

**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y LA BIOACTIVIDAD  
DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL MULTICAPA DEPOSITADOS  
SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L**

**YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ**

**EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y LA BIOACTIVIDAD  
DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL MULTICAPA DEPOSITADOS  
SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L**

**YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ**

**EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director:**

**Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Co-directores:**

**Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRIA**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**ING. LAURA MARCELA RUEDA REYES**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente a *Dios*, por acompañarnos en cada paso dado a lo largo de nuestra vida universitaria, colmándonos de paciencia y sabiduría.

Al *Dr. Fernando Viejo Abrante* y a la *Dra. Ana Emilse Coy Echeverría* por la colaboración, esfuerzo, dedicación y confianza brindada, quienes con sus conocimientos, experiencias, paciencia y motivación han sido una excelente guía a lo largo del proyecto y en nuestra formación como investigadores.

Al grupo de investigación en desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), y a los *Ingenieros Laura Rueda, Claudia Nieves y Carlos Hernández* por toda su colaboración y apoyo.

A la *Universidad Industrial de Santander*, especialmente a la escuela de Ingeniería Química por la formación brindada.

Al Ing. Guillermo, los técnico del laboratorio de procesos de Ingeniería Química 'Eduardo y Wilson', y al técnico del laboratorio de metalografía de Ingeniería Metalúrgica 'Domingo', por su disponibilidad, colaboración y paciencia.

A todas la personas que de alguna u otra forma nos apoyaron a lo largo de la carrera y a quienes colaboraron en la realización del presente proyecto.

**Dedicado a:**

*A Dios por ser el responsable de las cosas más bonitas que suceden en mi vida.*

*A mis padres **Patricia Hernández** y **Martín Caballero** por su amor, entrega y dedicación, en cada etapa de mi vida. Por el esfuerzo empleado en hacer de mí cada día una mejor persona y sin duda alguna, por ser el motor de mi vida, mi bendición más grande.*

*A mis abuelos Graciela y Marcos, por ser mi segundo hogar, por el amor incondicional y la confianza que me han ofrecido desde la infancia.*

*A mi nonita Ofelia por tenerme siempre en sus oraciones, por los consejos y el amor que siempre me ha brindado. Y a mi nonito Teodoro a quien recuerdo y recordaré con el amor más sincero a pesar del tiempo.*

*A toda mi familia por el apoyo y la compañía.*

*A mi amigo, compañero y confidente, con quien he tenido el placer de cumplir mis metas, de vivir las mejores experiencias y a quien tengo el honor de llamar mi novio  
Andrés Rondón.*

**Fatiana Caballero**

**Dedicado a:**

*A Dios porque sin él nada de las cosas lindas en mi vida serían posibles.*

*A mis padres **María Rincón** y **Omar Rondón** por todo su amor, apoyo, confianza y sacrificio depositados en mí y en especial por ser más que mis padres, mis amigos. Mi mayor bendición.*

*A mis hermanos Nicolás y Sebastián, por brindarme la posibilidad de compartir con ellos mi vida.*

*A mi nona Esperanza por sus consejos y apoyo para seguir adelante. Y a mi nonita Josefina por todo el amor brindado, por su fortaleza para siempre regalarme una sonrisa a pesar de los problemas y por ser esa persona especial, a la que siempre llevaré en mi corazón y me hubiese encantando tener a mi lado en esta fecha tan importante.*

*A mis abuelos Alirio y Luis Alejandro que sin conocerlos, sus palabras y consejos han llegado a mí, a través de mis padres.*

*A mis tías Rosalba y Miriam, por ser como mis segundas mamás y siempre estar presentes en cada momento de mi vida. Y a mis tíos Cesar y Yolanda por el cariño brindado.*

*A la persona más especial que conocí en mi travesía por la universidad, con quien supere tantas batallas y hoy me siento orgulloso de llamar ingeniera, a ella, mi novia  
Tatiana Caballero.*

*Finalmente a mis amigos más cercanos, por las alegrías y logros compartidos. Nunca olvidaré el apoyo brindado, colegas.*

**Eyvind Andrés Rondón**

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	17
<b>1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA</b> .....	22
1.1. CARACTERIZACIÓN DEL BASE.....	23
1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA.....	23
1.2.1. Síntesis de los soles.....	23
1.2.2. Caracterización de los soles.....	23
1.3. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA.....	24
1.3.1. Deposición de los recubrimientos.....	24
1.3.2. Caracterización de los recubrimientos.....	24
1.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA.....	25
1.4.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	25
1.4.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	25
1.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS DOPADOS CON Ca.....	26
1.6. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA BARRERA-DOPADO.....	26
1.7. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA.....	27
<b>2. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	28
2.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE...	28
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS SB.....	28
2.2.1. Caracterización reológica y evolución del pH.....	28

2.2.2. Análisis Infrarrojo.....	29
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SB.....	31
2.3.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)...	31
2.3.2. Ángulo de contacto.....	32
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido.....	33
2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS SB.....	34
2.4.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	34
2.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).....	36
2.4.3. Microscopía electrónica de barrido.....	39
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES S <sub>Ca</sub> .....	40
2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA SB-S <sub>Ca</sub> .....	42
2.7. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA.....	43
2.7.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	43
2.7.2. Ensayo de impedancia electroquímica (EIE) para el recubrimiento multicapa dopado con sales de Calcio.....	44
2.7.3. Evaluación de la bioactividad.....	46
<b>3. CONCLUSIONES.....</b>	<b>49</b>
<b>4. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>56</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Diagrama de las actividades realizadas en el proyecto.....	22
<b>Figura 2.</b> Análisis SEM-EDX del acero inoxidable AISI 316L:	
a) Micrografía electrónica (SE) y b) Análisis EDX.....	28
<b>Figura 3.</b> Evolución de la viscosidad y pH de los soles SB.....	29
<b>Figura 4.</b> Espectros IR de los soles SB para diferentes tiempos de envejecimiento: a) General; b-d) Análisis de la región 1250-950 cm <sup>-1</sup> .....	30
<b>Figura 5.</b> Espectros IR de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento: a) General; b-d) Análisis de la región 1250-950 cm <sup>-1</sup> .....	31
<b>Figura 6.</b> Macrografías de ángulo de contacto de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento.....	32
<b>Figura 7.</b> Micrografías electrónicas superficiales (SE) de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento.....	34
<b>Figura 8.</b> Micrografías electrónicas transversales (BSE) de los recubrimientos SB: a) 7 días y b) 28 días.....	34
<b>Figura 9.</b> Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos SB después de inmersión en SBF durante 1 hora.....	35
<b>Figura 10.</b> Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del sustrato.....	37
<b>Figura 11.</b> Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento con 7 días de envejecimiento.....	38
<b>Figura 12.</b> Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento con 28 días de envejecimiento.....	38

<b>Figura 13.</b> Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos SB evaluados por EIE después de 6 días de inmersión en solución SBF:	
a) 7 días y b) 28 días.....	39
<b>Figura 14.</b> Evolución de la viscosidad y el pH de los soles SCa.....	40
<b>Figura 15.</b> Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos multicapa para diferentes tiempos entre deposiciones.....	42
<b>Figura 16.</b> Micrografía electrónica transversal (y detalle) del recubrimiento SB-SCa con 30 segundos entre deposiciones.....	43
<b>Figura 17.</b> Curvas de polarización anódica obtenidas para el MB y los recubrimientos SB y SB-SCa después de inmersión en SBF durante 1 hora.....	44
<b>Figura 18.</b> Diagramas de Bode del recubrimiento SB-SCa para diferentes tiempos de inmersión en solución SBF.....	45
<b>Figura 19.</b> Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión:	
a) Material base, b) Recubrimientos SB y c) Recubrimiento SB-SCa.....	46
<b>Figura 20.</b> Análisis SEM-EDX del recubrimiento SB-SCa después de 6 días de inmersión en solución SBF.....	47
<b>Figura 21.</b> Micrografías electrónicas de recubrimientos SB-SCa para diferentes condiciones entre deposiciones:	
a) 30 minutos, 60°C y b) 30 minutos, temperatura ambiente.....	64
<b>Figura 22.</b> Micrografías electrónicas de: a) Material base y b) Recubrimiento SB, después de 6 días de inmersión en solución SBF....	67

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Composición (% peso) del acero inoxidable AISI 316L.....	28
<b>Tabla 2.</b> Medición del ángulo de contacto de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento.....	33
<b>Tabla 3.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de polarización anódica para los recubrimientos SB después de inmersión en SBF durante 1 hora.....	36
<b>Tabla 4.</b> Composición de la solución simulada SBF.....	63
<b>Tabla 5.</b> Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero inoxidable AISI 316L y recubrimientos barrera (SB) con diferentes tiempos de envejecimiento, a diferentes tiempos de inmersión en solución SBF.....	65
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el recubrimiento barrera-dopado (SB-SCa) a diferentes tiempos de inmersión en solución SBF.....	66

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Composición de la SBF (Simulate Body Fluid).....	63
<b>Anexo B.</b> Estudios preliminares para las diferentes condiciones entre deposiciones de recubrimientos SB-SCa.....	64
<b>Anexo C.</b> Tablas de los ajustes para los espectros de impedancia obtenidos del material base desnudo y recubierto.....	65
<b>Anexo D.</b> Ensayo de bioactividad para el material base y el recubrimiento SB con 7 días de envejecimiento.....	67

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL MULTICAPA DEPOSITADOS SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L\*.

**AUTORES:** YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ\*\*  
EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Biomateriales, Acero inoxidable AISI 316L, Corrosión, Recubrimientos multicapa, Bioactividad.

### CONTENIDO:

En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos multicapa por el método sol-gel sobre el acero inoxidable AISI 316L de potencial aplicación en el diseño de implantes ortopédicos. La síntesis se realizó a partir de una mezcla del precursor inorgánico, TEOS, y orgánico, GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido acético como medio catalizador. Se prepararon soles para el diseño de recubrimientos barrera frente al proceso de corrosión, denominados recubrimientos SB, sobre los cuales se depositaron soles con dopaje de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en una relación molar 0,15:1 con respecto a los precursores, para el diseño de recubrimientos multicapa barrera-dopados llamados recubrimientos SB-SCa. Los resultados del presente trabajo confirmaron que los recubrimientos barrera incrementaron la resistencia a la corrosión del acero, reduciendo la densidad de corriente de corrosión en alrededor de un orden de magnitud y conservando sus propiedades protectoras con el tiempo. Por otro lado, el recubrimiento multicapa sufrió un ataque selectivo en SBF (Simulate Body Fluid) por uno de los reactivos empleados en su preparación originando un proceso de polimerización en la superficie que enmascaró el resultado de bioactividad. No obstante, la adición de nitrato de calcio a los recubrimientos dopados permitió observar la presencia de fósforo y calcio en la superficie de la película SCa después del ensayo inmersión, por lo que no se puede descartar que el recubrimiento multicapa SB-SCa pueda presentar 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. Ing. Laura Marcela Rueda Reyes.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF CORROSIÓN RESISTANCE AND BIOACTIVITY OF SOL-GEL HYBRIDS MULTILAYER COATINGS DEPOSITED ON THE STAINLLESS STEEL AISI 316L\*.

**AUTHORS:** YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ\*\*  
EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN\*\*

**KEYWORDS:** Biomaterials, Stainless Steel AISI 316L, Corrosion, Multilayer coatings, Bioactivity.

## CONTENTS

In the present study, hybrid multilayer coatings were synthesized by the sol-gel method on the stainless steel AISI 316L, with potential application in the design of orthopedic implants. Hybrid sols were obtained from a mixture of organic, TEOS, and inorganic, GPTMS, employing ethanol as solvent and acetic acid as catalyst. Sols were prepared for the design of barrier coatings against corrosion process, known SB coatings, on which were deposited doped sols with  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in a molar ratio of 0,15:1 with respect to the precursor, for design of multilayer coatings barrier-doped called SB-SCa coatings. The results of this study confirmed that barrier coatings increased the corrosion resistance of steel, reducing the corrosion current density by about one order of magnitude and retains its protective properties with time. Furthermore, the multilayer coating suffered a selective etching in SBF (Simulate Body Fluid) by one of the reagents used in the preparation, causing a polymerization process, which masked surface bioactivity results. However, addition of calcium nitrate to coatings allowed observing the presence of phosphorus and calcium in the surface of the SCa film after the immersion test, so cannot rule out that the SB- SCa multilayer coating can present bioactive character.

---

\*Degree Project. Researching modality.

\*\*Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Advisors: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirector: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. Ing. Laura Marcela Rueda Reyes.

## INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son los materiales empleados para reproducir la función de tejidos vivos en los sistemas biológicos de forma segura y aceptable fisiológicamente. De acuerdo a su localización los implantes se clasifican en intracorpóreos o extracorpóreos. Por otro lado, dependiendo del periodo de tiempo en el que deben mantener su función se clasifican en permanentes (10-15 años) o temporales (1 año) [1].

Dentro de la fabricación de implantes de uso temporal se destacan aquellos que ayudan a la reparación del tejido óseo. Los materiales empleados para esta aplicación deben poseer buenas propiedades mecánicas que ayuden a la correcta regeneración de los tejidos durante el tiempo de curación, no ser tóxicos para evitar sustancias nocivas que afecten la salud, ser biocompatibles con objeto de impedir que el organismo desarrolle sistemas de rechazo, y bioactivos para modular la actividad biológica en el tejido huésped [2].

Actualmente, los materiales empleados para la fabricación de implantes son las aleaciones de Co-Cr, de titanio y los aceros inoxidable austeníticos AISI 316, siendo estos últimos los más empleados gracias a su bajo costo comparado con las demás aleaciones [3], permitiendo estar al alcance de la mayoría de los pacientes, incluyendo aquellos de bajos recursos económicos, hecho que lo hace más atractivo y asequible en países en vía de desarrollo como Colombia.

El acero inoxidable AISI 316 es una aleación base hierro, cuya composición nominal es 0,08% C, 16-18% Cr, 10-14% Ni y 2-3% Mo (% en peso), donde el cromo y el molibdeno forman una película de óxido que protege al resto del acero frente a la corrosión [4], y el níquel fortalece la capa de pasivación además de dar tenacidad al material [5]; sin embargo, estos aceros se sensibilizan cuando son sometidos a temperaturas superiores a 500°C, generando la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, lo que resulta en un empobrecimiento

en cromo de la matriz del acero y que es el causante de la aparición de procesos de corrosión intergranular (IC) y corrosión bajo tensión (SCC) [6]. Es por ello que actualmente se están diseñando aceros inoxidable con menor contenido en carbono, tal como el acero inoxidable AISI 316L (%C<0,03%) [7], cuyo objetivo es evitar la formación y precipitación de carburos de cromo, aumentando así la resistencia a la corrosión localizada y a la sensibilización del material.

No obstante, dependiendo de la historia térmica del material y el contenido de elementos aleantes en la fabricación, el acero puede fácilmente sufrir problemas de corrosión en medio fisiológico, generando consecuentemente la liberación de cationes metálicos de los elementos presentes en el acero ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) [8]. Dichos cationes deben encontrarse en cantidades limitadas en el organismo para evitar su toxicidad. En este sentido, el níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) es un agente fuertemente alergénico que puede inducir sensibilidad al metal, además de ser carcinogénico y genotóxico, por lo que su nivel normal en el suero sanguíneo debe encontrarse entre 0,05 a 0,23  $\mu\text{g/L}$  [4]; mientras, el exceso en la concentración de molibdeno ( $\text{Mo}^{3+}$ ) puede generar una variación en el metabolismo del ácido úrico y llegar a desarrollar artritis, por lo que su contenido normal se encuentra limitado entre 0,5 y 18  $\mu\text{g/L}$  [9]; por su parte, el cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) puede ocasionar diabetes y enfermedades cardiovasculares [10] si se superan los 0,78  $\mu\text{g/L}$  en el suero sanguíneo [11]. El único de los elementos principales de la aleación que no presenta toxicidad es el hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), cuyo nivel de concentración en la sangre se encuentra entre 5,0 y 17,6  $\text{g/L}$ , ya que es esencial como constituyente de la hemoglobina y actúa como regulador y almacenador metabólico [4]. Se entiende, por tanto, que sea necesario el diseño de recubrimientos barrera que protejan al acero e impidan el deterioro acusado del implante y la difusión de iones metálicos hacia el cuerpo humano.

Por otra parte, otra de las grandes problemáticas que se presenta a la hora de diseñar implantes ortopédicos y que se convierte en uno de los mayores desafíos en términos de investigación es la mejora de la bioactividad superficial de la

aleación empleada. La bioactividad ha tomado gran fuerza en el último tiempo, ya que busca simular las condiciones del cuerpo humano, para determinar posibles reacciones dentro del organismo [12], por lo cual el diseño de recubrimientos también debe enfocarse en promover y facilitar el crecimiento del tejido óseo en la superficie del implante [13].

Actualmente, el recubrimiento bioactivo más empleado en este campo es la hidroxiapatita (HA), ya que mantiene las propiedades mecánicas del sustrato y favorece la osteoconductividad; sin embargo, estos recubrimientos son sintetizados artificialmente, por lo que no presenta cristalinidad adecuada cuando se comparada con la presente en el sistema óseo, ocasionando que el recubrimiento se disuelva y falle [14]; además, sus propiedades están influenciadas directamente por el método de deposición utilizado. Entre éstos se encuentran técnicas como la deposición pulverizada por plasma y la deposición electroforética (EPD), destacadas principalmente por su rápida deposición y su bajo costo. No obstante, dichas técnicas presentan inconvenientes como el bajo grado de adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, debido a que la fuerza de unión es física y no química; la alteración en la microestructura del material recubierto, como resultado de la alta temperatura en el proceso; y la baja uniformidad y porosidad del recubrimiento [14].

Debido a todo lo anterior se hace necesario desarrollar un sistema superficial que no sólo proteja contra la corrosión (recubrimiento barrera) sino que además permita mejorar la biocompatibilidad (recubrimiento bioactivo) del acero inoxidable [15]. En este sentido y, con objeto de englobar ambas problemáticas, aparece como alternativa el diseño de recubrimientos mediante el método sol-gel, ampliamente utilizado para el desarrollo de películas cerámicas con fines de protección a la corrosión, pero también para incrementar la biocompatibilidad superficial en función del tipo de síntesis realizada [16,17]. El proceso sol-gel es un método de síntesis, en el cual, partiendo de precursores moleculares disueltos en un solvente de bajo peso molecular se genera una suspensión coloidal (sol),

que subsecuentemente mediante reacciones de hidrólisis y condensación da lugar a una solución viscosa (gel) [18]. Dichos precursores moleculares se clasifican en precursores de películas inorgánicas y precursores de películas orgánicas.

Los precursores de películas inorgánicas son alcóxidos metálicos,  $M(OR)_n$ , donde M es el metal o metaloide, O es un átomo de oxígeno, R es un grupo alquilo y n es la valencia del átomo del metal. Entre los alcóxidos metálicos más conocidos se encuentran los alcoxisilanos,  $Si(OR)_4$ , específicamente el tetraetoxisilano ( $Si(OC_2H_5)_4$ , TEOS) [19], empleado para la síntesis de membranas o cápsulas de sílice [20] y como precursor en el método sol-gel para preparar recubrimientos con alta resistencia a la corrosión y oxidación, y con buen grado de adhesión sobre la superficie del sustrato metálico; sin embargo, presenta elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento, impidiendo obtener películas de elevado espesor [21].

El intercambio de un grupo alcóxido (OR) por un grupo funcional orgánico (R') da lugar a los organoalcoxisilanos, precursores de películas orgánicas de fórmula  $R'Si(OR)_3$ ; estos grupos funcionales pueden ser del tipo amino (APTES), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS) y epoxi (GPTMS) [20], y pueden reaccionar entre ellos y con otros grupos funcionales incrementando la estabilidad y flexibilidad de la red polimérica del gel. Este hecho da como resultado una disminución de la temperatura y tiempo de curado, permitiendo la obtención de mayores espesores de recubrimiento e incluso diseñar recubrimientos multicapa. Además, este tipo de precursores incrementa el carácter hidrofóbico de la película sintetizada; sin embargo, a su vez disminuye el grado de adhesión sobre la superficie.

En la actualidad, las limitaciones de ambos tipos de precursores han impulsado el estudio y desarrollo de recubrimientos híbridos, cuya principal característica es la dispersión homogénea de las especies orgánicas a nivel molecular en el esqueleto inorgánico [18]; estos recubrimientos combinan el buen grado de adhesión, estabilidad térmica, mecánica y estructural del componente inorgánico con la flexibilidad y resistencia al agrietamiento del precursor orgánico [22].

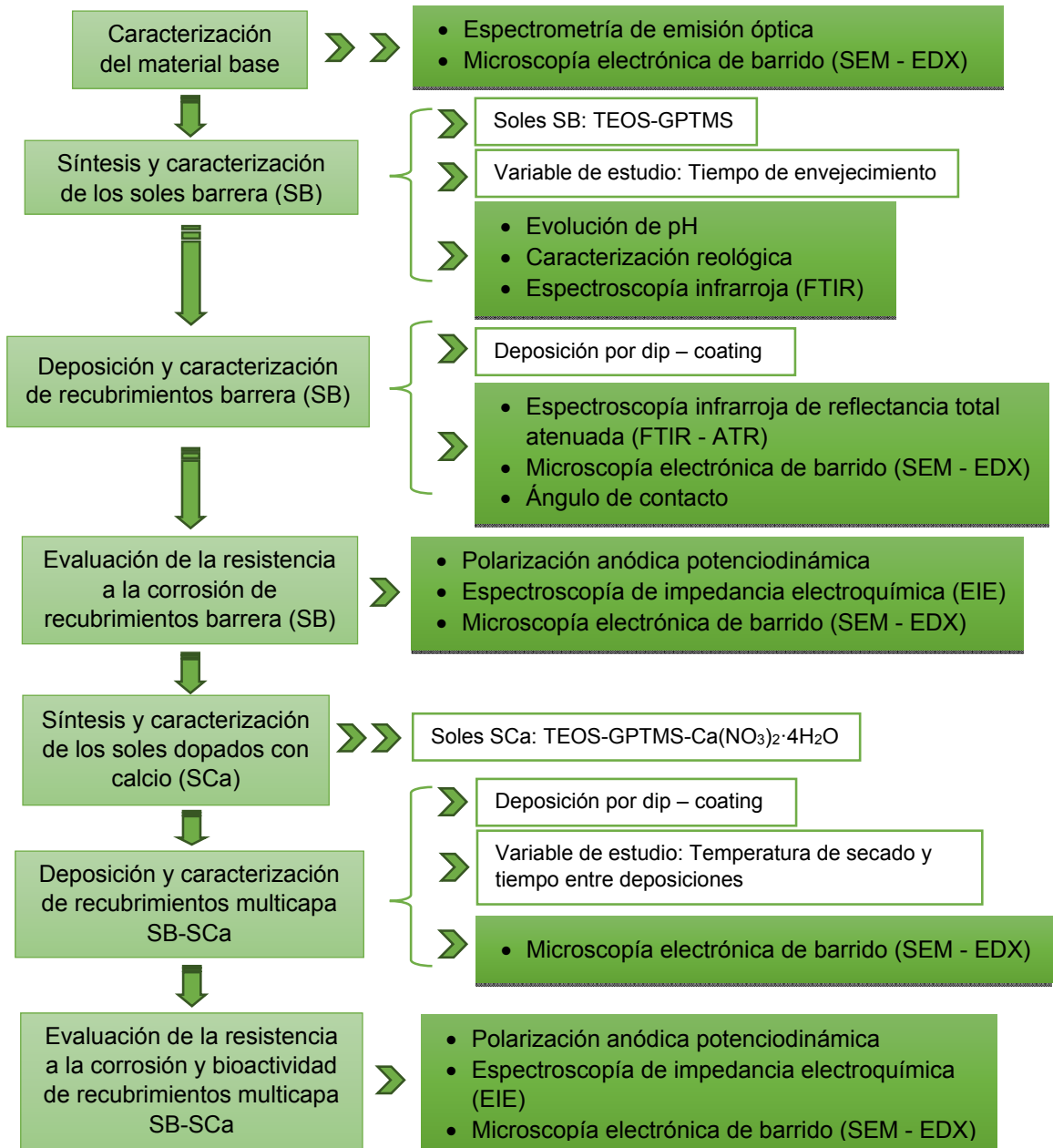
Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la protección contra la corrosión no es el único efecto que debe alcanzar un recubrimiento en el campo de los biomateriales. En este sentido, es importante resaltar que la presencia de moléculas orgánicas en los soles híbridos actúan como agentes estructurales, permitiendo generar canales y cavidades porosas [23], que favorecen la incorporación de especies como inhibidores de corrosión [24], vitaminas [25], fármacos [26], entre otros. Una de las posibilidades que se buscan en la actualidad en la síntesis sol-gel es el desarrollo de películas híbridas bioactivas basadas en la adición de especies bioactivas como el calcio, ya que este elemento favorece la precipitación de apatita biológica sobre la superficie del material [27] por medio de reacciones de intercambio iónico en ambientes fisiológicos, dando como resultado una adhesión similar a la del hueso, además de favorecer el crecimiento celular de los osteoblastos, células formadoras de hueso [28].

Con base en lo anterior, el presente proyecto plantea diseñar y evaluar recubrimientos híbridos multicapa por la técnica sol-gel, libres de agrietamiento, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L. Se espera que los recubrimientos obtenidos mejoren simultáneamente la resistencia a la corrosión disminuyendo la difusión de iones metálicos y promuevan la formación de apatitas como indicativo de 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 llevada a cabo durante el proyecto.

Figura 1. Diagrama de las actividades realizadas en el proyecto.



## **1.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE**

El material base empleado para desarrollo del presente proyecto fue el acero inoxidable AISI 316L suministrado por la empresa IMPORINOX S.A., de la ciudad de Cali, cuya composición en porcentaje en peso fue obtenida mediante espectrometría de emisión óptica (OES) empleando el equipo Q4 Tasman Bruker elemental GmbH D-47546 Kalkar, utilizando el método de hierro global con un electrodo de hierro y atmosfera de Argón. Por otro lado, la caracterización microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, que se encuentra equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

## **1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA**

**1.2.1. Síntesis de los soles.** Los soles fueron sintetizados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS). Las proporciones molares empleadas derivan de resultados previos obtenidos por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de nuevos Materiales (GIMAT), en el cual se fijaron las relaciones TEOS/GPTMS 3:1, empleando etanol como solvente, cuya relación con respecto a los precursores fue 1:1. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución de ácido acético (4% vol.) como catalizador en una proporción 0,45:1 en volumen respecto a la mezcla de TEOS y GPTMS, para dar inicio a las reacciones de hidrólisis y condensación. Como variable de estudio se evaluaron diferentes tiempos de envejecimiento hasta 28 días. Los soles preparados bajo las condiciones mencionadas se denominaron soles híbridos barrera (SB), cuya finalidad es obtener recubrimientos protectores contra la corrosión.

**1.2.2. Caracterización de los soles.** Con objeto de estudiar el comportamiento de las reacciones de hidrólisis y condensación de los soles SB durante el proceso de gelificación, se realizó una caracterización reológica en función del tiempo de

envejecimiento de los soles empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0, realizando medidas por duplicado, y paralelamente, se determinó el pH de los soles. Además, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía infrarroja de los soles sintetizados. Para ello se empleó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005.

### **1.3. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA**

**1.3.1. Deposición de los recubrimientos.** Previo a la deposición de los recubrimientos SB, el material base fue desbastado con papel abrasivo hasta una granulometría P1200 y limpiado mediante etanol y aire caliente. Para realizar la deposición se empleó la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 12 cm/min, dejando el material base sumergido durante 2 minutos para garantizar la adhesión de la película. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 60°C por 2 horas, seguido de 120°C durante el mismo tiempo, buscando la evaporación completa del solvente y el agua.

**1.3.2. Caracterización de los recubrimientos.** Para determinar el grado de condensación de la red y la composición química, los recubrimientos SB fueron también analizados mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Además, se determinó el carácter hidrofóbico realizando medidas del ángulo de contacto con el equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC. Los parámetros acordes a la prueba se basaron en la norma D7334-08 [29], donde la punta de la aguja hipodérmica se ubicó a una distancia de 3 mm de la superficie de la muestra y se depositó una gota de agua de 5 µL. Cada medida se realizó tres (3) veces con el fin de garantizar la reproductibilidad de los resultados. Finalmente, los recubrimientos depositados se caracterizaron morfológica y microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) empleando el mismo equipo usado en la caracterización del material base.

#### **1.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA**

Para evaluar el grado de resistencia que presenta el recubrimiento SB frente a la corrosión se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica. Para ello se empleó el potencióstato galvanostato AUTOLAB, conectado a una celda 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, que contaba con un área de exposición de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> para cada ensayo. La solución usada como medio electrolítico fue la SBF (Simulate Body Fluid), a 36±2°C, que simula los fluidos fisiológicos y cuya composición se presenta en el Anexo A [30].

**1.4.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.** Se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm<sup>2</sup>, para un tiempo de estabilización del sistema de una hora. En este proceso se obtuvieron los parámetros característicos de un proceso de corrosión: potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), potencial de picadura ( $E_{pic}$ ), e intervalo de pasivación ( $E_{pic} - E_{corr}$ ).

**1.4.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).** Para la evaluación de la resistencia a la corrosión por EIE se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y 0,01 Hz con una amplitud de 10 mV, midiendo el OCP de manera previa a cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo por un periodo máximo de 6 días. Finalmente, el análisis de los espectros se realizó mediante la simulación del proceso por circuitos equivalentes utilizando el software SAI – Zview 3.3e.

## **1.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS DOPADOS CON Ca**

Para la preparación de los soles híbridos dopados con calcio (SCa) se usaron las mismas condiciones descritas para los soles SB (numeral 2.2.1), con la salvedad de que la solución de ácido acético, presentó dopaje con nitrato de calcio tetrahidratado,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en proporción del 15% molar respecto a los precursores, con el fin de favorecer la bioactividad del recubrimiento [31]. Los soles así sintetizados fueron analizados mediante análisis reológico y determinación de pH en función del tiempo de envejecimiento de los soles empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización de los soles SB (numeral 2.2.2).

## **1.6. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA BARRERA-DOPADO**

A partir del estudio realizado sobre los recubrimientos barrera se seleccionó el recubrimiento que ofreciera las mejores características de protección contra la corrosión, sobre el que se depositó el recubrimiento dopado con calcio con objeto de obtener, así, el recubrimiento multicapa. Para la obtención de este tipo de recubrimientos se incluyó como variable de estudio el tratamiento realizado entre la deposición de la primera (SB) y la segunda capa (SCa). En este sentido, se estudiaron como condiciones: i) 30 minutos, 25°C; ii) 30 minutos, 60°C; iii) tiempos intermedios comprendidos entre 30 segundos y 2 minutos sin tratamiento térmico. En todos los casos, el tratamiento fue seguido de un secado a 60°C durante una hora. Por otro lado, la caracterización de los recubrimientos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización microestructural del material base y los recubrimientos SB.

## **1.7. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA**

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel multicapa fue evaluada mediante polarización anódica potenciodinámica y EIE estableciendo las mismas condiciones empleadas para los análisis realizados al recubrimiento SB. Por otro lado, la evaluación de la bioactividad del recubrimiento se llevó a cabo sobre las muestras analizadas por EIE mediante microscopia electrónica de barrido, con objeto de establecer la relación Ca/P como indicativo de precipitados de hidroxiapatita biológica, y así poder determinar el carácter bioactivo del recubrimiento.

## 2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

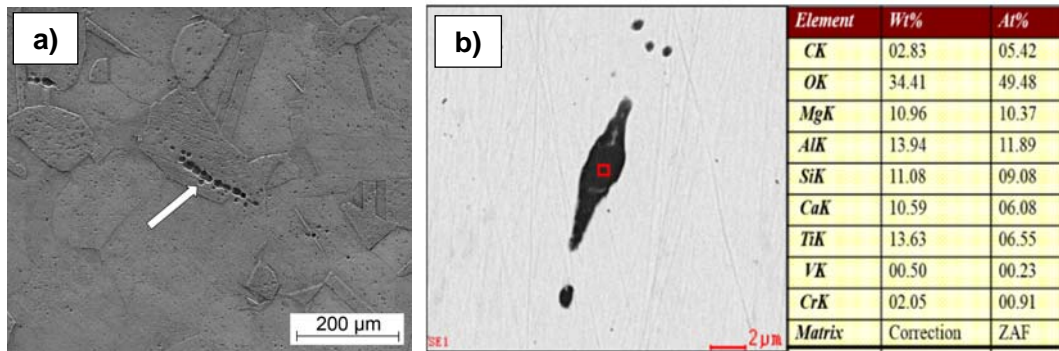
En la Tabla 1 se muestra la composición (% peso) del acero empleado en la investigación, donde se evidenció que las cantidades correspondientes al carbono, cromo y molibdeno obtenidas mediante espectrometría de emisión óptica, corresponden con el acero inoxidable AISI 316L descrito previamente.

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
0,02	0,39	1,33	< 0,005	< 0,15	18,40	9,69	2,09	Balance

Por otro lado, el análisis mediante microscopía electrónica de barrido muestra que la microestructura del material está principalmente constituida por granos austeníticos, Figura 2(a), con presencia de inclusiones no metálicas principalmente óxidos de aluminio, silicio, calcio y magnesio, procedentes del proceso de fabricación lo cual se corroboró mediante EDX, Figura 2(b).

Figura 2. Análisis SEM-EDX del acero inoxidable AISI 316L:  
a) Micrografía electrónica (SE) y b) Análisis EDX.



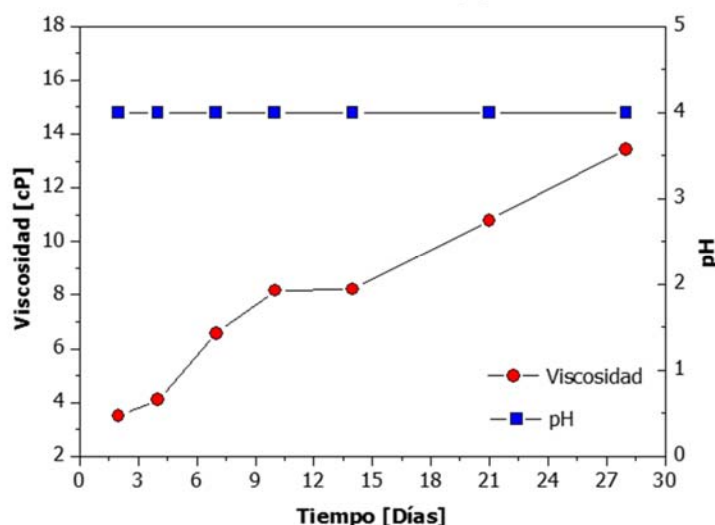
### 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS SB

#### 2.2.1. Caracterización reológica y evolución del pH

En la Figura3 se muestran las curvas de evolución de la viscosidad y pH de los soles barrera (SB) hasta 28 días de envejecimiento. Se evidencia que los soles SB

presentan un incremento de viscosidad progresivo variando entre 3,50 cP (inicial) y 13,43 cP (final), con un tiempo final de gelificación que alcanzó 60 días. Así mismo se observa que el pH del sol permaneció invariante en un valor de 4 durante todo el proceso, debido a la presencia de ácido acético (ácido orgánico débil) como catalizador.

Figura 3. Evolución de la viscosidad y pH de los soles SB.

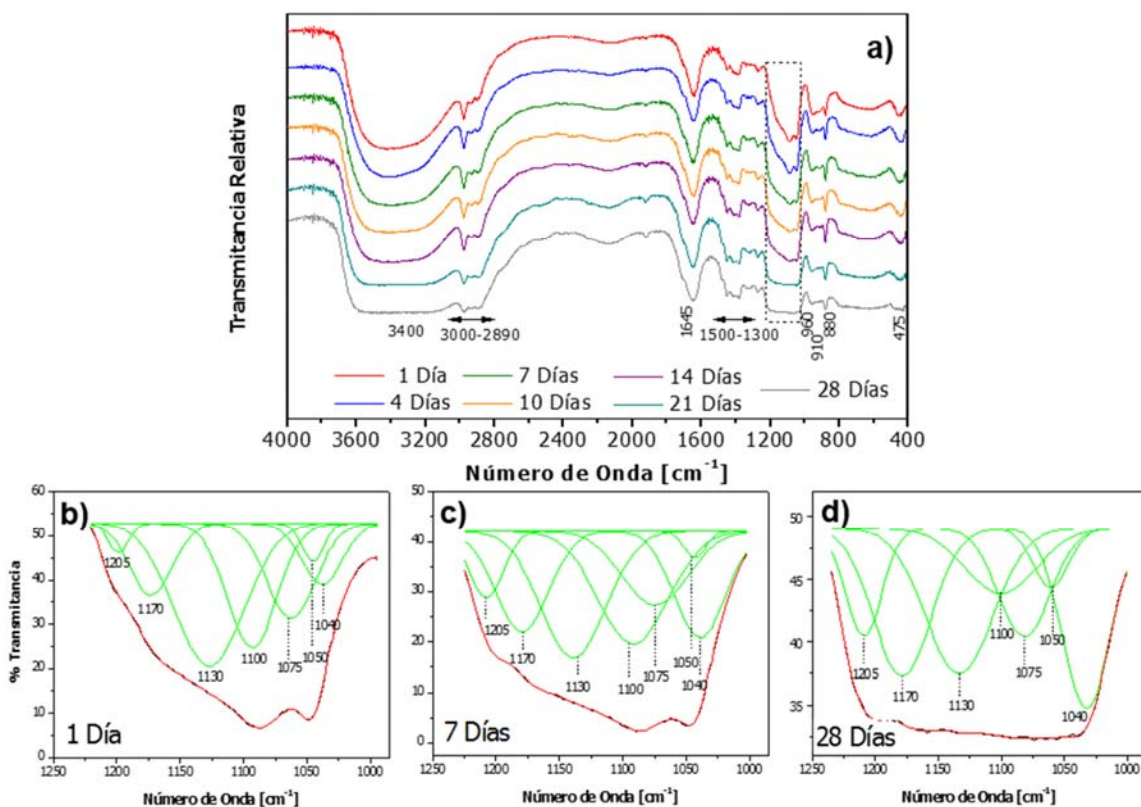


### 2.2.2. Análisis Infrarrojo

En la Figura 4(a) se muestra el análisis IR de los soles SB para diferentes tiempos de envejecimiento en donde se observan bandas distintivas del solvente y agua a 3400 y 1645  $\text{cm}^{-1}$  [32], atribuidas a la tensión y deformación de los enlaces O-H respectivamente. Con respecto a los precursores se observan bandas distintivas ubicadas entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ , 1500 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  y a 475  $\text{cm}^{-1}$ , todas ellas asociadas a la presencia de enlaces C-H de los grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) y metilo ( $-\text{CH}_3$ ), y que van perdiendo intensidad a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, hecho atribuido al avance de las reacciones de hidrólisis de los precursores [33,34]; además, se presenta la banda particular de la vibración del anillo epoxídico a 910  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con la presencia del precursor orgánico GPTMS [35,36]. Finalmente se observa una banda ubicada a 880  $\text{cm}^{-1}$  asociada a

la constante formación de los enlaces C-O producto de la liberación de moléculas de etanol durante las reacciones de hidrólisis y condensación.

Figura 4. Espectros IR de los soles SB para diferentes tiempos de envejecimiento: a) General; b-d) Análisis de la región 1250-950  $\text{cm}^{-1}$ .



Por otro lado, con objeto de analizar el grado de hidrólisis y condensación de los soles, se realizó un análisis de deconvolución en la región 1250 - 950  $\text{cm}^{-1}$  donde se identificó la aparición de bandas enmascaradas asociadas a vibraciones de los enlaces que envuelven el átomo de silicio. En las Figuras 4(b-d), se observan las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica a 1200 y 1170  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al enlace Si-OH así como las bandas a 1100 y 1080  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con la presencia del enlace Si-O-C. Como se puede observar las primeras incrementan su intensidad con el tiempo de envejecimiento, mientras las segundas van perdiendo intensidad. Ambos fenómenos son indicativos del avance de la etapa de hidrólisis durante el proceso de gelificación. De igual forma, se muestra la banda a

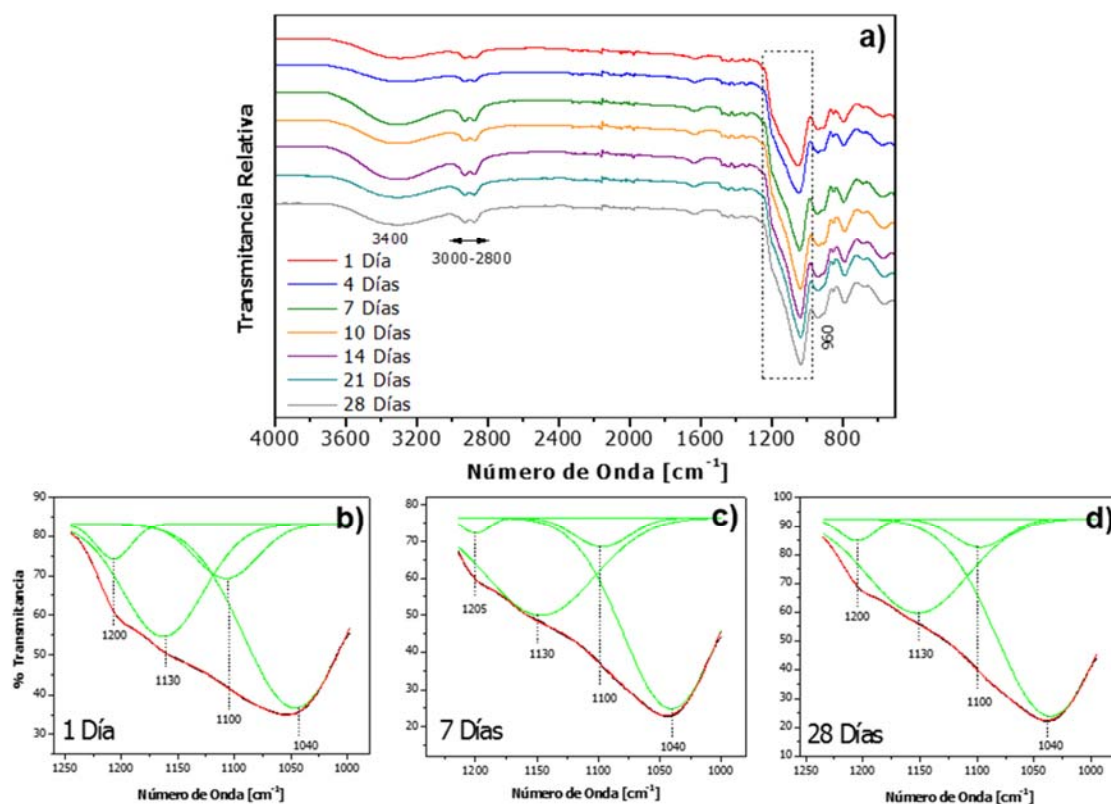
1040  $\text{cm}^{-1}$  característica de la formación de los enlaces Si-O-Si producto de las reacciones de condensación [32,33,37,38]. Dentro de esta región, finalmente, también aparecen dos bandas a 1130 y 960  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la vibración del enlace Si-O y de la estructura  $\text{SiO}_4$ , respectivamente, así como las bandas a 1075 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  propias de las vibración de los enlaces O-C-C y C-O + C-C asociadas al grupo alcóxido de los precursores y del solvente (etanol).

## 2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SB

### 2.3.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

En la Figura 5(a) se muestran los espectros IR superficiales de los recubrimientos para diferentes tiempos de envejecimiento. Se muestra una banda a 3400  $\text{cm}^{-1}$  que indica la presencia de enlaces O-H pertenecientes a los grupos silanol que no condensaron.

Figura 5. Espectros IR de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento: a) General; b-d) Análisis de la región 1250-950  $\text{cm}^{-1}$ .

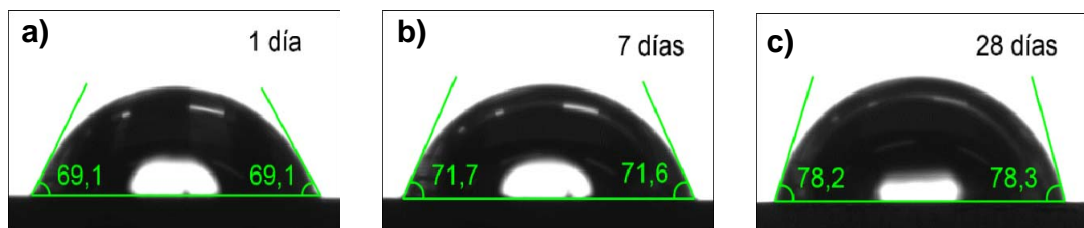


Además, en el rango entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ , se hace notoria la ausencia de la banda correspondiente al grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ), que indica que los precursores se hidrolizaron completamente, permaneciendo únicamente las bandas del grupo metileno presentes en el anillo epoxídico del precursor GPTMS. Por medio del análisis de deconvolución, Figuras 5(b-d), se observó que la banda característica del enlace Si-O-Si ( $1040 \text{ cm}^{-1}$ ) presentó la mayor intensidad en el espectro, que se incrementó además con el tiempo de envejecimiento, indicando que el recubrimiento cada vez presenta mayor grado de condensación y riqueza en  $\text{SiO}_2$ . Mientras, aquellas bandas correspondientes a los precursores ( $1100$  y  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ), desaparecen parcial o completamente indicando que el proceso de hidrólisis es casi completo al final del proceso de gelificación para el máximo tiempo de envejecimiento establecido y después del tratamiento térmico al que es sometido el recubrimiento posterior a su deposición.

### 2.3.2 Ángulo de contacto

En la Figura 6 se muestran las macrografías del ángulo de contacto para los recubrimientos sintetizados a partir del sol SB, mientras que en la Tabla 2 se presentan los valores promedio de dichos ángulos resultado de las tres mediciones realizadas para los diferentes tiempos de envejecimiento.

*Figura 6. Macrografías de ángulo de contacto de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento.*



Se debe aclarar que un recubrimiento es considerado hidrofóbico cuando su valor de ángulo de contacto es superior a 90 grados, ya que es capaz de mantener dicho ángulo durante el tiempo que dura el contacto con la gota de agua empleada en la medición; sin embargo, si el ángulo se encuentra por debajo de dicho valor el

recubrimiento pierde sus propiedades hidrofóbicas con el paso del tiempo como consecuencia de la tendencia del líquido a expandirse a lo largo de la superficie [32].

*Tabla 2. Medición de ángulo de contacto de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento.*

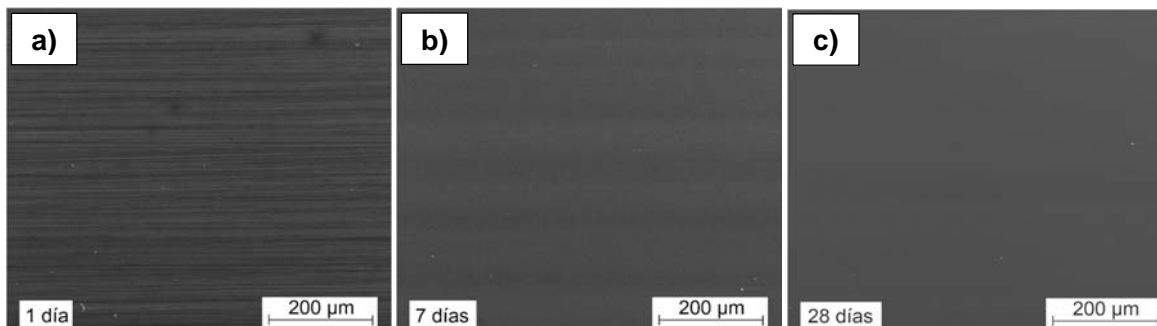
1 día	4 días	7 días	10 días	14 días	21 días	28 días
69,1 ± 0,7	71,1 ± 0,4	71,7 ± 0,3	71,0 ± 0,5	71,1 ± 0,3	75,5 ± 0,2	78,3 ± 0,3

Como se puede observar todos los recubrimientos presentan carácter hidrofílico, hecho posiblemente asociado a la presencia de grupos silanol (Si-OH) observados en el análisis infrarrojo (FTIR-ATR). Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento dicho valor experimenta un crecimiento, lentamente hasta los 14 de días de envejecimiento del sol y de forma más acentuada hasta tiempos finales y que, de acuerdo con el análisis infrarrojo, se relaciona con el aumento del grado de condensación y la mayor riqueza en SiO<sub>2</sub>, de carácter hidrofóbico, dentro de la red del recubrimiento.

### **2.3.3. Microscopía electrónica de barrido**

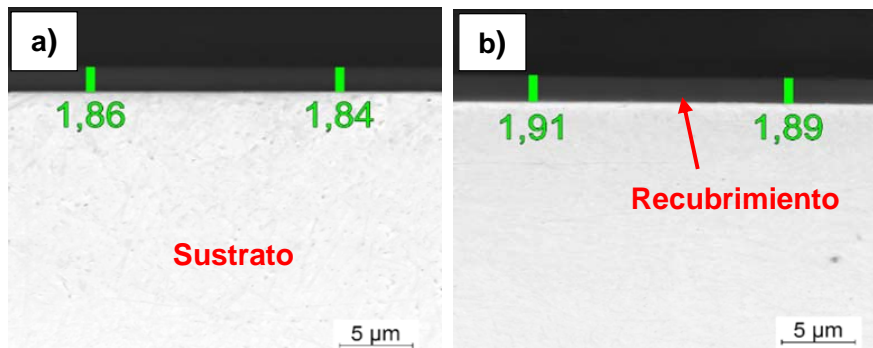
En la Figura 7 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos SB obtenidos sobre el acero inoxidable AISI 316L con diferentes tiempos de envejecimiento. Es posible observar que a mayores tiempos de envejecimiento el recubrimiento es cada vez más uniforme de manera que, a partir de los 7 días de envejecimiento, se ocultan en su totalidad las líneas de desbaste que todavía son perceptibles para aquellos realizados con soles de tiempos iniciales. Este resultado es producto del avance de las reacciones de hidrólisis y condensación que permiten, por una parte la liberación de grupos silanol necesarios para garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento y, por otra, el incremento en la viscosidad del sol necesaria para que el recubrimiento sea continuo y uniforme.

Figura 7. Micrografías electrónicas superficiales (SE) de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de envejecimiento.



Por otra parte, en las micrografías electrónicas de la sección transversal (Figura 8), se observa que los recubrimientos son uniformes, sin presencia de grietas, y que el espesor se encuentra alrededor de 1,9 µm, sin presentar variaciones significativas por encima de los 7 días de envejecimiento.

Figura 8. Micrografías electrónicas transversales (BSE) de los recubrimientos SB: a) 7 días y b) 28 días.



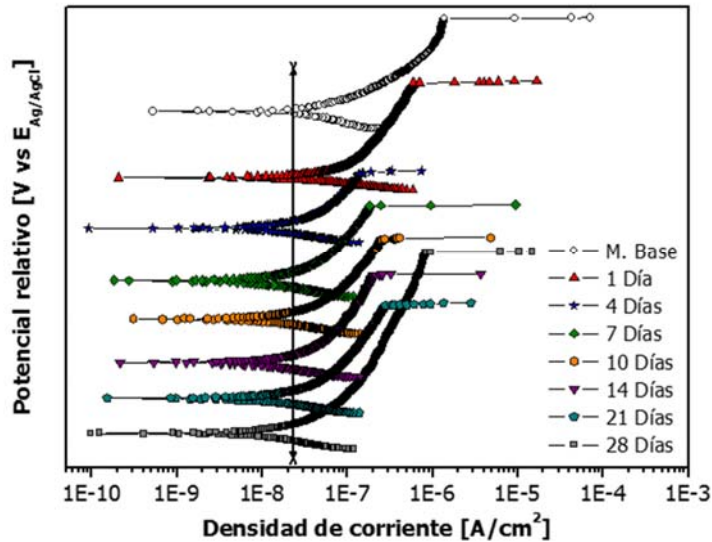
## 2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS SB

### 2.4.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 9 se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos SB con respecto al sustrato base para diferentes tiempos de envejecimiento después de una hora de inmersión en solución SBF. Se debe

aclarar que las curvas de polarización se presentan con un potencial relativo para facilitar el análisis visual de las mismas.

Figura 9. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos SB después de inmersión en SBF durante 1 hora.



Se observa que los recubrimientos presentan una mejoría en la resistencia a la corrosión con relación al sustrato base y que, a su vez, se incrementa con el aumento del tiempo de envejecimiento del sol. En este sentido, la densidad de corriente de corrosión disminuye progresivamente hasta alcanzar un valor en torno a  $2,0E-8 \text{ A/cm}^2$  (un orden de magnitud con respecto al material base ( $1,6E-7 \text{ A/cm}^2$ )) por encima de los 7 días de envejecimiento del sol y que permanece prácticamente constante para tiempos de envejecimiento superiores. Cabe resaltar que, en líneas generales, el rango de pasivación ( $E_{pic} - E_{corr}$ ) también se incrementa a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento duplicando finalmente el intervalo para tiempos de 28 días (860 mV) con relación al sustrato metálico (440 mV).

Ambos resultados posiblemente estén asociados a la mayor riqueza de  $\text{SiO}_2$  a medida que avanzan las reacciones de condensación que confiere a la estructura del recubrimiento un carácter hidrofóbico y, por tanto, aislante y protector. En la

Tabla 3 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos de la polarización anódica potenciodinámica.

*Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de polarización anódica para los recubrimientos SB después de inmersión en SBF durante 1 hora.*

	Tiempo de envejecimiento [días]	$E_{corr}$ [V]	$E_{pic}$ [V]	$i_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	Pasivación $E_{pic} - E_{corr}$ [mV]
<b>M. Base</b>	-	0,000	0,440	1,6E-7	440
<b>Recubrimiento SB</b>	1	0,220	0,675	6,0E-8	455
	4	0,140	0,399	3,3E-8	259
	7	0,171	0,535	2,3E-8	364
	10	0,155	0,550	2,6E-8	395
	14	0,060	0,480	2,4E-8	420
	21	0,150	0,597	2,1E-8	447
	28	0,100	0,964	2,2E-8	864

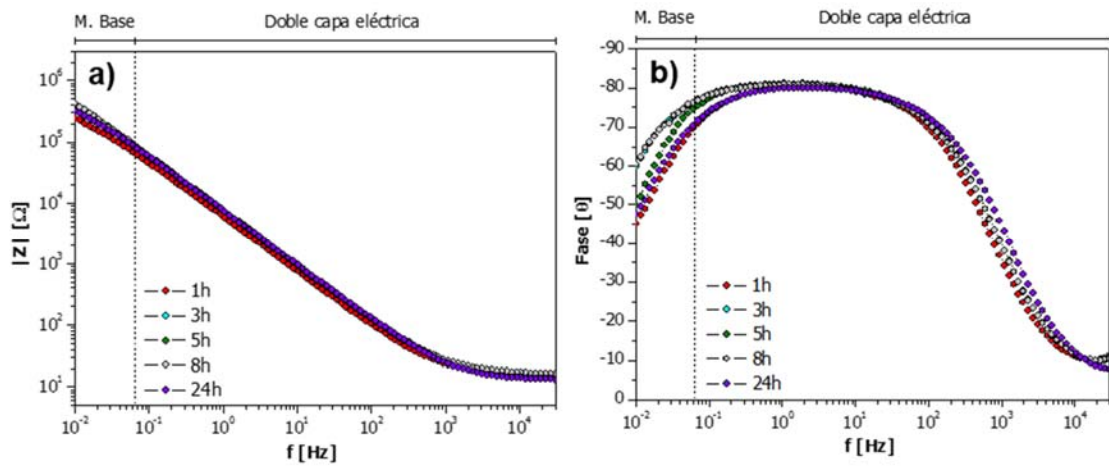
Con objeto de seleccionar un tiempo adecuado de envejecimiento del sol SB para la deposición posterior del recubrimiento dopado SCa, se tomó la decisión de continuar el estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica tomando los dos tiempos (mínimo y máximo) de envejecimiento que establecen las mejores propiedades electroquímicas y morfológicas, a saber, 7 y 28 días y conocer si realmente existen diferencias entre ambos.

#### **2.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)**

En la Figura 10 se muestran los diagramas de Bode del acero inoxidable AISI 316L después de su inmersión en solución SBF hasta un periodo de 24 horas. Se observan dos constantes de tiempo manifestadas por el cambio de pendiente (Figura 10(a)): la primera constante corresponde a la resistencia de la transferencia de carga ( $R_{TC}$ ) asociada a la doble capa eléctrica formada por la presencia de una película pasiva característica de los aceros inoxidables en la interface metal-solución, y la otra asociada a la dispersión de los iones presentes en el electrolito, que atraviesan la doble capa eléctrica. Por su parte en el

diagrama de Bode para el ángulo de fase (Figura 10(b)) se hace evidente la formación de una doble campana solapada entre frecuencias de 0,01 y 500 Hz, la cual no presenta variación importante para los diferentes tiempos de inmersión evaluados, hecho asociado a que el material no ha sufrido pérdida en sus propiedades, mientras que a frecuencias por encima de los 500 Hz, sobresale el comportamiento del electrolito.

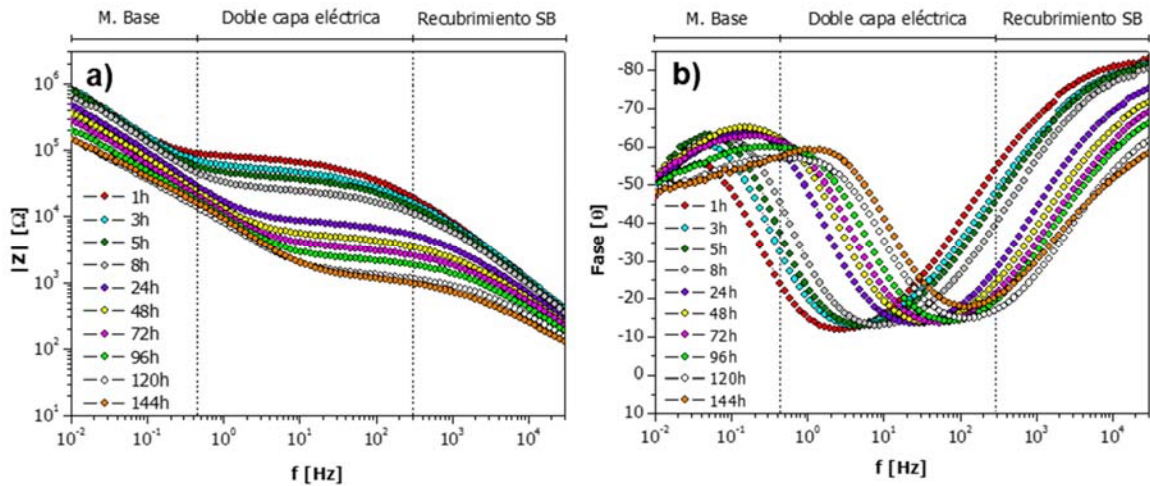
*Figura 10. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del sustrato.*



Por otro lado, con relación a los recubrimientos barrera con 7 días de envejecimiento del sol (Figura 11), se observan dos constante de tiempo, la primera ubicada a frecuencias por encima de 500 Hz, correspondiente al recubrimiento barrera, y la segunda constante asociada al sustrato observada anteriormente. En este sistema se destaca la desaparición de la capa pasiva que interacciona con el recubrimiento sol-gel para servir de anclaje con el sustrato metálico. También se resalta que la resistencia presentada por el recubrimiento (Figura 11(a)) es superior a la del material base, lo cual se confirma con el incremento de los valores del ángulo de fase (Figura 11(b)). Sin embargo, se encontró que, a medida que avanza el tiempo de inmersión, se presenta un desplazamiento gradual del diagrama de frecuencias menores a 1 Hz hacia intermedias entre 1 y 50 Hz, causado por la disminución progresiva de las

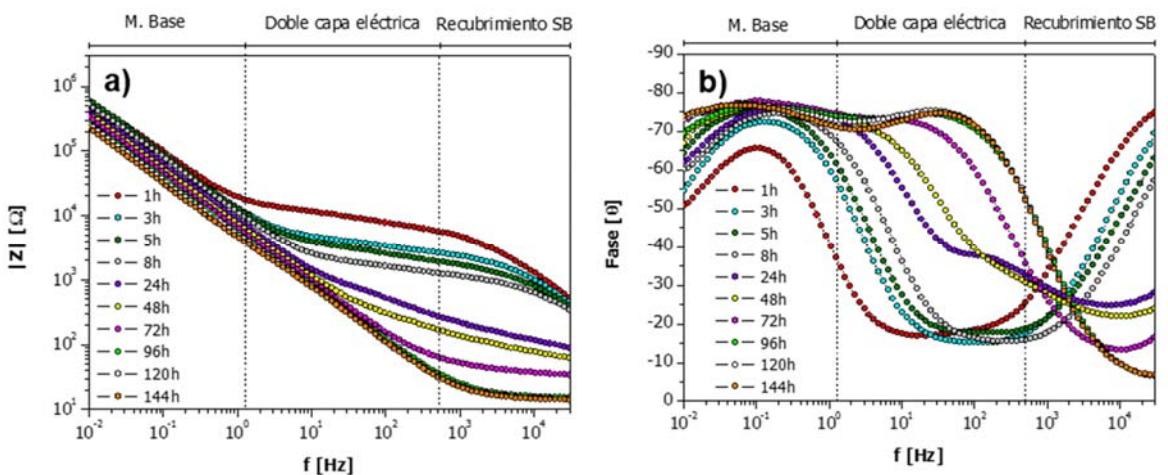
propiedades protectoras del recubrimiento asociada posiblemente a la pérdida de sus características hidrofóbicas. No obstante, el recubrimiento después de 6 días de inmersión mantiene su carácter protector.

Figura 11. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento con 7 días de envejecimiento.



Finalmente, con relación a los recubrimientos SB con 28 días de envejecimiento, se observa como el recubrimiento presenta una resistencia similar a la observada para los recubrimientos sintetizados con soles de 7 días de envejecimiento.

Figura 12. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento con 28 días de envejecimiento.

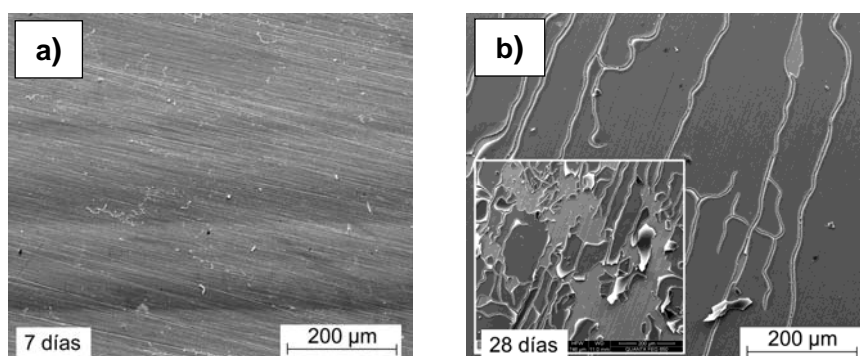


Sin embargo, observando la región de altas frecuencias se puede apreciar que el recubrimiento presenta falla después de las 24 horas de inmersión en la solución de ensayo de tal forma que, a partir de las 96 horas de inmersión, el recubrimiento no ofrece ninguna protección y se observa un comportamiento similar al del sustrato metálico (Figura 12(a)). Este fenómeno, origina a su vez la formación de una película intermedia entre el sustrato metálico y el recubrimiento, posiblemente compuesta por óxidos resultantes del proceso de corrosión y que es visible en el rango de frecuencias de 10 a 1000 Hz como una nueva constante de fase que no fue observada anteriormente (Figura 12(b)).

### 2.4.3. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 13 se presentan las imágenes correspondientes a las micrografías electrónicas de los recubrimientos SB para 7 y 28 días de envejecimiento después de 6 días de inmersión en solución SBF, donde se puede apreciar con claridad la diferencia del estado superficial de ambos recubrimientos evaluados. En este sentido, se puede observar que el recubrimiento sintetizado con soles de 7 días de envejecimiento permanece inalterado después del ensayo, mientras aquellos sintetizados con soles de 28 días presentan un agrietamiento severo visible a bajos aumentos y que trae como consecuencia su posterior desprendimiento.

*Figura 13. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos SB evaluados por EIE después de 6 días de inmersión en solución SBF: a) 7 días y b) 28 días.*



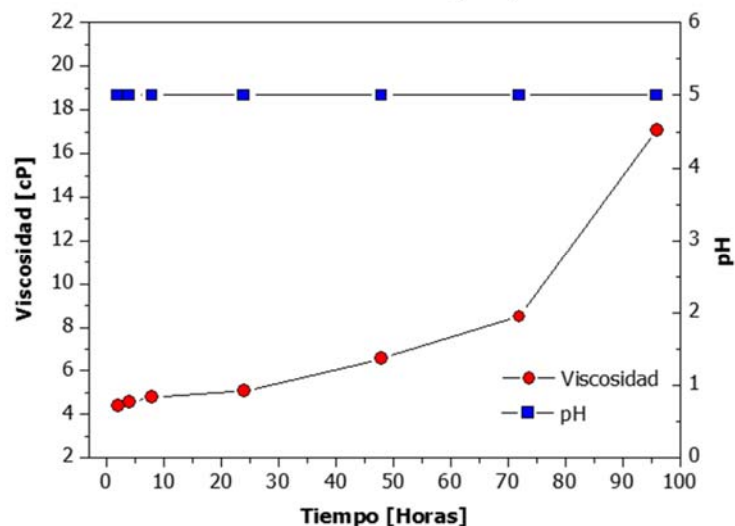
Este resultado parece indicar que el mayor contenido en SiO<sub>2</sub> presente en el recubrimiento a medida que progresa la hidrólisis y condensación del sol durante su envejecimiento, incrementa el carácter protector de los mismos debido a su carácter hidrofóbico, pero también aumenta paralelamente la fragilidad de los mismos posiblemente debido a la mayor viscosidad del sol a medida que evoluciona el proceso de gelificación. Así mismo, dicha evolución para tiempos finales de envejecimiento reduce de forma significativa la presencia de grupos silanol libres (Si-OH) necesarios para permitir la unión covalente recubrimiento-sustrato, por lo que finalmente también se ve afectado el grado de adhesión del recubrimiento.

Basado en los anteriores resultados, se pudo concluir entonces que la película más adecuada para realizar un recubrimiento multicapa barrera-dopado fue el de 7 días de envejecimiento, debido a la resistencia que presenta después de 6 días de inmersión en SBF.

## 2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES SCa

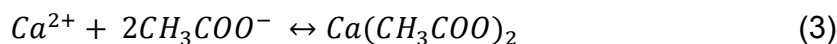
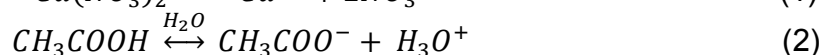
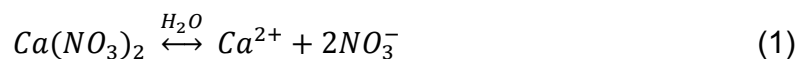
Con respecto al recubrimiento dopado con nitrato de calcio (SCa), en la Figura 14 se muestran las curvas de evolución de viscosidad y pH hasta su gelificación.

Figura 14. Evolución de la viscosidad y el pH de los soles SCa.

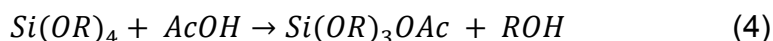


Lo primero que se evidencia es que los soles SCa presentan una menor estabilidad que los soles SB de tal forma que la viscosidad varió entre 4,37 cP (inicial) y 17,06 cP (final) antes de su gelificación que sucedió en un tiempo aproximado de apenas 96 horas (4 días). Por otro lado, el pH del sol se vio incrementado en una unidad, permaneciendo invariante en un valor de 5 durante todo el proceso.

El efecto de la presencia de calcio en el sol puede ser explicado por la posible reacción entre los iones de calcio ( $Ca^{2+}$ ) y los de acetato ( $CH_3COO^-$ ) provenientes de la disociación del nitrato de calcio (Ec. 1) y el ácido acético en agua (Ec. 2), respectivamente, dando lugar a la formación de acetato de calcio (Ec. 3), que posteriormente se descompone nuevamente en presencia de agua incrementando el pH del sol [39-42]:



Por otro lado, el calcio actúa como agente nucleante y acelerador de la reacción de condensación aumentando la viscosidad del sol SCa de forma más rápida y dando lugar a la formación de estructuras CaO-SiO<sub>2</sub> [41,42]. Otro razonamiento que explicaría este fenómeno está relacionado con el poder estabilizante del anión acetato. Dicho anión acetato (específicamente el ácido acético) suele ser empleado en la síntesis sol-gel debido a capacidad de formar complejos con los precursores bloqueando la etapa de condensación y retardando, de este modo, el proceso de gelificación (Ec. 4) [18]:



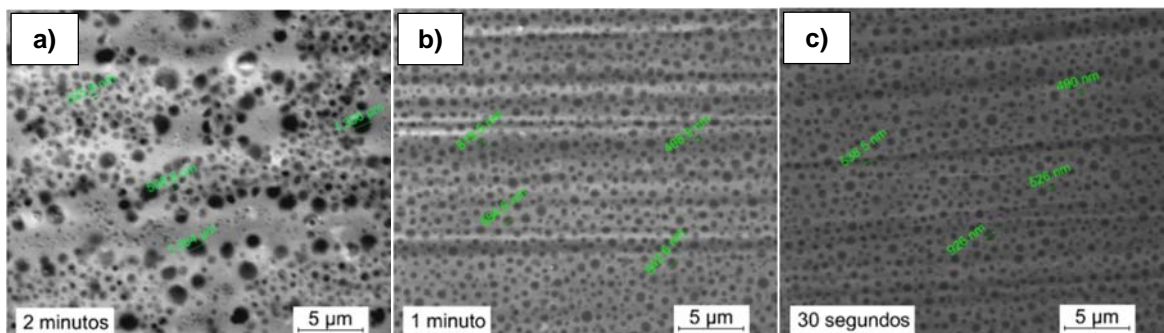
En este sentido, el consumo de anión acetato en presencia de calcio podría reducir la cantidad de éste disponible para reaccionar con los precursores y, por tanto, desestabilizar el sol acelerando el proceso de condensación.

## 2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA SB-SCa

En la Figura 15 se muestran las micrografías superficiales de los recubrimientos multicapa obtenidos bajo diferentes condiciones de deposición. Es de aclarar que dichos recubrimientos fueron preparados con el sol barrera de 7 días de envejecimiento y un sol dopado con calcio de 4 horas de envejecimiento (el estudio del efecto del tiempo de envejecimiento en las características de los soles dopados no fue incluido como parte de los objetivos del presente proyecto ya que se evaluará en trabajos posteriores).

Es de aclarar que los recubrimientos obtenidos para tiempos entre deposiciones de 30 minutos con tratamiento térmico a 60°C y sin tratamiento a temperatura ambiente no presentaron buena adherencia y uniformidad, presentando agrietamiento en todos los casos (Anexo B). Por otro lado, para tiempos entre 30 segundos y 2 minutos se observó una mejora sustancial en la calidad del recubrimiento, cuya uniformidad se vio incrementada con la reducción del tiempo entre deposiciones. También cabe destacar la porosidad de la película superficial, asociado a la mayor inestabilidad del sol en presencia de calcio que acelera el proceso de condensación que permite obtener estructuras más porosas, con tamaño de poro entre 400 y 1000 nm.

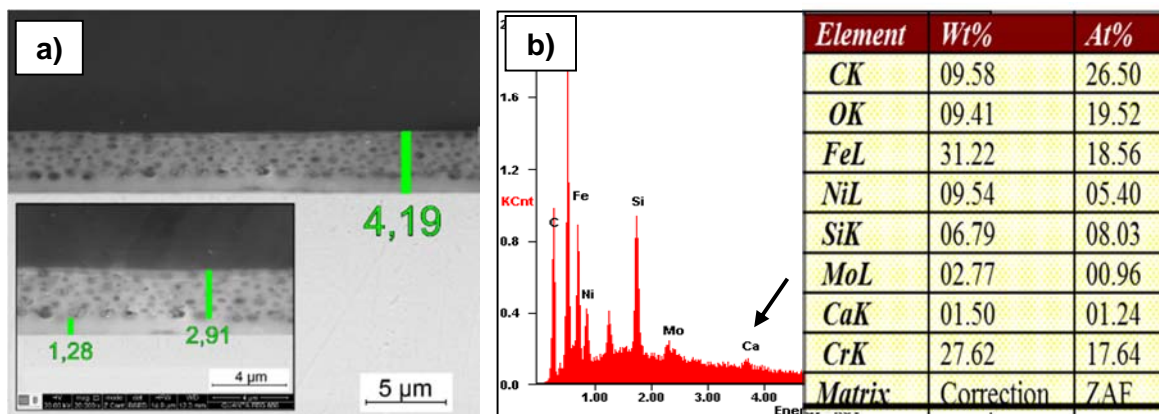
*Figura 15. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos multicapa para diferentes tiempos entre deposiciones.*



Por otro lado, la micrografía de la sección transversal del recubrimiento SB-SCa con 30 segundos entre deposiciones, permite apreciar que aparentemente existe una adecuada adhesión entre ambas películas y que en ambos casos existe

continuidad y uniformidad (Figura 16(a)). También fue posible advertir que el espesor del recubrimiento multicapa (4 mm) es en magnitud más o menos el doble del monocapa SB; sin embargo el espesor de este último se ve reducido al estar en contacto con el recubrimiento dopado casi a la mitad posiblemente debido a la interacción química existente entre ambos durante el proceso de deposición. Además mediante un análisis EDX se confirmó la presencia de calcio en la red porosa (Figura 16(b))

Figura 16. Micrografía electrónica transversal (y detalle) del recubrimiento SB-SCa con 30 segundos entre deposiciones.

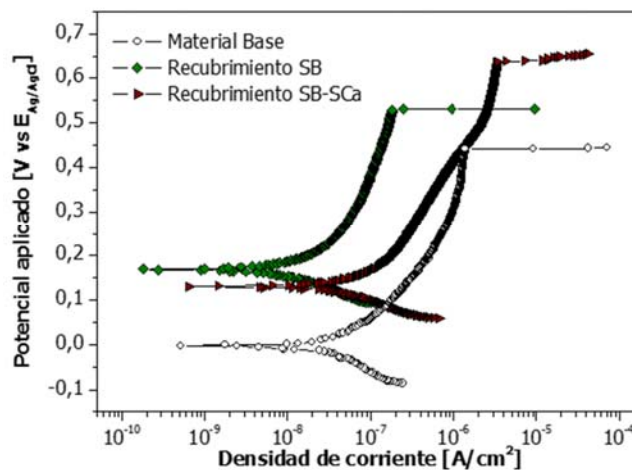


## 2.7. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN y BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA

### 2.7.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 17 se muestra la curva de polarización anódica potenciodinámica del recubrimiento SB-SCa en comparación con el material base y el recubrimiento SB. Se aprecia que el recubrimiento multicapa presenta aproximadamente la misma densidad de corriente de corrosión y rango de pasividad que el sustrato metálico, lo que parecer indicar que el recubrimiento barrera interno pierde sus propiedades protectoras al realizar la deposición del recubrimiento dopado con calcio superficial.

Figura 17. Curvas de polarización anódica obtenidas para el MB y los recubrimientos SB y SB-SCa después de inmersión en SBF durante 1 hora.

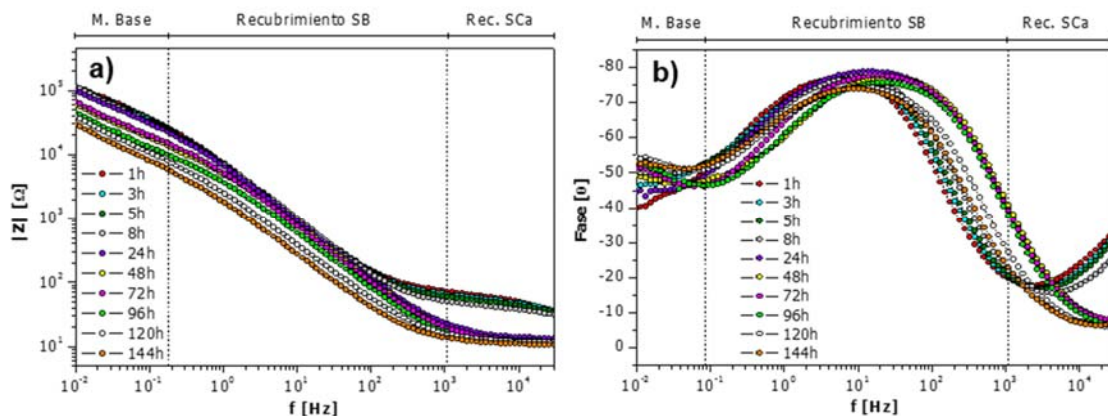


Este hecho posiblemente pueda estar asociado a la reducción de espesor observada en la caracterización del recubrimiento.

### 2.7.2. Ensayo de impedancia electroquímica (EIE) para el recubrimiento multicapa dopado con sales de Calcio.

Se decidió realizar las pruebas de impedancia electroquímica para el recubrimiento multicapa SB-SCa, para la película con tiempos entre deposiciones de 30 segundos, debido a la homogeneidad del recubrimiento en términos de porosidad con relación a tiempos mayores entre deposiciones, buscando asegurar una mayor área superficial dopada. Las curvas obtenidas permitieron confirmar la disminución en la resistencia del recubrimiento hasta aproximadamente 100.000 ohm•cm<sup>2</sup>, notablemente inferior que la resistencia observada para el recubrimiento monocapa (Figura 18(a)). Además, a altas frecuencias se hace visible que el recubrimiento dopado pierde las propiedades protectoras después de 24 horas de inmersión, posiblemente acelerada por la presencia de poros en el recubrimiento que favorece la permeación del electrolito en su interior.

Figura 18. Diagramas de Bode del recubrimiento SB-SCa para diferentes tiempos de inmersión en solución SBF.



Cabe destacar, la formación de una nueva fase en el rango de bajas frecuencias asociada a la presencia de una impedancia de Warburg, indicativo de la existencia de una difusión aparente de iones a través de la red del recubrimiento, lo que indicaría la actividad superficial del recubrimiento cuando el material es sumergido en solución fisiológica simulada (Figura 18(b)).

La simulación del proceso de corrosión mediante circuitos equivalentes de todos los sistemas estudiados (sustrato metálico, recubrimiento SB y recubrimiento multicapa SB-SCa) se compara en la Figura 19, mientras que los parámetros electroquímicos resultantes de dicha simulación se presentan en el Anexo C. En primer lugar, el comportamiento del acero inoxidable desnudo (Figura 19(a)) para tiempos de inmersión inferiores a 24 horas, se asemeja a un sistema compuesto de dos circuitos en paralelo, en donde  $R_{Elec}$  es la resistencia del electrolito,  $R_{Pas}$  es la resistencia de la película pasiva del acero inoxidable de alrededor de  $200.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , y  $CPE_{Pas}$  la capacitancia de dicha película;  $R_{TC}$  es la resistencia a la transferencia de carga de alrededor de  $7.500 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , y  $CPE_{TC}$  es su respectiva capacitancia.

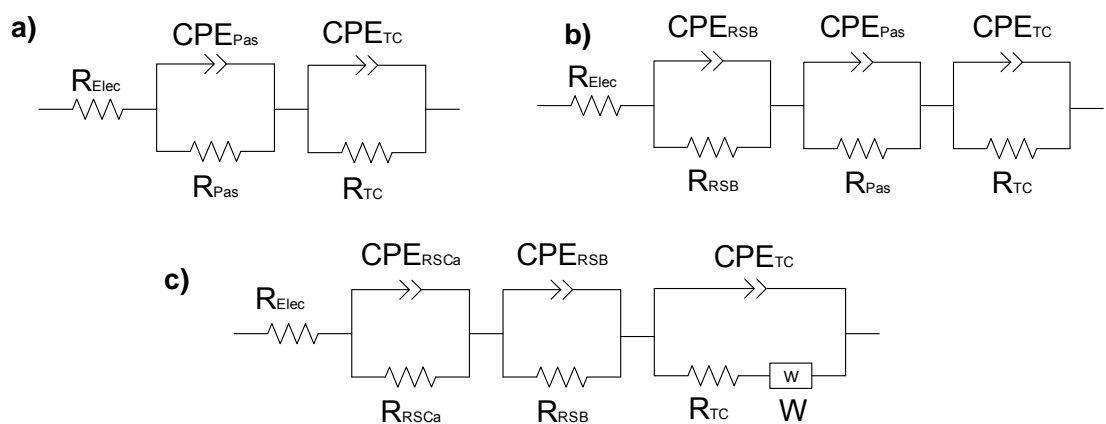
Para el sustrato recubierto con el sol barrera (Figura 19(b)) aparece un nuevo circuito conformado por la resistencia del recubrimiento  $R_{RSB}$  de alrededor de  $1.000.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , y su respectiva capacitancia  $CPE_{RSB}$ . Por su parte, los

circuitos correspondientes a la transferencia de carga y a la formación de la capa pasiva se mantienen. Sin embargo, el recubrimiento obtenido a partir del sol SB de 28 días de envejecimiento, presenta un comportamiento similar al descrito para el material base cuando el recubrimiento falla y se desprende.

Por último, en el análisis del recubrimiento SB-SCa se observa una disminución en la resistencia del recubrimiento dopado ( $R_{RSCa}$ ) asociado a su porosidad inherente que permite la permeación de electrolito; así como del recubrimiento SB ( $R_{RSB}$ ) ( $13.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) debido a la disminución de su espesor (Figura 19(c)).

También se muestra una modificación en el circuito, que confirma la teoría de una posible difusión de sales en los poros de la película, y que se representa mediante un elemento de Warburg.

*Figura 19. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión: a) Material base, b) Recubrimientos SB y c) Recubrimiento SB-SCa.*

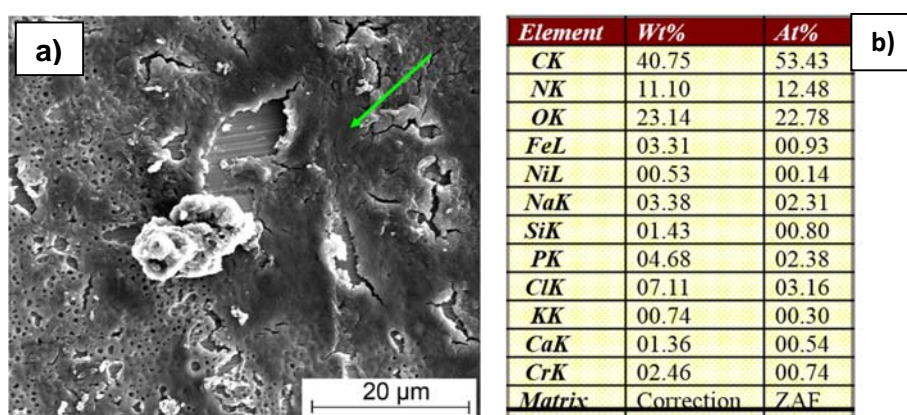


### 2.7.3. Evaluación de la bioactividad

Para concluir, en la Figura 20 se muestran la micrografía electrónica y el análisis EDX del recubrimiento SB-SCa después de 6 días de inmersión en solución SBF a  $36\pm 2^\circ\text{C}$ . Cabe resaltar inicialmente que, como se esperaba, el sustrato base y el recubrimiento barrera no presentó formación de ningún tipo de precipitado rico en Ca o P en su superficie después del ensayo, indicativo de que dichas superficies no son bioactivas (Anexo D). Por otro lado, con relación al SB-SCa, se observa

que posterior al proceso de inmersión aparecen zonas con agrietamiento, en donde el recubrimiento pierde sus características porosas y adopta una tonalidad oscura y un aspecto amorfo. El análisis EDX sobre dicha zona permitió identificar la presencia de un compuesto en el cual prácticamente el 95% está constituido por C, N O, Na y Cl con contenidos minoritarios del resto de los elementos.

Figura 20. Análisis SEM-EDX del recubrimiento SB-SCa después de 6 días de inmersión en solución SBF: a) Micrografía electrónica y b) Análisis EDX de la muestra.



Con el fin de buscar una explicación a dicho fenómeno se volvió a revisar la composición de la solución empleada para el ensayo (SBF) y se observó la presencia mayoritaria de dos componentes, NaCl y tris-aminometano ((CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>, TRIS) (alrededor del 90% en peso de la composición de la solución SBF entre ambos, (Anexo A)) que explicarían el porqué del resultado del análisis EDX. En el caso particular del reactivo TRIS, éste se emplea para ajustar el pH de la solución SBF. Sin embargo, en su estructura presenta un grupo NH<sub>2</sub> que se caracteriza por su fuerte basicidad y que posiblemente podría estar reaccionando de forma selectiva con el grupo epoxi del precursor GPTMS presente en el recubrimiento. Resultados similares han sido observados en otras investigaciones donde se emplearon precursores GPTMS y precursores con grupo amino en su constitución (APTES) como precursores de películas orgánicas para favorecer el entrecruzamiento entre cadenas durante la síntesis de recubrimientos

híbridos [20,38,43,44]. Este hecho explicaría las cantidades tan notables de nitrógeno detectadas en el análisis EDX y que no están asociadas a la presencia de calcio, que aparece en composición minoritaria.

Por otro lado, la degradación del recubrimiento y la formación de los compuestos amorfos (posiblemente polímeros) dificultaron el estudio de la bioactividad ya que enmascaran gran parte de la superficie. Sin embargo, el análisis EDX confirmó la presencia, aunque en contenidos minoritarios de Ca y P, por lo no se puede descartar el carácter bioactivo del recubrimiento SCa y se recomienda para estudios posteriores la búsqueda de otro tipo de reactivo diferente al TRIS para la estabilización del pH de la solución SBF o, en su caso, el empleo de otro tipo de solución fisiológica simulada como la solución Hank para realizar estudios de bioactividad superficial (e incluso de resistencia a la corrosión) de recubrimientos con GPTMS en su composición.

### 3. CONCLUSIONES

- La síntesis sol-gel con precursores TEOS-GPTMS permite obtener recubrimientos multicapa homogéneos y continuos pero con morfología, composición y funcionalidad diferentes dependiendo de la aplicación específica requerida.
- El carácter estable que presenta el sol barrera favorece la formación recubrimientos uniformes sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L, que mejoran sus propiedades electroquímicas en medios fisiológicos simulados, disminuyendo su densidad de corriente en un orden de magnitud y ampliando, en líneas generales, el rango de protección.
- Por otro lado, la adición nitrato de calcio a los soles acelera el proceso de gelificación lo que conduce a la formación de recubrimientos porosos, condición importante con objeto de incrementar su actividad superficial.
- La deposición de recubrimientos multicapa permite incrementa el espesor del mismo; sin embargo, existe una reducción del espesor de la película SB. Por otro lado, a medida que disminuye el tiempo entre deposiciones es posible obtener mayor homogeneidad y menor tamaño de poro.
- El ensayo de bioactividad demostró la presencia de fósforo y calcio en la superficie del recubrimiento SCa, por lo que no se descarta el carácter bioactivo del recubrimiento. Sin embargo, la degradación del mismo en la solución SBF enmascaró el resultado del ensayo.

#### 4. RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo el estudio electroquímico y de bioactividad en soluciones fisiológicas simuladas diferentes a la SBF (solución Hank) y comparar los resultados obtenidos, con el fin de conocer la influencia del reactivo tris-aminometano sobre el recubrimiento. Adicionalmente, investigar la posibilidad de emplear otro agente estabilizador del pH de dicha solución.
- Evaluar la posibilidad de generar recubrimientos multicapa barrera (SB-SB) antes de realizar la deposición de la película dopada (SCa), con el fin de mejorar las características protectoras de ese recubrimiento barrera.
- Estudiar la influencia del agente dopante, variando las proporciones de calcio con el fin de incrementar las propiedades bioactivas del recubrimiento; de igual forma incluir en el dopaje sales de magnesio, ya que este elemento permite promover la mineralización ósea, controlar el crecimiento de cristales de HA y estimular directamente la proliferación de osteoblastos sin presentar efectos adversos en el organismo [45].

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- [1] LIZARBE M. Sustitutos de tejidos: De los biomateriales a la Ingeniería Tisular. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales 2007; Vol. 101, Nº 1:227-249.
- [2] MORATO A., NARVAEZ I., TORIBIO C. Ciencia de la salud: El futuro de los biomateriales. Producciones editoriales S.A 2004; 6-7.
- [3] GIL F.J., GINEBRA M.P., PLANELL J.A. Metales y aleaciones para substitutos de tejidos duros. Biomedical VII 1999; 13:73-78.
- [4] WITTE F., HORT N., VOGT C., COHEN S., KAINER K., WILLUMEIT R, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. Opinion in Solid State and Materials Science 2008; 12:63-72.
- [5] NASAB M.B., HASSAN M.R. Metallic biomaterials of knee and hip, Review. Trends Biomater Artif Organs 2010; Vol. 24:69-82.
- [6] 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 behavior of AISI 316Ti and 321 stainless steels. Science Direct 2007; 55:2239-2251.
- [7] BELZUNCE F.J. Estructuras transformaciones, tratamientos térmicos y aplicaciones. Universidad de Oviedo. 2001.
- [8] PARDO A., MERINO M.C., COY A.E., VIEJO F., ARRABAL R., MATYKINA E. Pitting corrosion behavior of austenitic stainless Steel combining effects of Mn and Mo additions. Corrosion Science 2008; 50:1796-1806.
- [9] BURGUERA J.L., BURGUERA M. Molybdenum in human whole blood of adult residents of the Merida State (Venezuela). Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 2007; 21:178–183.
- [10] CIESLAK W., PAP K., BUNCH D.R., REINEKS E., JACKSON R., STEINLE R., WANG S. Highly sensitive measurement of whole blood chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry. Clinical Biochemistry 2013; 46:266–270.

- [11] CHRISTENSEN J.M. Human exposure to toxic metals: Factors influencing interpretation of biomonitoring results. *The Science of the Total Environment* 1995; 166:89-135.
- [12] BARRIOS I., VÁSQUEZ M., SPADAVECCHIA U. Estudio comparativo de la bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en fluido simulado del cuerpo. *Rev Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. Vol. 25 n.1-2 Caracas 2005.
- [13] MATÍAS J. Preparación y caracterización de recubrimientos bioactivos sobre la superaleación MA-956. *Biomat, Centro de Biomateriales*. Universidad de la Habana. La Habana 2005.
- [14] MOHSENI E., ZALNEZHAD E., BUSHROA A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V: A review. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2014; 48: 238-257.
- [15] LOPEZ A., GARCÍA C., ABAD P., MÁRQUEZ M. Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos. *Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín*. Vol 20/No1, 2007.
- [16] ČURKOVIĆ L., OTMAČIĆ H., SALOPEK S., MAJIĆ M., ŠEGOTA S. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films. *Corrosion Science* 2013; 77:176-184.
- [17] SHARIFNABI A., FATHI M., EFTEKHARI B., HOSSAINALIPOUR M. The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. *Applied Surface Science* 2014; 288:331-340.
- [18] ROJAS M. Diseño y síntesis de materiales "A medida" mediante el método de sol-gel. *Universidad Nacional de Educación a distancia* 2012. 1<sup>ra</sup> Edición.
- [19] REYES J. Tesis de postgrado: Aplicación de la técnica Sol-Gel. *Universidad de Colima*. México 2003.

- [20] HERNÁNDEZ C., REMOLINA E., CONTRERAS G., PARADA N., COY A.E., VIEJO F. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Rev LatinAm Mat* 2014; 34(2):251-261.
- [21] LAMAKA S.V. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochemical Acta* 2008; 53:4773-83.
- [22] SARMENTO V., SCHIAVETTO M., HAMMER O., BENEDETTI A., FUGIVARA C., SUEGAMA P., PULCINELLI S., SANTILLI C. Corrosion protection of stainless Steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. *Surface & Coatings Technology* 2010; 204:2689-2701.
- [23] GARCÍA M. Tesis doctoral: Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. Instituto Universitario mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Valencia 2012.
- [24] GALIO A.F., LAMAKA S.V., ZHELUDKEVICH M.L., DICK L.F.P., MÜLLER I.L., FERREIRA M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coating Technology* 2010; 204:1479-148.
- [25] ZHIJIAN W., YAN J., TAEHOON K., KANGTAEK L. Effects of surface coating on the controlled release of vitamin B1 from mesoporous silica tablets. *Journal of Controlled Release* 2007; 119: 215-21.
- [26] FUMIO K., SATORU S., TETSURO O., TAKESHI F., MASAHIDE S., NOBORU S. Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino-functional silane coupling agent in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 349: 70-6.
- [27] MENDOZA, EMIGDIO, & GARCÍA, CLAUDIA. (2007). Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte. *DYNA*, 74(153), 101-110. Retrieved July 07, 2014.
- [28] INZUNZA D. Preparación de recubrimientos nanoestructurados para la oseeintegración de superficies de titanio. Universidad de Chile. Santiago de Chile 2012.

- [29] ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: Active Standard ASTM D7334, ASTM D7334 - 08(2013). Vol. 06.01.
- [30] KOKUBO T., TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bond bioactivity *Biomaterials* 2006; 27:2907-2915.
- [31] RUEDA L.M. Tesis de grado: Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de Magnesio. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga 2013.
- [32] REMOLINA, E. Síntesis, Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel dopados con sales de Cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Tesis de trabajo de investigación. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2014.
- [33] MARTÍNEZ J.R. Mapeo estructural de Sílica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja. *Revista Mexicana de física* 2002;48(2):142-149.
- [34] LIMPO J., RUBIO J., OTEO L. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Instituto de Cerámica y Vidrio* 1993;32(1):31-35
- [35] GUANGQI L., JIANZHONG S. QIYUN Z. Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Curing Agent Modified by Silane. *Chin. J. Chem. Eng China*. Vol. 15(6), p. 899—905. 2007.
- [36] GONZÁLEZ M.G., CABANELAS J.C., BASELGA J.. Applications of FTIR on Epoxy Resins—Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *University Carlos III of Madrid, Madrid*. Vol 13, 262-272.
- [37] MACAN J., IVANKOVI H., IVANKOVI M., MENCER H.J. Study of cure kinetics of epoxy-silica organic–inorganic hybrid materials. *Thermochemica Acta, Croatia*. Vol. 414, p. 219–225. 2004.
- [38] LAZGHA M., SALEH K., GUIGON P. Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Chemical engineering research and design, Cedex*. Vol. 88, p. 686–692. 2010.

- [39] AHUMADA L.M., RODRÍGUEZ J.E. Uso de SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Rev. Acad Colomb. Cienc. 30(117):518-594, 2006.
- [40] RODRÍGUEZ J.E., MAFLA A., ANDRADE G., LATORRE G. Obtención de soles estables de sílice – titanio utilizando como acomplejante acetilacetato. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 22 n.1 2002.
- [41] YONG K., KAWACHI G., KIKUTA K., BAEK S., KAMITAKAHARA M., OHTSUKI C. Preparation of bioactive spherical particles in the CaO-SiO<sub>2</sub> system through sol-gel processing under coexistence of poly(ethylene glycol). Journal of the European Ceramic Society 2008; 28:1595-1602.
- [42] MERCADO C. Tesis de pregrado: Síntesis por vía sol-gel y caracterización de la estructura y microestructura de 3CaO-2SiO<sub>2</sub> para su uso como biomaterial. México D.F., 2008.
- [43] DUARTE N., HERNANDEZ L. Tesis de grado: Evaluación del tiempo de envejecimiento y la proporción del agente de entrecruzamiento APS, en la calidad de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales lantánidas depositados sobre aleaciones de Magnesio WEX. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga 2012.
- [44] BRAMBILLA R., POISSON J., RADTKE C., MIRANDA M., CARDOSO B. Sol-gel preparation of aminopropyl – silica –magnesia hybrid materials. J Sol-Gel Sci Technol. 2011:59:135-144.
- [45] QI G., ZHANG S., KHOR K.A., LIU C., ZENG X., WENG W., QIAN M. In vitro effect of magnesium inclusion in sol-gel derived apatite. Thin Solid Films 2008; 516: 5176-5180.

## BIBLIOGRAFÍA

AHUMADA L.M., RODRÍGUEZ J.E. Uso de SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Rev. Acad Colomb. Cienc. 30(117):518-594, 2006.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: Active Standard ASTM D7334, ASTM D7334 - 08(2013). Vol. 06.01.

BARRIOS I., VÁSQUEZ M., SPADAVECCHIA U. Estudio comparativo de la bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en fluido simulado del cuerpo. Rev Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 25 n.1-2 Caracas 2005.

BELZUNCE F.J. Estructuras transformaciones, tratamientos térmicos y aplicaciones. Universidad de Oviedo. 2001.

BRAMBILLA R., POISSON J., RADTKE C., MIRANDA M., CARDOSO B. Sol-gel preparation of aminopropyl – silica –magnesia hybrid materials. J Sol-Gel Sci Technol. 2011:59:135-144.

BURGUERA J.L., BURGUERA M. Molybdenum in human whole blood of adult residents of the Merida State (Venezuela). Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 2007; 21:178–183.

CHRISTENSEN J.M. Human exposure to toxic metals: Factors influencing interpretation of biomonitoring results. The Science of the Total Environment 1995; 166:89-135.

CIESLAK W., PAP K., BUNCH D.R., REINEKS E., JACKSON R., STEINLE R., WANG S. Highly sensitive measurement of whole blood chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Clinical Biochemistry* 2013; 46:266–270.

ĆURKOVIĆ L., OTMAČIĆ H., SALOPEK S., MAJIĆ M., ŠEGOTA S. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films. *Corrosion Science* 2013; 77:176-184.

DUARTE N., HERNANDEZ L. Tesis de grado: Evaluación del tiempo de envejecimiento y la proporción del agente de entrecruzamiento APS, en la calidad de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales lantánidas depositados sobre aleaciones de Magnesio WEX. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga 2012.

FUMIO K., SATORU S., TETSURO O., TAKESHI F., MASAhide S., NOBORU S. Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino-functional silane coupling agent in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 349: 70-6.

GARCÍA M. Tesis doctoral: Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. Instituto Universitario mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Valencia 2012.

GALIO A.F., LAMAKA S.V., ZHELUDKEVICH M.L., DICK L.F.P., MÜLLER I.L., FERREIRA M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coating Technology* 2010; 204:1479-148.

GIL F.J., GINEBRA M.P., PLANELL J.A. Metales y aleaciones para substitutos de tejidos duros. *Biomedical VII* 1999; 13:73-78.

GONZÁLEZ M.G., CABANELAS J.C., BASELGA J.. Applications of FTIR on Epoxy Resins—Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. University Carlos III of Madrid, Madrid. Vol 13, 262-272.

GUANGQI L., JIANZHONG S. QIYUN Z. Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Curing Agent Modified by Silane. Chin. J. Chem. Eng China. Vol. 15(6), p. 899—905. 2007.

HERNÁNDEZ C., REMOLINA E., CONTRERAS G., PARADA N., COY A.E., VIEJO F. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. Rev LatinAm Mat 2014; 34(2):251-261.

INZUNZA D. Preparación de recubrimientos nanoestructurados para la oseointegración de superficies de titanio. Universidad de Chile. Santiago de Chile 2012.

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

LAMAKA SV. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. Electrochemical Acta 2008; 53:4773-83.

LAZGHA M., SALEH K., GUIGON P. Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES). Chemical engineering research and design, Cedex. Vol. 88, p. 686–692. 2010.

LIZARBE M. Sustitutos de tejidos: De los biomateriales a la Ingeniería Tisular. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales 2007; Vol. 101, N° 1:227-249.

LIMPO J., RUBIO J., OTEO L. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Instituto de Cerámica y Vidrio 1993:32(1):31-35

LOPEZ A., GARCÍA C., ABAD P., MÁRQUEZ M. Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos. Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Vol 20/No1, 2007.

MACAN J., IVANKOVI H., IVANKOVI M., MENCER H.J. Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials. Thermochemica Acta, Croatia. Vol. 414, p. 219–225. 2004.

MARTÍNEZ J.R. Mapeo estructural de Sílica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja. Revista Mexicana de física 2002:48(2):142-149.

MATÍAS J. Preparación y caracterización de recubrimientos bioactivos sobre la superaleación MA-956. Biomat, Centro de Biomateriales. Universidad de la Habana. La Habana 2005.

MENDOZA, EMIGDIO, & GARCÍA, CLAUDIA. (2007). Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte. DYNA, 74(153), 101-110. Retrieved July 07, 2014.

MERCADO C. Tesis de pregrado: Síntesis por vía sol-gel y caracterización de la estructura y microestructura de  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  para su uso como biomaterial. México D.F., 2008.

MOHSENI E., ZALNEZHAD E., BUSHROA A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V: A review. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2014; 48: 238-257.

MORATO A., NARVAEZ I., TORIBIO C. *Ciencia de la salud: El futuro de los biomateriales*. Producciones editoriales S.A 2004; 6-7.

NASAB M.B., HASSAN M.R. Metallic biomaterials of knee and hip, Review. *Trends Biomater Artif Organs* 2010; Vol. 24:69-82.

PARDO A., MERINO M.C., COY A.E., VIEJO F., ARRABAL R., MATYKINA E. Pitting corrosion behavior of austenitic stainless Steel combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science* 2008; 50:1796-1806.

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 behavior of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Science Direct* 2007; 55:2239-2251.

QI G., ZHANG S., KHOR K.A., LIU C., ZENG X., WENG W., QIAN M. In vitro effect of magnesium inclusion in sol-gel derived apatite. *Thin Solid Films* 2008; 516: 5176-5180.

REMOLINA, E. *Síntesis, Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel dopados con sales de Cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8*. Tesis de trabajo de investigación. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2014.

REYES J. Tesis de postgrado: *Aplicación de la técnica Sol-Gel*. Universidad de Colima. México 2003.

RODRÍGUEZ J.E., MAFLA A., ANDRADE G., LATORRE G. Obtención de soles estables de sílice – titanio utilizando como acomplejante acetilacetato. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 22 n.1 2002.

ROJAS M. Diseño y síntesis de materiales “A medida” mediante el método de sol-gel. Universidad Nacional de Educación a distancia 2012. 1<sup>ra</sup> Edición.

RUEDA L.M. Tesis de grado: Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de Magnesio. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga 2013.

SARMENTO V., SCHIAVETTO M., HAMMER O., BENEDETTI A., FUGIVARA C., SUEGAMA P., PULCINELLI S., SANTILLI C. Corrosion protection of stainless Steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. Surface & Coatings Technology 2010; 204:2689-2701.

SHARIFNABI A., FATHI M., EFTEKHARI B., HOSSAINALIPOUR M. The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. Applied Surface Science 2014; 288:331-340.

WITTE F., HORT N., VOGT C., COHEN S., KAINER K., WILLUMEIT R, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. Opinion in Solid State and Materials Science 2008; 12:63-72.

YONG K., KAWACHI G., KIKUTA K., BAEK S., KAMITAKAHARA M., OHTSUKI C. Preparation of bioactive spherical particles in the CaO-SiO<sub>2</sub> system through sol-gel

processing under coexistence of poly(ethylene glycol). *Journal of the European Ceramic Society* 2008; 28:1595-1602.

ZHIJIAN W., YAN J., TAEHOON K., KANGTAEK L. Effects of surface coating on the controlled release of vitamin B1 from mesoporous silica tablets. *Journal of Controlled Release* 2007; 119: 215-21.

## ANEXOS

### ANEXO A

La solución SBF empleada para el desarrollo del presente proyecto fue preparada en el laboratorio. Su composición se presenta a continuación:

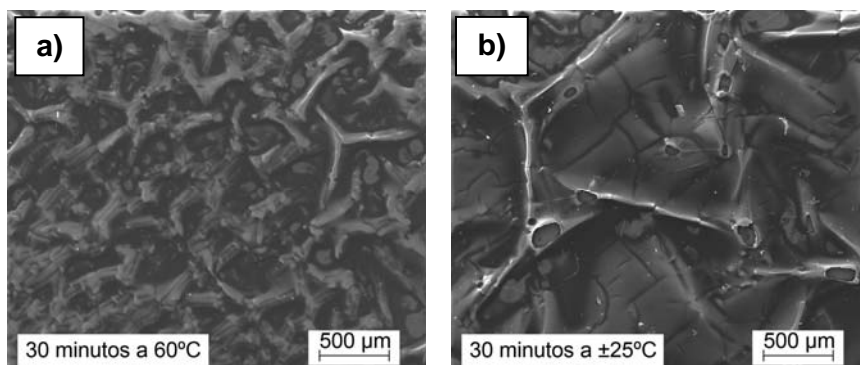
*Tabla 4. Composición de la solución simulada SBF.*

<b>COMPONENTE</b>	<b>CANTIDAD [g/l]</b>
NaCl	8,035
NaHCO <sub>3</sub>	0,355
KCl	0,225
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,231
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,311
1,0M – HCl	39 ml
CaCl <sub>2</sub>	0,292
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072
Tris-aminometano ((CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> )	6,118

## ANEXO B

En la Figura 21 se presentan las micrografías electrónicas de los recubrimientos SB-SCa para diferentes condiciones entre la deposición de la primera y segunda capa. Cabe resaltar que en dichas pruebas no se obtuvieron resultados favorables, ya que es posible observar agrietamiento del recubrimiento y poca adherencia de la película SCa sobre la SB.

*Figura 21. Micrografías electrónicas de recubrimientos SB-SCa para diferentes condiciones entre deposiciones: a) 30 minutos, 60°C y b) 30 minutos, temperatura ambiente.*



## ANEXO C

*Tabla 5. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero inoxidable AISI 316L y recubrimientos barrera (SB) con diferentes tiempos de envejecimiento, a diferentes tiempos de inmersión en solución SBF.*

Rec.	$t_{inm}$ [h]	$R_{Elec}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$CPE_{RSB}$ [F cm <sup>2</sup> ]	$n_{RSB}$	$R_{RSB}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$CPE_{Pas}$ [F cm <sup>2</sup> ]	$n_{Pas}$	$R_{Pas}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$CPE_{TC}$ [F cm <sup>2</sup> ]	$n_{TC}$	$R_{TC}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	Chi <sup>2</sup>	
<b>M. Base</b>	1	1,5E+01	-	-	-	2,4E-05	0,53	1,7E+01	9,1E-06	0,89	7,6E+03	8,7E-04	
	1	3,8E-08	1,2E-05	0,86	1,6E+06	5,5E-08	0,92	2,1E+04	1,6E-08	0,86	5,1E+04	1,3E-03	
<b>SB 7 días</b>	3	2,4E-09	1,1E-05	0,85	1,9E+06	5,9E-08	0,91	1,4E+04	1,3E-08	0,84	3,6E+04	1,1E-03	
	5	1,5E-09	1,2E-05	0,87	1,8E+06	6,5E-08	0,91	1,1E+04	1,5E-08	0,83	2,7E+04	9,8E-04	
	8	4,0E-09	1,2E-05	0,86	1,2E+06	7,0E-08	0,90	8,3E+03	1,6E-08	0,82	1,6E+04	1,0E-03	
	24	8,8E-08	1,6E-05	0,83	9,9E+05	1,4E-07	0,86	3,6E+03	3,0E-08	0,81	4,1E+03	8,1E-04	
	48	7,0E-08	2,0E-05	0,81	8,9E+05	2,1E-07	0,84	2,0E+03	3,3E-08	0,81	2,6E+03	7,4E-04	
	72	9,0E-08	2,4E-05	0,78	7,4E+05	2,9E-07	0,81	1,4E+03	4,8E-08	0,83	1,7E+03	8,6E-04	
	96	3,1E-05	2,9E-05	0,74	5,2E+05	4,3E-07	0,79	9,5E+02	8,1E-08	0,88	1,1E+03	1,6E-03	
	120	5,7E+00	3,8E-05	0,71	3,7E+05	4,6E-07	0,79	8,2E+02	7,7E-07	1,00	3,0E+02	1,9E-03	
	144	7,9E+00	3,3E-05	0,71	3,3E+05	7,7E-07	0,77	5,5E+02	5,8E-07	1,00	3,7E+02	4,4E-03	
	<b>SB 28 días</b>	1	2,0E-08	1,6E-05	0,87	1,0E+06	6,1E-08	0,86	5,1E+03	1,2E-08	0,70	6,8E+03	7,4E-04
		3	1,5E-08	1,7E-05	0,87	1,2E+06	6,6E-08	0,86	2,1E+03	1,6E-08	0,67	2,0E+03	3,9E-04
5		6,6E-05	1,7E-05	0,88	2,3E+06	1,0E-07	0,84	1,4E+03	1,1E-08	0,64	2,0E+03	2,1E-04	
8		4,1E-06	1,9E-05	0,87	1,4E+06	1,2E-07	0,83	9,1E+02	1,4E-08	0,63	9,3E+02	2,4E-04	
24		1,2E-06	2,3E-05	0,87	1,3E+06	2,6E-05	0,47	1,8E+02	4,6E-07	0,74	4,6E+02	2,2E-04	
48		1,3E-08	2,7E-05	0,86	2,4E+06	2,9E-05	0,47	9,0E+01	2,8E-07	0,65	1,9E+02	2,1E-04	
72		2,2E-06	-	-	-	2,8E-04	0,32	5,1E+01	4,8E-06	0,85	1,5E+07	1,3E-03	
96		1,3E+01	-	-	-	3,9E-08	1,00	1,9E+00	5,5E-06	0,84	3,3E+06	1,5E-03	
120		1,4E+01	-	-	-	1,4E-04	0,91	5,1E+02	8,7E-06	0,87	3,3E+06	6,6E-04	
144	1,4E+01	-	-	-	1,2E-04	0,89	6,6E+02	1,1E-05	0,87	3,3E+06	7,1E-04		

Tabla 6. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el recubrimiento barrera-dopado (SB-SCa) a diferentes tiempos de inmersión en solución SBF.

Rec.	$t_{imm}$ [h]	$R_{Elec}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$CPE_{RSCa}$ [F cm <sup>2</sup> ]	$n_{RSCa}$	$R_{RSCa}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$CPE_{RSB}$ [F cm <sup>2</sup> ]	$n_{RSB}$	$R_{RSB}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$CPE_{TC}$ [F cm <sup>2</sup> ]	$n_{TC}$	$R_{TC}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$W-R$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$W-T$	$W-P$	$Chi^2$
SB-SCa	1	4,3E-08	5,3E-05	0,84	1,9E+04	6,9E-04	1,00	1,3E+04	1,9E-09	0,50	82,94	6,5E-02	2,5E-06	0,51	5,4E-04
	3	1,8E-07	5,4E-05	0,84	1,5E+04	8,4E-04	0,99	1,2E+04	1,8E-09	0,51	70,48	6,6E-02	2,4E-06	0,50	8,0E-04
	5	2,0E-08	6,5E-05	0,86	9,5E+03	2,3E-04	0,94	8,7E+03	2,4E-09	0,52	64,24	8,7E-02	1,8E-06	0,48	5,3E-04
	8	1,7E-08	6,2E-05	0,86	8,2E+03	1,0E-04	0,93	8,0E+03	2,1E-09	0,52	51,06	7,7E-02	2,0E-06	0,49	2,8E-04
	24	4,01	1,3E-04	0,91	6,1E+03	6,6E-06	0,65	1,7E+03	3,4E-10	0,47	8,90	7,4E-01	2,0E-05	0,51	1,1E-04
	48	8,05	8,5E-05	0,79	4,5E+03	2,7E-03	1,00	1,4E+03	8,7E-08	0,58	3,66	1,3E-01	1,2E-05	0,58	7,2E-05
	72	9,15	6,7E-05	0,81	8,4E+03	2,2E-03	1,00	1,3E+03	3,6E-07	0,63	3,06	3,4E-02	6,2E-06	0,59	9,9E-05
	96	8,82	1,4E-04	0,78	5,5E+03	1,1E-04	0,91	1,2E+03	9,9E-07	0,64	2,62	5,4E-02	8,3E-06	0,58	1,3E-04
	120	9,79	1,9E-04	0,76	2,9E+03	4,1E-04	0,96	1,0E+03	1,0E-06	0,64	2,02	3,2E-02	7,4E-06	0,57	6,0E-05
	144	8,46	2,8E-04	0,75	2,1E+03	1,8E-03	1,00	8,0E+02	6,2E-07	0,60	1,75	3,2E-02	8,3E-06	0,56	1,5E-04

## ANEXO D

En la Figura 22 se muestran las micrográficas del material base y del recubrimiento barrera después de 6 días de inmersión en solución SBF, en donde es posible observar que no se presentan precipitados ricos en Ca y P, por lo cual se descarta su carácter bioactivo.

*Figura 22. Micrográficas electrónicas de: a) Material base y b) Recubrimiento SB, después de 6 días de inmersión en solución SBF*

