

Síntesis de Recubrimientos de Hidroxiapatita obtenidos por Deposición Electrolítica Pulsada sobre Superficies de Óxido de Titanio Pretratadas con Decapado, Anodizado y Alcalinizado de la Aleación Biomédica Ti-6Al-4V

R. C. Paredes Rivas^{a*}, L. E. Gil^a, N. Angulo^a, A. M. Octavé Salinas^a

^a Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales, Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Vicerectorado de Puerto Ordaz. Bolívar, Venezuela.

*Autor de correspondencia, E-mail: rossalyzprvs5@gmail.com, Tlf: +58 4121192755.

Recibido: 01-08-22. Aceptado: 10-09-22.

Publicado: 27-09-22.

RESUMEN

Los recubrimientos de fosfatos de calcio tienen la capacidad de biofuncionalizar superficies de la aleación Ti-6Al-4V para su uso en implantes biomédicos. La síntesis de recubrimientos por la técnica de deposición electrolítica permite delimitar sus características y propiedades físico-químicas, en función del modo y tiempo total de electrodeposición. Adicionalmente, la condición superficial del sustrato metálico determina la resistencia adhesiva con el recubrimiento. Estos recubrimientos fueron electrodepositados con modo pulsado y modo continuo (tradicional), aplicados durante 30 y 60 min de tiempo de proceso; sobre tres condiciones superficiales pretratadas con decapado, anodizado y alcalinizado. Los recubrimientos generados en modo pulsado resultaron libres de grietas y porosidades. Luego, con el modo pulsado y 60 min de electrodeposición, sobre la superficie decapada y anodizada, se produjeron recubrimientos con una morfología de racimos de varillas de base semi-hexagonal, Ca/P y estructura más cercana a la hidroxiapatita, y la mejor resistencia adhesiva; determinando las propiedades de biocompatibilidad y osteointegración, más prometedoras para la aleación de Ti-6Al-4V. La matriz de nanotubos de TiO₂ resultantes del anodizado formaron un fuerte anclaje con el recubrimiento, mientras que la capa de titanatos generada del alcalinizado comprometió la integridad del recubrimiento.

Palabras clave: Aleación Ti-6Al-4V; recubrimientos de hidroxiapatita; electrodeposición; anodización; alcalinizado.

Hydroxyapatite Coating Synthesis obtained by Pulsed Electrolytic Deposition on Titanium Oxide Surfaces of the Ti-6Al-4V biomedical alloy pretreated with Pickling, Anodizing and Alkaline bath

ABSTRACT

Calcium phosphates coatings are capable to biofunctionalize surfaces of the Ti-6Al-4V alloy for biomedical implant applications. Synthesis of these coatings by the electrolytic deposition technique allows to determine its properties as well as physical and chemical characteristics in accordance with the electrodeposition process mode and time. Additionally, the condition of the metallic substrate surface determines the adhesion strength with the coating. The coatings were electrodeposited by pulsed and traditional (continuous) modes during 30 and 60 min of time processing, on three different pretreated surfaces with anodizing, pickling and alkaline bath. The coatings obtained through the pulsed mode resulted free of cracks and porosities. Furthermore, with pulsed mode and 60 min of electrodeposition time on the pickled and anodized surface resulted in coatings with a morphology of semi-hexagonal bar clusters, Ca/P and crystallographic structure closer to hydroxyapatite; also, the best adhesion strength. In conclusion, these are the most ideal conditions to improve the biocompatibility and osteointegration properties of the Ti-6Al-4V alloy. The TiO₂ nanotube matrix produced by the anodization formed a strong anchorage with the electrodeposited coating, while the titanate layer obtained during the alkaline bath affected the integrity of the coating.

Keywords: Ti-6Al-4V alloy, hydroxyapatite coating, electrodeposition, anodization, alkaline bath.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de fosfatos de calcio (CaP) aplicados a implantes ortopédicos y dentales de Ti-6Al-4V (aleación a base de titanio, con 6% de aluminio y 4% de vanadio), podrían mejorar con diferencia la aplicación de esta aleación, pues los CaP conforman el principal contenido

mineral del tejido óseo, y como estos implantes están en contacto directo con el hueso, un recubrimiento de CaP puede fomentar la formación de un enlace firme, directo y estructural entre el tejido del hueso y el implante, lo que se conoce como “osteointegración”.

La osteointegración es un proceso esencial para la prevención del futuro desprendimiento del implante. Además, un recubrimiento interpuesto entre el implante y el tejido óseo puede actuar como una obstrucción al escape de los iones de aluminio (Al) y vanadio (V), que pueden llegar a ser tóxicos para el organismo [1,2].

Para garantizar la eficacia de un recubrimiento de CaP sobre implantes biomédicos, éstos deben cubrir ciertos requerimientos como, por ejemplo, tener un contenido superior de fase hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) cristalina, otra parte de octacalcio fosfato (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) cristalino y CaP amorfos; una morfología superficial nanoestructurada; una relación molar calcio/fósforo (Ca/P) entre 1,67 y 1,76, entre otras características [3].

Hasta ahora, la única técnica aprobada para la síntesis de estos recubrimientos, ha sido la proyección plasma o *plasma spray*. Esta técnica utiliza un dispositivo que es cargado con CaP en polvo, los cuales a altas temperaturas son fundidos parcialmente y proyectados sobre el metal rápidamente, de donde resultan con fases amorfas, grietas profundas y morfología de grano grueso. Por otra parte, la síntesis de CaP por deposición electrolítica, funciona mediante un mecanismo de electrodeposición que permite obtener los recubrimientos deseados, gracias al amplio control de parámetros del cual dispone [4].

La electrodeposición (ED) consta de una celda electroquímica, en la cual, al pasar la corriente eléctrica, se genera una serie de reacciones en el electrolito (sales de calcio y fosfato) produciendo la deposición de los CaP sobre el sustrato a recubrir. Una alta densidad de corriente (i de unidades: mA/cm^2) puede elevar el contenido de Hidroxiapatita (HA) en el recubrimiento, aunque incurre en un flujo agresivo de H_2 en la interfaz sustrato-electrolito. Este efecto indeseable se ha podido influenciar a través del modo pulsado de ED, donde se emplea un ciclo de electrodeposición durante todo el proceso de precipitación del recubrimiento.

Es necesario mencionar que, la variación del tiempo de ED

es otro parámetro de gran importancia, ya que afecta a la morfología, fases y estructura del recubrimiento [4,5]. Estas características son mejoradas con la extensión en la duración de la ED.

Adicionalmente, las condiciones superficiales del sustrato a recubrir, también producen efectos en el recubrimiento. Pretratamientos como: el decapado superficial, permite remover óxidos que limiten la deposición de los CaP; el anodizado aporta una capa nanotubular de TiO_2 que puede promover la resistencia adhesiva sustrato-recubrimiento; y un alcalinizado logra la activación de toda la superficie.

Una comparación precisa de los efectos de estos pretratamientos, el modo y tiempo de ED, permite establecer los beneficios de cada parámetro en el recubrimiento generado, siendo éste el punto central de la investigación.

Algunas abreviaciones importantes que se adoptaron para esta investigación, se enlistan a continuación:

- **CaP:** Fosfatos de Calcio.
- **HA:** Hidroxiapatita.
- **OCP:** Octacalcio fosfato.
- **ED:** Electrodeposición.
- **D:** Decapado(a).
- **DA:** Decapado(a) y anodizado(a).
- **DAA:** Decapado(a), anodizado(a) y alcalinizado(a).
- **dH₂O:** Agua destilada.
- **i:** Densidad de corriente.
- **Ca/P:** Calcio/Fósforo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se generaron recubrimientos de CaP por deposición electrolítica sobre muestras discoidales de la aleación Ti-6Al-4V, variando tres parámetros: el modo de ED, el tiempo de ED, y la condición superficial de la muestra; estos parámetros se detallan a continuación.

Preparación y pretratamientos superficiales

Todas las muestras recibieron la misma preparación superficial, aplicando un desbaste con papel de lija de SiC, desde 80 grit hasta 600 grit; se lavaron con limpieza ultrasónica (37 kHz) en agua destilada (dH₂O) por 5 min y en etanol (C₂H₅OH) por 10 min; y se secaron con aire caliente.

Luego, se establecieron las tres condiciones superficiales de trabajo: (i) Un primer grupo de muestras se pretrató con decapado (D); (ii) un segundo grupo, con decapado y anodizado (DA); y (iii) el tercero, con decapado, anodizado y alcalinizado (DAA).

Decapado de la muestra

El decapado se realizó sumergiendo la muestra en una solución de HF (2% m/m), HNO₃ (20% m/m), y dH₂O, durante 30 s en ultrasonido (37 kHz). Luego, la muestra se lavó con dH₂O y se secó en aire medioambiental (Fig. 1a).

Anodización electroquímica

A muestras con previo decapado, se les aplicó una anodización electroquímica en una celda donde la muestra es el ánodo, un electrodo de Pt es el cátodo, y el electrolito está compuesto por 0,5 % m/m de NH₄F, 24,5 % m/m de H₂O y glicerina (C₃H₈O₃); se anodizó durante 60 min, a 20 V y 0,1 A. Luego, la muestra se neutralizó con 0,1 mol/l de Na₂CO₃ en ultrasonido por 15 min, se lavó con dH₂O en ultrasonido por 10 min, y se secó con aire medioambiental (Fig. 1b) [6,7].

Alcalinizado o Baño Alcalino

Para el alcalinizado, las muestras previamente decapadas y anodizadas, se sumergieron en 5 mol/l de NaOH a 60 °C, por 10 min; para luego, ser lavada con dH₂O y secada con aire medioambiental (Fig. 1c) [8,9].

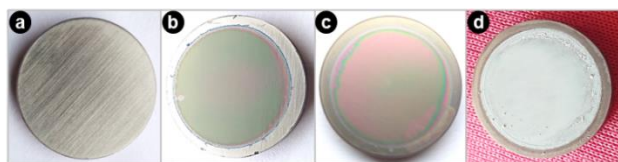


Fig. 1. Superficies de las muestras de Ti-6Al-4V, bajo las condiciones de: (a) D, (b) DA, (c) DAA, y (d) recubierta de CaP.

Síntesis de los Recubrimientos de CaP

Los recubrimientos se generaron mediante deposición electrolítica, con un electrolito de 0,006 mol/l de CaCl₂·2H₂O, 0,0036 mol/l de NH₄·2HPO₄, 0,1 mol/l de NaCl y dH₂O [11,23], dispuesto a 75 °C [29] y en agitación constante. La muestra de titanio con su pretratamiento respectivo, se conectó al polo negativo de la fuente de poder para actuar como cátodo, y se empleó un electrodo de Pt como ánodo (Fig. 2) [10-12].

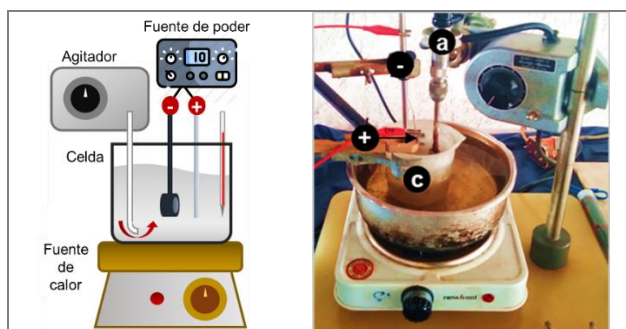


Fig. 2. Montaje de ED. Izquierda: esquema modelo del montaje; derecha: montaje real, (a) agitador, (-) cátodo, (+) ánodo, (c) celda de ED.

Los recubrimientos fueron electrodepositados de forma galvanostática, a una densidad de corriente (*i*) de 35,2 mA/cm², aplicando dos modos: (a) el continuo, donde la *i* es constante; y (b) el pulsado, donde la *i* se activa (*i*_{on} = 35,2 mA/cm²) por *t*_{on} = 3 s (pulso *on*) y se inactiva (*i*_{off} = 0) por *t*_{off} = 9 s (pulso *off*) cíclicamente (Fig. 3). Variando el tiempo de ED total entre: (a) 30 min, y (b) 60 min. Al culminar el tiempo respectivo, la muestra con el recubrimiento depositado se lavó tres veces con dH₂O y se secó con aire medioambiental.

Caracterización de los recubrimientos de CaP

Los recubrimientos se caracterizaron mediante análisis morfológico, composicional, cálculo de su relación molar Ca/P, análisis de fases y estructura, y determinación de su resistencia adhesiva sustrato-capa; para su evaluación.

Morfología, composición y relación molar Ca/P

Las muestras recubiertas con CaP se visualizaron con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) de alta resolución JEOL JSM-6390, equipado

con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los recubrimientos se rociaron con oro, y se visualizaron con 30kV a aumentos de 100X, 1.000X, 5.000X, 10.000X, 20.000X y 30.000X.

Fases y estructura del recubrimiento de CaP

Las muestras recubiertas con CaP se analizaron con el difractor BRUKER D2 PHASER, a una radiación Cu-K α de 1,541874 Å, velocidad de barrido de 0,05°/s, en el rango de ángulos 20° < 2 θ < 55°; con apoyo del software *Match! 3* para la identificación de los planos cristalográficos.

Resistencia adhesiva sustrato-recubrimiento

Se inspeccionó el área de las muestras recubiertas con CaP, con el Microscopio USB portátil VEHO VMS-002, a 200X, antes y después de someterlas a la vibración ultrasónica del limpiador VWR de 37 kHz, en 50 ml de dH₂O por 15 min, [13]. Luego, por medio del software *Fiji(is just ImageJ)*, se identificaron las áreas sin recubrimiento de una serie de 10-16 zonas capturadas, y determinar el porcentaje de recubrimiento adherido (R_{ADH}) por zona y por muestra, mediante la ec. (1).

$$\%R_{ADH} = \frac{A_{EST} - AR_{DES}}{A_{EST}} \times 100 \quad (1)$$

Donde A_{EST} es el área total de estudio y AR_{DES} es el área de recubrimiento desprendido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización resultante de los recubrimientos con respecto a las diferencias superficiales, modo de ED y tiempo de proceso, se analizó para explicar el efecto de estas variables.

Efecto del Modo de Electrodeposición en la Morfología de los Recubrimientos de CaP

El recubrimiento obtenido por ED continua resultó en una capa heterogénea, con varias porosidades (señaladas en rojo en la Fig. 5a), y múltiples microgrietas (Fig. 5b), lo que afecta la integridad mecánica del recubrimiento,

indeseable para su uso como capa protectora contra el desgaste por tensiones externas.

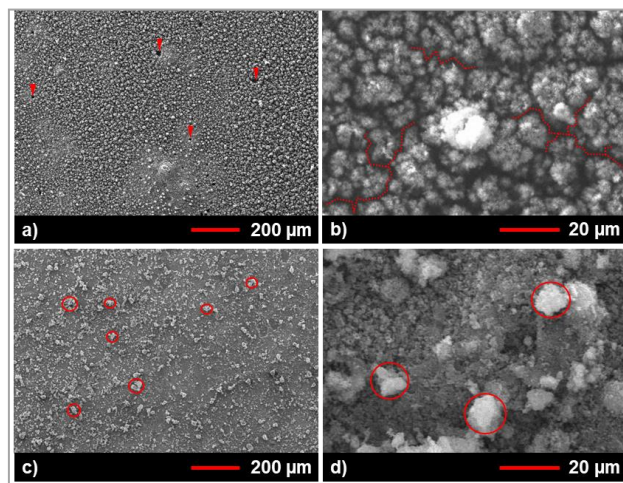


Fig. 5. Imagen por FESEM de los recubrimientos electrodepositados en modo continuo (a, b) y en modo pulsado (d, c).

Claramente, las microgrietas son consecuencia de la altísima i aplicada (>10 mA/cm²), por la severa y continua producción de burbujas H₂ en la superficie del cátodo (muestra de Ti-6Al-4V) mientras ocurre la precipitación de los CaP [4,14,15].

En el recubrimiento obtenido por ED pulsada (Fig. 5c, d), se observa una capa homogénea con aglomeraciones, sin grietas ni porosidades; permitiendo evidenciar que, las burbujas H₂ (generadas durante el pulso *on* en la interfaz sustrato-electrolito) fueron efectivamente desalojadas durante el pulso *off* del ciclo de electrodeposición pulsada, favoreciendo la integridad de la capa formada [4,11,12].

A raíz de estos resultados morfológicos, se trabajó bajo ED pulsada para la generación de los próximos recubrimientos de CaP a estudiar.

Efecto del pretratamiento superficial y del tiempo de ED en la morfología y Relación Ca/P

El recubrimiento de CaP electrodepositado por 30 min, sobre la superficie decapada (D), revela la textura de la muestra base (Fig. 6a) con una morfología de partículas semi-esféricas [18] compuestas por cristales con una forma poco definida (Fig. 6c), además de mostrar zonas sin recubrir (Fig. 6b, c).

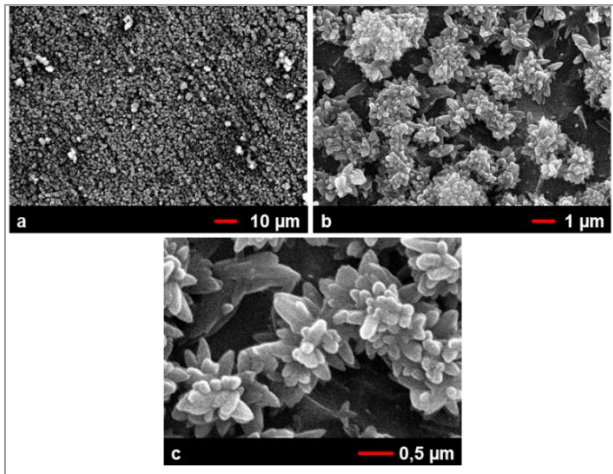


Fig. 6. Imagen por FESEM de los recubrimientos ED por 30 min, sobre la superficie D: (a)1.000X, (b)10.000X, (c)30.000X.

El recubrimiento de CaP electrodepositado por 30 min, en la superficie decapada y anodizada (DA), resultó en una capa más densa con aglomerados semiesféricos (Fig. 7a). A mayor aumento (Fig. 7b, c), se distinguen en los aglomerados, racimos compuestos por cristales de cono alargado [11]. Y, las zonas sin recubrir, revelan los nanotubos formados en la previa capa de la muestra DA (Fig. 7c).

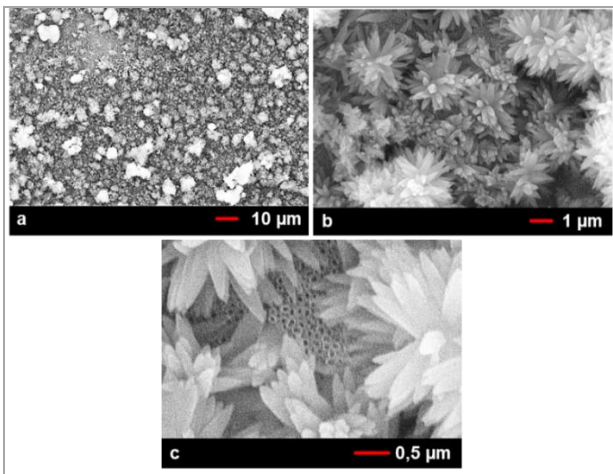


Fig. 7. Imagen por FESEM de los recubrimientos ED por 30 min, sobre la superficie DA: (a)1.000X, (b)10.000X, (c)30.000X.

El recubrimiento de CaP electrodepositado por 30 min, en la superficie decapada, anodizada y alcalinizada (DAA), muestra una capa densa, compacta, pero con microgrietas (Fig. 8) [16,17]. Se distingue una morfología globular [19] en la Fig. 8a, resultante de la deposición de los CaP sobre

la capa previa de titanatos formada durante el alcalinizado, donde los glóbulos son aglomerados de nano-cristales tipo aguja (Fig. 8c) [20].

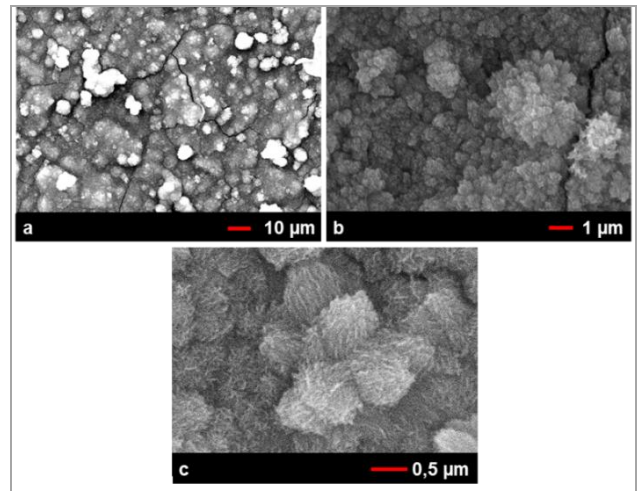


Fig. 8. Imagen por FESEM de los recubrimientos por 30 min, sobre la superficie DAA: (a)1.000X, (b)10.000X, (c)30.000X.

Entre los recubrimientos electrodepositados por 30 min sobre todas las diferentes superficies de estudio, el mayor crecimiento y nucleación de los CaP resultó para la superficie DAA (Fig. 9c), al no revelar áreas sin recubrir ni textura de la muestra.

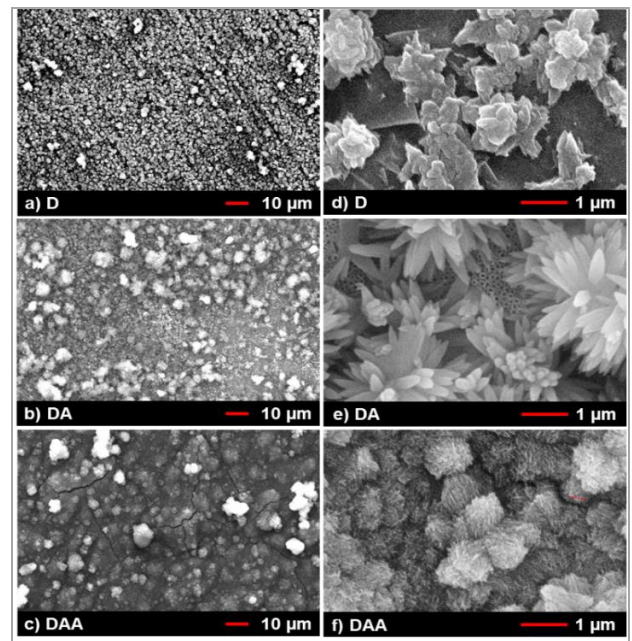


Fig. 9. Imagen por FESEM de los recubrimientos, con 30 min sobre todas las superficies a (a, b, c)1.000X y (d, e, f)20.000X.

Además, como la capa de nanotubos de TiO₂ aumentó el área superficial expuesta de la muestra DA, promoviendo el crecimiento de los CaP [5,8,21], lo cual, generó una capa lo suficientemente densa como para cubrir la textura del sustrato-base, contrario a la superficie D (Fig. 9a). A mayor aumento, se aprecia que los cristales de CaP más finos se depositaron sobre la superficie DAA (Fig. 9d) con forma de nano-agujas; y los cristales más gruesos, se obtuvieron sobre la superficie DA (Fig. 9e) con forma de conos alargados y gruesos.

A los 60 min de ED sobre la superficie D, se obtuvieron aglomerados más densos de CaP y no se aprecia la textura de la superficie de muestra (Fig. 10d). Así mismo, a los 60 min de ED, se observa un recubrimiento más compacto [11], pues, no se encontraron espacios sin recubrir (Fig. 10e), y tienen una forma más definida como cristales de conos alargados (Fig. 10f).

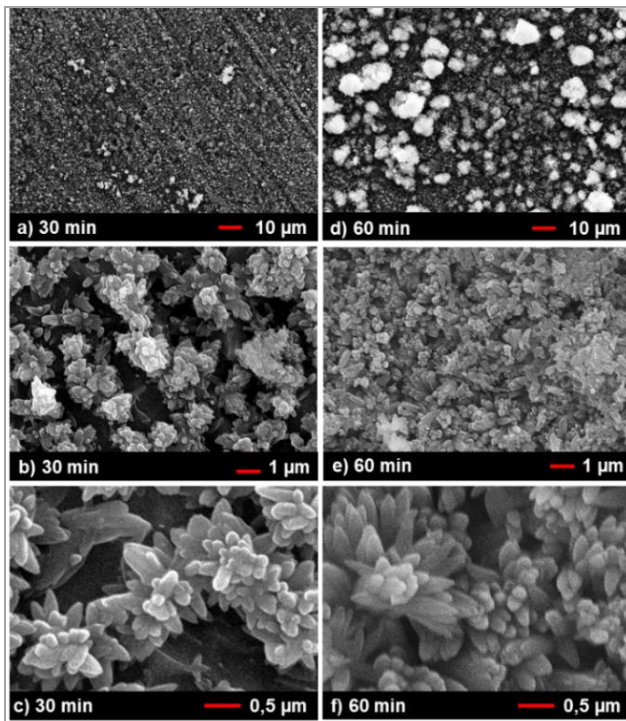


Fig. 10. Imagen por FESEM de los recubrimientos, por 30 y 60 min, en D: (a, d) 1.000X, (b, e) 10.000X, (c, f) 30.000X.

Sobre la superficie DA, a los 60 min de ED, similar al caso anterior, el tamaño de los aglomerados creció de forma directamente proporcional al aumento del tiempo

(Fig. 11d); también, se cubrieron los espacios vacíos (Fig. 11e), y los cristales en forma de cono alargado se engrosaron en barras o varillas de base hexagonal-pentagonal, donde la forma hexagonal es indicativa de un alto contenido de HA [22,23].

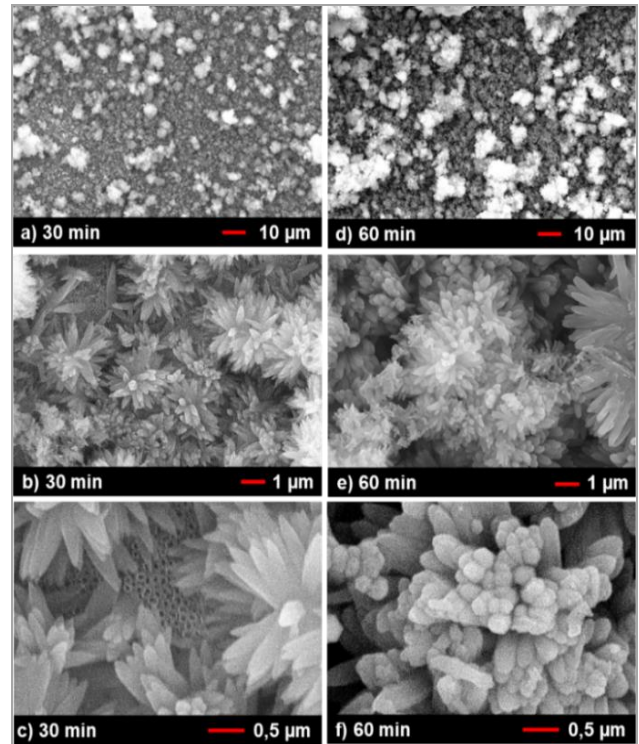


Fig. 11. Imagen por FESEM de los recubrimientos, por 30 y 60 min, en DA: (a, d) 1.000X, (b, e) 10.000X, (c, f) 30.000X.

Sobre la superficie DAA, el recubrimiento CaP, con 60 min, reveló la clara presencia de las microgrietas anteriores (Fig. 12a) ahora solapadas (Fig. 12b), y un engrosamiento de los anteriores cristales tipo aguja (Fig. 12c), en comparación con los posteriores (Fig. 12d).

Pocas investigaciones explican el origen de estas microgrietas [19], solo reportaron la presencia de carbonatos y microgrietas en el recubrimiento de CaP, y de agrietamientos desde la capa de titanatos de sodio resultante del alcalinizado previo a la generación del recubrimiento, como se aplicó en la presente investigación.

Estos carbonatos pueden provenir de la solución de NaOH preparada para el tratamiento alcalino, conteniendo carbonatos de sodio que se formaron por el CO₂ medio-

ambiental. Así, durante el secado del sustrato, luego del tratamiento, parte de los carbonatos contenidos en la capa de titanatos recién formada, se evaporan como gas CO_2 , generando microgrietas en esta capa, sobre la cual posteriormente se depositan los CaP, resultando en un recubrimiento con grietas profundas [19].

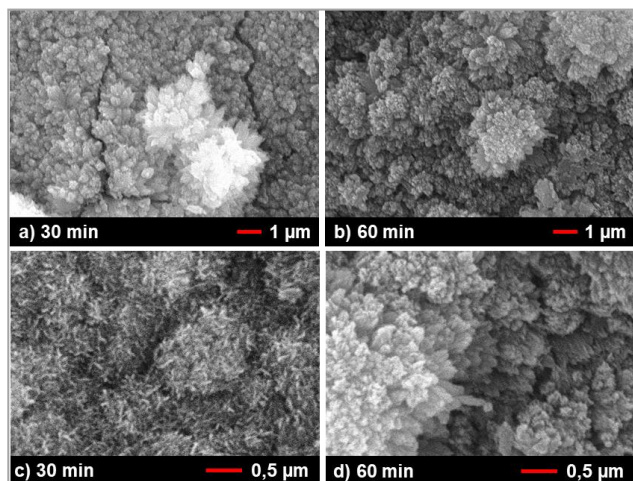


Fig. 12. Imagen por FESEM de los recubrimientos, por 30 y 60 min, en DAA: (a, b)10.000X, (c, d) 30.000X.

La comparación entre los recubrimientos obtenidos sobre las diferentes superficies a los 60 min, evidencia que con respecto a lo obtenido sobre la superficie D (Fig. 13a), la DA (nanotubos de TiO_2) promovió un recubrimiento de aglomerados más grandes (Fig. 13b); y la DAA, un recubrimiento más denso y compacto, a pesar de las microgrietas (Fig. 13c).

Sobre la superficie D se encontraron los racimos de cristales tipo cono más afilados (Fig. 13d); en la DA se encontraron los cristales más grandes y con la forma característica de la HA (Fig. 13e); y para la DAA, resultaron cristales más pequeños (Fig. 13f).

El reducido tamaño de los cristales en la superficie DAA, se puede atribuir a los cristales de titanatos de sodio que se encuentran previos al recubrimiento [21]; pues, estos cristales pueden limitar el crecimiento de los cristales del recubrimiento de CaP depositado.

Enfocándose en otro punto, el desarrollo morfológico adoptado por los cristales de CaP durante los 30 y 60 min

de crecimiento del recubrimiento, fue el esperado, de acuerdo a las condiciones empleadas, como: el electrolito de baja concentración de Ca y P; la alta i (permite alto pH y su mantenimiento en la interfaz sustrato-electrolito) [24,25] como ha sido establecido para garantizar la fase HA; y, por supuesto, la aplicación de la electrodeposición pulsada. De esta forma, se evidenció un crecimiento deseado de los cristales, como el que se muestra en la Fig. 14.

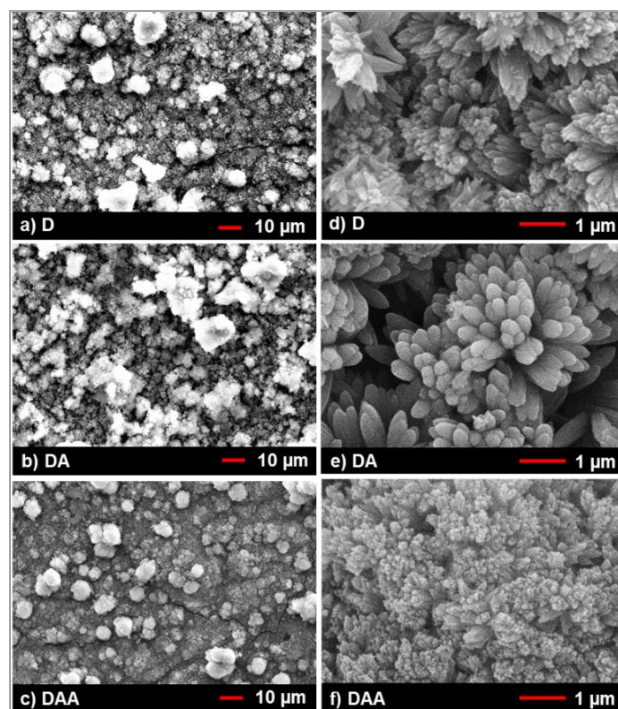


Fig. 13. Imagen por FESEM de los recubrimientos de CaP electrodepositados por 60 min en las superficies D, DA y DAA, a 1.000X (a, b, c) y 20.000X (d, e, f).

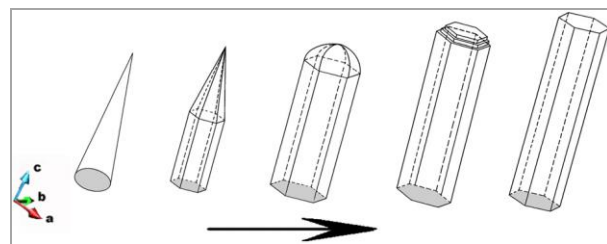


Fig. 14. Crecimiento de cristales de hidroxiapatita [24].

El énfasis en la morfología superficial del recubrimiento de CaP, se debe a que se relaciona con sus propiedades biológicas de interacción celular. Los recubrimientos con una morfología de cristales filosos como agujas, han

demostrado causar daño a las células, disminuyendo su proliferación en ensayos *in vivo* [26,27]. Por el contrario, cristales de CaP con forma de barras o varillas gruesas, sin puntas afiladas, tienen una mejor interacción celular [20]. De acuerdo con lo descrito, los recubrimientos de CaP para los 60 min de ED, con la condición superficial DA, obtuvieron la morfología de barras con base semi-hexagonal, como es requerida para promover las propiedades biológicas. Los obtenidos sobre la condición DAA, pueden ser considerados por el pequeño tamaño de cristal obtenido, que es deseado por facilitar la interacción celular a escala nanométrica, aunque las profundas microgrietas que presenta comprometen su integridad mecánica.

Microanálisis de los Recubrimientos de CaP

Los microanálisis representativos para cada condición se muestran en las Figuras 15, 16 y 17. Luego, en la Fig. 18, se aprecia que los porcentajes de los elementos de la aleación (Ti, V y Al) disminuyeron significativamente con los 60 min de ED.

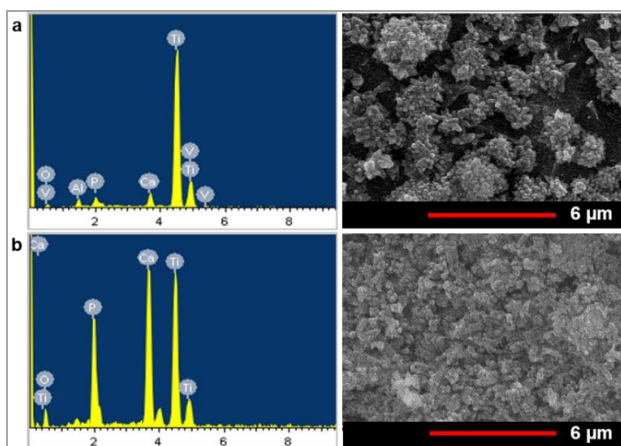


Fig. 15. Microanálisis por EDX de los recubrimientos sobre superficies D, electrodepositados a (a) 30 min y (b) 60 min.

Esta disminución de los elementos de la aleación fue la más pronunciada sobre la superficie DAA, lo cual indica que se generó una mayor cantidad de recubrimiento. Así, se corrobora el análisis morfológico, resultando que efectivamente, se promovió la nucleación y crecimiento de los CaP para esta condición (DAA), generando un

recubrimiento más grueso, en comparación con las demás superficies.

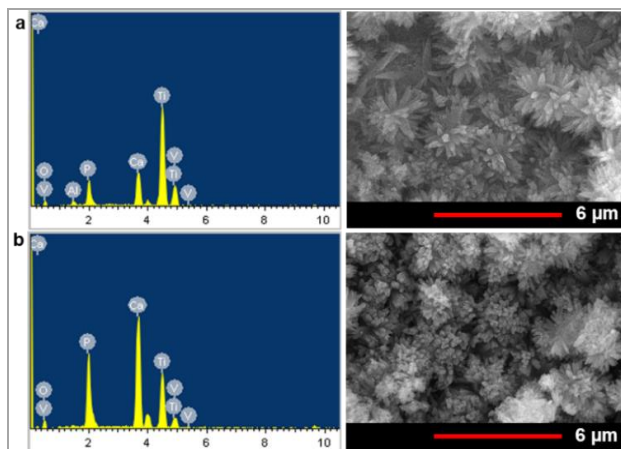


Fig. 16. Microanálisis por EDX de los recubrimientos sobre superficies DA, electrodepositados a (a) 30 min y (b) 60 min.

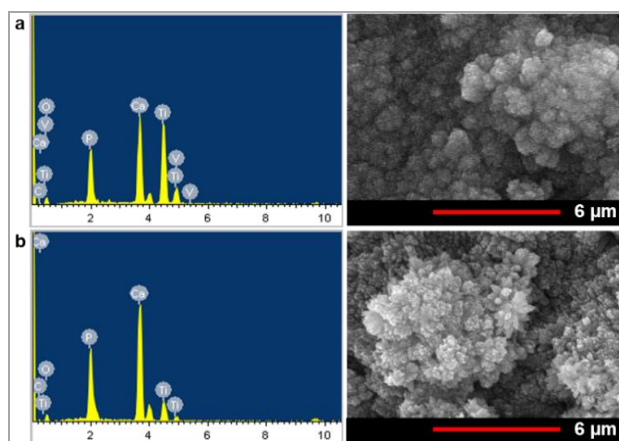


Fig. 17. Microanálisis por EDX de los recubrimientos sobre superficies DAA, electrodepositados a (a) 30 min y (b) 60 min.

En efecto, los valores más altos de %Ca y %P fueron obtenidos sobre esta misma superficie (DAA), seguida de la superficie DA. El alto %Ca obtenido sobre la superficie DAA puede ser por la afición del calcio con la capa de titanatos de sodio, lo que genera una primera capa de titanatos de calcio, mucho más atractiva para la formación de los CaP. Para la superficie DA, el %Ca puede explicar su aumento por acción de la previa capa de nanotubos de TiO₂, lo que también aumenta el área superficial para la deposición de los CaP, facilitando la producción del recubrimiento [5].

El %C no fue significativo, por lo que puede atribuirse al CO₂ medioambiental. Aunque, este bajo %C resultó más elevado en los recubrimientos depositados sobre las superficies DAA, coincidiendo con los carbonatos que posiblemente se formaron a partir de la capa de titanatos de sodio, responsable del agrietamiento en estos recubrimientos [19].

El %O no presentó considerables cambios con respecto al tiempo, aunque su valor resultó alto; se le puede atribuir a la capa superficial de TiO₂ del sustrato y al recubrimiento formado, pues los CaP formados son hidratos y óxidos, como la HA y el OCP [10].

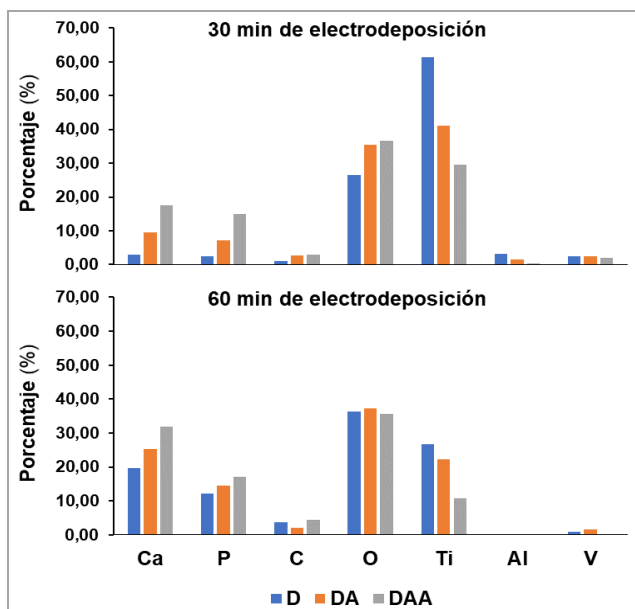


Fig. 18. Microanálisis de los recubrimientos de CaP sobre las diferentes superficies.

Relación molar Ca/P de los Recubrimientos

La relación molar calcio/fósforo (Ca/P) tiene su importancia en que es identificativa para cada fase de los CaP, permitiendo relacionarla con la fase predominante del recubrimiento [5], puesto que, la hidroxiapatita tiene una Ca/P = 1,67, la HA deficiente de calcio (HA carbonatada) tiene una Ca/P entre 1,50-1,67, el OCP tiene una Ca/P = 1,33 y la Brushita (CaHPO₄(H₂O)₂) Ca/P = 1,33 [10].

En la Tabla 1 resulta evidente que, la relación molar Ca/P de los recubrimientos, en todas las superficies de estudio, aumentó con el tiempo de ED.

Tabla 1. Relación molar Ca/P de los Recubrimiento depositados a 30 min y 60 min de las muestras.

Muestra	30 min	DE	60 min	DE
D	1,25	0,13	1,62	0,07
DA	1,36	0,06	1,74	0,35
DAA	1,19	0,04	1,86	0,12

Este aumento en la relación Ca/P, puede indicar que se produjo un aumento de la HA cristalina, sobre todo porque se ha encontrado que, luego de los 60 min de ED, la mayoría del recubrimiento ha alcanzado su fase cristalina [5,28]. También se recuerda que, los demás parámetros establecidos para la presente investigación, como la baja concentración del electrolito y la temperatura de 75 °C, fueron seleccionados para fomentar la obtención de un recubrimiento cristalino [23,28].

La relación Ca/P más alta fue alcanzada sobre la superficie DAA recubierta, a los 60 min de ED (Ca/P = 1,86), esto se podría explicar por la atracción preferencial del calcio que dispone la capa de titanatos de sodio, lo que generó una deposición más rápida del calcio sobre esta superficie.

Por otra parte, la capa nanotubular presente en la superficie DA, produjo una aceleración en la deposición del recubrimiento de CaP, acelerando el proceso de cristalización [8], permitiendo alcanzar una relación molar (Ca/P = 1,77) superior a la obtenida para la D (Ca/P = 1,62). El rango de valores especificado de la relación Ca/P que se requieren en estos recubrimientos (1,67 < Ca/P < 1,76) para uso biomédico [3], se muestra en la Fig. 19 (franja roja)

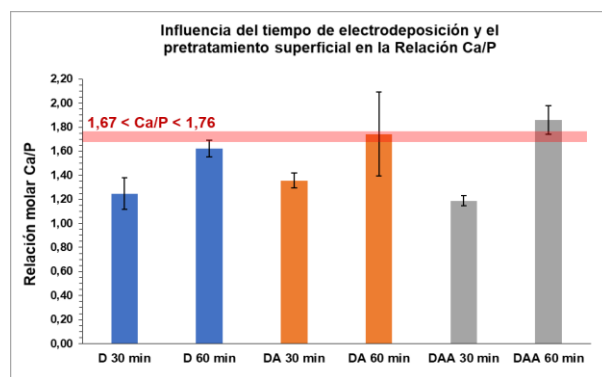


Fig. 19. Relación molar Ca/P de los recubrimientos obtenidos sobre las diferentes superficies con respecto al tiempo.

En la Figura 19 es evidente que, sobre la superficie DA, a los 60 min de ED, se obtuvo el recubrimiento que clasificó enteramente en este rango; mientras que sobre la superficie DAA, se encontró ligeramente por encima, y sobre la D, ligeramente por debajo de lo deseado.

Influencia del pretratamiento del sustrato en las fases presentes y estructura

Los espectros de difracción fueron analizados para los recubrimientos de CaP con 60 min de ED, debido los resultados morfológicos y microanálisis. Adicionalmente, se analizó el espectro de difracción de la muestra electrodepositada con el modo continuo y fue denominada como “Blanco” (Fig. 20).

Los picos más altos son los correspondientes a los planos cristalográficos de la aleación (Ti-6Al-4V) [30,31]. Los demás picos corresponden a los CaP de fases HA y OCP, las cuales son requeridas para su aplicación biomédica [3]. La formación de otras fases se previno gracias al uso de concentraciones inferiores a 0,050 mol/l de la sal de calcio y 0,030 mol/l de la sal de fosfato [10].

El plano (0 0 2) de la HA tuvo su mayor acentuación en el recubrimiento de la superficie DAA (Fig. 20d), mientras que los demás planos: (2 1 1), (3 0 0), (1 1 2), (2 0 2), (3 1 0), (2 2 2) y el (2 1 3), de la HA se pronunciaron mayormente sobre la superficie DA (Fig. 20c), lo que indica que sobre esta superficie resultaron recubrimientos con mayor contenido y semejanza estructural a la HA, lo que coincide con lo interpretado morfológicamente (Fig. 13e).

Para la fase OCP, los planos (2 2 1) y (1 2 2) se pronunciaron más para los recubrimientos obtenidos sobre la superficie DAA (Fig. 20d), y solo el plano (0 7 0) obtuvo mayor intensidad sobre la superficie DA (Fig. 20c).

El menor pronunciamiento de los planos correspondientes a los CaP se obtuvo sobre la superficie D. Aunque esta última, electrodepositada en modo pulsado reveló un recubrimiento con un mayor número de planos (Fig. 20b)

que el electrodepositado en modo continuo (Fig. 20a). De esta forma, se confirma que el modo pulsado permite disminuir el efecto de polarización por concentración causado por la ED a alta i , limitando la precipitación de fases estables de CaP [4], como HA y OCP.

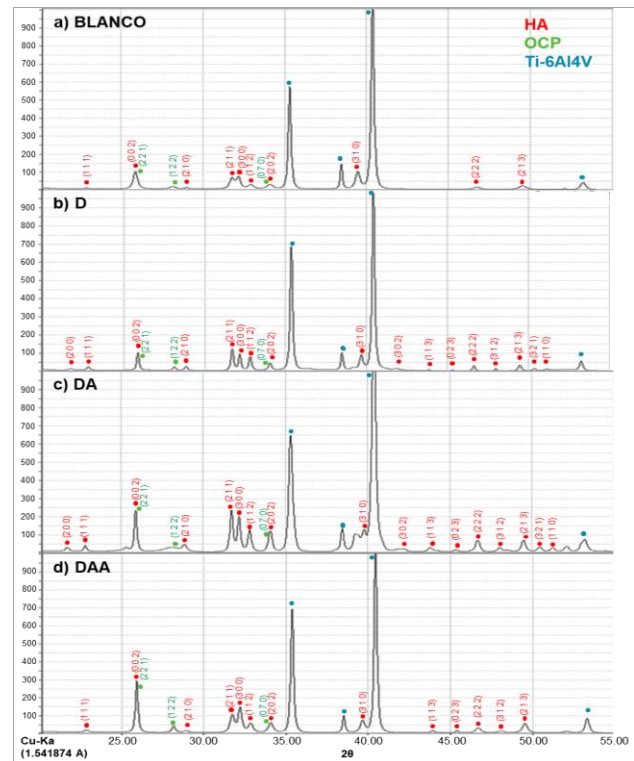


Fig. 20. Espectros de DRX de las muestras pretratadas y recubiertas de CaP. (a) Modo pulsado, (b, c, d) modo continuo.

Como se representa en la Fig. 21, la polarización por concentración sucede cuando se activa la corriente (pulso on) y comienza la ED, pues los cationes (Ca^{2+} , H^+) se dirigen hacia el cátodo (superficie de muestra) y los aniones (fosfatos y OH^-) hacia el ánodo. Durante los primeros segundos de ED, se forma una primera capa de recubrimiento sobre el cátodo, hasta agotar los aniones adyacentes, mientras también, se mantiene un flujo constante de gas H_2 en la superficie del cátodo, limitando la aproximación de los iones reactantes. Así es como, el pulso *off* (corriente inactiva) es indispensable, puesto que permite que estos iones sean reestablecidos, mientras desaloja las burbujas de H_2 , para generar recubrimientos libres de defectos y con la estructura de las fases de CaP deseadas [4,5,32].

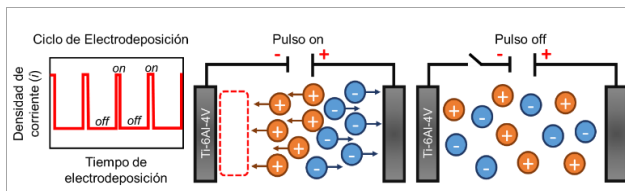


Fig. 21. Ciclo de ED pulsada y la distribución de cationes (+) y aniones (-) durante el pulso *on* y el pulso *off*.

Claramente, los pretratamientos superficiales DA y DAA, indujeron efectivamente recubrimientos con las fases requeridas (HA y OCP), las cuales han demostrado su efecto positivo en la respuesta celular y la formación del hueso nuevo [11,33]. Estos resultados se obtuvieron con las condiciones de modo pulsado y los 60 min de ED.

Efecto del Pretratamiento del sustrato en la Resistencia Adhesiva Sustrato-Recubrimiento

En la Fig. 22 es mostrada una representación de los recubrimientos obtenidos sobre cada superficie antes y después del ensayo. Es evidente que el mayor desprendimiento fue reflejado por los electrodepositados sobre la superficie DAA (Fig. g, h), demostrando una delaminación completa del recubrimiento.

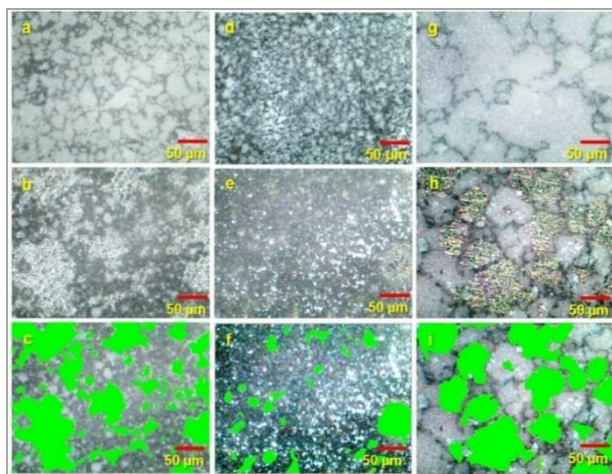


Fig. 22. Imágenes a 200X de los recubrimientos, sobre las superficies D (a, b, c), muestras DA (d, e, f) y muestras DAA (g, h, i), antes del ensayo (a, d, g), después del ensayo (b, e, h) y la medición en verde (c, f, i).

El mayor porcentaje de recubrimiento adherido fue obtenido sobre la superficie DA con un 93,41% adherido, por encima sobre la superficie D (65,77%) y notablemente

superior a sobre la superficie DAA (42,73%), como se expone en los resultados de la Tabla 2.

Tabla 2. Recubrimiento Adherido por condición superficial.

Muestra	RADH por Muestra	DE*	RADH por Condición	DE*
D 1	77,70%	0,1208		0,1034
D 2	59,99%	0,2313	65,77%	
D 3	59,61%	0,1977		
DA 1	91,38%	0,0423		0,0197
DA 2	93,52%	0,0483	93,41%	
DA 3	95,32%	0,0275		
DAA 1	57,48%	0,2889	42,73%	0,2086
DAA 2	27,98%	0,2014		

La fuerza adhesiva, que une al recubrimiento con el sustrato, puede depender de: (1) las fuerzas intermoleculares, (2) el enlace químico formado y (3) el anclaje mecánico generado [34]. Es decir, una fácil delaminación del recubrimiento puede ser causada por un defecto químico y/o topológico en la interfaz sustrato-recubrimiento.

Efectivamente, las superficies de muestra con topología nanotubular de TiO₂, obtenida luego del anodizado, lograron formar un fuerte anclaje mecánico con el recubrimiento, en las muestras DA [7,9,21,35].

Aunque las muestras DAA también fueron anodizadas, produjeron el efecto opuesto, por lo que, esta deficiencia adhesiva solo puede atribuirse a la intercapa de titanatos, previa al recubrimiento y producto del alcalinizado, siendo el origen de las microgrietas formadas, causando la delaminación del recubrimiento.

CONCLUSIONES

El ciclo de ED empleado con el modo pulsado de generación de recubrimientos de CaP, mejoró considerablemente los efectos causados con el modo continuo, logrando obtener recubrimientos homogéneos libres de grietas y porosidades, y con las fases deseadas.

Con 60 min de ED pulsada, sobre las superficies con una intercapa de nanotubos de TiO₂ (DA), se generaron recubrimientos de CaP con: morfología de barras de base

semi-hexagonal, mayor estructura de HA, bajo contenido de OCP, calificada relación Ca/P (1,74), y la más alta resistencia adhesiva, como es requerido para su aplicación biomédica.

Similarmente, sobre la superficie con dos intercapas: de nanotubos de TiO₂ (DA) y de titanatos de sodio (DAA), se generaron recubrimientos más compactos y de mayor grosor y con morfología nanométrica, aunque con abundantes microgrietas que facilitaron la delaminación del recubrimiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al equipo del Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales (CECOB) de la Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” (UNEXPO) del Vice-rectorado de Puerto Ordaz; en especial, a la Ing. Andrea Octavé por su incondicional apoyo técnico, y a los profesores Ing. Luís Véliz, la Ing. Raiza Subero y la Lic. Ygnacia Cedeño, por sus valiosos consejos. Y también, se complacen en agradecer al equipo de SERVOLAB C.A., por sus aportes indispensables para esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Stewart C., Akhavan B., Wise S., Bilek M. (2019) “A review of biomimetic surface functionalization for bone-integrating orthopedic implants: Mechanisms, current approaches, and future directions” *Progress in Materials Science*, 106.
- [2] Jin W., Chu P. (2019). “Orthopedic Implants” *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 425-439.
- [3] Eliaz N., Metoki N. (2017) “Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications” *Materials*, 10(334):104.
- [4] Ting-Ting L., Ling L., Li M.C., Peng H.K., Ren H.T., Lou C.W., Lin J.H. (2020) “Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition” *J. Mater. Sci*, 23.

- [5] Safavi M.S., Walsh F.C., Surmeneva M.A., Surmenev R.A. (2021) “Electrodeposited Hydroxyapatite-Based Biocoatings: Recent Progress and Future Challenges” *Coatings*, 11(110):62.
- [6] Correia Monteiro M.C. (2019) “Efecto del Voltaje y Electrolito en la Morfología y Comportamiento a la Corrosión de Capas Nanoestructuradas de TiO₂ en sustratos de Ti6Al4V para uso Biomédico” [Tesis de Pregrado] UNEXPO Vice-rectorado Puerto Ordaz, Ciudad Guayana, Venezuela.
- [7] Zhang X., Zhang D., Peng Q., Lin J., Wen C. (2019) “Biocompatibility of Nanoscale Hydroxyapatite Coating on TiO₂ Nanotubes” *Materials*, 12(1979):12.
- [8] Benea L., Danaila, E., Ponthiaux P. (2015) “Effect of titania anodic formation and hydroxyapatite electrodeposition on electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy under fretting conditions for biomedical applications” *Corros. Sci.*, 91:262-271.
- [9] Ahmadi S., Mohammadi I., Sadrnezhaad S. (2016). “Hydroxyapatite based and anodic Titania nanotube biocomposite coatings: Fabrication, characterization and electrochemical behavior” *Surf. Coat. Technol.*, 287:67-75.
- [10] Drevet R., Benhayoune H. (2012) “Electrochemical deposition of calcium phosphate coatings on a prosthetic titanium alloy substrate” En *Calcium Phosphate: Structure, synthesis, properties and applications*, pp. 21. Francia.
- [11] Chen H., Wang C., Yang X., Xiao Z., Zhu X., et al. (2017) “Construction of surface HA/TiO₂ coating on porous titanium scaffolds and its preliminary biological evaluation” *Mater. Sci. Eng: C*, 70(Part 2):1047-1056.
- [12] Seyedraoufi Z., Mirdamadi S. (2014) “Effects of pulse electrodeposition parameters and alkali treatment on the properties of nano hydroxyapatite coating on porous Mg-Zn scaffold for bone tissue engineering application” *Mater Chem. Phys.*, 148(3):519-527.

- [13]Lin D.Y., Wang X.X. (2011). "Preparation of Hydroxyapatite Coating on Smooth Implant Surface by Electrodeposition" *Ceram. Int.*, 37(1):403-406
- [14]Mundaray E., Gil L., Hernández L., Angulo N. (2013) "Síntesis y Caracterización de Recubrimientos de Hidroxiapatita Obtenidos por Deposición Electroforética y Deposición Electrolítica sobre Acero 316L" *Jornadas de Investigación, DIP, UNEXPO.*
- [15]Vidal E., Rupérez E., Rodríguez D. (2018) "Electrodeposición de recubrimientos de fosfato de calcio sobre titanio" *Biomecánica*, 26:18-24.
- [16]Lopez Heredia M.A., Weiss P., Layrolle P. (2007) "An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy" *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 18:381–390.
- [17]Park K.H., Kim, S.J., Hwang M.J., Song H.J., Park Y.J. (2017) "Pulse electrodeposition of hydroxyapatite-chitosan coatings on titanium substrate for dental implant" *Colloid. Polym. Sci.*, 295(3).
- [18]Badruddoza Dithi A., Nezu T., Nagano Takebe F., Riasat Hasan M., Saito T., et al. (2018) "Application of Solution Plasma Surface Modification Technology to the Formation of Thin Hydroxyapatite Film on Titanium Implants" *Coatings*, 9(3).
- [19]Jalota S., Bhaduri S., Bhaduri S. (2007) "A protocol to develop crack-free biomimetic coatings on Ti6Al4V substrates" *J. Mater. Res.*, 22(6):1593-1600.
- [20]Vladescu A., Vranceanu D.M., Slawek K., Ivanov A.N., Bramowicz M., et al. (2017) "Influence of the electrolyte's pH on the properties of electrochemically deposited hydroxyapatite coating on additively manufactured Ti64 alloy" *Sci. Rep.*, 7(16819):20.
- [21]Parcharoen Y., Kajitvichyanukul P., Sirivisoota S., Termsuksawad P. (2014) "Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications" *Appl. Surf. Sci.*, 311:54-61.
- [22]Ye W., Wang W. (2007) "Ribbon-like and rod-like hydroxyapatite crystals deposited on titanium surface with electrochemical method" *Mater. Lett.*, 61:4062–4065.
- [23]Sun Q., Yang Y., Luo W., Zhao J., Zhou Y. (2017) "The Influence of Electrolytic Concentration on the Electro-chemical Deposition of Calcium Phosphate Coating on a Direct Laser Metal Forming Surface" *Int. J. Anal. Chem.*, 2017(8610858):9.
- [24]Ma M., Ye W., Wang X.X. (2008) "Effect of supersaturation on the morphology of hydroxyapatite crystals deposited by electrochemical deposition on titanium" *Mater. Lett.*, 62:3875–3877.
- [25]Eliaz N., Ritman Hertz O., Aronov D., Weinberg E., Shenhar Y., Rosenman G., Weinreb M., Ron E. (2011) "The effect of surface treatments on the adhesion of electrochemically deposited hydroxyapatite coating to titanium and on its interaction with cells and bacteria" *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 22:1741–1752.
- [26]Mokabber T., Lu L.Q., van Rijn P., Vakis A.I., Pei Y.T. (2018) "Crystal growth mechanism of calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition" *Surf. Coat. Technol.*, 334:526-535.
- [27]Mokabber T., Zhou Q., Vakis A.I., van Rijn P., Pei Y.T. (2019) "Mechanical and biological properties of electrodeposited calcium phosphate coatings" *Mater. Sci. Eng: C*, 100:475-484.
- [28]Zielinski A., Bartmanski M. (2020) "Electrodeposited Biocoatings, Their Properties and Fabrication Technologies: A Review" *Coatings*, 10(8):782-814.
- [29]Cotrut C., Vladescu A., Dinu M., Vranceanu D. (2018) "Influence of deposition temperature on the properties of hydroxyapatite obtained by electrochemical assisted deposition" *Ceram. Int.*, 44(1):669-677.
- [30]Cheng K.Y., Pagan N., Bijukumar D., Mathew M.T., McNallan M. (2018) "Carburized titanium as a solid lubricant on hip implants: Corrosion, tribo-corrosion

- and biocompatibility aspects” *Thin Solid Films*, 665:148–158.
- [31]Oh J.M., Lee B.G., Cho S.W., Lee S.W., Choi G.S., et al. (2011) “Oxygen Effects on the Mechanical Properties and Lattice Strain of Ti and Ti-6Al-4V. *Metals and Materials International*” *Met. Mater. Int.*, 17(5):733-736.
- [32]Furko M., Balázs C. (2020) “Morphological, Chemical, and Biological Investigation of Ionic Substituted, Pulse Current Deposited Calcium Phosphate Coatings” *Materials*, 13(20):4690.
- [33]Su Y., Cockerill I., Zheng Y., Tang L., Qin, et al. (2019) “Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings” *Bioact. Mater.*, 4:196-206.
- [34]Harun W., Asri R., Zulkifli F., Kadirgama K., Ghani S., et al. (2018) “A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials” *Ceram. Int.*, 44:1250-1268.
- [35]Wang L., Nancollas G. (2008) “Calcium orthophosphates: Crystallization and dissolution” *Chem. Rev.*, 108:4628-69.