

Desarrollo de recubrimientos híbridos sol-gel TEOS-GPTMS para la protección contra la
corrosión localizada de aceros inoxidables AISI 316L de aplicación en prótesis ortopédicas

Miguel Santiago Quiroga Oviedo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Ana Emilse Coy Echeverría

Dr. Ciencia y tecnología de los materiales

Codirector

Fernando Viejo Abrante

Dr. Ciencia y tecnología de los materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A mis padres, por su amor incondicional y apoyo constante, guiándome con paciencia y sabiduría en cada paso de este camino, proveyéndome siempre de las herramientas necesarias para alcanzar mis metas. A mi familia, por ser mi refugio y fuente de inspiración, celebrando cada logro y brindándome aliento en los momentos difíciles. A mis queridos amigos Nicolás Hernández, por su mente brillante y su capacidad analítica que me inspiraron a profundizar en mis conocimientos; Angie Medina, por su empatía y su apoyo incondicional que me ayudaron a superar los momentos de mayor estrés; y Daniela Vega, por su espíritu positivo y su capacidad para encontrar soluciones creativas a los problemas.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a la Escuela de Ingeniería Química por brindarme una sólida formación académica y prepararme integralmente para los desafíos del ámbito laboral. Agradezco especialmente al profesor Fernando Viejo, cuya mentoría trascendió las aulas, guiándome no solo en mi desarrollo profesional, sino también en mi crecimiento personal. Su apoyo, consejos y dedicación fueron fundamentales en mi trayectoria. A la profesora Ana Emilse, mi sincero agradecimiento por su paciencia, dedicación y por compartir sus vastos conocimientos en el laboratorio. Al laboratorio GIMAT, por brindarme la invaluable oportunidad de realizar mis ensayos de electroquímica, facilitando el desarrollo de mi investigación. Finalmente, extendo mi agradecimiento a todo el personal docente y administrativo de la universidad que contribuyó a mi formación.

Tabla de Contenido

Introducción	11
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo General.....	13
1.2 Objetivos Específicos.....	13
2. Marco teórico	14
3. Metodología.....	19
3.1 Actividad 1. Estudio del efecto del catalizador	19
Etapa 1.1. Estudio preliminar.....	19
Etapa 1.2. Síntesis y caracterización de los soles híbridos	19
3.2 Actividad 2. Deposición y caracterización de los recubrimientos	20
Etapa 2.1. Preparación de muestras y deposición de los recubrimientos.....	20
Etapa 2.2. Caracterización morfológica del recubrimiento	20
3.3 Actividad 3. Estudio del desempeño de los recubrimientos depositados frente a la corrosión localizada en fluido fisiológico simulado	20
4.Resultados y discusión.....	22
4.1. Caracterización de los soles híbridos.....	22
4.2Caracterización de recubrimientos híbridos.....	26
4.3Evaluación de la resistencia a la corrosión	29
5. Conclusiones	32
6. Recomendaciones	33
Referencias Bibliográficas	34

Apéndice 34

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica 30

Lista de Figuras

Figura 1. Reacción de hidrólisis y condensación.....	16
Figura 2. Formación de enlaces covalentes.	17
Figura 3. Espectros FTIR soles híbridos TEOS:GPTMS 3:1 empleando AcOH.	22
Figura 4. Espectros FTIR soles híbridos TEOS:GPTMS 3:1 empleando HNO ₃	24
Figura 5. Espectros FTIR soles híbridos TEOS:GPTMS 1:1 empleando HNO ₃	25
Figura 6. Micrografías ópticas recubrimientos de 2 horas y 1 día.....	27
Figura 7. Micrografías ópticas recubrimientos de 4 días y 7 días.	28
Figura 8. Curvas de polarización anódica potenciodinámica.	29

Lista de apéndices

Apéndice A. soles y sus tiempo de gelificación.	36
Apéndice B. Concentracion de la sales de la solución Hank's.....	36

Resumen

Título: Development of TEOS-GPTMS Hybrid Sol-Gel Coatings for Protection Against Localized Corrosion of AISI 316L Stainless Steels for Orthopedic Prosthesis Applications. *

Autor: Miguel Santiago Quiroga Oviedo

Palabras Clave: Acero inoxidable, corrosión, recubrimiento Sol-gel, prótesis ortopédica, biomateriales

Descripción: En el presente estudio se sintetizaron recubrimientos híbridos sol-gel sobre una aleación de acero inoxidable 316L, con potencial aplicación en prótesis ortopédicas de uso permanente. En la síntesis se emplearon precursores inorgánicos (TEOS) y orgánicos (GPTMS). Se evaluó el efecto del catalizador, utilizando ácido acético y ácido nítrico, además de variar sus concentraciones; también se evaluó la relación TEOS:GPTMS y el tiempo de envejecimiento. Los resultados obtenidos revelaron que, con tiempos de envejecimiento prolongados y una mayor proporción de TEOS, los recubrimientos presentan agrietamientos, mientras que con tiempos de envejecimiento cortos los recubrimientos son homogéneos. Los recubrimientos incrementan la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316L.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. ingeniería química. Director: Ana Emilse Coy Echeverría. Dr. Ciencia y tecnología de los materiales. Codirector: Fernando Viejo AbranteDr. Ciencia y tecnología de los materiales

Abstract

Title: Development of TEOS-GPTMS Hybrid Sol-Gel Coatings for Protection Against Localized Corrosion of AISI 316L Stainless Steels for Orthopedic Prosthesis Applications. *

Author: Miguel Santiago Quiroga Oviedo**

Key Words: Stainless steel, Corrosion, Sol-gel coating, Orthopedic implant, Biomaterials

Description: In this study, hybrid sol-gel coatings were synthesized on a 316L stainless steel alloy, which has potential application as a permanent orthopedic prosthesis. In the synthesis, inorganic precursors (TEOS) and organic precursors (GPTMS) were employed. The effect of the catalyst was evaluated, using acetic acid and nitric acid, in addition to varying their concentrations; the TEOS:GPTMS ratio and the aging time were also evaluated. The results obtained revealed that with long aging times and a higher proportion of TEOS, the coatings experience cracking, while for short aging times the coatings are homogeneous. The coatings enhance the corrosion resistance of the 316L stainless steel.

*Degree Work

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Chemical Engineering. Director: Ana Emilse Coy Echeverría. Dr. Materials Science and Technology. Co-director: Fernando Viejo Abrante. Dr. Materials Science and Technology.

Introducción

Los avances de la medicina en los últimos tiempos han logrado que la esperanza de vida sea más prolongada. Desafortunadamente, estos avances también conducen a la aparición de nuevos problemas relacionados con la vejez humana. En este sentido, uno de los problemas actuales con un gran crecimiento son las enfermedades o lesiones óseas como puede ser la osteoporosis. Ésta es una enfermedad degenerativa de los huesos, que van perdiendo masa debido a la falta de producción de un nuevo tejido óseo, provocando que se vuelvan más frágiles y con una mayor probabilidad de fractura. Se estima que, en Colombia, por cada 100.000 habitantes mayores a 50 años, 2.440 padecen esta enfermedad (Ávila et al., 2021); sumado a esto, se calculan 10.000 fracturas de cadera anualmente (González et al, 2021). No obstante, la osteoporosis no es la única problemática de manera que, en el año 2021, se reportó que las enfermedades o lesiones óseas representaban el 22,9% de las discapacidades (DANE, 2023).

Estas enfermedades se deben tratar quirúrgicamente con la ayuda de implantes ortopédicos. Los implantes ortopédicos son dispositivos médicos diseñados que se insertan quirúrgicamente en el cuerpo humano para reemplazar, reparar o mejorar las estructuras esqueléticas dañadas o comprometidas (Navarro et al., 2008). Específicamente, pueden ser usados para fijación de fracturas óseas o para la estabilización de huesos en aquellos casos en que hay deformidades o afectaciones.

Dentro de los dispositivos de fijación ósea que se implantan se encuentran placas, tornillos, clavos intramedulares, entre otros (Navarro et al., 2008). Los materiales usados para la fabricación de estos implantes ortopédicos deben cumplir con las siguientes propiedades para garantizar su funcionalidad: i) tener alta resistencia a la tracción y a la fatiga para resistir los esfuerzos de carga a los que van a estar sometidos y, de esta forma, garantizar la estabilidad del implante; ii) ser

biocompatibles y que no causen respuestas inmunológicas adversas ni inflamación excesiva cuando se colocan en el cuerpo; iii) ser resistentes a la corrosión con el fin de evitar la liberación de iones metálicos que puedan afectar la salud del paciente; y iv) ser bioactivos para favorecer el crecimiento del hueso sobre su superficie, lo que permite la integración exitosa del implante con el tejido circundante.

Actualmente, la mayoría de los implantes para fijación de fracturas utilizados en cirugía ortopédica están fabricados de materiales metálicos como las aleaciones de titanio, las aleaciones de Co-Cr y el acero inoxidable austenítico AISI 316L, siendo este último la alternativa más económica, teniendo en cuenta que el valor de una prótesis puede oscilar entre 1.500.000 y 120.000.000 COP (Gaviria, s.f).

Desafortunadamente, el acero AISI 316L tiende a sufrir corrosión localizada por picadura en los fluidos fisiológicos del cuerpo humano, provocando la liberación de cationes metálicos como Ni^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , que generan diferentes tipos de citotoxicidad, efectos alérgicos y carcinogénicos, así como daños a diferentes órganos como hígado, pulmones o páncreas (Eliaz, 2019) (Kumar et al., 2021). Se estima que la corrosión por picadura y resquebraje representa más del 90% de fallas asociadas a los implantes ortopédicos fabricados en AISI 316L (Ballarre et al., 2022). Por estas razones, lo común es usarlo como dispositivos temporales (placas, tornillos, etc.); sin embargo, debido a su bajo costo y disponibilidad en Latinoamérica, es usado en implantes permanentes, lo que conlleva a revisiones periódicas que implican mayores costos y riesgos de infección para el paciente (Ballarre et al., 2022).

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Desarrollar recubrimientos híbridos sol-gel TEOS-GPTMS para la protección contra la corrosión localizada de aceros inoxidables AISI 316L de aplicación en prótesis ortopédicas.

1.2 Objetivos Específicos

- 1.** Evaluar el efecto del tipo de catalizador y el tiempo de envejecimiento en las características fisicoquímicas de los soles sintetizados.
- 2.** Evaluar el efecto de la relación de precursores TEOS:GPTMS y el tiempo de envejecimiento en las características fisicoquímicas y morfológicas de los recubrimientos híbridos depositados.
- 3.** Evaluar el efecto de las anteriores variables en el desempeño frente a la corrosión localizada en fluido fisiológico simulado de los recubrimientos depositados.

2. Marco teórico

Con el fin de solventar esta problemática, en la actualidad, una de las alternativas más prometedoras se basa en el empleo de la tecnología sol-gel. Esta tecnología se caracteriza por ser medioambientalmente amigable y sostenible, que permite la obtención de recubrimientos cerámicos con excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y un mayor grado de adherencia. Una de sus mayores ventajas es que trabaja a bajas temperaturas, evitando daños en la microestructura de los sustratos metálicos.

La tecnología sol-gel parte de una solución coloidal (sol) que, mediante reacciones de hidrólisis y de condensación, se va transformando en una red tridimensional (gel) (El proceso sol-gel, s.f). Los precursores empleados para la síntesis suelen ser alcóxidos metálicos de estructura $M(OR)_n$ donde M es un metal como Al, Ti, Zr, Si, entre otros, siendo el silicio el más empleado por su mayor facilidad de manipulación, costo y reactividad moderada; y R es un grupo alquilo de cadena corta como metilo ($-CH_3$), etilo ($-C_2H_5$) o propilo ($-C_3H_7$) (Mishra, 2014).

Convencionalmente, los precursores de silicio (silanos) se pueden clasificar en dos grupos: precursores de películas inorgánicas y precursores de películas orgánicas (o precursores orgánicamente modificados (Ormosil's)). Los precursores de películas inorgánicas presentan una fórmula química de $Si(OR)_4$, siendo los precursores más usados el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS). Los recubrimientos obtenidos a partir de estos precursores tienen la característica de poseer una buena resistencia a la corrosión y al desgaste, además de una buena adherencia. Sin embargo, experimentan agrietamiento cuando la película depositada presenta un espesor por encima de cierto valor crítico (alrededor de $1 \mu m$) (Oubaha, s.f).

Por su parte, los precursores de películas orgánicas u Ormosil's tienen la fórmula química de $R'Si(OR)_3$, en los cuales un grupo R alquilo es sustituido por un grupo R' que es un grupo

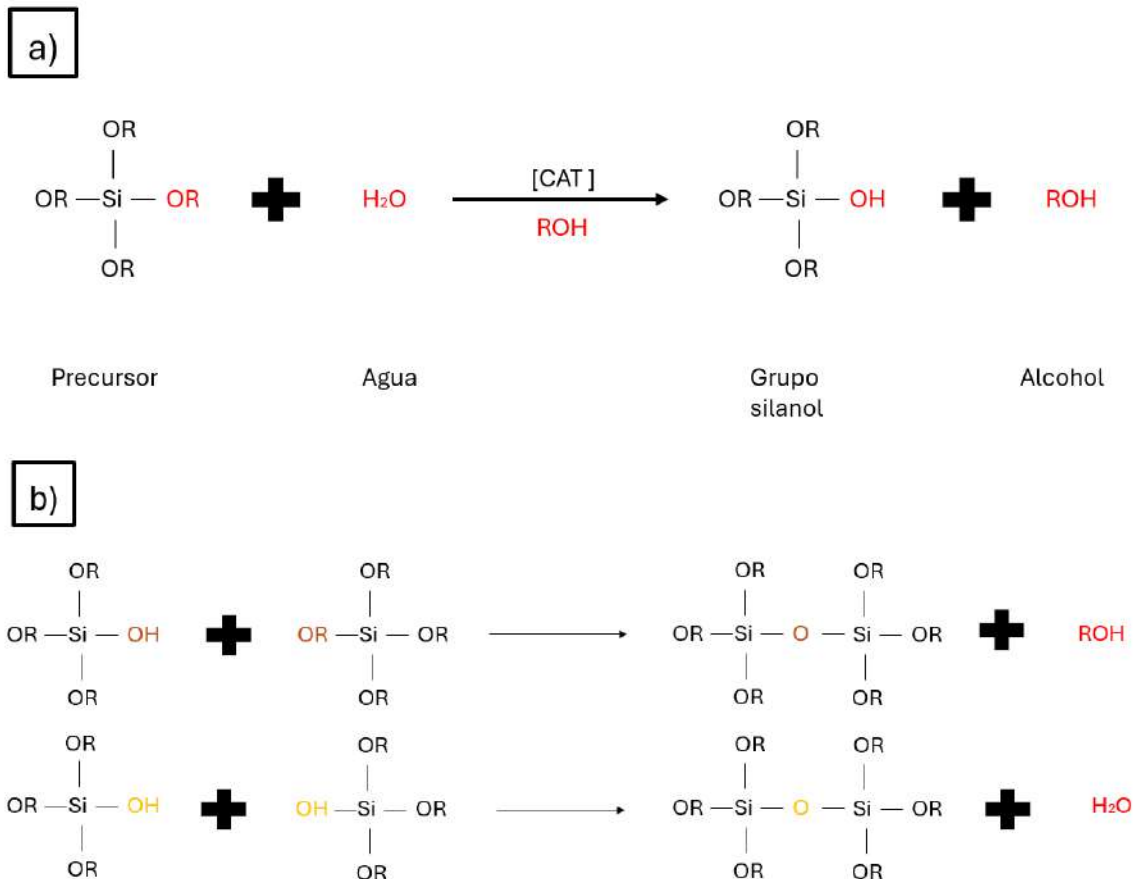
funcional orgánico que puede ser metilo, epoxi, acrilato, amino, vinilo, entre otros; siendo el más usado el 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMS) que presenta un grupo funcional epoxi en su estructura (Kickelbick, 2014). Debido a la naturaleza parcialmente orgánica de estos precursores, los recubrimientos obtenidos suelen presentar una excelente flexibilidad minimizando la presencia de agrietamientos y permitiendo la posibilidad de diseñar recubrimientos multicapa de elevado espesor. Desafortunadamente, son recubrimientos con baja adherencia al sustrato y pobre resistencia al desgaste.

Es por ello que, en los últimos años, hay un creciente interés en el desarrollo de recubrimientos “híbridos” sol-gel, donde se combinan precursores de naturaleza inorgánica y orgánica en diferentes proporciones, con el fin de obtener una relación adecuada de las propiedades de ambos precursores (Oubaha, s.f). En ese sentido, en la actualidad se han desarrollado películas híbridas sobre diferentes tipos de sustrato metálico como acero al carbono, aleaciones de aluminio y magnesio, entre otros, que incrementan la resistencia a la corrosión y desgaste sin presencia de agrietamientos (Ballarre et al., 2022).

En la síntesis sol-gel influyen diferentes variables, entre las que se destacan el tiempo de envejecimiento y el tipo de catalizador. El tiempo de envejecimiento es una de las variables más importantes de controlar, ya que afecta directamente al desempeño del recubrimiento. En el caso de la síntesis sol-gel con precursores base silicio, la reacción de hidrólisis da lugar a la formación de grupos silanol (Si-OH), es decir, se intercambia un grupo alcoxi (OR) por un grupo alcohol (OH) (Figura 1a).

Figura 1.

a) Reacción de hidrólisis de un precursor de alcóxido de silicio en presencia de un catalizador y un alcohol afín del precursor. b) Reacción de condensación del precursor de alcóxido de silicio.

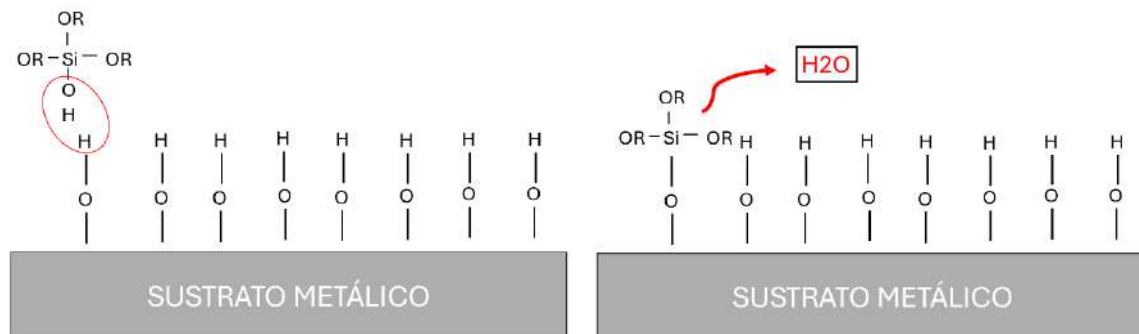


Por otro lado, en la condensación, los grupos Si-OH formados (aunque también los grupos Si-OR sin hidrolizar) reaccionan para generar enlaces Si-O-Si responsables de la formación de redes poliméricas de óxido de silicio (Figura 1b). Cuando inicia la síntesis sol-gel, se parte de un alto contenido de grupos alcóxido (Si-OR) con pequeñas apariciones de los grupos silanol, Si-OH; sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, aumenta la formación de grupos silanol junto con redes de óxido de silicio, Si-O-Si.

La presencia de los grupos silanol confiere al recubrimiento un aumento del grado de adherencia debido a que, al entrar en contacto con la superficie del sustrato metálico (normalmente compuesta por el respectivo hidróxido metálico), se forman enlaces covalentes de tipo Si-O-M (Figura 2). En este sentido, si el tiempo de envejecimiento es bajo, se tendrá una proporción de grupos silanol insuficiente, generando recubrimientos con pobre grado de adherencia. Por otro lado, si el tiempo de envejecimiento es demasiado elevado, se generarán geles con gran proporción de óxido de silicio, pero debido a su alto grado de viscosidad y baja cantidad de grupos silanol, también presentará problemas de adherencia.

Figura 2.

Formación de enlaces covalentes tipo Si-O-M entre el sol de sílice y el sustrato metálico.



La relación Si-OH/Si-O-Si, además, influye en la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica del recubrimiento, ya que afecta directamente a la resistencia a la corrosión del mismo, de manera que, mayor contenido en Si-OH genera un incremento en la naturaleza hidrofílica, mientras que una alta proporción de óxido de silicio permitirá obtener redes con mayor grado de hidrofobicidad y, por ende, mayor resistencia a la corrosión. Por ende, se busca trabajar en un intervalo de tiempo de envejecimiento donde se obtenga una relación Si-OH/Si-O-Si óptima para el desempeño del recubrimiento (Hernández et al., 2017).

Por otro lado, el catalizador también juega un papel importante en la síntesis del recubrimiento. De manera convencional, se emplean catalizadores ácidos ya que favorecen que la velocidad de hidrólisis sea mayor que la de condensación, dando como resultado películas más uniformes. Uno de los ácidos más comúnmente usados en la preparación de recubrimientos sol-gel es el ácido acético, debido que es capaz de formar complejos durante la etapa de hidrólisis, mediante enlaces de silicio-acetato ($\text{CH}_3\text{COO-Si}$) que ayudan a la estabilización de los soles, aumentando el tiempo de envejecimiento. Sumado a esto, es un ácido débil, lo que permite minimizar procesos de corrosión durante la deposición del recubrimiento sobre materiales altamente reactivos como el acero al carbono y las aleaciones de magnesio o aluminio (Ballarre et al., 2022) (Hernández et al., 2017).

Otro ácido ampliamente usado es el ácido nítrico (Khalil et al., 2008) (Houmard et al., 2014) que, al ser un ácido fuerte, permite alcanzar valores de pH cercanos al punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH}=2$), punto en el cual se alcanza la mayor estabilidad del sol en términos de envejecimiento. Adicionalmente, al ser un ácido oxidante, no ejerce ningún efecto perjudicial en términos de corrosión sobre los aceros inoxidables, ya que las películas de óxido de cromo formadas sobre estos son estables en ambientes oxidantes, a diferencia de otros ácidos como el ácido clorhídrico (HCl), de carácter reductor, que es capaz de desestabilizar la capa pasiva del acero y provocar corrosión por picadura (Houmard et al., 2014).

3. Metodología

3.1 Actividad 1. Estudio del efecto del catalizador

Etapa 1.1. Estudio preliminar

Inicialmente, se llevó a cabo una etapa preliminar donde se sintetizaron soles inorgánicos usando el precursor de películas inorgánicas TEOS. Se sintetizaron 10 soles, 5 usando ácido acético como catalizador y 5 otros con ácido nítrico, manteniendo una relación molar TEOS/etanol/agua/catalizador de 1/4/4/x, donde “x” variaba de 0,1 a 1 para ambos catalizadores (Houmard et al., 2014). El agua se empleó como agente activo en la etapa de hidrólisis de los precursores, mientras que el etanol actúa de solvente ya que los alcóxidos de silicio y el agua son inmiscibles (Mishra, 2014). Los soles se prepararon a temperatura ambiente bajo agitación para asegurar su homogeneidad. Posteriormente, se observó la evolución del envejecimiento de dichos soles con el fin de establecer un intervalo de concentración de catalizador, x, que permitiera alcanzar soles estables para el desarrollo de los estudios posteriores. Como resultado de este estudio, se estableció el intervalo de x entre 0,1 y 0,5. Valores superiores a 0,5 usando ácido nítrico como catalizador, daban lugar a soles de baja estabilidad con tiempos de envejecimiento excesivamente cortos (Apéndice A).

Etapa 1.2. Síntesis y caracterización de los soles híbridos

Con base en el estudio anterior, se sintetizaron soles híbridos con relaciones molares de precursores TEOS-GPTMS de 3:1 y 1:1, respetando la relación molar precursor/etanol/agua/catalizador de 1/4/4/x, donde x adquirió valores de 0,10, 0,25 y 0,50, para cada catalizador. La evolución del proceso de gelificación de dichos soles en función del tiempo de envejecimiento se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un equipo marca Shimadzu, modelo IRtracer – 100, en el rango de 400 a 4000

cm⁻¹ para diferentes tiempos de envejecimiento por hasta 7 días. A partir de este estudio se pudo seleccionar tanto el catalizador como la correspondiente concentración que sería empleada en las etapas posteriores de la investigación (deposición y caracterización de los recubrimientos).

3.2 Actividad 2. Deposición y caracterización de los recubrimientos

Etapas 2.1. Preparación de muestras y deposición de los recubrimientos

Una vez identificado el mejor catalizador y su concentración, se llevó a cabo el proceso de deposición de los recubrimientos. Previamente, se prepararon las muestras del acero AISI 316L superficialmente mediante desbaste con papeles abrasivos hasta granulometría P1200. A continuación, se depositaron los soles con relaciones TEOS:GPTMS de 3:1, 2:1 y 1:1, a diferentes tiempos de envejecimiento de 2 h, 1 d, 4 d y 7 d, mediante dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s y por un tiempo de inmersión de 30 s. Una vez depositados, se realizó un tratamiento térmico en dos etapas, 60°C a 2 h, seguido de 120°C a 2 h, con el fin de evaporar el solvente y curar el recubrimiento (Hernández et al., 2017).

Etapas 2.2. Caracterización morfológica del recubrimiento

Los recubrimientos se examinaron mediante microscopía óptica y confocal empleando los microscopios Olympus GX71 y Hyrox digital microscope KH-7700, respectivamente, con el fin de evaluar la homogeneidad de los recubrimientos y la posible presencia de agrietamiento.

3.3 Actividad 3. Estudio del desempeño de los recubrimientos depositados frente a la corrosión localizada en fluido fisiológico simulado

Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos depositados, se realizaron ensayos de polarización anódica potenciodinámica en solución Hank's a 37°C que simula el ambiente fisiológico, y cuya composición se muestra en el Apéndice B (Barajas et al.,

2019). El ensayo de polarización anódica potenciodinámica se realizó empleando el potencióstato GAMRY Instruments Interfase 1000.

Se diseñó una celda electroquímica de tres electrodos donde como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos, como contraelectrodo una malla de platino, y como electrodo de trabajo las muestras a evaluar. El área de exposición se estableció en 1 cm^2 . Inicialmente, la muestra fue sumergida en la solución Hank durante 1 h para garantizar la estabilización del sistema electroquímico, tiempo durante el cual se registró el potencial de circuito abierto (OCP). A continuación, se llevó a cabo el ensayo de polarización potenciodinámica para el cual se estableció un rango de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV con una velocidad de barrido de $0,3 \text{ mV/s}$. Se fijó una densidad de corriente límite de 1 mA/cm^2 (Hernández et al., 2017). Este ensayo tiene como finalidad determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) como una medida indirecta de la velocidad de corrosión del proceso, el potencial de corrosión (E_{corr}), potencial al cual un material experimenta corrosión en estado de equilibrio; y el potencial de picadura (E_{pic}), potencial máximo que soporta un sistema antes de sufrir proceso de corrosión localizada por picadura.

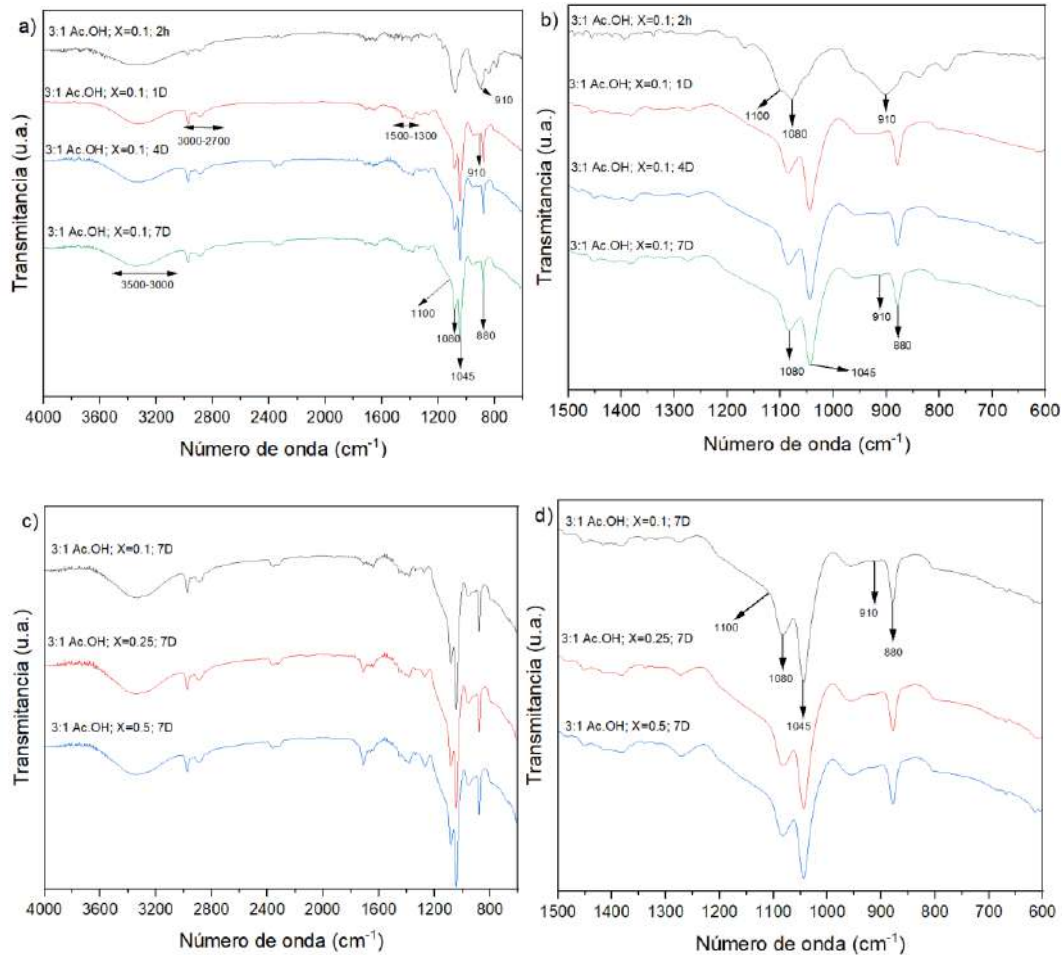
4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los soles híbridos

En la figura 3 se presentan los espectros FTIR de los soles híbridos TEOS: GPTMS 3:1 empleando AcOH como catalizador.

Figura 3.

Espectros FTIR de los soles híbridos TEOS: GPTMS 3:1 empleando AcOH como catalizador: a y b) Efecto del tiempo de envejecimiento; c) y d) Efecto de la concentración.



La primera banda de vibración situada en el rango $3500-3000\text{ cm}^{-1}$, está asociada a las vibraciones por tensión de los enlaces -OH , presentes en el agua, el etanol y los grupos silanol (Si-OH); mientras que en las regiones situadas en $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ y $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las bandas de vibración por tensión y deformación, respectivamente, de los enlaces C-H de los enlaces de los grupos metil (-CH_3) y metileno ($\text{-CH}_2\text{-}$), presentes en los precursores TEOS y GPTMS, además del etanol (figura 3a).

Una ampliación del espectro anterior en la región comprendida entre 1200 y 750 cm^{-1} , permite identificar las bandas de vibración asociadas con la presencia de silicio, a 1100 , 1080 , 1045 y 880 cm^{-1} correspondientes a las tensiones de los enlaces Si-O-C , Si-OH y Si-O-Si (las dos últimas), respectivamente, relacionadas con la hidrólisis y condensación de los precursores (figura 3b). Como se puede observar, ya para un día de envejecimiento, la banda de vibración a 1100 cm^{-1} (Si-O-C) prácticamente desaparece, lo que sugiere que el precursor experimentó hidrólisis completa. Por otro lado, las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-H (hidrólisis) y Si-O-Si (condensación) aparecen de manera dominante en el espectro. Sin embargo, no aumentan en intensidad, lo cual indica que el sol presenta una elevada estabilidad con el tiempo de envejecimiento.

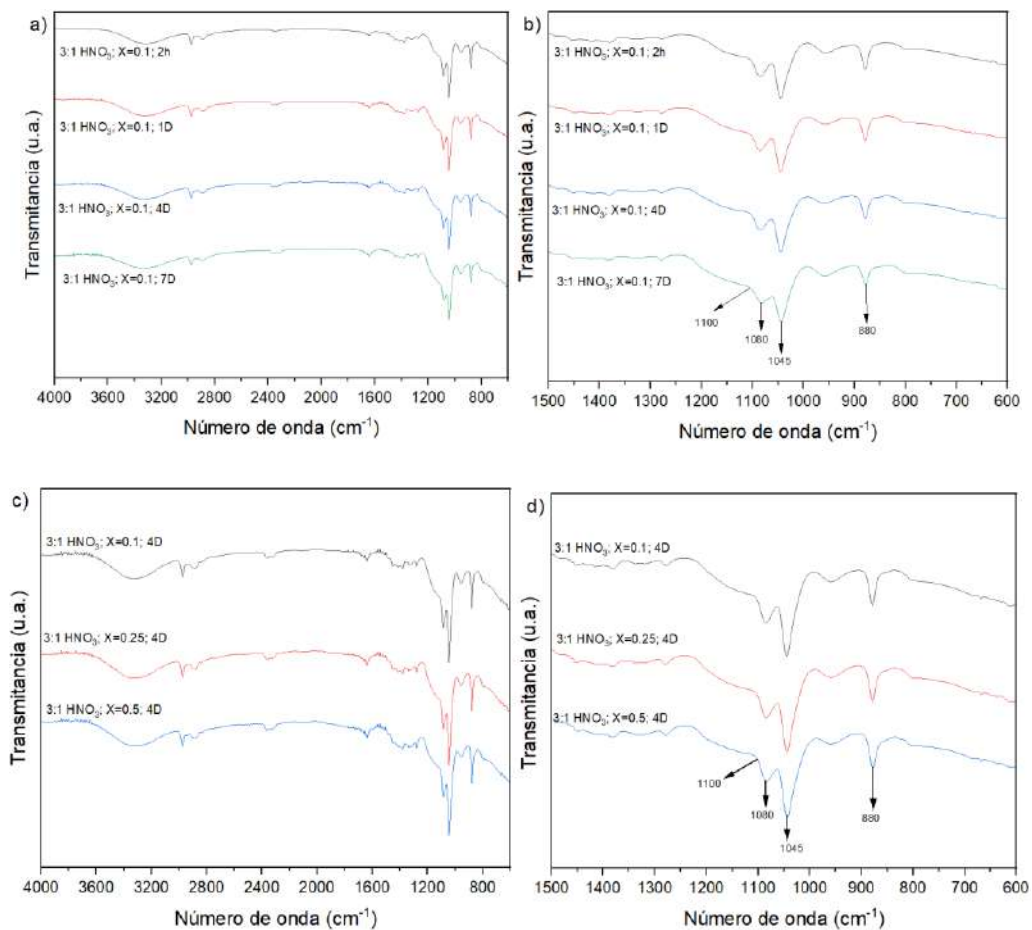
Finalmente, se observa la banda de 910 cm^{-1} relacionada a la vibración por tensión de los enlaces C-O-C del anillo epoxi del precursor GPTMS. Se evidencia que la intensidad de dicha banda disminuye después de 1 día de envejecimiento. No obstante, la banda se sigue observando, aunque no de forma tan notoria. La presencia de esta banda indica que la apertura del anillo epoxi fue parcial, lo cual podría afectar estructuralmente a la red de sílice, ya que implicaría una reducción de los puntos de anclaje y entrecruzamiento para formar la película de óxido de silicio. Por el contrario, es probable que genere un aumento de la porosidad estructural, ya que dicho grupo queda sin enlazar ocupando un espacio muy voluminoso dentro de la red.

Por otro lado, con respecto a la concentración del catalizador se observa que a medida que aumenta la concentración de AcOH no se aprecian cambios significativos. Esto se puede evidenciar en las bandas situadas a 1080, 1045, 910 y 880 cm^{-1} , donde ninguna de estas aumenta la intensidad, lo cual tiene relación con la estabilidad que presentan los soles al usar AcOH como catalizador (figuras 3c y 3d).

En la figura 4 se presentan los espectros FTIR correspondientes a los soles híbridos TEOS: GPTMS 3:1 empleando HNO_3 como catalizador.

Figura 4.

Espectros FTIR de los soles híbridos TEOS: GPTMS 3:1 empleando HNO_3 como catalizador: a y b) Efecto del tiempo de envejecimiento; c) y d) Efecto de la concentración



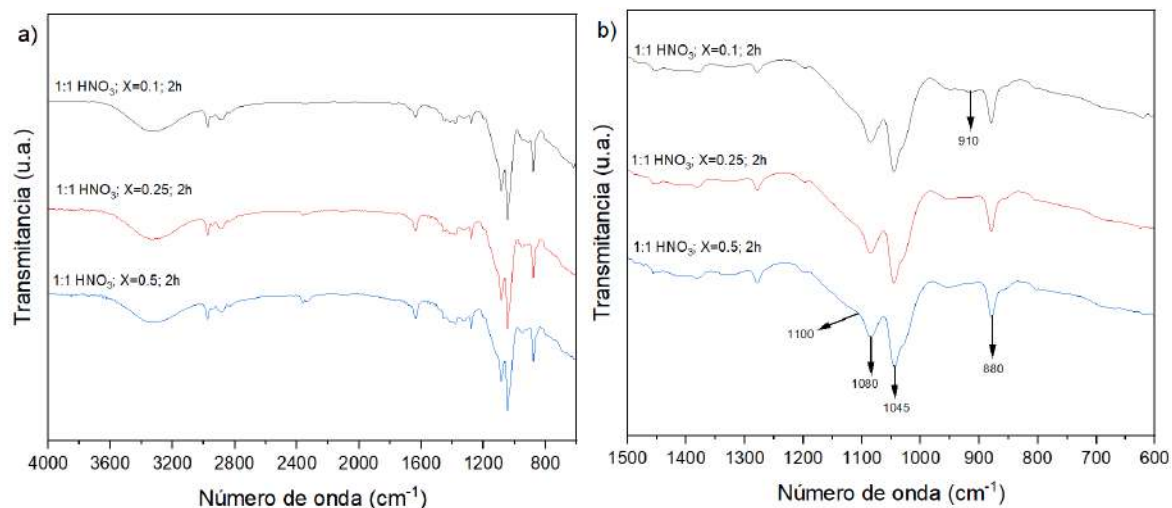
Al usar ácido nítrico como catalizador se pueden encontrar dos diferencias fundamentales con respecto al AcOH. En primer lugar, se observa que la banda a 1100 cm^{-1} relacionada con la presencia del precursor desaparece desde las 2 horas de envejecimiento, indicando una hidrólisis completa ya en los primeros estadios del proceso sol-gel (figuras 4a y 4b). Por otro lado, tampoco se observa la presencia de la banda de vibración a 910 cm^{-1} , por lo que se puede sugerir que se obtuvo una apertura total del anillo epoxi. Ambas diferencias pudieron ser observadas para cada concentración de ácido nítrico y tiempo de envejecimiento evaluados (figuras 4c y 4d).

Con base en el anterior resultado, se tomó la decisión de continuar el estudio del presente proyecto empleando ácido nítrico como catalizador. No obstante, previamente se procedió a realizar análisis un sol con mayor contenido en precursor GPTMS para observar si para mayores concentraciones de este precursor, el ácido nítrico permitía seguir abriendo completamente el anillo epoxi.

En ese sentido, en la Figura 5 se presenta un estudio FTIR realizado sobre un sol híbrido con relación TEOS: GPTMS 1:1 para un tiempo inicial de envejecimiento de 2 horas.

Figura 5.

Espectros FTIR de los soles híbridos TEOS: GPTMS 1:1 empleando HNO_3 como catalizador a diferentes concentraciones y tiempo de envejecimiento de 2 horas.



Se puede observar, cómo para una concentración de ácido de $x=0,1$, la banda de 910 cm^{-1} todavía está presente, aunque con baja intensidad, mientras que, para concentraciones superiores ($x=0,25$) ya desaparece completamente. Teniendo en cuenta este resultado, se continuo el desarrollo del proyecto con una concentración de HNO_3 de $x=0,25$, debido a que, bajo estas condiciones, se permitió alcanzar la apertura del anillo epoxi empleando la menor cantidad de catalizador.

4.2 Caracterización de recubrimientos híbridos

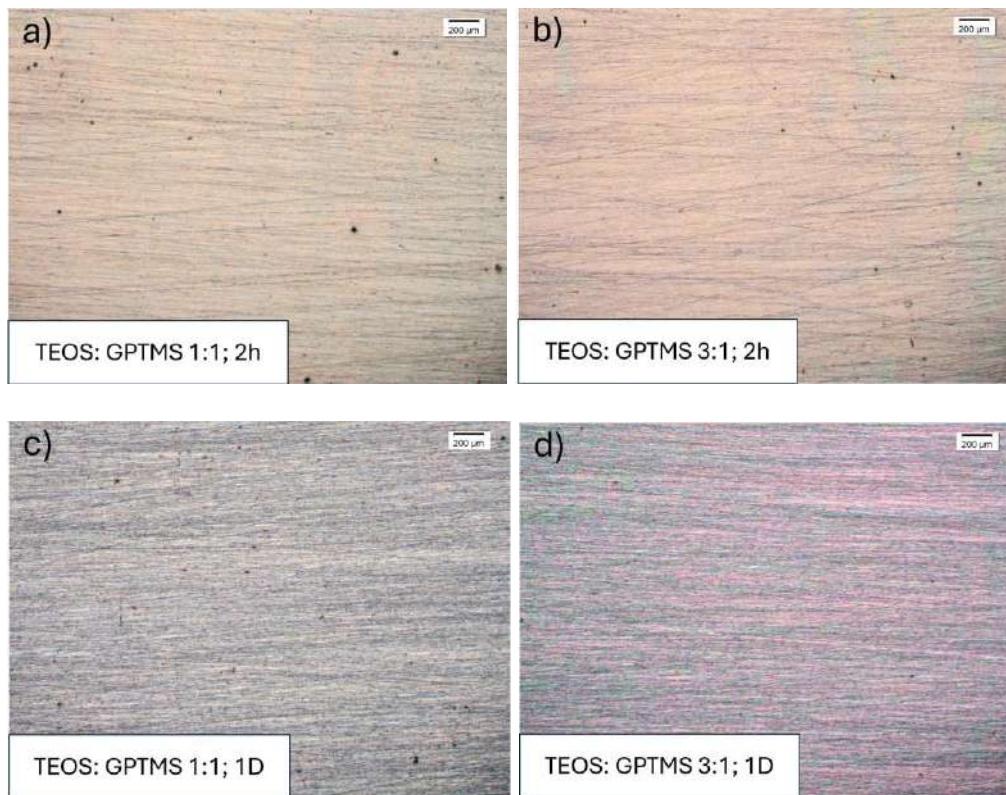
Una vez establecidos tanto el tipo como concentración de ácido empleados en la síntesis, en la siguiente etapa se evaluó la influencia de diferentes relaciones TEOS: GPTMS de 3:1, 2:1 y 1:1, para tiempos de envejecimiento del sol-gel de 2 horas, 1 día, 4 días y 7 días sobre las características superficiales del recubrimiento depositado.

En ese sentido, en la figura 6 se presentan las imágenes de microscopia óptica de los recubrimientos depositados a las 2 horas y 1 día. Es importante aclarar que las líneas horizontales que se aprecian en las micrografías tienen su origen en el proceso de desbaste de la superficie del

material previa a la deposición del recubrimiento y que son visibles debido a la transparencia de este último.

Figura 6.

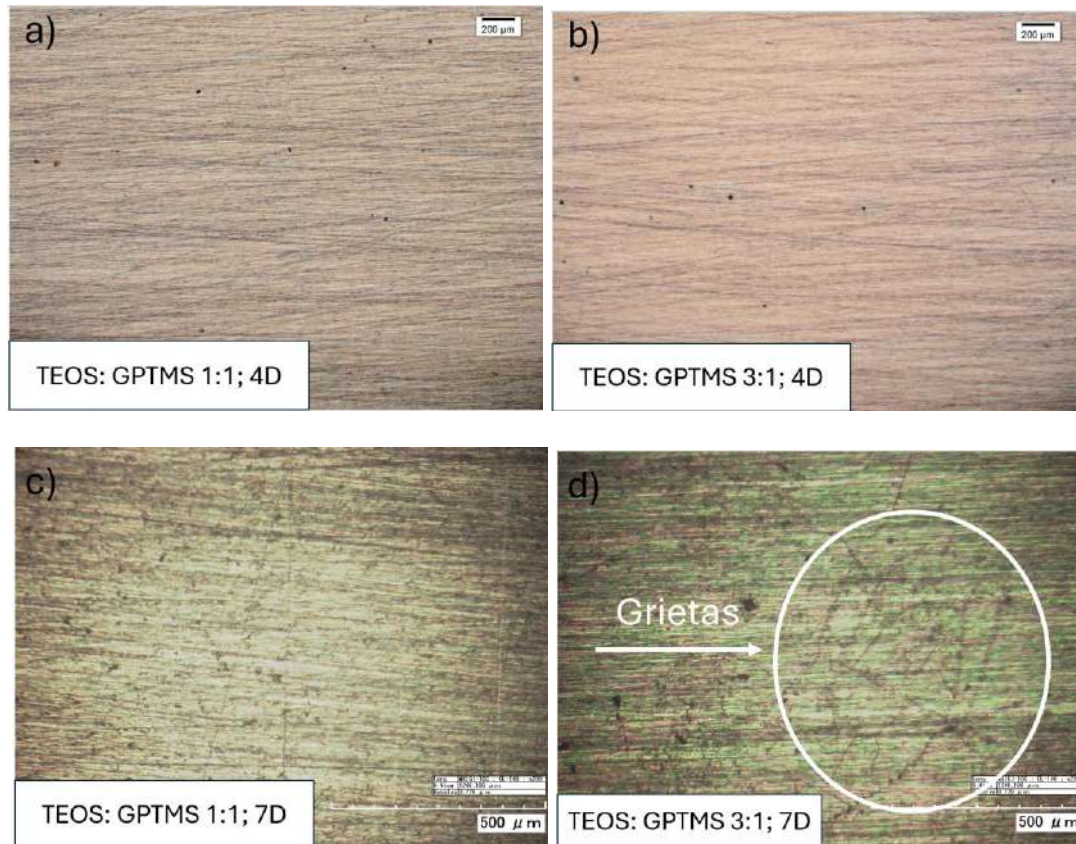
Micrografías ópticas de los recubrimientos depositados a 2 horas y un 1 día de envejecimiento para relaciones de TEOS: GPTMS de 1:1 y 3:1.



No obstante, se observa que los recubrimientos con un tiempo de envejecimiento de 2 horas presentan una superficie uniforme y continuo, sin agrietamientos significativos para las diferentes relaciones TEOS: GPTMS. Este mismo comportamiento se observa en los recubrimientos con 1 día de envejecimiento, independientemente de la relación molar. Este resultado sugiere que, ya para tiempos de envejecimiento cortos, el sol presenta suficientes grupos silanol que favorecen el anclaje al sustrato. Lo anterior posiblemente esté asociado al rápido proceso de hidrólisis que sucede en el sol híbrido por el empleo de ácido nítrico como catalizador.

Figura 7.

Micrografías ópticas de los recubrimientos depositados a 4 y 7 días de envejecimiento para diferentes relaciones de TEOS: GPTMS.



Por otro lado, la figura 7 muestra las micrografías ópticas de los recubrimientos depositados con 4 y 7 días de envejecimiento. Para 4 días de envejecimiento se sigue observando la formación de un recubrimiento uniforme sobre la superficie del acero inoxidable sin evidencia de ningún tipo de discontinuidad o defecto. Sin embargo, para el mayor tiempo de envejecimiento (7 días) y la menor concentración de GPTMS (relación TEOS:GPTMS de 3:1) (figura 7d), se aprecian signos de agrietamiento en la superficie. Este fenómeno se atribuye a la formación de una red tridimensional de óxido de silicio más densa y rígida, combinada con una menor proporción de

GPTMS, lo que disminuye la flexibilidad del recubrimiento y lo hace más susceptible al agrietamiento.

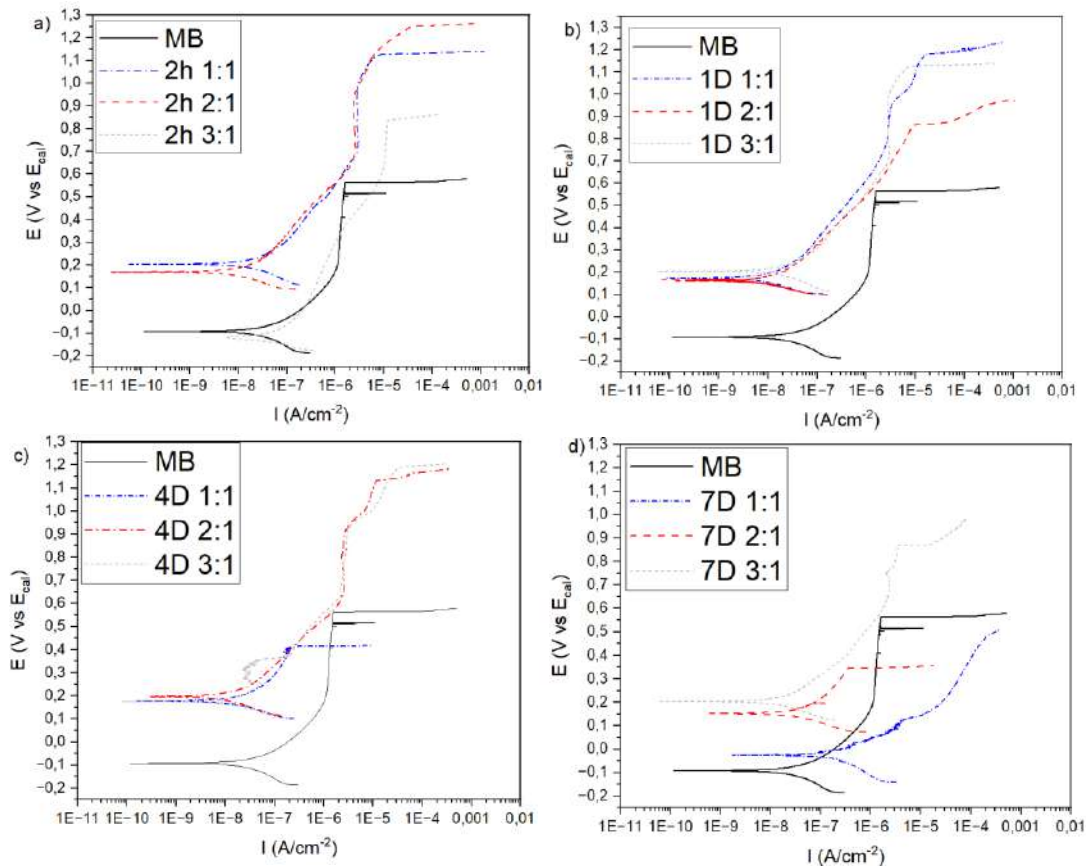
4.3 *Evaluación de la resistencia a la corrosión*

En la figura 8 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos híbridos depositados diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones de TEOS:GPTMS. De forma general, los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión localizada del AISI 316L. Esto se puede observar en el notable aumento tanto del potencial de corrosión (E_{corr}) y como el potencial de picadura (E_{pic}) en la mayoría de los casos, comparando con el material base.

Los valores de los parámetros electroquímicos determinados a partir de las curvas de polarización se muestran en la Tabla 1. Los valores de E_{corr} y E_{pic} del acero inoxidable desnudo se encuentran en valores de $-0,092$ y $0,563$ V (vs calomel), respectivamente. Mientras, la mayoría de los recubrimientos permiten alcanzar valores de E_{corr} positivos con incrementos mayores de 300 mV (hasta $+0,208$ V), lo que indica la mayor nobleza superficial de los recubrimientos depositados. Además, E_{pic} también experimenta un incremento hasta un valor máximo de 1,250 V, lo que supone un incremento de 687 mV, hecho que se traduce en un notable aumento de la resistencia del material a sufrir proceso de picadura superficial en medio fisiológico simulado. Por otro lado, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del acero desnudo presenta un valor de $3,74\text{E}-08$ A/cm², mientras que los recubrimientos presentan disminuciones que alcanzan valores mayores de un orden de magnitud siendo el valor mínimo $1,74\text{E}-09$ A/cm².

Figura 8.

Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base (MB) y los recubrimientos híbridos a diferentes tiempos de envejecimiento.



Con respecto a la influencia del tiempo de envejecimiento, se puede observar cómo el comportamiento más uniforme y con mejor desempeño frente a la corrosión se alcanza para 1 día de envejecimiento. Este resultado podría atribuirse a la obtención de un compromiso favorable de presencia de grupos silanol que favorece la adherencia al sustrato, y la formación de óxido de silicio responsable de la protección contra la corrosión del recubrimiento depositado.

Tabla 1

Parámetros electroquímicos determinados a partir de las curvas de polarización anódica presentadas en la Figura 8.

Tiempo	TEOS:GPTMS	E corr (V)	E pic (V)	E pic- E corr (V)	icorr (A/cm ²)
MB		-0,09	0,56	0,66	3,74E-08
2h	3:1	-0,12	0,84	0,96	3,61E-08
	2:1	0,17	1,25	1,08	1,87E-08
	1:1	0,20	1,13	0,93	2,63E-08
1D	3:1	0,17	1,18	1,01	1,20E-08
	2:1	0,17	0,86	0,70	9,83E-09
	1:1	0,21	1,13	0,92	1,74E-09
4D	3:1	0,18	1,19	1,02	1,44E-08
	2:1	0,20	1,13	0,93	1,02E-08
	1:1	0,18	0,41	0,23	1,83E-08
7D	3:1	0,20	0,87	0,67	2,23E-08
	2:1	0,15	0,35	0,19	3,45E-08
	1:1	-0,03	0,51	0,54	1,31E-07

Finalmente, con respecto a la influencia de la relación TEOS:GPTMS, es evidente a partir de la observación, tanto de la tendencia de las curvas de polarización (Figura 8) como de los parámetros electroquímicos (Tabla 1), que la presencia de GPTMS tiene un efecto significativo en el desempeño del recubrimiento de tal forma que, mientras para tiempos cortos de envejecimiento permite obtener las mejores prestaciones frente a la corrosión, para tiempos largos de envejecimiento (de 4 días en adelante) ocurre el efecto contrario.

5. Conclusiones

El análisis FTIR demostró que el uso de ácido nítrico (HNO_3) como catalizador, favorece la apertura del anillo epoxi presente en el precursor GPTMS, promoviendo un mayor número de puntos de anclaje y entrecruzamiento. Esto facilita la formación de redes tridimensionales de silicio y, consecuentemente, evitando la porosidad en los recubrimientos. Asimismo, se determinó que, para concentraciones crecientes de GPTMS, una cantidad mínima de catalizador ($x=0,25$) es suficiente para inducir la apertura del anillo epoxi, evidenciando la influencia del catalizador en las características fisicoquímicas del sistema evaluado.

Los análisis de microscopía óptica y confocal indicaron que, con tiempos de envejecimiento cortos, los recubrimientos presentan una morfología superficial homogénea, sin la presencia de agrietamientos. No obstante, al incrementar el tiempo de envejecimiento y, especialmente, al incrementar la proporción de TEOS en la solución, se observa la aparición de agrietamientos en la superficie de los recubrimientos.

Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica demuestran que, en general, los recubrimientos ofrecen una mayor protección contra la corrosión general y localizada del acero inoxidable AISI 316L en el medio fisiológico simulado de Hank. En particular, los mejores resultados se obtuvieron con el recubrimiento de 1 día de envejecimiento y una relación TEOS:GPTMS de 1:1, el cual exhibió el potencial de corrosión (E_{corr}) más noble y la menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), además de un valor de potencial de picadura (E_{pic}) cercano al máximo registrado. En conjunto con los análisis de microscopía, estos resultados permiten concluir que el recubrimiento con 1 día de envejecimiento y una relación TEOS:GPTMS de 1:1 proporciona la mejor protección contra la corrosión localizada para prótesis ortopédicas de AISI 316L.

6. Recomendaciones

Para futuros estudios, se sugiere emplear tecnologías y técnicas que permitan un control más preciso del pH durante la síntesis del sol-gel, dado que los instrumentos utilizados en este estudio presentaban limitaciones. Debido a estas limitaciones con el pH, no fue posible realizar análisis de viscosidad, ya que la celda del equipo no era compatible con valores de pH inferiores a 3. Adicionalmente, se recomienda incorporar el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar con precisión el espesor de los recubrimientos. Finalmente, se propone explorar un rango más amplio de tiempos de envejecimiento para comprender mejor la evolución de las propiedades del sol-gel y su influencia en las características finales de los recubrimientos.

Referencias Bibliográficas

- Ballarre, J., and S. M. Ceré. “Sol-Gel Coatings for Protection and Biofunctionalization of Stainless-Steel Prosthetic Intracorporeal Devices in Latin-America.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 102, no. 1, 5 Jan. 2022, pp. 96–104, <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05658-z>. Accessed 17 Nov. 2023.
- Barajas, J. D., Joya, J. C., K.S. Durán, C.A. Hernández-Barrios, Coy, A. E., & Viejo, F. (2019). Relationship between microstructure and formation-biodegradation mechanism of fluoride conversion coatings synthesised on the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 374, 424–436. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.010>
- DANE. El diamante del cuidado frente a la experiencia de la discapacidad en Colombia: Nota Estadística No. 1 de 2023 NOTA CASEN. <https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/notas-estadisticas-casen/abril-2023-DiscapCuidadores.pdf>
- EL proceso sol-gel 2.1 Generalidades. (n.d.). Retrieved August 29, 2023, from <https://librosaccesoabierto.uptc.edu.co/index.php/editorial-uptc/catalog/download/104/131/3315?inline=1>
- Eliasz, Noam. “Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review.” *Materiales*, 28 Jan. 2019, www.mdpi.com/journal/materials.
- Fernández-Ávila, D. G., Bernal-Macías, S., Parra, M. J., Rincón, D. N., Gutiérrez, J. M., & Rosselli, D. (2021). Prevalencia de osteoporosis en Colombia: datos del registro nacional de salud del 2012 al 2018. *Reumatología Clínica*, 17(10), 570–574. <https://doi.org/10.1016/j.reuma.2020.07.008>
- Gaviria, Erika. *Biometales, Mercado Potencial Para El Sector Metalmecánico*.
- González, M. Á., Hernández, R., Malagón, J. M., García, A., & Manrique, J. (2021). Perfil epidemiológico de los pacientes adultos mayores de 65 años con fractura de cadera. Estudio de Cohorte Transversal. *Revista Colombiana de Ortopedia Y Traumatología*, 35(3), 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.rccot.2021.07.001>
- Hernández-Barrios, C.A., et al. “Effect of the Catalyst Concentration, the Immersion Time and the Aging Time on the Morphology, Composition and Corrosion Performance of TEOS-GPTMS Sol-Gel Coatings Deposited on the AZ31 Magnesium Alloy.” *Surface and Coatings Technology*, vol. 325, Sept. 2017, pp. 257–269, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.047>. Accessed 6 Feb. 2024.
- Houmard, M., et al. “Correlation between Sol–Gel Reactivity and Wettability of Silica

- Films Deposited on Stainless Steel.” *Applied Surface Science*, vol. 289, Jan. 2014, pp. 218–223, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.137>. Accessed 8 Apr. 2024.
- Khalil, Kamal M.S., and Salah A. Makhlof. “High Surface Area Thermally Stabilized Porous Iron Oxide/Silica Nanocomposites via a Formamide Modified Sol–Gel Process.” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 13, Apr. 2008, pp. 3767–3773, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.066>.
- Kickelbick, Guido. “Hybrid Materials – Past, Present and Future.” *Hybrid Materials*, vol. 1, no. 1, 1 Jan. 2014, <https://doi.org/10.2478/hyma-2014-0001>. Accessed 6 Feb. 2024.
- Kumar, Manjeet, et al. “Coatings on Orthopedic Implants to Overcome Present Problems and Challenges: A Focused Review.” *Materials Today*, 17 Mar. 2021, doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.831.
- Mishra, Brijesh. SOL-GEL COATINGS Inorganic-Organic Hybrid Sol-Gel Coatings a Bstract. Oct. 2014.
- Navarro, M, et al. “Biomaterials in Orthopaedics.” *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 5, no. 27, 30 July 2008, pp. 1137–1158, <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>. Accessed 14 Oct. 2024.
- OUBAHA, MOHAMED. Introduction to Hybrid Sol-Gel Materials.

Apéndice

Apéndice A.

Soles de TEOS y su tiempo de gelificación

Catalizador	Sol	x	pH	Tiempo de gelificación (horas)
Ácido nítrico	1	0,1	1	116
	2	0,25	1	52
	3	0,5	1	12
	4	0,75	1	7
	5	1	1	4
Ácido acético	1	0,1	6	38
	2	0,25	6	52
	3	0,5	6	67
	4	0,75	5	78
	5	1	5	78

Apéndice B.

Concentración de las sales de la solución Hank's

Reactivo	Concentración (g/L)
NaCl	8
CaCl ₂	0,19
KCl	0,4
NaHCO ₃	0,35
Glucosa	1
MgCl·6H ₂ O	0,19
MgCl ₂ ·2H ₂ O	0,06
KH ₂ PO ₄	0,06
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,06