

Influencia de la incorporación de nanopartículas de Au en procesos de corrosión en recubrimientos de TiO_2 obtenidos por OEP



Yury Paola García Gallego

Licenciada en Biología y Química

Tesis presentada como requisito para optar al título de:

Magister en Ciencia - Física

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Manizales, Colombia

2022

Influencia de la incorporación de nanopartículas de Au en procesos de corrosión en recubrimientos de TiO₂ obtenidos por OEP

Yury Paola García Gallego

Licenciada en Biología y Química

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencia - Física

Directora: Ph.D. Ing Elisabeth Restrepo Parra
Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

Codirectora: Ph.D. Julieta Riva
Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Manizales, Colombia

2022

A mis hijos.

El amor y la felicidad convertidos en personas, un amor conmensurable que llegara hasta el fin de mis días, son mi fuerza, mi motivación y fortaleza en este plano terrenal. Los amo con todo mi ser.

Agradecimientos

Agradezco a mis hijos y familia que me han apoyado en este camino de la academia, y en todos los proyectos que he emprendido, a la Universidad Nacional de Colombia y a la Universidad Nacional de Córdoba Argentina y en especial a las docentes Elisabeth Restrepo Parra y Julieta Rivas por la confianza, apoyo, dedicación y acompañamiento en este proceso, a todos mis compañeros de laboratorio en especial a Daniel Alejandro Pineda, quienes me orientaron con su sabiduría y conocimiento.

Resumen

En el presente trabajo se describe la influencia de la incorporación de nanopartículas de oro (AuNPs) en procesos de corrosión a recubrimientos de titanio, obtenidos por oxidación electro-lítica por plasma (OEP), en el cual, se planteó variar la concentración de nanopartículas de oro (3,75ppm Au; 7,5ppm Au; 15 ppm Au) en la solución. Las AuNPs fueron sintetizada mediante ablación láser en fase líquida. Los recubrimientos se realizaron sobre placas de titanio de 20x20x1 mm, en una solución acuosa acidificada con H₂SO₄ 0,1M; que contenía la variación de la concentración de las AuNPs.

La OEP se realizó en una fuente conmutada de tensión máxima de salida de 356 V, con una frecuencia de 2000 Hz, un ciclo útil del 10 % y una duración de 7 minutos. La caracterización de las AuNPs se llevó a cabo mediante varias técnicas incluyendo absorción atómica, UV-Vis y XRD. A partir de estas técnicas se encontró un tamaño de cristalito de aproximadamente de 8.9 nm y un tamaño aproximado de nanopartícula de 40-50nm. Los cambios a nivel morfológicos de los recubrimientos se determinaron mediante AFM y SEM que no hay diferencias significativas entre las muestras, los cambios a nivel composicional se efectuaron mediante XRD y XPS, evidenciando la presencia de las AuNPs no solo en la superficie del recubrimiento sino en el interior de esta. Para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se utilizó espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización en fluido biológico simulado. Se encontró que todas las muestras presentaban un mecanismo de corrosión mixto, que involucra tanto la corrosión de la superficie como la corrosión en el interior del recubrimiento. Sin embargo, se observó una disminución en la velocidad de corrosión de las muestras con AuNPs en comparación con la muestra sin AuNPs. Esto sugiere que la presencia de las AuNPs mejora la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

En general, este estudio proporciona una base para el desarrollo de nuevos materiales que incorporen nanopartículas de oro para mejorar la resistencia a la corrosión del titanio y, por lo tanto, su posible uso en aplicaciones biomédicas.

Palabras clave: Técnica OEP, Titanio, Nanopartículas de oro, Corrosión, SEM, XRD, XPS, biocompatibilidad.

Influence of the incorporation of Au nanoparticles on corrosion processes in TiO₂ coatings obtained by PEO

Abstract

The present work describes the influence of the incorporation of gold nanoparticles (AuNPs) in corrosion processes of titanium coatings, obtained by electrolytic oxidation by plasma (EPO), in which, it was proposed to vary the concentration of gold nanoparticles (3.75ppm Au; 7.5ppm Au; 15 ppm Au) in the solution. The AuNPs were synthesized by laser ablation in liquid phase. The coatings were performed on 20x20x1 mm titanium plates, in an aqueous solution acidified with 0.1M H₂SO₄; containing the variation of AuNPs concentration.

The EPO was performed on a switched-mode source with a maximum output voltage of 356 V, with a frequency of 2000 Hz, a useful cycle of 10% and a duration of 7 min. Characterization of the AuNPs was carried out by various techniques including atomic absorption, UV-Vis and XRD. From these techniques a crystallite size of approximately 8.9 nm and an approximate nanoparticle size of 40-50nm was found. The changes at the morphological level of the coatings were determined by AFM and SEM that there are no significant differences between the samples, the changes at the compositional level were performed by XRD and XPS, evidencing the presence of AuNPs not only on the surface of the coating but also in the interior of it. To evaluate the corrosion resistance of the coatings, electrochemical impedance spectroscopy and polarization resistance in simulated biological fluid were used. All samples were found to exhibit a mixed corrosion mechanism, involving both surface corrosion and corrosion inside the coating. However, a decrease in corrosion rate was observed for the samples with AuNPs compared to the sample without AuNPs. This suggests that the presence of AuNPs improves the corrosion resistance of the coating.

Overall, this study provides a basis for the development of new materials incorporating gold nanoparticles to improve the corrosion resistance of titanium and thus its potential use in biomedical applications.

Translated with www.DeepL.com/Translator (free version)

Keywords: OEP technique, Titanium, Gold nanoparticles, Corrosion, SEM, XRD, XPS, biocompatibility

Contenido

Agradecimientos	IV
Resumen	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	x
1 Capítulo 1	2
1.1 Introducción	2
1.2 Justificación	3
2 Capítulo 2	5
2.1 Fundamentos Teóricos	5
2.1.1 Síntesis de Nanopartículas por Ablación Laser	5
2.1.2 Síntesis de AuNPs por (PLAL)	6
2.1.3 El Titanio	6
2.1.4 Fluido biológico simulado	7
2.1.5 Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP)	7
2.1.5.1 Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP)	8
2.1.6 Técnicas Electroquímicas	8
2.1.7 Celda electroquímica	9
2.1.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	9
2.1.9 Resistencia a la polarización (Tafel)	10
3 Capítulo 3	12
3.1 Estado del arte	12
3.2 Planteamiento del problema de investigación	13
3.2.1 Pregunta de investigación	14
4 Capítulo 4	15
4.1 Objetivos	15
4.1.1 Objetivo general	15
4.1.2 Objetivos específicos	15

5	Capítulo 5	16
5.1	Materiales y métodos	16
5.2	Síntesis de recubrimiento TiO ₂ / AuNPs	17
5.2.1	Síntesis de la AuNPs	17
5.3	Formación de los recubrimientos TiO ₂ /AuNPs	18
5.3.1	Preparación de los sustratos	18
5.3.2	Síntesis de TiO ₂ / AuNPs por OEP	18
5.3.3	Evaluación electroquímica	19
5.4	Técnicas de caracterización	19
5.4.1	Caracterización de las AuNPs	20
5.4.2	Caracterización de los recubrimientos de TiO ₂ /AuNPs	21
5.4.3	Ensayos electroquímicos	21
6	Capítulo 6	22
6.1	Resultados y análisis	22
6.2	Síntesis y caracterización de las AuNPs	22
6.2.1	Absorción Atómica (AA)	22
6.2.2	Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)	23
6.2.3	Difracción de rayos X (XRD)	24
6.3	Caracterización de los recubrimientos TiO ₂ /AuNPs	26
6.3.1	Morfología superficial y composición química	26
6.3.1.1	Análisis XRD	26
6.3.1.2	Análisis AFM	27
6.3.1.3	Análisis SEM	28
6.3.1.4	Mapeo químico EDX	30
6.3.1.5	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x	32
6.3.2	Ensayos electroquímicos	33
6.3.2.1	Espectroscopia de impedancia electrónica (EIS)	33
7	Capítulo 7	38
7.1	Conclusiones	38
8	Bibliografía	39

Lista de Figuras

2-1	Descripción del proceso de oxidación electrolítica por plasma	8
2-2	Esquema de una celda electroquímica	9
2-3	Circuito equivalente sencillo	10
2-4	Curvas de polarización	11
5-1	Etapas del proyecto	16
5-2	Técnica PLAL para síntesis de las AuNPs, la energía láser utilizada fue de 120 mJ durante 5 minutos y un volumen de 10 mL de solvente (agua).	17
5-3	Preparación de soluciones	18
5-4	Formación de los recubrimientos por OEP	19
5-5	Preparación de muestra AuNPs en sustrato de silicio	20
5-6	Esquema de la celda electroquímica, para los ensayos electroquímicos	21
6-1	Espectro de absorción de UV-Vis de las AuNPs sintetizadas por ablación láser.	23
6-2	Difractograma de rayos X de las AuNPs	24
6-3	Difractogramas. Ajuste a una función Gaussiana, muestra patrón (a), ajuste a una función Lorentziana patrón de las AuNPs (b).	25
6-4	Difractograma de rayos X de los recubrimientos TiO ₂ , con AuNPs y sin AuNPs	26
6-5	Micrografías AFM 3D de análisis de rugosidad de los recubrimientos de TiO ₂ /AuNPs.	27
6-6	Influencia de la concentración de AuNPs en la rugosidad de los recubrimientos de TiO ₂ /AuNPs.	28
6-7	Micrografías SEM de la porosidad de los recubrimientos variando la concentración de las AuNPs, a) 5,000x aumento y b) 10,000 x aumento	29
6-8	Influencia de la concentración de AuNPs en los recubrimientos de TiO ₂ /AuNPs tamaño de poro y número de poros.	30
6-9	Imagen SEM con mapeo químico.	31
6-10	Imagen SEM con EDS, zona 3 y 4.	32
6-11	Espectro XPS, del recubrimiento de 15 ppm Au.	33
6-12	Diagrama Nyquist comparación de respuesta con diferentes concentraciones.	34
6-13	Circuitos equivalentes correspondientes a los ensayos de corrosión de las muestras.	34
6-14	Representación esquemática de los circuitos equivalentes	35
6-15	Comparación de las curvas de polarización para las diferentes concentraciones.	36

6-16 Tendencia 37

Lista de Tablas

6-1	Valores cuantitativos Circuitos equivalentes	35
6-2	Valores extraídos de las curvas de polarización.	37

1 Capítulo 1

1.1. Introducción

La necesidad actual de encontrar materiales metálicos con características y propiedades altamente beneficiosas para los implantes biomédicos, ponen a la vanguardia al titanio como material predilecto para este fin, por sus propiedades anticorrosivas, biocompatibles y mecánicas [1] [2]; sin embargo, aún se enfrenta a problemas de vida útil en el organismo por motivos de desgaste, resistencia a la tracción, ductilidad, resistencia a la fatiga, envejecimiento y corrosión [3].

Lo mencionado desafía la búsqueda de técnicas que mejore algunas de estas propiedades. Una de ellas es la oxidación electrolítica por plasma (OEP) es una técnica económica, rápida y fácil de implementar, la cual facilita no solo la realización recubrimientos cerámicos, sino que también, es empleada en la incorporación de diferentes iones y nanopartículas Ag [1] y Au. Esta técnica al modificar la superficie del material favorece la capacidad biocompatible por la adhesión celular y se incrementan las características de este metal.

Dado lo anterior, en este trabajo se realizó la incorporación de nanopartículas de Au en recubrimientos de TiO_2 . Se realizó por medio de la oxidación electrolítica por plasma, variando la concentración de estas, utilizando una fuente de alimentación conmutada de voltaje máximo de salida de 356 V (DC no regulada), una frecuencia de pulso de 2000 Hz y un ciclo de trabajo 10 % por 7 min en un volumen aproximado de 400 ml de una disolución electrolítica de ácido sulfúrico al 0,1 M. Posteriormente, se determinó la resistencia a la corrosión por medio de técnicas electroquímicas.

Para la caracterización de las nanopartículas de Au se realizaron mediciones de espectroscopía UV-Vis, absorción atómica (A.A.) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y para los recubrimientos de TiO_2 con nanopartículas de Au se empleó microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Posteriormente se evaluó la resistencia a la corrosión por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia a la polarización.

1.2. Justificación

El TiO_2 se pone a disposición de las aplicaciones médicas por sus características de durabilidad, biocompatibilidad, propiedades anticorrosiva [4] y propiedades mecánicas [5]. Actualmente, se busca mejorar estas propiedades, en especial, las anticorrosivas, pues lo que se busca es garantizar un mayor tiempo en el desgaste del material, con el propósito de alargar la vida útil de los implantes, sin tener repercusiones en los pacientes, puesto que cuando se realiza una intervención de reemplazo de prótesis, se busca no tener inconvenientes, como procesos inflamatorios, infecciosos, poca durabilidad, incompatibilidad, que con lleven al rechazo de los implantes por parte de organismo, esto se convierte en procesos más traumáticos para los pacientes, que se derivan en cambios de las prótesis, amputaciones y hasta la muerte [6].

Estas cualidades pueden variar con la incorporación de nanopartículas de Ag y Au por medio de la OEP, la cual, es una técnica ampliamente utilizada por ser económica, reproducible y amigable con el medio ambiente [7]. En ese orden de ideas, en el presente trabajo, surgió la idea de involucrar técnicas como la ablación láser para la síntesis de nanopartículas de Au y la OEP para incorporación de iones durante la formación de recubrimientos de TiO_2 y posteriormente, evaluar la velocidad a la corrosión mediante técnicas electroquímica.

Adicionalmente, en este proyecto se busca fortalecer la interacción entre instituciones públicas internacionales de Educación superior, como es la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad Nacional de Córdoba (Argentina), además de contar con el apoyo de la Universidad Industrial de Santander (UIS), de esta forma, aprovechar los recursos existentes en las instituciones articulando a través de un proyecto de investigación.

El presente trabajo se divide en fundamentación teórica enfocados en la incorporación de iones y nanopartículas mediante la OEP y el comportamiento ante procesos de corrosión. Posteriormente, se realizó una revisión bibliográfica del estado del arte, desde la síntesis de nanopartículas por ablación laser y de la aplicación de la técnica OEP, hasta la evaluación en diferentes procesos físicos y biológicos, con el fin de describir el comportamiento a procesos corrosivos del material. A partir de lo anterior, se planteó un problema y la pregunta de investigación, acerca de la influencia de la incorporación de nanopartículas de oro (AuNPs) en procesos de corrosión a recubrimientos de titanio, obtenidos por oxidación electrolítica por plasma (OEP). Seguidamente, se planteó una metodología para establecer un diseño experimental, y las variables relacionadas (variación de concentración de AuNPs y velocidad de corrosión), para establecer las condiciones de los potenciostatos. Luego, se presentan los resultados de la síntesis de las nanopartículas, como también de la síntesis de los recubrimientos y posteriormente su comportamiento en resistencia a la polarización y resistencia a la corrosión. Finalmente, se presentan las conclusiones de la investigación y las recomenda-

ciones trabajo futuros.

2 Capítulo 2

2.1. Fundamentos Teóricos

En esta sección se describe brevemente la síntesis de las nanopartículas mediante ablación láser, la técnica de oxidación electrolítica por plasma, la descripción del titanio como material idóneo en implantes biomédicos, posteriormente la influencia que tienen las nanopartículas de oro en procesos biocompatibles, el fluido biológico simulado y seguidamente la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas.

2.1.1. Síntesis de Nanopartículas por Ablación Laser

Actualmente, la síntesis de nanopartículas con alto grado de pureza es de gran importancia en diferentes campos de la investigación. En ese sentido, diversas técnicas han sido empleadas para la formación de nanopartículas [8], [9], [10], [11], con algunos inconvenientes por ejemplo: en los procesos químicos se requiere de reactivos para determinar el tamaño de estas y produciendo desechos no tan amigables con el ambiente; en producción de fase gaseosa se obtiene alta pureza, no obstante, la aglomeración de las nanopartículas es muy probable debido a la interacción partícula-partícula; en fase sólida o triturado es muy factible que durante el macerado ocurra contaminación de estas. Una manera de estabilizar y obtener nanopartículas de alta pureza en medio acuoso y libres de ligando, es posible mediante ablación por láser pulsado en líquidos (PLAL, del inglés: Pulsed Laser Ablation in Liquid), [12] [13]. La técnica de PLAL básicamente consiste en extraer material particulado de un sólido inmerso en solventes (agua, etanol, tolueno). Adicionalmente, la PLAL es una técnica versátil y permite la síntesis de una amplia gama de nanopartículas como: metales [14], óxidos [15], alótropos de carbón [16], nanopartículas magnéticas, entre otros.

La técnica de PLAL además de sintetizar nanopartículas rápidamente, tiene la propiedad de producir nuevos materiales con características específicas en aplicaciones biológicas, catalíticas, entre otras [17], [18]. Durante la producción de nanopartículas mediante PLAL, se establecen parámetros síntesis como: blanco (target), regularmente metales o aleaciones; parámetros del láser, como repetitividad de disparos del láser, frecuencia del láser, longitud de onda, energía, duración del pulso y el solvente.

2.1.2. Síntesis de AuNPs por (PLAL)

La síntesis de nanopartículas de metales es de gran interés en la ciencia de la nanotecnología, por sus diversas aplicaciones, entre ellas encontramos al oro como gran sujeto de interés. Es bien conocido desde la antigüedad que el oro tiene grandes propiedades mecánicas, de estabilidad química, biocompatibles y de durabilidad. En su forma nano particulado el oro es de gran importancia en el ámbito biológico y biomédico ya que brinda gran variedad de aplicaciones como potencializadores, catalizadores, vectores de transporte (fármacos y genes) [19], y altamente terapéutico, ya sea por un estímulo biológico externo o interno [20].

La síntesis de AuNPs por PLAL es frecuentemente utilizada por no requerir de solventes químicos perjudiciales, cuando se requiere su aplicación en procesos biológicos o médicos, son empleadas para determinar su capacidad antimicrobiana [21], propiedades antiinflamatorias [22] y biocompatibilidad; en este último, una de las características determinantes es que la velocidad de corrosión sea baja, para garantizar que la pérdida de material sea lenta e inerte [23].

2.1.3. El Titanio

El titanio es un elemento que pertenece a los metales de transición. Tiene un número atómico de 22 y su peso atómico es de 48. Presenta un aspecto plateado- grisáceo, brillante. Su densidad es de $4,5 \text{ g/cm}^3$, que le brinda la propiedad de ser el metal más ligero de los utilizados hasta el momento en el campo dental. Su modo cristalino se da en el sistema hexagonal, característica que le permite tener una relativa resistencia a la deformación plástica (como el zinc, cobalto, manganeso, etc.), incluso más que los materiales que cristalizan en el sistema cúbico. Sin embargo, el titanio presenta un cierto grado de ductilidad [24]. Cuando este es calentado a más de $882 \text{ }^\circ\text{C}$ sufre una transformación alotrópica y cambia su sistema de cristalización, de hexagonal a cúbico y de ahí modo centrado. La forma hexagonal, recibe el nombre de Titanio alfa, mientras que la cúbica se denomina titanio beta en las aleaciones donde el titanio alfa y el titanio beta cobran su importancia [25]. Aunque en la práctica se hable de titanio puro (“comercialmente puro” o Ti c. p.), pero con algunas trazas de impurezas, tales como nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, a concentraciones muy bajas. Es por ello que el titanio es el material que más se emplea en implantología actualmente, gracias a sus propiedades mecánicas, fuerza específica, resistencia a la corrosión [26] y biocompatibilidad [27].

El titanio propende a combinarse con el oxígeno, con el que forma una capa de óxido, razón por la cual es tan resistente a la temperatura ambiente (a la corrosión) [28] mediante el fenómeno de pasivación, que protege a la masa del metal. De los óxidos de Titanio que tienden a formarse en mayor medida es el TiO_2 y también el TiO y el Ti_2O_3 .

2.1.4. Fluido biológico simulado

El fluido biológico simulado (FBS) es una solución acuosa que se utiliza como sustituto del fluido biológico real en estudios *in vitro* para imitar las condiciones fisiológicas del cuerpo humano. El FBS se compone de varios componentes, como iones, proteínas, electrolitos, enzimas y glucosa, que se encuentran en el fluido biológico humano. Estos componentes son cuidadosamente seleccionados y mezclados en las proporciones correctas para imitar las características físicas y químicas del fluido biológico humano.

La utilización del FBS permite a los investigadores realizar pruebas y estudios en un ambiente controlado, sin la necesidad de utilizar fluidos biológicos humanos reales, que pueden ser costosos y éticamente cuestionables. Además, el uso del FBS proporciona un entorno experimental uniforme y reproducible que es esencial para comparar los resultados de diferentes experimentos [29].

El FBS se utiliza comúnmente en estudios de ingeniería de tejidos, biomateriales y ciencias médicas, donde se necesitan estudiar las respuestas de los materiales biológicos a diferentes entornos y situaciones. Por ejemplo, en el campo de la ingeniería de tejidos, el FBS se utiliza para imitar las condiciones fisiológicas del cuerpo humano para estudiar el crecimiento celular y la formación de tejidos. En la ciencia de los materiales, se utiliza para estudiar la respuesta de los biomateriales a diferentes entornos, como la corrosión y la degradación en el cuerpo humano[30].

2.1.5. Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP)

La técnica de oxidación electrolítica por plasma (OEP) es un proceso electroquímico, en el cual se involucran tensiones mayores a 100 V y corrientes igual o mayores a 1,0 A. Durante el proceso de OEP se generan descargas localizadas sobre la superficie metal-electrolito [31]. De las diversas ventajas de la técnica además de ser amigable con el medio ambiente, es de realizar la síntesis por plasma a temperatura ambiente y presión ambiental [32]. Los procesos de OEP se realizan sobre sustratos Ti, Al, Mg o aleaciones de estos. Los recubrimientos generados son de tipo cerámico y material poroso, lo cual brinda diversas características [5], [33]–[35].

Además de la modificación superficial, la técnica OEP permite incorporar elementos presentes electrolito; estos iones introducen nuevos niveles de energía adicionales en la estructura de la banda, lo que permite que más portadores se difundan con éxito en la superficie, como consecuencia mejora la capacidad de adsorción y sus propiedades catalíticas o de corrosión. Dentro de los iones característicos incorporados en el TiO₂ destacan metales como: Fe [36], Mn, Cu [37], Cr [37], [38], Ag [37], [39], Au [37], [40], Zn [41], Co [37], Eu [42] y no metálicos

como: N, C, S [43], P [44], [45], B [46]–[48].

2.1.5.1. Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP)

La técnica de OEP al realizarse en medio acuoso genera procesos fenomenológicos tanto en el cátodo donde se produce H_2 (g) y reducción del metal $Mn+$ a $M0$; en la parte del ánodo (desde el metal) se genera la oxidación del metal $M0$ a $Mn+$ y desde la parte del electrolito disociación de iones presentes en la disolución, los cuales se incorporan al ánodo para formar óxidos metálicos como se observa en la **Figura 2-1** [49]. Durante estos procesos de OEP se generan canales de descargas, como consecuencia de la ruptura dieléctrica. Estos canales producen una chispa dando origen al gas ionizado en el canal [50]. Lo canales pueden alcanzar temperaturas entre 3000 K a 6000 K, la cuales son necesarias para fundir el metal y de esta manera incorporar iones presentes en la solución [49].

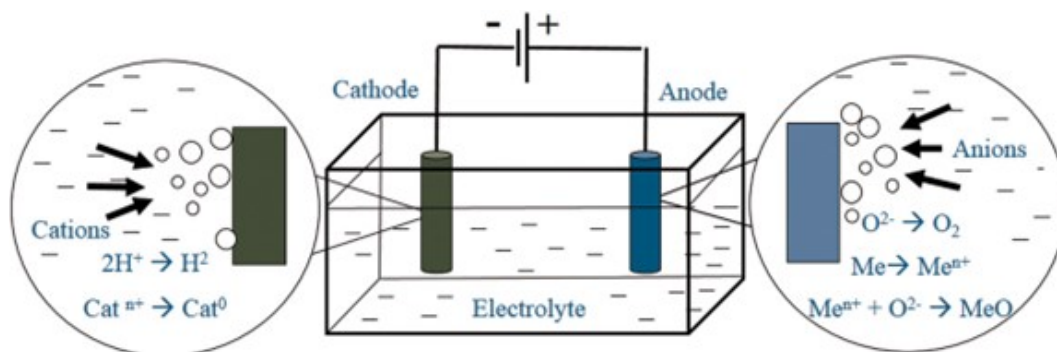


Figura 2-1: Descripción del proceso de oxidación electrolítica por plasma

Por otra parte, además de la incorporación de diferentes iones, la técnica presenta una amplia gama de parámetros a la hora de realizar la síntesis tales como variación en la tensión, corriente, ciclo útil, frecuencia, tipo de onda y concentración del electrolito. Este último favorece la conductividad entre los electrodos y puede favorecer la disminución en la tensión a la hora de alcanzar la ruptura dieléctrica durante el proceso de plasma.

2.1.6. Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas estudian el comportamiento eléctrico de un analito con una solución normalmente acuosa, dentro de una celda electroquímica. Estas técnicas se caracterizan por su gran precisión, alto grado de sensibilidad y buen estado de selectividad, cabe destacar que la electroquímica no mide concentraciones, sino que mide comportamiento o actividad. Tienen alta gama de utilidades, tanto como comportamiento con metales, evolución de antioxidantes en alimentos y sumamente importante para la evaluación de la corrosión

de los metales [51]. Dentro de las técnicas electroquímicas podemos encontrar las que miden resistencia a la polarización Tafel y la espectroscopia de impedancia electrónica EIS las cuales están basadas en los principios de reacciones óxido-reducción [52].

2.1.7. Celda electroquímica

Las celdas electroquímicas están constituidas por tres componentes importantes, (1) unos electrodos (un ánodo y un cátodo), (2) un electrolito, como medio conductor, comúnmente se ha utilizado el fluido biológico simulado cuando se requiere medir propiedades biocompatibles, y (3) una conexión eléctrica entre los electrodos. En la **Figura 2-2** se muestra el esquema de este montaje.

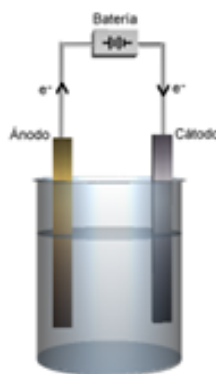


Figura 2-2: Esquema de una celda electroquímica

2.1.8. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica utilizada para estudiar la respuesta de un sistema electroquímico ante una pequeña señal de corriente alterna (AC) aplicada. En otras palabras, EIS es una técnica no invasiva que se utiliza para estudiar la respuesta de un sistema electroquímico frente a pequeñas perturbaciones de voltaje o corriente, y proporciona información sobre la cinética de los procesos electroquímicos, las propiedades de transporte de los iones y la resistencia eléctrica del sistema.

En la técnica EIS, se aplica una señal de corriente alterna de amplitud y frecuencia conocidas al sistema electroquímico a estudiar. La respuesta del sistema a esta señal se mide en términos de la impedancia, que es la relación entre el voltaje de la señal y la corriente resultante que fluye a través del sistema. La impedancia se mide en función de la frecuencia

de la señal de corriente alterna, y se represente en forma de espectro de impedancia.

El espectro de impedancia electroquímica se compone de dos componentes principales: la resistencia (R) y la reactancia (X), y se representa en un plano complejo. La resistencia representa la oposición al flujo de corriente en un circuito eléctrico (ver **Figura 2-3**) y la reactancia representa la capacidad de almacenamiento o liberación de energía eléctrica. La impedancia total (Z) del sistema es la suma de la resistencia y la reactancia, y se puede expresar en forma polar (módulo y fase) o rectangular (parte real e imaginaria)[53].

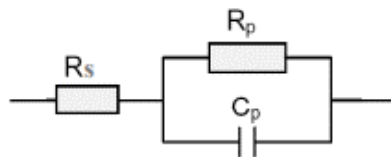


Figura 2-3: Circuito equivalente sencillo

La interpretación del espectro de impedancia permite la identificación de procesos electroquímicos en el sistema, como la capacitancia de la doble capa eléctrica, la resistencia de transferencia de carga, la difusión de iones y la resistencia eléctrica del electrolito. La EIS se utiliza ampliamente en la investigación y el desarrollo de materiales electroquímicos, sensores, dispositivos de almacenamiento de energía, y en la evaluación de la corrosión en metales y aleaciones[54].

2.1.9. Resistencia a la polarización (Tafel)

La técnica de resistencia a la polarización, también conocida como técnica de Tafel, es una técnica electroquímica utilizada para estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas. Esta técnica se utiliza para medir la relación entre la corriente y el potencial aplicado en una celda electroquímica.

La resistencia a la polarización se basa en la ley de Faraday de la electrolisis, que establece que la cantidad de material que se oxida o se reduce en una celda electroquímica es proporcional a la carga eléctrica transferida en la celda. En una celda electroquímica, el potencial aplicado en los electrodos es la fuerza impulsora para las reacciones electroquímicas.

La técnica de resistencia a la polarización se utiliza para determinar la relación entre la corriente y el potencial aplicado en la celda electroquímica. Esta relación se representa en un gráfico llamado curva de Tafel. La curva de Tafel se obtiene midiendo la corriente que fluye

en la celda electroquímica en función del potencial aplicado. La curva de Tafel es una curva en forma de S que muestra cómo varía la corriente con el potencial aplicado (ver **Figura 2-4**).

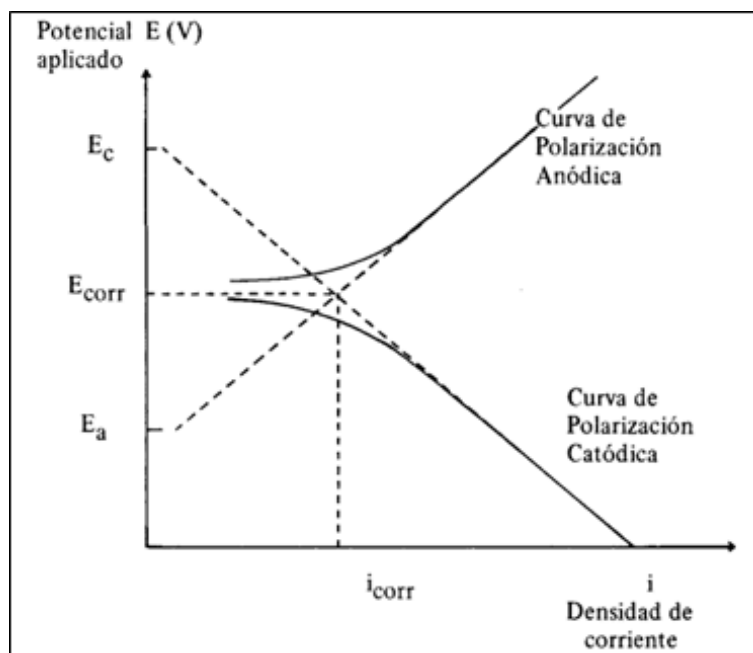


Figura 2-4: Curvas de polarización

La curva de Tafel se utiliza para determinar la velocidad de reacción de una reacción electroquímica. La velocidad de reacción se puede determinar a partir de la pendiente de la curva de Tafel. En la región lineal de la curva de Tafel, la pendiente de la curva es proporcional a la velocidad de la reacción. La velocidad de la reacción también se puede determinar a partir de la constante de velocidad de Tafel.

La técnica de resistencia a la polarización se utiliza para estudiar las reacciones de oxidación y reducción en solución acuosa. Esta técnica es muy útil para determinar la cinética de las reacciones electroquímicas en sistemas biológicos, ya que muchos procesos biológicos están controlados por reacciones electroquímicas [55].

3 Capítulo 3

3.1. Estado del arte

Este capítulo expone una revisión bibliográfica gradual de la técnica OEP utilizada para la incorporación de iones, como también la importancia del titanio como material idóneo en implantes biomédicos, así mismo de la implementación del oro como material biocompatible y el comportamiento de la corrosión como estudio preliminar para mediciones de compatibilidad.

En las aplicaciones biomédicas se emplean diversos materiales metálicos dentro de los cuales se destacan el magnesio [56], aluminio [11], y el titanio y sus aleaciones [57]. El titanio es uno de los más usados por su duración, baja densidad, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [25]; adicionalmente, presenta mejores bondades para ser utilizados reemplazando estructuras óseas, implantes dentales, placas y tornillos para la fijación de prótesis [2],[58], entre otros, lo que lo convierte en un material con muy buenas características de aplicación.

Así mismo, algunos estudios mencionan el desempeño y las características del titanio utilizado en aplicaciones biocompatibles, además, de la búsqueda de mejoras en las propiedades mediante la incorporación de iones y nanopartículas metálicas como Ag [59], Cu [60], Zn [61] y Au [21], las cuales brindan ventajas antibacteriales, mayor estabilidad, y mejora en la fijación celular [62], [63]. Dichos materiales han sido incorporados mediante técnicas como la oxidación electrolítica por plasma (OEP), la cual, favorece la formación de recubrimientos cerámicos de tipo óxido, modificación superficial lo que genera un aumento en la rugosidad y porosidad del material [32], esto le confiere a los materiales mayor resistencia al desgaste, corrosión y mayor dureza [64], [65], biocompatibilidad mejorada, biodegradabilidad, estabilidad térmica y mejora de las propiedades dieléctricas.

En ese sentido, a continuación, se presenta estudios relevantes acerca de la incorporación de iones en TiO_2 mediante la técnica OEP, para el análisis mediante técnicas electroquímicas, destacando la velocidad de corrosión. Por ejemplo, Ryong et al, (2015) [66], investigaron el efecto en la superficie del TiO_2 variando las concentraciones de nanopartículas de Ag mediante OEP, observaron que a mayor concentración de iones, se generó un diámetro mayor de poros y una menor densidad de estos, como consecuencia que a mayor cantidad de iones de Ag presentes en la solución se genera mayor conductividad eléctrica [32], posteriormente, evaluaron la respuesta biológica en los recubrimiento, y concluyeron que el baño que tenía

0,1 g/L de nanopartículas de Ag tenía mejor comportamiento en la proliferación celular. Así mismo, Yang et al, (2016) [67], evaluaron la citocompatibilidad y actividad bacteriana en nanotubos de titanio obtenidos por anodización electroquímica incorporando nanopartículas de Au, variaron la concentración de nanopartículas por medio del tiempo de exposición en ultrasonido. Esto mostró que, a mayor tiempo de exposición, mayor cantidad de nanopartículas fueron incorporadas debido a la interacción electrostática: En las pruebas se observaron una mejora de la citocompatibilidad debido a que las células desarrollan más filopodios en comparación con el blanco. Por otra parte Mónica et al 2019 [63] estudiaron la actividad bacteriana de los recubrimiento porosos de TiO_2 dopados con Ag, sobre sustratos de Ti sintetizados por oxidación electrolítica por plasma, este estudio lo llevaron a cabo variando la concentración de AgNPs en el electrolito, encontrando que; la adición de AgNPs de interfiere en la modificación del recubrimiento, pero si tiene mejor comportamiento, en comparación con los que no contenían AgNPs.

3.2. Planteamiento del problema de investigación

El titanio es ampliamente utilizado para realizar implantes médicos por sus diferentes propiedades, pero presenta falencias como la falta de biomimetismo y fallas prematuras [25], lo cual la comunidad científica pretende prevenir mejorando las propiedades de este material. Se han realizado una variedad de estudios en búsqueda de estrategias para mejorar la estabilidad biocompatible del titanio, dentro de las que podemos destacar a, Junjie Yang et al, 2017 [68], quienes evaluaron el comportamiento de la corrosión de recubrimientos de Mg preparados mediante OEP en una solución electrolítica fosfato alcalino, variando las concentraciones de nanopartículas de hidroxiapatita. La incorporación de estas, reduce la porosidad y el tiempo de corrosión.

Por otra parte, H. Fakhr et al, 2017 [69], estudiaron resistencia a la corrosión de la OEP híbrido en placas de titanio, variando la intensidad de corriente, los recubrimientos se hicieron en dos capas variando el electrolito, llegando a la conclusión que la morfología de la primera capa afecta la morfología de la segunda capa, La comparación del rendimiento frente a la corrosión de las muestras con morfología porosa reveló que la aplicación de baja densidad de corriente mejora la resistencia a la corrosión.

Finalmente, Nadimi et al, 2021[70], investigaron cómo la adición de nanopartículas de ZnO y ZrO_2 impacta la microestructura, el comportamiento a la corrosión y las propiedades antibacterianas de los recubrimientos de PEO en la aleación de Ti-6Al-4V. Utilizando una solución electrolítica a base de fosfato, los autores descubrieron que la adición de partículas de Zn y Zr mejoró la resistencia a la corrosión al modificar la superficie de los recubrimientos de PEO a base Ti-6Al-4V. Aunque los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión

del Ti-6Al-4V, el efecto de las nanopartículas ZnO sobre la corrosión no fue significativo. Se sugiere que se estudie la incorporación de iones de oro por el proceso OEP, ya que podría influir en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de TiO₂.

En presente trabajo se evaluó la incorporación de nanopartículas de Au en recubrimientos de TiO₂, basándose en el enfoque presentado por Nadimi, considerando que el Au puede presentar mejores propiedades en la velocidad de corrosión, superiores a las del Zn y Zr. De acuerdo con lo anterior, para el presente proyecto de investigación surge la siguiente pregunta de investigación.

3.2.1. Pregunta de investigación

¿Cuál es el efecto de la corrosión dada la incorporación de nanopartículas de oro en recubrimientos de TiO₂ obtenidos mediante la técnica de OEP?

4 Capítulo 4

4.1. Objetivos

4.1.1. Objetivo general

Determinar la influencia de la incorporación de nanopartículas de Au en la resistencia a la corrosión en los recubrimientos de TiO₂ obtenidos por OEP.

4.1.2. Objetivos específicos

- Obtener nanopartículas de Au mediante la técnica de ablación láser.
- Sintetizar recubrimientos de TiO₂ realizando variaciones en las concentraciones de nanopartículas de Au mediante la técnica de oxidación electrolítica por plasma.
- Caracterizar estructural, morfológica y composicionalmente los recubrimientos de TiO₂/AuNPs mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- Analizar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos TiO₂/AuNPs por técnicas electroquímicas.

5 Capítulo 5

5.1. Materiales y métodos

La metodología que se empleó en este trabajo de investigación es de tipo básica, lo que significa es que busca examinar la influencia de la concentración de AuNPs en los procesos de corrosión, el enfoque está direccionado a incrementar el conocimiento de principios fundamentales. Los resultados de esta investigación conllevan a largo plazo, a aplicaciones prácticas o generación de nuevo conocimiento; por lo tanto, la ciencia básica tiene un papel importante en la relación “investigación, desarrollo e innovación”. Adicionalmente, se tomará un tratamiento cuantitativo con un alcance descriptivo, ya que, busca especificar las propiedades, características del material de estudio.

La investigación fue de tipo experimental, propia de la investigación cuantitativa. Las etapas que se llevaron a cabo en esta investigación fueron:

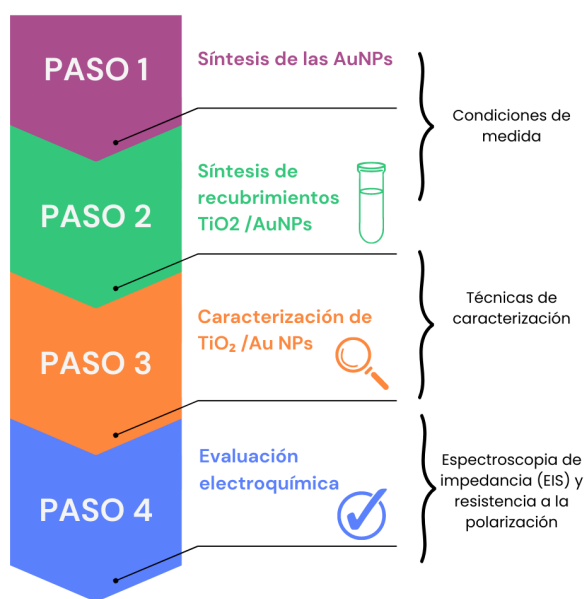


Figura 5-1: Etapas del proyecto

5.2. Síntesis de recubrimiento TiO₂ / AuNPs

A continuación, se muestra la metodología y los parámetros empleados para la síntesis de las AuNPs, por medio de PLAL y las condiciones de la fuente de OEP para la síntesis de los recubrimientos.

5.2.1. Síntesis de la AuNPs

La obtención de las nanopartículas se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Catálisis, perteneciente a la Universidad Industrial de Santander (UIS) Colombia - Bucaramanga, mediante la técnica de ablación por láser pulsado (PLAL) en solución acuosa, utilizando un blanco de oro, comercialmente adquirido.

La ablación láser se realizó con un equipo Q-Smart (Quantel) provisto de un láser con una longitud de onda de 532 nm. Se hizo incidir el láser con una frecuencia de 10 Hz y pulso de 8 ns en un blanco de oro (99,99 % pureza, Kurt Lesker) de 50 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor, sumergido en agua tipo I (Milli-Q), dentro de un vaso de precipitados de 15 mL. La distancia entre el espejo y el fondo del vaso de precipitados se mantuvo en 32,5 cm y la altura entre la superficie del líquido y el blanco dependería del volumen del solvente. La **Figura 5-2** ilustra el montaje diseñado para el experimento.

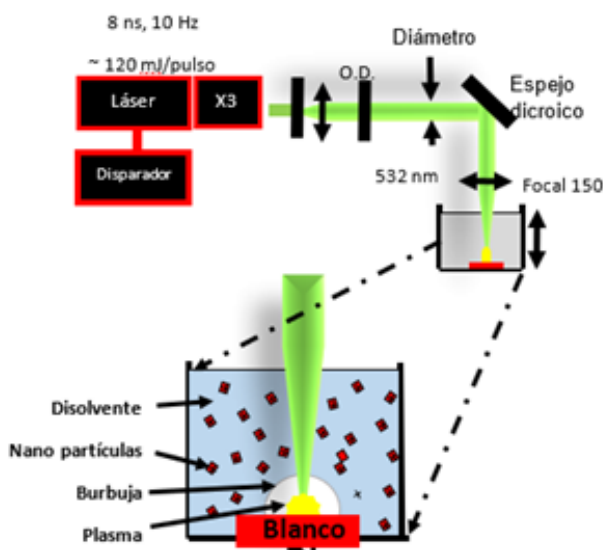


Figura 5-2: Técnica PLAL para síntesis de las AuNPs, la energía láser utilizada fue de 120 mJ durante 5 minutos y un volumen de 10 mL de solvente (agua).

5.3. Formación de los recubrimientos $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$

5.3.1. Preparación de los sustratos

Para el proceso de OEP, se utilizaron láminas de Ti comercialmente adquiridas de tipo ASME-SB-265 de grado 2 de 99% de pureza, con dimensiones de 20x20x1 mm. Los sustratos fueron pulidos empleando papeles abrasivos comprendidos entre 400 y 1200 de SiC; seguidamente, se realizó un desengrasado mediante ultrasonido (BRANSON 1510) en agua destilada e isopropanol durante 10 y 5 minutos respectivamente y finalmente un secado con un flujo de gas de nitrógeno.

5.3.2. Síntesis de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ por OEP

Para la síntesis de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ por OEP, se tuvo en cuenta las consideraciones reportadas por [32], se tomó como variable independiente la concentración de iones de Au y como variable dependiente la resistencia a la corrosión. En la experimentación se utilizó un blanco y 4 disolución electrolítica con diferentes concentraciones [0], [3,75], [7,5] y [15] ppm de AuNPs, en un medio ácido (ver **Figura 5-3**).

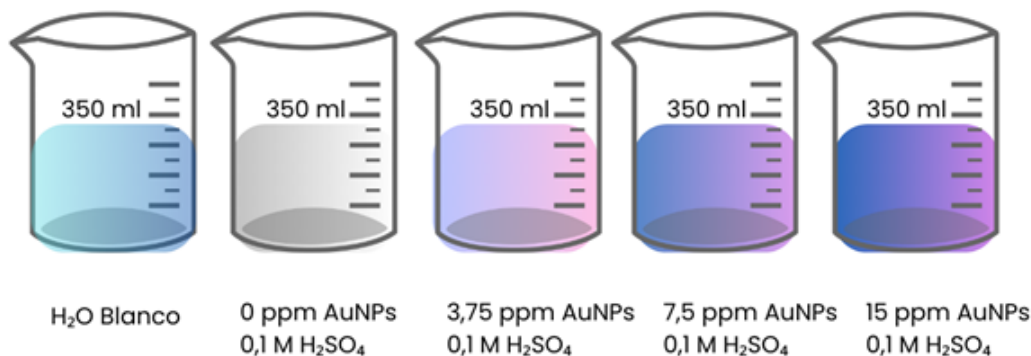


Figura 5-3: Preparación de soluciones

El OEP se llevó a cabo con una fuente de alimentación conmutada, de voltaje máximo de salida de 350 V (DC no regulada), una frecuencia de pulso de 2000 Hz y un ciclo de trabajo 10% por 7 min en un volumen aproximado de 350 mL, se utilizaron láminas de titanio de 99% de pureza.

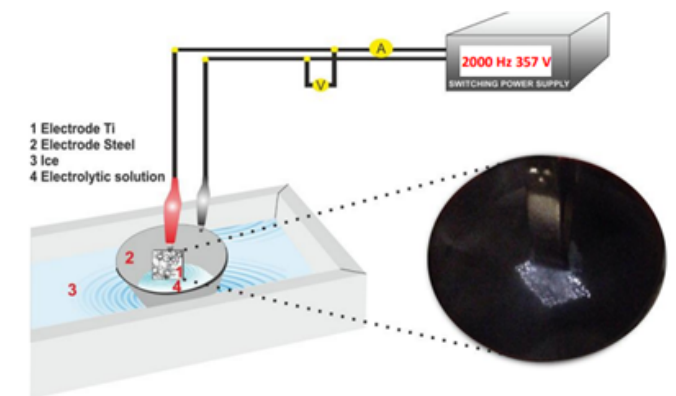


Figura 5-4: Formación de los recubrimientos por OEP

5.3.3. Evaluación electroquímica

Para la realización de los ensayos electroquímicos con el fin de evaluar las propiedades biocompatibles en los recubrimientos de TiO_2/Au , se emplearon las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia a la polarización (Tafel).

Se realizó una limpieza de la superficie de cada una de las muestras. Para esto se empleó una gota de alcohol isopropílico con el fin de eliminar la grasa y contaminantes presentes en la superficie. El medio electrolítico empleado fue fluido biológico simulado propuesto por Tadashi Kokubo y Hiroaki Takadama [71]. Este fluido simula la carga iónica del plasma sanguíneo lo que lo hizo idóneo para la evaluación preliminar de propiedades biocompatibles.

Para montaje de la celda electroquímica se empleó un electrodo de carbono como contraelectrodo, un electrodo de cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia y para el electrodo de trabajo la muestra. El medio corrosivo fue el fluido biológico simulado anteriormente mencionado y las condiciones del experimento fueron según la norma [72], [73].

Para llevar a cabo las medidas electroquímicas experimentales se dispuso de un potenciostato/ galvanostato Gamry 1000E donde inicialmente se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica y se continuó con la evaluación Tafel. Para el análisis de resultados se empleó el software Echem analyst, proporcionado por Gamry.

5.4. Técnicas de caracterización

En esta sección se expone las técnicas de caracterización utilizadas tanto de las AuNPs sintetizadas por PLAL, como también las técnicas para la caracterización de los recubrimientos $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ formado OEP.

5.4.1. Caracterización de las AuNPs

Para la caracterización de las AuNPs, inicialmente, se realizaron mediciones de espectroscopía UV-Vis y de absorción atómica (A.A.) en el Laboratorio de Aguas que cuenta con acreditación ante el IDEAM en la ISO 17025 para laboratorios de ensayo, adscrito a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Así se determinó la presencia y concentración de las AuNPs en la solución [74].

Para preparar la muestra para la medición de difracción de rayos X, se aplicó la solución de AuNPs en gotas sobre un sustrato de silicio previamente limpio y seco. La muestra se secó a una temperatura de 40° , este proceso se repitió varias veces hasta que se formó una capa visible sobre el sustrato (ver **Figura 5-5**).

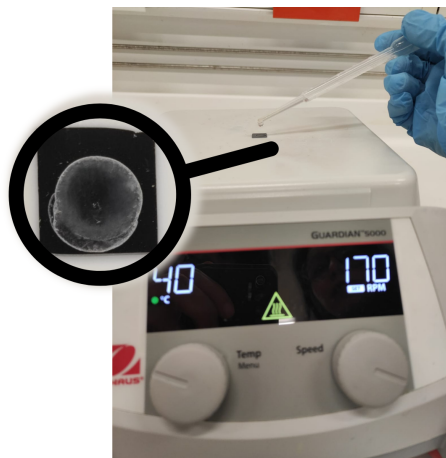


Figura 5-5: Preparación de muestra AuNPs en sustrato de silicio

Una vez que la muestra se secó por completo, se colocó en el portamuestras del difractómetro de rayos X y se llevó a cabo la medición de difracción de acuerdo con los parámetros establecidos a continuación.

Posteriormente se utilizó un difractómetro de rayos-X Bruker Advance D8 del Laboratorio de Física del Plasma de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. El equipo es operado a 40 kV y 30 mA y equipado con una fuente de rayos X de Cu correspondiente a una línea y un $K\alpha$ de longitud de onda de $1,5405 \text{ \AA}$, la señal de difracción fue captada con un detector Vantec 2000 y las condiciones de medida fueron de $20^{\circ} \alpha 80^{\circ}$ (2θ) y un tiempo de 3 segundo por paso. Con estos resultados se pudo determinar el tamaño del cristalito.

5.4.2. Caracterización de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$

Se realizó el análisis morfológico y químico de los recubrimientos utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para ello, se emplearon equipos de alta tecnología como el FESEM Sigma Carl Zeiss con cañón de tipo Schottky y el XPS Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+. Estos equipos se encuentran disponibles en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

Finalmente, para la caracterización estructural y cristalina de los recubrimientos se utilizó un difractómetro de rayos-X Bruker Advance anteriormente mencionado.

5.4.3. Ensayos electroquímicos

Se emplearon las técnicas electroquímicas de EIS y Tafel a fin de evaluar preliminarmente propiedades biocompatibles de las muestras, por este motivo, el medio electrolítico empleado fue fluido biológico simulado, propuesto por Kokubo y sus colaboradores [71]. Las muestras fueron embaqueladas con un área de exposición de 0.28 cm^2 y llevadas a una celda electroquímica con un electrodo de grafito como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. En la **Figura 5-6** se presenta el esquema de la celda electroquímica. Para las medidas EIS se empleó un voltaje pico a pico de 10 mV y un rango de frecuencia de 106,103 Hz [75], [42], y para las medidas de Tafel, se utilizó un rango de -250,250 mV [72].

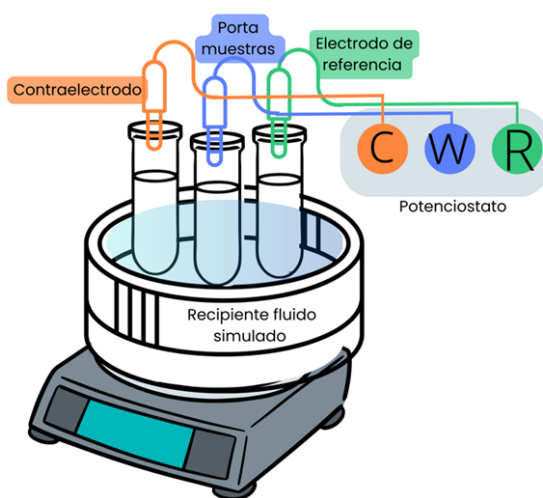


Figura 5-6: Esquema de la celda electroquímica, para los ensayos electroquímicos

6 Capítulo 6

6.1. Resultados y análisis

A continuación, se muestran los resultados experimentales de la síntesis y caracterización de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$, y el comportamiento del material en FBS, mediante las técnicas electroquímicas de Tafel y EIS. En primer lugar, se hizo caracterización de las AuNPs, se identificó la concentración de las AuNPs sintetizadas PLAL por medio AA, gracias al de UV-vis se evidencio el pico característico del plasmón de resonancia, en el cual absorbe la longitud de onda las AuNPs, y el tamaño del cristalito fue posible determinarlo mediante XRD; en segundo lugar, se realizó la caracterización de los recubrimientos $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$, empezando por la topografía y morfología del material. Mediante AFM y SEM, los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ arrojaron valores de rugosidad y tamaño de poro. Por XRD se comprobó las fases de anatasa y rutilo, y los ambientes químicos se precisaron por la técnica de XPS, mostrando que el Au estaba en el bulk del material y no solo superficial y posiblemente no está en la red cristalina del TiO_2 . Finalmente, la velocidad de corrosión se estableció con las técnicas electroquímicas EIS y Tafel, dando como resultado cambios significativos con el aumento de la concentración de las AuNPs en los recubrimientos.

6.2. Síntesis y caracterización de las AuNPs

6.2.1. Absorción Atómica (AA)

La cuantificación de la concentración de las AuNPs se realizó por medio de espectroscopia de absorción atómica la cual se basa en atomizar el elemento con un rayo de luz longitud de onda ideal proporcionado por un sustrato con átomos del elemento que se desea analizar, el cual permite conocer su absorción, selección y medida de su espectro de absorción.

Esta cuantificación dio como resultado una concentración de 29,04 mg/L de AuNPs en la muestra.

6.2.2. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

El análisis de UV-Vis se realizó con un espectrofotómetro de UV – visible (Perkin Elmer Lambda 750) con el intervalo entre 450 y 700 nm, que es la región de absorción de los metales, tales como el oro, así lo describen Amendola y Meneghetti 2009 [76]. Las AuNPs tienen características ópticas comúnmente conocidas como resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR), lo cual permite la identificación de la banda de absorbancia de las AuNPs en la región visible de 500 a 600 nm.

El espectro LSPR depende del tamaño y de la forma de las AuNPs, la longitud de onda de máxima absorbancia aumenta con el diámetro de la partícula y para partículas de forma irregular como las nonarquinas de oro, el espectro de absorbancia se desplaza hacia la región del rojo lejano del espectro en comparación con una partícula esférica del mismo diámetro[77]. En la **Figura 6-1** se muestra que se obtuvo un pico de resonancia plasmónica de 533 nm, correspondiente a las AuNPs y un tamaño aproximado entre 40 a 50nm[78].

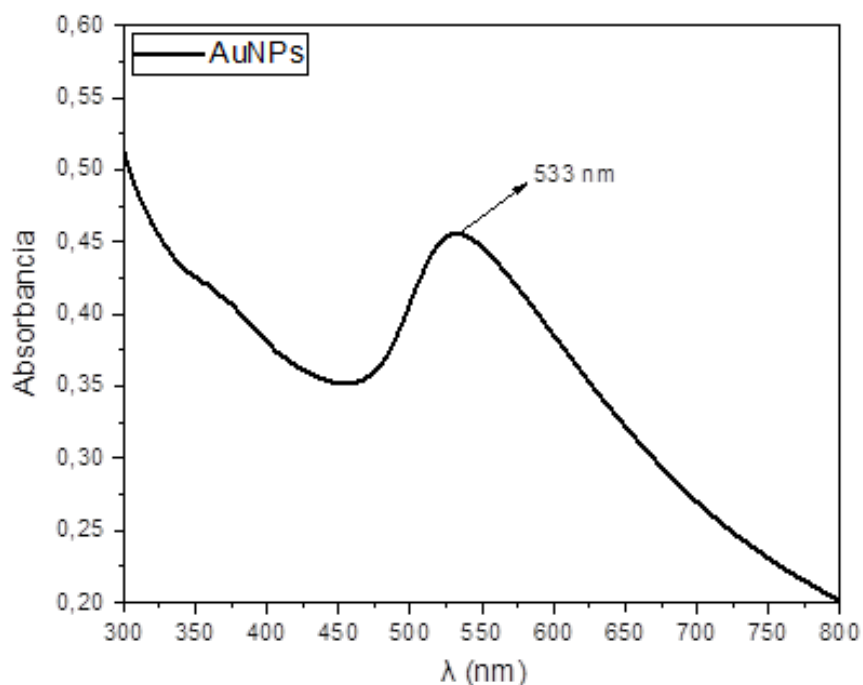


Figura 6-1: Espectro de absorción de UV-Vis de las AuNPs sintetizadas por ablación láser.

6.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

Para la caracterización por difracción de rayos-X hay que tener en cuenta que el oro cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras, cuyos parámetros de red son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $a = b = c = 4.0786$, siendo los principales planos cristalográficos el (111), (200), (220) y el (311)[79],[80].

El difractograma de Rayos-X se registró entre 30° y 70° , con ángulo de incidencia rasante. La **Figura 6-2** muestra el difractogramas obtenido para el oro policristalino, donde el pico de difracción de rayos-X de mayor intensidad corresponde a la orientación (111).

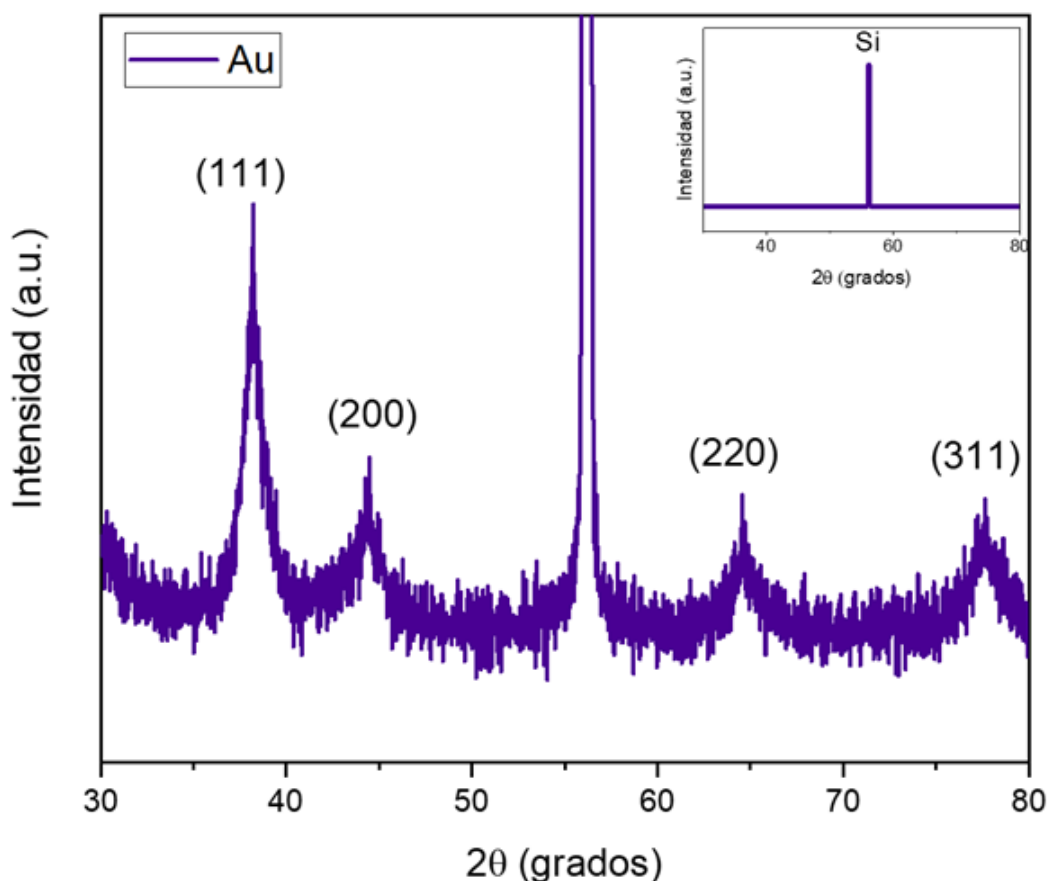


Figura 6-2: Difractograma de rayos X de las AuNPs

El cálculo del tamaño del cristalito se realizó tomando el valor de la anchura del pico de mayor intensidad de difracción y restando la contribución de la anchura instrumental, mediante el método de $\beta_{total} = \beta_{muestra} + \beta_{instrumental}$, posteriormente se aplicó la ecuación de Scherrers (ecuación (6-1))[81].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6-1)$$

Siendo

- $k = 0.9$
- $\lambda =$ Corresponde a la longitud de onda de la radiación $K\lambda$ del cobre 1.54\AA
- $D =$ Es la dimensión media de los cristalitos en la dirección normal de los planos que difractan la radiación.
- $\theta =$ Es el ángulo de difracción de Bragg al que aparece el pico de difracción [82].

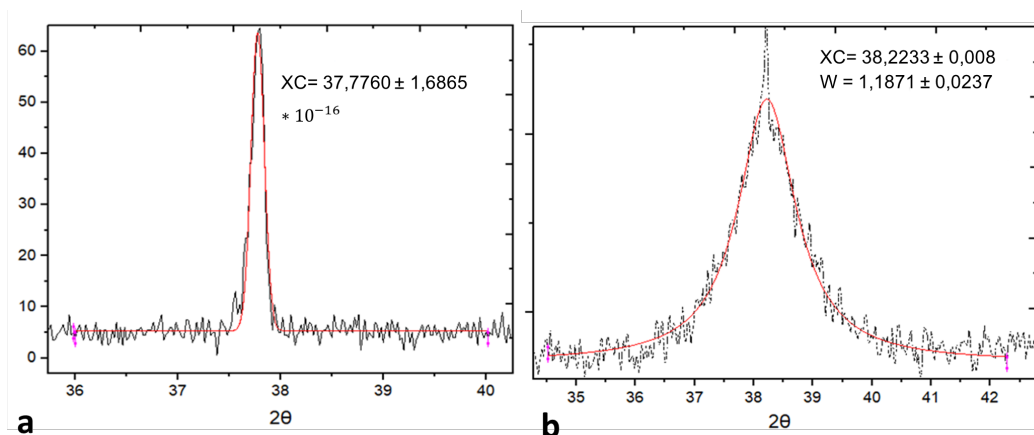


Figura 6-3: Difractogramas. Ajuste a una función Gaussiana, muestra patrón (a), ajuste a una función Lorentziana patrón de las AuNPs (b).

Para determinar el tamaño de los cristalitos en la muestra, se midió el ancho del pico de difracción de máxima intensidad a media altura de las AuNPs a partir del difractograma. Luego, se realizó una corrección con el ancho instrumental (obtenido del difractograma del blanco de corindón utilizado para la calibración del equipo) correspondiente al pico de máxima intensidad del patrón de difracción de las AuNPs. A continuación, se realizó un ajuste gaussiano y lorentziano del pico.

Posteriormente, se aplicó la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño promedio de los cristalitos en la dirección normal a los planos de difracción, lo que arrojó un valor de 8.9 nm. Es importante destacar que como se obtuvieron nanopartículas policristalinas, la ecuación de Scherrer solo proporcionó información sobre el tamaño promedio del dominio cristalino en la dirección normal a los planos de difracción y no sobre el tamaño general de la nanopartícula.

6.3. Caracterización de los recubrimientos $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$

6.3.1. Morfología superficial y composición química

6.3.1.1. Análisis XRD

En la **Figura 6-4** se pueden observar los patrones de difracción de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$, tanto en presencia como en ausencia de AuNPs. En el blanco se pueden apreciar los picos característicos del titanio con planos de orientación (100), (002), (101), (102) y (110), los cuales han sido corroborados por otros estudios previos [79]. Esto indica que no hay interferencias en la preparación del sustrato.

En cuanto a las muestras con concentraciones de 3,75, 7,5 y 15 ppm de AuNPs, se pueden observar intensidades máximas de anatasa en los ángulos de 25° y 48.5° , así como de rutilo en los ángulos de 28° , 36.4° , 42° , 55° , 57° y 69.8° . Estos picos son más intensos en comparación con el blanco, mientras que los picos del Ti disminuyen en intensidad.

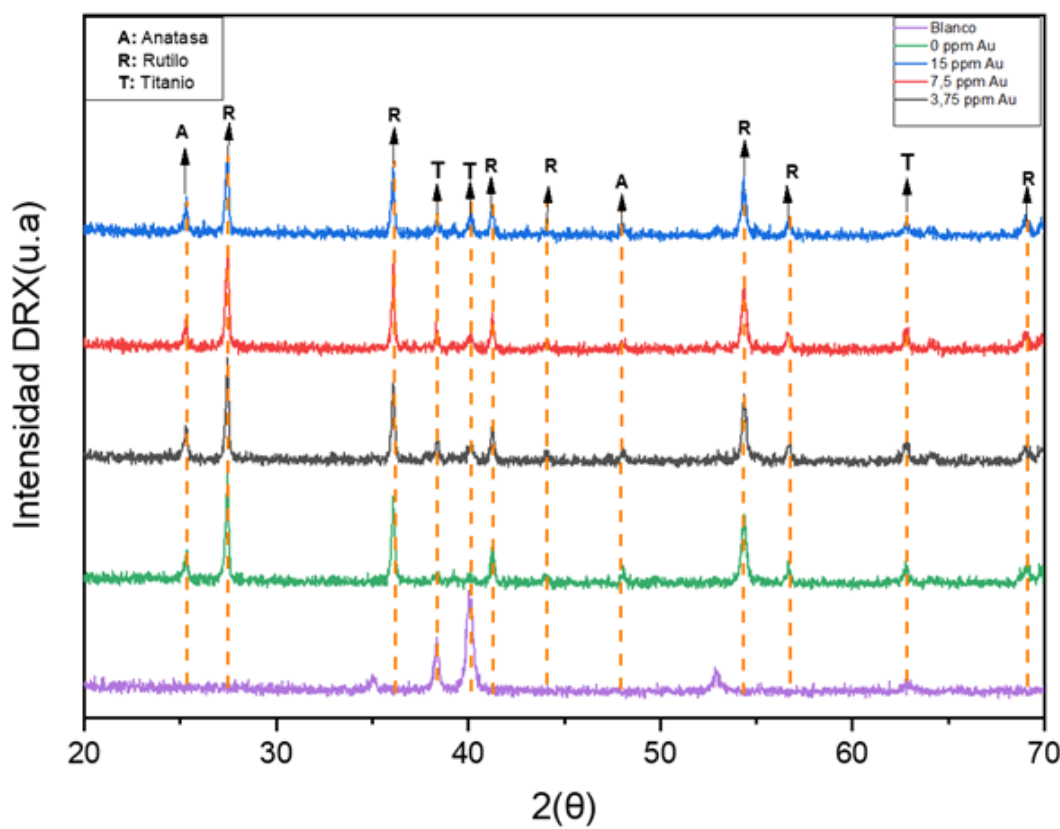


Figura 6-4: Difractograma de rayos X de los recubrimientos TiO_2 , con AuNPs y sin AuNPs

Es importante destacar que no se observaron diferencia entre las muestras modificadas con

AuNPs y las muestras sin modificar. Esto puede deberse a la baja concentración de AuNPs, lo que hace difícil su detección. Como resultado, las fases de anatasa y rutilo que se observaron en los patrones de difracción pueden ser atribuidas al electrolito de ácido sulfúrico y a la oxidación del titanio.

6.3.1.2. Análisis AFM

El análisis topográfico se llevó a cabo mediante AFM, y los resultados se muestran en la **Figura 6-5**. Se puede observar que la superficie de los recubrimientos presenta una rugosidad homogénea, aunque también se aprecia la presencia de cavidades, las cuales pueden ser atribuidas al ciclo útil de la fuente utilizada. Tras el tratamiento de OEP, se produjo un cambio en la superficie de los recubrimientos en comparación con el blanco, en el cual se observan surcos dejados por el proceso de pulido del sustrato.

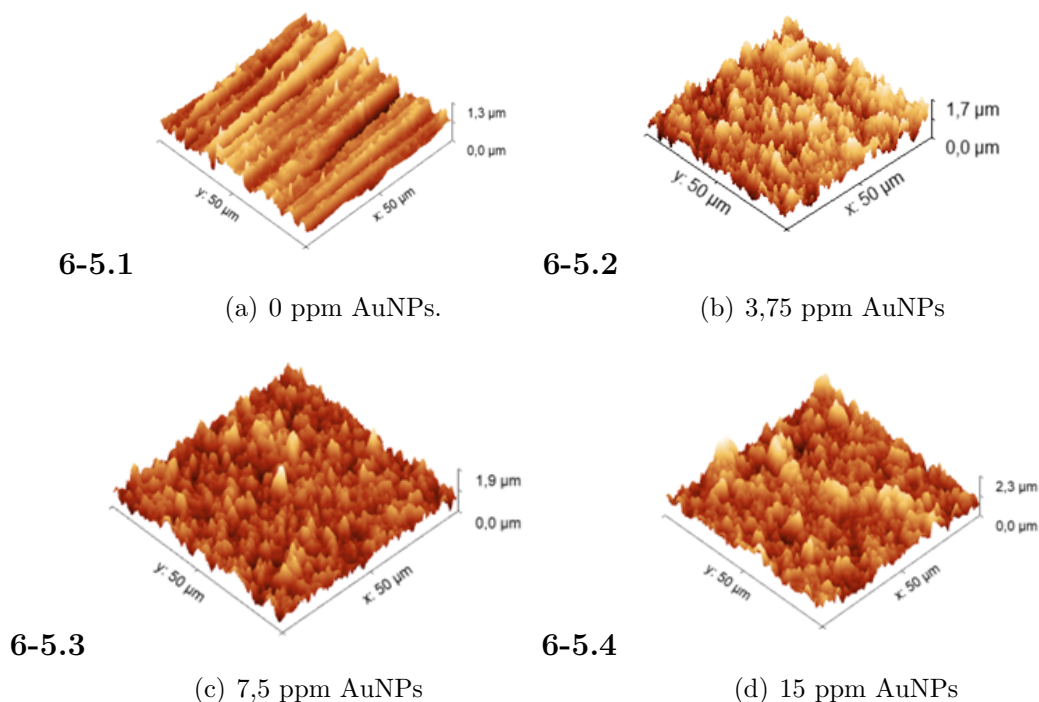


Figura 6-5: Micrografías AFM 3D de análisis de rugosidad de los recubrimientos de TiO₂/AuNPs.

En cuanto a la cuantificación de la rugosidad, se pudo determinar que no hay grandes cambios en la superficie al variar la concentración de las AuNPs. Además, es importante destacar que no se encontraron diferencias significativas en los valores de rugosidad entre las muestras.

Esto fue corroborado por el cálculo de la desviación estándar para cada uno de los resultados de los ensayos. La tendencia de la rugosidad en cada muestra se puede observar en la **Figura 6-6**.

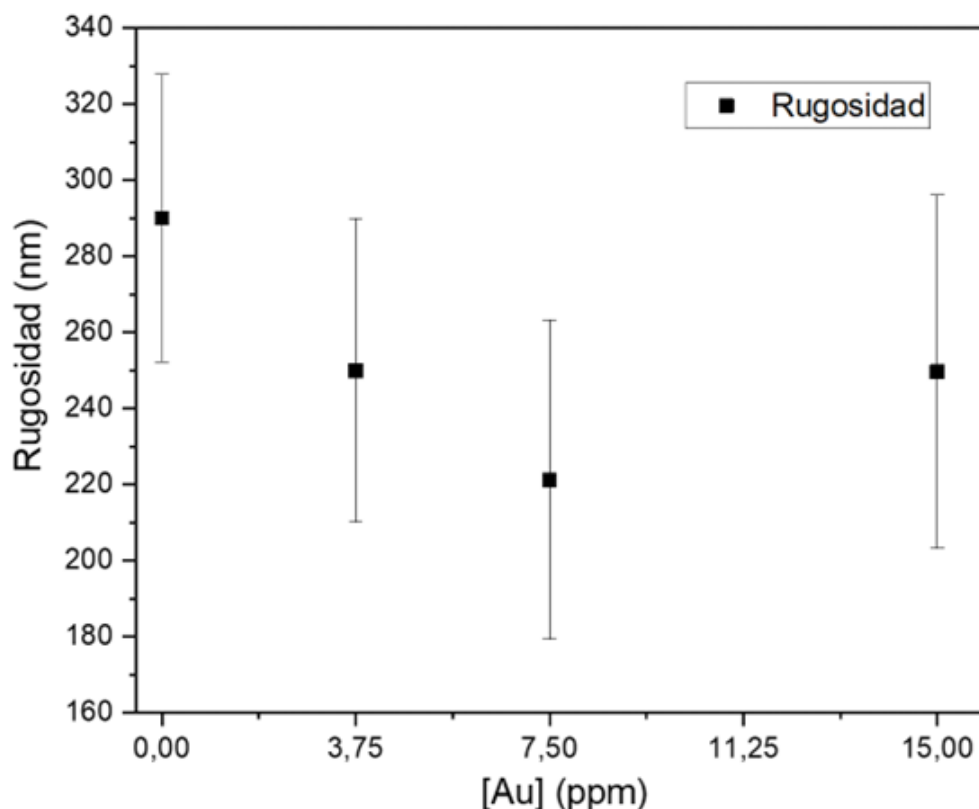


Figura 6-6: Influencia de la concentración de AuNPs en la rugosidad de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$.

6.3.1.3. Análisis SEM

Las morfología superficial de los recubrimientos sin Au (Au 0) y con Au (3,75, 7,5 y 15 ppm Au) y con una magnificación de a $5000 \times$ y $10000 \times$ aumentos **Figura 6-7**, (a), (b) respectivamente. Se observó una morfología porosa de microcavidades de TiO_2 distribuidas homogéneamente en las muestras, esto es propio del tratamiento por OEP, ya que la descarga eléctrica hace que forme cavidades de salida de la corriente, lo que indica posiblemente que la variación de la concentración de Au no tenga relevancia en la descarga eléctrica, o no en las concentraciones utilizadas, Además se evidenció que no hay diferencias representativas en la morfología con la incorporación del Au.

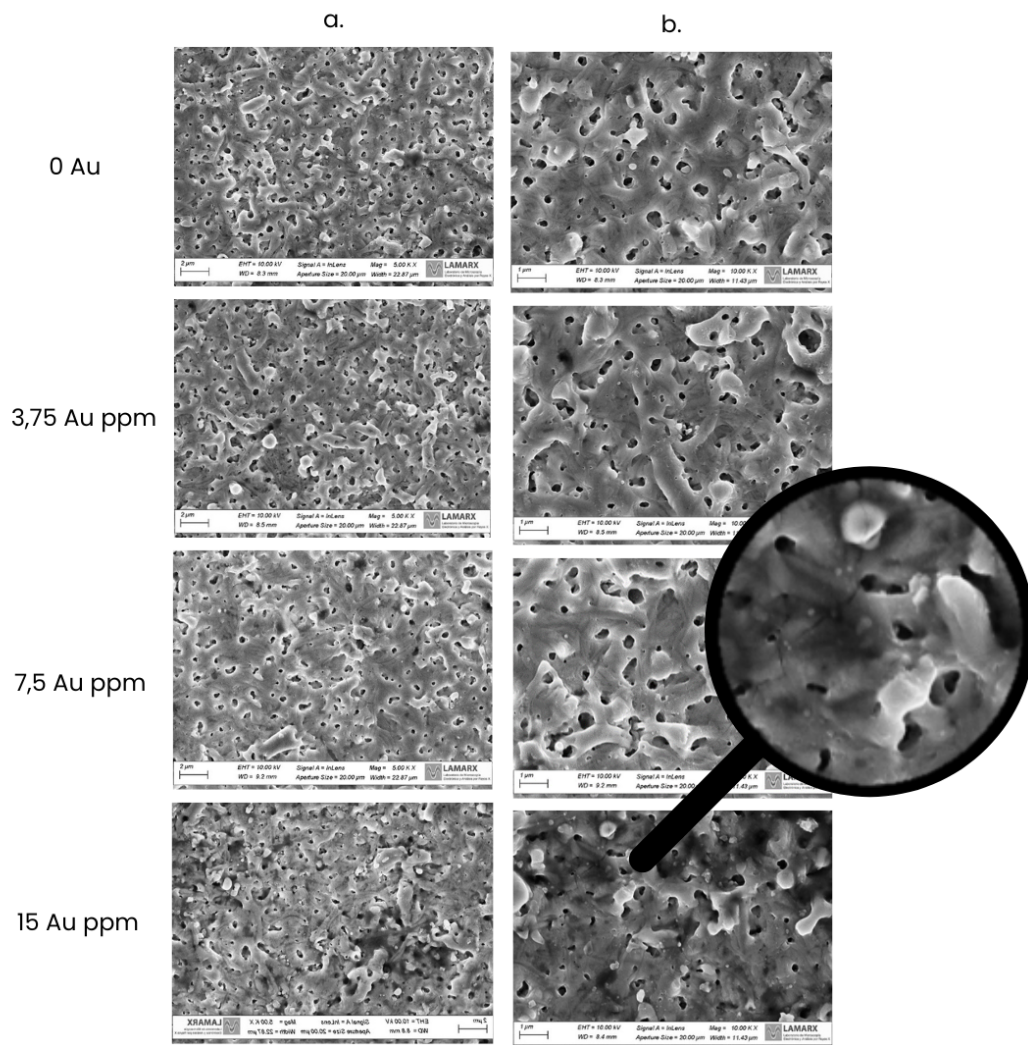


Figura 6-7: Micrografías SEM de la porosidad de los recubrimientos variando la concentración de las AuNPs, a) 5,000x aumento y b) 10,000 x aumento

En las imágenes SEM también se pueden evidenciar los canales de descargar, los cuales se forman por la descarga eléctrica ocurrida en la superficie, el voltaje permite que fluya la corriente empezando en la superficie y finalmente en la profundidad de la capa de óxido formado, a su vez se muestra las calotas (en el zoom de la **Figura 6-7** de 15 ppm de Au) en el recubrimiento, esto actúa como la huella digital de las descargas intensas que penetran hasta la interfaz del recubrimiento.

Adicionalmente en la **Figura 6-8**, se muestra la distribución del tamaño de los poros, los cuales no son homogéneos, aunque no hay diferencia con respecto al blanco, el tamaño tiene un rango muy amplio en cada una de las muestras; dando un promedio de tamaño de poro $218 \text{ nm} \pm 53.4$, lo que indica que la mayor parte de las descargas se dio en la superficie [83].

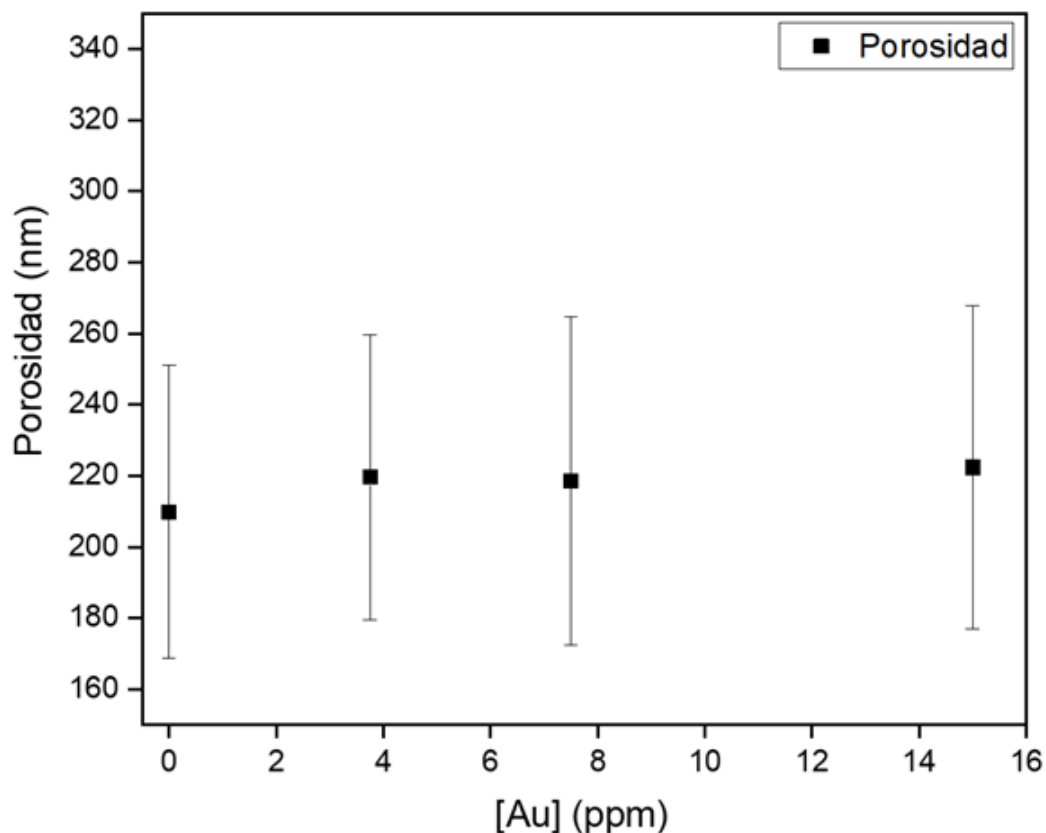


Figura 6-8: Influencia de la concentración de AuNPs en los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ tamaño de poro y número de poros.

6.3.1.4. Mapeo químico EDX

Después de analizar la morfología superficial, se llevó a cabo un análisis cualitativo de los elementos presentes en la muestra mediante mapeo químico EDX. La figura 19 muestra una distribución uniforme de los átomos de Ti (color verde) y O (color rojo), lo que indica que el proceso de OEP se llevó a cabo de manera uniforme en todo el recubrimiento. En las muestras de TiO_2/Au -3.5 ppm (**Figura 6-8a**) y TiO_2/Au -15 ppm (**Figura 6-8b**), se detectó la presencia de átomos de Au. Se observa que la distribución del oro es más uniforme en la muestra de menor concentración, mientras que en la muestra de TiO_2/Au -15 ppm, se detectó una mayor aglomeración de átomos de oro. Este fenómeno puede estar relacionado con una mayor conductividad debido a la mayor concentración de Au, lo que puede generar descargas mayores durante el proceso inicial de OEP [31].

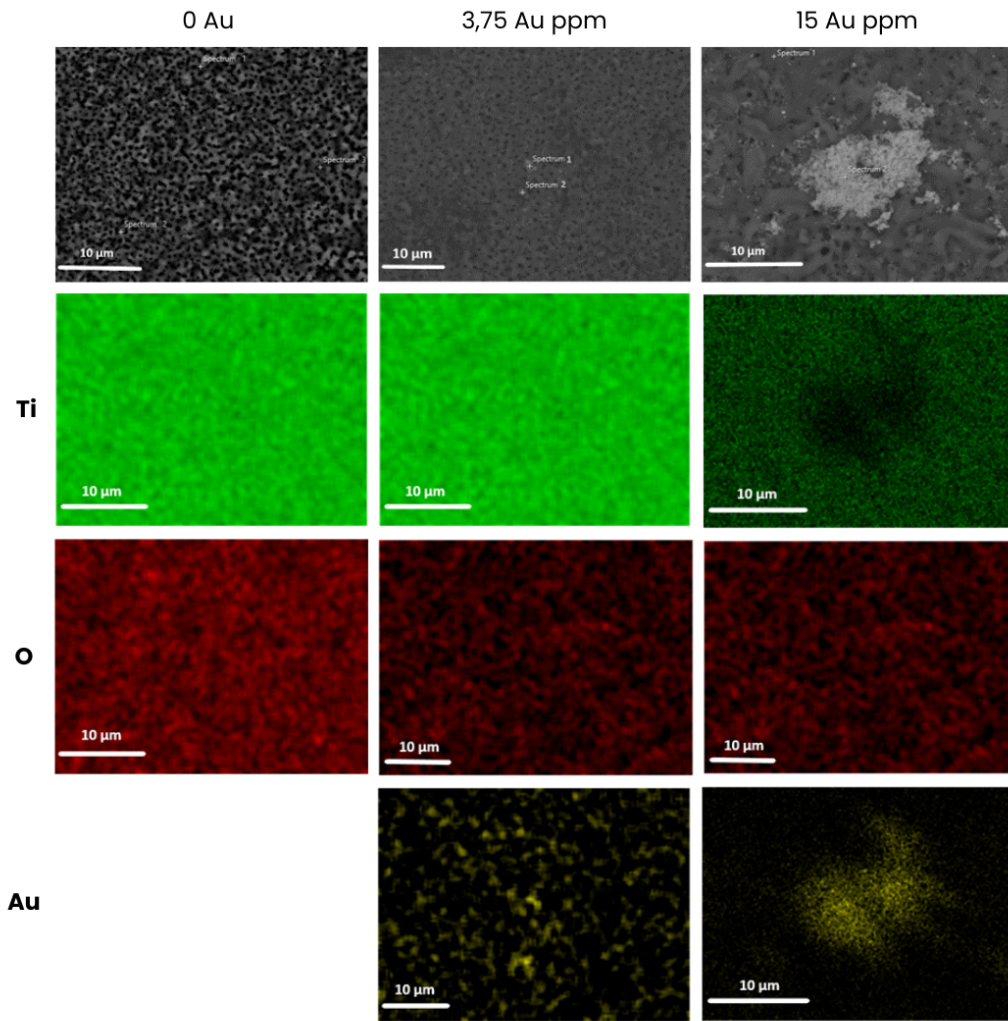


Figura 6-9: Imagen SEM con mapeo químico.

Posteriormente se realizó una identificación de la distribución de las AuNPs, mediante EDS (ver **Figura 6-10**), tomando la muestra de mayor concentración 15 ppm Au, y se evaluaron dos zonas de este, encontrando, que en la zona 3, hay mayor concentración de Au y se encuentra de forma aglomerada, lo cual se puede constatar por la escala de grises, y se puede afirmar que la distribución no se da de forma homogénea, esto se le puede atribuir a que la electrodeposición se atraigan entre ellas, y en la zona 4, no se evidencia presencia de Au. Es pertinente aclarar que, en la identificación del compuesto del material, aparecen elemento que no hacen parte de los recubrimientos, esto se debe a posibles errores del software, que toma elementos cercanos, como uno solo.

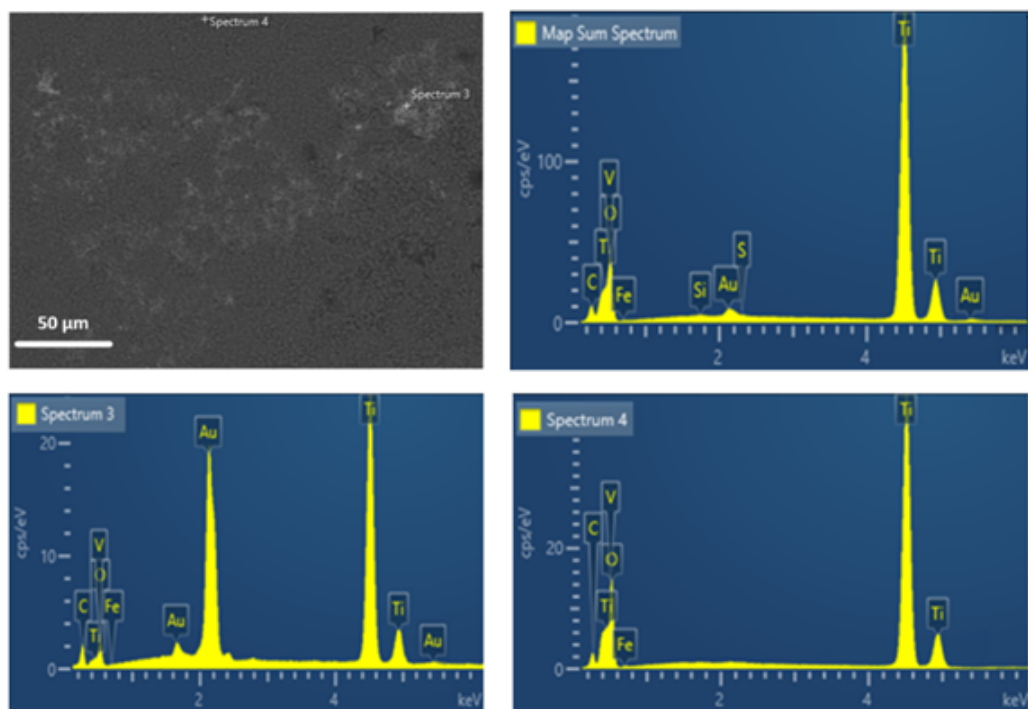


Figura 6-10: Imagen SEM con EDS, zona 3 y 4.

6.3.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x

Para determinar si hubo incorporación de Au al TiO_2 , y comprobar si estaba en la superficie o dentro del bulk, se procedió a medir con XPS. Después de realizar un decapado al recubrimiento de 15 ppm Au, encontrando que el Au, no quedó adherido a la superficie, sino que se incorporó dentro del TiO_2 . En el análisis del XPS no se encontraron otras especies derivadas del Au, este se encontró en su estado metálico.

Posteriormente se realizó la deconvolución para determinar la ubicación de los picos presentes en el espectro del Au. El pico fotoelectrónico de $\text{Au } 4f^{7/2}$ se sitúa de 83.54 eV, y para el $4f^{5/2}$ se sitúa de 87.20 eV. Estos valores de energía de enlace son menores que los de 84 eV y 87 eV para el $\text{Au } 4f^{7/2}$ y el $4f^{5/2}$, respectivamente[84], comúnmente asignados al Au cervalente, esto posiblemente se le puede atribuir a la interacción del Au con otras especies del recubrimiento.

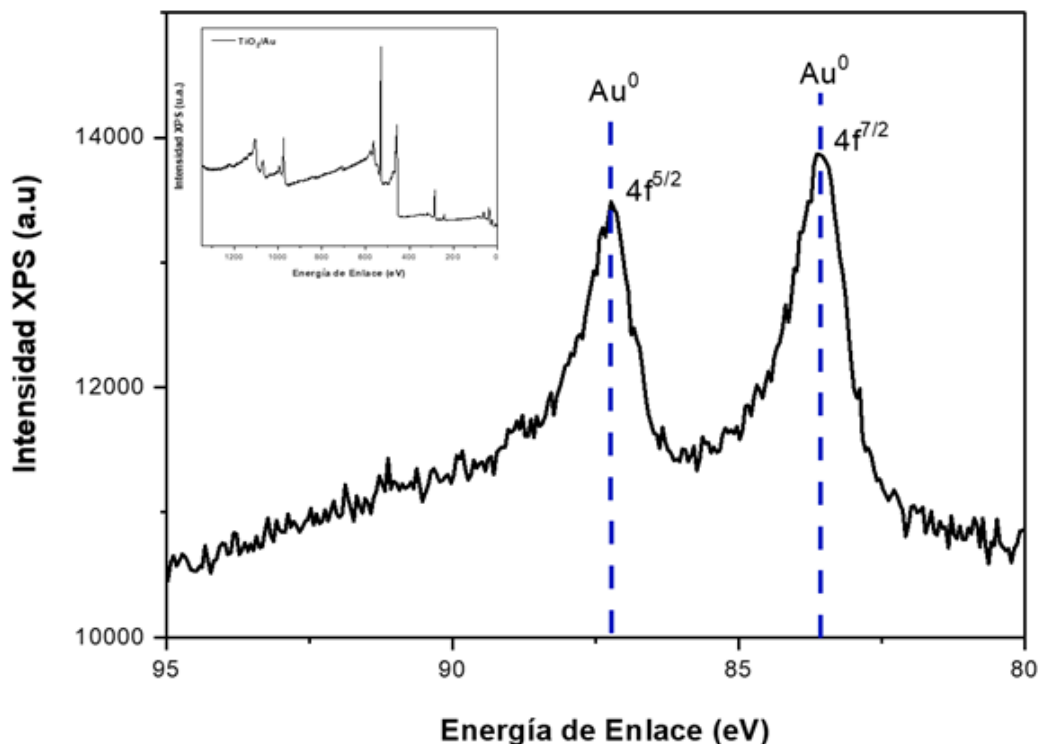


Figura 6-11: Espectro XPS, del recubrimiento de 15 ppm Au.

6.3.2. Ensayos electroquímicos

6.3.2.1. Espectroscopia de impedancia electrónica (EIS)

En la **Figura 6-12**), se presenta el diagrama Nyquist donde se observa la relación entre la impedancia real, en el eje X, y el negativo de la impedancia imaginaria, en el eje Y [85], [75]. En esta gráfica se muestra la comparación entre la respuesta a la corrosión de las muestras con diferentes concentraciones de nanopartículas de oro. A fin de facilitar la obtención de información de los diagramas Nyquist, se emplearon circuitos equivalentes. Estos circuitos equivalentes brindan datos puntuales, expresados en elementos de un circuito eléctrico. Los circuitos equivalentes se pueden observar en la figura 22 y la información cuantitativa obtenida de los circuitos se muestra en la **Tabla 6-1**).

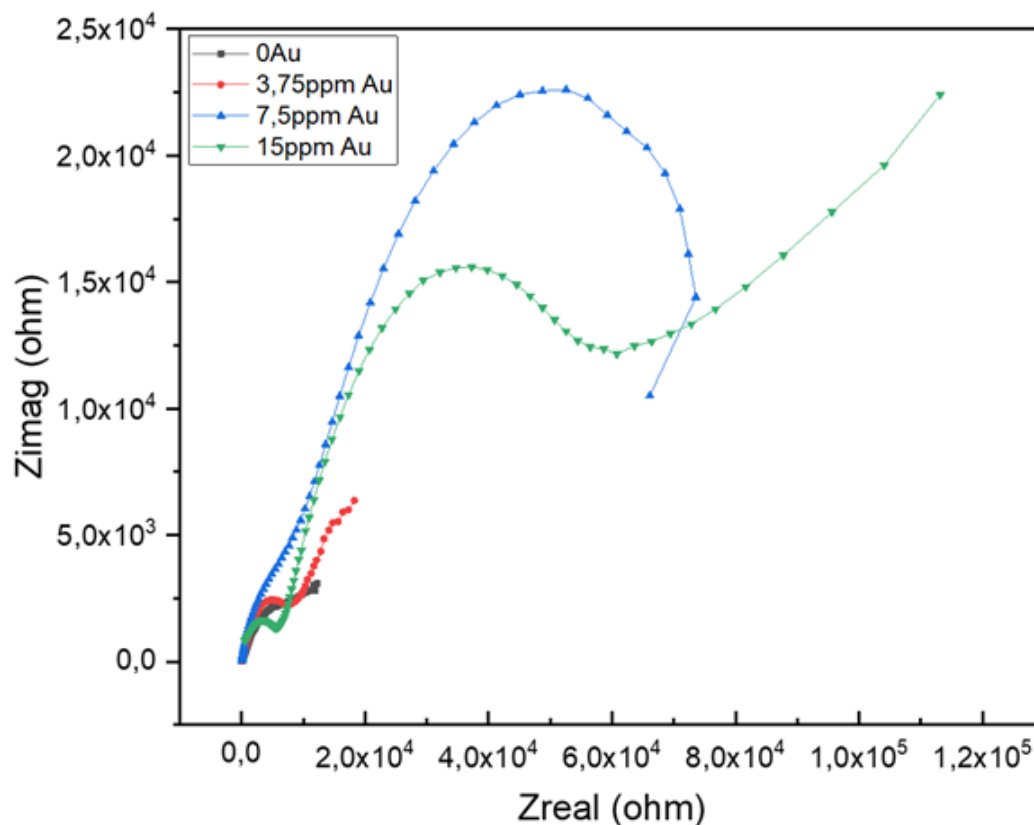
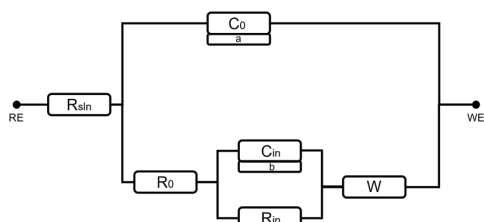


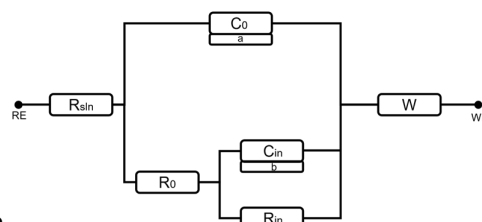
Figura 6-12: Diagrama Nyquist comparación de respuesta con diferentes concentraciones.

En el diagrama se puede observar que existe más de una superficie reaccionando con la solución, en este caso el óxido de titanio dopado con las nanopartículas y el sustrato de titanio. Adicionalmente en la **Figura 6-12**, se evidencia un aumento de la resistencia a la corrosión proporcional a la concentración de nanopartículas de oro en la superficie.



6-13.1

(a) 0 Au



6-13.2

(b) 3,75 ppm Au, 7,5 ppm Au, 15 ppm Au

Figura 6-13: Circuitos equivalentes correspondientes a los ensayos de corrosión de las muestras.

En la **Figura 6-13**, se presentan los circuitos equivalentes para las diferentes muestras, donde R_{sln} es la resistencia a la solución, R_0 la resistencia a la polarización, R_{in} y C_{in} dan

información de la resistencia a la polarización y capacitancia de la capa de óxido de titanio, a y b el factor de idealidad del elemento de fase constante de cada capa, adicionalmente, en algunas reacciones se presentaron fenómenos difusionales representados como W. En la tabla 1 se presenta la información de manera detallada con sus respectivos valores.

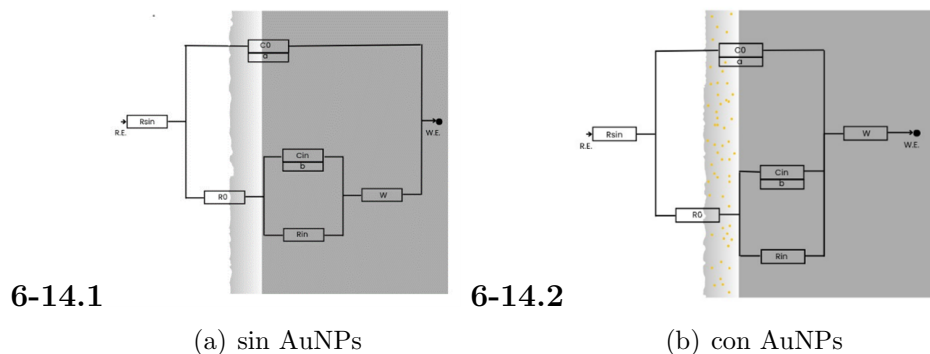


Figura 6-14: Representación esquemática de los circuitos equivalentes

En la **Figura 6-14**, se presenta una gráfica ilustrativa de cómo se asocian los elementos de cada circuito equivalente a las diferentes interfases de las muestras, se puede observar que los elementos R0 y C0 responden al comportamiento de la capa más externa mientras Rin y Cin corresponden al sustrato. El elemento difusional presente en ambos casos puede relacionarse a la movilización de cargas[86], [87]. En el caso de la muestra sin adición de nanopartículas de oro, esta difusión puede deberse a intercambios iónicos entre el electrolito y la capa de TiO₂. Mientras que, en el caso de las muestras con adición de nanopartículas de oro, puede deberse al desprendimiento de estas del recubrimiento, pues como se demostró en apartados anteriores del documento, dichas nanopartículas no presentan un anclaje químico a la superficie y pueden ser fácilmente movilizadas.

Tabla 6-1: Valores cuantitativos Circuitos equivalentes

Parámetro	0 Au	3,75ppm Au	7,5ppm Au	15ppm Au
Rsln (Ω)	9,40±2,80	9,54±1,25	35,82±1,01	76,15±1,83
R0(k Ω)	1,15±0,11	6,10±0,12	9,10±0,36	4,84±0,18
C0 (μ S)	36,77±16,84	0,94±0,01	1,06±0,05	1,42±0,10
a	0,42±0,03	0,60±0,08	0,69±0,01	0,65±0,06
Rin(k Ω)	11,08±0,66	58,84±1,81	76,03±5,31	16,37±0,85
Cin (μ S)	8,24±1,26	5,13±0,22	9,71±0,32	26,10±1,43
b	0,54±0,14	0,59±0,02	0,61±0,02	0,58±0,02
W (μ S*sa)	828,90±130,70	121,40±9,60	954,01±1,23	1706,00±54,95

A continuación, se presentan los voltagramas correspondientes a la evaluación de las cuatro muestras estudiadas, en la **Figura 6-15**, se presentan las curvas de polarización donde se tiene el logaritmo base diez del valor absoluto de la corriente en el eje X, y en el eje Y se presenta el voltaje de reacción contra el voltaje de referencia [86]. Mediante el uso de estos diagramas, se puede conocer el mecanismo de corrosión. En este caso se evidencia que la concentración de nanopartículas de oro en la superficie modifica dicho mecanismo de manera leve. En todos los casos el mecanismo de corrosión es mixto, es decir que puede existir la presencia de poros que genera una corrosión localizada, pero controlada por las nanopartículas, y una corrosión generalizada típica del titanio. Adicionalmente, en las curvas potencio dinámicas se presenta una pasivación y reactivación de la superficie entre 50 y 80 mV [87], [88]. En la **Tabla 6-2**, se presenta la información detallada de los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización.

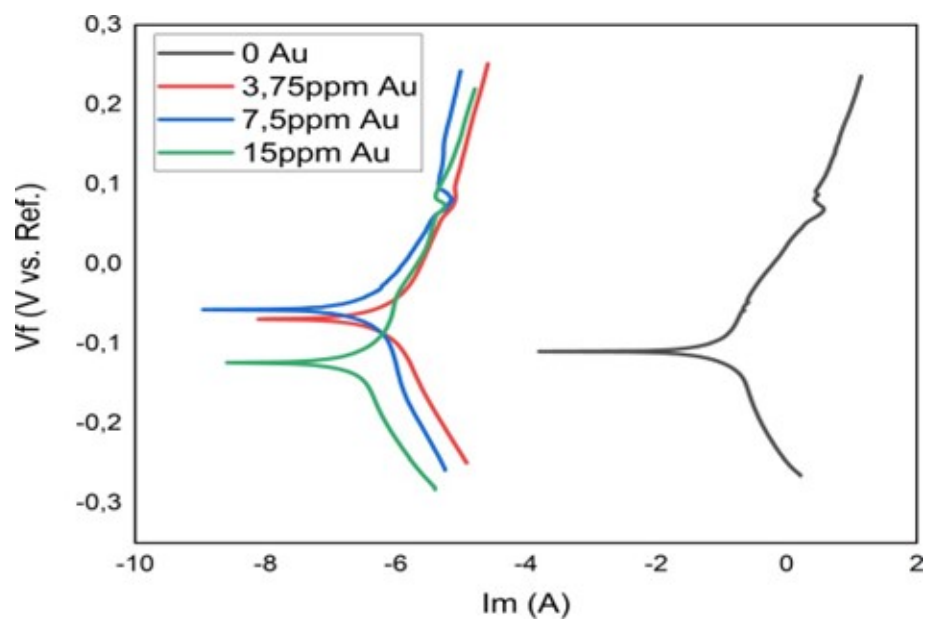
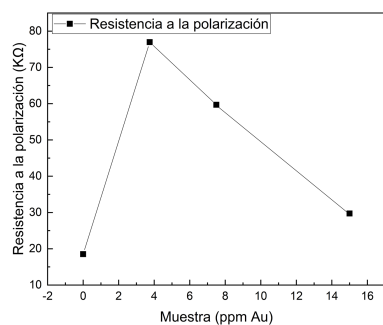


Figura 6-15: Comparación de las curvas de polarización para las diferentes concentraciones.

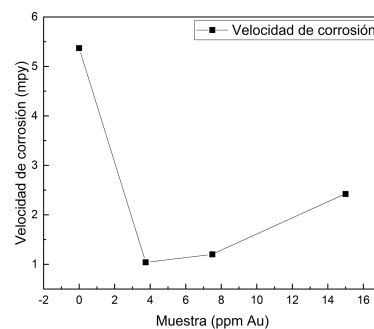
Es importante resaltar que, para todas las muestras que contienen AuNPs cambia sustancialmente la corriente de corrosión disminuyéndola hasta tres veces; lo que significa que las superficies reaccionan en menor medida, por lo tanto, son más difícil de oxidar.

Tabla 6-2: Valores extraídos de las curvas de polarización.

Parámetro	0 Au	3,75 ppm Au	7,5 ppm Au	15 ppm Au
Corriente de Corrosión (μA)	3,29-11	0,64	0,74	1,5
Potencial de Corrosión (mV)	-110	-124	-57,2	-69,1
Resistencia a la Polarización ($\text{K}\Omega$)	18,52	76,96	59,68	29,71
Velocidad de Corrosión (mpy)	5,37	1,04	1,2	2,42

**6-16.1**

(a) Resistencia a la polarización

**6-16.2**

(b) Velocidad de corrosión para las diferentes concentraciones de nanopartículas de Au

Figura 6-16: Tendencia

Uno de los parámetros más importantes para determinar la utilidad de un recubrimiento a desempeñarse en un ambiente hostil, es la velocidad de corrosión, este parámetro brinda información acerca del tiempo que tardara la muestra en corroerse completamente, esta medida es confiable y replicable. En este caso, se observa que (ver figura 26), la adición de nanopartículas disminuye significativamente la velocidad de corrosión y a su vez aumenta la resistencia a la polarización, sin embargo, se observa que si se adicionan demasiadas nanopartículas el carácter inhibitor del recubrimiento se ve comprometido. Esto puede deberse a aglomeraciones de nanopartículas que posteriormente se difunden al electrolito dejando espacios donde se puede llegar a proliferar la corrosión localizada[88], [89].

7 Capítulo 7

7.1. Conclusiones

- Se logró la síntesis de las nanopartículas de oro, mediante la técnica ablación láser, en el Centro de Investigación en Catálisis, perteneciente a la Universidad Industrial de Santander (UIS) Colombia - Bucaramanga, así mismo su respectiva caracterización, aunque no fue posible lograr entregar un valor exacto del tamaño de la nanopartícula, si se estableció el tamaño aproximado del cristalito y el tamaño aproximado de las nanopartículas mediante UV-VIS.
- En la caracterización de la morfología mediante AFM y SEM, se estableció que no hubo cambios significativos en la rugosidad y el tamaño de poro, cuando se varía la concentración de las nanopartículas esto indica que la deposición fue uniforme.
- El análisis morfológico se logró evidenciar las fases de anatasa y rutilo en todas las muestras, esto significa que no es relevante la variación de la concentración de AuNPs para su formación, y más bien se le atribuye al electrolito y a la oxidación del titanio.
- El análisis composicional, mapeo químico se evidenció la distribución homogénea de las AuNPs en muestra que contenía menor cantidad de estas, y se evidencian en la muestra de mayor concentración, las AuNPs tienden a aglomerarse, esto puede deberse a la conductividad del oro con la técnica OEP.
- Mediante el análisis de XPS se comprobó que las AuNPs no se quedaron puestas en la superficie, sino que se incorporaron dentro del TiO_2 , lo cual es relevante en los procesos biocompatibles.
- En términos generales la incorporación de AuNPs en titanio por la técnica OEP es prometedora, primero porque la técnica es rápida, segura y amigable con el medio ambiente y segundo porque se evidenció que la incorporación de AuNPs mejora la resistencia a la corrosión del material en entornos agresivos, como lo es el fluido biológico simulado. Se observó que la presencia de las AuNPs reduce la velocidad de corrosión y mejora la polarización del material, lo que se traduce en una mayor estabilidad y durabilidad en posibles implantes.

8 Bibliografía

- [1] F. Martínez-Gutiérrez et al., “Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles”, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 6, núm. 5, pp. 681–688, 2010, doi: 10.1016/j.nano.2010.02.001.
- [2] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev, y M. A. Meyers, “Biomedical applications of titanium and its alloys *Biological Materials Science 46-49*”, *Biol. Mater. Sci.*, núm. March, pp. 1–4, 2008.
- [3] M. Niinomi, “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 1, núm. 1, pp. 30–42, 2008, doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.07.001 .
- [4] Y. L. Zhou y D. M. Luo, “Corrosion behavior of Ti-Mo alloys cold rolled and heat treated”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, núm. 21, pp. 6267–6272, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.045.
- [5] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, y A. Matthews, “Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, núm. 2–3, pp. 195–206, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00719-2.
- [6] O. J. Choudhry, L. D. Christiano, O. Arnaout, J. G. Adel, y J. K. Liu, “Reconstruction of pterional defects after frontotemporal and orbitozygomatic craniotomy using Medpor Titan implant: Cosmetic results in 98 patients”, *Clin. Neurol. Neurosurg.*, vol. 115, núm. 9, pp. 1716–1720, 2013, doi: 10.1016/j.clineuro.2013.03.014.
- [7] K. R. Shin, Y. G. Ko, y D. H. Shin, “Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, núm. SUPPL. 1, pp. S478–S481, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.02.056.
- [8] M. V. Kaneva, L. B. Gulina, y V. P. Tolstoy, “Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium”, *J. Alloys Compd.*, vol. 901, p. 163640, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.163640.

- [9] V. Stanić, T. H. Etsell, A. C. Pierre, y R. J. Mikula, “Sol-gel processing of ZnS”, *Mater. Lett.*, vol. 31, núm. 1–2, pp. 35–38, 1997, doi: 10.1016/S0167-577X(96)00237-6.
- [10] T. Liu, Y. qin Wang, X. gang Liu, H. tao Fu, X. zhong An, y J. kun Yu, “Enhanced n-butanol sensitivity and selectivity of Sb-doped ZnO–Co₃O₄ nanoparticles synthesized by solvothermal method”, *Ceram. Int.*, vol. 47, núm. 24, pp. 34979–34986, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.09.039.
- [11] M. Echeverry-Rendon, V. Duque, D. Quintero, M. C. Harmsen, y F. Echeverria, “Novel coatings obtained by plasma electrolytic oxidation to improve the corrosion resistance of magnesium-based biodegradable implants”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 354, núm. August, pp. 28–37, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.007.
- [12] Z. Yan y D. B. Chrisey, “Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation”, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, núm. 3, pp. 204–223, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.004.
- [13] A. Nyabadza, M. Vázquez, B. Fitzpatrick, y D. Brabazon, “Effect of liquid medium and laser processing parameters on the fabrication of carbon nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid towards paper electronics”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 636, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.128151.
- [14] Y. Yang, M. Shi, Q. F. Zhou, Y. S. Li, y Z. W. Fu, “Platinum nanoparticle-graphene hybrids synthesized by liquid phase pulsed laser ablation as cathode catalysts for Li-air batteries”, *Electrochem. commun.*, vol. 20, núm. 1, pp. 11–14, 2012, doi: 10.1016/j.elecom.2012.03.040.
- [15] S. C. Singh y R. Gopal, “Drop shaped zinc oxide quantum dots and their self-assembly into dendritic nanostructures: Liquid assisted pulsed laser ablation and characterizations”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, núm. 7, pp. 2211–2218, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.018.
- [16] H. J. Jung y M. Y. Choi, “One-pot synthesis of graphitic and nitrogen-doped graphitic layers on nickel nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquid: Solvent as the carbon and nitrogen source”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 457, núm. June, pp. 1050–1056, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.07.036.
- [17] A. Chaturvedi, M. P. Joshi, P. Mondal, A. K. Sinha, y A. K. Srivastava, “Growth of anatase and rutile phase TiO₂ nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: Influence of surfactant addition and ablation time variation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 303–309, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.133.

-
- [18] G. Guisbiers et al., “Inhibition of *Candida albicans* biofilm by pure selenium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids”, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 13, núm. 3, pp. 1095–1103, 2017, doi: 10.1016/j.nano.2016.10.011.
- [19] A. B. Etame, C. A. Smith, W. C. W. Chan, y J. T. Rutka, “Design and potential application of PEGylated gold nanoparticles with size-dependent permeation through brain microvasculature”, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 7, núm. 6, pp. 992–1000, 2011, doi: 10.1016/j.nano.2011.04.004.
- [20] G. F. Paciotti et al., “Colloidal gold: A novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery”, *Drug Deliv. J. Deliv. Target. Ther. Agents*, vol. 11, núm. 3, pp. 169–183, 2004, doi: 10.1080/10717540490433895.
- [21] E. Marsich et al., “Biological response of hydrogels embedding gold nanoparticles”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 83, núm. 2, pp. 331–339, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.12.002.
- [22] K. B. Male, B. Lachance, S. Hrapovic, G. Sunahara, y J. H. T. Luong, “Assessment of cytotoxicity of quantum dots and gold nanoparticles using cell-based impedance spectroscopy”, *Anal. Chem.*, vol. 80, núm. 14, pp. 5487–5493, 2008, doi: 10.1021/ac8004555.
- [23] M. P. Patil et al., “Extracellular synthesis of gold nanoparticles using the marine bacterium *Paracoccus haeundaensis* BC74171T and evaluation of their antioxidant activity and antiproliferative effect on normal and cancer cell lines”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 183, núm. June, p. 110455, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.110455.
- [24] T. R. Rautray, R. Narayanan, y K. H. Kim, “Ion implantation of titanium based biomaterials”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, núm. 8, pp. 1137–1177, 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.002.
- [25] M. Wollmann, J. Kiese, y L. Wagner, “Properties and applications of titanium alloys in transport”, *Ti 2011 - Proc. 12th World Conf. Titan.*, vol. 2, núm. December, pp. 837–844, 2012. [26] M. Niinomi, “Recent research and development in metallic materials for biomedical, dental and healthcare products applications”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 539–543, núm. PART 1, pp. 193–200, 2007, doi: 10.4028/0-87849-428-6.193.
- [27] D. P. De Andrade et al., “Titanium-35niobium alloy as a potential material for biomedical implants: In vitro study”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 538–544, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.026. [28] B. Matthes et al., “Corrosion performance of some titanium-

based hard coatings”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 49, núm. 1–3, pp. 489–495, 1991, doi: 10.1016/0257-8972(91)90105-6.

[29] W. A. Badawy, A. M. Fathi, R. M. El-Sherief, y S. A. Fadl-Allah, “Electrochemical and biological behaviors of porous titania (TiO₂) in simulated body fluids for implantation in human bodies”, *J. Alloys Compd.*, vol. 475, núm. 1–2, pp. 911–916, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.061.

[30] E. V. Bergmann et al., “Photoactivation of Erythrosine in simulated body fluids”, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 259, p. 119867, 2021, doi: 10.1016/j.saa.2021.119867.

[31] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, y S. J. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 122, núm. 2–3, pp. 73–93, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.

[32] D. A. Torres-Ceron, E. Restrepo-Parra, C. D. Acosta-Medina, D. Escobar-Rincon, y R. Ospina-Ospina, “Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO₂/P coatings obtained by PEO process”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 375, núm. April, pp. 221–228, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.021.

[33] S. Stojadinovic et al., “Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate”, *Corros. Sci.*, vol. 52, núm. 10, pp. 3258–3265, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.05.042. [34] D. A. Torres Ceron, F. Gordillo Delgado, y J. Plazas Saldaña, “Formation of TiO₂ nanostructure by plasma electrolytic oxidation for Cr(VI) reduction”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, núm. 1, p. 11001, oct. 2016, doi: 10.1088/1742-6596/755/1/011001.

[35] M. Aliofkhaeze y A. Sabour Rouhaghdam, “Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of a??-TiAl alloy. Part 2. Constant frequency and duty cycle”, *J. Alloys Compd.*, vol. 462, núm. 1–2, pp. 421–427, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.074.

[36] W. Zhou y H. Fu, “Mesoporous TiO₂: Preparation, Doping, and as a Composite for Photocatalysis”, *ChemCatChem*, vol. 5, núm. 4, pp. 885–894, 2013, doi: 10.1002/cctc.201200519.

[37] J. Choi, H. Park, y M. R. Hoffmann, “Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, núm. 2, pp. 783–792, ene. 2010, doi: 10.1021/jp908088x.

-
- [38] M. Fronzi y M. Nolan, “Surface modification of perfect and hydroxylated TiO₂ rutile (110) and anatase (101) with chromium oxide nanoclusters”, *ACS Omega*, vol. 2, núm. 10, pp. 6795–6808, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01118.
- [39] P. Swarnakar et al., “Silver deposited titanium dioxide thin film for photocatalysis of organic compounds using natural light”, *Sol. Energy*, vol. 88, pp. 242–249, feb. 2013, doi: 10.1016/j.solener.2012.10.014.
- [40] W. Kong, B. Tian, J. Zhang, D. He, y M. Anpo, “Microstructure and hydrogen production activity of Pt–TiO₂ prepared by precipitation–photodeposition”, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, núm. 4, pp. 1701–1710, abr. 2013, doi: 10.1007/s11164-012-0903-4.
- [41] Z. Yao, F. Jia, Y. Jiang, C. Li, Z. Jiang, y X. Bai, “Photocatalytic reduction of potassium chromate by Zn-doped TiO₂/Ti film catalyst”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, núm. 6, pp. 1793–1797, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.005.
- [42] S. Stojadinovic et al., “Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 370, pp. 218–228, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.131.
- [43] F. Gordillo-Delgado, S. Moya-Betancourt, A. Parra-López, J. A. Garcia-Giraldo, y D. Torres-Cerón, “S-incorporated TiO₂ coatings grown by plasma electrolytic oxidation for reduction of Cr(VI)-EDTA with sunlight”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, núm. 5, pp. 4253–4259, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-2695-6.
- [44] D. A. Torres-Ceron, S. Amaya-Roncancio, J. S. Riva, A. Vargas-Eudor, D. Escobar-Rincon, y E. Restrepo-Parra, “Incorporation of P⁵⁺ and P³⁻ from phosphate precursor in TiO₂:P coatings produced by PEO: XPS and DFT study”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 421, núm. May, p. 127437, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127437.
- [45] M. Mohedano, B. Mingo, H. Mora-Sánchez, E. Matykina, y R. Arrabal, “Effects of pre-anodizing and phosphates on energy consumption and corrosion performance of PEO coatings on AA6082”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 409, núm. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126892.
- [46] Z. Zhang et al., “Controlling the synergistic effect of oxygen vacancies and N dopants to enhance photocatalytic activity of N-doped TiO₂ by H₂ reduction”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 425–426, pp. 117–124, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.03.008.
- [47] S. H. Cheung, P. Nachimuthu, A. G. Joly, M. H. Engelhard, M. K. Bowman, y S. A.

- Chambers, “N incorporation and electronic structure in N-doped TiO₂(110) rutile”, *Surf. Sci.*, vol. 601, núm. 7, pp. 1754–1762, abr. 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.01.051.
- [48] C. Di Valentin y G. Pacchioni, “Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F”, *Catal. Today*, vol. 206, pp. 12–18, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2011.11.030.
- [49] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, y S. J. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 122, núm. 2–3, pp. 73–93, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
- [50] S. I. Braginskii, “Contribution to the theory of the development of a spark channel”, *Sov. Phys. -JEPT*, vol. 34, núm. 7, pp. 1068–1074, 1958.
- [51] A. Ugaz Lock y I. Díaz Tang, “Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión”, *Rev. Química*, vol. 2, núm. 1, pp. 23–31, 1988.
- [52] K. Dorado-Bustamante, S. Leal-Marin, y H. Estupiñán-Duran, “Electrochemical analysis of the degradation of nitrated zirconia 3Y-TZP”, *DYNA*, vol. 85, núm. 206, pp. 9–15, 2018, doi: 10.15446/dyna.v85n206.68296.
- [53] M. Sluyters-Rehbach, “Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, núm. 9, pp. 1831–1891, 1994, doi: 10.1351/pac199466091831.
- [54] Y. Han, J. Wang, H. Zhang, S. Zhao, Q. Ma, y Z. Wang, “Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): An efficiency method to monitor resin curing processes”, *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 250, pp. 78–86, 2016, doi: 10.1016/j.sna.2016.08.028.
- [55] M. Mora, W. Aperador, O. Fernández, E. V. Físico, P. Asociado, y C. Ortiz, “IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE MODULACIÓN DE FRECUENCIA ELECTROQUÍMICA (EFM), MEDIANTE INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL PARA EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CORROSIÓN Electrochemical Frequency Modulation (EFM) Technical Implementation, by Means of Virtual Instrumenta”, *Sci. Tech. Año XIII*, vol. 36, núm. 36, pp. 567–571, 2007.
- [56] M. Atapour, C. Blawert, y M. L. Zheludkevich, “The wear characteristics of CeO₂ containing nanocomposite coating made by aluminate-based PEO on AM 50 magnesium alloy”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 357, núm. October 2018, pp. 626–637, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.033.

-
- [57] K. Rokosz, T. Hryniewicz, S. Raaen, P. Chapon, y F. Prima, “Development of copper-enriched porous coatings on ternary Ti-Nb-Zr alloy by plasma electrolytic oxidation”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 89, núm. 9–12, pp. 2953–2965, 2017, doi: 10.1007/s00170-016-9206-z.
- [58] C. N. Elias, M. A. Meyers, R. Z. Valiev, y S. N. Monteiro, “Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance”, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, núm. 4, pp. 340–350, 2013, doi: 10.1016/j.jmrt.2013.07.003.
- [59] N. J. Reddy, D. Nagoor Vali, M. Rani, y S. S. Rani, “Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by Piper longum fruit”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 34, núm. 1, pp. 115–122, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2013.08.039.
- [60] M. Valodkar, P. S. Rathore, R. N. Jadeja, M. Thounaojam, R. V. Devkar, y S. Thakore, “Cytotoxicity evaluation and antimicrobial studies of starch capped water soluble copper nanoparticles”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 201–202, pp. 244–249, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.077.
- [61] Y. Song, R. Guan, F. Lyu, T. Kang, Y. Wu, y X. Chen, “In vitro cytotoxicity of silver nanoparticles and zinc oxide nanoparticles to human epithelial colorectal adenocarcinoma (Caco-2) cells”, *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, vol. 769, pp. 113–118, 2014, doi: 10.1016/j.mrfmmm.2014.08.001.
- [62] C. Caparrós, J. Guillem-Martí, M. Molmeneu, M. Punset, J. A. Calero, y F. J. Gil, “Mechanical properties and in vitro biological response to porous titanium alloys prepared for use in intervertebral implants”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 39, pp. 79–86, 2014, doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.05.029.
- [63] M. Thukkaram et al., “Antibacterial activity of a porous silver doped TiO₂ coating on titanium substrates synthesized by plasma electrolytic oxidation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 500, núm. September 2019, p. 144235, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144235.
- [64] X. Lu et al., “Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 1165–1182, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.055.
- [65] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, y G. E. Thompson, “Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium”, *Electrochim. Acta*, vol. 53, núm. 4, pp. 1987–1994, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.08.074.
- [66] K. R. Shin, Y. S. Kim, G. W. Kim, H. W. Yang, Y. G. Ko, y D. H. Shin, “Effects of

concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, pp. 574–582, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.161.

[67] T. Yang, S. Qian, Y. Qiao, y X. Liu, “Cytocompatibility and antibacterial activity of titania nanotubes incorporated with gold nanoparticles”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 145, pp. 597–606, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.05.073.

[68] J. Yang, X. Lu, C. Blawert, S. Di, y M. L. Zheludkevich, “Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 319, pp. 359–369, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.001.

[69] H. Fakhr Nabavi, M. Aliofkhazraei, y A. Sabour Rouhaghdam, “Morphology and corrosion resistance of hybrid plasma electrolytic oxidation on CP-Ti”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 322, núm. September, pp. 59–69, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.035.

[70] F. DAVOODI, M. ATAPOUR, C. BLAWERT, y M. ZHELUDKEVICH, “Wear and corrosion behavior of clay containing coating on AM 50 magnesium alloy produced by aluminate-based plasma electrolytic oxidation”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 31, núm. 12, pp. 3719–3738, 2021, doi: 10.1016/S1003-6326(21)65759-X.

[71] T. Kokubo y H. Takadama, “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, vol. 27, núm. 15, pp. 2907–2915, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.

[72] “ASTM G119 - 09: Standard guide for determining synergism between wear and corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA”, 2016.

[73] ASTM G102, “Standard Practice for from Electrochemical Measurements”, *Astm*, vol. 89, núm. Reapproved 2015, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1520/G0102-89R15E01.2.

[74] American Public Health Association, “American Water Works Association (Awwa) Water Environment Federation”, pp. 7–10, 2005.

[75] J. R. Macdonald y a J. Wiley, *Theory , Experiment , and .*

[76] V. Amendola y M. Meneghetti, “Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, núm. 11, pp. 4277–4285, 2009, doi: 10.1021/jp8082425.

[77] M. Zimbone, L. Calcagno, G. Messina, P. Baeri, y G. Compagnini, “Dynamic light scattering and UV-vis spectroscopy of gold nanoparticles solution”, *Mater. Lett.*, vol. 65, núm. 19–20, pp. 2906–2909, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.06.054.

-
- [78] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, y D. G. Fernig, “Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra”, *Anal. Chem.*, vol. 79, núm. 11, pp. 4215–4221, 2007, doi: 10.1021/ac0702084.
- [79] H. Bar et al., “Synthesis of gold nanoparticles of variable morphologies using aqueous leaf extracts of *Cocculus hirsutus*”, *J. Exp. Nanosci.*, vol. 7, núm. 1, pp. 109–119, 2012, doi: 10.1080/17458080.2010.509875.
- [80] S. Chan Park, H. Ki Son, G. Sharma, y J. C. Kim, “Preparation of gold nanoparticles using monoolein cubic phase as a template”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 121, pp. 132–141, 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2023.01.017.
- [81] A. Daulay, Andriyani, Marpongahtun, y S. Gea, “Synthesis Si nanoparticles from rice husk as material active electrode on secondary cell battery with X-Ray diffraction analysis”, *South African J. Chem. Eng.*, vol. 42, núm. June, pp. 32–41, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.07.004>.
- [82] J. Louis-Jean, A. J. Swift, D. W. Hatchett, y F. Poineau, “Conversion of $(\text{NH}_4)_2[\text{ReF}_6]$ into ReO_2 mixed phases: A thermal analysis study”, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 140, núm. February, 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109482.
- [83] A. G. Rakoch, V. V. Khokhlov, V. A. Bautin, N. A. Lebedeva, Y. V. Magurova, y I. V. Bardin, “Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process”, *Prot. Met.*, vol. 42, núm. 2, pp. 158–169, 2006, doi: 10.1134/S003317320602010X.
- [84] C. Oliveira et al., “Surface studies of the chemical environment in gold nanorods supported by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ab initio calculations”, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 768–776, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.059.
- [85] V. K. William Grips, H. C. Barshilia, V. E. Selvi, Kalavati, y K. S. Rajam, “Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 514, núm. 1–2, pp. 204–211, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.03.008.
- [86] D. A. Pineda Hernández, E. Restrepo Parra, P. J. Arango Arango, B. Segura Giraldo, y C. D. Acosta Medina, “Article innovative method for coating of natural corrosion inhibitor based on *artemisia vulgaris*”, *Materials (Basel)*, vol. 14, núm. 9, pp. 1–13, 2021, doi: 10.3390/ma14092234.

- [87] M. Nadimi y C. Dehghanian, “Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti–6Al–4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution”, *Ceram. Int.*, vol. 47, núm. 23, pp. 33413–33425, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.248.
- [88] A. Hoseini, B. Yarmand, y A. Kolahi, “Inhibitory effects of hematite nanoparticles on corrosion protection function of TiO₂ coating prepared by plasma electrolytic oxidation”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 409, núm. November 2020, p. 126938, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126938> .
- [89] M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, P. Mahmoodi, y A. Nourian, “Incorporating TiO₂ nanoparticles to enhance corrosion resistance, cytocompatibility, and antibacterial properties of PEO ceramic coatings on titanium”, *Ceram. Int.*, vol. 48, núm. 14, pp. 21005–21024, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.04.096.