



**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS
SUPERFICIALES DEL SISTEMA COMPUESTO POR ACERO AISI 316L-
SOLES DE BIOVIDRIO/TiO₂ EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y BIOACTIVAS
DE LOS BIORECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS A PARTIR DE DICHO
SISTEMA**

**FABIÁN ANDRÉS DURÁN FLÓREZ
YASMIN VEGA ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES**

BUCARAMANGA

2012



**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS
SUPERFICIALES DEL SISTEMA COMPUESTO POR ACERO AISI 316L-
SOLES DE BIOVIDRIO/TiO₂ EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y BIOACTIVAS
DE LOS BIORECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS A PARTIR DE DICHO
SISTEMA**

**FABIÁN ANDRÉS DURÁN FLÓREZ
YASMIN VEGA ROJAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Metalúrgico**

DIRECTORA:

PhD. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

CODIRECTOR:

PhD. JAIME ENRIQUE MENESES FONSECA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES**

BUCARAMANGA

2012



*Dedicamos este trabajo a DIOS,
Por su infinita bondad y por todas y cada una de sus bendiciones.*

A mis padres Ana María Rojas y Fabio Vega las personas más maravillosas que la vida me ha dado como guía en mi formación como persona, por su constante apoyo, enseñanza Moral e intelectual y sobre todo por su incondicional amor.

*A mis hermanos Jenny y Jefferson
Por su interminable amor y cariño que me han dado siempre.*

A mi novio por ser proveedor de fuerza, paciencia y voluntad de ganas de seguir y salir adelante, sin importar cuan dura fuera la meta.

A mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo en estos años de universidad compartiendo momentos inolvidables.

YASMIN

Creo que la gran mayoría de los proyectos que he leído comienzan resaltando que estas palabras han sido las más difíciles de escribir. Para mí, sin embargo, han sido todo lo contrario; basta cerrar un instante los ojos y pensar en esas personas que han estado a mi lado, para que las palabras fluyan por sí solas.

A mis padres y a mi hermano, que sin duda han sufrido las consecuencias de las noches sin dormir, los nervios previos a los exámenes, los bajones cuando las cosas no salían del todo bien. Gracias por haberme apoyado y ayudado siempre.

Y por último quisiera dar las gracias a esa persona especial que ha sabido recompensarme con una sonrisa en los buenos momentos y con un cálido abrazo en los malos; la que me ha esperado muchos días en todos estos meses de pruebas, por eso, tengo la necesidad de decirte aquí y ahora que te amo, Isabel.

FABIÁN

AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta tesis expresan sus más sinceros agradecimientos a:

La doctora Elcy María Córdoba Tuta directora del proyecto, por sus enseñanzas, recomendaciones y conocimientos durante la realización del proyecto.

Al doctor Jaime Enrique Meneses Fonseca codirector del proyecto por sus valiosos aportes en la adaptación del sistema óptico.

A la vicerrectoría de investigación y extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de este trabajo de grado, a través del proyecto 5441 titulado “OBTENCIÓN POR SOL – GEL DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO REFORZADO CON Al_2O_3 Y TiO_2 SOBRE $Ti6Al4V$ Y ACERO INOXIDABLE AISI 316L PARA SU USO EN IMPLANTES ORTOPÉDICOS”.

Al ingeniero Darling Perea de la Universidad de Antioquia, sede de investigación (SIU) y Carolina Mendoza del laboratorio de microscopia, Parque Tecnológico Guatiguara (UIS); por su colaboración en el desarrollo de las micrografías SEM.

Al ingeniero Prospero Acevedo de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (México), por su colaboración en el análisis de los resultados electroquímicos.

A la doctora Nelly Cecilia Alba de Sánchez de la Universidad Autónoma de Occidente por su colaboración en la prueba de adherencia realizada a los sustratos.

Al ingeniero Diego Hernández por su colaboración durante la realización del proyecto.

A los profesores y técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales los cuales con su paciencia, disposición y ayuda a lo largo de nuestras carreras universitarias hicieron parte de una formación integral.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	20
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
2.1 BIOMATERIALES.....	21
2.1.1 Biomateriales metálicos	21
2.1.2 Cerámicas bioactivas.....	22
2.1.2.1 Vidrios bioactivos	22
2.2 PROCESO SOL-GEL	24
2.3 TÉCNICA DIP-COATING	25
2.4. PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS SUPERFICIALES.....	26
2.4.1. Mojabilidad y ángulo de contacto	26
2.4.1.1. Determinación del ángulo de contacto por el método de la gota adyacente..	28
2.4.1.2. Determinación de la tensión superficial del líquido (γ_{LG}) por el método de la gota pendiente.	28
2.4.1.3. Determinación de la energía libre de superficie y la tensión interfacial sólido – líquido.....	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31

3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS.....	31
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.2.1 Obtención de los soles de Biovidrio, TiO ₂ y Biovidrio-TiO ₂	32
3.2.1.1 Preparación del sol de Biovidrio	32
3.2.1.2 Preparación del sol de TiO ₂	32
3.2.1.3 Preparación del sol de Biovidrio-TiO ₂	32
3.2.2 Curvas de gelificación de los soles Biovidrio, TiO ₂ y Biovirio-TiO ₂	33
3.2.2.1 Curva de gelificación del sol de Biovidrio.....	33
3.2.2.2 Curva de gelificación del sol de TiO ₂ y Biovidrio-TiO ₂	33
3.2.3 Preparación superficial del sustrato metálico de acero AISI 316L	33
3.2.4 Adecuación del sistema óptico y determinación de las características físicoquímicas del sistema compuesto por acero AISI 316L-soles de biovidrio/TiO ₂ ..	34
3.2.4.1 Adecuación del sistema óptico	34
3.2.4.2 Ángulo de contacto de los soles Biovidrio, TiO ₂ , Biovidrio-TiO ₂	36
3.2.4.3 Tensiones superficiales de los soles de Biovidrio, TiO ₂ , Biovidrio-TiO ₂	36
3.2.4.4 Energía superficial del sustrato	37
3.2.4.5 Determinación de la rugosidad del sustrato	37
3.2.5 Obtención de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos.....	37
3.2.6 Evaluación de la morfología y adherencia de los recubrimientos	38
3.2.7 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos	38
3.2.8 Caracterización Electroquímica de los recubrimientos	39

4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	40
4.1	OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE GELIFICACIÓN BIOVIDRIO, TiO ₂ Y BIOVIRIO-TiO ₂	40
4.2	DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL SISTEMA ACERO AISI 316L-SOLES DE BIOVIDRIO/TiO ₂	41
4.2.1	Determinación de la rugosidad de los sustratos	41
4.2.2	Ángulo de contacto y tensión superficial de los soles Biovidrio, TiO ₂ , Biovidrio-TiO ₂	43
4.2.3	Energía superficial del sustrato (γ_{SG}) y tensión interfacial sólido – líquido (γ_{SL}). 47	
4.3	CONFORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LAS PELÍCULAS BIOCERÁMICAS	49
4.4	DETERMINACION DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS.	52
4.5	EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	54
4.6	CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	60
5.	CONCLUSIONES.....	64
6.	RECOMENDACIONES	65
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	66
8.	ANEXOS.....	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación gráfica de (a) red cristalina de SiO ₂ , (b) red de SiO ₂ vítrea y (c) red de sílice con modificadores de red.....	23
Figura 2. Representación grafica del estado sol (a) y el estado gel (b).....	24
Figura 3. Etapas del proceso <i>dip-coating</i>	25
Figura 4. Representación esquemática de una gota adyacente de líquido (L) reposado en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una Atmósfera de gas (G).....	27
Figura 5. Esquema de la gota pendiente.....	29
Figura 6. Metodología Experimental.....	31
Figura 7. Adecuación del sistema óptico para el estudio de mojabilidad (1: Prisma de ángulo recto, 2: Linterna, 3: Lente telecéntrica, 4: Cámara EO USB 2.0, 5: Computador).....	34
Figura 8. Adecuación del sistema óptico para el estudio de tensión Superficial (1: Cámara EO USB 2.0, 2: Lente telecéntrica, 3: Jeringuilla micrométrica, 4: Linterna, 5: Computador).....	36
Figura 9. Evolución de la viscosidad del sol de Biovidrio.....	40
Figura 10. Evolución de la viscosidad sol de TiO ₂	41
Figura 11. Evolución de la viscosidad sol Biovidrio-TiO ₂	41
Figura 12. Vista de AFM para el acero AISI 316L con desbaste de: a) 600, b) 1500.....	42
Figura 13. Gota sésil de glicerina sobre sustrato de acero Inoxidable AISI 316L con acabado superficial pulido espejo.....	44
..	

Figura 14. Gota de sol de TiO ₂ ($6,5 \pm 0,5$ cP) esparcida sobre Toda la superficie del sustrato de acero inoxidable AISI 316L (pulido hasta una lija de grado 1500).....	44
Figura 15. Efecto de la variación del ángulo de contacto aparente En función de la rugosidad del sustrato – sol de biovidrio a $6,5 \pm 0,5$ cP.....	45
Figura 16. Variación de la tensión superficial de los soles en Función de la viscosidad.....	45
Figura 17. Tendencia lineal del agua y la glicerina.....	48
Figura 18. Fotografías de las películas de: (A) Biovidrio; (B) Biovidrio -TiO ₂ ; (C) TiO ₂ ; obtenidas con diferentes Viscosidades de los soles y rugosidades del sustrato.....	50
Figura 19. Coeficiente de fricción como función del Desplazamiento y la fuerza normal para la película de Biovidrio-TiO ₂ , Obtenida con viscosidad del sol de 13cP y desbaste a 240.....	52
Figura 20. Variación de pH en el SBF .vs. Tiempo de inmersión.....	55
Figura 21. Micrografías SEM de los recubrimientos de biovidrio: (a) Antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF.....	57
Figura 22. Micrografías SEM de los recubrimientos de biovidrio: (a) Antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF para La aleación Ti6Al4V (viscosidad del sol de $6,5 \pm 0,5$ cP).....	57
Figura 23. Micrografías SEM de los recubrimientos de TiO ₂ : (a) Antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF.....	58
Figura 24. Micrografías SEM de los recubrimientos de Biovidrio-TiO ₂ : (a) Antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF.....	59
Figura 25. Curvas Resistencia a la Polarización Lineal.....	60
Figura 26. Diagramas de Nyquist.....	61
Figura 27. Curvas Tafel.....	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Rugosidad de los sustratos de acero AISI 316L desbastados a 600 y 1500.....	42
Tabla 2. Valores de ángulos de contacto de glicerina determinados experimentalmente y valores reportados en la bibliografía.....	43
Tabla 3. Valores de ángulos de contacto determinados Experimentalmente teniendo en cuenta las variables Rugosidad y viscosidad.....	46
Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos del agua y la glicerina usados Para el cálculo de la energía superficial del acero AISI 316L.....	47
Tabla 5. Valores de la tensión interfacial (isla), calculados A partir de ángulos formados por los soles de biovidrio, TiO ₂ Y la mezcla TiO ₂ -biovidrio (con viscosidad de 19,5 cP) sobre Acero inoxidable AISI 316L desbastado con grado de lija 1500.....	49
Tabla 6. Datos de Adherencia para las muestras estudiadas.....	53
Tabla 7. Parámetros Electroquímicos.....	63

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. REACCIONES QUE SE DAN DURANTE EL PROCESO SOL-GEL.....	70
ANEXO B. DIFERENTES ÁNGULOS DE CONTACTO OBSERVABLES PARA UNA GOTTA CON MAC, SOBRE UNA SUPERFICIE RUGOSA CON UN PATRÓN DE HETEROGENEIDAD A BANDAS.	70
ANEXO C. REACTIVOS UTILIZADOS.....	71
ANEXO D. EQUIPOS UTILIZADOS.....	72
ANEXO E. OBTENCIÓN DEL SOL DE BIOVIDDRIO.....	73
ANEXO F. OBTENCIÓN DEL SOL DE TiO ₂	73
ANEXO G. OBTENCIÓN DEL SOL DE BIOVIDRIO-TiO ₂ (1:1).....	74
ANEXO H. MICROSCOPIO CONFOCAL HIROX.....	74
ANEXO I. EQUIPO DE INMERSION- EXTRACCION “DIP-COATING”	75
ANEXO J. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	75
ANEXO K. ESQUEMA DEL EQUIPO MEDIDOR DE ADHERENCIA.....	76
ANEXO L. CELDA PARA ENSAYOS ELECTROQUIMICOS.....	76
ANEXO M. RECONSTRUCCIÓN 3D OBTENIDA EN FORMA DE MALLA PARA EL SUSTRATO DE ACERO AISI 316L DESBASTADO A 240.....	77
ANEXO N. FOTOGRAFIAS DE PELICULAS DE BIOVIDRIO.....	77
ANEXO O. FOTOGRAFIAS DE PELICULAS DE TiO ₂	78

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS SUPERFICIALES DEL SISTEMA COMPUESTO POR ACERO AISI 316L- SOLES DE BIOVIDRIO/TiO₂ EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y BIOACTIVAS DE LOS BIORECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS A PARTIR DE DICHO SISTEMA*.

AUTORES: DURÁN FLÓREZ Fabián Andrés; VEGA ROJAS Yasmin**.

PALABRAS CLAVES: Biovidrio, TiO₂, sol-gel, dip-coating, SBF, mojabilidad, tensión superficial, energía interfacial.

DESCRIPCIÓN

El objetivo de este proyecto fue evaluar el efecto de las características fisicoquímicas del sistema acero inoxidable AISI 316L – soles mixtos de biovidrio/TiO₂ sobre las propiedades físicas y bioactivas de los recubrimientos obtenidos a partir de tal sistema. El biovidrio, con composición 64% SiO₂, 31% Cao y 5% P₂O₅, fue sintetizado utilizando como precursores tetraetilo Ortosilicato, trietil fosfito y nitrato de calcio tetrahidratado. Por su parte, el dióxido de titanio se obtuvo a partir de Isopropóxido de Titanio (IV). Mediante el proceso sol-gel, se obtuvieron soles estables de Biovidrio, TiO₂ y Biovidrio-TiO₂, a los cuales se realizaron mediciones de mojabilidad (ángulo de contacto), tensión superficial y energía interfacial sustrato (acero AISI 316L)-sol, tomando como referencia las variables: viscosidad de los soles y rugosidad del sustrato. A partir de los soles preparados y con ayuda de la técnica dip-coating, se desarrollaron películas sobre los sustratos de acero. La morfología de los recubrimientos se analizó por microscopias óptica y electrónica, mientras que la adherencia al sustrato se determinó de acuerdo con la norma ASTM C1624. Por su parte, el carácter bioactivo de los recubrimientos se evaluó mediante su inmersión en fluido fisiológico simulado. Finalmente, se estudió el carácter protector de las películas mediante las técnicas electroquímicas de curvas de polarización Potenciodinámica, EIS y RPL. Se encontró que las mejores condiciones para obtener recubrimientos homogéneos y adherentes fueron baja viscosidad del sol (6,5cP) y alta rugosidad del sustrato (7,555µm). Sin embargo, la bioactividad de los recubrimientos de biovidrio es afectada por las bajas viscosidades del sol, dado que las viscosidades altas generan películas gruesas, que al estar en contacto con el fluido fisiológico aceleran el proceso de saturación en calcio de este último, favoreciendo así la formación de apatitas sobre el recubrimiento. Finalmente, el estudio electroquímico de los recubrimientos, demostró que la película más bioactiva (biovidrio) tiene un carácter menos protector con respecto al sustrato (Acero AISI 316L) que la bioinerte (TiO₂).

*Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director PhD. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector Ph.D. Jaime Enrique Meneses Fonseca.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF SURFACE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF THE SYSTEM CONSISTS OF AISI 316L STEEL - BIOGLASS/TiO₂ SOLS IN THE PHYSICAL AND BIOACTIVE PROPERTIES OF BIO-COATINGS DEVELOPED FROM THIS SYSTEM*.

AUTORES: DURÁN FLÓREZ Fabián Andrés; VEGA ROJAS Yasmin**.

KEYWORDS: Bioglass, TiO₂, sol-gel, dip-coating, SBF, wettability, surface tension, interfacial energy.

DESCRIPTION

The objective of this project was to evaluate the effect of the physicochemical characteristics of the AISI 316L stainless steel–Bioglass/TiO₂ mixed sols system over the physical and bioactive properties of the coatings obtained from such a system. The bioglass, with composition 64% SiO₂, 31% CaO and 5% P₂O₅ was synthesized using as precursor Tetraethyl-orthosilicate, triethylphosphite and calcium nitrate tetrahydrate. Meanwhile, the titanium dioxide was obtained from titanium (IV) isopropoxide. Bioglass, TiO₂ and Bioglass-TiO₂ stable sols were obtained through the sol-gel process. Measurements of wettability (contact angle), surface tension and substratum (AISI 316L steel)-sol interfacial energy were carried out taking into account the variables: sols viscosity and substrate roughness. From the prepared sols and with the help of the dip-coating technique, films were developed over steel substrates; the coatings morphology was analyzed by optic and electronic microscopies, while the adhesion to the substrate was determined according to ASTM C1624 standard. The bioactive nature of the coatings was assessed by immersion in simulated physiological fluid. Finally, the films protective nature was studied using electrochemical techniques of potentiodynamic polarization curves, EIS and LPR. It was found that the best conditions for obtaining homogeneous and adherent coatings were low sol viscosity (6.5 cP) and high substrate roughness (7.555 microns). However, the bioactivity of bioglass coatings is affected by the low sols viscosities because high viscosities generate thick films, which when are in contact with physiological fluid accelerate the calcium saturation process, in this way the apatites formation over the coating is favored. Finally, the coatings electrochemical study showed that the most bioactive film (bioglass) has a less protective nature whit respect to the substrate (AISI 316L) than the bioinert coating (TiO₂).

* Research Work

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director Ph.D. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector Ph.D. Jaime Enrique Meneses Fonseca.

INTRODUCCIÓN

El avance dinámico de la actual sociedad ha originado un aumento en las expectativas de vida, esto conlleva a aumentar la probabilidad de que, en algún momento de la vida, cualquier ser humano requiera una sustitución protésica, ya sea por sufrir un accidente de magnitud significativa o por una enfermedad.

Dentro de las intervenciones quirúrgicas de sustitución ósea, sobresale la del implante total de cadera. La prótesis de cadera consta de tres partes: el componente femoral elaborado de un material metálico como el acero o el titanio, la cabeza o componente cefálico (esfera elaborada en materiales como el acero, la cerámica y el polietileno de alta densidad) el cual se acopla al vástago y el componente acetabularia (esfera hueca que se adapta perfectamente al componente cefálico) [1].

La fijación de las prótesis de cadera por medio de polimetilmetacrilato (cemento óseo), ha permitido obtener una rápida fijación del implante. No obstante, en algunas ocasiones este cemento no polimeriza completamente, lo que conlleva a que una cantidad apreciable del monómero de partida pueda quedar en forma de monómero libre, sin polimerizar, dentro de la masa de cemento. Este monómero libre puede ser extraído y así entrar en la corriente sanguínea o interactuar con los tejidos vecinos; pudiéndose desarrollar reacciones alérgicas como consecuencia de esta liberación [2]. Otro inconveniente que presentan las prótesis recubiertas con polimetilmetacrilato son las zonas de debilidad (baja fijación) en la interfase cemento-implante, esto ocurre debido a la diferencia en las propiedades mecánicas del cemento y el tejido óseo. En estas zonas ocurre el desprendimiento de material articulado con la aparición de áreas focales de osteólisis (déficit localizado de sustancia ósea) alrededor de las prótesis, lo que ocasiona un posible aflojamiento del implante [3]. El polimetilmetacrilato es un material biotolerante, y como tal, debido a la liberación de productos químicos en el organismo, se presenta una respuesta por parte del sistema inmunológico. El mecanismo de defensa del sistema inmunológico se basa principalmente en la aparición de células tipo fibroblastos, las cuales provocan la

formación de una capa fibrosa en la interfase hueso-implante, esta capa fibrosa a largo plazo puede conducir a un aflojamiento de los componentes de las prótesis [4].

Como respuesta a tales problemas surgieron los recubrimientos bioactivos de los componentes metálicos que, adheridos al mismo, facilitan la unión al hueso. Tales biorecubrimientos están compuestos de cerámicas activas, con diversos contenidos de calcio y fósforo, principales elementos constituyentes del componente mineral del tejido óseo.

Entre las cerámicas activas sobresale el biovidrio, que utilizada como recubrimiento sufre una biodegradación favoreciendo su reabsorción y, simultáneamente, la osteoconducción. Sin embargo los implantes recubiertos con biovidrios han mostrando una fijación ósea débil debido a su rápida biodegradación [4, 5]. La incorporación del TiO_2 en la producción de vidrios bioactivos y biocompatibles, ha permitido obtener una disminución en la degradación del biovidrio con variaciones en la composición [6]. En este sentido, la combinación del biovidrio con TiO_2 , puede mejorar la biocompatibilidad, y sumado esto al refuerzo mecánico proporcionado por el TiO_2 , posibilita el empleo de dichos recubrimientos en la fijación de prótesis de cadera.

Dentro del área de los biomateriales, muchos estudios han tenido como objetivo la síntesis y caracterización física y química de recubrimientos bioactivos [7-10]. Sin embargo la evaluación de las propiedades fisicoquímicas superficiales del sistema sustrato/recubrimiento, puede proporcionar resultados valiosos, que permitan relacionar estas propiedades con el comportamiento de los recubrimientos, generando la posibilidad de un estudio mas completo en la obtención de recubrimientos homogéneos y bioactivos. Este proyecto está centrado principalmente en el estudio de los recubrimientos de biovidrio/ TiO_2 sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, obtenidos mediante el método de sol-gel y la técnica de dip-coating. Tiene como objetivo evaluar el efecto de los parámetros fisicoquímicos en la homogeneidad, fuerza de adhesión y bioactividad de los recubrimientos.

1. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de las características fisicoquímicas del sistema acero inoxidable AISI 316L – soles mixtos de biovidrio/TiO₂ sobre las propiedades físicas y bioactivas de los recubrimientos obtenidos a partir de tal sistema.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener recubrimientos compuestos de biovidrio/TiO₂ sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas del sistema acero inoxidable AISI 316L – soles mixtos de biovidrio/TiO₂.
- Caracterizar física, electroquímica y bioactivamente los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 BIOMATERIALES

Se define como biomaterial a un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo [1].

Dependiendo de la naturaleza del material con el que se fabrican los biomateriales se pueden clasificar en metálicos, cerámicos, polímeros y composites.

2.1.1 Biomateriales metálicos

Los metales y aleaciones tienen una amplia aplicación en odontología, medicina, ortopedia y fracturas de los huesos como un componente de un implante artificial o material restaurado. Los implantes ortopédicos son principalmente de metales para soportar los esfuerzos mecánicos en el servicio. Entre las aleaciones más utilizadas para implantes ortopédicos se encuentran las aleaciones de titanio, las de cobalto-cromo y el acero inoxidable AISI 316L [11].

El acero inoxidable AISI 316L es un acero austenítico con 13% Ni y 18% Cr, con adición de 2% Mo. El AISI 316L es uno de los materiales más empleados para confeccionar implantes ortopédicos debido a su aceptable biocompatibilidad, sus propiedades físicas y su menor costo. Este acero inoxidable es el biomaterial más utilizado para la fabricación de implantes temporales, pero presenta limitaciones para implantes permanentes debido a la liberación de iones metálicos hacia los tejidos circundantes, produciendo daño en el ADN, factores que aumentan el riesgo de aparición de tumores locales y fallas mecánicas del implante. Una estrategia utilizada

para disminuir la liberación de iones es la modificación superficial de los implantes metálicos por medio de recubrimientos inorgánicos, cerámicos o vítreos [12].

2.1.2 Cerámicas bioactivas

Estos biomateriales cerámicos se unen al tejido óseo por fijación bioactiva, enlazando directamente con el hueso sin interposición de tejido fibroso en su unión. A este grupo de cerámicas pertenecen materiales tales como la hidroxiapatita, los vidrios bioactivos y las vitrocerámicas [13].

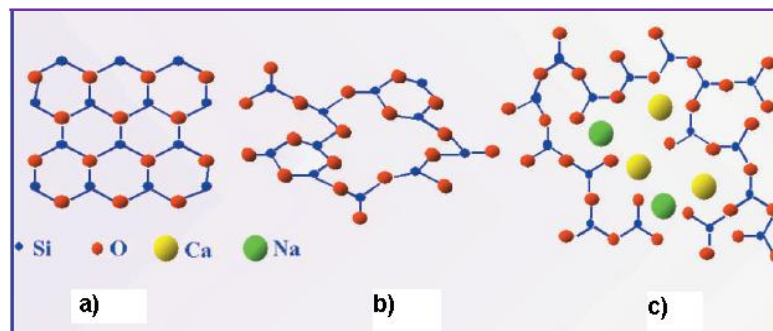
Teniendo en cuenta que el cerámico bioactivo estudiado en este proyecto es el biovidrio, a continuación se exponen algunas de sus principales características.

2.1.2.1 Vidrios bioactivos

Son biomateriales capaces de establecer enlaces químicos con los ambientes fisiológicos donde son implantados. Desde el punto de vista de su microestructura, los vidrios bioactivos corresponden a sólidos amorfos, es decir, a materiales poseedores de un elevado desorden estructural determinado por la carencia de una periodicidad atómica tridimensional (figura. 1c) [14].

La composición de los vidrios bioactivos es fundamental para permitir el enlace con los tejidos del receptor, ya que la adhesión a éstos se puede observar solamente con materiales que contienen dióxido de silicio (SiO_2), pentóxido de fósforo (P_2O_5), óxido disódico (Na_2O) y óxido cálcico (CaO), en proporciones bien definidas [14].

Figura 1. Representación gráfica de (a) red cristalina de SiO_2 , (b) red de SiO_2 vítrea y (c) red de sílice con modificadores de red.



Fuente: (Maria Vallet-Regí y col, 2003)

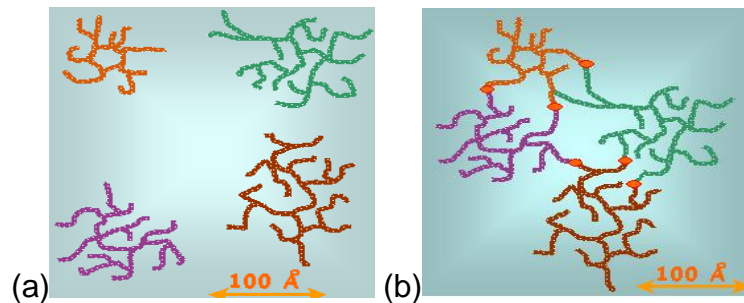
Los vidrios bioactivos han sido objeto de numerosos estudios, con miras a su utilización clínica como implantes para la sustitución y reparación de tejidos óseos. La unión con el hueso se produce a través de una capa de apatita formada en la superficie de los vidrios bioactivos cuando entran en contacto con los fluidos biológicos. Dicha capa se forma como consecuencia de la alta reactividad de los vidrios en un medio acuoso, que proporciona un rápido intercambio de los iones de la superficie del vidrio con los de los fluidos circundantes. Este proceso produce una variación de la concentración iónica del fluido y, simultáneamente, la formación de una capa de gel de sílice en la superficie del vidrio, favoreciendo ambos efectos a la cristalización de la apatita [15].

Los métodos más comunes utilizados para la obtención de los biovidrios son: fusión y el proceso sol-gel, este último presenta las ventajas de que requiere menores temperaturas de síntesis y que permite obtener fácilmente recubrimientos sobre diversos sustratos, tal como las prótesis metálicas. En este sentido el método más sencillo para la conformación de los recubrimientos es la técnica dip-coating, la cual fue usada en el presente proyecto. Teniendo en cuenta esto a continuación se discuten los fundamentos más importantes relacionados con las técnicas sol-gel y dip-coating.

2.2 PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel representa una alternativa para la obtención de vidrios y cerámicos, el cual consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido [16]. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano (figura. 2a). Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida (figura. 2b). En el proceso sol-gel, la solución puede incluir alcóxidos metálicos, sales metálicas, y otras sustancias precursoras que contengan complejos metálicos [17].

Figura 2. Representación grafica del estado sol (a) y el estado gel (b).



Fuente: (Robero J. Candal, 2011)

Los precursores mas comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso.

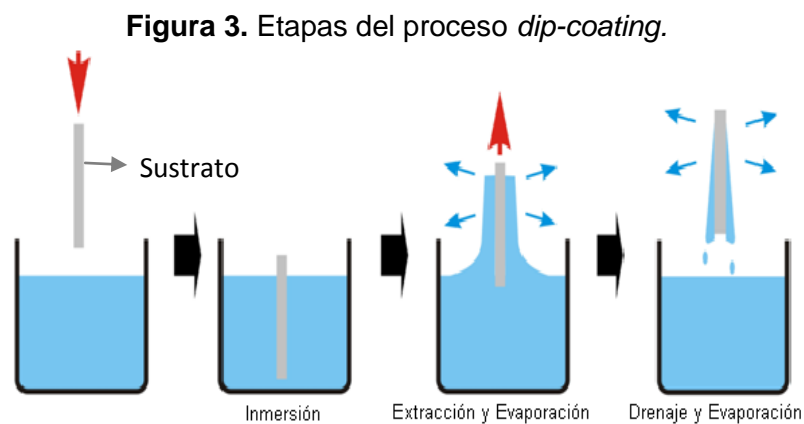
La razón de hidrólisis está estrechamente relacionada con la cantidad de agua utilizada en la preparación de las soluciones iniciales. Para bajos contenidos de agua la hidrólisis es incompleta, y para mayores contenidos la razón de hidrólisis se incrementa.

En el Anexo A se esquematizan las reacciones que ocurren durante el proceso sol – gel a partir de un alcóxido de silicio. La hidrólisis conduce a la formación de hidruro de silicio ($\equiv\text{Si-OH}$) y las reacciones de condensación producen enlaces siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), dando como resultado la producción de alcohol y agua como subproductos [18].

2.3 TÉCNICA DIP-COATING

Una de las más importantes ventajas del método sol-gel es la posibilidad de obtener recubrimientos cerámicos mediante operaciones sencillas, tal como la técnica de inmersión-extracción denominada comúnmente por su nombre en inglés *dip-coating*.

El proceso consiste en sumergir y extraer el sustrato en la suspensión (sol) a velocidad controlada y condiciones atmosféricas, formándose una capa de líquido sobre la superficie del sustrato, que cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño (figura 3).



Fuente: (J. González-Hernández 2000)

La etapa de extracción del sustrato es una de las más importantes dentro del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde interviene la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas: la viscosidad de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo [19].

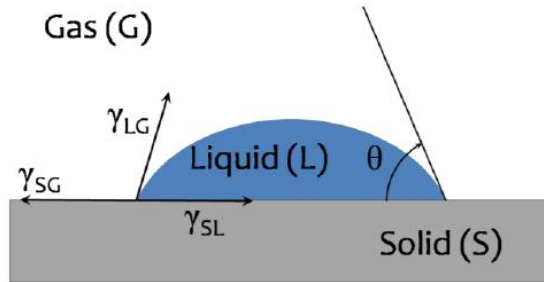
2.4. PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS SUPERFICIALES

Como en cualquier interacción sólido - líquido que implique una reacción química, la reactividad de los biocerámicos (como los biovidrios) con los fluidos fisiológicos es influenciada por las características fisicoquímicas de las superficies, tales como la mojabilidad y las energías superficiales [20]. A continuación se definen dichos parámetros.

2.4.1. Mojabilidad y ángulo de contacto

Thomas Young describió la mojabilidad mediante la ecuación 1, la cual da información de este fenómeno. Cuando un determinado líquido se extiende sobre una superficie sólida, esta propiedad recibe el nombre de mojabilidad y la magnitud física accesible experimentalmente relacionada con la mojabilidad es el ángulo de contacto [21]. Este se determina dibujando la tangente al punto en el que existen las tres fases (figura 4).

Figura 4. Representación esquemática de una gota adyacente de líquido (L) reposado en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).



Fuente: (Alvaro Rodríguez Garcia, 2010)

El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones superficiales γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} de las interfases sólido/gas, sólido/líquido y líquido/gas, respectivamente, a través de la ecuación de Young:

$$\gamma_{LG} \times \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

De forma general, se define el ángulo de contacto (θ) como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de humectación es menor de 90° , dando como resultado que el líquido moja la superficie. En caso contrario, es decir cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido sean muy pequeñas en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de humectación será mayor de 90° y la superficie del líquido no moja la superficie.

De los parámetros relacionados en la ecuación 1, sólo θ y γ_{LG} pueden ser obtenidos directamente por métodos experimentales.

Las tensiones interfaciales sólido/gas y sólido/líquido no pueden ser medidos directamente, pero pueden ser determinados indirectamente por medio de los planteamientos realizados por Owens y Wendt [22].

A continuación se describen los métodos que se usaran en el presente proyecto para determinar los anteriores parámetros fisicoquímicos.

2.4.1.1. Determinación del ángulo de contacto por el método de la gota adyacente

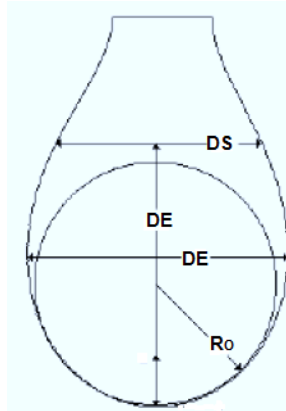
La técnica de la gota adyacente es el método más comúnmente empleado para la medición del ángulo de contacto, ésta consiste en depositar una gota de líquido sobre la superficie del sólido y mediante un sistema óptico se captura la imagen, se digitaliza y, mediante tratamiento de imagen con un software especializado, se modela la imagen de la gota [22].

En el mojado de superficies rugosas puede ocurrir el fenómeno conocido como multiplicidad del ángulo de contacto (MAC), en estas superficies existen diferentes inclinaciones locales de la superficie respecto a la horizontal, obteniéndose diferentes ángulos de contacto observables como se muestra en el Anexo B. Este fenómeno impide la determinación precisa del ángulo de contacto aparente [23].

2.4.1.2. Determinación de la tensión superficial del líquido (γ_{LG}) por el método de la gota pendiente.

El método de la gota pendiente es uno de los más utilizados para la medición de la tensión superficial del líquido, por su fácil operación. Si se cuenta con un excelente equipo óptico es posible obtener una buena precisión [22]. El método consiste en una gota de líquido que se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad (figura 5).

Figura 5. Esquema de la gota pendiente



Fuente: (Jean L. SALAGER, 2005)

Para el cálculo de la tensión superficial fue utilizada la modificación al método propuesto por Hansen y Rodsrud (1990) basada en la ecuación de Laplace-Young, esta modificación la desarrollaron Fuentes y López (2001) [24], y consiste en la resolución numérica que

permite eliminar la dificultad de medir el radio de curvatura (R_0) de la gota en el ápice de la misma (Ecuación 2).

$$\frac{DE}{R_0} = 1.875256734 * \beta^4 - 1.302268933 * \beta^3 + 0.550487014 * \beta^2 + 0.304730916 * \beta + 2$$

(Ecuación 2)

De la ecuación 2 es posible calcular R_0 , una vez evaluado el parámetro β el cual depende de los diámetros DE y DS de la gota, tal como lo indica la ecuación 3.

$$\beta = -0.635896255 \left(\frac{DS}{DE}\right)^4 + 1.197579125 \left(\frac{DS}{DE}\right)^3 + 0.013230035 \left(\frac{DS}{DE}\right)^2 + 0.020992446 \left(\frac{DS}{DE}\right)$$

(Ecuación 3)

Finalmente, se determina el valor de la tensión superficial por la Ecuación 4 donde, g es la aceleración de gravedad y $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre la fase líquida y la fase gaseosa.

$$\gamma_{LG} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_o^2}{\beta} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

2.4.1.3. Determinación de la energía libre de superficie y la tensión interfacial sólido – líquido.

La teoría utilizada para la determinación de la tensión superficial sólido/gas (γ_{SG}) se basa en las interacciones entre dipolos permanentes. En este caso, es necesaria la determinación del ángulo de contacto con al menos dos líquidos, de los cuales se conozca su componente polar (γ_L^p) y su componente dispersivo (γ_L^d).

De esta teoría se deriva la ecuación de Owens y Wendt:

$$\gamma_{LG}(1 + \cos\theta) = 2\left[\left(\gamma_L^d \gamma_S^d\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_L^p \gamma_S^p\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad \text{(Ecuación 5)}$$

donde los superíndices d y p representan las componentes dispersiva y polar de la tensión superficial del sólido. La tensión superficial total del sólido es la suma de estas dos componentes [25].

Las componentes polares y dispersivos de la tensión superficial del sólido, pueden ser determinadas por la linealización de la ecuación de Owens y Wendt.

Por su parte, la tensión interfacial sólido-líquido (γ_{SL}) se calcula mediante la ecuación 1, una vez hallados los valores de θ , γ_{LG} y γ_{SG} .

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

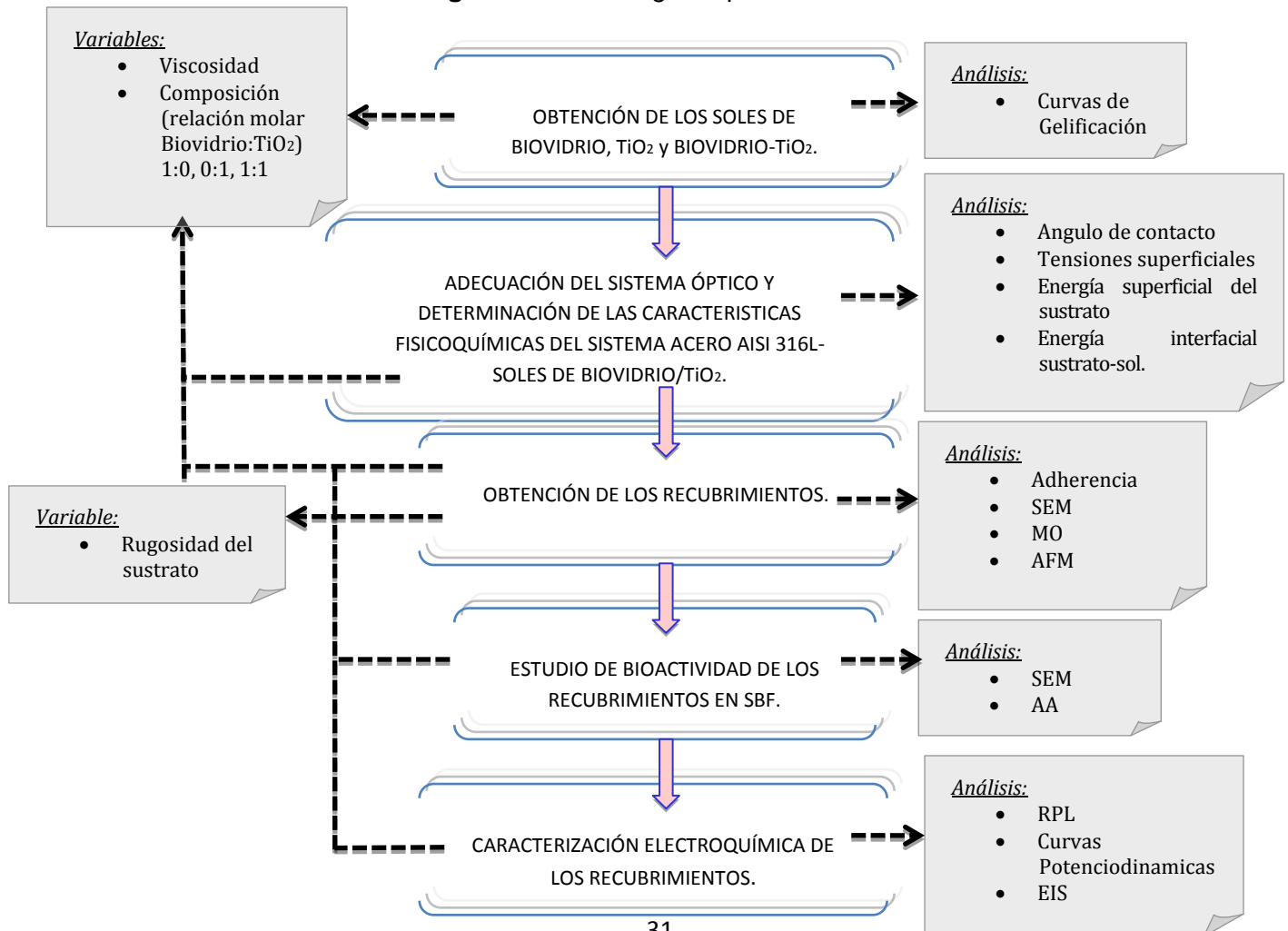
3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Los precursores químicos utilizados para la síntesis del biovidrio fueron tetraetilo ortosilicato (TEOS), trietil fosfito (TEP) y nitrato de calcio tetrahidratado. Mientras que el TiO_2 se sintetizó a partir de isopropóxido de titanio (IV) (i-PrTi). En los anexos C y D, se presentan los listados completos de reactivos y equipos utilizados para el desarrollo del presente proyecto.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La experimentación del presente proyecto se realizó en 5 etapas (figura 6).

Figura 6. Metodología Experimental



3.2.1 Obtención de los soles de Biovidrio, TiO₂ y Biovidrio-TiO₂

3.2.1.1 Preparación del sol de Biovidrio

Para esta investigación se utilizó un biovidrio de la siguiente composición 64%SiO₂, 31%CaO, 5%P₂O₅ [26].

El sol estable de biovidrio se obtuvo de acuerdo al siguiente procedimiento: Inicialmente se mezclaron 10.21mL de etanol con 9.78mL de TEOS obteniendo una solución transparente, posteriormente se añadió 9.28 mL de agua destilada resultando una solución turbia, después se adicionó 0.140 mL de ácido nítrico aclarando la solución nuevamente. Luego se agregó 1.20 mL de TEP y finalizando con la adición de nitrato de calcio, obteniéndose el sol de biovidrio con concentración de 2.02M; tal solución se diluyó con etanol hasta una concentración de 1.45M (Véase el Anexo E).

3.2.1.2 Preparación del sol de TiO₂

Inicialmente se mezcló 8,6mL de isopropanol con 11.58mL de acetilacetona (Acac); este último se adicionó al sistema para controlar la velocidad de hidrólisis, luego se le añadió 21.98mL de precursor de titanio (IV) (i-PrTi), posteriormente se agregó gota a gota 8.1 mL de agua destilada y finalmente 1.67mL de ácido nítrico, obteniendo un sol a una concentración final de 1.45M (Véase el Anexo F).

3.2.1.3 Preparación del sol de Biovidrio-TiO₂

El sol mixto de biovidrio-TiO₂ se obtuvo a partir de la mezcla de los soles puros de biovidrio y TiO₂, la relación molar trabajada fue 1:1 (Véase el Anexo G).

3.2.2 Curvas de gelificación de los soles Biovidrio, TiO₂ y Biovirio-TiO₂

En los procesos de obtención de películas, la viscosidad juega un papel importante, por ello se realizaron curvas de gelificación (viscosidad vs tiempo) en las cuales se determinaron los tiempos en los que los soles alcanzaron las viscosidades de estudio ($6,5\pm 0,5\text{cP}$, $13\pm 0,5\text{cP}$, $19,5\pm 0,5\text{cP}$). La viscosidad fue medida con ayuda del viscosímetro *BROOKFIELD DV-II+ Pro* a $25\pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.2.2.1 Curva de gelificación del sol de Biovidrio

Para el sol de biovidrio se trabajó con una viscosidad adicional de $3,48\text{cP}$, presentada por el sol recién preparado. Se envejeció por un periodo de 12 horas con agitación continua a temperatura ambiente y luego se sometió a un calentamiento de 50°C en plancha de calentamiento, por una hora, para aumentar la tasa de pérdida de solvente, lo que produjo un aumento de viscosidad de $4,71\text{cP}$ a $6,27\text{cP}$. Al continuar la agitación durante 19 horas más, llegó al punto de gelificación.

3.2.2.2 Curva de gelificación del sol de TiO₂ y Biovidrio-TiO₂

El envejecimiento de los soles se llevó a cabo por un periodo de 24 horas aproximadamente en agitación continua y a temperatura ambiente, encontrando las respectivas curvas de viscosidad.

3.2.3 Preparación superficial del sustrato metálico de acero AISI 316L

Se usaron probetas de acero inoxidable AISI 316L con una área aproximada de $18,75\text{ cm}^2$ ($2,5\text{cm}\times 2,5\text{cm}\times 0,3\text{cm}$). Las probetas se desbastaron superficialmente utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de granulometría decreciente siguiendo la secuencia 80, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500. Momentos

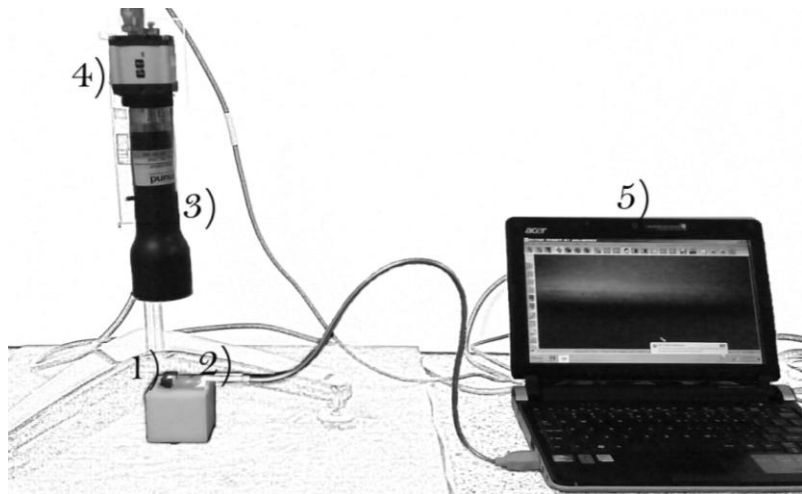
antes de realizar tanto la prueba de la gota adyacente y el método de deposición por *dip-coating*, se limpiaron los sustratos en baño de ultrasonidos durante 10 minutos en etanol (96% de pureza) y 10 minutos en acetona.

3.2.4 Adecuación del sistema óptico y determinación de las características fisicoquímicas del sistema compuesto por acero AISI 316L-soles de biovidrio/TiO₂

3.2.4.1 Adecuación del sistema óptico

Para la adecuación de los sistemas ópticos se utilizó una cámara EO USB 2.0, un prisma de alta tolerancia de ángulo recto y dos lentes telecéntricas de alta resolución. La disposición del sistema óptico para los estudios de mojabilidad se muestra en la figura 7.

Figura 7. Adecuación del sistema óptico para el estudio de mojabilidad (1: Prisma de ángulo recto, 2: Linterna, 3: Lente telecéntrica, 4: Cámara EO USB 2.0, 5: Computador).



Fuente: (Autores del Proyecto)

La lente telecéntrica se ubicó perpendicular al sustrato de manera tal que permitiera observar la gota desde la vista frontal con un cierto ángulo de

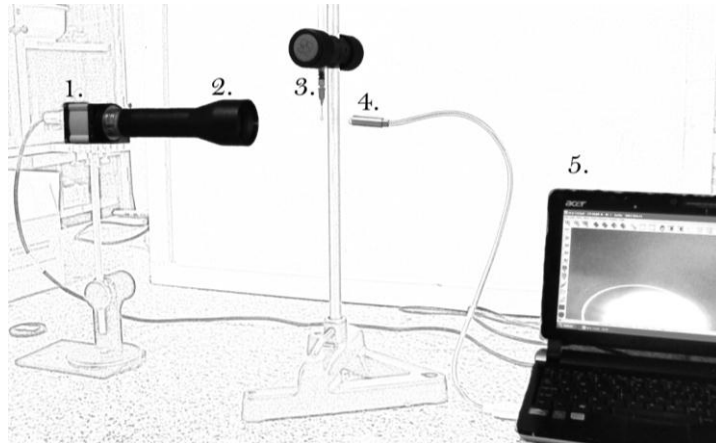
inclinación por medio del prisma de ángulo recto. Cada gota se ilumina para poder obtener la imagen con sus bordes muy bien definidos y así poder calcular las coordenadas del perfil de la gota.

Las medidas de ángulo de contacto se obtuvieron a una temperatura de 21°C, las gotas se generaron mediante una jeringa y se depositaron en la superficie del sustrato. Los ángulos de contacto o el comportamiento de mojabilidad se determinaron semimanualmente a partir de la imagen de la gota, el procesamiento de la imagen se realizó mediante el programa Image J. Fue posible calcular el ángulo de contacto gracias al plugin gratuito DropSnake desarrollado por Biomedical Imaging Group [27].

El montaje para determinar la tensión superficial fue realizado como se muestra en la figura 8, se utilizó un objetivo (lente telecéntrica) de mayor área de trabajo que el utilizado durante las pruebas de mojabilidad. Para la formación de la gota se utilizó una jeringa con una aguja de 0,4 mm de diámetro, esta gota fue iluminada desde su parte posterior para obtener imágenes con bordes bien definidos (la iluminación es opuesta a la ubicación de la lente). Las imágenes de las gotas se obtuvieron a una temperatura de 21°C, una vez que se obtuvo el perfil de la gota se calculan los parámetros D_e y D_s requeridos en la Ecuación 3. Por último se calculó el valor de la densidad de los líquidos mediante la utilización de un picnómetro de 2mL, con estos parámetros fue posible encontrar el valor de la tensión superficial.

Se determinaron ángulos y tensiones superficiales de sustancias ya reportadas en la bibliografía que permitió dar validez a las pruebas realizadas.

Figura 8. Adecuación del sistema óptico para el estudio de tensión superficial (1: Cámara EO USB 2.0, 2: Lente telecéntrica, 3: Jeringuilla micrométrica, 4: Linterna, 5: Computador).



Fuente: (Autores del Proyecto)

3.2.4.2 Ángulo de contacto de los soles Biovidrio, TiO₂, Biovidrio-TiO₂

Para cada sistema biovidrio/sustrato, TiO₂/sustrato y biovidrio-TiO₂/sustrato se analizaron las tres viscosidades de estudio en probetas desbastadas con lija de los grados 240, 600 y 1500. Por cada probeta se realizaron cuatro deposiciones de gota, dos de ellas fueron analizadas en la dirección del pulido y las dos siguientes perpendiculares a esta dirección, todo esto se hizo con el fin de buscar la presencia o no del fenómeno MAC.

3.2.4.3 Tensiones superficiales de los soles de Biovidrio, TiO₂, Biovidrio-TiO₂

Para cada uno de soles (biovidrio, TiO₂ y biovidrio-TiO₂) se estudiaron tres viscosidades (6,5±0,5cP, 13±0,5cP, 19,5±0,5cP), determinando sus tensiones superficiales mediante el método de la gota colgante (ver apartado 2.4.1.2).

3.2.4.4 Energía superficial del sustrato

Para poder determinar los parámetros dispersivos y polares del sustrato de acero inoxidable AISI 316L se hicieron mediciones de ángulo y tensión superficial a sustancias cuyos componentes dispersivos y polares estuvieran reportados. Las sustancias que se usaron fueron agua y glicerina (pureza del 65%).

Se determinó el ángulo de contacto para el agua y la glicerina. La deposición de las gotas, se efectuó sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L sin ningún tipo de recubrimiento. El único tratamiento que recibieron fue un acabado superficial pulido espejo, orientado a eliminar la interferencia debida a la rugosidad. La limpieza se llevó a cabo con etanol y acetona en un baño de ultrasonidos, seguido de un secado. Siguiendo la idea de Zisman (1964) [28], debe existir una tendencia lineal entre varias de estas sustancias al relacionar su ángulo de contacto con su tensión superficial. Al obtener los ángulos de contacto del agua y la glicerina y aplicando la Ecuación 5, es posible determinar el componente polar y dispersivo del sustrato de acero inoxidable.

3.2.4.5 Determinación de la rugosidad del sustrato

La rugosidad del sustrato metálico con los niveles de desbaste correspondientes a números de grano de 600 y 1500 se determinó por microscopía de fuerza atómica (AFM). El tamaño de observación obtenido por AFM es limitado y no permitió determinar la rugosidad del sustrato a un desbaste de 240 y, por ende, se utilizó para tal fin el microscopio digital *Hirox KH-7700* (Véase Anexo H), basado en el principio de la microscopía confocal que permite obtener mayores áreas de observación en comparación con el AFM.

3.2.5 Obtención de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos

A partir de los soles de biovidrio, TiO₂, biovidrio-TiO₂ y con ayuda de la técnica *dip-coating* (Véase Anexo I), se depositaron películas sobre los sustratos previamente preparados, a velocidad de inmersión y extracción de 6cm/min. Luego de su secado al aire por 24 horas, los recubrimientos se sinterizaron a 700°C durante 1 hora, con una tasa de calentamiento de 5°C/min.

3.2.6 Evaluación de la morfología y adherencia de los recubrimientos

Con el fin de conocer el estado de los recubrimientos depositados sobre el sustrato, las superficies de las probetas se examinaron macroscópicamente utilizando MO, por medio de esta técnica es posible evaluar la formación de grietas, distribución de las películas y homogeneidad. Esta etapa permitió determinar las mejores condiciones que permitiera obtener recubrimientos homogéneos, desde el punto de vista de la condición superficial del sustrato y la viscosidad de los soles. La apariencia morfológica de las películas fueron evaluadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) (Anexo J).

La adherencia de las películas al sustrato metálico fue determinada por el método *Quantitative Single Point Scratch Testing* (Véase Anexo K) según norma ASTM C1624 [29]. El equipo utilizado fue Microtest modelo MTR2/200-200/NL.

Durante el ensayo un indentador fue arrastrado a través de la superficie de la película a una velocidad de deslizamiento de 4mm/min con una tasa de carga normal de 1N/s. La prueba se llevó a cabo con una carga progresiva (carga inicial normal de cero newtons a una carga final de noventa newtons).

3.2.7 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos

La preparación del fluido corporal simulado (SBF) se basó en la metodología propuesta por Kokubo, cuya composición se compara con la del plasma humano [30].

La bioactividad fue evaluada sumergiendo cada una de las películas obtenidas en 100mL de SBF ajustado a un pH de 7.4, se colocaron durante 14 días en baño

termostático a 36.5°C. Posteriormente las películas fueron lavadas con agua desionizada y expuestas a temperatura ambiente para su secado. Para determinar el carácter bioactivo de los recubrimientos, las películas se analizaron por microscopía electrónica de barrido.

3.2.8 Caracterización Electroquímica de los recubrimientos

Con el objetivo de evaluar el carácter protector de los recubrimientos de biovidrio, TiO_2 y biovidrio- TiO_2 con respecto al SBF, se llevaron a cabo pruebas electroquímicas con ayuda de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Resistencia a la Polarización y curva Potenciodinámica. Los ensayos electroquímicos se realizaron con ayuda de un Potenciostato GAMRY Reference 600. Se realizó el montaje de una celda electroquímica convencional (Véase Anexo L) con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), un electrodo de trabajo de 1 cm^2 de superficie (probeta recubierta) y un contra-electrodo de grafito, mientras que el electrolito fue el fluido fisiológico simulado a un pH= 7,4. Las condiciones de trabajo en cada una de las técnicas electroquímicas fueron las siguientes:

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS: Las mediciones de EIS se llevaron a cabo con un barrido de frecuencia comprendido entre 100000Hz y 0,005Hz con una amplitud de la señal de perturbación de 10mV.

Resistencia a la Polarización Lineal: Esta se midió barriendo el potencial en un intervalo de OCP $\pm 0,02\text{V}$ con una velocidad de 0,2mV/s.

Curva Potenciodinámica: Se trazó la curva de polarización potenciodinámica barriendo el potencial de electrodo a una velocidad de 0,35mV/s, en el intervalo de potencial comprendido entre -0,1V hasta 1,8V vs OCP. Para los respectivos análisis de los parámetros electroquímicos se consultó la norma ASTM G59-97.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE GELIFICACIÓN BIOVIDRIO, TiO_2 Y BIOVIRIO- TiO_2

La gelificación es la etapa más característica del proceso sol-gel y se caracteriza por el aumento acelerado de la viscosidad. La disolución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico [31]. El tiempo de gelificación se determinó al momento en el que al inclinar el contenedor, el sol no se deslizo por las paredes como lo hace un líquido. Al momento de realizar las curvas de gelificación se tuvieron en cuenta factores tan peculiares como el tipo de recipiente en el que se realizó el proceso.

Cabe señalar que el aumento de la viscosidad con el tiempo para los soles biovidrio, TiO_2 y biovidrio- TiO_2 estuvo fuertemente influenciado por la pérdida de solvente (etanol) presente en cada uno de ellos.

Dada la gran estabilidad del sol de biovidrio para lograr su gelificación en tiempos relativamente cortos, se decidió exponerlo a una etapa de calentamiento a 50°C durante 1 hora, tal como se aprecia en la figura 9. De esta forma se alcanzó la gelificación al cabo de 18 horas. Sin dicho calentamiento el sol permaneció estable durante más de 2 días, tiempo en el cual la viscosidad no supero los 12cP.

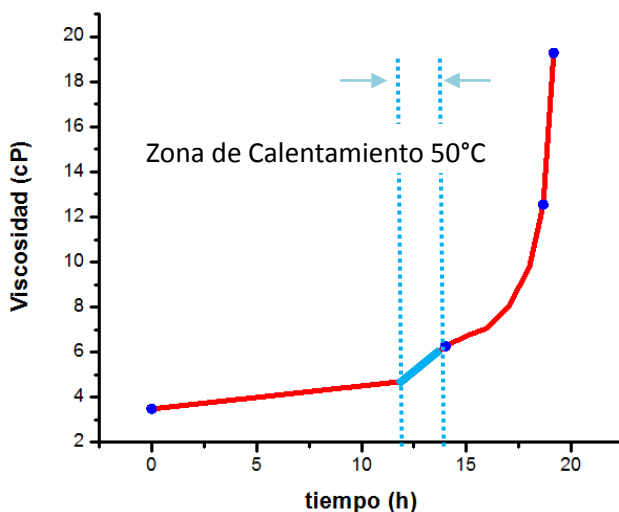


Figura 9. Evolución de la viscosidad del sol de Biovidrio

Fuente: (Autores del Proyecto)

Por su parte, los soles de TiO_2 y biovidrio- TiO_2 gelificaron luego de 23 horas y 32 horas, respectivamente (ver figuras 10 y 11). A partir de tales tiempos ya no fue posible medir la viscosidad, dado su brusco aumento y gelificación repentina.

Figura 10. Evolución de la viscosidad sol de TiO_2 .

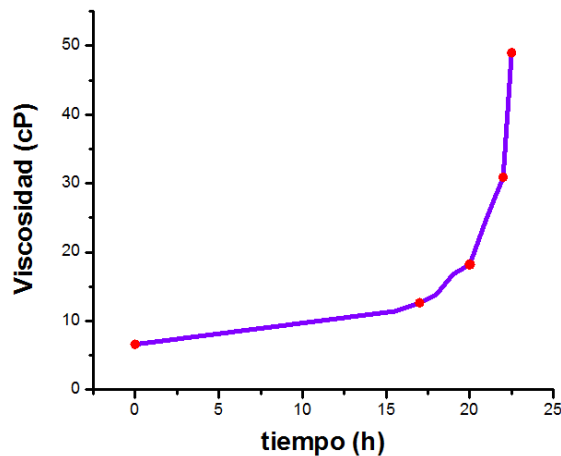
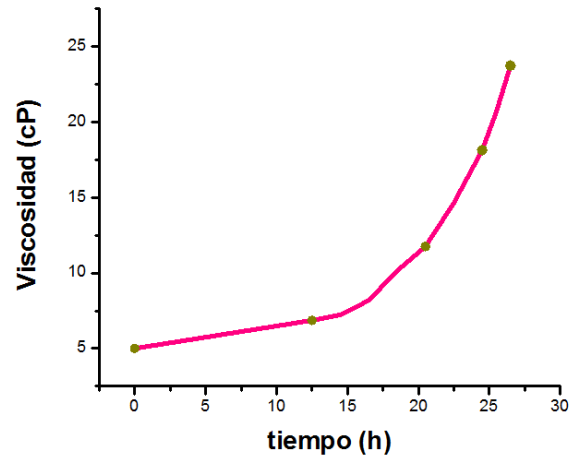


Figura 11. Evolución de la viscosidad sol Biovidrio- TiO_2 .



Fuente: (Autores del Proyecto)

De las anteriores curvas de gelificación se establecieron los tiempos necesarios para alcanzar las viscosidades de 6,5; 13 y 19,5 cP en cada uno de los soles, y con las cuales se prepararon los recubrimientos.

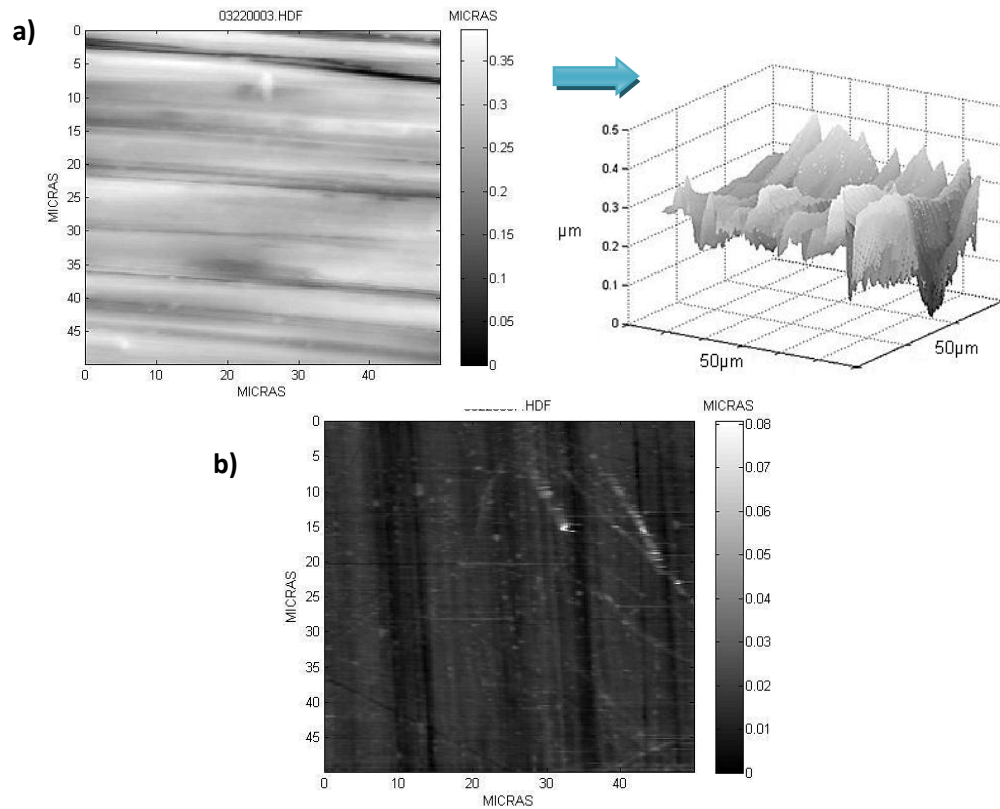
4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL SISTEMA ACERO AISI 316L-SOLES DE BIOVIDRIO/ TiO_2 .

4.2.1 Determinación de la rugosidad de los sustratos

Como se mencionó en el apartado metodológico, la rugosidad de los sustratos se determinó por microscopía de fuerza atómica (para los desbastes más finos: 600 y 1500) y con ayuda del microscopio óptico Hirox, para el desbaste más basto (papel de grano 240). En las figuras 12(a) y 12(b) se muestran las micrografías

obtenidas por AFM para las superficies desbastadas con granos 600 y 1500, respectivamente.

Figura 12. Vista de AFM para el acero AISI 316L con desbaste de: a) 600, b) 1500



Fuente: (Tecnica AFM)

En la tabla 1 se presentan los valores promedio de rugosidad obtenidos para las dos muestras, siendo de orden micrométrico para ambos casos, pero mucho mayor ($0,198\mu\text{m}$) en el desbaste a 600 que en el desbaste a 1500 ($0,048\mu\text{m}$).

Tabla 1. Rugosidad de los sustratos de acero AISI 316L desbastados a 600 y 1500.

Grano de desbaste	Rugosidad (μm)
600	$0,198 \pm 0,031$
1500	$0,048 \pm 0,007$

La determinación de la rugosidad del sustrato desbastado a 240 se hizo con ayuda de Hirox KH-7700. Para lo cual se tomaron fotografías secuenciales desde el punto mas bajo de la imagen hasta el más alto, y la posterior reconstrucción por superposición de puntos focalizados en cada imagen. En total se midió la rugosidad en 11 puntos en distintas posiciones de la reconstrucción.

En el Anexo M. se aprecia una escala de colores, que indica la altura de cada punto en la reconstrucción, los colores cálidos representan los puntos más altos y los colores fríos los puntos más bajos.

La resolución de la reconstrucción en 3D obtenida depende del aumento al cual se esté observando, a aumentos bajos se toma mayor área superficial de la muestra pero la resolución será menor, debido a esto se hizo la reconstrucción a 1400x. El valor de rugosidad encontrado fue de $7,555 \pm 1,12 \mu\text{m}$.

4.2.2 Ángulo de contacto y tensión superficial de los soles Biovidrio, TiO_2 , Biovidrio- TiO_2

La validez de las pruebas realizadas se determinó por la comparación de valores obtenidos experimentalmente y los reportados en la bibliografía como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de ángulos de contacto de glicerina determinados experimentalmente y valores reportados en la bibliografía.

	Glicerina/316L	Glicerina/Vidrio	Glicerina/Ti6Al4V
Experimental	54.16	49.13	54.03
Bibliografía*	55.2 ± 2.3	46.2 ± 8.3	50.0 ± 2.9

(**Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer, 1997*)

Se obtiene un error cercano al 1,9%, para el caso del sistema glicerina/316L (figura 13), tomando como valor teórico el reportado en la bibliografía, lo que permite demostrar la precisión del sistema óptico utilizado en este proyecto.

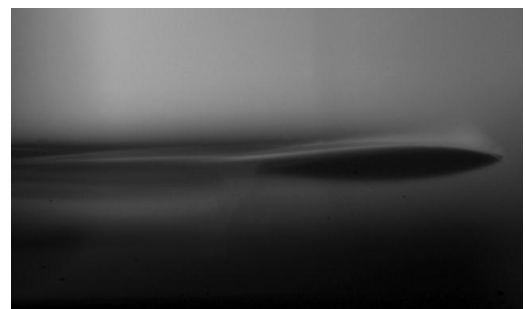
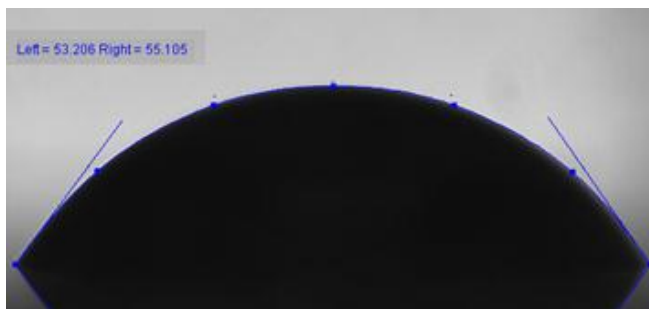
Los valores del ángulo para las sustancias que no mojaron completamente la superficie del sustrato, permitió verificar que en las condiciones de observación no es apreciable el fenómeno de MAC, el ángulo aparente tanto en la dirección paralela como en la dirección perpendicular toma valores muy cercanos.

En los casos donde los soles aparentemente mojaron completamente la superficie del sustrato, se hizo una valoración cualitativa del nivel de mojabilidad, esto debido a la limitante del montaje para medir ángulos muy pequeños (del orden de los 4 grados), y a los cambios bruscos de volumen por evaporación de solvente de los soles, que dificulta la determinación del ángulo.

Para el caso del TiO_2 , en su primera viscosidad ($6,5 \pm 0,5$ cP) y a un grado de lija de 240, la gota se extendió completamente sobre el sustrato, designando el nivel de mojabilidad con las letras MU (mojabilidad uniforme), esta misma viscosidad pero ahora sobre grado de lija de 1500, presentó una distribución no uniforme como se muestra en la figura 14, designando este nivel con las letras MNU (mojabilidad no uniforme). Para los casos donde el sol no moja completamente la superficie con ángulos de contacto por debajo de los 4° , se designó este comportamiento con las letras AND (ángulo no detectable). Los resultados obtenidos se comparan en la tabla 3.

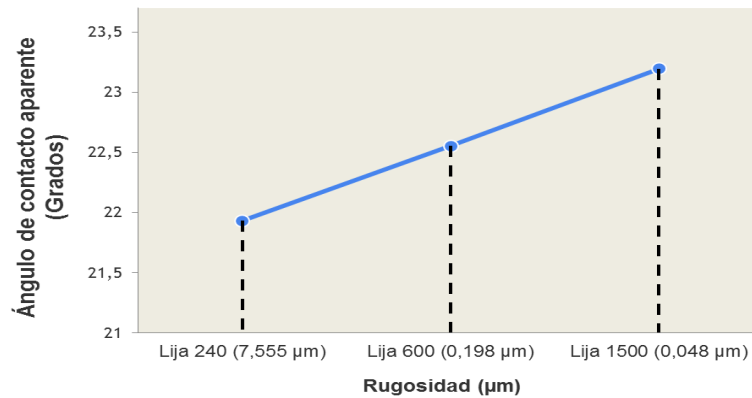
Figura 13. Gota sécil de glicerina sobre sustrato de acero inoxidable AISI 316L con acabado superficial pulido espejo (Fuente: Autores del Proyecto).

Figura 14. Gota de sol de TiO_2 ($6,5 \pm 0,5$ cP) esparcida sobre toda la superficie del sustrato de acero inoxidable AISI 316L (pulido hasta una lija de grado 1500), (Fuente: Autores del Proyecto).



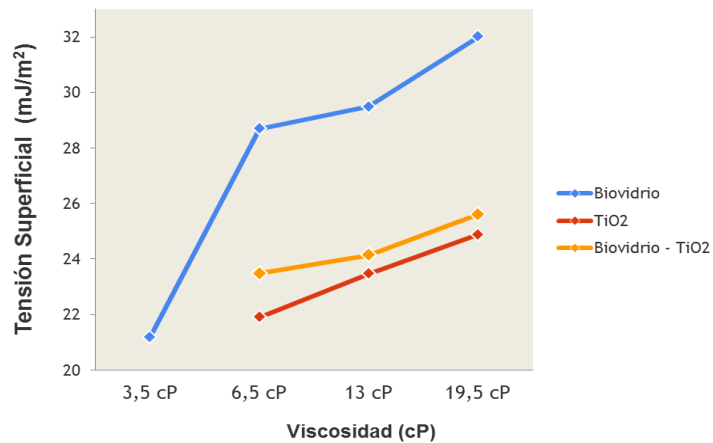
Con los resultados obtenidos se determinó el efecto de la viscosidad y el estado superficial del sustrato, sobre la mojabilidad. El incremento de la rugosidad conduce a menores ángulos de contacto aparentes (ver figura 15), este comportamiento ha sido observado experimentalmente y está relacionado con el hecho de que las rugosidades actúan como sitios de anclaje de la película de sol [21]. Por su parte, el aumento de la viscosidad de los soles conlleva a una menor mojabilidad (mayores ángulos de contacto). Este fenómeno puede ser explicado por el aumento de la tensión superficial de los soles (figura 16), debido a las mayores fuerzas cohesivas de los líquidos al aumentar su viscosidad [26].

Figura 15. Efecto de la variación del ángulo de contacto aparente en función de la rugosidad del sustrato – sol de biovidrio a $6,5 \pm 0,5$ cP.



Fuente: (Autores del Proyecto)

Figura 16. Variación de la tensión superficial de los soles en función de la viscosidad



Fuente: (Autores del Proyecto)

Tabla 3. Valores de ángulos de contacto determinados experimentalmente teniendo en cuenta las variables rugosidad y viscosidad.

SOL	Viscosidad	Grado de Lija		
Biovidrio	3,5 cP	240	600	1500
	Paralela*	10,099 ± 0,176	11,869 ± 0,122	12,662 ± 0,018
	Perpendicular*	8,675 ± 0,233	10,423 ± 0,490	11,939 ± 0,388
	6,5 cP	240	600	1500
	Paralela	22,510 ± 0,181	22,975 ± 0,079	23,357 ± 0,012
	Perpendicular	21,350 ± 0,201	22,129 ± 0,490	23,034 ± 0,388
	13 cP	240	600	1500
	Paralela	26,305 ± 0,299	26,698 ± 0,032	27,089 ± 0,015
	Perpendicular	24,628 ± 0,184	24,893 ± 0,282	25,365 ± 0,012
	19,5 cP	240	600	1500
	Paralela	26,583 ± 0,349	26,829 ± 0,132	29,970 ± 0,132
	Perpendicular	24,516 ± 0,285	24,949 ± 0,345	27,465 ± 0,112
TiO2	6,5 cP	240	600	1500
	Paralela	MU**	MU	MNU
	Perpendicular	MU	MU	MNU
	13 cP	240	600	1500
	Paralela	AND**	AND	AND
	Perpendicular	AND	AND	AND
Biovidrio - TiO2	6,5 cP	240	600	1500
	Paralela	MNU	MNU	AND
	Perpendicular	MNU	MNU	AND
	13 cP	240	600	1500
	Paralela	MNU	12,682 ± 0,103	12,887 ± 0,019
	Perpendicular	MNU	11,536 ± 0,012	11,741 ± 0,125
Biovidrio - TiO2	19,5 cP	240	600	1500
	Paralela	AND	13,770 ± 0,145	14,822 ± 0,123
	Perpendicular	AND	11,898 ± 0,137	13,499 ± 0,134

* Los ángulos de contacto se midieron teniendo en cuenta la dirección del desbaste (de forma paralela y perpendicular).

**[MU (mojabilidad uniforme); MNU (mojabilidad no uniforme); AND (ángulo no detectable)]
(Fuente: Autores)

De forma general, los resultados permiten predecir que se obtendrá mayor calidad u homogeneidad en los recubrimientos de TiO₂ que en los de biovidrio, dada la mayor mojabilidad de los soles de TiO₂. Mientras que el sol mixto tendrá un comportamiento intermedio.

4.2.3 Energía superficial del sustrato (γ_{SG}) y tensión interfacial sólido – líquido (γ_{SL}).

Para el cálculo de la energía superficial del sustrato se usaron agua y glicerina. Siguiendo la idea de Zisman (1964) [25], debe existir una tendencia lineal entre varias de estas sustancias al relacionar su ángulo de contacto con la tensión superficial del sólido.

En la tabla 4 se muestran los parámetros fisicoquímicos de los líquidos obtenidos de la literatura y experimentalmente, los cuales fueron empleados para el cálculo de la energía superficial del sustrato.

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos del agua y la glicerina usados para el cálculo de la energía superficial del acero AISI 316L [32]

Líquido	Tensión Superficial * (γ_{LG})	Tensión Superficial (γ_{LG})	Componente Polar (γ_L^p)	Componente Polar (γ_L^d)	Θ^*
Agua	72,08	72,8	51	21,8	67,9
Glicerina	63,81	63,3	29,7	33,6	55,4

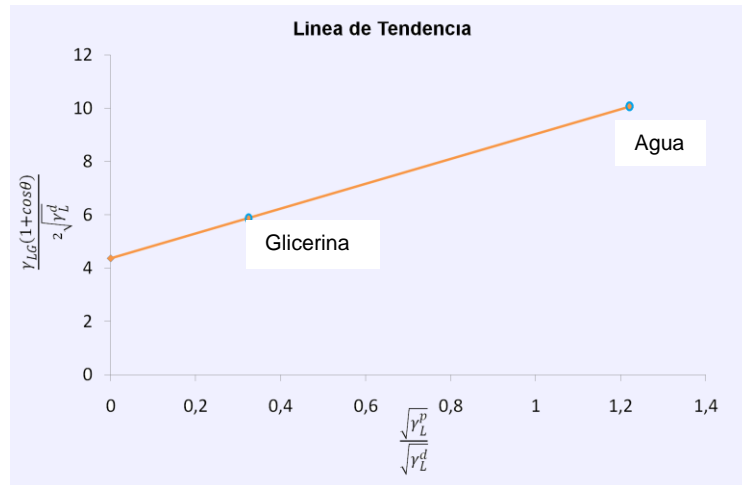
*Valores obtenidos experimentalmente en el presente proyecto.

La ecuación 5 se puede re-escribir (ecuación 6) de tal forma que las únicas variables son la pendiente y el intercepto, las cuales se definen por regresión lineal, luego de reemplazar los parámetros de la tabla 4 (figura 17).

$$\frac{\gamma_{LG}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}$$

(Ecuación 6)

Figura 17. Tendencia lineal del agua y la glicerina



$$y = 4,665x + 4,368$$

Teniendo los valores de la pendiente y del intercepto se puede calcular la tensión superficial del sustrato de acero inoxidable 316L.

$$\left(\sqrt{\gamma_S^p}\right)^2 = 21,76 \frac{mJ}{m^2}$$

$$\left(\sqrt{\gamma_S^d}\right)^2 = 19,08 \frac{mJ}{m^2}$$

$$\gamma_{SG} = \gamma_S^d + \gamma_S^p = 40,84 \frac{mJ}{m^2}$$

Finalmente se determinaron los valores de la tensión interfacial sólido-líquido (γ_{SL}), para los diferentes soles mediante la Ecuación 1. Para el cálculo de la tensión superficial se tomaron los ángulos de contacto entre los soles con mayores viscosidades y el sustrato pulido a 1500 por ser los sistemas más estables, debido a que a rugosidades menores no fue posible determinar un valor preciso del ángulo aparente, y que a las menores viscosidades la toma del ángulo formado es afectado por la pérdida del solvente. Tales resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 5. Valores de la tensión interfacial (γ_{SL}), calculados a partir de ángulos formados por los soles de biovidrio, TiO_2 y la mezcla TiO_2 -biovidrio (con viscosidad de 19,5 cP) sobre acero inoxidable AISI 316L desbastado con grado de lija 1500.

Tensión Interfacial sólido-líquido (γ_{SL})	mJ/m²
Sustrato/Biovidrio	69,74
Sustrato/TiO_2	57,10
Sustrato/Biovidrio-TiO_2	66,14

Los valores de tensión interfacial obtenidos concuerdan con los resultados previos, en el sentido que el sol de TiO_2 tiene mayor afinidad con el sustrato, comparado con el sol de biovidrio. Lo cual se refleja en menor tensión interfacial y mayor mojabilidad. Y, como se dijo anteriormente, se puede prever mayor homogeneidad de los recubrimientos de TiO_2 que de los de biovidrio.

4.3 CONFORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LAS PELÍCULAS BIOCERÁMICAS

En las fotografías presentadas en la Figura 18, se aprecia la apariencia de las películas de biovidrio/ TiO_2 sinterizadas a 700°C y soportadas sobre acero AISI 316L con diferentes rugosidades y viscosidades.

En las películas de biovidrio (Véase Anexo N) se observan diferencias de coloración; las películas obtenidas con la menor viscosidad del sol (3,48cP sol recién preparado) presentaron un color amarillo ocre, mientras que los recubrimientos obtenidos con los soles con mayores viscosidades (6,5cP ,13cP ,19,5cP) se tornaron de color blanco, lo cual es debido al mayor espesor de estas últimas. Tal como se muestra en la figura 18 (A) microscópicamente se observa que con el aumento del espesor de las películas de biovidrio también aumentaron los defectos, tales como grietas. Un efecto parecido se encontró en los

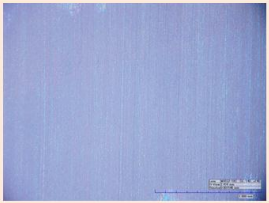
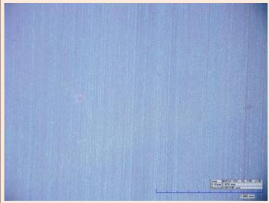
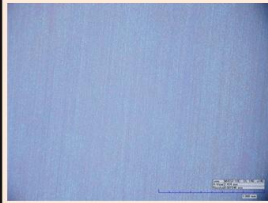


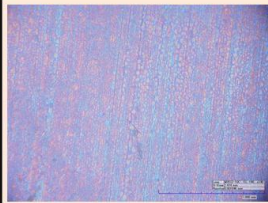
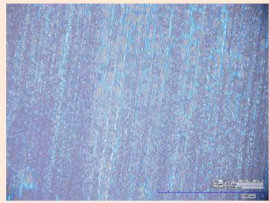
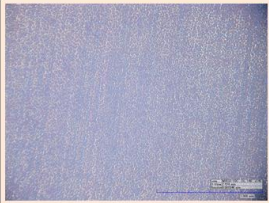
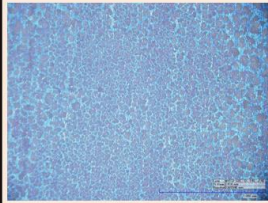
recubrimientos mixtos de biovidrio-TiO₂ (figura 18(B)), sin embargo, el agrietamiento fue mucho menor que en los de biovidrio.

Finalmente, las películas de TiO₂ (Véase Anexo O) tomaron una coloración tornasolada al aumentar la viscosidad del sol, macroscópicamente es evidente la mayor calidad (homogeneidad) de estos recubrimientos, lo cual concuerda con los resultados del estudio fisicoquímico del sistema sustrato-sol, en el sentido que el sistema sustrato-sol de TiO₂ es el de menor tensión interfacial. A diferencia de la observación macroscópica, la microscopía óptica (figura 18 (C)) reveló la presencia de una doble capa compuesta por unas partículas finas que se formaban sobre el recubrimiento de TiO₂, las cuales aumentaron de tamaño y se hicieron más notorias con el aumento de la viscosidad y el espesor de la película.

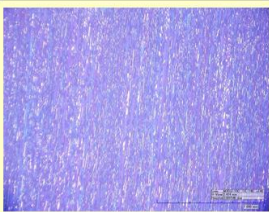
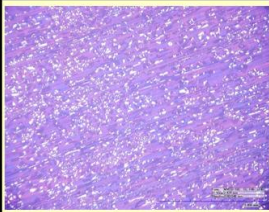
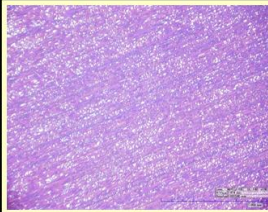
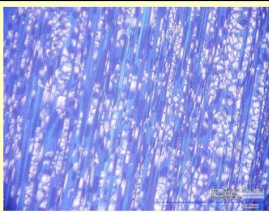
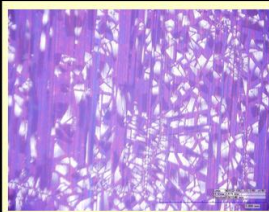
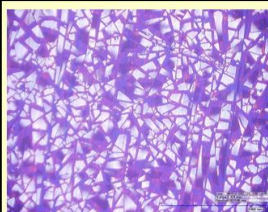
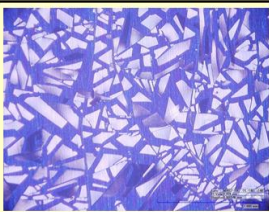
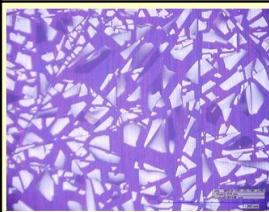
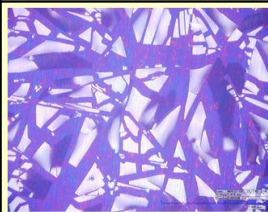
Figura 18. Fotografías de las películas de: (A) Biovidrio; (B) Biovidrio -TiO₂; (C) TiO₂; obtenidas con diferentes viscosidades de los soles y rugosidades del sustrato

Desbaste Viscosidad (cP)	240	600	1500
3,48			
6,5			
13			
19,5			

(A)

Desbaste Viscosidad (cP)	240	600	1500
6,5			
13			
19,5			

(B)

Desbaste Viscosidad (cP)	240	600	1500
6,5			
13			
19,5			

(C)

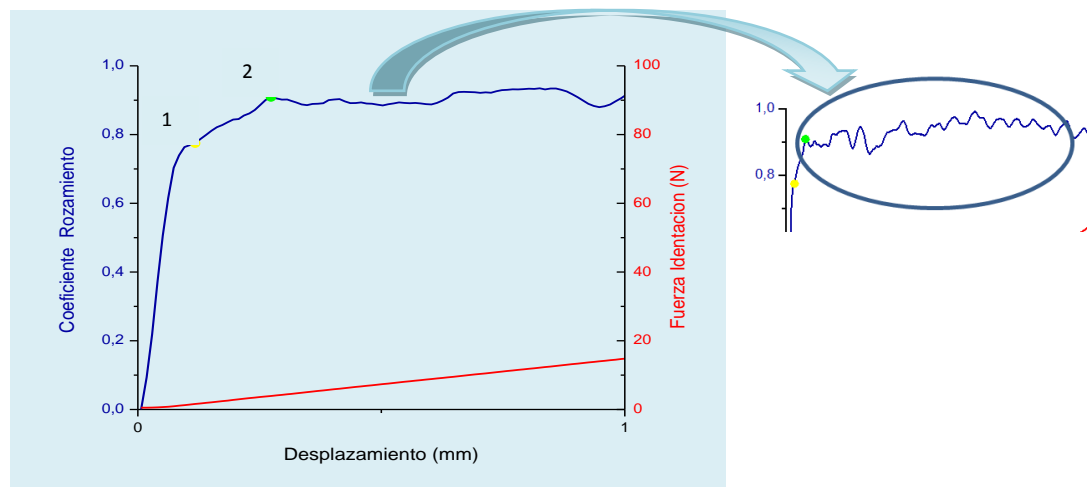
Fuente: (Microscopio Hirox)

De las observaciones anteriores se concluye que las películas más homogéneas se obtienen al desarrollarlas a partir de los soles con la menor viscosidad y con la mayor rugosidad del sustrato. Lo cual concuerda con los menores ángulos de contacto (mayor mojabilidad) encontrados para tales condiciones de viscosidad y rugosidad.

4.4 DETERMINACION DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La adherencia de los recubrimientos se determinó por la resistencia que estas opusieron al rayado. En la Figura 19 se presenta, a manera de ejemplo, la curva típica de coeficiente de rozamientos .vs. fuerza de indentación obtenida para los recubrimientos. La fuerza crítica inferior en el punto 1 es la carga a la cual sucede el primer daño en el recubrimiento. Después de este punto el penetrador comienza a rayar el recubrimiento resultando en un aumento en el coeficiente de fricción, a medida que la carga aumenta hasta el punto 2 el penetrador pela completamente el revestimiento y araña el sustrato causando un aumento brusco en la fricción. Esta carga se toma como una indicación de la fuerza de adhesión llamada también carga crítica superior [33].

Figura 19. Coeficiente de fricción como función del desplazamiento y la fuerza normal para la película de Biovidrio-TiO₂, obtenida con viscosidad del sol de 13cP y desbaste a 240



En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos para varias de las muestras. De estos se puede concluir que las películas tanto de Biovidrio, TiO₂, como Biovidrio-TiO₂ presentan una disminución en la fuerza a medida que disminuye la rugosidad; esta fuerza se traduce como la resistencia del recubrimiento a ser desprendido del sustrato metálico, por ende los recubrimientos con la rugosidad de 240 presentan mayor adherencia. Se observa que al disminuir la viscosidad de los soles se aumenta la fuerza de adherencia de los recubrimientos.

Tabla 6. Datos de Adherencia para las muestras estudiadas.

SOL	Viscosidad (cP)	Rugosidad Sustrato (µm)	Carga crítica Superior (N)
Biovidrio	3,48	7,555	9,3350
		0,198	8,5949
		0,048	8,4487
	13	7,555	4,1315
	19,5		1,0056
TiO ₂	6,5	7,555	3,2463
		0,198	1,0371
		0,048	0,7504
	13	0,198	1,0684
	19,5		1,0281
Biovidrio-TiO ₂	6,5	7,555	4,0509
		0,198	2,3287
		0,048	1,1944
	13	7,555	3,9350
	19,5		1,5386

Estos resultados confirman lo inferido del estudio fisicoquímico, es decir que las menores viscosidades del sol y las mayores rugosidades del sustrato favorecen la adherencia del recubrimiento, dado que dichas condiciones promueven la mojabilidad del sustrato por el sol.

Sin embargo, los recubrimientos de TiO₂ no fueron los más adherentes, como era de esperarse, dado que en general los soles de TiO₂ tuvieron mayor mojabilidad

que los de biovidrio-TiO₂. Lo anterior puede explicarse por el hecho de que los recubrimientos de TiO₂ sufrieron una excesiva contracción durante su sinterización, tal como lo demuestra el análisis morfológico por SEM (figura 23(a)).

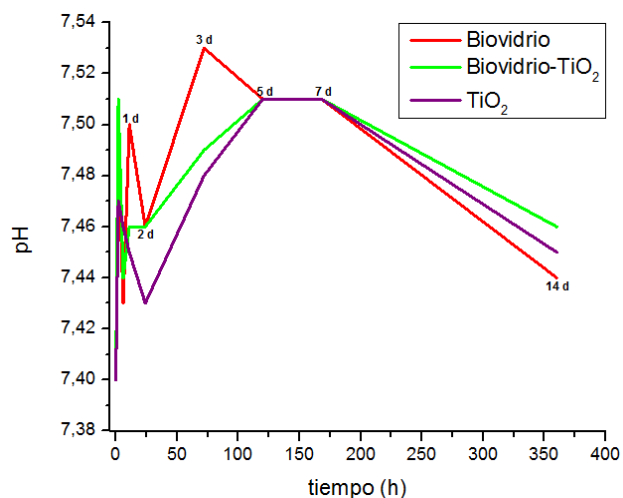
4.5 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

El requisito principal para que un material artificial pueda crear un enlace directo con el hueso es la formación de una capa de apatita, similar a la del hueso, en su superficie después de ser implantado en el cuerpo humano. Para predecir este fenómeno, las probetas recubiertas fueron sumergidas en fluido corporal simulado SBF durante 14 días. Esta solución contiene concentraciones de iones casi iguales a las del plasma sanguíneo humano, y por tanto, la bioactividad de un material puede predecirse por medio de la formación de apatita en su superficie cuando se lo sumerge en SBF [34].

Teniendo en cuenta los resultados de los anteriores apartados, se seleccionaron como condiciones más adecuadas para la preparación de recubrimientos: viscosidad de los soles de 6,5cP y desbaste del sustrato metálico con lija de grano 240.

En la figura 20 se presentan las curvas de variación de pH con el tiempo de inmersión de las probetas. Durante los primeros dos días se observan fluctuaciones de pH en todos los casos, debido a la tendencia del sistema por equilibrarse [35]. Sin embargo al cabo del tercer día es evidente que la solución en contacto con el recubrimiento de biovidrio aumenta su pH, lo cual podría indicar la disolución del biovidrio, liberándose iones OH⁻, PO₄⁻³ y Ca²⁺ al medio [34]. A tiempos posteriores el pH disminuye, indicando la ocurrencia de reacciones consumidoras de iones OH⁻, tal como la de precipitación de fosfatos cálcicos [35].

Figura 20. Variación de pH en el SBF con el tiempo de inmersión



(Fuente: Autores del Proyecto).

En las figuras 21, 23 y 24 se comparan las micrografías de los recubrimientos antes y después de 14 días de inmersión en el SBF. Igualmente se presentaron los espectros EDS de los recubrimientos, los cuales dan información semi-cuantitativa sobre la composición de los mismos. A continuación se discuten tales resultados.

La micrografía SEM para el recubrimiento del biovidrio antes de inmersión (figura 21(a)) evidencia una película muy delgada, agrietada, la cual está enriquecida en silicio y empobrecida en fósforo. Lo anterior se deduce teniendo en cuenta que la relación molar P:Ca:Si en el sol precursor del biovidrio era 1:2.7:5.6 mientras que dicha relación en el recubrimiento fue de 1:4.0:16.8, según los microanálisis EDS. Luego de 14 días de inmersión, la micrografía (figura 21(b)) evidencia la disolución de la mayor parte del recubrimiento, quedando al descubierto más partículas redondeadas, claras y porosas enriquecidas en fósforo y empobrecidas en silicio, siendo la relación P:Ca:Si 1:1.4:0.82, lo cual permite inferir que se trata de un fosfato de calcio, con relación Ca/P= 1,43 aproximadamente. La ausencia de apatitas sobre el recubrimiento de biovidrio, luego de su inmersión en SBF durante 14 días se explica por el bajo contenido de calcio en la película disuelta, lo cual

ralentiza el proceso de saturación de la solución en calcio, etapa necesaria para la formación de apatitas [34].

No obstante lo anterior, el carácter bioactivo de estas películas se comprobó en una investigación paralela a la del presente proyecto, llevada a cabo por el ingeniero Diego Hernández [36] , en la que se obtuvieron recubrimientos de biovidrio con la misma composición y metodología, pero utilizando como sustrato la aleación Ti6Al4V. En dicha investigación se observó el mismo comportamiento de las películas antes mencionado. Sin embargo, los recubrimientos de biovidrio desarrollados con soles mas viscosos demostraron alta bioactividad al cabo de 7 días de inmersión en SBF (ver figura 22). Tal diferencia en el comportamiento de las películas de biovidrio obtenidas a diferentes viscosidades del sol puede explicarse por el hecho de que los soles mas viscosos producen películas mas gruesas, que al disolverse saturan más rápido la solución en calcio y, por lo tanto, favorecen el crecimiento de apatitas sobre los recubrimientos. Este efecto de la viscosidad de los soles en la bioactividad de los recubrimientos de biovidrio no ha sido reportado previamente en la literatura.

Teniendo en cuenta que para la preparación de las películas de biovidrio en el presente proyecto, se tomó como base un trabajo realizado anteriormente en el grupo de investigación (GIMAT) [37], pero se cambió el solvente acuoso por alcohólico con el fin de aumentar la estabilidad del sol; se puede inferir que dicha modificación afectó el carácter bioactivo del biovidrio. Lo cual pueda estar relacionado con el retardo de la cinética de las reacciones de hidrólisis de los precursores del biovidrio, no obstante, para aclarar este fenómeno se requiere de un estudio a profundidad.

Figura 21. Micrografías SEM de los recubrimientos de biovidrio: (a) antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF

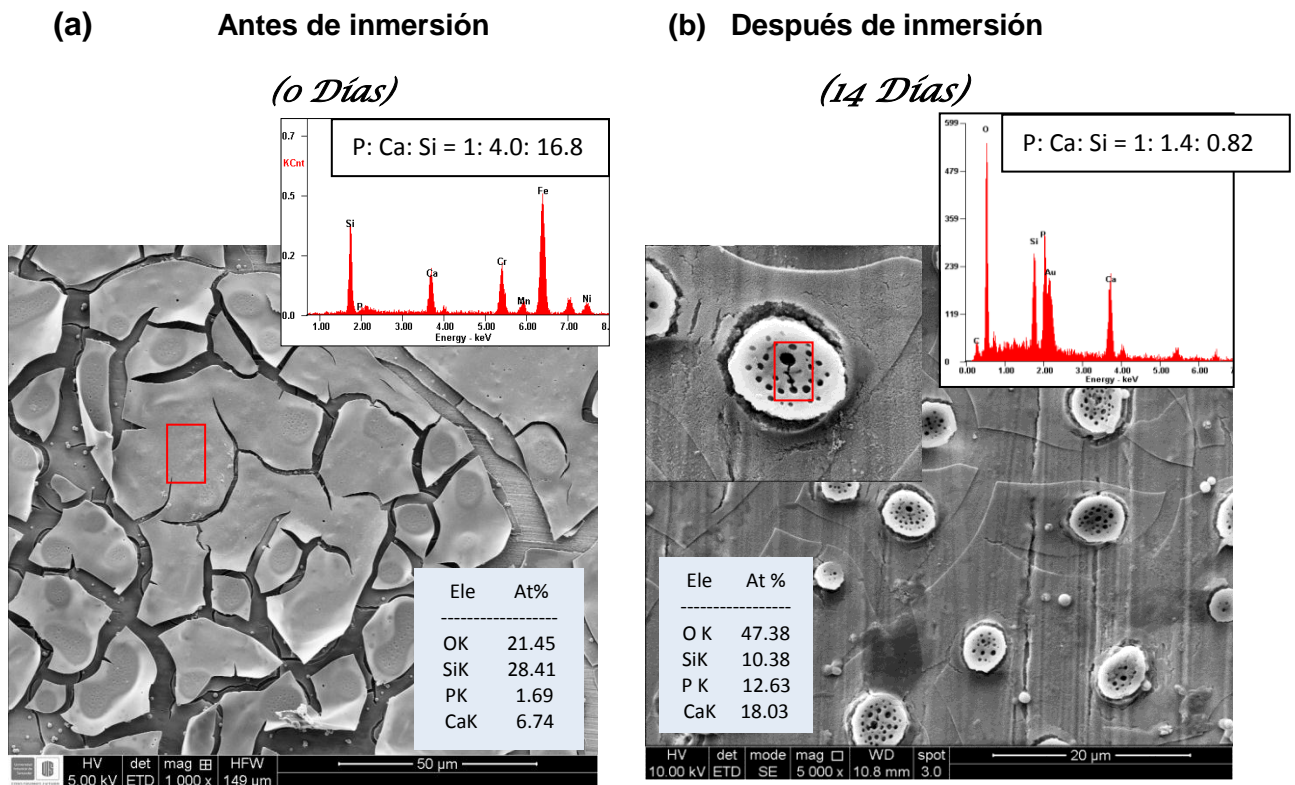
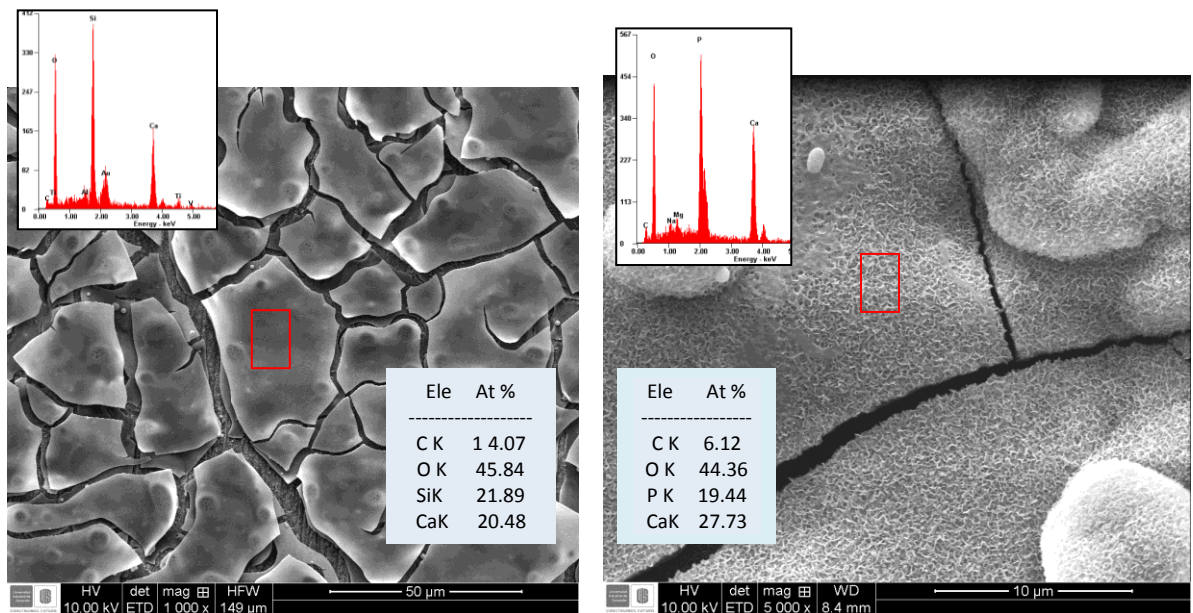
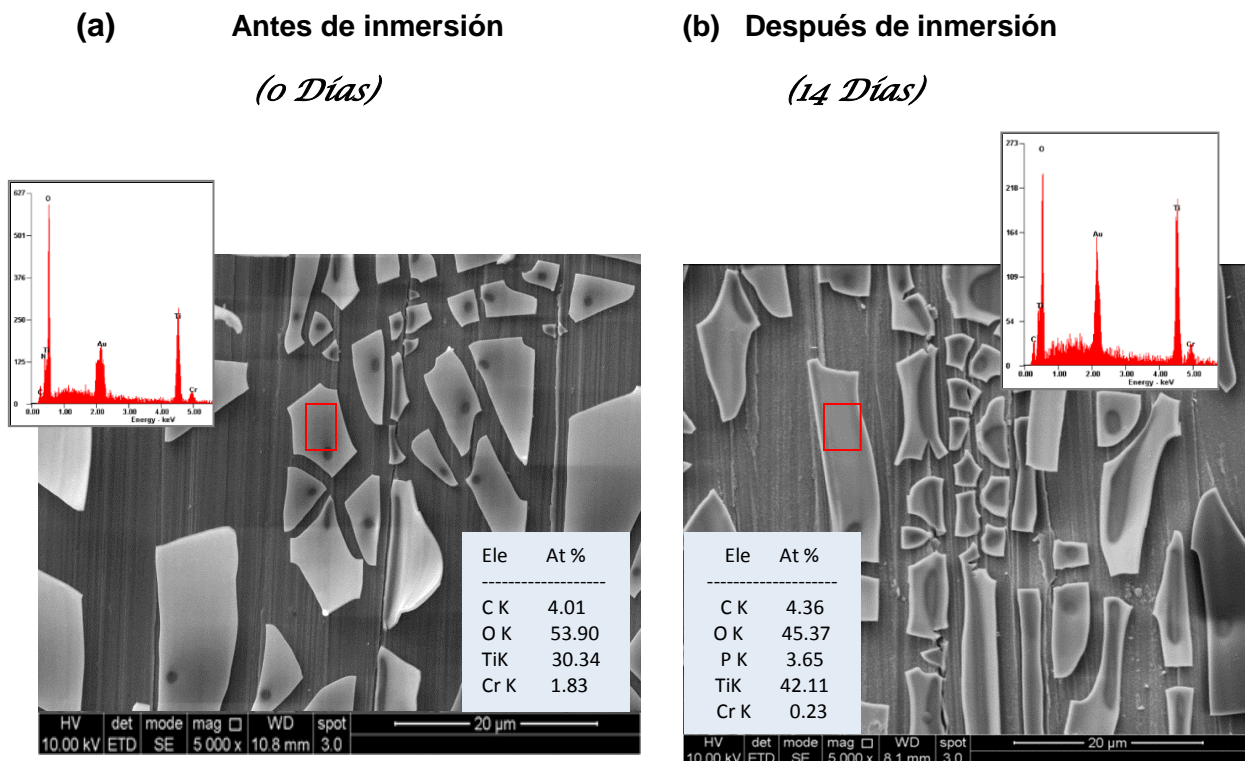


Figura 22. Micrografías SEM de los recubrimientos de biovidrio: (a) antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF para la aleación Ti6Al4V (viscosidad del sol de $7,5 \pm 0,5$ cP)



En la figura 23 se comparan las micrográficas SEM de las películas de TiO_2 antes y después de su inmersión en SBF. Aunque la película adsorbe algo de fosforo durante su inmersión en SBF (ver espectros EDS), las micrográficas SEM no evidencian cambios morfológicos importantes, por lo que se comprueba el carácter bioinerte del TiO_2 [6].

Figura 23. Micrográficas SEM de los recubrimientos de TiO_2 : (a) antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF

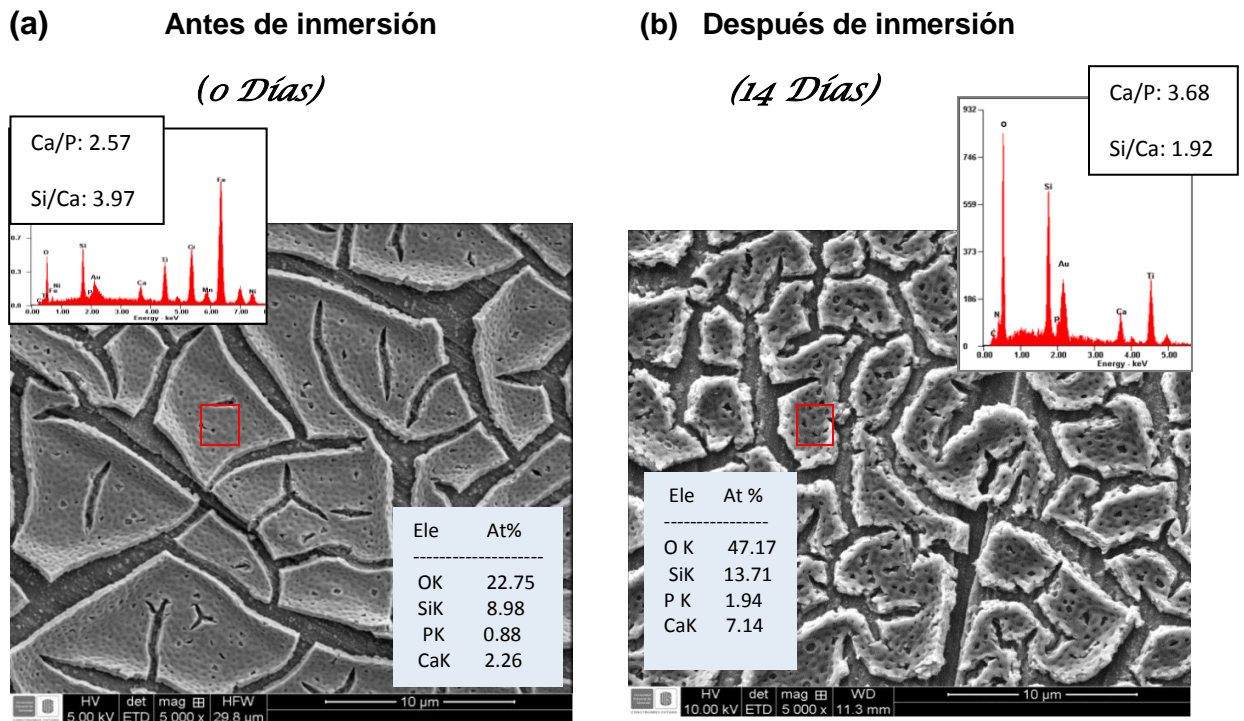


Por su parte, los recubrimientos de biovidrio- TiO_2 sí sufren cambios morfológicos por su inmersión en SBF. En particular, la película se hace más porosa lo que sugiere su disolución (figura 24). Analizando los análisis EDS, se puede inferir la disolución preferencial del silicio, dado que la relación Si/Ca pasa de 3.97 a 1.92

por efecto de la inmersión en SBF. Dado que la relación Ca/P aumenta de 2.57 a 3.68, se puede deducir que parte del fósforo también se ha disuelto.

Lo anterior sugiere que durante la preparación del sol de biovidrio, ocurre la separación de dos fases: una enriquecida en calcio (posiblemente un fosfato de calcio) y otra enriquecida en silicio, tal como lo demostró el análisis microscópico del recubrimiento de biovidrio (figura 21). De tales fases, se favorece la disolución de la capa rica en silicio, la cual presenta un área mucho mayor que la de los granos ricos en calcio. Tal efecto ralentiza el proceso de saturación en calcio del medio y, con ello, formación de apatitas.

Figura 24. Micrográficas SEM de los recubrimientos de Biovidrio-TiO₂: (a) antes y (b) después de 14 días de inmersión en SBF



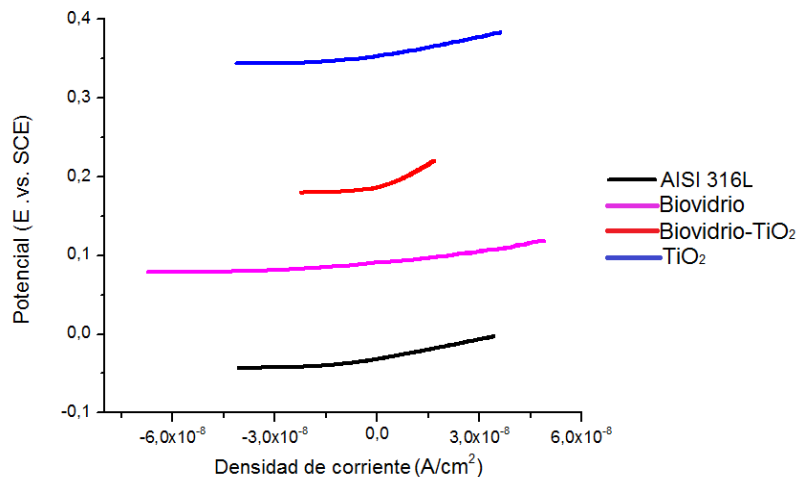
4.6 CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Cuando los biomateriales, como el acero AISI 316L, son introducidos en el cuerpo humano interactúan con el plasma sanguíneo provocando procesos de naturaleza electroquímica, tales como pasivación y disolución de metales, por lo cual siempre ha habido una preocupación acerca de su resistencia a la corrosión en fluidos fisiológicos y su bioactividad [38].

A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de las probetas de acero AISI 316L (desbastadas hasta grano 240) recubiertas con Biovidrio y TiO_2 y su mezcla, partiendo en todos los casos de los soles con viscosidad de 6,5cP.

Las curvas de resistencia a la polarización, RPL, (figura 25) muestran que, de forma general, las películas formadas sobre el sustrato metálico llevaron a valores de potencial de circuito abierto (OCP) más noble que los obtenidos por el sustrato metálico sin recubrimiento (acero AISI 316L).

Figura 25. Curvas de Resistencia a la Polarización Lineal

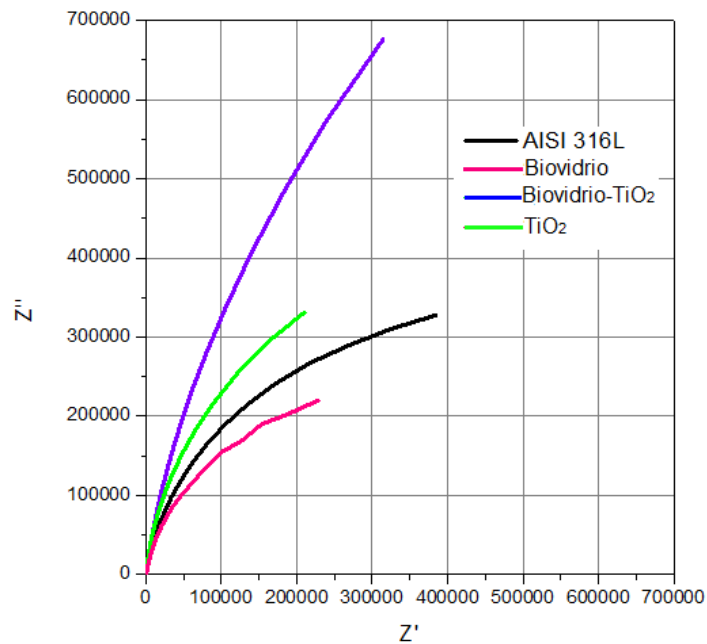


Fuente: (Potenciostato GAMRY Reference 600)

De igual forma, se observó que las mayores pendientes se presentan en las curvas correspondientes a las probetas de TiO_2 y Biovidrio- TiO_2 ; presentando estas una mayor resistencia a la polarización con respecto a la probeta descubierta; mientras que la película de Biovidrio presenta una menor resistencia a la polarización.

Los diagramas de Nyquist obtenidos se presentan en la figura 26, donde se puede ver que los domos de las probetas de Biovidrio- TiO_2 y TiO_2 son mas grandes y, por lo tanto presentan una resistencia a la polarización (R_p) mayor, lo cual implica una corriente y velocidad de corrosión menor. Por el contrario, la probeta de Biovidrio presenta un domo más pequeño, evidenciando una notable disminución de la resistencia a la polarización al recubrir el sustrato. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en las curvas RPL.

Figura 26. Diagramas de Nyquist

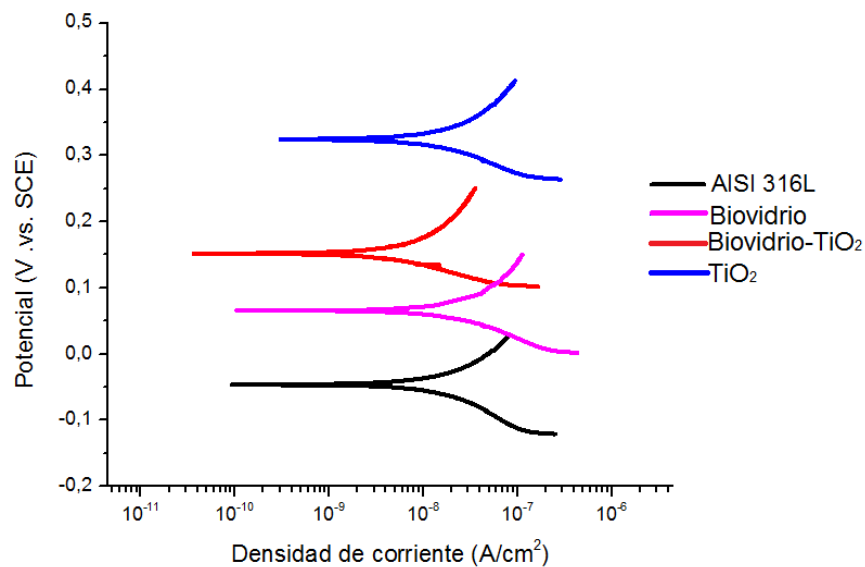


Fuente: (Potenciostato GAMRY Reference 600)

La densidad de corriente de corrosión, el potencial de corrosión, la velocidad de corrosión en mpy y la resistencia a la polarización de las muestras (Ver tabla 8) se determinaron a partir de las curvas de polarización Potenciodinámica, por el método de extrapolación de Tafel. Para lo cual se hallaron las pendientes anódica y catódica, luego se extrapolaron estas rectas hasta intersecarlas, leyéndose en el punto de intercepción los valores de I_{corr} y E_{corr} [39].

En la figura 27 se presentan las curvas Tafel características de cada material en las condiciones experimentales empleadas; se observa que la curva correspondiente al acero desnudo se encuentra a potenciales mas negativos, indicando que es el mas susceptible a la corrosión en el SBF y proclive a liberación de iones.

Figura 27. Curvas Tafel



Fuente: (Potenciostato GAMRY Reference 600)

En la tabla 7 se resumen los parámetros electroquímicos encontrados para las diferentes probetas, a través de las curvas de Tafel. Las probetas recubiertas con Biovidrio-TiO₂ y TiO₂ son las que presentan la densidad de corriente más pequeña, entonces serán las más inertes electroquímicamente, por lo que se infiere que dichos recubrimientos son los más protectores. En ese orden de ideas la probeta recubierta con biovidrio es la que presenta una densidad de corriente más grande, lo que indica que la resistencia a la corrosión del acero se disminuye por la deposición de la película de biovidrio sobre el mismo.

Tabla 7. Parámetros Electroquímicos

Muestra	R_p (Ω/cm²)	I corr (μA/cm²)	E corr (V)	mpy
AISI 316L	1,20	1,10E-02	-0,05	4,54E-03
Biovidrio	0,84	1,55E-02	0,07	6,41E-03
Biovidrio-TiO₂	2,55	4,37E-03	0,15	1,81E-03
TiO₂	1,31	1,07E-02	0,32	4,43E-03

5. CONCLUSIONES

- Se demostró que la calidad de los recubrimientos disminuye con el aumento de la viscosidad de los soles, de 6.5 a 19.5 cP, ya que este aumento conlleva a una disminución en la mojabilidad, ocasionada por valores de tensión superficial más altos.
- Se demostró también que al aumentar la rugosidad del sustrato de 0,048 μm a 7,55 μm se aumenta la calidad y adherencia de los recubrimientos, dado que las rugosidades actúan como sitios de anclaje de la película líquida de sol.
- La bioactividad de los recubrimientos de biovidrio es afectada por la viscosidad del sol precursor, dado que las viscosidades altas generan películas gruesas, que al estar en contacto con el fluido fisiológico aceleran el proceso de saturación en calcio de este último, favoreciendo así la formación de apatitas sobre el recubrimiento.
- El estudio electroquímico de los recubrimientos, demostró que la película más bioactiva (biovidrio) tiene un carácter menos protector con respecto al sustrato (Acero AISI 316L) que la bioinerte (TiO_2).

6. RECOMENDACIONES

- Revisar el protocolo de preparación de las películas de biovidrio, pues el utilizado favoreció la separación de dos fases: una rica en silicio y otra rica en calcio.
- Para la prueba de adherencia de los recubrimientos se recomienda realizar el ensayo con una carga mucho menor, para que los tiempos a los que se presentan las cargas críticas sean mas largos, y de esta manera poder obtener graficas legible y de fácil interpretación; con ello también se conseguiría la huella de rayado sobre la probeta la cual permite caracterizar este tipo de daño.
- Se recomienda hacer estudios posteriores de bioactividad de las películas a viscosidades mas altas debido a que el sustrato se encuentra recubierto por una capa de material mucho mas gruesa, lo que indica que hay mas película disponible para reaccionar y favorecer a la formación de capas de apatitas.
- Caracterizar electroquímicamente las probetas luego de su inmersión en SBF para determinar si el carácter protector de las películas aumenta o disminuye por efecto de los procesos de disolución y precipitación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MIRALLES MARRERO, Rodrigo C. Biomecánica clínica de las patologías del aparato locomotor, Masson, 2007.
- [2] Sastre, R., De Aza, S., San Román, J. (2004). Biomateriales. Faenza, Italia: editado por Faenza Editrice Iberica S.L.
- [3] VAQUERO HERNÁNDEZ. La cadera, J. Burgos Flores. Editorial médica panamericana 2007.
- [4] J. MA, C.Z. CHEN, D.G. WANG, X.G. MENG, J.Z. SHI, Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass. Shandong 250061. China 2010.
- [5] J. GONZÁLEZ HERNANDEZ, J. F. PÉREZ ROBLES, Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión, 76230, Querétaro, México 2000.
- [6] ENSANYA A. ABOU NEEL, WOJCIECH CHRZANOWSKI, WOJCIECH CHRZANOWSKI, LUKE A. O'DELL, Doping of a high calcium oxide metaphosphate glass with titanium dioxide, Journal of Non-Crystalline Solids 355 2009.
- [7] L.L.HENCH, Bioactive ceramics, in Bioceramics: Materials Characteristics Versus in Vivo Behavior, Eds. P. Ducheyne and J.E. Lemons, Annals of New York Academy of Science, New York, 523, 1998.
- [8] M.H. FATHI, A. DOOST MOHAMMADI, Preparation and characterization of sol-gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant, Isfahan 84156, Iran, 2007.
- [9] ENSANYA A. ABOU NEEL, WOJCIECH CHRZANOWSKI , SABEL P. VALAPPIL , LUKE A. O'DELL , DAVID M. PICKUP , MARK E. SMITH , ROBERT J. NEWPORT , JONATHAN C. KNOWLES, Doping of a high calcium oxide metaphosphate glass with titanium dioxide, London, 2009.
- [10] M.H. FATHI, A. DOOSTMOHAMMADI, Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant, Biomaterials Group, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, 84156-83111, Iran, 2008.

- [11] FATHI, M.H., MOHAMMADI, A., Preparation and characterization of sol – gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. Materials Science Engineering, 2007 A. 474:128 – 133.
- [12] ANDRÉS PAREJA, CLAUDIA P. GARCIA, PABLO J. ABAD, MARÍA E. MÁRQUEZ, Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos, Latreira, Vol. 20, Marzo 2007.
- [13] ORTEGA ANDREU, RODRÍGUEZ MERCHÁN, ALONSO CARRO, Recambios protésicos de rodilla, Editorial Médica Panamericana. S.A, Madrid, España, 2005.
- [14] EDGARDO SANTIAGO SANZANA SALAMANCA, Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutos óseos en defectos cavitarios experimentales, Tesis (Doctor en Medicina y Cirugía), Universidad de Barcelona, Barcelona, Septiembre de 2004.
- [15] MARÍA VALLET-REGÍ, Biocerámicas, Universidad Complutense de Madrid, 2003.
- [16] J. GONZÁLES HERNÁNDEZ, J. F. PÉREZ ROBLES, Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel, Centro de Investigación y de estudios avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Real de Juriquilla, 76230, Querétaro, México, Diciembre 2000.
- [17] RADHA GUPTA, ASHOK KUMAR, Bioactive materials for biomedical applications using sol-gel technology, Department of Biological Sciences and Bioengineering, Indian Institute of Technology Kanpur, 208016, India, 2008.
- [18] MONZER FANUN, Colloids in biotechnology, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011, pág. 465 - 476.
- [19] DIANA CAROLINA CÁRDENAS GUERRERO, Desarrollo de recubrimientos de hidroxiapatita/TiO₂ por sol-gel sobre acero inoxidable quirúrgico 316L para aplicaciones biomédicas. Universidad Industrial de Santander, 2003.
- [20] F.J. Montes. 2009. Efecto de la rugosidad y la heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Universidad de Granada, España.
- [21] ÁLVARO RODRÍGUEZ GARCÍA CEBADERA, Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales, Tesis (Ingeniero Industrial), Universidad Carlos III de Madrid, Octubre 2010.

- [22] MCO. ANA GUADALUPE RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ, Estudio de la interacción de bacterias implicadas en la formación de placa dento-bacterina con superficies de titanio comercialmente puro in vitro y su asociación con la peri-implantitis, Departamento de Ciencias de las Materiales y Ingeniería Metalúrgica Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2009.
- [23] JAVIER MONTES RUIZ CABELLO, Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado, Tesis (Doctor en Ciencias Físicas), Universidad de Granada, 2009.
- [24] J. FUENTES, A.L. LÓPEZ DE RAMOS, "Nuevo método para medir la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante", Grupo de Investigación de Fenómenos de Transporte, Información Tecnológica, Vol. 12 N° 2 – 2001, Apdo., Caracas 1080 A – Venezuela, 2001.
- [25] ALEXANDRA MICHIARDI, Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro, Universidad Politécnica de Catalunya, Diciembre 2005.
- [26] R. RAVARIAN, F. MOZTARZADEH, M. SOLATI HASHJIN, S.M. RABIEE, Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite, Amirkabir University of Technology, ceramics international, 36 (2011).
- [27] A.F. Stalder, G. Kulik, A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles, Biomedical Imaging Group, Colloids and Surfaces, 2006.
- [28] M. ZENKIEWICZ, Methods for the calculation of surface free energy of solids, Department of Material Engineering, Kazimierz Wielki University, 85-046 Bydgoszcz, Poland, 2007.
- [29] Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, ASTM C1624-05 (Reapproved 2010).
- [30] T KUKUBO, H TAKADAMA, How Useful is SBF in vivo bone Bioactivity?, Department of Biomedical Sciences, Chubu University, 1200 Matsumoto, Biomaterials 27, 2006.
- [31] JOSÉ M. ALBELLA, Láminas delgadas y recubrimientos, Consejo Superior de Investigaciones Científica, CSIC, 51.475-2003, España, 2003.

[32] M. ZENKIEWICZ, Methods for the calculation of surface free energy of solids, Department of Material Engineering, KazimierzWielki University, 85-046 Bydgoszcz, Poland, 2007.

[33] OSCAR BORRERO LÓPEZ, Mechanical properties and scratch resistance of filtered-arc-deposited titanium oxide thin films on glass, Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, Universidad Extremadura, Thin Solid Films 519, 2011.

[34] ANA ISABEL MARTIN BARRAL, Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica, Madrid 2004.

[35] F.A. Muller. Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites. Acta Biomaterialis (2006) 181-189.

[36] DIEGO H. PARDO. Estudio fisicoquímico del biosistema compuesto por Ti6Al4V – biovidrio/ TiO_2 – solución SBF. Universidad Industrial de Santander. 2012.

[37] SADAQ. PARDO. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/ TiO_2 en sus características bioactivas. Universidad Industrial de Santander. 2012.

[38] M.H. FATHI. Preparation and characterization of sol-gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. Biomaterials Group, Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology, Iran. 474 (2008).

[39] YULY KATHERINE VESGA PRADA. Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Facultad de Minas. Escuela de Materiales y Procesos. 2010.

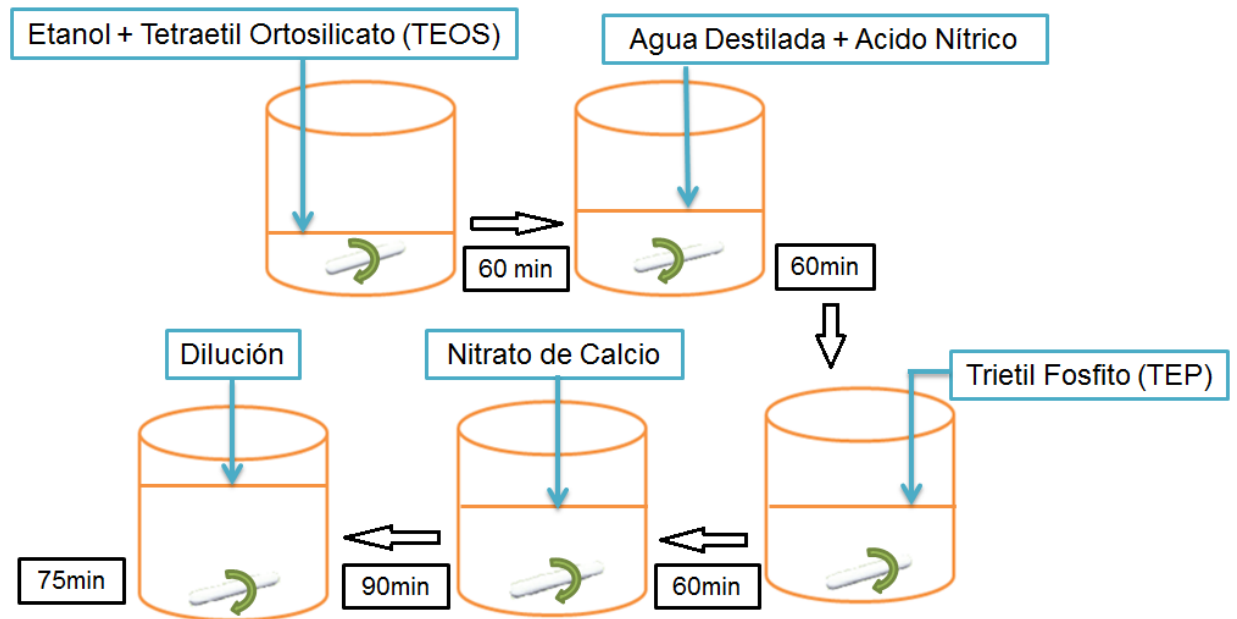
ANEXO C. REACTIVOS UTILIZADOS.

REACTIVO	FORMULA QUIMICA	ESPECIFICACIÓN
Acero 316L		Imporinox S.A
Isopropanol	CH ₃ CHOHCH ₃	99.9% (J.T. Baker)
Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂	99% (Aldrich)
isopropóxido de Titanio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97%(Aldrich)
Agua Destilada	H ₂ O	Lab. Cerámicos
Acido Nítrico	HNO ₃	65% (Merk)
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	99.9% (Merk)
Tetraetilo Ortosilicato	Si(OC ₂ H ₅) ₄	98% (Aldrich)
Trietil Fosfito	(C ₂ H ₅ O) ₃ P	98% (Alfa Aesar)
Nitrato de Calcio Tetrahidratado	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	99% (Merck)
Acetona	CH ₃ (CO)CH ₃	99.8% (J.T.Baker)
Etanol Industrial		96%
Cloruro de Sodio	NaCl	99.5% (Merck)
Bicarbonato de Sodio	NaHCO ₃	99.7% (Merck)
Cloruro de Potasio	KCl	99.5% (Merck)
Di Potasio Hidrogeno Fosfato	K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O	98% (Carlo Erba)
Cloruro de Magnesio	MgCl ₂ *6H ₂ O	99% (Carlo Erba)
Acido Clorhídrico	HCl	37% (EM SCIENCE)
Cloruro de Calcio	CaCl ₂	98% (Merck)
Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄	99% (Merck)
TRIS (Hidroximetil) Aminometano	H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃	(Merck)
Óxido de Lantano	La ₂ O ₃	99.5% (Merck)
Agua Desionizada	H ₂ O	Lab. Cerámicos
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	65%

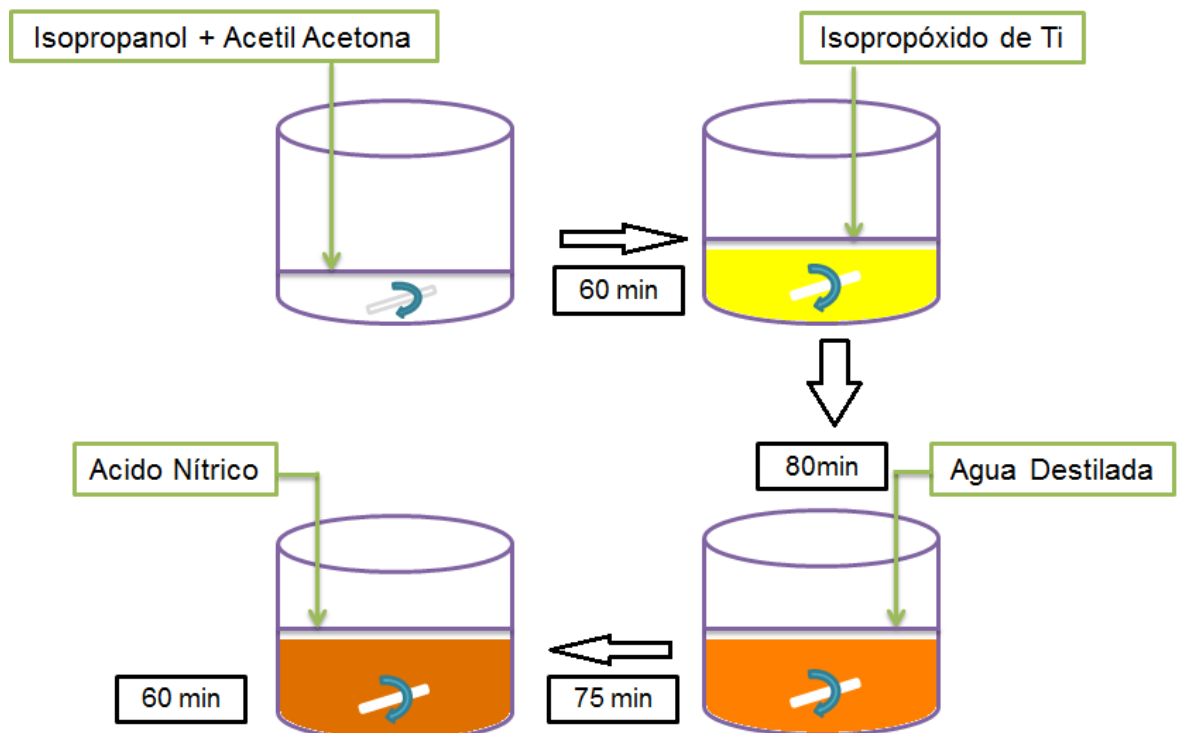
ANEXO D. EQUIPOS UTILIZADOS.

EQUIPO	APLICACIÓN
Plancha de agitación con calentamiento	Agitación y calentamiento del sol
Agitador magnético FM - 008	Agitación del sol
Ph- metro Termo Scientific (Orion 3 Star)	Determinación del pH
Baño de ultrasonidos Elma E3OH (Emasonic)	Limpieza del sustrato (Acero AISI 316L)
Equipo de Inmersión - Extracción <i>dip-coating</i>	Elaboración de las películas
Mufla VULCAN A – 550 NEY	Sinterización de las películas
Estufa MEMMERT	Secado de algunos materiales para la elaboración del sol
Baño termostático MEMMERT	Control de Temperatura de la inmersión de los recubrimientos en SBF
Microscopio óptico HIROX KH7700	Micrografías de las películas
Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AA) Perkin – Elmer 372	Determinación de la concentración de Ca en SBF
Potenciostato GAMRY	Pruebas Electroquímicas
Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	Caracterización morfología de los recubrimientos
Microscopía de fuerza atómica (AFM)	Determinación de estado superficial del sustrato
Equipo Microtest modelo MTR2/200-200/NL	Ensayo de Rayado
Lentes telecéntricas	Captura de imágenes
Cristal	Captura de imágenes
Dispositivo eléctrico con desplazamiento vertical	Enfoque del objetivo en estudio
Equipo de procesamiento de datos	Procesamiento de datos y obtención de resultados
Bombilla	Iluminación
Jeringa	Deposito de sustancia en estudio

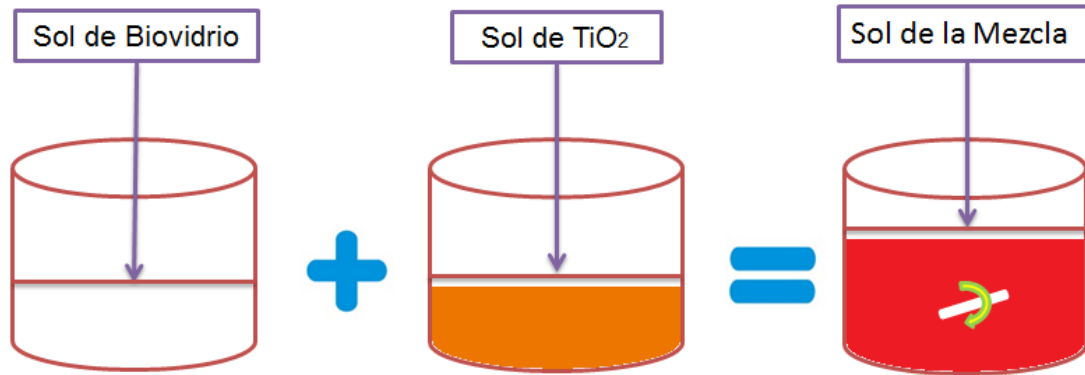
ANEXO E. OBTENCIÓN DEL SOL DE BIOVIDRIO.



ANEXO F. OBTENCIÓN DEL SOL DE TiO₂



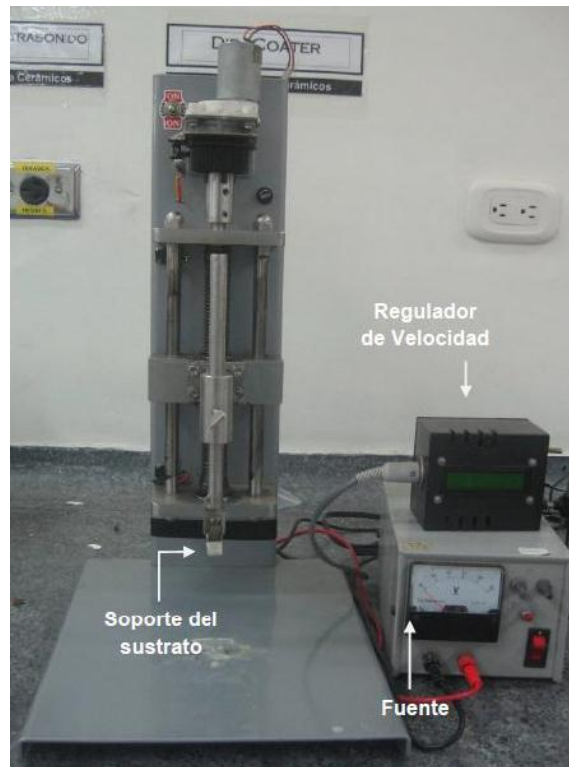
ANEXO G. OBTENCIÓN DEL SOL DE BIOVIDRIO-TiO₂ (1:1)



ANEXO H. MICROSCOPIO CONFOCAL HIROX



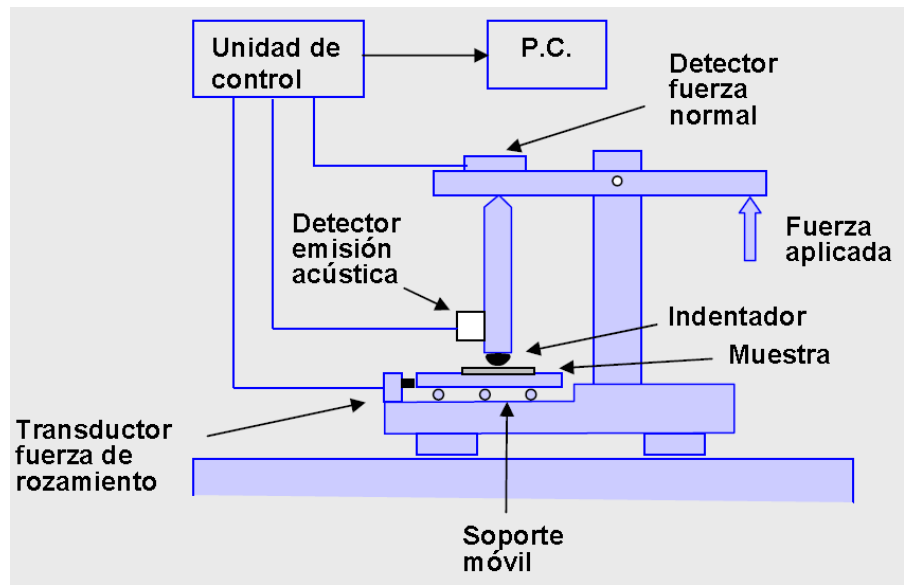
ANEXO I. EQUIPO PARA REALIZAR EL PROCESO DE INMERSION Y EXTRACCIÓN “DIP-COATING”



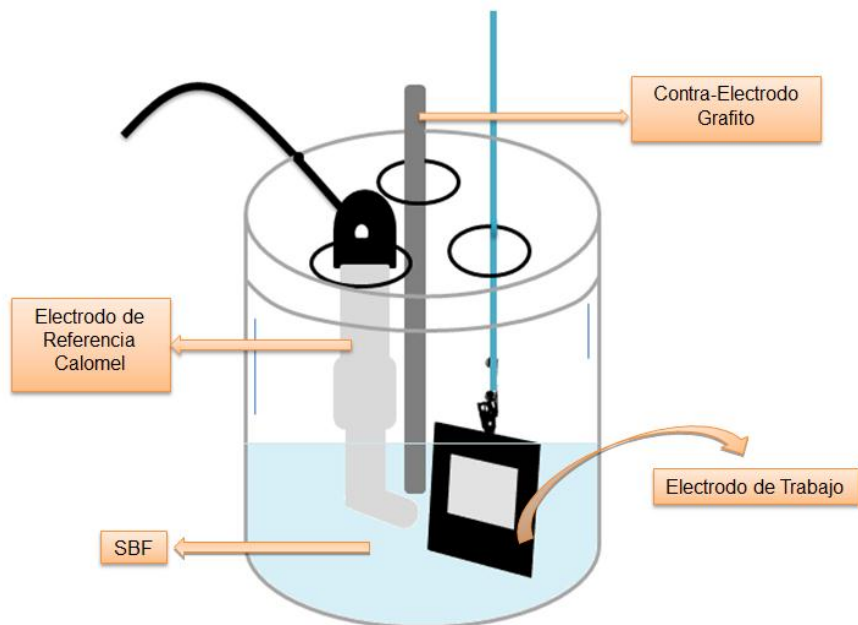
ANEXO J. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO



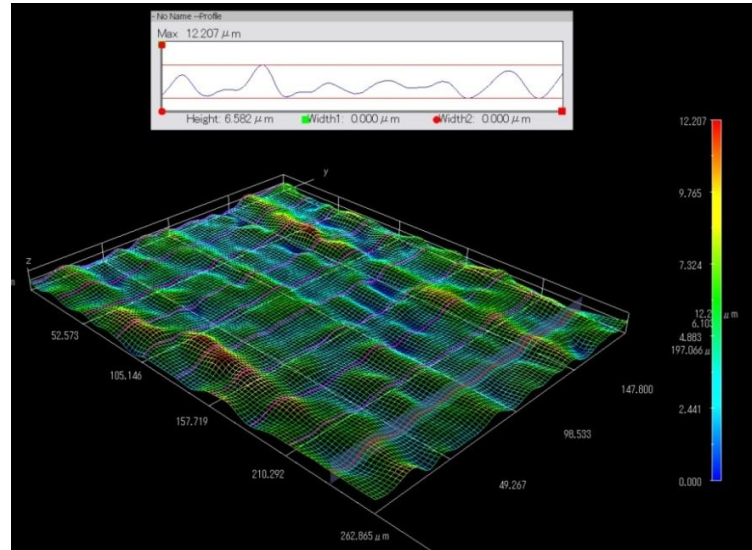
ANEXO K. ESQUEMA DEL EQUIPO MEDIDOR DE ADHERENCIA



ANEXO L. CELDA PARA ENSAYOS ELECTROQUIMICOS




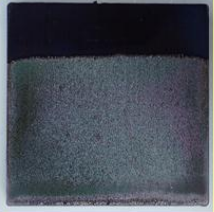
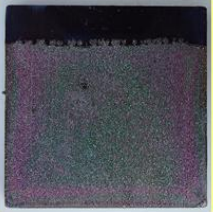
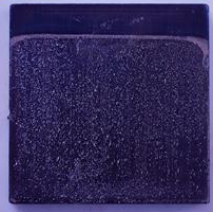
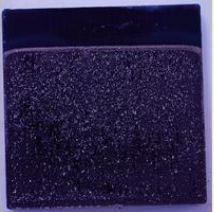

ANEXO M. RECONSTRUCCIÓN 3D OBTENIDA EN FORMA DE MALLA PARA EL SUSTRATO DE ACERO AISI 316L DESBASTADO A 240



ANEXO N. FOTOGRAFIAS DE PELICULAS DE BIOVIDRIO

Desbaste / Viscosidad (cP)	240	600	1500
3,48			
6,5			
13			
19,5			

ANEXO O. FOTOGRAFIAS DE PELICULAS DE TiO₂

Desbaste Viscosidad (cP)	240	600	1500
6,5			
13			
19,5	