómetro Rigaku con una radiación $\text{CuK}\alpha$ con 2θ variando entre 10 y 80° .

SEM (Microscopía Electrónica de Barrido): es una técnica de caracterización morfológica, contiene información acerca de la superficie del material. A partir de las imágenes conseguidas por esta técnica es posible obtener distribuciones de tamaño. Las imágenes de SEM fueron adquiridas en un microscopio Phenom, FEI.

EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X): es una técnica de caracterización composicional, es decir, permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. Los espectros EDS se obtuvieron con una cámara detectora instalada en el SEM.

FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier): es una técnica de caracterización estructural que arroja información acerca de los modos vibracionales moleculares de los enlaces atómicos del material de estudio:

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo de esta investigación se llevó a cabo en las siguientes etapas:

Etapas I: Preparación de sustratos: Pulido mecánico y lavado.

Etapas II: Obtención de recubrimientos de TiO_2 por SILAR.

Etapas III: Obtención recubrimientos de fosfatos de calcio por electrodeposición.

Etapas IV: Obtención de la bicapa brushita/ TiO_2 .

En cada una de las etapas, el material obtenido se caracterizó estructuralmente por las técnicas antes mencionadas.

Etapas I: preparación de sustratos: como sustratos se utilizaron láminas de acero 316L, cuya superficie se acondicionó con pulido mecánico, que consistió en someter el sustrato a un proceso de lijado, con una lija cuyo tamaño oscila entre 400 y 1200; se continúa con un proceso de pulido con soluciones de albumina y diamante, con el fin de obtener una superficie tipo espejo. Posteriormente, los sustratos fueron expuestos a un pretratamiento, consistente en un lavado minucioso con detergente y posteriormente, un enjuague ultrasónico durante 15 minutos en una solución de etanol y acetona.

Etapas II: obtención de recubrimientos de TiO_2 por SILAR.

Para la obtención de películas de TiO_2 sobre sustratos de Acero 316L fue empleado el método SILAR. Se realizó un proceso de inmersión sucesiva del sustrato en tres soluciones, una aniónica, una catiónica y una de enjuague. Como solución aniónica se empleó una solución acuosa de TiCl_3 al 10% mezclada con solución de urea al 0,1 M para ajustar pH alrededor de 1. La solución catiónica fue H_2O destilada y des-ionizada encargada del aporte del Oxígeno. La solución de lavado fue agua destilada a temperatura ambiente y tiene por objeto la eliminación del material que no se adhiere al sustrato.

Las variables a controlar en este procedimiento son: la temperatura de las soluciones aniónica y catiónica, el tiempo de inmersión en cada solución y el número de ciclos, es decir, el número de veces que se realiza el proceso, entendiendo que cada ciclo consta del paso del sustrato por las tres soluciones. Para el control de estas variables se realizó el siguiente diseño experimental:

Temperatura: se estableció una variación de la temperatura de la solución aniónica y la catiónica, teniendo la temperatura de una de las soluciones constante mientras la otra cambia, como se indica en la Tabla I.

TABLA I

EXPERIMENTO FACTORIAL 2X3 PARA LA TEMPERATURA DE LAS SOLUCIONES

Temperatura Fija 70°C Solución Aniónica	Temperatura Variada Solución Catiónica
	60°C
	70°C
Temperatura Variada Solución Aniónica	80°C
	Temperatura Fija 70°C Solución Catiónica
	50°
60°	
70°	

Tiempo: el método de SILAR requiere tres periodos

de tiempo en cada una de las soluciones que participan en el proceso: aniónica, catiónica y de enjuague. Basados en procedimientos anteriores, se planteó la variación de tiempos de inmersión, como se muestra en la tabla II.

TABLA II
MODELOS DE TIEMPO PARA LA INMERSIÓN DEL SUSTRATO

Modelo	Sol. Aniónica	Sol. Catiónica	Sol. Enjuague
1	5 s	15 s	15 s
2	10 s	10 s	10 s
3	15 s	5 s	15 s

Número de ciclos: se adoptó un modelo teniendo en cuenta estudios previamente realizados, determinando 5 niveles en cuanto al número de ciclos, a saber: 25, 50, 75, 100 y 125.

Etapa III: obtención de recubrimientos de brushita por electrodeposición: en la técnica de electrodeposición empleada para obtener los recubrimientos de brushita, se realizó un control de las variables de trabajo: potencial y tiempo de depósito. Para la obtención de las soluciones precursoras, se utilizaron dos soluciones: una de Nitrato de Calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 0,042 M, y otra de diamonio fosfato $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ a una concentración de 0,025 M, y se ajustó un pH a 5,0. Además, se realizó un análisis de voltametría cíclica para determinar los potenciales de trabajo, encontrándose un rango entre -1,4 y -2,8 V. De ensayos experimentales se determinó un potencial de -1,4 V y un tiempo de depósito de 30 minutos como condiciones adecuadas para la obtención de brushita.

Etapa IV: obtención de bicapas: la obtención estas se llevó a cabo al someter el recubrimiento TiO_2 obtenido mediante el método SILAR, a un proceso de electrodeposición que favoreció el crecimiento de Brushita, logrando la formación de la bicapa Brushita/ TiO_2 .

V. RESULTADOS PARCIALES

A. Recubrimientos de TiO_2

Se determinó que el conjunto de tiempos más adecuados de inmersión en las soluciones es (10s, 10s, 10s) en cada solución, ya que se generan películas más homogéneas. De igual forma, en términos de la temperatura se encontró que la mejor condición, debido a la uniformidad del recubrimiento, es de 70°C para cada solución. Con estas condiciones se procedió a realizar el análisis en término del número de ciclos, el cual se presenta a continuación.

Determinación de los espesores en función del número de ciclos: En la Tabla III se presentan los valores de espesores obtenidos al variar el número de ciclos para la obtención de las películas de TiO_2 . Estos espesores fueron calculados promediando los valores medidos de 5 barridos.

TABLA III
ESPESOR PROMEDIO DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2 SINTETIZADAS CON 50, 75, 100 Y 125 CICLOS

No. de ciclos	Espesor promedio (μm)
50	1.6
75	0.7
100	0.6
125	1.0

Como puede observarse, no hay una relación de proporcionalidad entre el número de ciclos y el espesor de la película de TiO_2 . Los resultados indican que con 50 ciclos se obtienen películas de TiO_2 de mayor espesor. Esto puede deberse a que como la solución precursora empleada es ácida, la película crece pero posteriormente empieza a diluirse y después vuelve a crecer, como se evidencia para 125 ciclos. Con base en este resultado se decide usar 50 ciclos para los posteriores crecimientos.

En la Fig. 1 se presenta uno de los perfiles obtenidos de la película de TiO_2 sintetizada con 50 ciclos. En dicha figura se observa claramente la diferencia de altura entre la superficie del sustrato (acero 326L) y la película de TiO_2 . Los espesores se determinaron tomando un promedio a la línea que está marcada en la figura.

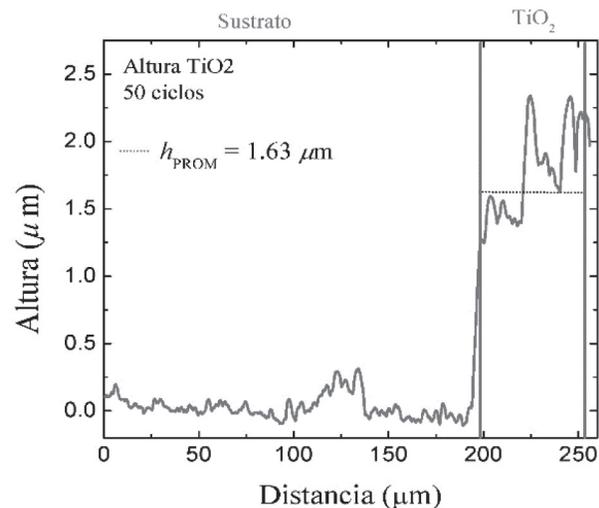


Fig. 1. Perfilometría de la película de TiO_2 sintetizada con 50 ciclos.

Análisis Cristalográfico de las películas de TiO_2 sobre acero 316L: en la Fig. 2 se presentan los difractogramas de rayos X para cada muestra de TiO_2 crecidas sobre acero 316L. Como puede observarse, los difractogramas revelan picos en $2\theta = 44.3, 45.5, 51.3$ y 75.2° , los cuales corresponden con la estructura cristalográfica del sustrato de acero. En ninguno de los difractogramas se observan los picos asociados al dióxido de titanio cristalino, pero sí un hombro alrededor de $2\theta \approx 25^\circ$ que está asociado con dióxido de titanio amorfo. Se presume entonces, que el TiO_2 se encuentra con una estructura amorfa y se requeriría de un tratamiento térmico para generar el orden cristalino, como se reporta en trabajos anteriores [23].

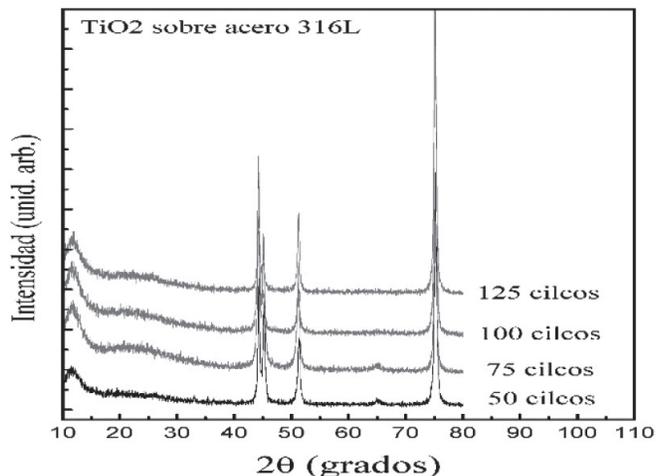


Fig. 2. Espectros de difracción de rayos X para las películas de TiO₂, sintetizadas con 50, 75, 100 y 125 ciclos, sobre acero 316L.

Análisis de grupos funcionales de las películas de TiO₂ sobre acero 316L: en la Fig. 3, se presenta el espectro de FTIR para la muestra de TiO₂ obtenida con 50 ciclos. En el espectro se observan bandas entre 3600-3200 cm⁻¹, correspondientes al grupo funcional OH⁻, bandas en 1630 cm⁻¹ ligados a H₂O y bandas entre 550-400 cm⁻¹ asociadas a la formación de TiO₂. [28, 29].

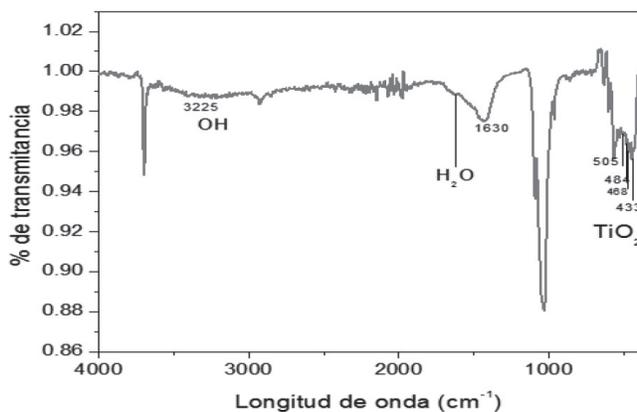


Fig. 3. Espectro FTIR del recubrimiento de TiO₂ sobre acero 316L obtenido con 50 ciclos.

Análisis morfológico y composicional de las películas de TiO₂ sobre acero 316L: en la Fig. 4 se presenta la imagen SEM para la muestra de TiO₂ sintetizada con 50 ciclos sobre acero 316L. En dicha figura pueden observarse los granos producto de la formación de dióxido de titanio sobre el sustrato. En el centro de la imagen se observa una región más brillante, la cual corresponde a una sección del sustrato en la cual no hubo crecimiento de TiO₂. A pesar de que se observan algunas regiones brillantes (correspondientes al acero 316L), la mayor parte de la superficie del sustrato fue recubierta con dióxido de titanio.

El análisis composicional de las películas de TiO₂ se realizó mediante la técnica de EDS. Los resultados

obtenidos evidencian la presencia de los elementos asociados con el sustrato de acero y el dióxido de titanio. En la Fig. 5 es presentado el espectro EDS para la muestra de TiO₂ sintetizada con 50 ciclos sobre acero 316L; espectros semejantes fueron obtenidos para las muestras sintetizadas con 75, 100 y 125 ciclos.

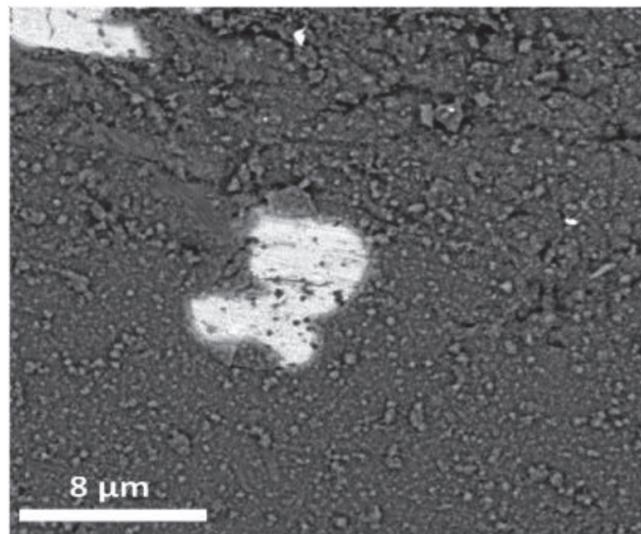


Fig. 4. Microscopia electrónica de barrido para la muestra de TiO₂ sintetizada con 50 ciclos sobre acero 316L.

En el espectro EDS y la tabla composicional presentados, se puede observar que los picos de mayor intensidad corresponden con elementos asociados al sustrato de acero; como por ejemplo: hierro y cromo. Sin embargo, también se observan los picos correspondientes al titanio y el oxígeno, los cuales corresponden a la película de TiO₂.

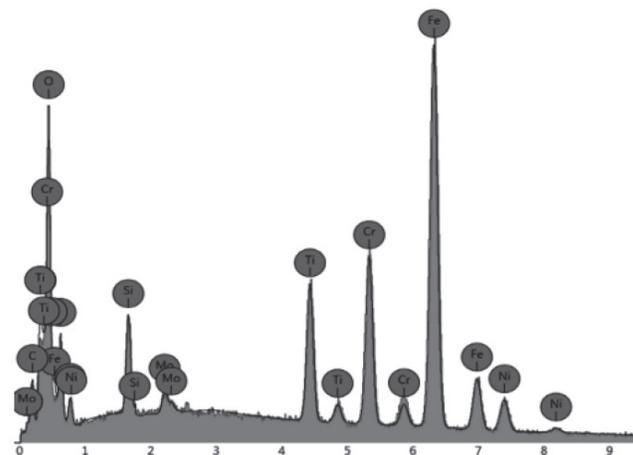


Fig. 5. Espectro EDS para la muestra de TiO₂ sintetizada con 50 ciclos sobre acero 316L.

TABLA IV

TABLA COMPOSICIONAL OBTENIDA A PARTIR DE EDS REALIZADO SOBRE LA MUESTRA DE TiO_2 SINTETIZADA CON 50 CICLOS SOBRE ACERO 316L

Número atómico	Elemento	Concentración en peso	Error
26	Fe	48.8	0.3
24	Cr	12.5	0.4
8	O	14.0	0.3
22	Ti	6.9	0.4
14	Si	2.6	0.3
28	Ni	7.1	0.4
6	C	6.2	2.0
42	Mo	1.9	0.8

B. Recubrimientos de Brushita:

En la Fig. 6 se presenta el perfil de altura de la película de brushita crecida directamente sobre el sustrato de acero. En el perfil se puede notar que la altura promedio de la película ($4.7 \mu\text{m}$) es considerablemente mayor que cualquiera de las películas de TiO_2 .

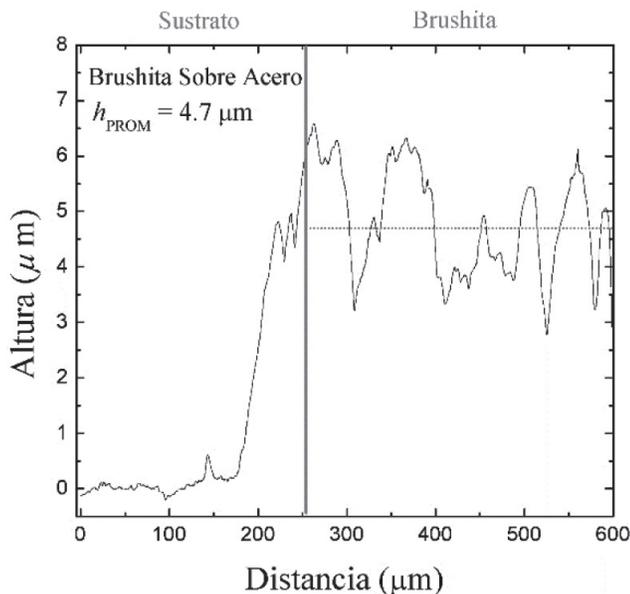


Fig. 6. Perfilometría de la película de brushita crecida sobre acero 316L

El difractograma de rayos X, presentado en la Fig. 7, muestra características similares a aquellos correspondientes a las películas de TiO_2 . Es decir, se observan los picos asociados con el sustrato (ϕ) en mayor proporción. Sin embargo, un pequeño pico, revelado en $2\theta \approx 11,5$, es característico de brushita, y varios picos en la región $2\theta \approx 32$ son característicos de hidroxipatita.

Los resultados de morfología obtenidos por SEM revelan que la película de brushita exhibe una superficie rugosa, pero bien distribuida sobre toda la región donde se aplicó el método de recubrimiento.

En el espectro EDS (Fig. 9) y la tabla composicional (Tabla V) se pueden observar tanto los picos asociados con el sustrato, como aquellos asociados con los elementos presentes en la brushita (calcio, oxígeno y fósforo). Una característica importante es que picos asociados al sustrato de acero son menos intensos que el pico asociado al calcio (componente de la brushita).

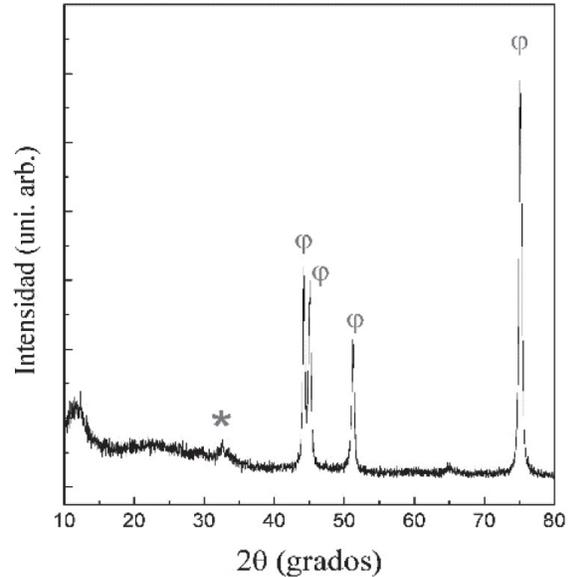


Fig. 7. Espectro de difracción de rayos X para la película de brushita crecida sobre un sustrato de acero 316L.

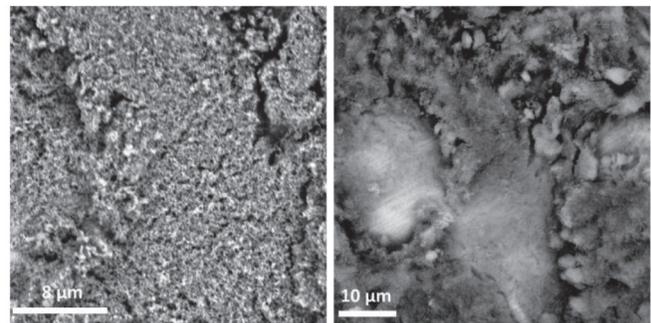


Fig. 8. Microscopía electrónica de barrido para la muestra de brushita crecida sobre un sustrato de acero 316L.

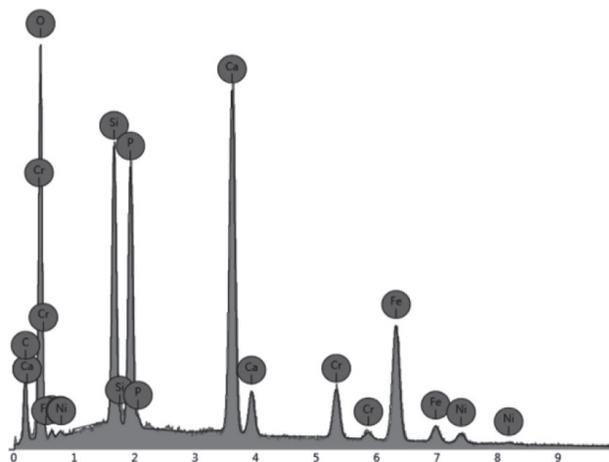


Fig. 9. Espectro EDS para la película de brushita crecida sobre un sustrato de acero 316L.

TABLA V
TABLA COMPOSICIONAL OBTENIDA A PARTIR DE EDS REALIZADO SOBRE LA
MUESTRA DE BRUSHITA CRECIDA SOBRE ACERO 316L

Número atómico	Elemento	Concentración en peso	Error
20	Ca	15.3	0.6
14	Si	6.7	0.4
8	O	32.1	0.1
15	P	7.2	0.5
26	Fe	18.4	0.3
24	Cr	4.7	0.5
6	C	12.9	3.2
28	Ni	2.6	0.8

C. Resultados para la Bicapa

El perfil de altura de la bicapa Brushita/TiO₂ presentado en la Fig. 10, exhibe una altura de la bicapa de $\sim 0.6 \mu\text{m}$. A pesar de que la película de brushita fue crecida sobre la película de TiO₂-50 ciclos (altura promedio de $1.6 \mu\text{m}$), se observa una disminución en la altura de esta respecto del sustrato con TiO₂. Este fenómeno puede estar relacionado con posibles efectos de disolución, los cuales podrían estar ocurriendo durante la etapa de crecimiento de la bicapa.

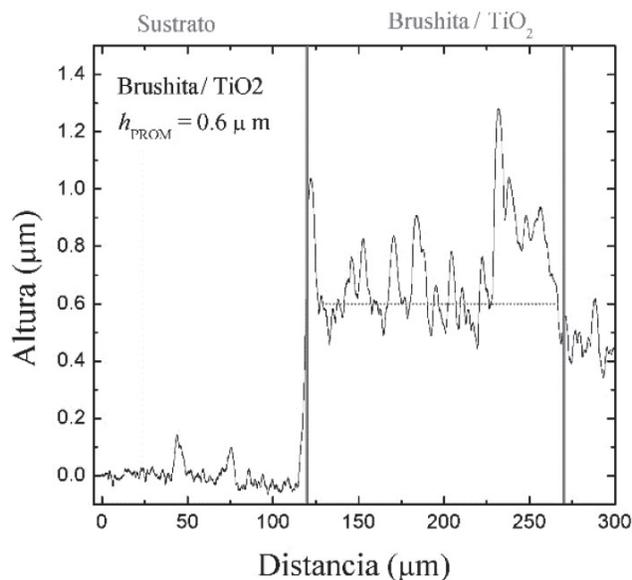


Fig. 10. Perfilometría de la película de brushita/TiO₂/acero 316L

En la Fig. 11 se presenta el difractograma para la bicapa brushita/TiO₂. Se observa un pico alrededor de $2\theta \approx 11,5^\circ$ característico de brushita y un hombro alrededor de $2\theta \approx 25^\circ$ que indica la presencia de TiO₂ amorfo.

En la Fig. 12 se presentan dos imágenes de morfología para la muestra brushita/TiO₂ obtenido por SEM. En ella se puede observar la presencia de regiones brillantes, las cuales corresponden al sustrato de acero.

Los resultados del análisis composicional de la película Brushita/ TiO₂ crecida sobre un sustrato de acero 316L son

presentados en la Fig. 13 y en la Tabla VI. Aunque si bien puede observarse la presencia de dos de los componentes asociados con la Brushita (Calcio y fósforo), las proporciones de estos respecto de los componentes del sustrato son mínimas.

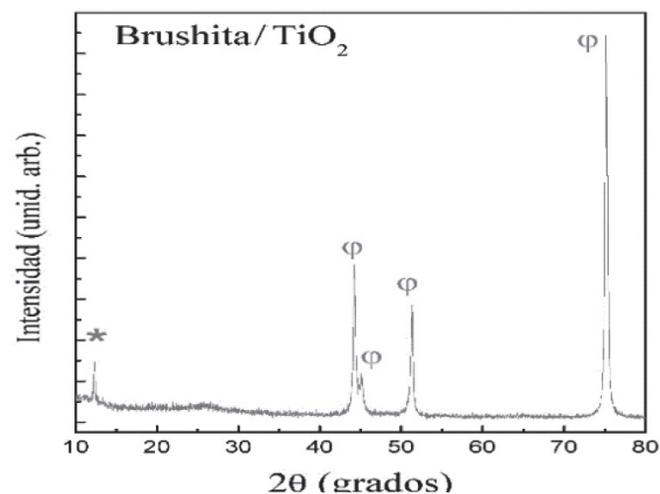


Fig. 11. Espectro de difracción de rayos X para la película de brushita/TiO₂ crecida sobre un sustrato de acero 316L.

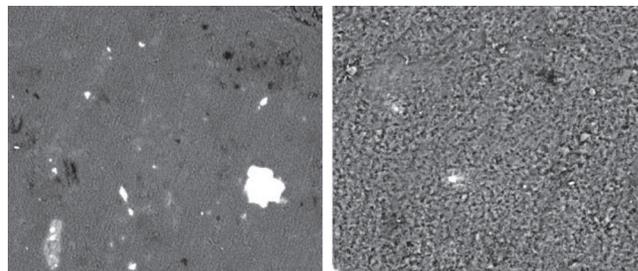


Fig. 12. Microscopía electrónica de barrido para la muestra de brushita crecida la película de TiO₂ (50 ciclos) en un sustrato de acero 316L.

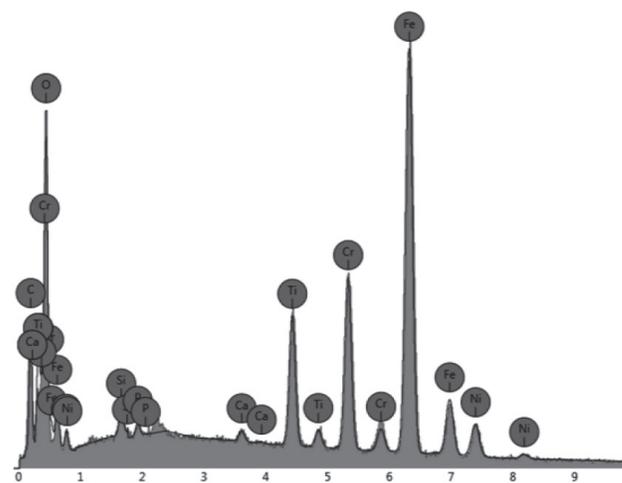


Fig. 13. Espectro EDS para la película de brushita/TiO₂ crecida sobre un sustrato de acero 316L.

TABLA VI

TABLA COMPOSICIONAL OBTENIDA A PARTIR DE EDS REALIZADO SOBRE LA MUESTRA DE BRUSHITA / TiO₂ / ACERO 316L SINTETIZADA CON 50 CICLOS

Número atómico	Elemento	Concentración en peso	Error
26	Fe	46.5	0.4
24	Cr	11.4	0.4
8	O	14.3	0.1
22	Ti	5.9	0.4
6	C	14.1	1.7
28	Ni	6.6	0.4
14	Si	0.7	0.4
20	Ca	0.3	0.8
15	P	0.3	0.8

Al realizar el procedimiento para obtener la bicapa de brushita/ TiO₂ se encuentra que al llevar la capa de brushita a la solución precursora para formar el TiO₂, hay dilución parcial de la brushita, esto puede deberse a la acidez de la solución, lo cual impide la formación completa de la bicapa.

VI. CONCLUSIONES

Se encontró que es posible depositar recubrimientos de TiO₂ sobre acero 316L pulido mecánicamente y que las mejores condiciones para su obtención son: 50 ciclos, tiempos de 10 s en cada solución y ambas soluciones precursoras a 70°C con una solución de enjuague de agua destilada a T ambiente.

Las películas de TiO₂ así obtenidas son amorfas indicando que se requeriría un tratamiento térmico posterior para alcanzar la fase cristalina.

Fue posible obtener brushita sobre acero 316L pulido mecánicamente con condiciones de -1,4 V y solución precursora con un pH de 8. Aunque en este recubrimiento puede evidenciarse una cristalinidad baja para brushita, hay un inicio de formación de HAp, la cual no se había observado en estudios anteriores en los que se trabajó con pH de 5.

Se obtuvo una bicapa de brushita/TiO₂ empleando las condiciones óptimas de obtención de las monocapas; estos recubrimientos presentan características amorfas.

REFERENCIAS

[1] López, D., Rosero, N., Ballare, J., Durán, A., Aparicio, M., Ceré, S. *Surface Coatings Technology*, (10): 2194-2201, 2008, pp. 202.

[2] Wen, C., Xu, W., Hu, Y., Hodgson, P. "Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, no. 1, pp. 403-410, 2007.

[3] Min Ho, H., Dong Hyun, H., Kwang Mahn, K., Yong Keun, L. "Study on bioactivity and bonding strength between Ti alloy substrate and TiO₂ film by micro-arc oxidation," *Thin Solids Films*, vol. 519, no. 1, pp. 7065-7070, 2011.

[4] Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, S., Rajeswari, S. "Electrochemical and structural characterization of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications," *Materials Science Engineering*, vol. 27, no. 1, pp. 162-171, 2007.

[5] Britel, O. "Modélisation et optimisation part la methodologie des plans d'expérience de la synthèse de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate de calcium

apatitique carbonate," Thèse doctorale, Université Mohammed V – Agdal Faculté Des Sciences, 2007.

[6] Xie, J., Luan, L. "Formation of hydroxyapatite coating using novel chemo-biomimetic method," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, no. 10, pp. 3211-3220, 2008.

[7] Yang, X. "Biomimetic Ca-P coating on precalcified Ti plates by electrodeposition method," *Applied surface science*, vol. 256, no. 9, pp. 2700-2704, 2010.

[8] Forsgren, J. "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, no. 6, pp. 980-984, 2007.

[9] Ohtsuki, C., Kamitakahara, M., Miyazaki, T. "Coating bone-like apatite onto organic substrates using solutions mimicking body fluid," *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, vol. 1, no. 1, pp. 33-38, 2007.

[10] Takeuchi, A. "Biomimetic deposition of hydroxyapatite on a synthetic polypeptide with β sheet structure in a solution mimicking body fluid," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, no. 1, pp. 387-393, 2008.

[11] Pribosic, I., Klopčic, S.B., Kosmac, T. "Biomimetic preparation and characterization of bioactive coatings on alumina and zirconia ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 1, pp. 288-294, 2010.

[12] Wood, M.A. "Colloidal lithography and current fabrication techniques producing in-plane nanotopography for biological applications," *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 4, no. 12, pp. 1-17, 2007.

[13] Li, Y. "The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium," *Biomaterials*, vol. 29, no. 13, pp. 2025-2032, 2008.

[14] Guo, Y., Zhou, Y., Jia, D. "Fabrication of hydroxycarbonate apatite coatings with hierarchically porous structures," *Acta Biomaterialia*, vol. 4, no. 2, pp. 334-342, 2008.

[15] Marie, P.J. "Strontium ranelate: a novel mode of action optimizing bone formation and resorption," *Osteoporos*, vol. 16, no. 1, pp. 7-10, 2005.

[16] Ammann, P. "Strontium ranelate: a novel mode of action leading to renewed bone quality," *Osteoporos*, vol. 16, no. 1, pp. 11-15, 2005.

[17] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, p. 9919–9986, 2014.

[18] Diamond, S., Kennedy, S., Melby, N., Moser, R., Poda, A., Weiss, C., Brame, J. "Assessment of the potential hazard of nano-scale TiO₂ in photocatalytic cement: application of a tiered assessment framework," *NanoImpact*, vol. 8, pp. 11-19, 2017.

[19] Lamberti, A., Pirri, C. "TiO₂ nanotube array as biocompatible electrode in view of implantable supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 8, pp. 193-197, 2016.

[20] Wang, L., Shi, L., Chen, J., Shi, Z., Ren, L., Wang, L. "Biocompatibility of Si-incorporated TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation," *Materials Letters*, vol. 116, pp. 35-38, 2014.

[21] Awad, N., Edwards, S., Morsy, Y. "A review of TiO₂ NTs on Ti metal: Electrochemical synthesis, functionalization and potential use as bone implants," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 76, pp. 1401-1412, 2017.

[22] Brett, C., M. B. A, *Electrochemistry: Principles, methods and applications*, Oxford University Press, 1993.

[23] García, F.J., Giraldo, B.S., Parra, E.R., Lopez, G.L. "Synthesis of TiO₂ thin films by the SILAR method and study of the influence of annealing on its structural, morphological and optical properties," *Ingeniare*, vol. 23, no. 4, pp. 622-629, 2014.

[24] García, F. N. J., Álvarez, H. H. O., Pineda, H.R. "Depósito de películas de ZnSO₄ • 3Zn(OH)₂ • 4H₂O por el método SILAR y su estudio por DRX, SEM Y μ -RAMAN," *Ingeniería y Ciencia*, vol. 8, no. 15, pp. 31-45, 2012.

[25] Jaworski, R. "Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test," *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, no. 12, pp. 2644-2653, 2008.

[26] Lamaka, S. "Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability," *Process in organic coatings*, vol. 58, no. 2-3, pp. 127-135, 2007.

- [27] González, M. d. I. A., González, M. "Deposición electroquímica de películas superconductoras de alta temperatura crítica.," *Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Inorgánica.*, 1999-2000.
- [28] Hernández Enríquez, M., García Serrano, L.A., Zeifert Soares, B.H., García Alamilla, R., Zermeño Resendiz, B., Del Angel Sánchez, T., Cueto Hernández, A. "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ - Anatasa," *Superf. y Vacío*, vol. 21, no. 4, pp. 1-5, 2008.
- [29] Arias Durán, A. "Determinación de Parámetros Óptimos Para la Obtención de Películas Delgadas de TiO₂ en Fase Anatasa Mediante la Técnica Magnetrón Sputtering d.c.," Santiago de Cali, 2013.

Francy Nelly Jiménez García. Nació en Manizales, Caldas, Colombia, el 1 de Marzo de 1970. Se graduó en la Universidad Nacional de Colombia en el pregrado de ingeniería química, posteriormente realizó la especialización en computación para la docencia en la Universidad Antonio Nariño. Alcanzó los títulos de Magister en Ciencias Física y Doctora en Ingeniería también en la Universidad Nacional, Sede Manizales. Ejerció profesionalmente en varias Universidades de su ciudad natal: la Universidad de Caldas y la Universidad Antonio Nariño. Actualmente es docente titular en dedicación de cátedra de la Universidad Nacional Sede Manizales y docente titular de tiempo completo en la Universidad Autónoma de Manizales (UAM). Cuenta con 22 años de experiencia docente, 20 de ellos a nivel universitario. Entre sus campos de interés están los procesos de enseñanza y aprendizaje tanto de física como de la matemática, así como el estudio de materiales de ingeniería. La ingeniera Jiménez ha sido beneficiaria de becas en algunas de las Universidad donde ha estudiado, así como de Colciencias para adelantar estudios de posgrado. Recibió el título de Mejor docente en la Facultad de ingenierías de la Universidad Autónoma de Manizales en el 2008 y Mención por sus logros académicos e investigativos en el 2015. Se ha desempeñado como coordinadora del departamento de física y Matemáticas, como docente e investigadora del mismo, y pertenece al Grupo de Investigación en Física y Matemática con énfasis en la Formación de Ingenieros, el cual se encuentra en categoría B en COLCIENCIAS, al que actualmente lidera.

Belarmino Segura Giraldo. Nació en Manizales, Caldas, Colombia, el 24 de Enero de 1968. Se graduó en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales como Ingeniero Electricista; Especialista en Docencia Universitaria, realizó su Magister en Ciencias Físicas y Doctor en ingeniería-Línea Automática de la Universidad Nacional de Colombia. Actualmente se desempeña como docente en el departamento de Electrónica y Automatización de la Universidad Autónoma de Manizales, y en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales como docente catedrático titular en el Departamento de Física y Química. Sus principales intereses de investigación son el procesamiento digital de registros, las técnicas espectroscópicas de impedancia eléctrica y óptica de fluorescencia, la biofísica, los procesos electroquímicos, entre otros.

Laura Rocío Giraldo Torres. Nació en Cali, Colombia el 21 de junio de 1992. Se graduó como Ingeniera Biomédica en la Universidad Autónoma de Manizales. Es estudiante actualmente de la Maestría en Bioinformática y Biología Computacional. Ejerció profesionalmente como joven investigadora durante los dos años siguientes a su promoción de pregrado y labora actualmente en la Universidad Autónoma de Manizales como docente adscrita al Departamento de Física y Matemática, perteneciendo activamente a los grupos de Investigación en Automática y en Física y Matemática con énfasis en la formación de Ingenieros. Durante su ejercicio profesional ha trabajado con temas relacionados con los biomateriales y con las señales electrofisiológicas humanas.

Jhon Alexander Cortés Ospina. Nació en Manizales, Caldas, Colombia, el 14 de Diciembre de 1996. Actualmente es estudiante de octavo semestre de Ingeniería Biomédica y quinto de Ingeniería Electrónica en la Universidad Autónoma de Manizales. Es miembro activo del grupo de Investigación en Física y Matemáticas con énfasis en la formación de ingenieros en la línea de materiales para ingeniería, específicamente en el área de biomateriales, lo que le ha permitido participar en eventos de investigación, tanto a nivel local como regional.

Oscar Moscoso Londoño. Ingeniero físico (2006) y magister en Ciencias - Física (2009) de la Universidad Nacional de Colombia. Sus estudios doctorales los realizó en la Universidad de Buenos Aires,

Argentina, en donde obtuvo el título de doctor en Ingeniería (2014). Su carrera como investigador se ha enfocado en la producción y estudio de nanomateriales con potenciales aplicaciones biomédicas, con un fuerte énfasis en la síntesis de nanopartículas. Paralelamente a su carrera como investigador se ha desempeñado como docente de la Universidad Autónoma de Manizales (Colombia), la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de Buenos Aires. Actualmente se encuentra vinculado a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Manizales y se encuentra llevando a cabo un pos-doctorado en el Instituto de Física 'Gleb Wataghin' de la Universidad Estatal de Campinas.

Paola Andrea Forero Sossa. Nació en Ibagué, Colombia, el 1 de junio de 1992. Se graduó como Ingeniera Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Es estudiante de la Maestría en Ciencias Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Ejerció profesionalmente como operador técnico de un espectrómetro infrarrojo por dos años en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia. Actualmente labora como docente adscrita al Departamento de Física y Matemática, perteneciendo activamente a los grupos de Investigación en biomateriales con aplicaciones biomédicas de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y el grupo de Física y Matemática con énfasis en la formación de Ingenieros de la Universidad Autónoma de Manizales. Durante su ejercicio profesional ha trabajado en temas relacionados con los biomateriales y caracterización de materiales.