

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL
BARRERA-BIOACTIVO CON SALES DE CALCIO SOBRE EL ACERO
INOXIDABLE AISI 316L**

**LUIS CARLOS FORERO NIÑO
NICOLE CATHERINE RIVERA RUBIANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL
BARRERA-BIOACTIVO CON SALES DE CALCIO SOBRE EL ACERO
INOXIDABLE AISI 316L**

**LUIS CARLOS FORERO NIÑO
NICOLE CATHERINE RIVERA RUBIANO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Químico**

Director:

**FERNANDO VIEJO ABRANTE
PhD. En Ciencias y Tecnología de Materiales**

Co-directores:

**ANA EMILSE COY ECHEVERRIA
PhD. En Ciencias y Tecnología de Materiales**

**DIEGO FERNANDO HERNÁNDEZ PARDO
M.Sc. En Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Fernando Viejo Abrante** y a la **Dra. Ana Emilse Coy Echeverría** por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su confianza, paciencia y dedicación en este camino, por brindarme un abrazo en el momento necesario y por despertar en mí la curiosidad en la expresión creativa y el conocimiento, los recordaré por siempre.

Al grupo de investigación en desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), en especial al futuro Doctor Carlos Andrés Hernández Barrios, la ingeniera Laura Marcela Rueda Reyes y la ingeniera Claudia Nieves Barrera, por ser un gran soporte en todo momento, por brindarme su conocimiento, su experiencia y su amistad, todo esto fue muy valioso para mí.

A mi compañero de proyecto Luis Carlos Forero Niño, por ir conmigo en esta travesía, a pesar de todas las adversidades, lo logramos.

A los grandes amigos que me ha dejado la universidad, espero seguir contando con ustedes en todo momento y lugar, porque como siempre he dicho “los amigos son la familia que escogemos”.

A ti Cindy Paola Echavarría, por brindarme todo tu cariño ya que a pesar de la distancia y el tiempo siempre has estado ahí para mí, porque no es necesario ser familia para ser como hermanas.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química y a la Universidad Industrial de Santander, por la formación brindada tanto personal como profesionalmente.

NICOLE CATHERINE RIVERA RUBIANO

DEDICATORIA

A Dios por brindarme la fuerza necesaria para culminar esta etapa de mi vida, por darme mi mayor bendición y motivación para salir adelante, tu tiempo es perfecto y me la regalaste en el momento justo e indicado. Gabriela Mantilla Rivera, esto es para ti hija mía, haz sacado lo mejor de mí, eres mi motor, el motivo de mis alegrías en pocas palabras eres mi mayor fortaleza.

A mis padres Jairo Rivera Castañeda y Nohemí Rubiano Pabón por ser mi sustento, guía y refugio, por dar lo mejor de ustedes para mí siempre, ahora más que nunca entiendo todos sus sacrificios, espero que la vida me dé la oportunidad de recompensarlos y seguir siendo su mayor orgullo.

A mi esposo Cristhian Javier Mantilla Ayala, por ser mi compañero de vida, por toda tu dedicación y amor al formar conmigo un hogar a través de todos estos años, gracias por entenderme en mis peores momentos, espero tenerte a mi lado siempre.

A mi familia, en especial a mi tía Damaris Pabón por darme ejemplo de fortaleza y superación, por tus palabras, por estar siempre conmigo.

NICOLE CATHERINE RIVERA RUBIANO

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por acompañarme en este camino y tenderme su mano en los momentos que he necesitado.

A mi madre María Rosalba niño, por ser el motor para alcanzar este logro, porque gracias a ella, soy lo que soy hoy en día.

A mi familia, por apoyarme en cada paso, cada uno a su manera contribuyo para que esto sucediera.

A mis amigos, quienes estuvieron a mi lado apoyándome en cada parte de este recorrido, demostrándome que los amigos son la familia que uno escoge.

Al grupo de investigación GIMAT, por haberme dado la oportunidad de completar la última fase de mí proceso de formación, especialmente al profesor Fernando, Claudia, Laura y Carlos quienes me guiaron y me ayudaron todo el tiempo.

A mi compañera de tesis, con quien a pesar de todos los obstáculos no desfalleció y estuvo conmigo en cada paso de esta última etapa.

A los técnicos de la universidad, en especial a Don Eduardo y Don Domingo quienes con su ayuda nos facilitaron alcanzar la meta.

LUIS CARLOS FORERO NIÑO

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN..... | 17 |
| 1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA..... | 22 |
| 1.1. NIVEL 1: SÍNTESIS DEL SOL BARRERA | 22 |
| 1.2. NIVEL 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES CON Ca | 23 |
| 1.2.1. Síntesis de los soles. | 23 |
| 1.2.2. Caracterización de los soles. | 23 |
| 1.3. NIVEL 3: DEPOSICIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA SB-SCa | 24 |
| 1.3.1. Preparación de los sustratos metálicos. | 24 |
| 1.3.2 Deposición de los recubrimientos | 24 |
| 1.3.3 Caracterización de los recubrimientos | 24 |
| 1.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA | 25 |
| 2. ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 27 |
| 2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES CON Ca | 27 |
| 2.1.1 Caracterización reológica y evolución del pH..... | 27 |
| 2.1.2. Análisis por espectroscopia Infrarroja. | 28 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS..... | 33 |
| 2.2.1. Espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR) | 33 |
| 2.2.2. Microscopía electrónica de barrido | 35 |
| 2.3. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD | 38 |
| 2.3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)..... | 38 |
| 2.3.2. Microscopía electrónica de barrido | 42 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 3. CONCLUSIONES | 46 |
| 4. RECOMENDACIONES..... | 47 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS..... | 48 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 55 |
| ANEXOS | 61 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Diagrama de la metodología empleada en el proyecto..... | 22 |
| Figura 2. Evolución de viscosidad y pH de los soles SB y SCa..... | 27 |
| Figura 3. Espectro FT-IR del sol barrera (SB) a) General; b) Análisis por deconvolución dentro del rango $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ | 28 |
| Figura 4. Espectros IR para diferentes tiempos de envejecimiento; a) General sol SCa con 7,5 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, b) Análisis de la región $1250-950\text{ cm}^{-1}$; c) Análisis de la región $980-860\text{ cm}^{-1}$ | 30 |
| Figura 5. Espectro IR de los recubrimientos bicapa barrera para un tiempo de envejecimiento de 7 días..... | 33 |
| Figura 6. Espectros IR de los recubrimientos SCa para diferentes tiempos de envejecimiento del sol: a) y b) 7,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; c) y d) 15% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 34 |
| Figura 7. Micrografía electrónica superficial del recubrimiento SB..... | 35 |
| Figura 8. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos SCa para diferentes concentraciones de precursor de calcio contra tiempos de envejecimiento. | 36 |
| Figura 9. Micrografías electrónicas transversales de recubrimientos SCa: | 37 |
| Figura 10. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en solución Hank's: a) acero AISI 316L; b) recubrimiento SB. | 39 |
| Figura 11. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión del recubrimiento SB-SCa en solución Hank: a) 7,5% Ca-4 horas; b) 15% Ca-10 días. | 40 |
| Figura 12. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SCa con 7,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ con diferentes tiempos de envejecimiento después de 4 días de inmersión en solución Hank's: a) 4 horas; b) 10 días; c) Análisis EDX para 10 días..... | 42 |

Figura 13. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SCa con 15%Ca(NO₃)₂ con diferentes tiempos de envejecimiento después de 4 días de inmersión en solución Hank's: a) 4 horas; b) 10 días; c) Análisis EDX para 10 días..... 44

Figura 14. Análisis SEM-EDX del recubrimientos SB-SCa 15%Ca(NO₃)₂-10 días: a) antes de inmersión; b) después de inmersión en SBF; c) EDX después de inmersión..... 45

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Composición (% peso) del acero inoxidable AISI 316L [11]. | 24 |
|--|----|

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|-------------|
| ANEXO A. Composición de la solución Hank empleada para el desarrollo del presente proyecto: | 61 |
| ANEXO B. Composición de la solución SBF empleada para el desarrollo del presente proyecto: | 62 |
| ANEXO C. En la Figura 16 se muestran las micrografías electrónicas del recubrimiento antes y después del ensayo de EIE..... | 63 |

RESUMEN

TÍTULO:

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BARRERA-BIOACTIVO CON SALES DE CALCIO SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L*.

AUTORES:

LUIS CARLOS FORERO NIÑO
NICOLE CATHERINE RIVERA RUBIANO**

PALABRAS CLAVE:

Biomateriales, acero inoxidable AISI 316L, corrosión, bioactivo.

CONTENIDO:

En el presente estudio se sintetizaron recubrimientos híbridos vía sol-gel multicapa sobre el acero inoxidable AISI 316L para su potencial aplicación como biomaterial en el diseño de implantes ortopédicos. La síntesis se realizó a partir de una mezcla de dos precursores, utilizando TEOS como precursor inorgánico y GPTMS como precursor orgánico, en una relación molar de 3:1, empleando etanol como solvente y ácido acético como catalizador. Para este fin fueron preparados dos soles diferentes, un sol barrera denominado SB, cuyo objeto fue brindar protección al sustrato frente al proceso de corrosión y unos soles bioactivos denominados SCa, en los cuales se estudió la variación de la concentración de calcio (Ca) desde 7,5% hasta 30% molar con respecto a los precursores, y el tiempo de envejecimiento del sol desde 4 horas hasta 10 días. Los resultados del presente trabajo permitieron obtener recubrimientos homogéneos, sin grietas y con morfología porosa. De igual manera al incrementar el contenido, el calcio y el tiempo de envejecimiento durante la etapa de síntesis, mayor es la densificación de la película de fosfatos de calcio formada incrementando su relación Ca/P, lo cual conllevó a un aumento de la resistencia a la corrosión. Por otro lado los recubrimientos al ser expuestos a fluidos fisiológicos simulados Hank's y SBF, evidenciaron la formación de apatitas deficientes en Calcio, indicativo de que el recubrimiento presenta un carácter bioactivo.

*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirectores: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. M.Sc. Diego Fernando Hernández Pardo

ABSTRACT

TITLE:

DEVELOPMENT AND EVALUATION OF HYBRID COATINGS SOL-GEL BIOACTIVE-BARRIER WITH CALCIUM SALTS ON STAINLESS STEEL AISI 316L *.

AUTHORS:

LUIS CARLOS FORERO NIÑO Y NICOLE CATHERINE RIVERA RUBIANO**

KEYWORDS:

Biomaterials, stainless steel AISI 316L, corrosion, bioactive.

CONTENT:

In the current study hybrid coatings were synthesized via multilayer sol-gel on stainless steel AISI 316L for their potential application as a biomaterial in the design of orthopedic implants. The synthesis was performed from a mixture of two precursors, using TEOS as an inorganic precursor and GPTMS as an organic precursor in a molar ratio of 3:1, using ethanol as solvent and acetic acid as the catalyst. To this end two different soles were prepared, a sol barrier called SB, whose purpose was to provide protection to the substrate against corrosion and some bioactive soles named SCa in which the variation of the concentration of calcium (Ca) was studied from 7.5% to 30% molar in regards to the precursors, and the sol aging time from 4 hours to 10 days. The results of this work allowed us to obtain homogeneous coatings without cracks and a porous morphology. In the same way by increasing the content, the calcium and the aging time during the synthesis stage, the greater is the densification of the calcium phosphate film formed increasing its Ca/P ratio, which led to an increase of its resistance to corrosion. Moreover the coatings when being exposed to simulated physiological fluids Hank's and SBF showed evidence of deficiency in calcium apatites, indicating that the coating has a bioactive nature.

*Graduation project. Research mode.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Fernando Viejo Ph.D Abrante. Co-directors: Ph.D Ana Echeverría Emilse Coy. M.Sc. Diego Fernando Hernandez Pardo

INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales empleados para reemplazar, reparar o fortalecer algunas partes del cuerpo que han sufrido deterioro o daño por enfermedades congénitas, adquiridas o accidentes [1]. La principal característica que deben poseer los biomateriales es la biocompatibilidad, es decir, que sean capaces de coexistir con los tejidos vivos y el medio en el cual es inmerso, evitando un efecto indeseable entre ellos, ya que deben permanecer en el cuerpo del paciente de manera temporal (aproximadamente 1 año) como los aceros inoxidable austeníticos, o de manera permanente (10-15 años) como las aleaciones de titanio o aleaciones cobalto-cromo [2].

En países en vía de desarrollo, como es el caso de Colombia, la fabricación de implantes de acero inoxidable es una opción muy atractiva debido a su fácil obtención y, aún más, por su bajo costo [3,4]. Dentro de este tipo de aceros se encuentran los aceros inoxidable austeníticos AISI 316 que pertenecen a una familia especial de aleaciones y cuya composición nominal es 16,5-20% Cr, 2-3,5% Mo, 8-14% Ni, <2% Mn (% en peso) en base hierro [5]. Estos materiales poseen excelentes propiedades mecánicas y una elevada resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios, donde tanto el cromo como el molibdeno forman una película delgada y protectora que se caracteriza por su estabilidad, durabilidad, adhesión y capacidad de auto-reparación [6].

Es importante resaltar que el acero AISI 316 cuando es sometido a temperaturas superiores a los 500°C, da inicio a un proceso de sensibilización en el cual comienza a precipitar carburos de cromo en los límites de grano, que disminuye el contenido de cromo en la matriz, causando un aumento en la susceptibilidad a la corrosión intergranular (CI) y a la corrosión bajo tensión

(SCC) [7]. Por otro lado, al ser expuesto constantemente a un fluido tisular extracelular, experimenta un proceso de corrosión localizada por picadura que conduce a una disolución química o electroquímica y a la liberación de cationes nocivos para la salud, que pueden dar lugar a alergias y enfermedades peligrosas [8-10].

Como solución parcial a este problema, se han diseñado aceros inoxidable con menor contenido de carbono, como es el caso del acero AISI 316L con cantidades inferiores al 0,03% en peso de C [11], con objeto de evitar la formación de carburos de cromo, hecho que aumenta la resistencia tanto a la corrosión intergranular como a la sensibilización del material.

De lo anterior se concluye que la protección contra la corrosión del acero inoxidable es un aspecto muy importante debido a su empleo como biomaterial. Sin embargo, otro aspecto de vital importancia es la capacidad que tenga este biomaterial de interactuar químicamente con los tejidos (blandos y duros) del organismo sin causar reacciones adversas una vez sea implantado [12], es decir, que sea bioactivo. En tal sentido se han venido diseñando recubrimientos cerámicos con el fin de promover y facilitar el crecimiento de una capa de carbohidroxiapatito (CHA) en los poros e irregularidades de la película depositada en la superficie del implante [13], y proporcionar las condiciones adecuadas para el posterior crecimiento de tejido óseo. Entre estos recubrimientos se destacan la hidroxiapatita (HA), el fosfato tricálcico (TCP) y los biovidrios que presentan en su composición química iones que son comúnmente encontrados en el medio fisiológico tales como el calcio y el fósforo [14,15].

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) sintética, pura y cristalina es similar a la fase mineral del hueso, presentando una excelente biocompatibilidad y no toxicidad. No obstante, posee como principales desventajas su elevada tendencia al agrietamiento y [16] y una elevada temperatura de cristalización (~ 500 °C) que puede alterar la microestructura del acero AISI 316L, limitando su

empleo como recubrimiento bioactivo. Por otro lado, el TCP es un compuesto cerámico que es bien tolerado por el cuerpo humano, pero presenta una cinética de reacción muy rápida que no garantiza la formación y estabilización de las apatitas con el tiempo. Además de este inconveniente, el TCP, al igual que la HA, presentan una elevada tendencia al agrietamiento y necesitan temperaturas de síntesis altas que pueden afectar el implante metálico. Los biovidrios a diferencia de la HA y el TCP no necesitan altas temperaturas para su síntesis, ya que el biovidrio presenta su carácter bioactivo en estado amorfo. Sin embargo, el principal problema que sigue persistiendo en estos recubrimientos es el agrietamiento.

Una de las alternativas más promisorias para solventar los aspectos mencionados con anterioridad, es el diseño de recubrimientos híbridos vía sol-gel. El proceso sol-gel se caracteriza por ser un método adecuado para la deposición de recubrimientos homogéneos y de alta pureza, y consiste en la polimerización química de precursores moleculares en estado líquido (sol) a baja temperatura, a través de reacciones de hidrólisis y policondensación que originan especies polinucleares u oligómeros, que ocasionan un aumento de la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel), obteniéndose finalmente un material cerámico después de un tratamiento térmico adecuado [17].

Para la síntesis de recubrimientos sol-gel se emplean dos tipos de precursores, inorgánicos u orgánicos. Los precursores inorgánicos son alcóxidos de la forma $M(OR)_n$ donde M indica el metal responsable de la formación de la red, O el átomo de oxígeno, R un grupo alquilo y n es la valencia del átomo del metal [18]. Aunque existen diferentes tipos de alcóxidos, los más estables y fáciles de obtener son los alcóxidos de silicio ($Si(OR)_n$) [19]. Dentro de este grupo, el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$) conocido como TEOS, es el precursor inorgánico más utilizado. La principal característica que tienen los recubrimientos obtenidos a

partir de precursores inorgánicos, es que poseen una elevada adhesión sobre el sustrato metálico; sin embargo, presentan una serie de inconvenientes como su elevada fragilidad (al igual que los TCP, HA y biovidrios) que impide alcanzar espesores cercanos a $1\mu\text{m}$ sin formación de grietas; y el empleo de temperaturas de síntesis relativamente elevadas ($500\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) para la obtención de sus propiedades características [18].

Por otro lado, los precursores de procedencia orgánica presentan la fórmula $\text{R}'\text{M}(\text{OR})_{n-1}$, donde uno de los grupos alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico (R') que pueden ser del tipo vinilo, amino, metacrilato, epoxi, etc, siendo el precursor glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) uno de los más utilizados, ya que tiene la capacidad de formar redes de óxido de polietileno gracias a la polimerización del grupo funcional (epoxi), lo cual conlleva a la obtención de películas con mayor densidad y flexibilidad, contribuyendo así a la disminución del agrietamiento de las películas, por lo que crean estructuras aislantes con mayor resistencia a la corrosión [20]. Así mismo, otra de las grandes ventajas de este tipo de precursor es que pueden reducir el tiempo y la temperatura de curado por debajo de 200°C , obteniéndose mayores espesores de recubrimiento e incluso diseñar recubrimientos multicapa. Sin embargo, una de sus grandes desventajas a la hora de su implementación como recubrimiento es su menor adhesión al sustrato metálico.

Debido a las limitantes en las propiedades de aplicación de los recubrimientos obtenidos a partir de cada precursor, la combinación de un precursor inorgánico como el TEOS y un precursor orgánico tipo GPTMS, ha dado como resultado recubrimientos híbridos TEOS-GPTMS que pueden tener una alta efectividad como películas barrera, ya que se crea una sinergia que permite disponer de la gran adhesión de los recubrimientos inorgánicos y de la baja tendencia al agrietamiento de los orgánicos, obteniendo así películas con mayor resistencia a la corrosión.

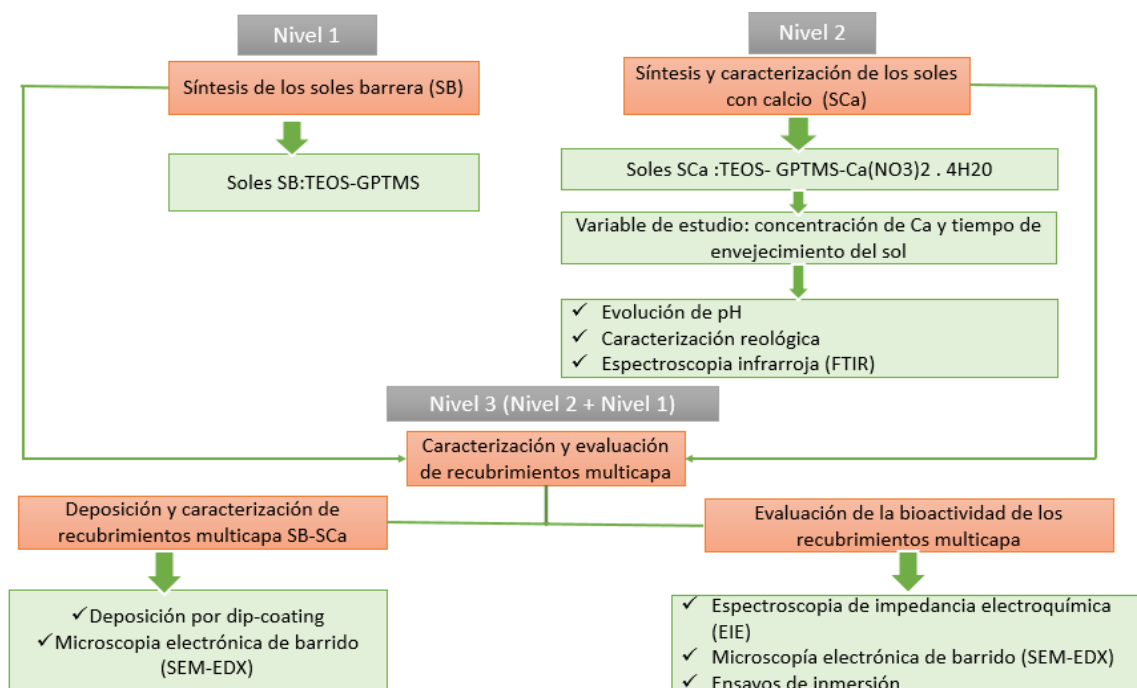
Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la protección contra la corrosión no es la única característica que debe poseer un recubrimiento en un implante. Adicional a esto, la película debe dar lugar a una serie de reacciones que permitan la interacción con el medio biológico y, a partir de ello, se promueva el crecimiento de tejido óseo. En este sentido, una de las posibilidades que se ha estudiado es el desarrollo de recubrimientos sol-gel híbridos que contengan en su composición calcio, ya que al parecer los silicatos solubles e iones Ca^{2+} procedentes de recubrimientos bioactivos al interactuar con el ambiente fisiológico, favorecen la deposición biomimética de apatitas biológicamente activas sobre la superficie del material, promoviendo el crecimiento celular de los osteoblastos, células formadoras de tejido óseo [21,22].

Con base en las anteriores premisas, el objetivo del presente proyecto fue desarrollar y evaluar recubrimientos híbridos sol-gel multicapa (barrera-con contenido de Ca) por la técnica sol-gel sobre acero AISI 316L que, en primera instancia, protejan al sustrato contra la corrosión a partir de una capa densa (película barrera) que impida o limite sustancialmente la difusión de las especies iónicas del fluido a la superficie del sustrato; y, adicionalmente, se espera que el segundo recubrimiento con Ca (película reactiva depositada sobre la película barrera), promueva la formación biomimética de apatitas como indicativo de su bioactividad. Todo ello permitiría incrementar la competitividad del acero en la fabricación de implantes ortopédicos, e incluso reemplazar a otro tipo de aleaciones más costosas, hecho que lo hace más atractivo en países en vía de desarrollo como Colombia, donde la mayoría de los pacientes son de bajos recursos económicos.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la Figura 1 se muestra el diagrama de la metodología empleada durante la realización del presente proyecto.

Figura 1. Diagrama de la metodología empleada en el proyecto.



1.1. NIVEL 1: SÍNTESIS DEL SOL BARRERA

El sol barrera fue sintetizado a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS). Las proporciones molares utilizadas fueron TEOS/GPTMS 3:1. Posteriormente, se adicionó una solución de ácido acético como catalizador para dar inicio a las respectivas reacciones de hidrólisis y condensación. El tiempo de envejecimiento del sol fue de siete días. Los soles preparados bajo dichas condiciones se denominaron SB. Es de aclarar que las

condiciones de síntesis empleadas derivan de resultados previos obtenidos por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) [23].

1.2. NIVEL 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES CON Ca

1.2.1. Síntesis de los soles. Los soles híbridos con calcio fueron preparados con las mismas condiciones descritas para la preparación de los soles SB (numeral 2.1); con la salvedad de que se adicionó nitrato de calcio tetrahidratado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a diferentes proporciones desde 7,5% a 30% molar con respecto a los precursores para promover su carácter bioactivo. Los soles preparados bajo las condiciones citadas anteriormente se denominaron SCa.

1.2.2. Caracterización de los soles. Los soles descritos en el ítem anterior fueron evaluados a diferentes intervalos de tiempo hasta por 10 días de envejecimiento con el fin de conocer la influencia del Ca en los procesos de hidrólisis y condensación de los soles. Para ello se realizó la caracterización reológica de los soles, analizando la evolución de la viscosidad de los soles SCa en función del tiempo de envejecimiento, empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0. Adicionalmente se determinó el pH de los soles. Por otro lado, para determinar el grado de condensación de los soles y la composición química de los mismos, los soles fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja utilizando el equipo SHIMADZU modelo 84005. Todos los equipos fueron facilitados por la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, UIS.

1.3. NIVEL 3: DEPOSICIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA SB-SCa

1.3.1. Preparación de los sustratos metálicos. El material base utilizado para la realización del presente proyecto fue el acero inoxidable AISI 316L que fue proporcionado por la empresa IMPORINOX S.A. (Cali), cuya composición nominal, en porcentaje en peso, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición (% peso) del acero inoxidable AISI 316L [11].

| %Cr | %Ni | %Mo | %Mn | %Si | %C | %S | %P | %Fe |
|------|------|-----|-----|-----|-------|-------|------|---------|
| 17,1 | 10,7 | 2,2 | 1,2 | 0,4 | 0,019 | 0,018 | 0,02 | Balance |

El tamaño de las muestras metálicas utilizados en la investigación fue de 30x15x2 mm. Previo a la deposición de los soles se llevó a cabo la preparación superficial. Para este fin, las muestras de acero se desbastaron con papel abrasivo hasta obtener una granulometría de P1200 y, posteriormente, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente.

1.3.2 Deposición de los recubrimientos La deposición de los soles sobre los sustratos metálicos se realizó mediante la técnica “dip-coating” a una velocidad de inmersión-extracción de 12 cm/min para cada una de las capas. Los recubrimientos multicapa se obtuvieron mediante la deposición de dos capas barrera (SB) y una capa con Ca (SCa) sobre el sustrato, dejando el material base sumergido 2 minutos por cada capa para garantizar la adhesión de las películas. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de 60°C por una hora con el fin de lograr la evaporación del solvente y el agua.

1.3.3. Caracterización de los recubrimientos. Para determinar el grado de condensación de la red y la composición química, los recubrimientos SCA fueron analizados mediante espectroscopía de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Por otro lado,

también fueron caracterizados microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, que cuenta con detectores para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE), y para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX). Ambos equipos fueron facilitados por el Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG).

1.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA

Para evaluar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos multicapa sobre el acero AISI 316L, se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Para ello se empleó el potencióstato galvanostato AUTOLAB facilitado por el PTG el cual consta de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar. El área de exposición de aproximadamente 1 cm^2 para cada ensayo.

Las muestras fueron sumergidas en 150 mL de solución Hank's a $36 \pm 2^\circ\text{C}$ usada como medio electrolítico que simula los fluidos fisiológicos y cuya composición se presenta en el Anexo A. Se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y 0,01 Hz con una amplitud de 10 mV, para un tiempo de estabilización del sistema de una hora. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo por un periodo máximo de 4 días, transcurrido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas y lavadas con agua desionizada.

Así mismo, con la finalidad de observar los precipitados superficiales y determinar el carácter bioactivo de los recubrimientos, éstos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). Adicionalmente, con el fin de

evaluar la bioactividad, se seleccionó un recubrimiento representativo para ser analizado en otro fluido fisiológico llamado SBF (Simulate Body Fluid) a $36\pm 2^{\circ}\text{C}$, cuya composición se presenta en el Anexo B. Para este ensayo, una muestra con un área de exposición 1 cm^2 fue sumergida en un recipiente cerrado de 100 mL de solución por cuatro días. Transcurrido dicho tiempo, la muestra fue retirada y lavada con agua desionizada y se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización de los recubrimientos híbridos multicapa.

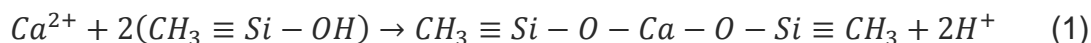
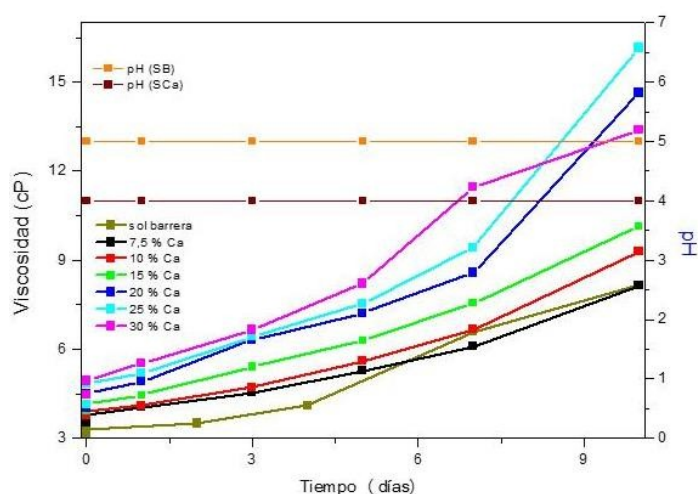
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES CON Ca

2.1.1 Caracterización reológica y evolución del pH. En la Figura 2 se presenta la evolución de la viscosidad y del pH de los soles sintetizados en función de la concentración de nitrato de calcio adicionado (SCa).

A efectos comparativos se incluye en la figura igualmente el sol barrera SB. Este último evidencia un incremento de viscosidad desde 3,50 cP (inicial) hasta 13,43 cP (final), sin variaciones de pH, permaneciendo constante en un valor de 4. Con relación a los soles SCa, la viscosidad aumenta de manera proporcional a la concentración de nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, posiblemente debido a que los iones de calcio (Ca^{2+}) actúan como modificadores de la red polimérica, ya que se permite la formación de enlaces Si-O-Ca según la ecuación (1) [23,24]. Este hecho resulta en un incremento de las reacciones de condensación del sol y la reducción de los tiempos de gelificación.

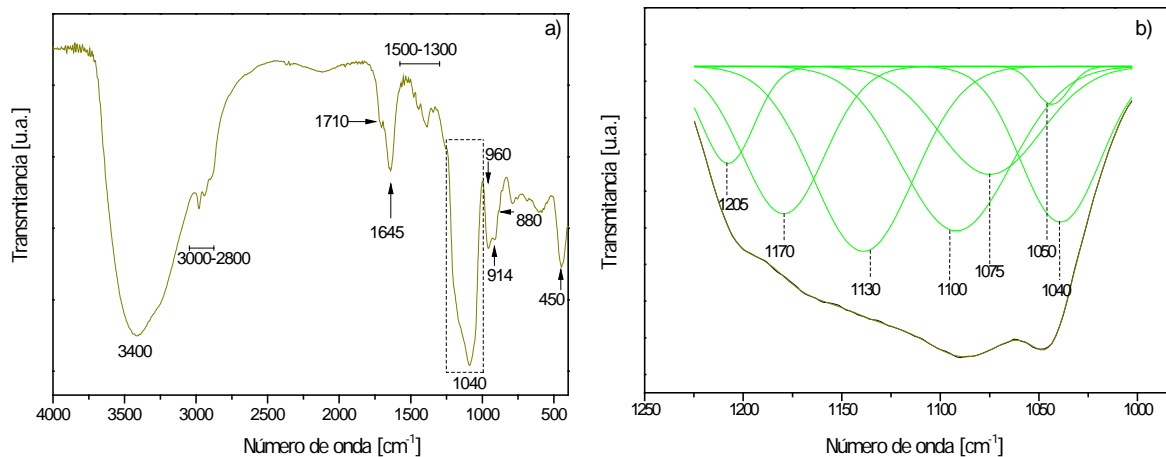
Figura 2. Evolución de viscosidad y pH de los soles SB y SCa.



Adicionalmente, se observó en los soles SCa un valor de pH de 5, el cual permaneció constante en el tiempo de ensayo sin observarse ningún efecto relacionado con el porcentaje de calcio de adicionado. Lo anterior puede ser atribuido a la posible reacción entre los iones Calcio (Ca^{2+}) y acetato (CH_3COO^-) proveniente de la disociación del nitrato de calcio y ácido acético en agua, dando lugar a la formación de acetato de calcio que genera un efecto buffer en la solución [23].

2.1.2. Análisis por espectroscopia Infrarroja. En la Figura 3(a) se muestra el análisis FTIR para el sol barrera de 7 días de envejecimiento, donde se evidencian las bandas características de la vibración relacionada con enlaces O-H en las bandas 3400 y 1645 cm^{-1} debido a la presencia de etanol y agua [25,26,27].

Figura 3. Espectro FT-IR del sol barrera (SB) a) General; b) Análisis por deconvolución dentro del rango $1250\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$.

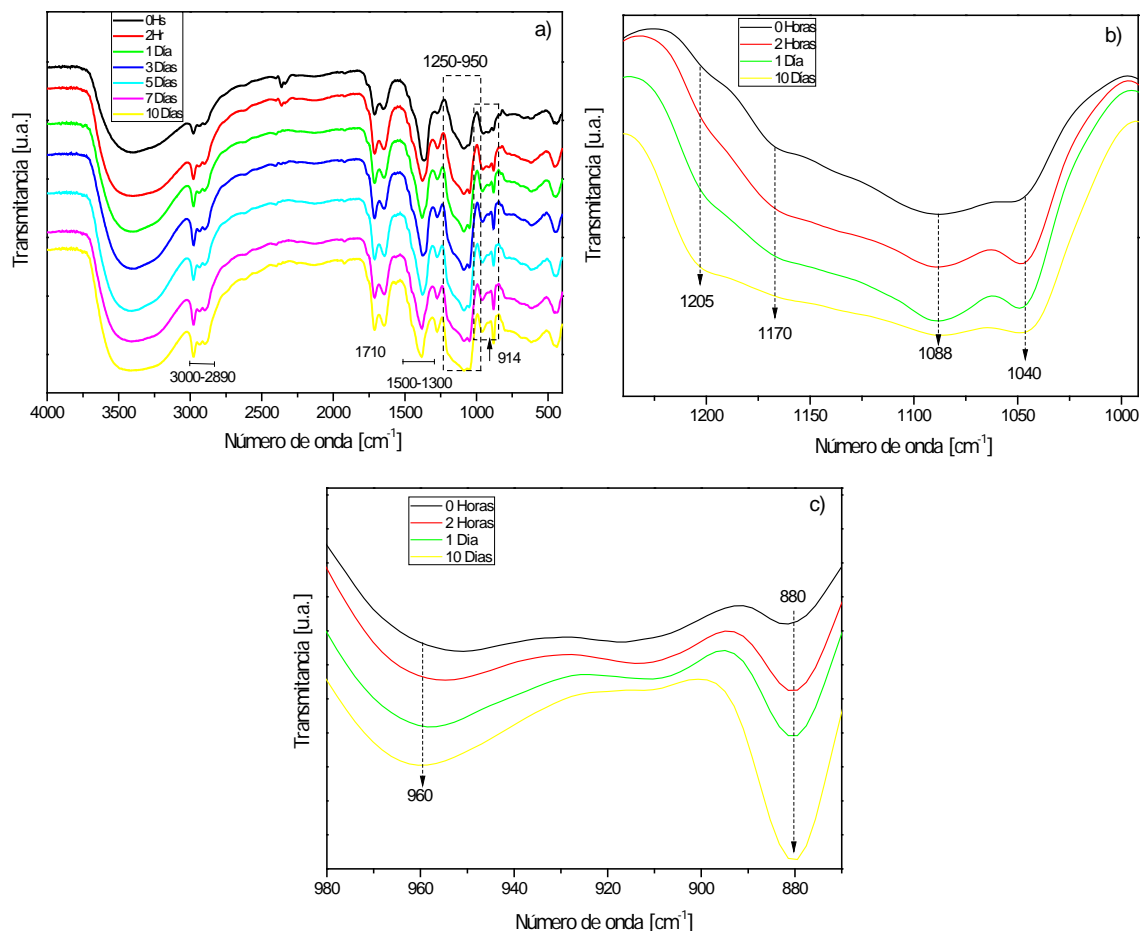


También se presentan bandas de absorción propias de tensión y flexión de los enlaces C-H en la zona comprendida entre $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Las cuales están relacionadas con los grupos alquilo del solvente

y de los precursores [25,28,29]. De igual forma, se encuentra la banda a 1710 cm^{-1} que indica la presencia de enlaces del tipo C=O atribuido al uso de ácido como catalizador y estabilizante del sol [25,27], así como también la aparición de la banda 914 cm^{-1} hace referencia a la vibración del anillo epoxídico relacionado con el precursor orgánico GPTMS [30]. Finalmente se evidencia la presencia de la banda 880 cm^{-1} y 450 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C-O producto de la formación de las moléculas de etanol resultantes de los procesos de hidrólisis y condensación [31] y a los enlaces Si-O-Si, respectivamente [32,33].

Con el fin de analizar las bandas relacionadas con procesos de hidrólisis y condensación se realizó la deconvolución en la región $1225\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ Figura 3(b), donde se identificaron las bandas 1205 y 1170 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace Si-OH [23], lo cual indica el avance en el proceso de hidrólisis, pero la presencia de las bandas 1100 y 1080 cm^{-1} relacionadas con los enlaces Si-O-C provenientes de los precursores, sugiere que el proceso de hidrólisis no se ha completado [25,30,33]. De igual forma, se observa la aparición de las bandas 1040 y 1130 cm^{-1} que hacen referencia a la presencia de enlaces Si-O-Si relacionadas con las reacciones de condensación [30,34]. También se identificaron las bandas 1050 y 960 cm^{-1} la primera relacionada con la tensión del enlace C-O del solvente [33] y la segunda atribuida a la vibración del enlace Si-O genérico [25].

Figura 4. Espectros IR para diferentes tiempos de envejecimiento; a) General sol SCA con 7,5 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, b) Análisis de la región $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$; c) Análisis de la región $980\text{-}860\text{ cm}^{-1}$.



En la Figura 4(a) se muestran los espectros FTIR del sol SCA de 7,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a diferentes tiempos de envejecimiento donde se observan cambios a medida que el tiempo aumenta. Ampliando la zona $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4(b)) se puede observar que a mayores tiempos de envejecimiento los procesos de hidrólisis y condensación se han efectuado en mayor proporción produciendo un aumento de intensidad en las bandas 1205 y 1170 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-OH. También se evidencia el aumento de intensidad a 1088 cm^{-1} que podría atribuirse a los enlaces Si-O-C.

Por otro lado en la Figura 4(c) se puede apreciar que en el rango $1000-850\text{ cm}^{-1}$ hay un aumento de la señal centrada en 960 cm^{-1} que engloba la vibración de los enlaces Si-OH y Si-O-Ca [31, 33, 35-37], comportamiento atribuido a que a mayor tiempo de envejecimiento se aumentan los procesos de hidrólisis en el sol promoviendo formación de enlaces Si-O-Ca. También se evidencia que a mayor tiempo de envejecimiento hay un incremento de la señal en la banda a 880 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C-O producto de la formación de moléculas de etanol como resultado de los procesos de hidrólisis.

En la Figura 5 se analiza el cambio de los espectros IR de los soles para las diferentes concentraciones de calcio para 10 días de envejecimiento. Como se observa en la Figura 5(a), se aprecian cambios significativos en los rangos $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ y $1230-1000\text{ cm}^{-1}$ donde se realizaron los acercamientos correspondientes. En este sentido se analizó primero la zona $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ tal como se muestra en la Figura 5(b) donde se evidencia la presencia de enlaces C-H relacionados con las bandas $1380, 1450$ y 1480 cm^{-1} [25, 31], las cuales aumentan su señal en relación al espectro del SB, hecho que se puede atribuir al aumento de la concentración de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en los soles. Se observa también la banda a 1340 cm^{-1} atribuida a los iones NO_3^- provenientes de la disociación del nitrato de calcio (ecuación 2), [25,32,38].

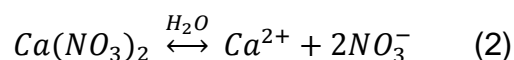
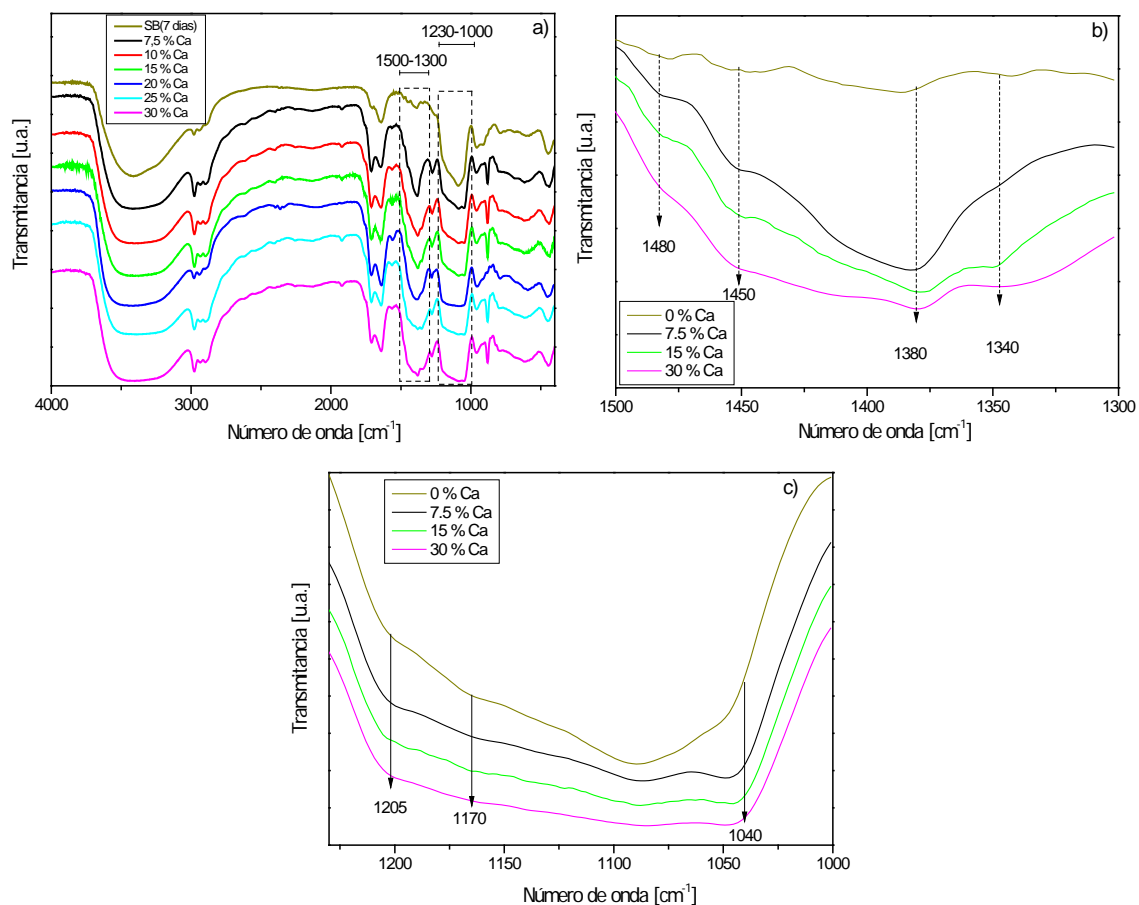


Figura 5. Espectros IR a) General 10 días de envejecimiento con variación de las concentraciones de Ca; b) Análisis de la región 1500-1300 cm^{-1} ; c) análisis de la región 1230-1000 cm^{-1} .

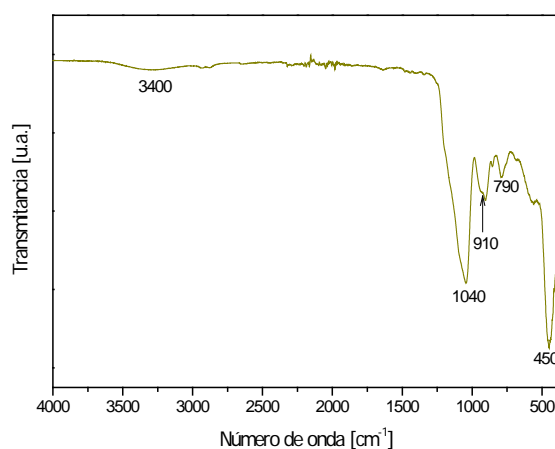


Finalmente, en la Figura 5(c) se magnifica la zona 1230-1000 cm^{-1} donde se puede apreciar un aumento de intensidad de las bandas 1205, 1170 y 1040 cm^{-1} atribuido al avance de los procesos de hidrólisis y condensación, respectivamente. Este comportamiento es atribuible a que a mayor concentración de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en el sol, los procesos de hidrólisis y condensación se llevan a cabo más rápidamente, lo cual corrobora el comportamiento observado en el ensayo de viscosidad presentado en la Figura 2.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.2.1. Espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR). En la Figura 6 se muestra el espectro IR superficial del recubrimiento bicapa barrera para un tiempo de envejecimiento de 7 días, donde se evidencia la mayor intensidad de las bandas centradas en 1040 y 450 cm^{-1} atribuidas a la formación de enlaces Si-O-Si y que son predominantes en el espectro. Este hecho revela el alto grado de condensación de la red polimérica en el recubrimiento barrera. Así mismo, aparecen otras bandas de carácter mucho más débil a 3400 y 910 cm^{-1} que indican la presencia de enlaces O-H pertenecientes a los grupos silanol y epoxi (respectivamente) residuales que no se condensaron [25,31,39,40]. Finalmente, se observa la aparición de las bandas en 790 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de los enlaces Si-O [41].

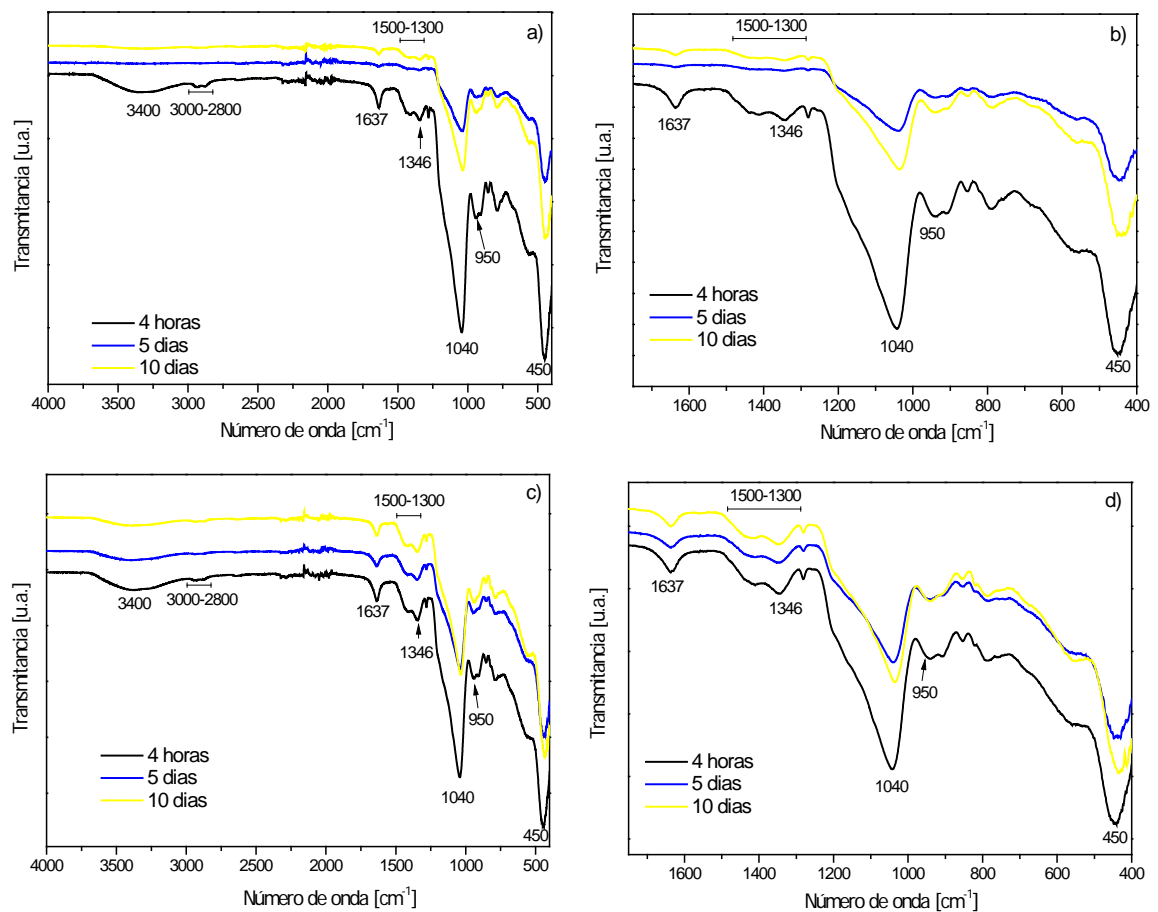
Figura 5. Espectro IR de los recubrimientos bicapa barrera para un tiempo de envejecimiento de 7 días.



Por otro lado, en la Figura 7 se muestra los espectros IR superficiales de los recubrimientos sintetizados con los soles a diferentes concentraciones de Ca (SCa) y diferentes tiempos de envejecimiento. En líneas generales, se vuelve a observar que las bandas predominantes en el espectro son aquellas relacionadas con la condensación de la red polimérica (1040 y 450 cm^{-1}). Sin embargo, las

bandas relacionadas con la presencia de grupos hidroxilo libres en la red son notoriamente más visibles (3400 , 1637 y 950 cm^{-1}), así como también aparecen (aunque débilmente) las bandas relacionadas con la presencia del precursor no hidrolizado, en las regiones $3000-2800$ y $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con la tensión C-H. Finalmente, en 1346 cm^{-1} se evidencia una banda perteneciente al anión NO_3^- que no se evaporó completamente en las condiciones del tratamiento térmico realizado.

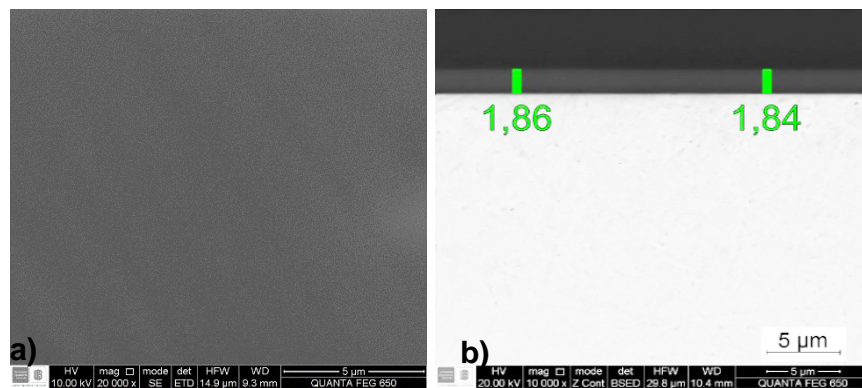
Figura 6. Espectros IR de los recubrimientos SCa para diferentes tiempos de envejecimiento del sol: a) y b) $7,5\%$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; c) y d) 15% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



2.2.2. Microscopía electrónica de barrido. En la Figura 8 se muestran las micrografías electrónicas superficiales del recubrimiento SB sobre el acero inoxidable AISI 316L. Se evidencia que el recubrimiento es continuo, homogéneo y no presenta signos de agrietamiento (Figura 8(a)). Adicionalmente, el análisis de la sección transversal, Figura 8(b), muestra que el recubrimiento es presenta un espesor alrededor de 1,9 μm .

Figura 7. Micrografía electrónica superficial del recubrimiento SB.

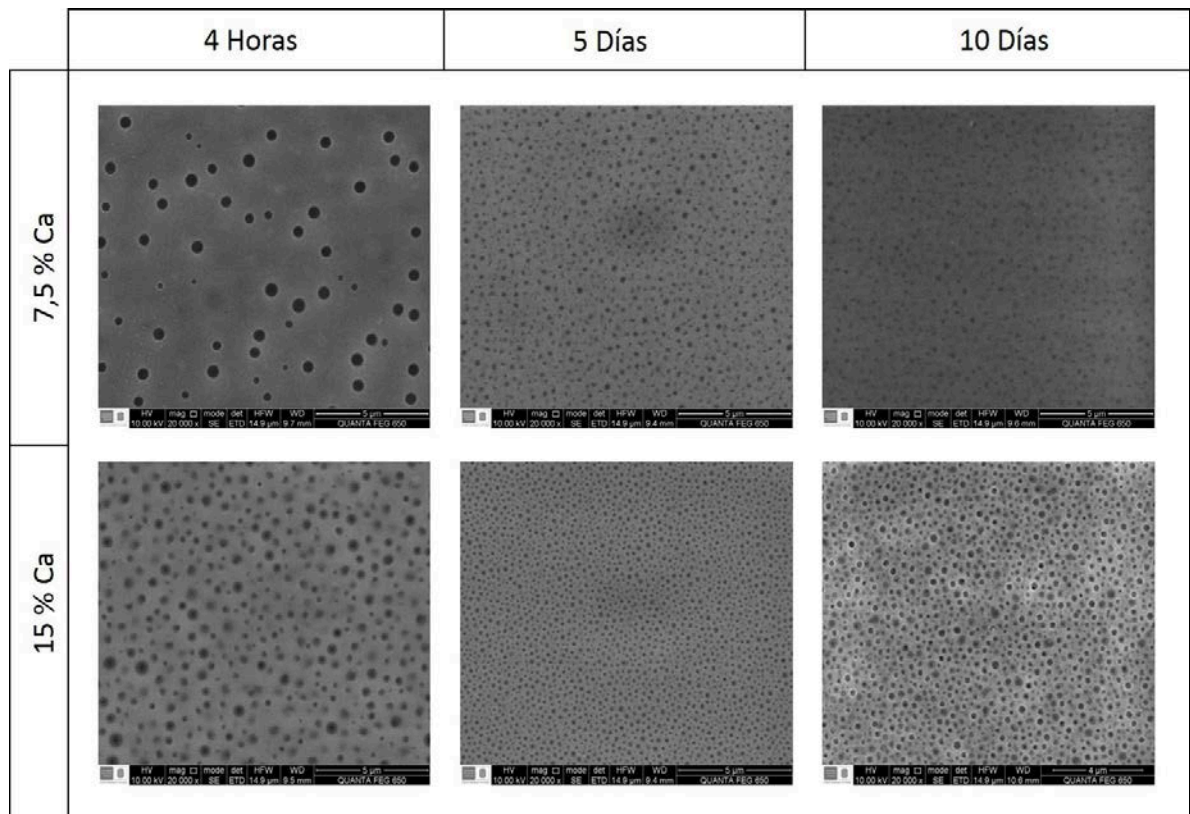
a) Superficial; b) Transversal (BSE) [23].



Por otro lado, en la Figura 9 se observan las micrografías electrónicas de los recubrimientos SB-SCa en función de la concentración de Ca adicionado y el tiempo de envejecimiento del sol, en donde se evidencia un cambio significativo en la morfología de los recubrimientos. Lo primero que se puede observar es que la adición de calcio al recubrimiento genera porosidad en el mismo. Este hecho puede estar relacionado entre otras cosas por: i) la mayor velocidad de gelificación del sol; ii) la apertura de la red provocada por la presencia de calcio; y iii) por la evaporación del nitrato durante el tratamiento térmico de secado [42]. Así mismo, otro hecho que es de resaltar es que dicha porosidad se ve incrementada por el aumento del contenido en nitrato de calcio en el sol, disminuida en tamaño y distribuida más uniformemente con el tiempo de envejecimiento. En este sentido, para la condición 7,5% Ca a 4 horas de envejecimiento se observan poros con

morfología irregular, con un tamaño de poro comprendido entre 200 y 500 nm, y a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento del sol, los poros disminuyen su tamaño entre 150 y 250 nm. Este fenómeno está probablemente relacionado con el hecho de que a mayor tiempo de envejecimiento, el grado de condensación de la red se incrementa haciendo que la red polimérica sea más compacta y entrecruzada dejando cada vez menos volumen ocluido en su estructura interna.

Figura 8. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos SCa para diferentes concentraciones de precursor de calcio contra tiempos de envejecimiento.

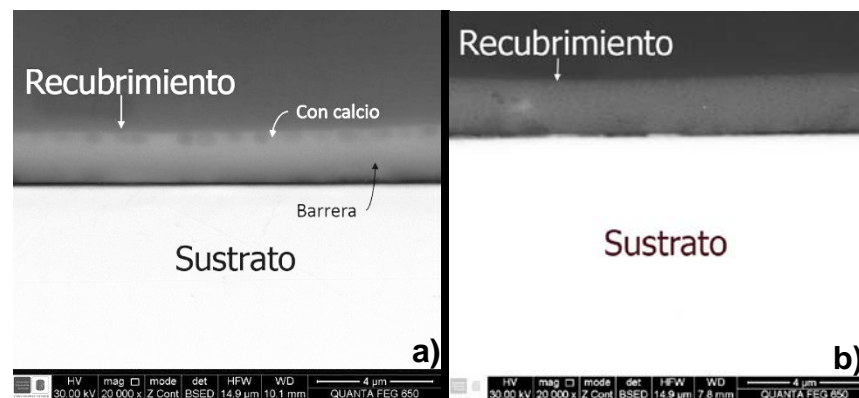


A continuación, en la Figura 10 se presentan las micrografías electrónicas de sección transversal para los recubrimientos en la condición 7,5% Ca a 4 horas de envejecimiento y 15% Ca a 10 días de envejecimiento. Para la condición 7,5% Ca

a 4 horas de envejecimiento, Figura 10(a), se evidencia una distinción de las capas del recubrimiento, en donde la capa interna corresponde al recubrimiento SB con un espesor aproximado de 1,5 μm y presenta una morfología homogénea y sin signos de agrietamiento; mientras que la capa más externa correspondiente al recubrimiento SCa presenta una morfología porosa y un espesor aproximado de 400 nm. Por otro lado, a medida que se incrementa el contenido en Ca y el tiempo de envejecimiento el recubrimiento SB va reduciéndose en espesor hasta el punto que, para la condición 15%Ca-10días, el recubrimiento SB es prácticamente indistinguible. Este resultado ya ha sido observado en otras investigaciones previas y podría atribuirse a que durante la deposición de los recubrimientos hay una interacción entre las mismas dando como resultado que el recubrimiento SB se vaya transformando progresivamente hacia el interior una película porosa [23].

Figura 9. Micrografías electrónicas transversales de recubrimientos SCa:

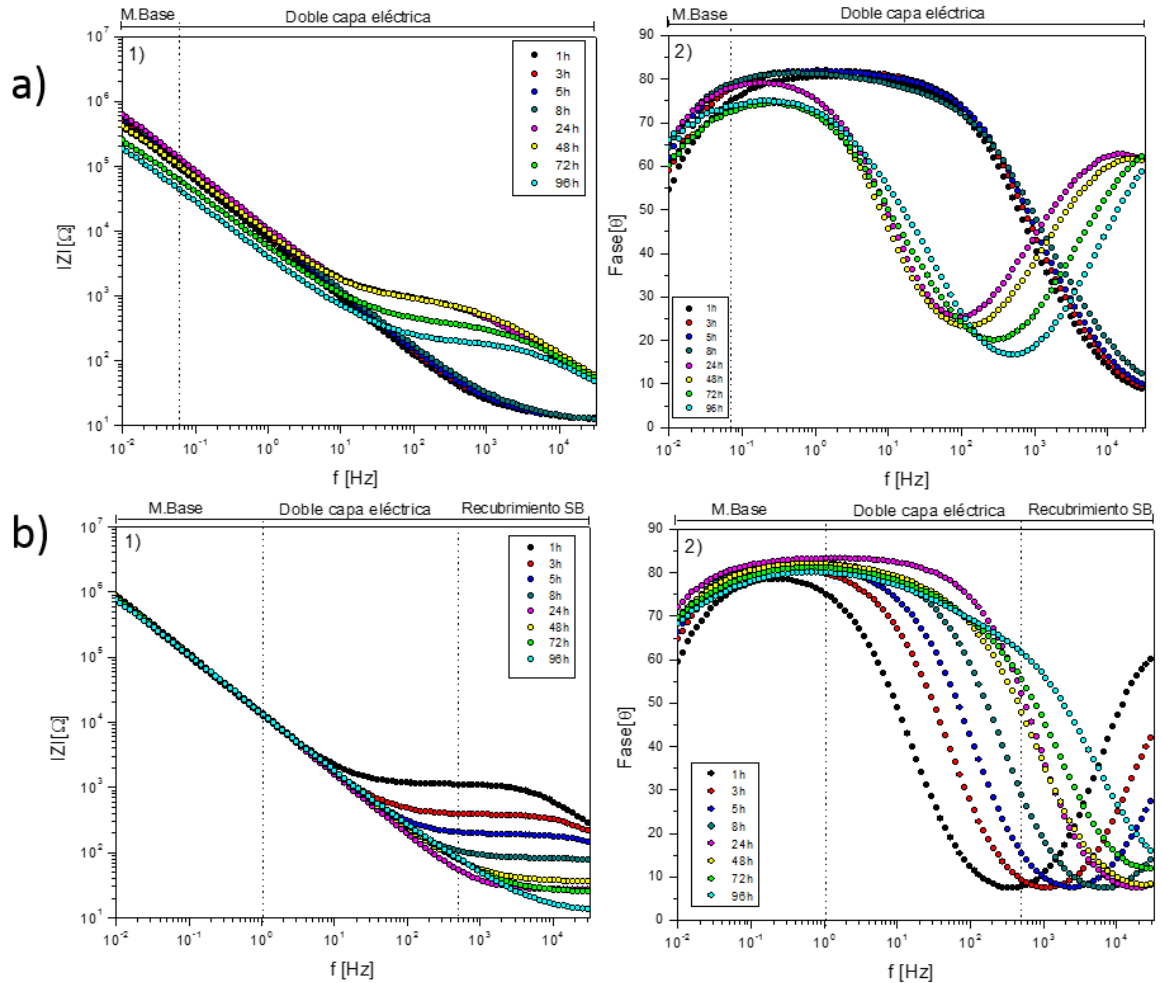
a) 7,5% Ca 4 horas; b) 15% Ca 10 días.



2.3. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD

2.3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). En la Figura 11 se muestran los diagramas de Bode del acero inoxidable AISI 316L y del recubrimiento bicapa barrera después de su inmersión en solución Hank por hasta un periodo de 96 horas. Hasta un período de inmersión de 8 horas el acero desnudo presentó dos constantes de tiempo que se manifiestan por el cambio de pendiente Figura 11(a1): una constante de tiempo a bajas frecuencias relacionada con la resistencia a la transferencia de carga asociada a la doble capa eléctrica formada por la solvatación de iones en la interfase metal-solución; y una segunda constante de tiempo a altas frecuencias asociada a procesos difusivos de los iones presentes en el electrolito que pasan a través de la doble capa eléctrica [43]. En el diagrama de Bode para el ángulo de fase, Figura 11(a2), es posible observar que hasta las 8 horas de inmersión este comportamiento se ve reflejado por la existencia de una doble campana solapada entre frecuencias de 0,01 y 500 Hz. Sin embargo, después de 24 horas de inmersión se presenta una variación, ya que ocurre un desplazamiento hacia la izquierda de la constante de tiempo desde las frecuencias intermedias hacia bajas frecuencias y aparece una nueva constante de fase en el rango de 5000 a 12000 que puede ser atribuida a la formación de una película superficial resultante de la interacción de la superficie metálica con la solución de ensayo.

Figura 10. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en solución Hank's: a) acero AISI 316L; b) recubrimiento SB.

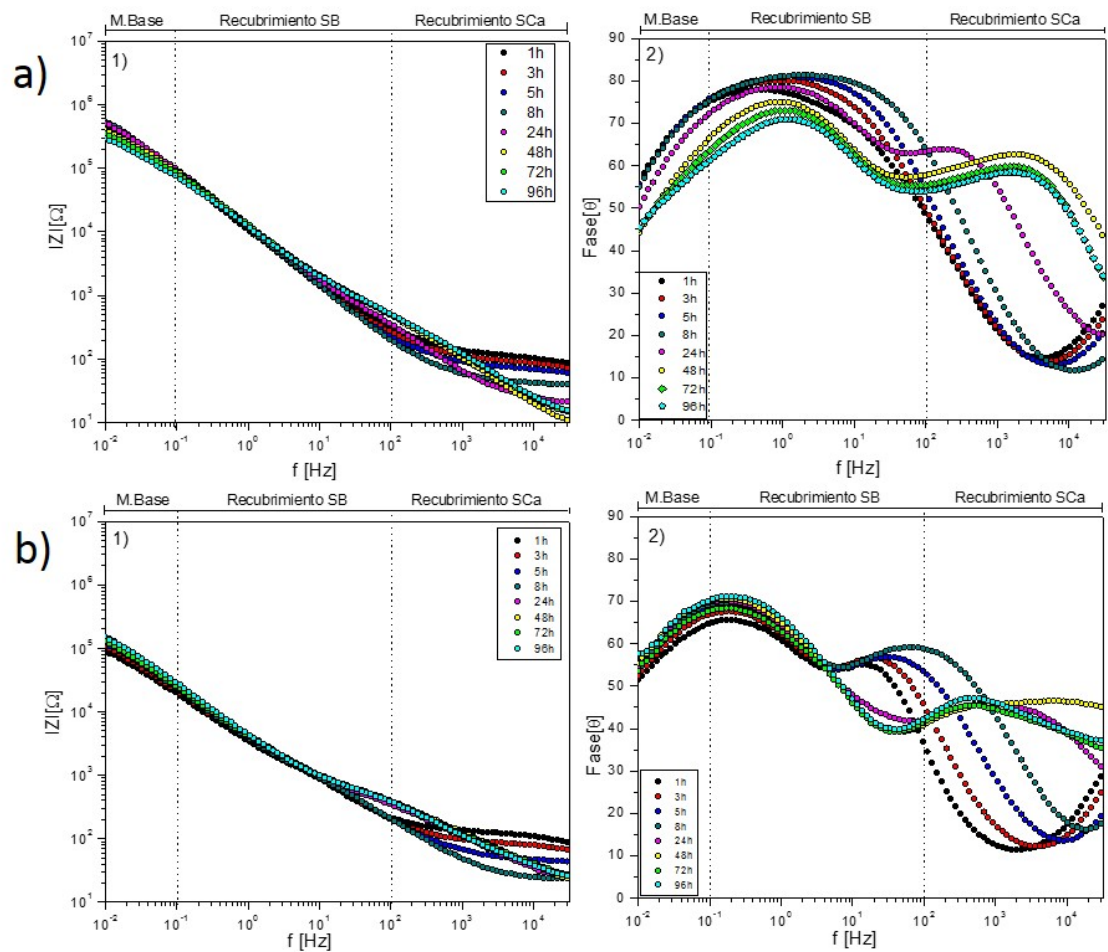


Por otro lado, para el recubrimiento SB se observan dos constantes de tiempo hasta las 8 horas de inmersión, la primera ubicada a altas frecuencias desde 600 hasta

12000 Hz asociada al recubrimiento bicapa barrera, y la segunda a bajas frecuencias desde 0,01 hasta 1 Hz asociada al sustrato descrito anteriormente. Es importante resaltar que la resistencia presentada por el recubrimiento SB es de aproximadamente $700.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ Figura 11(b1) superior a la del sustrato metálico ($200.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$). Es posible observar además que a medida que transcurre el tiempo de inmersión desde las 24 horas hasta las 72 horas se

presenta un comportamiento similar al material base con formación de una película sobre la superficie del recubrimiento (Figura 11(b2)). Sin embargo, para 96 horas de inmersión se observa cambio de pendiente asociado con la constante de tiempo, el cual no se había observado anteriormente. Las micrografías electrónicas del recubrimiento una vez realizado el ensayo de impedancia, se presentan en el Anexo C.

Figura 11. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión del recubrimiento SB-SCa en solución Hank: a) 7,5% Ca-4 horas; b) 15% Ca-10 días.



En la Figura 12 se pueden observar los diagramas de Bode para los recubrimientos SB-SCa con 7,5% Ca 4 horas de envejecimiento y 15% Ca 10 días

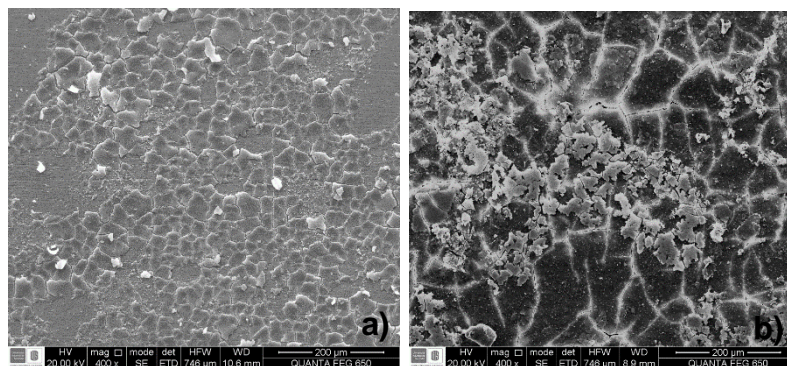
de envejecimiento después de su inmersión en solución Hank hasta por un periodo de 96 horas. Para concentraciones de calcio bajas y tiempos de envejecimiento cortos, es posible observar un comportamiento similar al sustrato base para frecuencias bajas y medias hasta las 8 horas de inmersión. Sin embargo a altas frecuencias desde 3000 hasta 12000 Hz es posible observar la formación de una nueva constante de tiempo correspondiente a la contribución de la región porosa exterior del recubrimiento asociada con la adición de Ca. Sin embargo, a partir de las 24 horas de inmersión se observa un comportamiento diferente donde es posible observar dos constantes de tiempo en las zonas de frecuencias altas y medias y un aporte difusivo en la zona de bajas frecuencias, en donde: la primera constante de tiempo está asociada a la capacitancia de la doble capa del recubrimiento en combinación con la resistencia de los poros; la segunda constante de tiempo está relacionada con la resistencia a la transferencia de carga y la formación de la doble capa eléctrica en el interior de los poros; y la última se asocia con la difusión de iones dentro dichos poros (Figura 12(a)).

En cuanto al comportamiento del recubrimiento con mayor contenido de Ca y mayor tiempo de envejecimiento Figura 12(b), es posible observar que desde la primera hora de inmersión presenta un comportamiento similar al del recubrimiento de menor contenido de Ca y tiempo de envejecimiento, posiblemente atribuido a que a mayor concentración de Ca y mayor tiempo de envejecimiento del sol la porosidad aumenta habiendo una mayor contribución de la región porosa en el recubrimiento, de igual manera es posible observar que a partir de las 24 horas de inmersión a altas frecuencias hay un incremento del ángulo de fase el cual se ve reflejado con un aumento de la resistencia en la Figura 12(b1). Es importante resaltar que para la condición 7,5% Ca 4 horas hay un cambio de pendiente negativo a medida que transcurre el tiempo de inmersión, haciendo que la resistencia decrezca desde aproximadamente $500.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ hasta $200.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ Figura 12(a1), mientras que para la condición 15 % Ca 10 días, a medida que aumenta el tiempo de inmersión, hay un cambio de

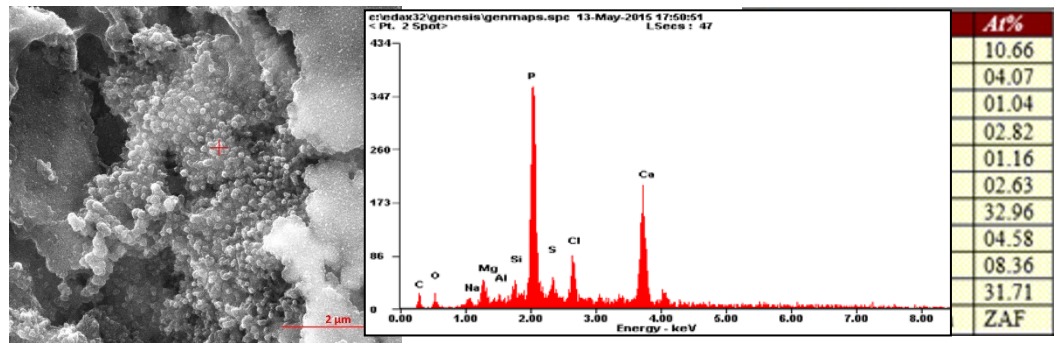
pendiente positivo haciendo que la resistencia incremente desde 100.000 $ohm \cdot cm^2$ hasta 190.000 $ohm \cdot cm^2$ Figura 12(b1). Este aumento de la resistencia puede ser atribuido a ciertos productos de corrosión o a la formación de apatitas las cuales contribuyen a la densificación de la película gracias al taponamiento de los poros del recubrimiento generando un aumento de la resistencia.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido. En la Figura 13 se muestra el análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SCa con 7,5% $Ca(NO_3)_2$ con 4 horas y 10 días de envejecimiento después del ensayo de EIE. Es posible observar que el recubrimiento con 4 horas de envejecimiento presenta una película agrietada no continua sobre su superficie (Figura 13a). Sin embargo, para 10 días de envejecimiento, Figura 13(b), la película formada, aunque evidencia también signos de agrietamiento, presenta un carácter más denso cubriendo por completo la superficie del sustrato. El análisis EDS muestra que sobre dicha película existe formación de precipitados ricos mayoritariamente en Ca y P, Figura 13(c), con una relación Ca/P de 0,96, por lo que no se puede descartar el carácter bioactivo del recubrimiento.

Figura 12. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SCa con 7,5% $Ca(NO_3)_2$ con diferentes tiempos de envejecimiento después de 4 días de inmersión en solución Hank's: a) 4 horas; b) 10 días; c) Análisis EDX para 10 días.



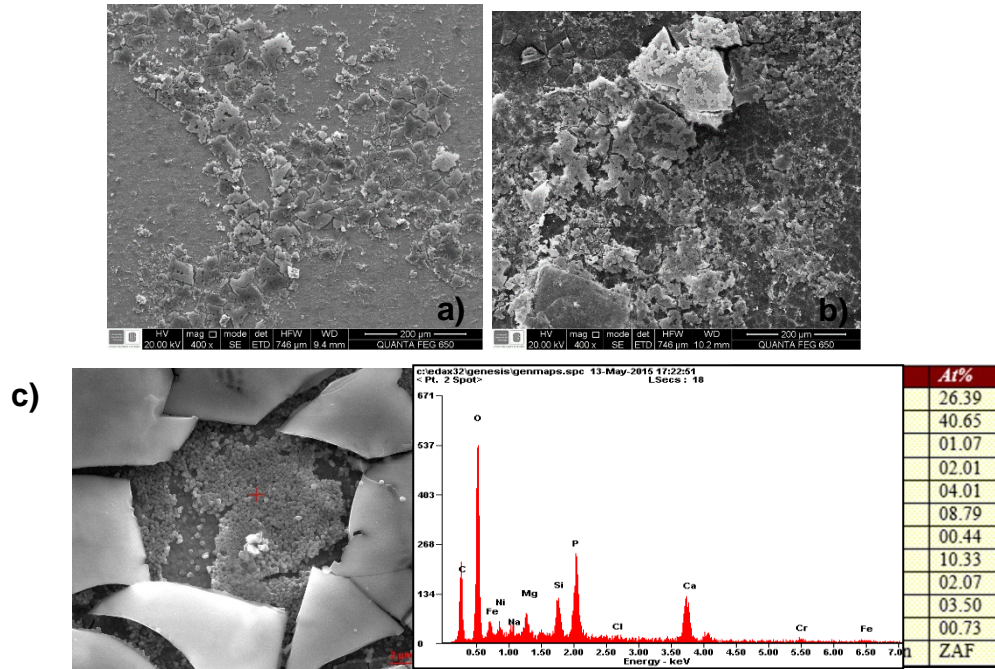
c)



Algo similar ocurre para los recubrimientos SB-SCa con 15%Ca(NO₃)₂ después del ensayo de EIE, en donde es posible observar que a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento del sol, Figura 14(a), hay una mayor densificación de la película superficial de fosfatos cálcicos formada (Figuras 14 (a) y (b)). Este comportamiento puede estar asociado al menor tamaño y la distribución más uniforme de los poros en los recubrimientos que poseen mayor tiempo de envejecimiento, y que influye en la deposición de los precipitados en este caso Ca y P. Este hecho estaría en concordancia con los resultados observados mediante EIE.

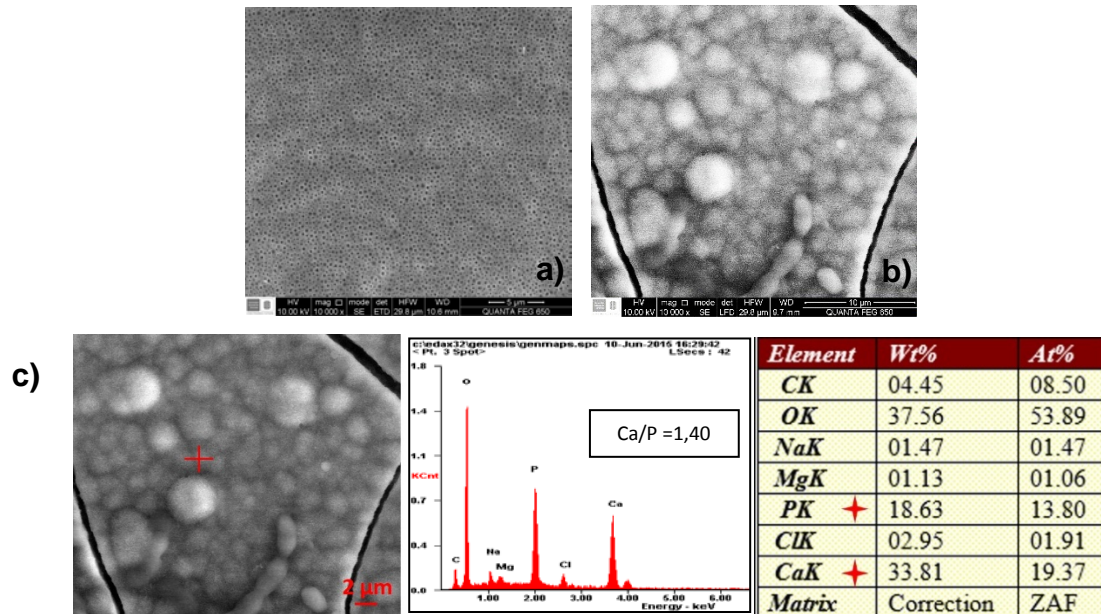
Adicionalmente, la mayor proporción de Ca en estos recubrimientos hace que se incremente la relación Ca/P hasta alcanzar valores en torno a 1,2, Figura 13(c). Este hecho podría dar explicación al incremento del valor de resistencia observado en la Figura 12(b1), indicando una interacción entre los precipitados de Ca y P con el recubrimiento produciéndose, de esta manera, un taponamiento de los poros generando una película más densa que ofrecería un mejor carácter bioactivo.

Figura 13. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SCa con 15%Ca(NO₃)₂ con diferentes tiempos de envejecimiento después de 4 días de inmersión en solución Hank's: a) 4 horas; b) 10 días; c) Análisis EDX para 10 días.



Para finalizar, y con objeto de completar el estudio de bioactividad, se seleccionó este último recubrimiento (15%Ca(NO₃)₂-10 días de envejecimiento) y fue sumergido durante 4 días en solución SBF (más adecuada para observar la formación de apatitas) a 36±2°C. En este sentido, en la Figura 15 se muestran las micrografías electrónicas del recubrimiento antes y después de la prueba de inmersión. De igual manera se presenta el análisis EDX del resultado de la prueba. Como se puede observar, se aprecia un cambio significativo de la morfología del recubrimiento con respecto al estado del mismo antes de la inmersión (figuras 15(a) y (b)), observándose la formación de precipitados sobre la superficie del mismo, lo cual indica la reactividad del recubrimiento en presencia de solución SBF.

Figura 14. Análisis SEM-EDX del recubrimientos SB-SCa 15%Ca(NO₃)₂-10 días: a) antes de inmersión; b) después de inmersión en SBF; c) EDX después de inmersión.



Por otro lado, el análisis EDX, Figura 15(c), evidenció la presencia de compuestos ricos en Ca y P sobre la superficie del recubrimiento con una relación de Ca/P=1,40, siendo éste menor al estequiométrico para la hidroxiapatita (1,67), lo cual indicaría la formación de apatitas deficientes en calcio [44]. Este hecho posiblemente está asociado al corto tiempo de inmersión estudiado en comparación al tiempo aproximado para la formación de la hidroxiapatita (alrededor de 3 semanas) [45]. En este sentido, se podría decir que el recubrimiento evidencia un carácter bioactivo, principal objetivo de la presente investigación.

3. CONCLUSIONES

La síntesis sol-gel con precursores TEOS-GPTMS permitió obtener recubrimientos multicapa homogéneos y continuos con morfología y funcionalidad diferentes dependiendo del tiempo de envejecimiento y el contenido en calcio.

La adición de Ca al sol produce cambios significativos en el proceso de gelificación que afectan a la morfología de los recubrimientos en comparación a los soles sin contenido de Ca, dando lugar a estructuras con mayor porosidad. Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento se obtiene un menor tamaño de poro y más uniforme en distribución.

El estudio de la bioactividad de los recubrimientos reveló que a medida que se incrementa el contenido el calcio y el tiempo de envejecimiento durante la etapa de síntesis, mayor es la densificación de la película de fosfatos de calcio formada incrementando su relación Ca/P. Las diferencias observadas para los distintos recubrimientos fue atribuida a la variación en la distribución de tamaño de poro.

Los recubrimientos SB-SCa al estar en contacto con fluidos fisiológicos simulados como Hank's y SBF, presentaron carácter bioactivo mostrando formación de apatitas deficientes en calcio.

4. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de bioactividad de los recubrimientos SB-SCa desde tiempos iniciales hasta periodos prolongados (alrededor de 3-4 semanas) en solución SBF para conocer con mayor profundidad los mecanismos de formación de hidroxiapatita.

Realizar un estudio de los recubrimientos SB-SCa en medios in vitro celulares.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Khandelwal, H., Singh, G., Agrawal, K., Prakash, S., & Agarwal, R. D. (2013). Characterization of hydroxyapatite coating by pulse laser deposition technique on stainless steel 316 L by varying laser energy. *Applied Surface Science*, 265, 30-35.
- [2] Song, G. L. (Ed.). (2011). Corrosion of magnesium alloys. Elsevier.
- [3] Materiales estratégicos. (s.f.). Recuperado el 28 octubre de 2014, de http://gaia.udea.edu.co/recurso/Clase12_mineralesestrategicos.pdf.
- [4] Informe de industria enero de 2014. Recuperado el 28 de octubre de 2014, de: www.mincit.gov.co/descargar.php?Id=69925.
- [5] Izquierdo, J., Martín-Ruíz, L., Fernández-Pérez, B. M., Fernández-Mérida, L., Santana, J. J., & Souto, R. M. (2014). Imaging Local Surface Reactivity on Stainless Steels 304 and 316 in Acid Chloride Solution using Scanning Electrochemical Microscopy and the Scanning Vibrating Electrode Technique. *Electrochimica Acta*, 134, 167-175.
- [6] Martins, C. M. B., Moreira, J. L., & Martins, J. I. (2014). Corrosion in water supply pipe stainless steel 304 and a supply line of helium in stainless steel 316. *Engineering Failure Analysis*, 39, 65-71.
- [7] Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Carboneras, M., & Arrabal, R. (2007). Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Acta Materialia*, 55(7), 2239-2251.

- [8] Kamachimudali, U., Sridhar, T. M., & Raj, B. (2003). Corrosion of bio implants. In *Sadhana (Academy Proceedings in Engineering Sciences)* (Vol. 28, No. 3-4, pp. 601-637). Indian Academy of Sciences.
- [9] Herting, G., Wallinder, I. O., & Leygraf, C. (2006). Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media. *Corrosion science*, 48(8), 2120-2132.
- [10] Cieřlik, M., Kot, M., Reczyński, W., Engvall, K., Rakowski, W., & Kotarba, A. (2012). Parylene coatings on stainless steel 316L surface for medical applications—Mechanical and protective properties. *Materials Science and Engineering: C*, 32(1), 31-35.
- [11] Polo Sanz, J. L., Torres, C. L., Cano, E., & Bastidas, J. M. (1999). Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura. *Revista de metalurgia*, 35(6), 368-378.
- [12] Barrios de Arenas, I., Vásquez, M., Spadavecchia, U., Camero, S., & González, G. (2005). Estudio comparativo de la bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en fluido simulado del cuerpo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 25(1-2), 23-31.
- [13] Jiménez, J. C. M. (2005). Título: Preparación y caracterización de recubrimientos bioactivos sobre la superaleación MA-956.
- [14] Hench, L. L., & Polak, J. M. (2002). Third-generation biomedical materials. *Science*, 295(5557), 1014-1017.

- [15] Gehrke, S. A., Pica Díaz, G., Da Silva Rigo, E. C., & Carbonari, M. (2007). Obtención de hidroxiapatita para injerto óseo por el método de precipitación. *Actas odontol*, 4(2), 41-48.
- [16] Altman, G. H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R. L., Chen, J., ... & Kaplan, D. L. (2003). Silk-based biomaterials. *Biomaterials*, 24(3), 401-416.
- [17] Brinkler, C., & Schere, G. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.
- [18] Zamora, C. (2014) Evaluación de distintas técnicas de deposición de recubrimientos sol-gel en aleaciones de aluminio.
- [19] Castro Martín, M. (2003). Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel.
- [20] Hunsche, B., Vergöhl, M., Neuhäuser, H., Klose, F., Szyszka, B., & Mattheé, T. (2001). Effect of deposition parameters on optical and mechanical properties of MF-and DC-sputtered Nb₂O₅ films. *Thin Solid Films*, 392(2), 184-190.
- [21] Mendoza, E., & García, C. (2007). Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte sol-gel coatings deposited on stainless steels alloys review.
- [22] Legeros, R. Z. (1990). Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monographs in oral science*, 15, 1-201.
- [23] Caballero Hernandez, Y.T., Rondon Rincon, E.A., Viejo Abrante, F., Coy Echeverria, A.E., Rueda Reyes, L.M. (2014). Evaluación de la resistencia a la corrosion y la bioactividad de recubrimiento hibridos sol-gel multicapa depositados

sobre el acero inoxidable AISI 316L [recurso electronico] / yuleisi tatiana caballerohernandez, eyvind andres rondon rincon ; direc. Bucaramanga : UIS, 2014

[24] Reetz, M. T., Zonta, A., & Simpelkamp, J. (1996). Efficient immobilization of lipases by entrapment in hydrophobic sol-gel materials. *Biotechnology and Bioengineering*, 49(5), 527-534.

[25] Stuart, B. (2005). *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc.

[26] Martínez, J. R., & Ruiz, F. (2002). Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja. *Revista Mexicana de física*, 48(2), 142-149.

[27] Mandić, V., & Kurajica, S. (2015). The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate. *Materials Science in Semiconductor Processing*.

[28] Sibai, A., Elamri, K., Barbier, D., Jaffrezic-Renault, N., & Souteyrand, E. (1996). Analysis of the polymer-antibody-antigen interaction in a capacitive immunosensor by FTIR difference spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 31(1), 125-130.

[29] Chroma, M., Pinkas, J., Pakutinskiene, I., Beganskiene, A., & Kareiva, A. (2005). Processing and characterization of sol-gel fabricated mixed metal aluminates. *Ceramics international*, 31(8), 1123-1130.

[30] Hernández-Barrios, C. A., Remolina, É. N., Contreras, G. A., Parada, N. J., Coy, A. E., & Viejo, F. (2014). uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 34(2).

- [31] Rodič, P., Iskra, J., & Milošev, I. (2014). Study of a sol–gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and ^1H NMR methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 396, 25-35.
- [32] Contreras, G. A., Nieves-Barrera, C., Remolina, É. N., Hernández-Barrios, C. A., Liu, Z., Coy, A. E., & Viejo, F. (2015). Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS:GPTMS:APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25% SiCp. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 35(2).
- [33] Kim, I. Y., Kawachi, G., Kikuta, K., Cho, S. B., Kamitakahara, M., & Ohtsuki, C. (2008). Preparation of bioactive spherical particles in the cao–sio₂ system through sol–gel processing under coexistence of poly (ethylene glycol). *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8), 1595-1602
- [34] Seco, A. M., Gonçalves, M. C., & Almeida, R. M. (2000). Densification of hybrid silica–titania sol–gel films studied by ellipsometry and FTIR. *Materials Science and Engineering: B*, 76(3), 193-199.
- [35] Meiszterics, A., & Sinkó, K. (2008). Sol–gel derived calcium silicate ceramics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 319(1), 143-148
- [36] Saravanapavan, P., & Hench, L. L. (2003). Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of non-crystalline solids*, 318(1), 1-13.
- [37] Ma, J., Chen, C. Z., Wang, D. G., Meng, X. G., & Shi, J. Z. (2010). Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol–gel derived sio₂–cao–P₂O₅ bioglass. *Ceramics International*, 36(6), 1911-1916.

- [38] Chen, Y., Shui, Z., Chen, W., & Chen, G. (2015). Chloride binding of synthetic Ca–Al–NO₃ Idhs in hardened cement paste. *Construction and Building Materials*.
- [39] Merkel, B. J., & Hasche-Berger, A. (Eds.). (2006). *Uranium in the environment: mining impact and consequences*. Springer Science & Business Media.
- [40] Predoi, D., Crisan, O., Jitianu, A., Valsangiacom, M. C., Raileanu, M., Crisan, M., & Zaharescu, M. (2007). Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol–gel method. *Thin Solid Films*, 515(16), 6319-6323.
- [41] Kim, I. Y., Kawachi, G., Kikuta, K., Cho, S. B., Kamitakahara, M., & Ohtsuki, C. (2008). Preparation of bioactive spherical particles in the CaO–SiO₂ system through sol–gel processing under coexistence of poly (ethylene glycol). *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8), 1595-1602.
- [42] Rueda Reyes, I. M., Viejo Abrante, f. D., Coy Echeverria, a. D., Aparicio Ambrós, m., & Hernández Barrios, C. A. (2013). Evaluación de recubrimientos SOL-GEL dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio Bucaramanga : UIS, 2013.
- [43] Vesga Prada, Y. K. *Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
- [44] Sierra Uribe, J. H., Bravo Molina, O. M., Acevedo Peña, P., & Córdoba Tuta, E. M. (2015). Evaluación electroquímica de recubrimientos de biovidrio/al₂ o₃ soportados sobre acero inoxidable aisi 316l y su relación con el carácter bioactivo de las películas. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 35(2).

[45] Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bond bioactivity *Biomaterials* 2006; 27:2907-2915.

BIBLIOGRAFÍA

Altman, G. H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R. L., Chen, J., & Kaplan, D. L. Silk-based biomaterials. *Biomaterials*, 2003. 24(3), 401-416.

Barrios de Arenas, I., Vásquez, M., Spadavecchia, U., Camero, S., & González, G. Estudio comparativo de la bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en fluido simulado del cuerpo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2005. 25(1-2), 23-31.

Brinkler, C., & Schere, G. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.

Caballero Hernandez, Y.T., Rondon Rincon, E.A., Viejo Abrante, F., Coy Echeverria, A.E., Rueda Reyes, L.M. Evaluación de la resistencia a la corrosión y la bioactividad de recubrimiento híbridos sol-gel multicapa depositados sobre el acero inoxidable AISI 316L [recurso electrónico] / yuleisi tatiana caballerohernandez, eyvind andres rondon rincon ; direc. Bucaramanga : UIS, 2014.

Castro Martín, M. Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel. 2003.

Chen, Y., Shui, Z., Chen, W., & Chen, G. Chloride binding of synthetic Ca–Al–NO₃ Idhs in hardened cement paste. *Construction and Building Materials*. 2015.

Chroma, M., Pinkas, J., Pakutinskiene, I., Beganskiene, A., & Kareiva, A. Processing and characterization of sol–gel fabricated mixed metal aluminates. *Ceramics international*, 2005. 31(8), 1123-1130.

Cieřlik, M., Kot, M., Reczyński, W., Engvall, K., Rakowski, W., & Kotarba, A. Parylene coatings on stainless steel 316L surface for medical applications—Mechanical and protective properties. *Materials Science and Engineering: C*, 2012. 32(1), 31-35.

Contreras, G. A., Nieves-Barrera, C., Remolina, É. N., Hernández-Barrios, C. A., Liu, Z., Coy, A. E., & Viejo, F. Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS:GPTMS:APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25% SiCp. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 2015. 35(2).

Gehrke, S. A., Pica Díaz, G., Da Silva Rigo, E. C., & Carbonari, M. Obtención de hidroxiapatita para injerto óseo por el método de precipitación. *Actas odontol*, 2007. 4(2), 41-48.

Hench, L. L., & Polak, J. M. Third-generation biomedical materials. *Science*, 2002. 295(5557), 1014-1017.

Hernández-Barrios, C. A., Remolina, É. N., Contreras, G. A., Parada, N. J., Coy, A. E., & Viejo, F. uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 2014. 34(2).

Herting, G., Wallinder, I. O., & Leygraf, C. Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media. *Corrosion science*, 2006. 48(8), 2120-2132.

Hunsche, B., Vergöhl, M., Neuhäuser, H., Klose, F., Szyszka, B., & Matthée, T. Effect of deposition parameters on optical and mechanical properties of MF-and DC-sputtered Nb₂O₅ films. *Thin Solid Films*, 2001. 392(2), 184-190.

Informe de industria enero de 2014. Recuperado el 28 de octubre de 2014, de: www.mincit.gov.co/descargar.php?Id=69925.

Izquierdo, J., Martín-Ruiz, L., Fernández-Pérez, B. M., Fernández-Mérida, L., Santana, J. J., & Souto, R. M. Imaging Local Surface Reactivity on Stainless Steels 304 and 316 in Acid Chloride Solution using Scanning Electrochemical Microscopy and the Scanning Vibrating Electrode Technique. *Electrochimica Acta*, 2014. 134, 167-175.

Jiménez, J. C. M. Título: Preparación y caracterización de recubrimientos bioactivos sobre la superaleación 2005. MA-956.

Kamachimudali, U., Sridhar, T. M., & Raj, B. Corrosion of bio implants. In *Sadhana (Academy Proceedings in Engineering Sciences)* (Vol. 28, No. 3-4, pp. 601-637). Indian Academy of Sciences. 2003.

Khandelwal, H., Singh, G., Agrawal, K., Prakash, S., & Agarwal, R. D. Characterization of hydroxyapatite coating by pulse laser deposition technique on stainless steel 316 L by varying laser energy. *Applied Surface Science*, 2013. 265, 30-35.

Kim, I. Y., Kawachi, G., Kikuta, K., Cho, S. B., Kamitakahara, M., & Ohtsuki, C. Preparation of bioactive spherical particles in the cao–sio 2 system through sol–gel processing under coexistence of poly (ethylene glycol). *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. 28(8), 1595-1602

Kim, I. Y., Kawachi, G., Kikuta, K., Cho, S. B., Kamitakahara, M., & Ohtsuki, C. Preparation of bioactive spherical particles in the CaO–SiO 2 system through sol–gel processing under coexistence of poly (ethylene glycol). *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. 28(8), 1595-1602.

Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bond bioactivity *Biomaterials* 2006; 27:2907-2915.

Legeros, R. Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monographs in oral science*, 1990. 15, 1-201.

Ma, J., Chen, C. Z., Wang, D. G., Meng, X. G., & Shi, J. Z. Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ bioglass. *Ceramics International*, 2010. 36(6), 1911-1916.

Mandić, V., & Kurajica, S. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015.

Martinez, J. R., & Ruiz, F. Mapeo estructural de silica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja. *Revista Mexicana de física*, 2002. 48(2), 142-149.

Martins, C. M. B., Moreira, J. L., & Martins, J. I. Corrosion in water supply pipe stainless steel 304 and a supply line of helium in stainless steel 316. *Engineering Failure Analysis*, 2014. 39, 65-71.

Materiales estratégicos. (s.f.). Recuperado el 28 octubre de 2014, de http://gaia.udea.edu.co/recurso/Clase12_mineralesestrategicos.pdf.

Meiszterics, A., & Sinkó, K. Sol-gel derived calcium silicate ceramics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. 319(1), 143-148

Mendoza, E., & García, C. Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte sol-gel coatings deposited on stainless steels alloys review. 2007.

Merkel, B. J., & Hasche-Berger, A. (Eds.). *Uranium in the environment: mining impact and consequences*. Springer Science & Business Media. 2006.

Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Carboneras, M., & Arrabal, R. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Acta Materialia*, 2007. 55(7), 2239-2251.

Polo Sanz, J. L., Torres, C. L., Cano, E., & Bastidas, J. M. Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura. *Revista de metalurgia*, 1999. 35(6), 368-378.

Predoi, D., Crisan, O., Jitianu, A., Valsangiacom, M. C., Raileanu, M., Crisan, M., & Zaharescu, M. Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2007. 515(16), 6319-6323.

Reetz, M. T., Zonta, A., & Simpelkamp, J. Efficient immobilization of lipases by entrapment in hydrophobic sol-gel materials. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996. 49(5), 527-534.

Rodič, P., Iskra, J., & Milošev, I. Study of a sol-gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and ¹H NMR methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014. 396, 25-35.

Rueda Reyes, I. M., Viejo Abrante, f. D., Coy Echeverria, a. D., Aparcio Ambrós, m., & Hernández Barrios, C. A. Evaluación de recubrimientos SOL-GEL dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio Bucaramanga : UIS, 2013.

Saravanapavan, P., & Hench, L. L. Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of non-crystalline solids*, 2003. 318(1), 1-13.

Seco, A. M., Gonçalves, M. C., & Almeida, R. M. Densification of hybrid silica–titanium sol–gel films studied by ellipsometry and FTIR. *Materials Science and Engineering: B*, 2000. 76(3), 193-199.

Sibai, A., Elamri, K., Barbier, D., Jaffrezic-Renault, N., & Souteyrand, E. Analysis of the polymer-antibody-antigen interaction in a capacitive immunosensor by FTIR difference spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996. 31(1), 125-130.

Sierra Uribe, J. H., Bravo Molina, O. M., Acevedo Peña, P., & Córdoba Tuta, E. M. Evaluación electroquímica de recubrimientos de biovidrio/al 2 o 3 soportados sobre acero inoxidable aisi 316l y su relación con el carácter bioactivo de las películas. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 2015. 35(2).

Stuart, B. *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc. 2005.

Vesga Prada, Y. K. *Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).

Zamora, C. Evaluación de distintas técnicas de deposición de recubrimientos sol-gel en aleaciones de aluminio. 2014.

ANEXOS

ANEXO A. Composición de la solución Hank empleada para el desarrollo del presente proyecto:

Tabla 2: Composición de la solución Hank.

| COMPONENTE | CANTIDAD (g/L) |
|---|----------------|
| CaCl ₂ | 0,14 |
| Glucosa | 1,00 |
| NaCl | 8,00 |
| KCl | 0,40 |
| KH ₂ PO ₄ ·H ₂ O | 0,10 |
| Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O | 0,06 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0,20 |
| NaHCO ₃ | 0,35 |

ANEXO B. Composición de la solución SBF empleada para el desarrollo del presente proyecto:

Tabla 3: Composición de la solución SBF.

| COMPONENTE | CANTIDAD (g/L) |
|---|-----------------------|
| NaCl | 8,055 |
| NaHCO ₃ | 0,356 |
| KCl | 0,226 |
| k ₂ hpo ₄ *3H ₂ O | 0,233 |
| MgCl ₂ *6H ₂ O | 0,314 |
| HCL(1N) | 39 MI |
| CaCl ₂ | 0,298 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,073 |
| Tris- aminometano (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ | 6,118 |

ANEXO C. En la Figura 16 se muestran las micrografías electrónicas del recubrimiento antes y después del ensayo de EIE.

Figura 16. Análisis SEM-EDX del recubrimientos SB a) antes de inmersión; b) después de inmersión en solución Hank's; c) EDX después de inmersión.

