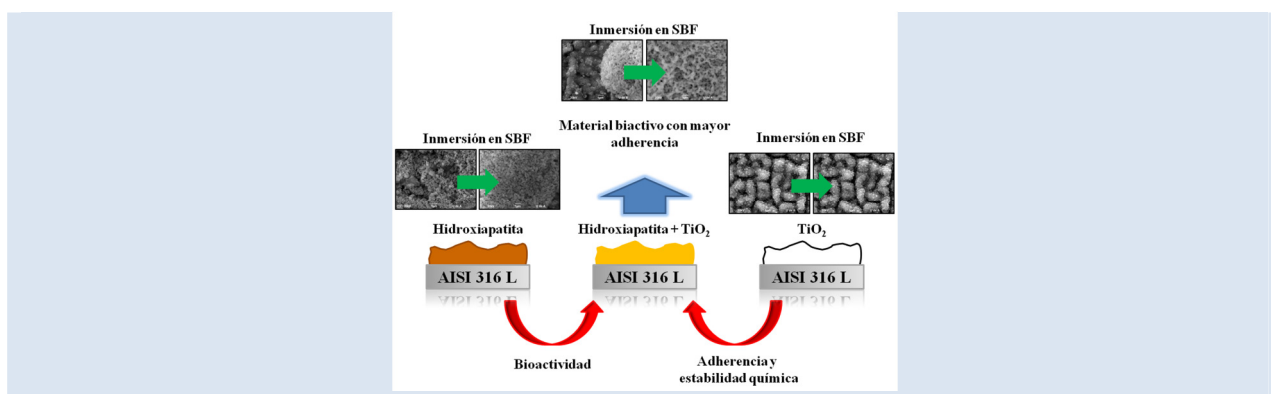


SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HIDROXIAPATITA/TiO<sub>2</sub> PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Diana C. Cárdenas-Guerrero, Próspero Acevedo-Peña, Elcy M. Córdoba-Tuta \*

Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales. Universidad Industrial de Santander. Calle 9 Cra. 27, Código Postal 678. Bucaramanga (Santander). Colombia.

\* e-mail: [ecordoba@uis.edu.co](mailto:ecordoba@uis.edu.co)

## RESUMEN

Se prepararon recubrimientos de hidroxiapatita (HA) reforzados con TiO<sub>2</sub> sobre acero AISI 316L mediante el proceso sol gel/dip coating. El espesor de los recubrimientos se determinó por microscopia óptica confocal, mientras que la fuerza de adherencia se evaluó con un medidor de adhesión pull-off. Después de seleccionar las mejores condiciones, para la formación de una película con propiedades mecánicas adecuadas, se evaluó la bioactividad in vitro del recubrimiento durante dos semanas, y se comparó con la de los recubrimientos de HA y TiO<sub>2</sub>. La formación de apatitas se corroboró con ayuda de la técnica de SEM EDX. Finalmente, se evaluó la velocidad de corrosión del acero, para estudiar la estabilidad de los recubrimientos. Los resultados mostraron que la formación de películas de HA/TiO<sub>2</sub> llevó a la obtención de un material bioactivo, con mayor adherencia que la obtenida para las películas de HA y el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la presencia de HA afectó la protección contra corrosión promovida por la presencia de TiO<sub>2</sub>.

**Palabras Claves:** Acero AISI 316L, Biorecubrimientos, Hidroxiapatita, TiO<sub>2</sub>, Bioactividad, Resistencia a la corrosión..

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE/TiO<sub>2</sub> COMPOSITES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

## ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) reinforced with TiO<sub>2</sub> coatings were prepared by sol/gel dip coating on AISI 316L stainless steel. The thickness of the coatings was determined by confocal optical microscopy and the adhesion strength was evaluated by means of a pull-off tester. After selecting the optimal conditions for the formation of a film with good mechanical properties; the in vitro bioactivity of the coating was evaluated for two weeks, and then compared with those of HA and TiO<sub>2</sub> coatings. The growth of apatite was confirmed by SEM EDX characterization. Finally, the corrosion rate of the steel substrate was also evaluated, in order to analyze the stability of the coatings. The results showed that the formation of HA/TiO<sub>2</sub> films produced a bio-active material with a higher adherence, when compared to that obtained for films of HA and TiO<sub>2</sub>. Nevertheless, the presence of HA affected the corrosion resistance of the film, as promoted by the presence of TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** AISI 316L steel, Biofilms, Hydroxyapatite, TiO<sub>2</sub>, Bioactivity, Corrosion resistance.

## 1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable AISI 316L es un material comúnmente empleado en implantes temporales, o permanentes, principalmente en países en desarrollo. Sin embargo, este material, en fluidos corporales, sufre 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 con el uso de 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 películas de fases cristalinas de fosfato de calcio (incluyendo la hidroxiapatita) sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, mejora la oseointegración del implante, dada su similitud química con los tejidos duros [4]. No obstante, los recubrimientos de HA generalmente presentan una débil adhesión a los sustratos metálicos. Para mejorar su comportamiento como recubrimiento, se pueden emplear recubrimientos compuestos de HA, con otro material biocompatible y que ofrezca una buena resistencia contra la corrosión, como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ .

En este sentido, la combinación  $\text{TiO}_2$ /HA podría tener una alta efectividad, dado que el dióxido de titanio, 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 [5].

Por ello, esta investigación se basó en el desarrollo de películas de  $\text{TiO}_2$ /HA sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L por el método sol-gel/dip-coating; buscando evaluar su influencia sobre la adhesión del recubrimiento, su bioactividad en una solución fisiológica simulada (SBF), y en la protección contra la corrosión del sustrato metálico.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación del sol de $\text{TiO}_2$

Para la preparación del sol de  $\text{TiO}_2$  se empleó como precursor tetraisopropóxido de titanio IV, TITP

(Aldrich), como estabilizador acetilacetona, AcAc (Aldrich), como solvente isopropanol (Merk), agua destilada para promover los procesos de hidrólisis que se requieren en el método sol-gel y  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck) para ajustar el pH. La obtención del sol se logró mezclando Isopropanol con acetilacetona bajo agitación vigorosa y se adicionó el tetraisopropóxido de titanio y agua destilada; por último, se ajustó a un pH de 10, agregando  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La agitación se mantuvo hasta obtener un sol estable de color naranja. Las relaciones molares entre tales reactivos fueron:  $\text{TITP:H}_2\text{O:Alcohol:AcAc} = 1:8:2,5:1,5$ .

### 2.2 Preparación de polvos de HA

Se preparó una solución acuosa de nitrato de calcio (Merck) a la cual se le adicionó etilendiamina (Merck) para ajustar el pH a 12. Aparte se preparó una solución de fosfato de amonio, mezclando diamonio hidrógeno fosfato (Merck) con agua destilada bajo agitación vigorosa, ajustando el pH a un valor de 10, agregando etilendiamina. Una vez obtenidas las soluciones estables de nitrato de calcio y de fosfato de amonio, se mezclaron en las cantidades adecuadas, de tal forma que la razón molar calcio/fósforo correspondiera a la de la hidroxiapatita, es decir, 1,67. De la anterior mezcla de soluciones se obtuvo un precipitado, el cual se filtró y sinterizó a  $900^\circ\text{C}$  para obtener los polvos de HA cristalina.

### 2.3 Preparación de la suspensión de HA en el sol de $\text{TiO}_2$

En primer lugar, los polvos de HA se suspendieron en etanol (Merk) para obtener una suspensión de hidroxiapatita con relación másica de 1/2. Por su parte, la suspensión HA/ $\text{TiO}_2$  se obtuvo mezclando volúmenes iguales del sol de  $\text{TiO}_2$  y de la suspensión de HA, a dicha suspensión se le adicionó etilendiamina como dispersante, y se dejó añejar durante doce horas antes de proceder con los recubrimientos.

### 2.4 Conformado de las películas sobre el sustrato metálico

Las probetas metálicas (acero AISI 316L), con tamaño de  $25 \times 15 \times 3$  mm, fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio (80 a 600). Posteriormente se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonido durante media hora, y finalmente se secaron con flujo de aire a temperatura ambiente. Una vez

preparados los sustratos y los soles, se procedió a desarrollar los recubrimientos de HA, TiO<sub>2</sub> y HA/TiO<sub>2</sub> mediante la técnica dip-coating, usando un equipo inmersor con velocidad variable. En esta etapa las variables estudiadas fueron velocidad de inmersión-extracción y el número de capas. Posteriormente, las películas obtenidas, se secaron al ambiente durante una hora, para luego sinterizarlas a 900°C durante dos horas.

## 2.5 Evaluación de la bioactividad de las películas en solución fisiológica simulada (SBF)

El estudio de bioactividad en SBF de las películas elaboradas, se realizó con el fin de determinar el crecimiento o no de apatitas sobre los recubrimientos. Para lo cual se utilizó la solución fisiológica simulada propuesta por Kokubo *et al.* [6].

Las probetas de acero AISI 316L recubiertas con HA, TiO<sub>2</sub> o HA/TiO<sub>2</sub> se sumergieron en 100 mL de solución SBF, dentro de recipientes plásticos. Manteniéndose a 37°C en un baño termostataado de agua recirculante, por un período de 2 semanas. Pasado dicho tiempo, las muestras se sacaron, se lavaron con agua destilada y finalmente se secaron con una corriente de aire a temperatura ambiente.

Los ensayos con diferentes recubrimientos se llevaron a cabo simultáneamente, utilizando el mismo fluido fisiológico, la misma relación superficie/volumen y las mismas condiciones ambientales, de tal manera que cualquier diferencia en el comportamiento de los biorecubrimientos durante su inmersión en SBF fuera debido sólo a las diferencias en la composición de las películas, y no a variaciones en el protocolo usado para el estudio de su bioactividad *in vitro* [7].

## 2.6 Caracterización de las películas.

La medición del espesor de las películas se hizo por perfilometría en las interfases recubrimiento-sustrato y con ayuda de reconstrucciones 3D, obtenidas con un microscopio óptico confocal Hirox 3D KH-7700. La adherencia de los recubrimientos al sustrato metálico, fue determinada según la norma ASTM D 4541-02 [8] con ayuda de un medidor de adherencia hidráulico HATE.

Los cambios morfológicos, y la variación en la composición química, por la deposición de apatitas durante las pruebas de bioactividad de las películas,

se determinaron mediante la toma de imágenes SEM y microanálisis EDX.

El estudio de la estabilidad de las películas, en la solución de SBF, se realizó empleando las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y curvas de Tafel. Para tal fin se utilizó un potenciostato/Galvanostato Gamry 600.

*Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS:* Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el potencial de circuito abierto del electrodo, aplicando una perturbación sinusoidal de potencial de  $\pm 10$  mV, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 200 kHz y 20 mHz. Los espectros de impedancia, se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente, con ayuda del programa Boukamp.

*Resistencia a la Polarización Lineal:* La resistencia a la polarización lineal se midió barriendo el potencial, a una velocidad de 0.1 mV/s, en el intervalo de potenciales entre OCP  $\pm 5$  mV.

*Curvas de Tafel:* Se trazaron curvas de polarización de Tafel barriendo el potencial del electrodo a una velocidad de 0.1 mV/s, en el intervalo de potencial comprendido entre OCP  $\pm 250$  mV.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización física de las películas

#### 3.1.1 Efecto de las variables de procesamiento.

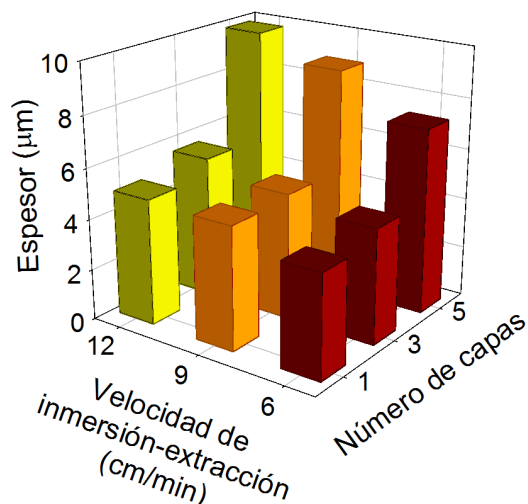
Como etapa inicial, y para la selección de las condiciones más adecuadas para la síntesis de las películas de HA/TiO<sub>2</sub>, se realizó un estudio del efecto de las variables de procesamiento, número de capas (o inmersiones) y velocidad de inmersión, sobre el espesor y la adherencia de las películas.

#### EFFECTO SOBRE EL ESPESOR

Los valores de espesores, en función de la velocidad de inmersión y el número de capas (o inmersiones) de las películas de HA/TiO<sub>2</sub>, se presentan en la Figura 1. Los altos valores de espesor de los recubrimientos de HA/TiO<sub>2</sub> (4 a 10  $\mu$ m) son debidos a que fueron obtenidos a partir de suspensiones y no de soluciones estables.

El espesor de las películas obtenidas mostró ser directamente proporcional a la velocidad de inmersión-extracción, y al número de capas, o inmersiones. Cabe señalar, que la dependencia del espesor con la velocidad de inmersión, se mantuvo con la modificación del número de capas; sólo

provocando mayores variaciones, conforme se incrementó el número de capas. De igual manera, al incrementar la velocidad de inmersión, la dependencia del espesor con el número de capas, se hizo cada vez mayor, obteniéndose películas cada vez más gruesas [9].

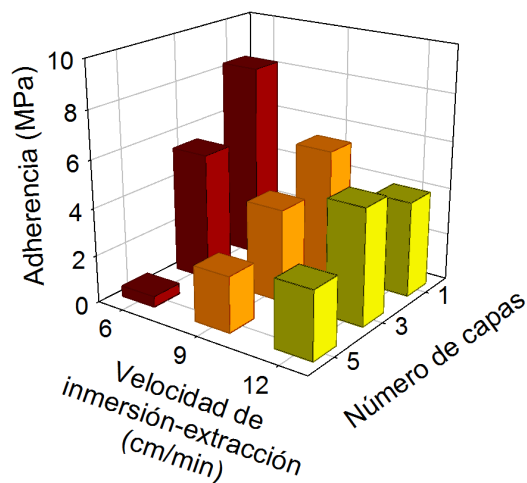


**Figura 1.** Efecto de la velocidad de inmersión-extracción, y el número de capas, sobre el espesor de las películas de HA/TiO<sub>2</sub>.

### EFFECTO SOBRE LA ADHERENCIA

La fuerza de adherencia de las películas, que refleja una medida de su resistencia mecánica, se muestra en la Figura 2, para las películas de HA/TiO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes velocidades de inmersión-extracción y diferentes número de capas (o inmersiones).

Las películas preparadas bajo las condiciones más suaves, menor velocidad de inmersión-extracción y menor número de capas, presentaron las mejores propiedades mecánicas; mostrando que a medida que se incrementa el espesor de las películas obtenidas por sol-gel, se compromete la adherencia de la película al sustrato. Adicionalmente, con la ayuda del analizador de imágenes del microscopio confocal Hirox, se determinó la naturaleza de la falla de los recubrimientos, micrografías no presentadas aquí, mostrando que las películas con bajos espesores presentaban una falla adhesiva, mientras que el incremento del espesor, provocó que la naturaleza de la falla cambiara a cohesiva. Esta variación puede estar relacionada con la falta de unión entre las capas del recubrimiento y, en general, con la heterogeneidad en el interior del recubrimiento.



**Figura 2.** Efecto de la velocidad de inmersión extracción, y el número de capas, sobre la adherencia de las películas de HA/TiO<sub>2</sub>.

Por estas razones se seleccionaron las condiciones: 1 capa y velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, para la fabricación de las películas para las pruebas de bioactividad, y la caracterización electroquímica. Adicionalmente, para entender el comportamiento de la película HA/TiO<sub>2</sub>, también se desarrollaron películas de HA y TiO<sub>2</sub>. En la Tabla 1 se presentan los valores promedio de adherencia y espesor, junto con sus respectivas desviaciones estándar, obtenidos para los tres tipos de películas desarrolladas. El espesor de la película de HA/TiO<sub>2</sub> mostró un valor intermedio al obtenido para cada uno de los materiales puros. Sin embargo, la adherencia mostró un efecto sinérgico entre el TiO<sub>2</sub> y la HA, ya que la película de HA/TiO<sub>2</sub> presentó una mayor adherencia a la obtenida con los materiales puros. Lo que comprueba que el TiO<sub>2</sub> actúa de manera efectiva como refuerzo de la hidroxiapatita.

### 3.2 Pruebas de bioactividad in vitro

Para determinar el carácter bioactivo de las películas formadas, se llevaron a cabo las pruebas de bioactividad en una solución SBF durante 2 semanas. Para estudiar la formación de apatitas sobre los recubrimientos se observaron los cambios morfológicos por medio de tomas de imágenes de SEM (Figura 3), y un análisis semi-cuantitativo de los cambios en la composición química de los recubrimientos, por medio de la técnica de microanálisis EDX.

**Tabla 1.** Comparación del espesor y la adherencia de las películas conformadas por los materiales base (HA y TiO<sub>2</sub>) y el compuesto (HA/TiO<sub>2</sub>).

| Muestra             | Espesor<br>( $\mu\text{m}$ ) | Adherencia<br>(MPa) |
|---------------------|------------------------------|---------------------|
| HA                  | 8,413 $\pm$ 0,866            | 2,919 $\pm$ 0,211   |
| HA/TiO <sub>2</sub> | 4,081 $\pm$ 0,662            | 8,276 $\pm$ 0,113   |
| TiO <sub>2</sub>    | 1,787 $\pm$ 0,214            | 5,379 $\pm$ 0,209   |

Las micrográficas de los recubrimientos antes de su inmersión en la solución de SBF muestran diferencias en su morfología: La película de HA (Figura 3(a)) presenta una superficie compuesta de aglomerados de hidroxiapatita, acompañados de afloraciones dispersas sobre la superficie, que presentan una textura más porosa. Tal estructura de los cristales de hidroxiapatita, ha sido previamente informada por otros autores, siendo denominada como de “coliflor” [10]. Por su parte, la película de TiO<sub>2</sub> (Figura 3(b)) muestra una superficie homogénea, compuesta de aglomerados ubicados de tal manera, que permiten ver la dirección del escurrimiento del sol, durante la fabricación de la película. En cuanto al recubrimiento mixto (HA/TiO<sub>2</sub>), Figura 3(c), éste está compuesto por una matriz principalmente de TiO<sub>2</sub>, acompañada, en menor cantidad, de partículas de hidroxiapatita. Esta matriz parece ser menos porosa que la del recubrimiento de TiO<sub>2</sub>; lo que es debido al mejor empaquetamiento de los gránulos de TiO<sub>2</sub> por la presencia de HA. De igual manera que para el caso de la HA, se observa la presencia de afloramientos porosos dispersos en la superficie de la película.

Después de 2 semanas de inmersión, las películas de HA (Figura 3(d)) y TiO<sub>2</sub> (Figura 3(e)) no presentan modificaciones considerables ni en su morfología ni en su composición. En el caso de la película de HA, los depósitos formados presentan la misma composición, es decir están compuestos de fosfatos de calcio de la misma manera que la HA original. Siendo las relaciones molares Ca/P de 1,53 y 1,52 para la película antes y después de su inmersión en SBF, respectivamente. Para el caso del TiO<sub>2</sub>, la ausencia de modificaciones es debida a que la fase rutilo, formada durante la sinterización de las películas a elevadas temperaturas [11], no es bioactiva, hecho que ha sido previamente informado en la literatura [5].

Por su parte, para el recubrimiento de HA/TiO<sub>2</sub>

(Figura 3(f)) sí se presentan cambios morfológicos y composicionales importantes, siendo evidente la formación de depósitos porosos sobre la superficie de la película; esta morfología, es típica de las apatitas crecidas en ensayos in vitro en SBF [12 13]. Antes de la inmersión, la matriz de la película está compuesta principalmente por TiO<sub>2</sub>, mostrando relaciones de Ca/Ti y P/Ti prácticamente nulas (Figura 3(c)), dada la muy baja concentración de P y Ca en la matriz de la película. No obstante, en las afloraciones sobre la película, la relación Ca/P es de aproximadamente 1,34. Después de dos semanas de inmersión, las relaciones Ca/Ti y P/Ti aumentaron a 2,54 y 1,92, respectivamente (Figura 3(f)), lo cual evidencia la formación de depósitos sobre la película. Por su parte, el valor de la relación Ca/P disminuyó ligeramente, de 1,34 a 1,32. Esta relación es mucho menor que la de la hidroxiapatita (1.67), lo que indica la formación de fosfatos de calcio diferentes a la HA, algo comúnmente encontrado en este tipo de ensayos [12 14]. Estos bajos valores de la relación Ca/P también pueden estar relacionados con la amorficidad de las apatitas formadas [15].

La variación en la morfología de la película, y los cambios de composición, evidencian la formación de apatitas sobre la superficie de la película de HA/TiO<sub>2</sub>. Este comportamiento permite proponer las películas mixtas de HA/TiO<sub>2</sub> como potenciales biorecubrimientos de implantes metálicos, obteniendo con ellos mayor adherencia que con las películas de HA, y manteniendo su carácter bioactivo.

### 3.3 Caracterización electroquímica

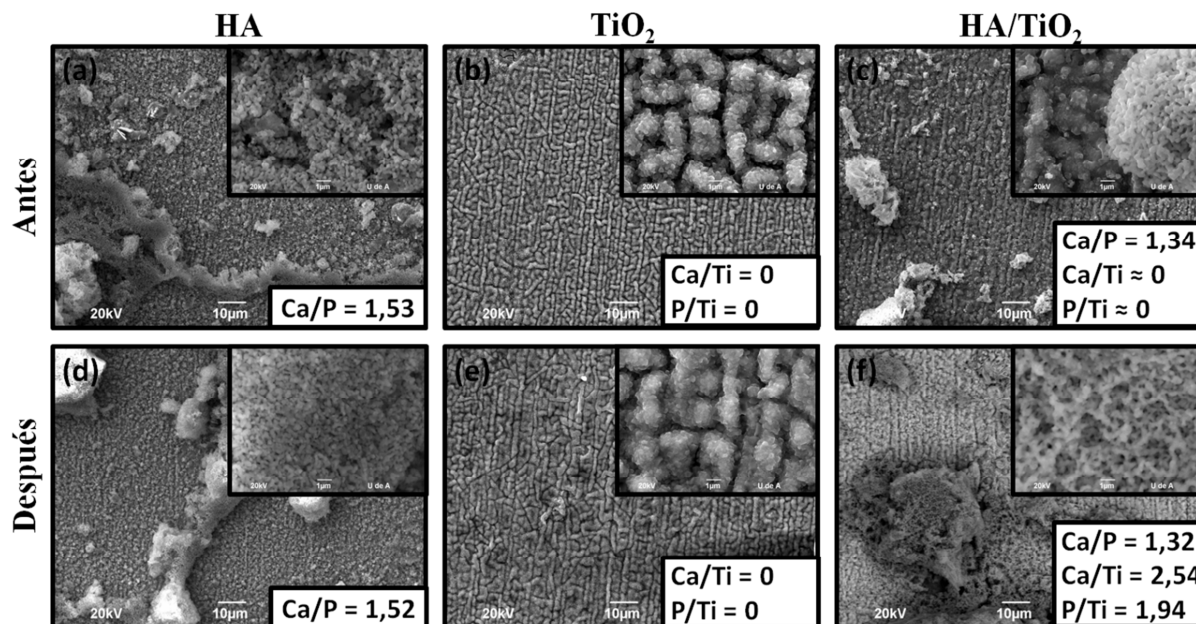
La caracterización mediante técnicas electroquímicas de las películas, en la solución de SBF, ofrece información, de manera in situ, sobre las interfaces involucradas, permitiendo evaluar la estabilidad de la película, las modificaciones debidas a la formación de depósitos, y la corrosión del sustrato metálico. Por estas razones, a continuación se presenta la caracterización electroquímica de las películas de HA, HA/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>; empleando las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal, y curvas de polarización.

#### 3.3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS

La caracterización mediante EIS se llevó a cabo en el potencial de circuito abierto de la película,

imponiendo una perturbación de  $\pm 10$  mV, dentro de un intervalo de frecuencias de 200 kHz hasta 20 mHz. Los espectros obtenidos para cada una de las

películas, antes y después de la inmersión por dos semanas en la solución de SBF, se muestran en la Figura 4.



**Figura 3.** Imágenes de SEM obtenidas (a, b y c) antes (0 semanas) y (d, e y f) después (2 semanas), de la prueba de bioactividad de las películas de: (a y d) HA (H), (b y e) TiO<sub>2</sub> (T) y, (c y f) HA/TiO<sub>2</sub> (HT).

Los espectros de impedancia, para el ángulo de fase, ver Figura 4, muestran que para todas las películas, se presentan dos constantes de tiempo dentro del intervalo de frecuencias estudiado. Estas constantes de tiempo mostraron ser dependientes de la composición de las películas, y del tiempo de exposición en la solución de SBF. Para el caso de la película de HA, las dos constantes de tiempo se encuentran claramente separadas, poniendo de manifiesto la presencia de dos máximos. Para el caso de la constante de tiempo presente a altas frecuencias, la formación del máximo no mostró dependencia con la composición; por otra parte, para la constante de tiempo presente a bajas frecuencias, el máximo se desplazó hacia frecuencias cada vez mayores con la presencia de TiO<sub>2</sub> en la película.

Los valores para el ángulo de fase, fueron modificados con la exposición de la película en SBF durante dos semanas, y la manera con la que éstos cambiaron mostró ser dependiente de la composición de la misma. Para el caso de la constante de tiempo presente en altas frecuencias, ocurrió una disminución en los valores del ángulo

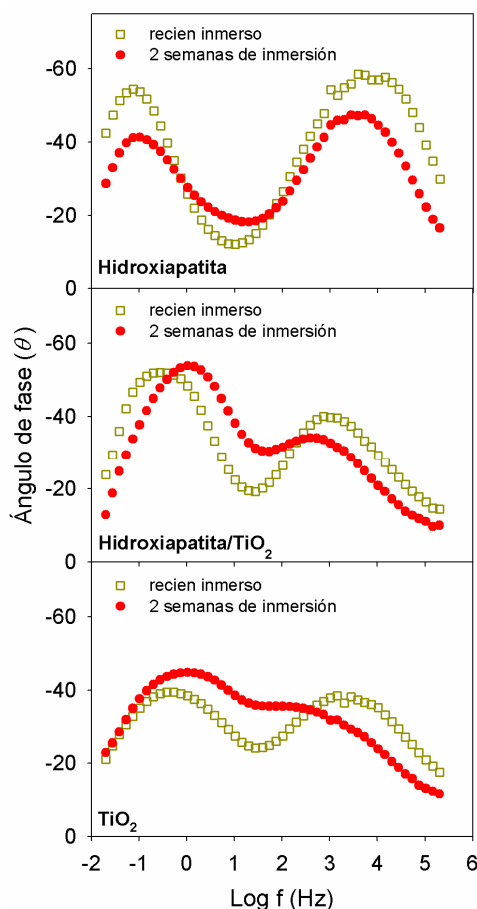
de fase, y un desplazamiento del máximo hacia menores valores de frecuencia, con la presencia de TiO<sub>2</sub> en la película. Para el caso de la constante de tiempo presente a bajas frecuencias, el comportamiento es un poco más complejo; para la película de HA se presentó una disminución en el valor de los ángulos de fase, pero la presencia de TiO<sub>2</sub> llevó a un ligero incremento en los ángulos de fase, y a un desplazamiento del máximo, hacia mayores valores de frecuencia.

Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, se pueden emplear los circuitos eléctricos equivalentes; con los cuales, en una forma eficiente y sencilla, se ajustan los espectros experimentales a un circuito, permitiendo asociar sus componentes eléctricos, a parámetros físicos del electrodo en estudio.

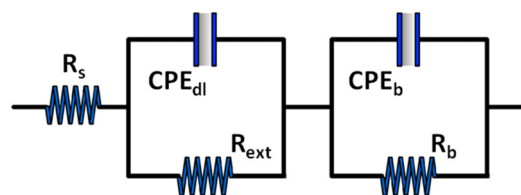
### 3.3.2 Circuito eléctrico equivalente, *cee*

Existen diversos tipos de *cee* informados en la literatura, para el ajuste de los espectros de impedancia [16-20], en los que normalmente se presentan dos constantes de tiempo. El *cee* que mostró un mejor ajuste a los espectros de impedancias experimentalmente obtenidos

( $\chi^2 \leq 10^{-4}$ ), se muestra en la Figura 5.



**Figura 4.** Diagramas de Bode para los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente, para las tres películas, antes (0 semanas) y después (2 semanas) de la prueba de bioactividad.



**Figura 5.** Circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente [17, 20].

El *cee* de la Figura 5 consiste de la resistencia del electrolito,  $R_s$ , un elemento de fase constante  $CPE_{dl}$  que representa la capacitancia de la doble capa eléctrica, la resistencia del electrolito en los poros de la parte más externa de la película,  $R_{ext}$ , y la

resistencia  $R_b$ , y la capacitancia  $CPE_b$ , de la película formada sobre el sustrato metálico. Los ajustes se realizaron con elementos de fase constante  $CPE$ , y no con capacitores, debido a la porosidad de las películas depositadas sobre el sustrato metálico, y los bajos ángulos de fase medidos. La impedancia del  $CPE$  está definida como:  $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^n Q]$ , donde  $n$  es una constante para compensar la no homogeneidad del sistema y,  $Q$  representa la capacitancia.

Los valores de los componentes del circuito eléctrico equivalente, Figura 5, obtenidos del ajuste a los espectros obtenidos experimentalmente, para las tres películas formadas, se encuentran tabulados en la Tabla 2.

Los valores de  $Q_{dl}$  presentaron un incremento con el tiempo de inmersión, debido probablemente al incremento de la cantidad de iones en la interface película/SBF. La mayor variación se presentó en la película de  $TiO_2$ , que es la única película que no mostró formación de depósitos de apatita. Los valores de  $n_{dl}$  muestran que el comportamiento del elemento de fase constante está más cercano al de un elemento de difusión, que al de un capacitor, debido a la alta porosidad de las películas. Por su parte,  $R_{ext}$  presentó una pequeña disminución con el incremento del tiempo de exposición, se podría pensar que es debido a la formación de una estructura más porosa sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, el  $TiO_2$ , la única película que no mostró bioactividad, también presentó este comportamiento; por lo que, sería más conveniente atribuir la disminución del valor de  $R_{ext}$  al incremento en la concentración de iones en la interfase del electrodo.

El elemento  $Q_b$ , atribuido a la capacitancia de la película, puede relacionarse con las transformaciones de la película observadas mediante SEM, Figura 3. Para el caso de la película de  $TiO_2$ ,  $Q_b$  se mantuvo constante durante las dos semanas de exposición, lo que está de acuerdo con la ausencia de bioactividad previamente observada. Por otra parte, las películas de HA y HA/ $TiO_2$ , mostraron un incremento en el valor de  $Q_b$ . Adicionalmente, los valores de  $n_b$  también se mantuvieron constantes para el caso del  $TiO_2$ , pero para las otras dos películas disminuyó, debido al incremento de heterogeneidades, por la disolución/precipitación de la película sobre la superficie del electrodo. Este comportamiento puede interpretarse como una

disminución en el espesor de la película compacta originalmente depositada sobre el sustrato

metálico, debido a la disolución (en etapas iniciales) y precipitación de los fosfatos de calcio.

**Tabla 2.** Valores de los componentes del circuito eléctrico equivalente, Figura 5, obtenidos del ajuste a los espectros obtenidos experimentalmente.

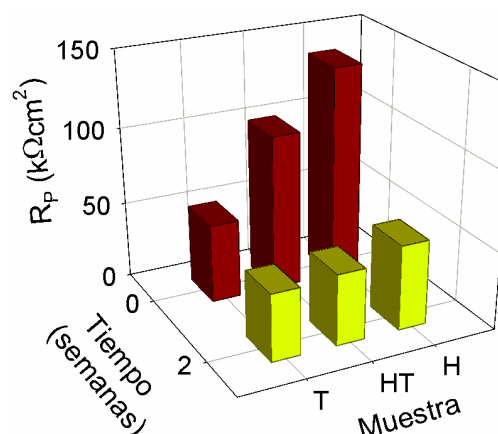
| Muestra             | Tiempo de inmersión (semanas) | Elementos del circuito eléctrico equivalente        |          |                                 |                                                  |       |                             |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|----------|---------------------------------|--------------------------------------------------|-------|-----------------------------|
|                     |                               | $Q_{dl} \times 10^6$<br>( $F/cm^2$ ) <sup>n-1</sup> | $n_{dl}$ | $R_{ext}$<br>( $k\Omega cm^2$ ) | $Q_b \times 10^6$<br>( $F/cm^2$ ) <sup>n-1</sup> | $n_b$ | $R_b$<br>( $k\Omega cm^2$ ) |
| HA                  | 0                             | 0,73                                                | 0,73     | 8,38                            | 42,82                                            | 0,82  | 220,01                      |
|                     | 2                             | 2,13                                                | 0,68     | 3,65                            | 70,28                                            | 0,62  | 92,68                       |
| HA/TiO <sub>2</sub> | 0                             | 4,52                                                | 0,63     | 3,13                            | 34,07                                            | 0,80  | 97,75                       |
|                     | 2                             | 26,60                                               | 0,56     | 1,09                            | 41,84                                            | 0,73  | 47,08                       |
| TiO <sub>2</sub>    | 0                             | 9,04                                                | 0,57     | 2,23                            | 50,24                                            | 0,64  | 53,20                       |
|                     | 2                             | 60,10                                               | 0,47     | 1,481                           | 48,83                                            | 0,65  | 55,41                       |

El elemento  $R_b$ , que normalmente es atribuido a la resistencia de la película formada sobre el sustrato metálico, también incluye la resistencia a la transferencia de carga por la oxidación (corrosión) del sustrato; por ello,  $R_b$  da información sobre la protección a la corrosión que brinda la película, al sustrato metálico. La película de TiO<sub>2</sub> mostró el menor valor de  $R_b$ , pero a diferencia de las otras dos películas, después de dos semanas de exposición, esta resistencia permanece constante, mostrando que aunque la película de TiO<sub>2</sub> no presenta bioactividad, si provee una adecuada protección contra la corrosión. Las películas de HA y HA/TiO<sub>2</sub> presentaron, inicialmente, altos valores de  $R_b$ , pero su disminución con el tiempo de exposición mostró que la protección contra la corrosión, está siendo comprometida.

### 3.3.3 Resistencia a la polarización lineal

La medición de la resistencia a la polarización de los electrodos ( $R_p$ ), Figura 6, bajo las mismas condiciones en las que se midieron los espectros de impedancia, confirma lo observado con la variación de  $R_b$ , Tabla 2. En etapas iniciales de inmersión, las películas con HA presentan mayores valores de resistencia a la polarización, que la película compuesta únicamente de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, después de dos semanas de exposición, sólo la película de TiO<sub>2</sub> mostró ser estable, protegiendo al sustrato metálico de la corrosión, ya que las otras dos películas mostraron una disminución

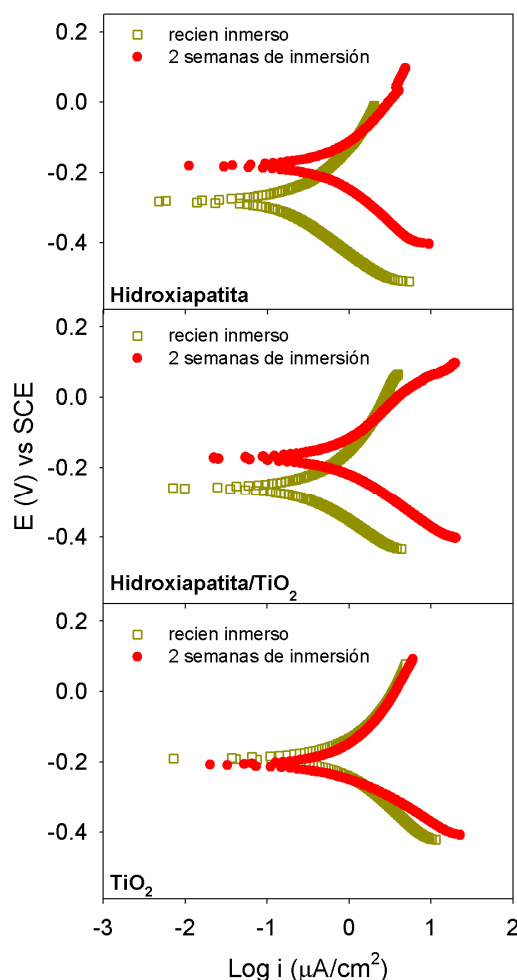
considerable en el valor de la resistencia a la polarización.



**Figura 6.** Variación de la resistencia a la polarización,  $R_p$ , para cada una de las películas formadas, antes (0 semanas) y después (2 semanas) de la prueba de bioactividad. T = TiO<sub>2</sub>, HT = HA/TiO<sub>2</sub> y, H = HA.

### 3.3.4 Curvas de polarización de Tafel

Para evaluar la velocidad de corrosión del sustrato metálico, se trazaron curvas de polarización, para las tres películas, una vez inmersas en la solución, y después de dos semanas de exposición. Los resultados se encuentran en la Figura 7. Los parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización en la Figura 7, se resumen en la Tabla 3.



**Figura 7.** Curvas de polarización de Tafel, para cada una de las películas formadas, antes (0 semanas) y después (2 semanas) de la prueba de bioactividad.

Las densidades de corriente, una vez inmersas las películas en la solución de SBF, muestran que la película de HA es la más protectora, registrando los menores valores de densidad de corriente. Con la presencia de  $\text{TiO}_2$  estos valores se incrementaron, de tal manera que la película  $\text{TiO}_2$  presentó los mayores valores de densidad de corriente, y la de HA/ $\text{TiO}_2$  valores intermedios. Después de dos semanas de exposición, se mantuvo el mismo orden, pero a diferencia de las películas HA y HA/ $\text{TiO}_2$ , las corrientes registradas para la película de  $\text{TiO}_2$  se mantuvieron constantes. Adicionalmente, para las películas de HA y HA/ $\text{TiO}_2$  se presentó un incremento en el potencial de corrosión, comportamiento que es comúnmente informado para la formación de productos de corrosión; pero para este caso particular, según lo observado en la Figura 3, esta variación puede ser producto de la formación de las apatitas sobre la superficie del electrodo.

Las pendientes de Tafel (anódica  $\beta_a$ , y catódica  $\beta_c$ ) en la Tabla 3, muestran que en todos los casos se presentó una despolarización de la reacción anódica, aunque en menor proporción para el caso del  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, el incremento en el valor de  $\beta_c$  en las películas de H y HT, indica la polarización en la reacción de reducción de oxígeno, que puede estar asociada a la precipitación de los fosfatos de calcio hidratados, que consumen del oxígeno presente en la interfase.

Debido a que el proceso de la formación de apatitas sobre la película, es un proceso químico, y no electroquímico; el incremento de corriente observado, sólo puede ser atribuido al incremento en la velocidad del sustrato metálico. Este comportamiento está de acuerdo con lo observado en las pruebas de impedancia (Tabla 2), y resistencia a la polarización lineal (Figura 6).

**Tabla 3.** Variación de parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización en la Figura 7, con el tiempo de inmersión, para cada una de las muestras evaluadas.

| Muestra             | Tiempo de inmersión (semanas) | OCP (mV vs SCE) | $\beta_a$ (mV) | $\beta_c$ (mV) | $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
|---------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|----------------|------------------------------------------|
| HA                  | 0                             | -283            | 280            | -170           | 0,20                                     |
|                     | 2                             | -181            | 265            | -198           | 0,56                                     |
| HA/TiO <sub>2</sub> | 0                             | -260            | 357            | -154           | 0,43                                     |
|                     | 2                             | -175            | 214            | -162           | 0,61                                     |
| TiO <sub>2</sub>    | 0                             | -190            | 396            | -201           | 0,92                                     |
|                     | 2                             | -208            | 385            | -132           | 0,87                                     |

#### 4. CONCLUSIONES

El composite HA/TiO<sub>2</sub> presentó mayor adherencia que las películas de TiO<sub>2</sub> y HA; mostrando un efecto sinérgico entre estos dos materiales.

Las pruebas de bioactividad in vitro, realizadas sobre las tres películas, mostraron que a pesar que el TiO<sub>2</sub> (rutilo) no es bioactivo, sí lo es el composite HA/TiO<sub>2</sub>, permitiendo la formación de fosfatos de calcio sobre su superficie al estar en contacto con fluidos fisiológicos. Lo que ocasionó modificaciones morfológicas sobre su superficie (evidenciadas por imágenes de SEM), y cambios en la composición de la película (evidenciadas por EDS).

La caracterización electroquímica mostró que durante la exposición de las películas a SBF se presentó un deterioro de la protección contra la corrosión de las películas bioactivas (HA y HA/TiO<sub>2</sub>); que se evidenció como una disminución en la resistencia a la transferencia de carga y a la polarización del electrodo, y a un incremento en la corriente de corrosión. Este comportamiento se atribuyó a la disminución del espesor de la película formada inicialmente, debido a la disolución y precipitación de fosfatos de calcio; que llevan a una estructura con mayor porosidad. La película de TiO<sub>2</sub>, aunque mostró la menor protección contra la corrosión, presentó mayor estabilidad que las películas que mostraron bioactividad.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de esta investigación, a través del proyecto 5437 “Síntesis por sol-gel de

recubrimientos compuestos Hidroxiapatita/TiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable quirúrgico 316L para aplicaciones biomédicas”.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. López DA, Rosero NC, Ballarre J, Durán A, Aparicio M, Ceré S. Surf. Coat. Technol. 2008; 202 (10): 2194-2201.
- [2]. Wen CE, Xu W, Hu WY, Hodgson PD. Acta Biomater. 2007; 3 (1): 403-410.
- [3]. Min-Ho H, Dong-Hyun L, Kwang-Mahn K, Yong-Keun L. Thin Solids Films 2011; 519 (1): 7065-7070.
- [4]. Zhong-nian Y, Zhao Z, Wen-hua L, Ke L, Jian-qing Z. T. Nonferr. Metal. Soc. 2006; 16 (1): 209-216.
- [5]. Balamurugan A, Balossier G, Kannan S, Michel J, Rajeswari S. Mater. Sci. Engin. C 2007; 27 (1): 162-171.
- [6]. Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T. J. Biomed. Mater. Res. 1990; 24 (6): 721-734.
- [7]. Bohner M, Lemaitre J. Biomater. 2009; 30 (12): 2175- 2179.
- [8]. Norma ASTM D 4541-02, Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2002.
- [9]. Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego (EEUU): Academic Press, 1989.
- [10]. Ming W, Limin Z, Weiming G, Yanqiong L, Junmin Z. Appl. Surf. Sci. 2010; 256 (13): 4226-4230.
- [11]. Krishnamurthy P, Pinjari DV, Pandit AB, Mhaske ST. Ultrason. Sonochem. 2010; 17 (2): 409-415

- [12]. Han JY, Yu ZT, Zhou L. Appl. Surf. Sci. 2008; 255 (2): 455-458.
- [13]. Wen M, Zhou L, Guan W, Li Y, Zhang J. Appl. Surf. Sci. 2010; 256 (13): 4226-4230.
- [14]. Kwok CT, Wong PK, Cheng FT, Man HC. Appl. Surf. Sci. 2009; 255 (13-14): 6736-6744.
- [15]. Xu W, Hu W, Li M, Ma Q, Hodgson P, Wen C. Trans Nonferrous Met. Soc. China 2006; 16 (1): 209-216.
- [16]. Narayanan R, Seshadri SK. Mater. Chem. Phys. 2007; 106 (2-3): 406-411.
- [17]. Bao Y, Wang W, He B, Wang M, Yin Y, Liang L, Xu L, Xu G. Electrochim. Acta 2008; 54 (2): 611-615.
- [18]. Badawy WA, Fathi AM, El-Sherief RM, Fadl-Allah SA. J. Alloys Comp. 2009; 475 (1-2): 911-916.
- [19]. Qiu D, Wang A, Yin Y. Appl. Surf. Sci. 2010; 257 (5): 1774-1778.
- [20]. Shi X, Xu L, Wang Q. Surf. Coat. Technol. 2010; 205 (6): 1730-1735.