

TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE Ti6Al4V ELI MEDIANTE ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO EN ELECTROLITO DE FOSFATO DE SODIO Y ACETATO DE CALCIO

E. F. Cardozo^a, K. W. Kang^{a*}, A. L. Lemos^a, C. L. Llorente^a, P. D. Bilmes^a

^a Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina.

*Autor de correspondencia. Email: adriana.kang@ing.unlp.edu.ar. Calle 1 y 47, La Plata, Argentina. +54 221 4258911 Int 168

Recibido: Noviembre 2017. Aprobado: Diciembre 2018.

Publicado: Diciembre 2018.

RESUMEN

Con el propósito de aumentar la velocidad inicial de desarrollo óseo, como así también, el anclaje biológico de fijación del implante al hueso, se realizan distintos tratamientos superficiales en el titanio (ampliamente utilizado como material para implantes dentales) entre los cuales se encuentran el anodizado por plasma químico (APQ) y el tratamiento alcalino. El tratamiento APQ produce un recubrimiento de tipo cerámico que posee una elevada microdureza, adhesión al metal base y resistencia al desgaste. El tratamiento alcalino es un proceso termoquímico que induce la formación de un hidrogel de titanato de sodio amorfo que generalmente favorece el crecimiento de apatita sobre la superficie del implante. Con el objetivo de determinar los parámetros de proceso del APQ en Ti6Al4V ELI, se efectuaron varios tratamientos en muestras mecanizadas bajo diferentes condiciones de densidad de corriente y tiempo de exposición en un electrolito de fosfato de sodio y acetato de calcio. A continuación, se efectuó un tratamiento alcalino para evaluar su influencia sobre la bioactividad del recubrimiento. Para caracterizar las superficies se realizaron análisis de rugosidad, ensayos de adhesión, medición del espesor del recubrimiento, evaluación de la bioactividad mediante el ensayo de simulación en fluidos corporales (SBF) y evaluación de la mojabilidad de la superficie a través del ensayo de ángulo de contacto. Los mejores resultados, en cuanto a rugosidad, espesor y adhesión del recubrimiento, bioactividad y mojabilidad, se obtuvieron en las muestras sin tratamiento alcalino en la condición de mayor densidad de corriente y tiempo utilizados en el tratamiento de APQ.

Palabras clave: Ti6Al4V, implante dental, anodizado por plasma químico, tratamiento alcalino.

SURFACE TREATMENT OF Ti6Al4V ELI BY ANODIC OXIDATION IN AN ELECTROLYTE OF SODIUM PHOSPHATE AND CALCIUM ACETATE

ABSTRACT

In order to increase the initial rate of bone growth, as well as the biological anchoring of the implant to the bone, different surface treatments were carried out on titanium (widely used as dental implant), among which are the micro-arc oxidation process (MAO) and alkaline treatment. The MAO treatment produces a ceramic type coating that has a high microhardness, adhesion and wear resistance. The alkaline treatment is a thermochemical process that induces the formation of an amorphous hydrogel of sodium titanate that stimulates apatite formation on the implant surface. In order to establish the parameters of MAO process on Ti6Al4V ELI, several treatments were performed in machined samples under different conditions of current density and exposure time in an electrolyte of sodium phosphate and calcium acetate. Afterwards, an alkaline treatment was performed to evaluate its influence on the bioactivity of the coating. To characterize the surfaces, roughness analysis, adhesion tests, thickness measurement of the coating, evaluation of the bioactivity by means of the simulated body fluid essay (SBF) and evaluation of the surface wettability through the sessile drop technique were carried out. The best results, in terms of roughness, thickness and adhesion of the coating, bioactivity and wettability, were obtained in the samples without alkaline treatment in the condition of higher current density and time used in the MAO treatment.

Keywords: Ti6Al4V, dental implant, micro-arc oxidation, alkali treatment.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el titanio y sus aleaciones es el biomaterial de mayor uso como implante dental. La

amplia aplicación de este biomaterial se debe a que combina propiedades como excelente biocompatibilidad,

elevada resistencia a la corrosión y alto desempeño mecánico. La excelente resistencia a la corrosión del titanio se debe a su capacidad para formar una capa de óxido protectora, bioinerte, químicamente estable, continua y altamente adherente sobre su superficie [1].

Se encuentra ampliamente documentado que el titanio es un material osteoconductor, ya que permite la osteointegración por aposición de tejido óseo sobre su superficie, con mínima y/o nula formación de tejido conectivo o fibroso [2]. No obstante, su capacidad de inducir formación de hueso es bastante pobre o nula, a diferencia de los materiales bioactivos, que en determinadas condiciones presentan características osteoinductoras, es decir, inducen o estimulan una diferenciación de células madre a células osteogénicas [2,3]. Sin embargo, mediante diferentes tratamientos superficiales realizados sobre el titanio y sus aleaciones se pueden producir superficies bioactivas, como es el caso del proceso de anodizado por plasma químico (APQ) en soluciones electrolíticas con calcio y fósforo. Este tratamiento genera un recubrimiento cerámico bioactivo que posee una elevada microdureza, adhesión al metal base y mayor resistencia al desgaste [4]. Las características topográficas y composicionales de dichos recubrimientos dependen de los parámetros del tratamiento como la composición del electrolito, densidad de corriente o voltaje aplicado y tiempo de tratamiento [5]. Otro proceso que ha despertado un interés creciente es el tratamiento alcalino [6] ya que generalmente favorece, en determinadas condiciones, el crecimiento de apatita sobre las superficies de titanio a partir de la formación de un hidrogel de titanato de sodio amorfo [7]. El objetivo del presente trabajo fue determinar los parámetros de proceso del anodizado por plasma químico (APQ) en Ti6Al4V, bajo diferentes condiciones de densidad de corriente y tiempo de exposición en un electrolito de fosfato de sodio y acetato de calcio con pH básico. A continuación, en la muestra que presentó los mejores resultados se evaluó la bioactividad del recubrimiento de

APQ y se la comparó con otra muestra con el mismo tratamiento de APQ pero con un tratamiento alcalino en hidróxido de sodio posterior.

Para caracterizar las superficies se realizaron análisis de rugosidad mediante la técnica de estereometría a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) [8], ensayos de adhesión según la norma VDI 3198 [9], medición del espesor del recubrimiento mediante metalografía, evaluación de la bioactividad mediante ensayo de simulación en fluidos corporales (SBF) [10] y evaluación de la mojabilidad de la superficie a través del ensayo de ángulo de contacto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como material de estudio se utilizaron cilindros mecanizados de 80 mm de diámetro y 30 mm de espesor de la aleación Ti6Al4V ELI para aplicación quirúrgica según ASTM F136-13.

Todas las muestras fueron previamente decapadas empleando una solución de 3%HF y 5%HNO₃ durante 1 minuto. A continuación, se les realizó el tratamiento de APQ en forma galvanostática bajo diferentes condiciones de densidad de corriente y tiempo de exposición (tabla 1) con un electrolito cuya composición es 0,075M de fosfato de sodio y 0,15M de acetato de calcio, resultando en un pH básico (10) [11,12].

El tratamiento alcalino fue realizado en una solución de NaOH 10M [13], a una temperatura de 30°C [14] durante 24 horas. Previo al tratamiento alcalino, todos los elementos utilizados (pinzas, vasos de precipitado, recipientes, etc.) se lavaron con HCl 1M de manera de eliminar cualquier agente contaminante y luego se enjuagaron con agua bidestilada dos veces para quitar cualquier resto de ácido. Una vez finalizado el ensayo las muestras se enjuagaron con agua bidestilada para evitar que quede reactivo sobre la superficie y se secaron bajo lámpara infrarroja.

Tabla 1. Parámetros de proceso de APQ

Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Tiempo [min]	Superficie Expuesta [mm ²]
15	4 / 5 / 6	800
25	0,5 / 1 / 2 / 4 / 5	800
35	2 / 4 / 5 / 6	800
45	4 / 5 / 6	800

La adhesión de los recubrimientos obtenidos por APQ se evaluó mediante el ensayo de indentación Rockwell C, según la norma VDI 3198 [9]. El procedimiento se efectuó con un indentador cónico de diamante con una carga de 150 kg, verificando luego de cada indentación el estado del mismo. El ensayo se repitió tres veces sobre los recubrimientos. Posteriormente, se realizaron las observaciones de las superficies en un ESEM FEI Quanta 200. La calidad de la adhesión del recubrimiento de las muestras en estudio se comparó con la clasificación suministrada por la norma VDI 3198, la cual define la calidad de adhesión en una escala que denomina HF1 a HF6. En general, HF1-HF4 define una adherencia suficiente del recubrimiento al sustrato, mientras que HF5 y HF6 representa una adherencia insuficiente.

El análisis de la rugosidad se realizó mediante la técnica de estereometría [8] en un ESEM FEI Quanta 200. La determinación de los parámetros de rugosidad se realizó mediante el análisis de los pares estéreos a través del software EZEImage [15].

La medición del espesor del recubrimiento formado se llevó a cabo a través de la preparación metalográfica de las muestras. En primera instancia, las muestras fueron embutidas en una resina, desbastadas hasta lija 2500 mesh y luego pulidas hasta paño con pasta de alúmina de 0,05 μm . Posteriormente, se realizó la observación y medición del espesor en el ESEM FEI Quanta 200.

Se evaluó la bioactividad mediante el ensayo de simulación en fluidos corporales (SBF) durante 3 y 7 días de las muestras con APQ que presentaron mejor

comportamiento a la adhesión, espesor de recubrimiento y rugosidad, con y sin tratamiento alcalino. El ensayo en SBF se llevó a cabo según la norma ISO 23317:2012 (E) [10]. Luego de los ensayos en SBF, se realizó la observación en un ESEM FEI Quanta 200 y el análisis químico de las superficies mediante espectroscopía por dispersión en la energía (EDS) con un detector EDAX Apollo 40 adosado al ESEM.

Por último, se realizó un ensayo de mojabilidad mediante la determinación del ángulo de contacto inicial por goniometría. Se utilizó agua como líquido de prueba, con un goniómetro Ramé-Hart Model 500 (Ramé-Hart Instrument Co., USA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la caracterización por MEB, se observaron las características superficiales obtenidas en el tratamiento APQ en las diferentes condiciones de densidad de corriente y tiempo de exposición. Para una determinada densidad de corriente, a medida que se incrementa el tiempo, la homogeneidad de la superficie es mayor y el crecimiento se extiende a toda la superficie (figura 1). Asimismo, como se puede observar en la figura 2, a medida que se aumenta la densidad de corriente este efecto se ve acentuado y la morfología de la capa es semejante a la presentada en la bibliografía [4,12].

En el caso de las condiciones en la densidad de corriente más elevada (45 mA/cm²), no se observan cambios topográficos a medida que se varía el tiempo en cuanto a homogeneidad y morfología de la capa formada. En la figura 3 se puede observar la topografía de la superficie obtenida a 45 mA/cm² y 6 minutos de tiempo de exposición.

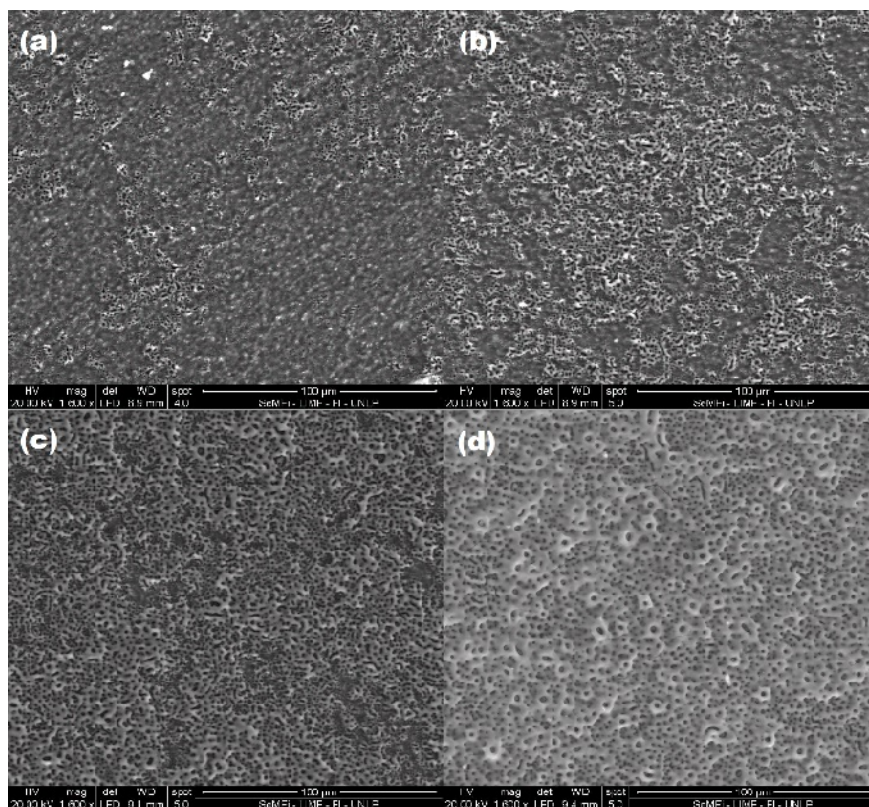


Fig. 1. Micrografías de las topografías de las muestras con tratamiento APQ a 25 mA/cm^2 y tiempos: (a) 1 minuto, (b) 2 minutos, (c) 4 minutos y (d) 5 minutos.

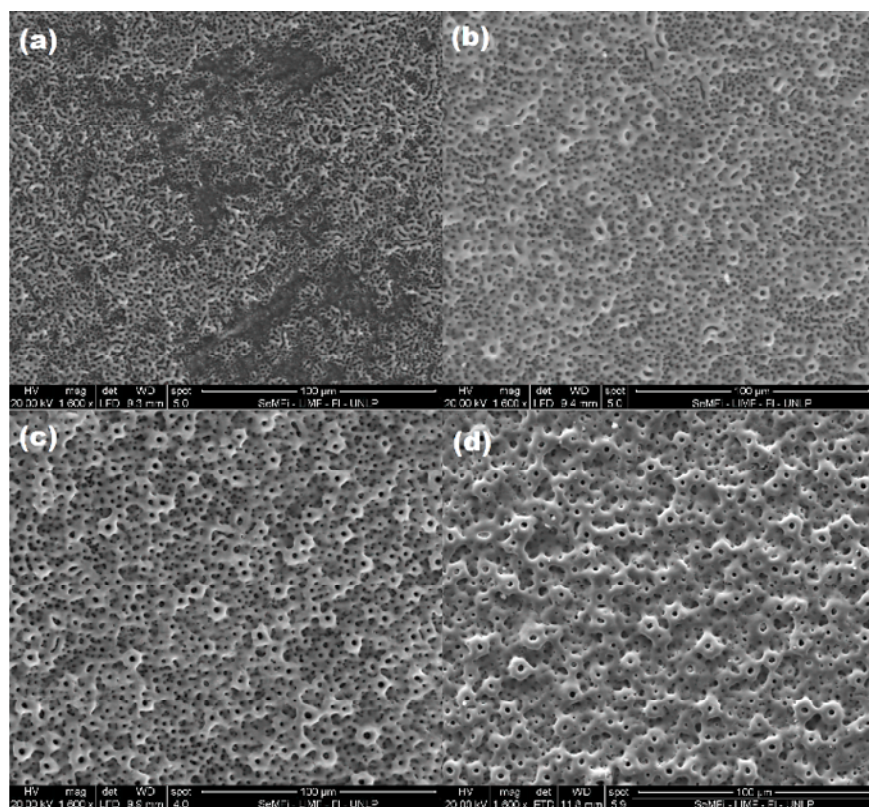


Fig. 2. Micrografías de las topografías de las muestras con tratamiento APQ a 5 minutos y densidad de corriente: (a) 15 mA/cm^2 , (b) 25 mA/cm^2 , (c) 35 mA/cm^2 y (d) 45 mA/cm^2 .

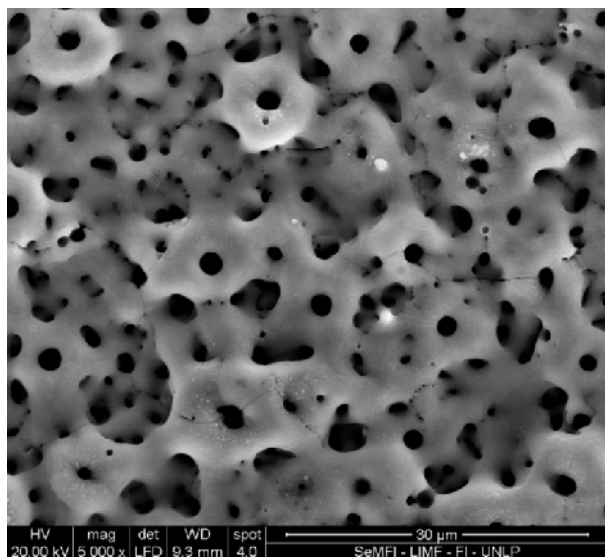


Fig. 3. Micrografía de la topografía de la muestra con tratamiento APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos.

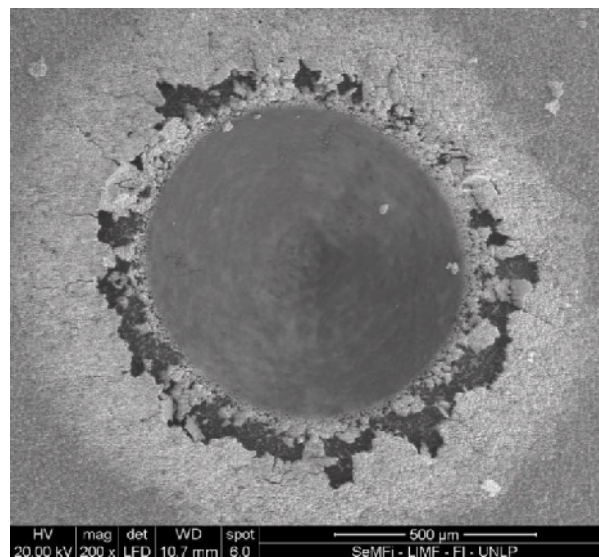


Fig. 4. Indentación del ensayo de adhesión en la muestra con tratamiento APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos. El recubrimiento posee una adherencia suficiente según norma VDI 3198 pero las grietas radiales indican fragilidad.

El ensayo de adhesión se realizó según la norma VDI 3198 sobre las muestras que presentaron un crecimiento homogéneo y que se extendía sobre toda la superficie. En este ensayo, la geometría de contacto en combinación con la intensa transferencia de carga induce tensiones de corte en la interfaz que los recubrimientos de adherencia aceptable logran soportar evitando la delaminación extendida circunferencialmente a la indentación [16]. Las muestras que presentaron una adherencia aceptable (HF3-HF4 según la norma) fueron las que se obtuvieron en las condiciones de 35 mA/cm^2 con 5 y 6 minutos y 45 mA/cm^2 con 4, 5 y 6 minutos (tabla 2). La adhesión sustrato-recubrimiento aumenta a medida que aumenta el tiempo de APQ. En la figura 4 se puede observar que, a pesar de presentar un recubrimiento de buena adherencia, las grietas radiales indican que el recubrimiento es frágil [16], cuestión que se repitió en todas las condiciones.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de adhesión según norma VDI 3198.

Densidad de corriente [mA/cm^2]	Tiempo [min]	Clasificación según VDI 3198
35	5	HF4
35	6	HF4
45	4	HF4
45	5	HF3
45	6	HF3

La topografía superficial es un factor clave que afecta la osteointegración de los implantes. Como una superficie rugosa presenta un área de contacto mayor que una superficie lisa, dicha condición aumenta el anclaje óseo y refuerza el enclavamiento biomecánico del hueso con el implante, al menos hasta cierto nivel de rugosidad. Diversos estudios han demostrado que determinadas condiciones de rugosidad (S_a entre $1\text{-}2 \mu\text{m}$) se han asociado con respuestas óseas *in vitro* e *in vivo* más fuertes [17].

La rugosidad se determinó a partir de cinco pares estereo para cada condición (35 mA/cm^2 con 5 y 6 minutos y 45 mA/cm^2 con 4, 5 y 6 minutos) y se las procesó mediante el software EZImage [15], obteniendo los resultados que se muestran en las tablas 3 y 4. Debido a que los parámetros de amplitud proveen información acerca de la geometría superficial y los parámetros funcionales describen características de requerimientos para aplicaciones específicas, como retención de fluido, desgaste, lubricación, entre otros [18], resulta importante la combinación de ambos para el estudio de la topografía de una determinada superficie.

Tabla 3. Parámetros de amplitud obtenidos con MEB-EZEImage. Los números entre paréntesis indican el error en la última cifra significativa.

Condición	Parámetros de amplitud [μm]		
	Sa	Ssk	Sku
35 mA/cm ² - 5min	1,0(2)	-0,2(2)	4,5(6)
35 mA/cm ² - 6min	1,1(2)	-0,3(2)	3,9(3)
45 mA/cm ² - 4min	0,87(7)	-0,2(2)	5(3)
45 mA/cm ² - 5min	1,06(4)	-0,18(5)	3,3(2)
45 mA/cm ² - 6min	1,1(1)	-0,04(9)	3,6(1)

Tabla 4. Parámetros funcionales obtenidos con MEB-EZEImage. Los números entre paréntesis indican el error en la última cifra significativa.

Condición	Parámetros Funcionales		
	Sbi	Sci	Svi
35 mA/cm ² - 5min	0,68(2)	1,39(6)	0,13(1)
35 mA/cm ² - 6min	0,68(2)	1,38(7)	0,13(2)
45 mA/cm ² - 4min	0,66(2)	1,41(4)	0,13(1)
45 mA/cm ² - 5min	0,66(2)	1,42(6)	0,127(9)
45 mA/cm ² - 6min	0,64(2)	1,49(5)	0,120(5)

En lo que respecta a los parámetros de amplitud, puede advertirse que las condiciones que presentan valores de Sa dentro de los parámetros deseados (entre 1-2 μm) son las condiciones a 35 mA/cm² y 45 mA/cm² con 5 y 6 minutos. Los parámetros Sku y Ssk adquieren valores más cercanos a la distribución normal (Sku \approx 3 y Ssk \approx 0) en las condiciones de 45 mA/cm² con 5 y 6 minutos, con un error menor representando homogeneidad en la distribución de picos y valles (tabla 3). Los parámetros funcionales, Sbi, Sci y Svi son índices que se emplean para establecer características cuantitativas de las formas y discriminar diferentes tipos de topografías porque son más fáciles de interpretar y comparar entre distintos tipos de superficies y procesos de manufactura. Estos parámetros se originan de dividir las alturas de la superficie en tres zonas (zona de pico, zona del centro y zona del valle) y posteriormente se realiza un cálculo de volúmenes basados en las mismas [18]. De la tabla 4, se puede observar que el parámetro Sci es el que presenta mayor variación en la totalidad de las condiciones.

Debido a la homogeneidad que presentan las muestras en cuanto a distribución, cantidad y morfología de los picos y valles, junto con valores de Sa en el rango de 1-2 μm , las

condiciones de 45 mA/cm² con 5 y 6 minutos presentarían una mejor osteointegración [17].

Para la medición de espesor del recubrimiento de APQ se realizaron 15 determinaciones en el MEB para las mejores condiciones encontradas en cuanto a topografía, adhesión y rugosidad (tabla 5).

Tabla 5. Valores de espesor obtenidos para las mejores condiciones de topografía, adhesión y rugosidad.

Condición	Espesor Medio [μm]	Desviación Estándar [μm]
45 mA/cm ² - 5min	9,05	1,35
45 mA/cm ² - 6min	9,35	0,80

Si bien la bibliografía [4] indica que cuanto mayor es el tiempo de anodizado por plasma químico mayor es el espesor del recubrimiento formado, en este caso la condición 45 mA/cm² con 6 minutos presenta valores de espesor similares frente a la condición 45 mA/cm² con 5 minutos; aunque se evidencia un incremento en la homogeneidad del espesor del recubrimiento formado durante el proceso de APQ cuando el tiempo de duración del proceso aumenta (tabla 5).

Como resultado del análisis de los ensayos de caracterización topográfica, adhesión, rugosidad y espesor del recubrimiento, se determina que la condición óptima fue encontrada en la muestra con densidad de corriente de 45 mA/cm² con 6 minutos de tiempo de exposición. A continuación, se evaluó la variación en la respuesta bioactiva en esta última condición, efectuando un tratamiento alcalino en NaOH y realizando el ensayo SBF sobre las mismas y sobre muestras sin el tratamiento alcalino. Como puede observarse en la figura 5, se produce una variación topográfica en la superficie de APQ luego del tratamiento alcalino (figura 3). Las fisuras que se observan emergiendo desde los poros son producto de la deshidratación del hidrogel de titanato de sodio formado por el tratamiento.

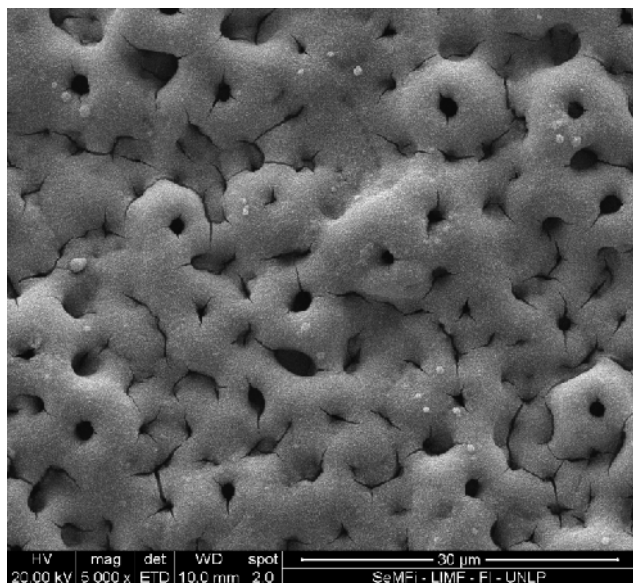


Fig. 5. Micrografía de la topografía de la muestra con tratamiento APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos tratada con NaOH.

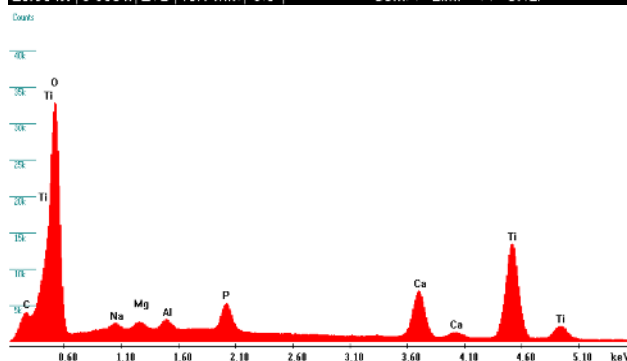
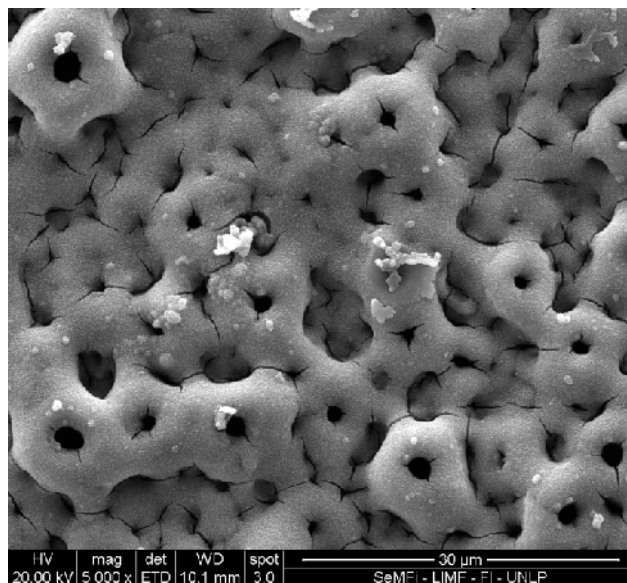


Fig. 7. Micrografía de la topografía de la muestra con APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos con tratamiento alcalino luego de la inmersión en SBF durante 3 días y su espectro EDS a 10kV.

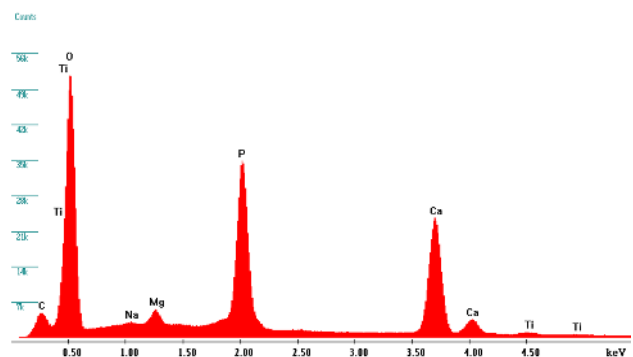
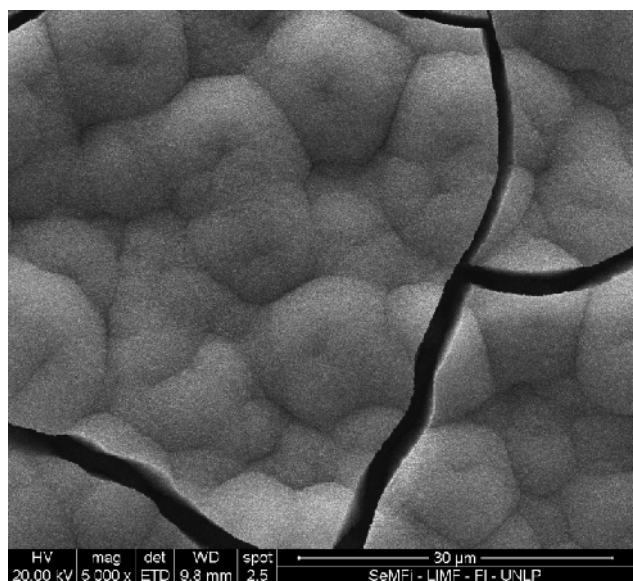


Fig. 6. Micrografía de la topografía de la muestra con APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos sin tratamiento alcalino luego de la inmersión en SBF durante 3 días y su espectro EDS a 10kV.

Posteriormente, las muestras con y sin tratamiento alcalino fueron sumergidas en SBF a una temperatura de 37°C durante 3 y 7 días, de forma de evidenciar la diferencia en la respuesta de una condición a otra. En la muestra con APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos sin tratamiento alcalino se evidencia un depósito de apatita que cubre toda la superficie a 3 días de inmersión en SBF (figura 6). Las fisuras se forman como consecuencia del secado de las muestras luego de la inmersión. En cambio, puede observarse que en la muestra con tratamiento alcalino luego de inmersión en SBF durante 3 días (figura 7) hay pequeños depósitos de apatita aislados en la superficie pero que no llegan a cubrir la superficie completamente, como sucede en el caso de la muestra sin tratamiento alcalino. Este resultado se contrasta con los

espectros EDS que se pueden observar para dichas muestras donde los picos de Ca y P en la muestra sin tratamiento alcalino tienen una intensidad mayor. Resultados similares se obtuvieron de las muestras con 7 días de inmersión.

Por otro lado, el ensayo de ángulo de contacto se realizó a la condición con APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos, en una muestra con tratamiento alcalino y una muestra sin tratamiento alcalino. Los resultados obtenidos para la muestra sin tratamiento alcalino y la muestra con tratamiento alcalino fueron $34,96^\circ \pm 0,72$ y $95,25^\circ \pm 0,83$, respectivamente. Evidenciando que la muestra sin tratamiento alcalino presenta una superficie hidrofílica, mientras que la muestra con tratamiento alcalino presenta una superficie hidrofóbica. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el ensayo de SBF. El SBF es el plasma simulado sin las proteínas (parte inorgánica del plasma). En la literatura, se ha encontrado que las superficies hidrofílicas presentan una mayor capacidad de promover la adhesión y proliferación celular a través de la adsorción de proteínas, mientras que las superficies hidrofóbicas presentan enlaces débiles y generan una adhesión débil de las proteínas [19]. La obtención de una superficie hidrofóbica para la muestra con tratamiento alcalino, puede deberse a que dicho tratamiento genera cambios en la topografía de la superficie de APQ, tales como la tensión superficial, nano rugosidad, carga superficial, entre otras, que producen una variación sustancial de la mojabilidad de la superficie [20,21].

En este trabajo, los cambios superficiales generados por el tratamiento alcalino en NaOH (10M a 30°C durante 24 horas) en las muestras de APQ (fosfato de sodio y acetato de calcio a 45 mA/cm^2 y 6 minutos), no favorece la precipitación de apatita en las superficies resultantes. Algunos autores [22] han encontrado que, en ciertos rangos de pH de la solución utilizada en el tratamiento alcalino, se desfavorece la habilidad del titanio de formar apatita sobre su superficie por los cambios que produce en la carga iónica que posee la superficie. Del mismo modo,

una superficie rica en iones de Ca y P previo al tratamiento alcalino podría, en algunos casos, retrasar la precipitación de apatita sobre la superficie luego del tratamiento alcalino ya que este último genera cambios en la carga iónica, la topografía y la química superficial [23]. Por último, el análisis de la composición química mediante EDS se llevó a cabo utilizando dos voltajes de aceleración (10 y 20 kV). Uno de ellos, se realizó a 10 kV de manera de asegurar la excitación óptima de los elementos de interés (Ca, P) pero obteniendo la información de la capa más superficial del recubrimiento. En la tabla 6 se detallan los valores de %At de Ca y P obtenidos del análisis de los espectros EDS de las muestras a 10 kV.

Según la bibliografía [24], la relación estequiométrica Ca/P de la hidroxiapatita es de 1,67. Por lo que, tal como indica la norma ISO 23317:2012, la apatita que se deposita en la superficie es deficiente en Ca y presenta algunas impurezas como Mg^{+2} y Na^+ .

Tabla 6. Análisis EDS de la capa de apatita formada luego del ensayo de SBF a 3 días de inmersión en las muestras con tratamiento APQ a 45 mA/cm^2 y 6 minutos con y sin alcalino alcalino.

Condición	% Atómico		Relación
	Ca	P	Ca/P
APQ 3 días	22,22	16,17	1,37
NaOH 3 días	7,74	2,51	3,08
APQ 7 días	21,13	15,82	1,33
NaOH 7 días	7,24	2,45	2,96

De manera de verificar la diferencia de espesor de la apatita formada a los 3 días y a los 7 días de inmersión en SBF en las muestras de APQ, se realizaron espectros utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV obteniendo información tanto de la superficie como del sustrato (tabla 7).

Tabla 7. Composición química de las muestras de APQ luego del ensayo en SBF.

Condición	Elemento [% wt]					
	O	Na	Mg	P	Ca	Ti
APQ 3 días	32,3	0,08	1,11	20,21	38,62	2,93
APQ 7 días	34,2	0,25	1,27	20,44	37,35	0,44

Como puede observarse, en la muestra de 7 días de ensayo en SBF, el porcentaje de titanio es menor que en la muestra de 3 días de inmersión, esto indica que el recubrimiento de apatita formado a los 3 días posee un espesor menor.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados obtenidos de la caracterización topográfica realizada por medio de la observación mediante MEB, determinación de la rugosidad por la técnica de estereometría y medición de espesor, se demostró que las condiciones 45 mA/cm² con 5 y 6 minutos reúnen las siguientes características superficiales:

- Según lo dispuesto en la norma VDI3198, presentan una adherencia satisfactoria.
- Presentan una rugosidad superficial en el rango de 1-2 µm en conjunto con una distribución homogénea de picos y valles ($S_{sk} \approx 0$, $S_{ku} \approx 3$ con una desviación estándar pequeña).

La condición 45 mA/cm² con 6 minutos presentó un espesor del recubrimiento con menor desviación estándar. Por lo que, esta condición reúne las características proclives que permitiría un incremento en la capacidad de osteointegración de las superficies.

La respuesta bioactiva del recubrimiento presentó las siguientes características:

- Las muestras sin tratamiento alcalino presentaron un depósito de apatita en toda la superficie a 3 y 7 días, mientras que las muestras con tratamiento alcalino no presentaron depósitos significativos en ninguna de las condiciones.

- Los resultados de ángulo de contacto obtenidos indican que las muestras sin tratamiento alcalino en NaOH son hidrofílicas y las tratadas son hidrofóbicas.
- La apatita depositada sobre la superficie, como lo indica la norma ISO 23317:2012, es deficiente en Ca y presenta algunas impurezas.
- El espesor del depósito de apatita formado en la superficie luego de 7 días de inmersión en SBF es superior al formado luego de 3 días de inmersión en SBF.

El valor de ángulo de contacto está íntimamente relacionado con las características superficiales de la muestra, tales como rugosidad, tensión superficial y carga iónica, entre otros. Por lo que, los cambios superficiales que se presentan luego del tratamiento alcalino, podrían ser el factor para la variación de los resultados entre la muestra con y sin tratamiento alcalino.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer a Kinetical SRL por proveer los materiales utilizados en el estudio, al Servicio de microscopía electrónica y microanálisis del LIMF (SeMFI) y al Dr. Javier Amalvy del INIFTA por los ensayos de ángulo de contacto.

REFERENCIAS

- [1] Bauer S., Schmuki P., Von der Mark K., Park J., (2013) "Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces" *Progress in Materials Science* 58:261-326.
- [2] Albrektsson T., Johansson C., (2001) "Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration" *Eur Spine J* 10:96-101.
- [3] Fujibayashi S., Neo M., Kim H.-M., Kokubo T., Nakamura T., (2004) "Osteoinduction of porous bioactive titanium metal" *Biomaterials* 25:443-450.
- [4] Wang Y., Yu H., Chen C., Zhao Z., (2015) "Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys" *Materials and design* 85:640-652.

- [5] Liu X., Chu P.K., Ding C., (2004) "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications" *Materials Science and Engineering R* 47:49–121.
- [6] Liu X., Li J., (2015) *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Cambridge, Elsevier, pp. 159-183.
- [7] Kulkarni M., Mazare A., Schmuki P., Igljč A., (2014) *Nanomedicine*, Manchester, One Central Press, pp. 112-136.
- [8] Bonetto R.D., Ladaga J.L., Ponz E., (2006) "Measuring Surface Topography with Scanning Electron Microscopy. II. Analysis of Three Estimators of Surface Roughness in Second-dimension and Third-dimension" *Microsc. Microanal.* 12(2):178-186.
- [9] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.
- [10] Implants for surgery - In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials, ISO 23317:2012.
- [11] Yeung W.K., Reilly G., Matthews A., Yerokhin A., (2012) "In vitro biological response of plasma electrolytically oxidized and plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V alloy" *Biomed Mater Res Part B* 101(B):939–949.
- [12] Cimenoglu H., Gunyuz M., Gamze T.K., Baydogan M., (2011) "Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications" *Materials Characterization* 62:304-311.
- [13] Zhao G.-L., Xia L., Zhong B., Wu S.-S., Song L., Wen G.-W., (2014) "Effect of alkali treatments on apatite formation of microarc-oxidized coating on titanium alloy surface" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25(2015) 1151-1157.
- [14] Su Y., Komasa S., Sekino T., Nishizaki H., Okazaki J., (2016) "Nanostructured Ti6Al4V alloy fabricated using modified alkali-heat treatment: Characterization and cell adhesion" *Materials Science and Engineering C* 59:617–623.
- [15] Ponz E., Ladaga J.L., Bonetto R.D., (2006) "Measuring Surface Topography with Scanning Electron Microscopy. I. EZEImage: A program to Obtain 3D Surface Data" *Microsc. Microanal.* 12(2):170-177.
- [16] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N., (2003) "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds" *Journal of Materials Processing Technology* 143-144:481-485.
- [17] Wennerberg A., Albrektsson T., (2009) "Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review" *Clin Oral Implant Res* 20(4):172-84.
- [18] Dong W.P., Sullivan P.J., Stout K.J., (1994) "Comprehensive study of parameters for characterising three- dimensional surface topography: III: Parameters for characterising amplitude and some functional properties" *Wear* 178(1–2):29–43.
- [19] Ponsonnet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C., (2003) "Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior" *Materials Science and Engineering* 23:551–560.
- [20] Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval Ph., (2011) "Wettability versus roughness of engineering surfaces" *Wear* 271:523–528.
- [21] Rupp F., Gittens R., Scheideler L., Marmur A., Boyan B., (2014) "A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects" *Acta Biomaterialia* 10:2894–2906.
- [22] Pattanayak D., Yamaguchi S., Kokubo T., Matsushita T., Nakamura T., (2012) "Apatite-forming ability of titanium in terms of pH of the exposed solution" *Journal of The Royal Society Interface* 9:2145–2155.
- [23] Wang C.X., Zhou X., Wang M., (2004) "Mechanism of apatite formation on pure titanium treated with

alkaline solution” *Bio-Medical Materials and Engineering* 14:5–11.

- [24] Lin J.-H., Chang C.-H., Chen Y.-S., Lin G.-T., (2006) “Formation of bone-like apatite on titanium filament by a simulated body fluid inducing process” *Surface & Coatings Technology* 200:3665-3669.