

APLICACIÓN DEL EFECTO BERREMAN PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE TITANIO EN BIOMATERIALES

Gonzalez Ruiz J.⁽ⁱ⁾, Parodi B.⁽ⁱⁱ⁾, Paz Ramos A.⁽ⁱ⁾, Pazos L.⁽ⁱⁱ⁾, Rodriguez L.⁽ⁱⁱ⁾, Ybarra G.⁽ⁱⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC) – Cuba, ⁽ⁱⁱ⁾INTI-Mecánica, ⁽ⁱⁱⁱ⁾INTI

Procesos Superficiales

belen@inti.gob.ar

OBJETIVO

Caracterizar la superficie de biomateriales utilizados en la fabricación de implantes quirúrgicos metálicos, mediante reflectancia difusa de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT) con radiación polarizada, utilizando el Efecto Berreman [Berreman 1963].

DESCRIPCIÓN

El titanio y sus aleaciones son ampliamente utilizados en implantes sometidos a altas cargas biomecánicas. Debido a que el proceso de integración ósea puede ser lento sobre titanio, se realizan depósitos cerámicos bioactivos sobre la superficie del titanio con el fin de acelerar este proceso. Los recubrimientos de fosfatos de calcio, especialmente los de hidroxiapatita, promueven el crecimiento óseo espontáneo y la fijación del implante [Kodama y col. 2009].

Se realizaron tratamientos sobre el titanio para generar una capa de óxido que mejora la bioactividad de las piezas de titanio y disminuye los tiempos de tratamiento en la posterior deposición de recubrimientos apatíticos [Ng y col. 2005].

Muestras de Ti cp se desbastaron hasta papel lija #1000 y se sometieron a diversos tratamientos de activación. Se realizó un proceso de inmersión en una mezcla de HF 2,75 mol.l⁻¹ y HNO₃ 3,94 mol.l⁻¹, con relación v/v 1:1, durante 2 min a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se trataron en una mezcla oxidante de H₂O₂ 8,8 mol.l⁻¹ y HCl 0,1 mol.l⁻¹, con relación v/v 1:1, a 80 °C durante 30 min. Se realizaron 2 tratamientos térmicos para crecer el TiO₂, uno a 400 °C durante 5 h y otro a 800 °C durante 10 min, ambos en atmósfera de aire.

Las muestras con los tratamientos de activación fueron recubiertas utilizando el método biomimético. Este método fue empleado por su simplicidad y pueden obtenerse recubrimientos apatíticos de composición similar a la componente inorgánica del hueso [Faure y col. 2009, Mihranyan y col. 2009]. Se preparó una solución saturada en calcio y fósforo disolviendo 1110 mg de CaCl₂, 300 mg de NaH₂PO₄ y 126 mg de NaHCO₃ en 1 l de agua

desionizada. El tratamiento se realizó a 37 °C durante 24 h.

Técnica Instrumental

La espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción ha sido empleada para la caracterización de películas delgadas sobre sustratos metálicos [Zoppi y col. 2002, Trasferetti y col. 2004, Scarel y col. 2008], resultando especialmente útiles los que hacen uso del llamado efecto Berreman.

La separación de las vibraciones paralelas y verticales de la superficie está relacionada con la aparición de fuertes bandas de absorción por parte de películas delgadas, las cuales se presentan solamente cuando el haz de radiación incidente no es perpendicular a la superficie y en el componente de polarización *p*. El efecto puede ser empleado para obtener información de la estructura cristalina de la película. Brevemente, el fundamento del efecto Berreman tiene su origen en la distinción entre los fonones que es posible realizar mediante el empleo de radiación polarizada. Dos fonones pueden ser distinguidos en las películas de TiO₂ con espesores menores a 1000 nm: los modos ópticos transversal (TO) y longitudinal (LO). Los modos TO corresponden a vibraciones atómicas paralelas a la superficie y los modos LO a vibraciones perpendiculares a la superficie. La radiación polarizada interactúa de modo diferente con estos dos modos.

Los espectros DRIFT se obtuvieron utilizando un espectrómetro Thermo 6700 perteneciente a INTI-Procesos Superficiales.

RESULTADOS

Se obtuvieron los espectros DRIFT con polarización *s* y *p* de las muestras tratadas a 400 y 800 °C, los que se compararon con la bibliografía y se utilizaron como referencia para el análisis de las muestras recubiertas.

En las Figuras 1 y 2 se observan los espectros de las muestras tratadas térmicamente y recubiertas.

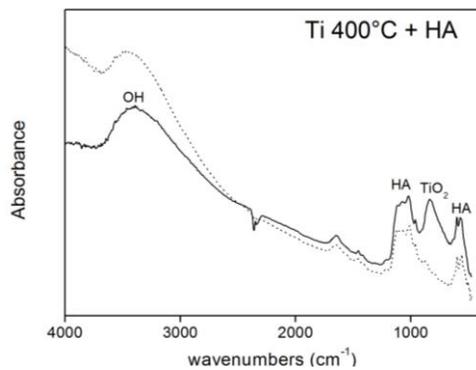


Figura 1: Espectro DRIFT de la muestra tratada a 400 °C, polarización p (línea completa) y polarización s (línea punteada)

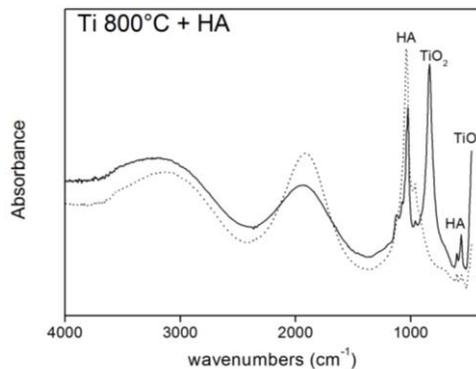


Figura 2: Espectro DRIFT de la muestra tratada a 800 °C, polarización p (línea completa) y polarización s (línea punteada)

Al utilizar la polarización p se observan las bandas pertenecientes al óxido de titanio y al recubrimiento de hidroxiapatita. Sin embargo al utilizar la radiación con polarización s los modos LO de vibración del óxido no pueden observarse. Este hecho hace posible la caracterización de la estructura amorfa/cristalina del TiO_2 . En principio puede verificarse que al utilizar polarización s las bandas que desaparecen son las que corresponden a los modos LO de vibración del TiO_2 . Además la estructura amorfa puede distinguirse debido a la obtención de una banda ancha. La aparición de bandas agudas se asocia a la presencia de estructuras cristalinas. Finalmente, la anatasa y el rutilo pueden distinguirse debido a que solamente el rutilo tiene una banda LO $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$.

CONCLUSIONES

El análisis DRIFT de películas delgadas aplicando el efecto Berreman es rápido y simple, y permite la identificación de la estructura amorfa o cristalina de películas muy delgadas de TiO_2 aun en presencia de otros recubrimientos, tales como depósitos de hidroxiapatita, sobre las películas de óxido, lo que mediante técnicas tradicionales como

difracción de rayos X puede verse complicado o impedido.

Esto permite ampliar la capacidad de caracterización superficial de implantes quirúrgicos lo cual es imprescindible para estudiar la respuesta biológica del tejido donde se encontrará alojado. El aporte en técnicas de análisis superficial es fundamental ya que es la superficie del implante la que se encuentra en contacto directo con el organismo, y la que va a desencadenar su respuesta primaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Berreman D.W. (1963). Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films. *Phys. Rev.*, 130, 2193–2198
- Faure J., Balamurugan A., Benhayoune H., Torres P., Balossier G., Ferreira J.M.F. (2009). Morphological and chemical characterisation of biomimetic bone like apatite formation on alkali treated Ti6Al4V titanium. *Materials Science & Engineering C*, 29, 1252-1257
- Kodama A., Bauer S., Komatsu A., asoh H., Ono S., Schmuki P. (2009). Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO_2 nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 5, 2322-2330
- Mihrianyan A., Forsgren J., Strømme M., Engqvist H. (2009). Assessing surface area evolution during biomimetic growth of hydroxyapatite coatings. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 25, 1292-1295
- Ng B.S., Annergren I., Soutar A.M., Khor K.A., Jarfors A.E.W. (2005). Characterisation of a duplex TiO_2/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. *Biomaterials*, 26, 1087-1095
- Scarel G., Hyde G.K., Hojo D., Parsons G.N. (2008). Berreman effect in infrared absorption spectroscopy of ionic oxide coatings formed by atomic layer deposition on three-dimensional structures. *J. Appl. Phys.*, 104, 094314-094314-9
- Trasferetti B.C., Rouxinol F.P., Gelamo R.V., Bica de Moraes M.A., Davanzo C.U., de Faria D.L.A. (2004). Berreman Effect in Amorphous and Crystalline WO_3 Thin Films. *J. Phys. Chem. B*, 108, 12333-12338
- Zoppi R.A., Trasferetti B.C., Davanzo C.U. (2002). Infrared reflection-absorption characterization of TiO_2 films on ITO: detection of LO modes. *Electrochem. Comm*, 4, 301-304