

**ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS DE  
POLICAPROLACTONA / QUITOSANO / BIOVÍDRIO Y SU INFLUENCIA EN EL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO INOXIDABLE AISI SAE  
316L**

**OSCAR MAURICIO PRADA RAMIREZ  
ROLANDO ANTONIO BRICEÑO APARICIO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

**ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS DE  
POLICAPROLACTONA / QUITOSANO / BIOVÍDRIO Y SU INFLUENCIA EN EL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO INOXIDABLE AISI SAE**

**316L**

**OSCAR MAURICIO PRADA RAMIREZ  
ROLANDO ANTONIO BRICEÑO APARICIO**

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

**Director:**

**DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS  
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D**

**Co-director:**

**JHON HARRISON SIERRA URIBE  
Ingeniero Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

## *Dedicatoria*

*A mi madre Irma Graciela Ramírez García y a mi padre Oscar Mauricio Prada Cobos, por su ejemplo de lucha y superación, y su incansable apoyo que me ha permitido cumplir siempre mis metas*

*A mi tío Alberto Prada Cobos, por creer siempre en mí, y apoyarme durante toda mi carrera*

*A mis hermanos Valeria Prada Sierra, Juan Sebastián Gómez Ramírez y Samuel Prada Sierra por compartir con mígo su alegría y cariño en todo momento*

*A toda mi familia por estar siempre al tanto de mi progreso, y brindarme palabras de apoyo y motivación constante para salir a delante.*

*A mis amigos y compañeros Rolando Antonio Briceño Aparicio, Zayda Vanessa Castro Barón y Ricardo Villamizar David, por su compañía, apoyo y ayuda en el desarrollo de este trabajo, y durante todo el tiempo que estudiamos juntos.*

*A Dios, por guiarme por el buen camino, y darme la sabiduría para lograr siempre mis metas.*

*Por ultimo a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado durante transcurso de mi pregrado, quienes compartieron con mígo alegrías y preocupaciones, en especial los integrantes del centro de estudios de ingeniería metalúrgica, y la selección de Taekwondo de la universidad.*

*Oscar Mauricio Prada Ramírez*

## *Dedicatoria*

*Dedico la culminación de este proyecto a Dios todo poderoso, quien guía mis pasos en todo momento y me permite levantarme cada día con un aliento más de vida.*

*A mi papi que se encuentra descansando en la paz del señor, que aunque no le llegue a conocer por su corto suspiro en esta vida, intento seguir sus pasos, partiendo de enseñanzas dejadas por él en los recuerdos de mis familiares y en los recuerdos vagos que poseo.*

*A mi mamá Olga Aparicio Hernández y mi nona Domitila Hernández Reyes, quienes con su sacrificio, concejo y dedicación me brindaron comodidad para poderme enfocar en mis estudios.*

*A mis hermanos Marlon Jahir Vesga Aparicio, María Fernanda Vega Aparicio y Santiago Vesga Aparicio por su alegría en el cumplimiento de mis logros y por permitirme ser su ejemplo a seguir.*

*A mi padrastro Abelardo Vesga Rivera por aconsejarme cuando lo necesitaba y su responsabilidad hacia mi mamá y hermanos.*

*A mi familia, por la unión, apoyo, positivismo y enseñanzas que me transmitieron en la consecución de este importante escalafón en mi vida personal.*

*A mis compañeros y amigos Oscar Mauricio Prada Ramírez, Zayda Vanessa Castro Barón y Ricardo Villamizar David, que gracias a su amabilidad, disposición al aprendizaje, preocupación y carisma, me dejaron ver en ellos una familia más.*

*A mis amigos universitarios, de recreo y de trabajo, quienes con sus "apuntes" y formas de comportarse permitieron que dejara de lado las preocupaciones de mi vida diaria.*

*Sé que son cortas las líneas expresadas, pero es muy grande la admiración que tengo hacia ustedes, porque pocos se preocupan por otros y ustedes creyeron en mí, sin su ayuda hubiese sido muy difícil lograr esta meta que me propuse hace cinco años.*

*Infinitas gracias...*

*Rolando Antonio Briceño Aparicio*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al director del proyecto Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros, por su orientación durante el desarrollo del proyecto.

A nuestro co-director de proyecto Ing. Jhon Harrison Sierra Uribe, quien con su dedicación, tiempo y conocimientos permitió sembrar las bases para la realización de esta investigación.

Al profesor Fernando Viejo, por la donación de reactivos indispensable para el desarrollo del nuestro proyecto.

A los profesores de la escuela de ingeniería metalúrgica por brindarnos los conocimientos básicos para llevar a cabo nuestro proyecto de investigación, y por formarnos para nuestra vida profesional.

A los compañeros que conforman la plancha de ACIMET, quienes escucharon, participaron críticamente en la construcción de conceptos usados en este proyecto de investigación.

A los técnicos de Ingeniería Metalúrgica Ambrosio Carrillo y José Domingo, por colaborar con algunas de las mediciones realizadas y materiales de laboratorio.

A los grupos de investigación del GIC y GIMBA, quienes prestaron sus instalaciones, materiales y equipos para el desarrollo de este proyecto, y a sus integrantes por colaborar en el uso de los mismos.

A Carolina Luna y Carlos Chacón, encargados del laboratorio de microscopía electrónica de barrido, por sus conocimientos brindados y su colaboración prestada.

A la Universidad Industrial de Santander por brindar el espacio de discusión, divulgación y obtención de la información necesaria para el desarrollo de esta investigación.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	18
1. OBJETIVOS.....	21
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	21
1.1.1 Objetivos específicos .....	21
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	30
3.2 PREPARACIÓN DE SOLES DE BIOVIDRIO.....	30
3.2.1 Preparación de polvos de biovidrio .....	31
3.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN POLIMÉRICA POLICAPROLACTONA / QUITOSANO .....	31
3.4 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	33
3.4.1 Preparación de los sustratos.....	33
3.4.2 Recubrimientos de biovidrio.....	33
3.4.3 Recubrimientos de policaprolactona /quitosano.....	34
3.4.4 Recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio .....	34
3.5 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO .....	35
3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	36

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	37
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO .....	37
4.1.1 Análisis metalográfico .....	37
4.1.2 Análisis SEM-EDS del acero AISI SAE 316L.....	38
4.2 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO .....	39
4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	46
4.3.1 Resistencia a la polarización lineal (RPL).....	46
4.3.2 Polarización potenciodinámica.....	51
4.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	61
4.3.4 Análisis estadístico .....	66
4.3.4.1 Análisis de varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión.....	66
4.3.4.2 Análisis de varianza (ANOVA) para el potencial de picadura .....	68
5. CONCLUSIONES .....	71
6. RECOMENDACIONES .....	72
CITAS .....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	83
ANEXOS.....	85

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composiciones de las soluciones poliméricas preparadas. ....	32
Tabla 2. Composición semi cuantitativa EDS (%peso) del acero AISI/SAE 316L .	39
Tabla 3. Relación Ca/P de los diferentes recubrimientos a 0, 7, 15, 30 días de inmersión en SBF, obtenida por medio de EDS.....	45
Tabla 4. Valores de $R_p$ ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) para los diferentes recubrimientos después de su inmersión en SBF durante 0, 7, 15, 30 días .....	50
Tabla 5. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos originales .....	54
Tabla 6. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.....	56
Tabla 7. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 15 días.....	58
Tabla 8. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 30 días.....	60
Tabla 9. Análisis de Varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión. ....	66
Tabla 10. Pruebas de Múltiple Rangos para la velocidad de corrosión por tipo de recubrimiento .....	67
Tabla 11. Análisis de Varianza (ANOVA) para el potencial de picadura.....	69
Tabla 12. Pruebas de Múltiple Rangos para el potencial de picadura por tipo de recubrimiento.....	69

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Desarrollo experimental.....	29
Figura 2. Sol de biovidrio 45S5 .....	30
Figura 3. Polvos de biovidrio: a) sinterizados, b) molienda.....	31
Figura 4. Solución 50/50 policaprolactona/quitosano.....	32
Figura 5. Recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre acero 316L .....	33
Figura 6. Recubrimientos de policaprolactona/quitosano sobre acero 316L.....	34
Figura 7. Recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio sobre acero 316L.....	35
Figura 8. Microestructura acero inoxidable AISI SEA 316L: a) 100X, b) 200X, c) 500X, d) 1000X.....	38
Figura 9. a) fotomicrografía SEM acero 316L, b) espectro EDS acero 316L.....	39
Figura 10. Fotomicrografías SEM de los recubrimientos de a)P/Q, b) B y c) P/Q/B para los tiempos de inmersión de 0, 7, 15 y 30 días en SBF .....	41
Figura 11. Espectros EDS para recubrimientos de policaprolactona/quitosano para los tiempos de inmersión de a) 0, b) 7, c) 15 y d) 30 días en el fluido corporal simulado SBF.....	42
Figura 12. Espectros EDS para recubrimientos de biovidrio para los tiempos de inmersión de a) 0, b) 7, c) 15 y d) 30 días en el fluido corporal simulado SBF. ....	43

Figura 13. Espectros EDS para recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio para los tiempos de inmersión de a) 0, b) 7, c) 15 y d) 30 días en el fluido corporal simulado SBF.....	44
Figura 14. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos originales. ....	47
Figura 15. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 7 días.. ....	48
Figura 16. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 15 días .....	49
Figura 17. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 30 días .....	50
Figura 18. Valores de $R_p$ ( $\text{Ohm-cm}^2$ ) para los diferentes recubrimientos.....	51
Figura 19. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero AISI/SAE 316L a 0, 7, 15, 30 días de inmersión en SBF.....	52
Figura 20. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos originales .....	54
Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 7 días.....	55
Figura 22. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 15 días.....	57
Figura 23. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 30 días.....	59
Figura 24. Valores de velocidad de corrosión (mpy) para los diferentes recubrimientos .....	61

Figura 25. Diagramas de Nyquist para los diferentes recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante a) 0 días, b) 7 días, c) 15 días, d) 30 días.....62

Figura 26. Diagramas de Bode para los diferentes recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante (a, b) 0 días, (c, d) 7 días, (e, f) 15 días, (g, h) 30 días...  
.....64

Figura 27. Gráfico de interacción entre factores para la velocidad de corrosión ...68

Figura 28. Gráfico de interacción entre factores para el potencial de picadura .....70

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Reactivos utilizados.....	85
Anexo B. Equipos utilizados .....	86
Anexo C. Montaje para la obtención de los recubrimientos por Dip – Coating.....	86
Anexo D. Procedimiento para la preparación del sol de biovidrio.....	87
Anexo E. Procedimiento para la preparación de la solución polimérica.....	88
Anexo F. Montaje utilizado para las pruebas electroquímicas .....	89

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS DE POLICAPROLACTONA / QUITOSANO / BIOVIDRIO Y SU INFLUENCIA EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L\*

**AUTORES:** PRADA RAMIREZ, OSCAR MAURICIO y BRICEÑO APARICIO, ROLANDO ANTONIO\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Biovidrio 45S5, policaprolactona, quitosano, apatitas, AISI SAE 316L

**DESCRIPCIÓN:** Se obtuvieron recubrimientos híbridos de policaprolactona / quitosano / biovidrio sobre sustratos de acero AISI SAE 316L por medio de la técnica de dip-coating, estos se compararon con recubrimientos individuales de policaprolactona/quitosano y biovidrio 45S5 obtenidos por la misma técnica, el biovidrio se sintetizó por medio del proceso sol-gel, se estudió los cambios en la morfología superficial y la capacidad para formar apatitas de los 3 tipos de recubrimientos en un fluido corporal simulado SBF a 36.5 °C por periodos de 7, 15 y 30 días, por medio de microscopia electrónica de barrido SEM y EDS. El comportamiento electroquímico del acero recubierto con los 3 tipos de materiales se estudió por medio de resistencia a la polarización lineal, curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, el estudio revela la formación de fosfatos de calcio y una morfología relativamente homogénea en los recubrimientos híbridos, el análisis estadístico del aumento en el potencial de picadura del acero con el recubrimiento híbrido policaprolactona / quitosano / biovidrio comprobó una diferencia significativa con respecto al acero recubierto con los demás recubrimientos y al acero desnudo, lo cual indica una mayor protección del material frente a la corrosión localizada, estas características hacen atractivo un estudio más amplio de este material y su aplicación como biomaterial.

Este trabajo sirve como base para futuras investigaciones en el campo de los biomateriales, en especial en el área de los recubrimientos híbridos entre polímeros biodegradables y cerámicos bioactivos, con aplicación en implantes biomédicos, con el propósito de mejorar la interacción implante - hueso, y la resistencia a la corrosión de las prótesis metálicas.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director. PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Ing. Jhon Harrison Sierra Uribe

## ABSTRACT

**TÍTULO:** STUDY OF BIOACTIVITY OF COATINGS POLYCAPROLACTONE / CHITOSAN / BIOGLASS AND ITS INFLUENCE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STAINLESS STEEL AISI 316L SAE \*

**AUTHORS:** PRADA RAMIREZ, OSCAR MAURICIO y  
BRICEÑO APARICIO, ROLANDO ANTONIO\*\*

**KEYWORDS:** Bioglass 45S5, polycaprolactone, chitosan, apatites, AISI SAE 316L

**DESCRIPCIÓN:** Hybrid coatings polycaprolactone / chitosan / bioglass on AISI SAE 316L steel substrates were obtained by the dip-coating technique, these coatings were compared to individual polycaprolactone / chitosan and 45s5 bioglass obtained by the same technique, bioglass was synthesized by the sol-gel process, we studied changes in the surface morphology and the ability to form apatite of the 3 types of coatings in simulated body fluid sbf at 36.5 ° c for periods of 7, 15 and 30 days, through scanning electron microscopy SEM and EDS. the electrochemical behavior of the coated steel with the 3 types of materials was studied by linear polarization resistance, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy EIS, the study reveals the formation of calcium phosphate and a relatively homogeneous morphology in hybrid coatings, statistical analysis of the increase in steel pitting potential with hybrid coating polycaprolactone / chitosan / bioglass found a significant difference from steel coated with other coatings and bare steel, indicating increased material protection against localized corrosion, these features make further study of this material and its application as biomaterial attractive.

This work serves as the basis for future research in the field of biomaterials, especially in the area of hybrid coatings between biodegradable polymers and bioactive ceramics, with application in biomedical implants, in order to improve interaction implant - bone, and corrosion resistance of metal prostheses.

---

\* Degree Work

\*\* Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director. PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Ing. Jhon Harrison Sierra Uribe

## INTRODUCCIÓN

Para reducir el tiempo de recuperación de pacientes con lesiones o enfermedades crónicas se han realizado extensas investigaciones en el campo de los biomateriales, es así que se han desarrollado elementos que suplan necesidades estéticas y de reemplazo de tejidos, siendo estos últimos quienes desempeñan un papel importante, debido a que facilitan la recuperación del paciente, lo que a su vez mejora las condiciones psicológicas del mismo [1].

En el área de los biomateriales se destacan aquellos materiales que reemplazan al tejido óseo, ya que en el cuerpo, son los que están constantemente bajo carga. Los materiales que reemplazan al hueso deben cumplir con propiedades similares de resistencia, densidad, ductilidad, transferencia de carga y calor. En donde los materiales metálicos se destacan por cumplir con la mayoría de requerimientos para tal servicio.

Materiales metálicos empleados en implantes ortopédicos, tales como el acero inoxidable 316L, las aleaciones Cr-Co, el titanio y sus aleaciones, deben atender a factores de biocompatibilidad, bioactividad y biofuncionalidad [2]. Sin embargo, estos al ser introducidos sin ningún tipo de protección en el cuerpo humano, interactúan con el fluido corporal, liberando iones  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Co^{+3}$ , produciendo efectos adversos tales como ataxia, hemocromatosis, incorrecto metabolismo de la glucosa, policitemia, nefritis y neuritis, impidiendo la correcta integración con moléculas biológicas e inhibiendo la regeneración del tejido óseo [3].

Históricamente los materiales más usados en implantes óseos han sido los aceros inoxidable de grado quirúrgico, como el 316L, los cuales han variado hasta disminuir su porcentaje de carbono a cantidades menores a 0.03%, promoviendo la protección frente a la corrosión en el fluido corporal, sin embargo los aceros inoxidable presentan problemas relacionados con la corrosión por picadura y rendija, lo que limita su aplicación a implantes temporales. Para mejorar su tiempo de servicio, se ha propuesto depositar recubrimientos bioactivos que mejoren la resistencia frente a la corrosión y biocompatibilidad. [3].

Algunos de los recubrimientos desarrollados son de fosfato de calcio o biovidrio, en donde se destacan los últimos, debido a su cinética de disolución lo que permite crecimiento de hueso de forma más rápida. En el biovidrio al romperse los enlaces siloxano y al formarse puentes de oxígeno no enlazante, tiene la capacidad de hacer crecer el fosfato de calcio hidroxiapatita sobre la superficie del implante, generando así un enlace con el hueso. El biovidrio puede ser sintetizado por los métodos de fusión en estado sólido y el proceso sol-gel. Sin embargo, si la adherencia del biovidrio al implante no es buena, se produce su desprendimiento, reduciendo su carácter protector [4, 5, 6].

Otro tipo de recubrimientos protectores son los poliméricos, tales como el quitosano y la policaprolactona [7], el primero es uno de los polímeros más resistentes mecánicamente, se degrada con rapidez en el cuerpo y no es tóxico, [8,9]. Mientras que el segundo es de lenta degradación y tiende a conformar matriz extracelular.

Estudios han demostrado que los anteriores polímeros forman una capa homogénea y poco porosa que sigue la morfología del sustrato metálico, esto los

hace ideales para que funcionen como inhibidores de corrosión, además estos polímeros pueden utilizarse para aumentar la adherencia de recubrimientos biocerámicos mejorando así la bioactividad de los implantes metálicos [10, 11].

Teniendo en cuenta lo anterior, en la presente investigación se desarrollaron recubrimientos de policaprolactona / quitosano, biovidrio y policaprolactona / quitosano / biovidrio sobre sustratos de acero inoxidable 316L, empleando el proceso de sol-gel y la técnica dip-coating. Con el fin de determinar la capacidad de precipitación de fosfatos de calcio sobre los recubrimientos, se estudió los cambios en su morfología por medio de SEM- EDS después de la inmersión de los sustratos en un fluido corporal simulado (SBF) durante 7, 15 y 30 días, el carácter protector de los recubrimientos se comparó por medio de las técnicas de resistencia a la polarización lineal, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Con la obtención de los recubrimientos híbridos, se espera mejorar la respuesta para la formación de apatitas sobre los sustratos metálicos y su resistencia a la corrosión.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la bioactividad de recubrimientos de policaprolactona / quitosano / biovidrio y su influencia en el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AISI SAE 316L.

#### **1.1.1 Objetivos específicos**

- Desarrollar recubrimientos de policaprolactona / quitosano / biovidrio sobre acero inoxidable AISI SAE 316L empleando el proceso sol-gel y la técnica dip-coating.
- Determinar la bioactividad de los recubrimientos policaprolactona / quitosano / biovidrio mediante su exposición al fluido corporal simulado (SBF).
- Evaluar las propiedades electroquímicas del acero inoxidable AISI SAE 316L recubierto con el biomaterial policaprolactona / quitosano / biovidrio mediante las técnicas electroquímicas polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los biomateriales o materiales biomédicos, se definen por consenso general como aquellos materiales naturales o sintéticos utilizados para reemplazar, mejorar o recuperar tejidos de un sistema vivo, un biomaterial se caracteriza frente a otros materiales por su capacidad de permanecer en un medio biológico sin alterar el entorno de forma perjudicial o sufrir daños en este proceso [12].

El tejido corporal más afectado con el paso de los años por descalcificación, enfermedades o por traumatismos es el tejido óseo, el cual en muchos casos debe ser reemplazado parcial o totalmente, por esto es apropiado encontrar materiales con características similares a las del hueso, para tal fin son usados metales como el acero inoxidable AISI SAE 316 L, debido a su bajo costo, facilidad de fabricación y sus propiedades mecánicas [13].

El acero inoxidable 316L al tener un bajo contenido de carbono, presenta una mejor resistencia a la corrosión en ambientes salinos, sin embargo, debido a las condiciones agresivas del cuerpo humano, el acero inoxidable 316L puede liberar iones producto de la corrosión [14], tal como el cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) el cual es considerado tóxico y mutagénico, o el  $\text{Ni}^{+2}$  que es calificado como elemento cancerígeno [15], lo que sumado al rechazo por parte del paciente, provoca que aproximadamente la mitad de las prótesis fallen entre los 10 y los 25 años de uso, requiriéndose intervenciones quirúrgicas para ser removidas, lo que implica costos adicionales para los pacientes [16].

En este sentido se hace indispensable aplicar al acero 316L un recubrimiento que funcione no solo para la protección del sustrato metálico sino que presente propiedades bioactivas que le permitan adherirse al tejido óseo del paciente [17]. Por lo tanto diferentes recubrimientos cerámicos se han desarrollado durante en los últimos años, los cuales tienen como propósito aumentar la bioactividad de las prótesis, puesto que poseen bioestabilidad o son reabsorbidos en el tiempo por el cuerpo, mejorando la adherencia de la prótesis al hueso, y evitan la corrosión de la pieza metálica [18].

Algunos trabajos han sido desarrollados para la protección del acero inoxidable 316L, tal como el realizado por A. Balamurugan y col., en 2003 [19]. En donde se usaron recubrimientos de zirconia para la protección del acero 316L en pruebas de degradación en fluido corporal simulado. De los ensayos se estableció que los recubrimientos presentaron baja adherencia al sustrato. En 2005 los mismos autores desarrollaron recubrimientos de  $TiO_2$  sobre 316L, estableciendo que estos presentaron mayor adhesión, mejorándose la resistencia a la corrosión homogénea de la pieza metálica [20].

Otro estudios sobre recubrimientos de sílice con composiciones de 100% y 80% de  $SiO_2$  sobre acero inox 316L, desarrollados por U. Vijayalakshmi y Col. en 2007 [21], mediante la técnica de recubrimiento rotativo, Luego de ser caracterizados usando las técnicas de polarización cíclica en solución Ringer, mostro mejoras en comportamiento frente a la corrosión del acero, el análisis de la liberación de iones metálicos a partir de plasma de acoplamiento inductivo ICP sugiere que los revestimientos sol-gel actúan como una capa protectora, por lo tanto reducen la liberación de iones metálicos, disminuyendo así la posibilidad de biotoxicidad [22].

Por otro lado se ha encontrado que los biovidrios presentan mayor velocidad de mineralización del hueso en comparación con los fosfatos de calcio, se debe a que la red tridimensional, formada por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , la cual no es cristalina debido a la presencia de cationes como fósforo, sodio o calcio, que actúan como inclusiones, causando la ruptura de enlaces siloxano (Si-O-Si) [23], formándose así puentes de oxígeno no enlazados lo cual le permite una alta solubilidad con los iones  $\text{Ca}^{2+}$ . La disolución de iones Si, Ca y P permite la posterior precipitación de fosfatos de calcio tal como la hidroxiapatita, mejorando así la bioactividad de las prótesis [24].

Uno de los trabajos realizados con biovidrios fue desarrollado por M.H. Fathi y col, quienes recubrieron sustratos de acero inoxidable 316L con una capa de biovidrio 45S5 obtenido por el proceso sol-gel. Se emplearon mediciones de espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), las cuales fueron usadas para determinar la formación de una capa homogénea de apatitas sobre el recubrimiento. Mientras que mediante mediciones de polarización potenciodinámica, establecieron que fue mejorada la resistencia a la corrosión del acero [25].

Los biovidrios pueden ser obtenidos mediante dos rutas de síntesis, la primera consiste en la fusión en estado sólido, que implica llevar óxidos como el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{CaO}$  hasta su punto de fusión en crisoles de platino a temperaturas de alrededor de los  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que requiere una gran inversión, tanto de equipos como de tiempo y energía [26]. Mientras que la segunda es un método más reciente llamado sol-gel, el cual se basa en la química, donde se obtiene a partir de precursores químicos, a temperatura ambiente, un sol (dispersión de partículas coloidales en un líquido), el sol por medio de reacciones de hidrólisis y poli condensación genera una red porosa interconectada denominada gel [27].

El proceso sol-gel produce biovidrio con mayor área superficial, porosidad y solubilidad, lo cual es esencial para una alta bioactividad. Los biovidrios pueden ser preparados con diferentes composiciones, usando el sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en donde se destaca el biovidrio 45S5, el cual tiene el mayor índice de bioactividad, además de responder positivamente tanto al tejido óseo como al tejido blando, sin producir inflamación o encapsulación fibrosa [28]. Aunque los biovidrios son atractivos para mejorar la bioactividad de los implantes metálicos, en ocasiones no los protegen frente a la corrosión, debido a su grado de porosidad.

Estudios sobre recubrimientos cerámicos híbridos han presentado buenos resultados de bioactividad, dado que permiten la formación de una capa de hidroxiapatita cuando están en contacto con el fluido corporal. Ejemplo de ello son los recubrimientos doble capa de silicio-biovidrio desarrollados por S.Porhashem y col. [29], obtenidos por el proceso sol-gel y depositados sobre acero inoxidable 316L. Los análisis por SEM-EDS permitieron establecer una superficie libre de grietas, sobre la cual se precipita hidroxiapatita. Mientras que las mediciones de polarización potenciodinámica permitieron establecer que hay un incremento en la resistencia a la corrosión del sustrato metálico.

Algunos biopolímeros son usados como alternativa a los biocerámicos, debido a su mayor homogeneidad, baja porosidad y mejores propiedades mecánicas; dentro de los cuales se destacan el quitosano y la policaprolactona. El quitosano proviene de la desacetilización de la quitina, la cual es extraída principalmente de crustáceos, camarones y cangrejos marinos, el quitosano es soluble en medios acuosos ácidos [30]. El quitosano es utilizado como biomaterial debido a sus excelentes propiedades biológicas, biodegradación enzimática no tóxica, características inmunológicas, antibacterianas y de reparación de tejidos [31].

Por su parte la policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático semi-cristalino, flexible, fácil de procesar, no es tóxico ni inflamatorio y es compatible con los tejidos vivos. Posee una alta biocompatibilidad con el cuerpo humano por su capacidad de formar matriz extracelular, a medida que se descompone el polímero es reabsorbido por las células; sin embargo este biopolímero es perjudicado por su alta hidrofobicidad y una lenta velocidad degradativa que reducen su respuesta bioactiva [32].

La mezcla de quitosano y policaprolactona genera una mejora en las propiedades mecánicas del quitosano en medios acuosos, mientras que se aumenta la respuesta biológica de la policaprolactona, estas propiedades son fácilmente controlables modificando la composición de las mezclas [33].

Un ejemplo de la unión de los anteriores polímeros fue desarrollado por Andrés F. Quintero quien generó y evaluó superficies de policaprolactona – quitosano para determinar la mejor combinación de los dos polímeros biodegradables. Encontrando los mejores resultados de resistencia a la corrosión y precipitación de fosfatos sobre la aleación Ti6Al4V con una relación de 50% w/w de ambos polímeros [10].

La investigación desarrollada por Ying Wan en 2009 [34], sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de membranas de policaprolactona/quitosano en diferentes proporciones, usando técnicas como FTIR y TGA, estableció las bases para estudios posteriores en el uso de mezclas de estos materiales, y los parámetros óptimos para la elaboración de las mezclas poliméricas.

En la búsqueda de combinar las propiedades de materiales poliméricos y cerámicos, Mathew Peter y col. en 2010 desarrollaron un nanocompuesto con matriz de quitosano y partículas diseminadas de Biovidrio, su caracterización demostró que este nano compuesto no presentaba toxicidad, además presentaba alta bioactividad y un comportamiento de biocompatibilidad [35].

F. Pishbin y col. En 2011 y Mehrad Mehdipour y col. en 2012 generaron recubrimientos híbridos quitosano-biovidrio [36, 37] por medio de la técnica de deposición electroforética sobre sustratos metálicos. De los anteriores trabajos se encontró que los materiales sintetizados (quitosano y biovidrio) tienen mecanismos diferentes de deposición por lo que las cantidades obtenidas sobre el sustrato no son homogéneas y difieren entre ellas, lo que afecta la bioactividad del material y sus propiedades mecánicas.

Otros trabajos han combinado las propiedades de la policaprolactona y el biovidrio, tal como hizo Fabbri Paola y col., y V. Cannillo y col. [38, 39], quienes desarrollaron por separado andamios compuestos de mezclas de policaprolactona con biovidrio 45S5 para regeneración ósea. La caracterización microestructural, mecánica y biológica de los andamios, demostró la formación de una matriz porosa ideal para la regeneración ósea y la vascularización, además encontraron que las propiedades mecánicas de la policaprolactona no eran alteradas al adicionar las partículas del biovidrio.

Trabajos recientes están encaminados al uso combinado de materiales poliméricos y cerámicas en recubrimientos con propósitos biomédicos, como el de Nida Iqbal y Col. en 2012 [40], quienes obtuvieron recubrimientos híbridos de polivinilo alcohol (PVA) e hidroxiapatita, homogéneos y sin presencia de grietas,

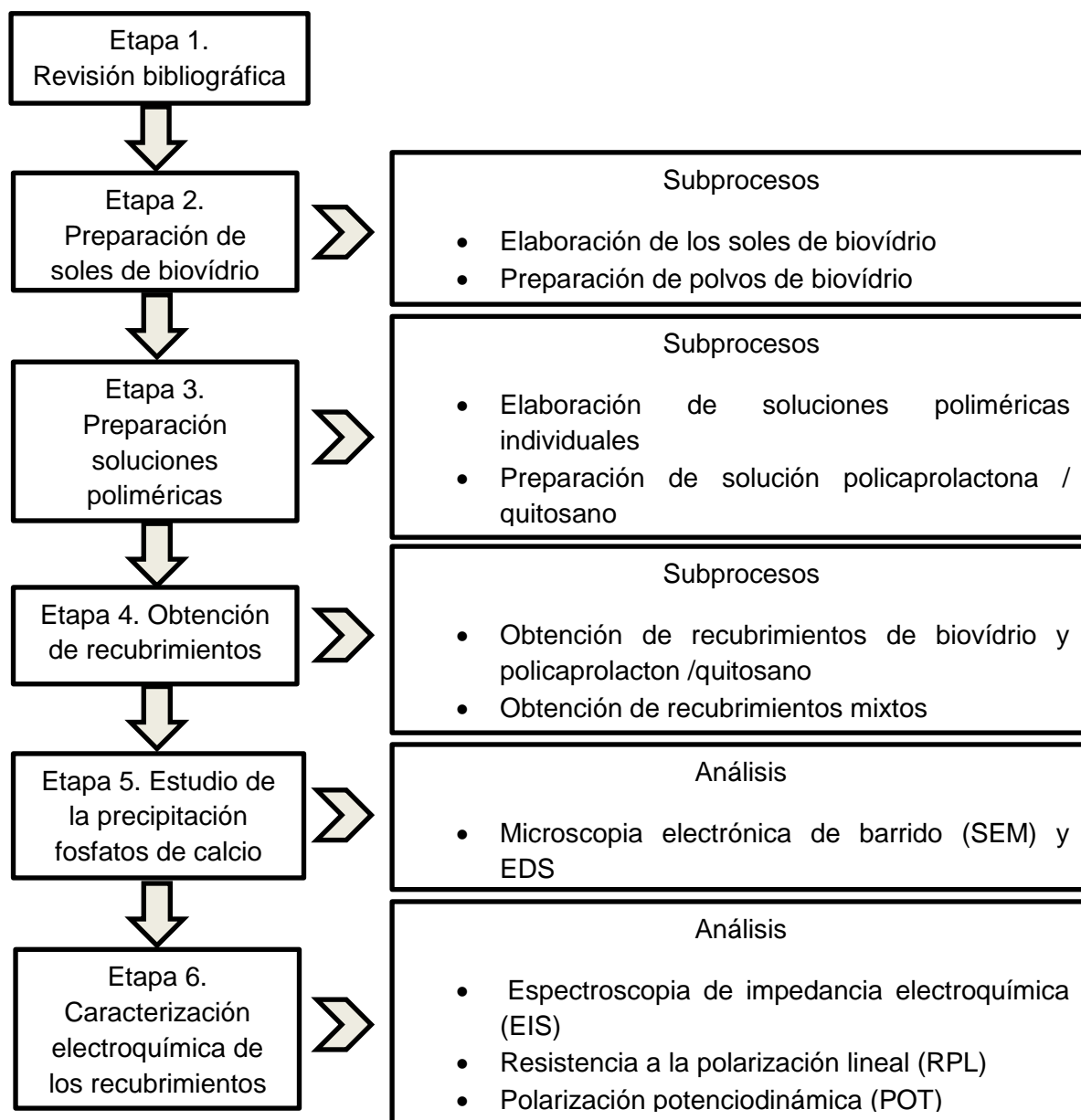
usando la técnica de deposición electroforética sobre sustratos de acero inoxidable 316L. Así mismo en 2015 Dolly Díaz y Col. [41], desarrollaron recubrimientos de PEG – quitosano – hidroxiapatita usando la técnica dip-coating. Los resultados confirmaron la formación de hidroxiapatita sobre la superficie de los recubrimientos después de 5 días de exposición en HBSS, además con el uso de técnicas electroquímicas determinaron que la relación con mejores características protectoras, era 50:50 de PEG:quitosano.

Hoy en día las investigaciones se han enfocado en el desarrollo de materiales híbridos orgánicos/inorgánicos con propiedades mecánicas apropiadas para el remplazo óseo, y que conserven la bioactividad propia de los vidrios bioactivos [45].

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo experimental del presente proyecto de investigación se utilizaron los reactivos mostrados en el anexo A y los equipos del anexo B. En la figura 1 se presenta la metodología experimental, la cual se compone de 6 etapas como se presenta a continuación.

**Figura 1.** Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida.



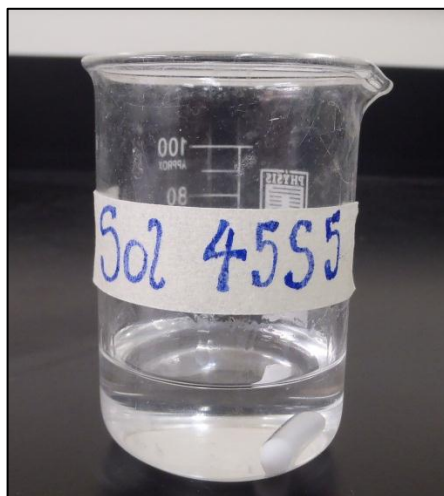
### 3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para el desarrollo del presente proyecto de investigación, se analizó, comparó e interpretó información de diferentes libros, tesis de grado, artículos científicos y sitios web correspondientes a los temas tratados a lo largo del trabajo.

### 3.2 PREPARACIÓN DE SOLES DE BIOVIDRIO

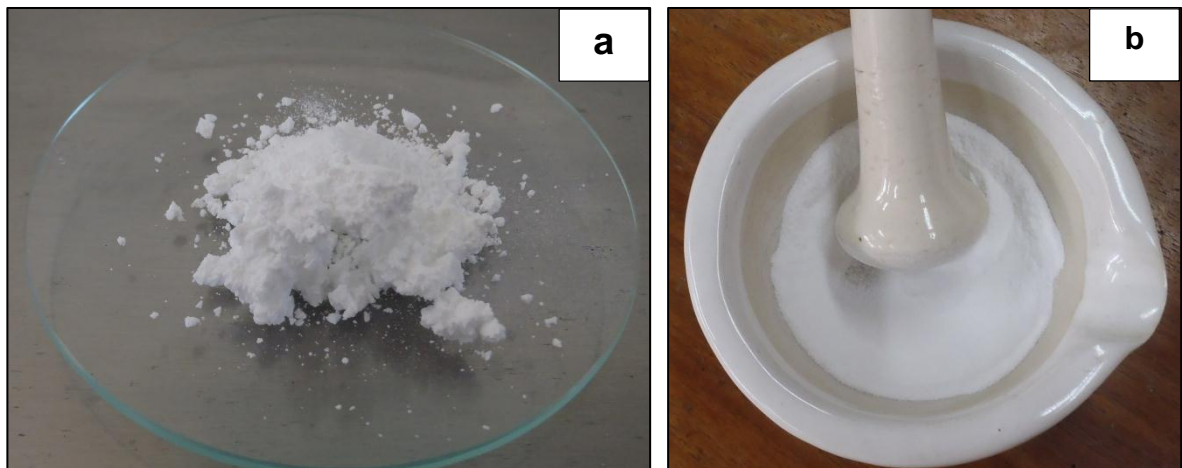
Los soles de biovidrio 45% SiO<sub>2</sub>, 50% CaO y 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (45S5) fueron preparados modificando el procedimiento propuesto en trabajos anteriores [42-45]. Obteniéndose soles estables, sin presencia de precipitados como se observa en la figura 2. Para su síntesis se usaron los precursores Tetraetilortosilicato (TEOS), Nitrato de Calcio Tetrahidratado (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) y Trietil Fosfito (TEP), además se utilizó ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) como catalizador y agua como solvente, la relación molar entre los diferentes precursores: TEOS:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O:TEP fue de 1:12,34:0,43:1,11:0,11, el procedimiento completo empleado en la síntesis del sol es presentada en el anexo D.

**Figura 2.** Sol de biovidrio 45S5



**3.2.1 Preparación de polvos de biovidrio.** Con el fin de obtener un recubrimiento híbrido homogéneo se prepararon polvos de biovidrio a partir del sol obtenido con la metodología previamente explicada, se dejó gelificar el sol a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente se fragmentó y se llevó a una estufa a 70 °C dejándose durante media hora para eliminar cualquier rastro de solvente, seguidamente se secó a 120 °C durante media hora. Finalmente se sinterizó en una mufla a 700 °C por 1 hora (ver figura 3 a), se dejó enfriar y se maceró en un montero de porcelana para obtener partículas pasantes de la malla ASTM # 270, tamaño de partícula <math><53 \mu\text{m}</math> (ver figura 3 b) [25].

**Figura 3.** Polvos de biovidrio: a) sinterizados, b) molienda



### **3.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN POLIMÉRICA POLICAPROLACTONA / QUITOSANO**

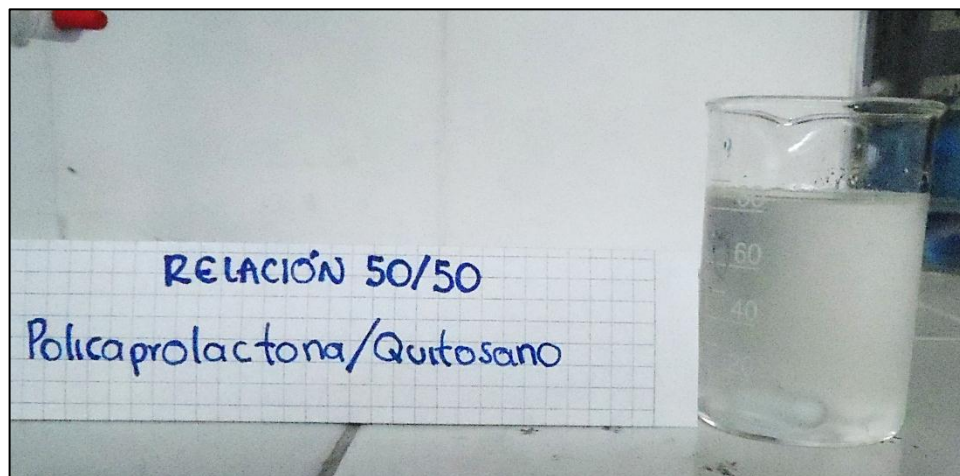
Se obtuvo una solución polimérica policaprolactona / quitosano a partir de soluciones individuales de policaprolactona y quitosano siguiendo la metodología de un trabajo anterior [10] (ver tabla 1). Se inició disolviendo 0.2 gramos de policaprolactona en 66.667 ml de ácido acético glacial, mientras que 0.2 gramos de quitosano se disolvieron en 20 ml de ácido acético 5 M, finalmente se

mezclaron las dos soluciones para obtener única solución cuya relación fue de 50/50 de policaprolactona / quitosano (figura 4). Después de mezclar las dos soluciones se obtuvo un volumen final de 88.667 ml, porcentaje de ácido acético de 77.6% y un pH de 1.427. El procedimiento completo es explicado en el anexo E.

**Tabla 1.** Composiciones de las soluciones poliméricas preparadas.

Solución quitosano			Solución policaprolactona			Relación policaprolactona /quitosano w/w
Volumen solución [ml]	Cantidad quitosano [gr]	Concentración [%w/v]	Volumen solución [ml]	Cantidad PCL [gr]	Concentración [%w/v]	
20	0.2	1	66.667	0.2	0.3	50/50

**Figura 4.** Solución 50/50 policaprolactona/quitosano

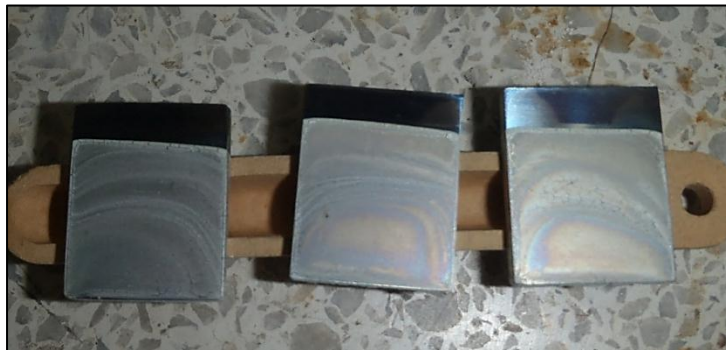


### 3.4 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

**3.4.1 Preparación de los sustratos.** Los bio-recubrimientos se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con geometría de 25 mm x 25 mm x3 mm. Previamente los sustratos se sometieron a un tratamiento superficial de desbaste con papeles abrasivos de SiC con tamaños de grano 80, 120, 180, 240 [46]. Posteriormente, se limpiaron en un baño ultrasónico empleando etanol y acetona durante 30 minutos a 25 °C, y se secaron en aire caliente, el equipo utilizado para la obtención de todos los recubrimientos se presenta en el anexo C.

**3.4.2 Recubrimientos de biovidrio.** Mediante la técnica dip-coating se depositó una capa homogénea del sol de biovidrio sobre sustratos de acero inoxidable 316L, el cual previamente se dejó gelificar durante 5 horas a temperatura ambiente para aumentar así su viscosidad y mejorar la adherencia del recubrimiento, los recubrimientos se realizaron con un equipo inmersor a una velocidad de inmersión/extracción de 5 cm/min. Con el fin de densificar el recubrimiento se secó a temperatura ambiente por 24 horas y se sinterizó a 700 °C por 2 horas a una tasa de calentamiento de 5 °C/min [42], los recubrimientos de biovidrio obtenidos se presentan en la figura 5.

**Figura 5.** Recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre acero 316L



**3.4.3 Recubrimientos de policaprolactona/quitosano.** Se depositaron tres capas de policaprolactona/quitosano sobre sustratos de acero inoxidable 316L usando la técnica dip-coating, a una velocidad inmersión/extracción de 5 cm/min, luego de cada inmersión la capa depositada se secó por 30 minutos en una estufa a 60 °C y se enfrió a temperatura ambiente durante otro 30 minutos antes de aplicar la siguiente capa [10], los recubrimientos obtenidos son presentados en la figura 6.

**Figura 6.** Recubrimientos de policaprolactona/quitosano sobre acero 316L



**3.4.4 Recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio.** Se preparó un sol de biovidrio con la metodología explicada anteriormente (ver numeral 3.1), posteriormente se le agrego 2 % W/V del polvo de biovidrio previamente obtenido (ver numeral 1.1), y se agito a 800 rpm por 30 minutos para homogenizarlo.

Los sustratos de acero inoxidable 316 L se recubrieron primero con 3 capas de la solución policaprolactona/quitosano usando la técnica dip-coating, posteriormente se depositó una capa de la mezcla polvos de biovidrio/sol biovidrio sobre la capa de polímero, esta última capa se secó durante 24 horas a temperatura ambiente y luego a 100 °C por 2 horas [34], obteniendo así los recubrimientos mostrados en la figura 7.

**Figura 7.** Recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio sobre acero 316L



### **3.5 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO**

Con el fin de evaluar la capacidad para precipitar fosfatos de calcio de los diferentes recubrimientos de biovidrio, policaprolactona/quitosano y policaprolactona/quitosano/biovidrio, fueron sumergidos en 45 ml de fluido corporal simulado (SBF) propuesto por Kokubo [47], durante periodos de 7, 15 y 30 días. Para los ensayos se empleó un baño termostataado a una temperatura de 36,5 °C. Al finalizar los periodos de inmersión, los sustratos fueron retirados de la solución SBF y lavados con agua ultra pura, finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente.

La capacidad para precipitar fosfatos de calcio fue caracterizada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), para observar los cambios morfológicos en la superficie para los diferentes tiempos de inmersión y, mediante espectroscopia de energía dispersa (EDS), se caracterizó los cambios en composición química, todo con la finalidad de develar la formación de apatitas.

### **3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Las pruebas fueron llevadas a cabo con un potenciostato GAMRY 600, usando una celda de tres electrodos, en donde se usó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, una barra de grafito como contra-electrodo y los sustratos con y sin recubrimientos como electrodo de trabajo, así mismo se empleó una incubadora para mantener la temperatura de la solución a 36.5 °C durante cada prueba.

Se caracterizó electroquímicamente los diferentes recubrimientos soportados sobre el acero inoxidable AISI SAE 316L, con base a las normas ASTM G102-89 [48], mediante de las técnicas de resistencia a la polarización lineal, en donde las condiciones del ensayo fueron un barrido de potencial de  $\pm 0.02V$  desde el OCP con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. También fue usada la técnica de polarización potenciodinámica en donde las condiciones del ensayo fueron un barrido de potencial en el rango de -0.5 a 1.2 V vs OCP, con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. Finalmente se usó la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) realizando un barrido de frecuencia de 100000 a 0.01 Hz, cuya amplitud de la señal de perturbación fue de 10mV. El montaje completo es mostrado en el anexo F.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

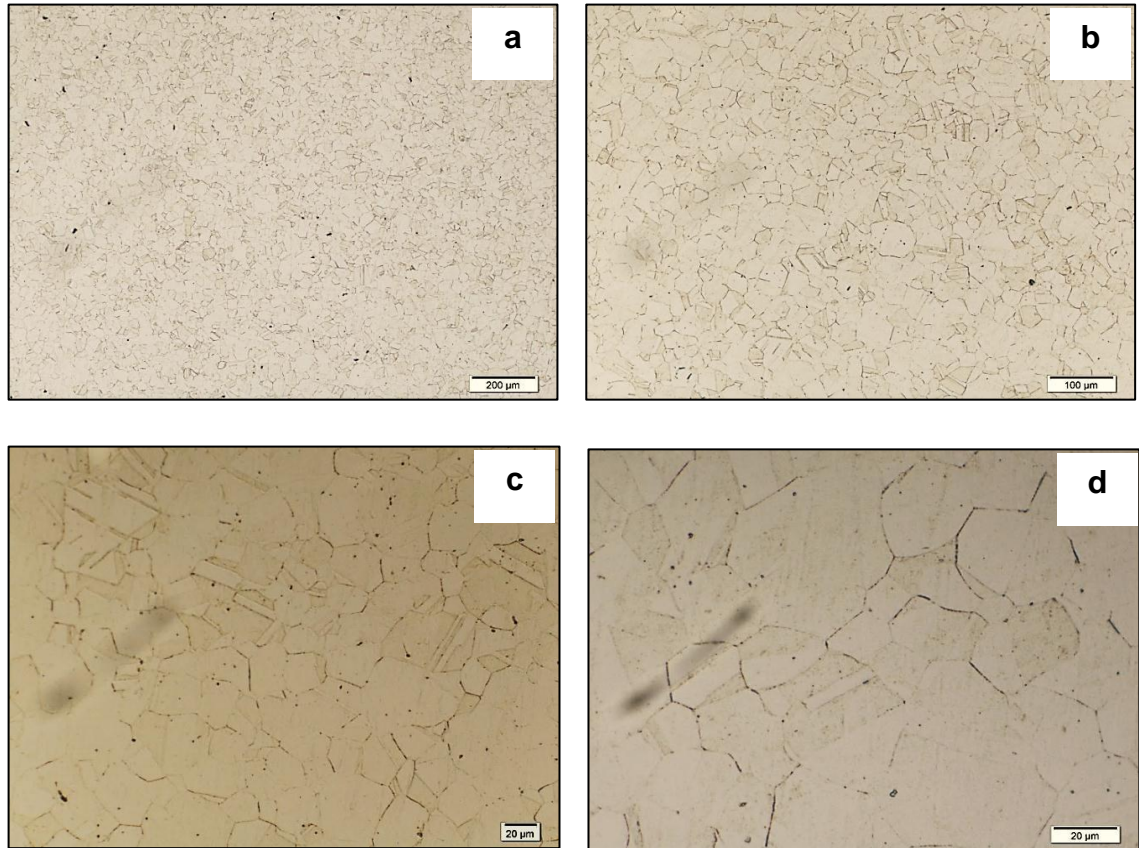
### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO

Para el presente trabajo de investigación se utilizó como sustrato base láminas de acero inoxidable AISI SAE 316L, las cuales se caracterizaron para comprobar que cumplieran con las condiciones microestructurales y composicionales típicas de esta aleación. Lo anterior fue usado para conocer la morfología superficial del acero sin recubrimiento, sirviendo como referencia de comparación con los recubrimientos.

**4.1.1 Análisis metalográfico.** Se reveló la microestructura del sustrato de acero AISI SAE 316L mediante un ataque electroquímico, descrito en la norma ASTM E407-07 [49], usando como electrolito una solución de ácido oxálico al 10% y un voltaje de 3 V, aplicado durante 3 minutos, las micrografías fueron tomadas con un microscopio óptico (OLYPUS GX71).

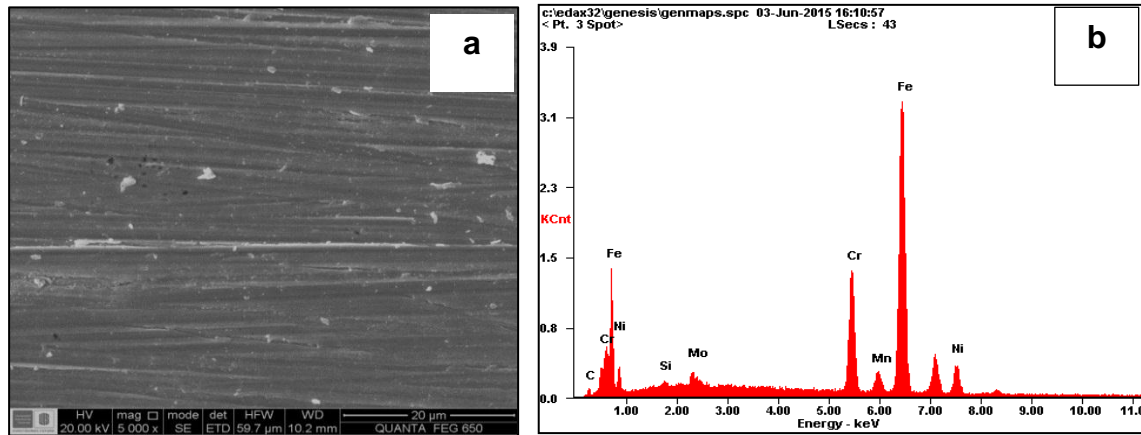
En la figura 8 se presentan las micrografías correspondientes a la microestructura del acero inoxidable AISI SAE 316L. El cual está conformado de granos de austenita con límites de grano rectos, la cual corresponde a la microestructura característica de esta aleación [50].

**Figura 8.** Microestructura acero inoxidable AISI SEA 316L: a) 100X, b) 200X, c) 500X, d) 1000X



**4.1.2 Análisis SEM-EDS del acero AISI SAE 316L.** En la figura 9 se presenta un espectro EDS para el acero inoxidable sin recubrimiento el cual es usado para comparar la composición del acero con lo señalado en la literatura. Los valores registrados en la tabla 2, corresponden a un promedio de diferentes mediciones de la composición semi cuantitativa de la superficie, la cual concuerda con lo reportado para el acero inoxidable 316L [13].

**Figura 9.** a) fotomicrografía SEM acero 316L, b) espectro EDS acero 316L.



**Tabla 2.** Composición semi cuantitativa EDS (%peso) del acero AISI/SAE 316L

	%C	%Cr	%Si	%Ni	%Mn	%Mo	%Fe
<b>Medición</b>	-	16.7	0.49	10.5	1.25	2.34	67.1
<b>Comercial</b>	0.035	16.0-18.0	1.00	10.0-4.0	2.00	2.0-3.0	65.0-75.0

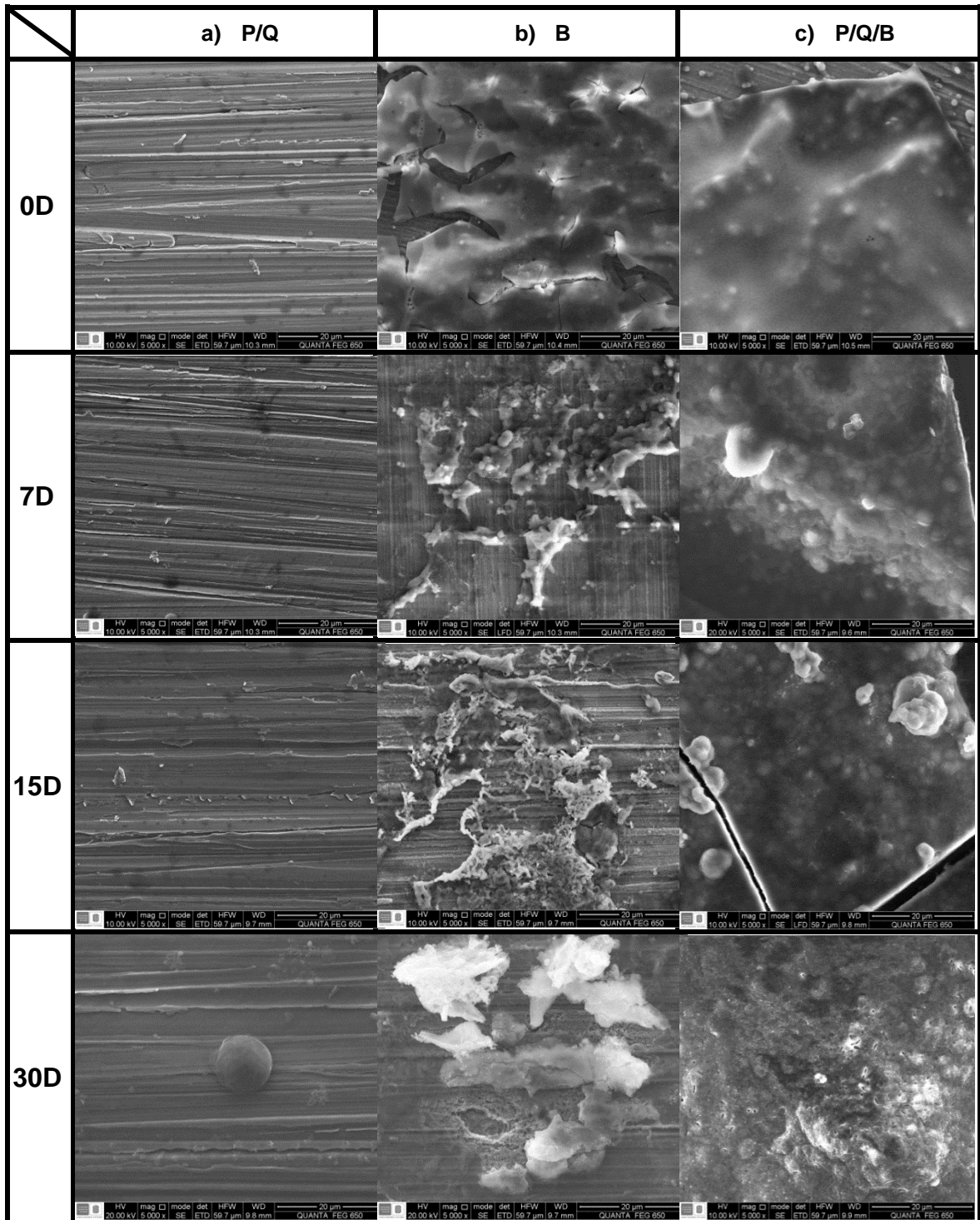
#### 4.2 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO

En la figura 10 son presentadas las fotomicrografías a 5000 aumentos del acero inoxidable AISI SAE 316L con los diferentes recubrimientos inmersos en SBF durante 7, 15 y 30 días. Sobre los recubrimientos de policaprolactona/quitosano (P/Q), para los diferentes tiempos de inmersión, no fue posible determinar la presencia de precipitados correspondientes al fosfato de calcio. Además es posible evidenciar para todos los tiempos de inmersión el rayado producto de la preparación metalográfica, en donde permite establecer que los recubrimientos P/Q no presentan comportamiento para la precipitación de fosfatos de calcio alguno.

Para los recubrimientos de biovidrio se observan algunas zonas descubiertas que corresponden al sustrato metálico, debido al agrietamiento y desprendimiento de la película, ocasionado posiblemente por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento cerámico ( $14E-6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [56] y el sustrato metálico ( $18,54E-6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [57] durante el proceso de sinterización. Luego de su inmersión durante 7, 15 y 30 días fue posible determinar que hay un aumento en el desprendimiento del recubrimiento de biovidrio, además la película restante que queda sobre la superficie interactúa con el fluido SBF, formando precipitados que posiblemente corresponden a apatitas [23, 25].

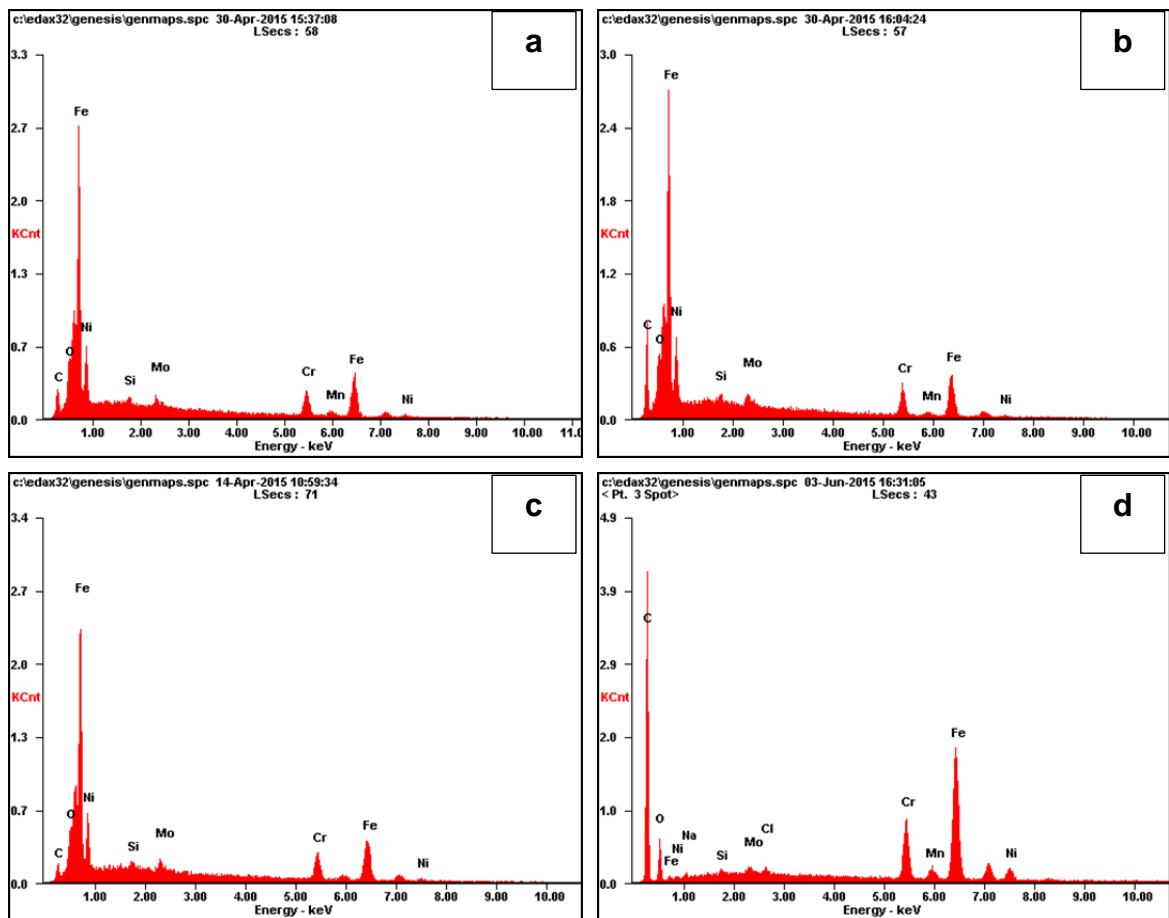
Los recubrimientos mixtos policabrolactona/quitosano/biovidrio (P/Q/B), son más homogéneos en comparación a los recubrimientos de biovidrio (B). En donde se evidencia menor agrietamiento, esto atribuido a la menor temperatura utilizada para la densificación del recubrimiento o a la interacción entre la capa polimérica y la capa de biovidrio [29]. Luego de su inmersión en SBF durante 7, 15 y 30 días no se evidenció desprendimiento del recubrimiento. Para los diferentes periodos de exposición se evidencia la presencia de precipitados globulares en la superficie, los cuales producen cambios morfológicos notorios. Esto permite considerar la formación de apatitas, como también es usado para establecer la capacidad que tiene el material para la precipitación de apatitas.

**Figura 10.** Fotomicrografías SEM de los recubrimientos de a) P/Q, b) B y c) P/Q/B para los tiempos de inmersión de 0, 7, 15 y 30 días en SBF.



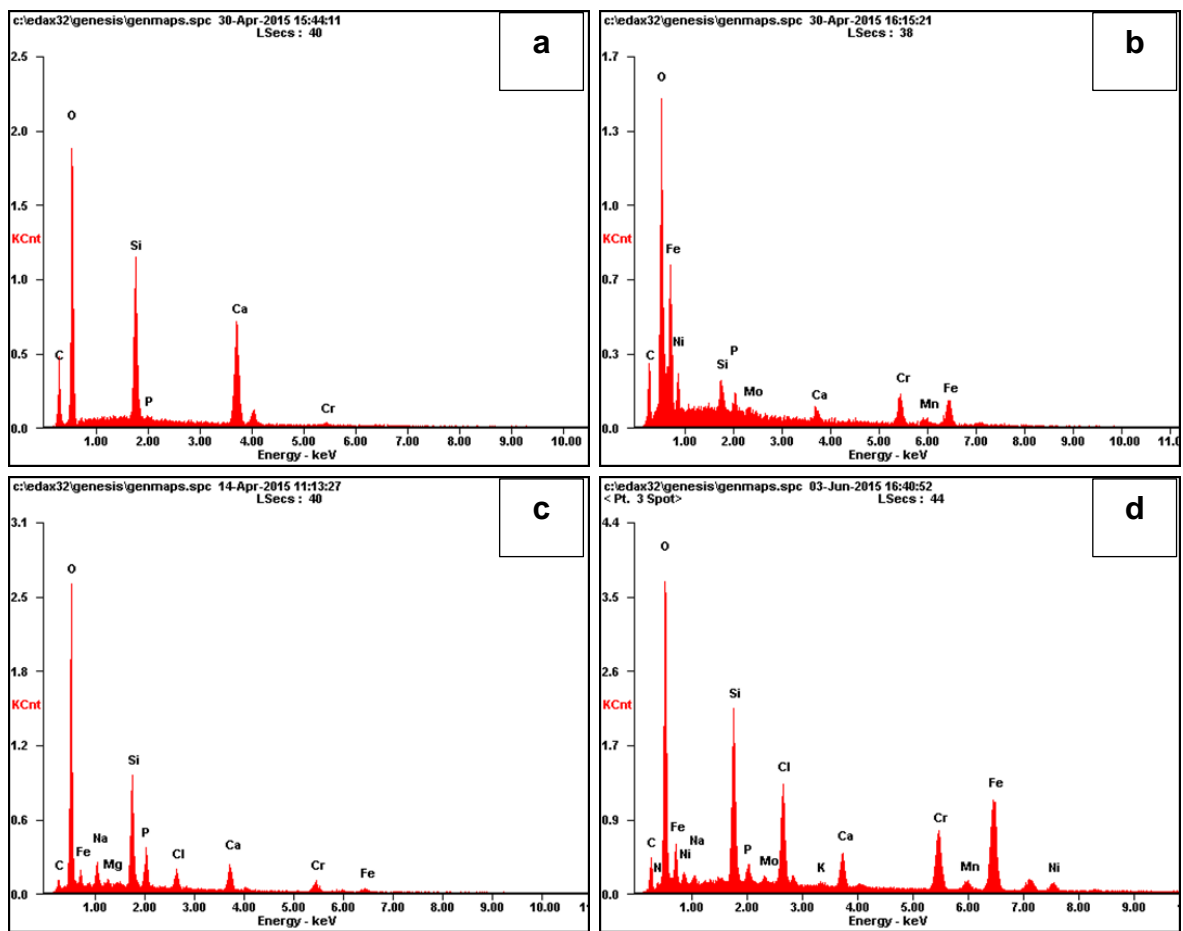
En la figura 11. Se presenta el espectro EDS para el recubrimiento de policaprolactona/quitosano. En estos se evidencia que no hay la presencia de picos correspondientes a calcio o fósforo, por lo que se puede decir que estos recubrimientos tienen un comportamiento desfavorable para la formación de apatitas como se había indicado con anterioridad, además no se presentan cambios significativos en las intensidades de los picos de los diferentes elementos para 7, 15 y 30 días de inmersión, lo que indica que el recubrimiento permanece estable en el fluido corporal simulado.

**Figura 11.** Espectros EDS para recubrimientos de policaprolactona/quitosano para los tiempos de inmersión de a) 0, b) 7, c) 15 y d) 30 días en el fluido corporal simulado SBF.



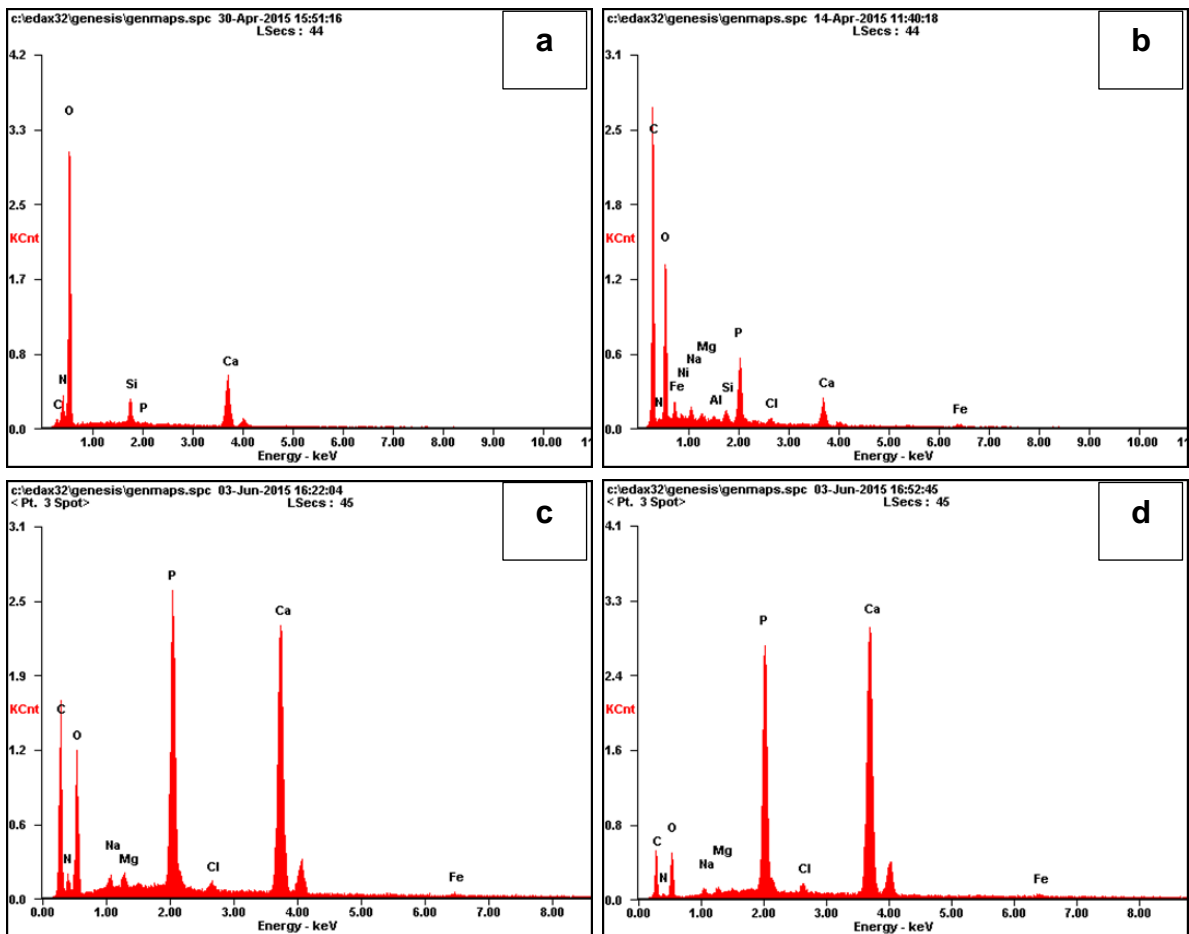
En la figura 12 se presentan los espectros EDS para los recubrimientos de biovidrio. En donde se observa una disminución en la intensidad del pico de calcio entre los 0 y 7 días, lo que puede estar relacionado con la disolución del recubrimiento en el fluido corporal simulado. El aumento en la intensidad de los picos para los elementos químicos característicos del sustrato de acero 316L luego 30 días puede estar relacionado con el desprendimiento del recubrimiento observado en la figura 10.

**Figura 12.** Espectros EDS para recubrimientos de biovidrio para los tiempos de inmersión de a) 0, b) 7, c) 15 y d) 30 días en el fluido corporal simulado SBF.



La baja intensidad de los picos de los elementos característicos del acero 316L observado en los espectros EDS de la figura 13, sugiere que el material híbrido policaprolactona/quitosano/biovidrio cubre de manera más homogénea el sustrato metálico, en comparación con los de biovidrio, ver figura 12. La disminución de intensidad del pico de calcio entre los 0 y 7 días puede estar relacionado con la disolución del recubrimiento en el fluido corporal simulado, además el aumento progresivo de la intensidad de los picos de calcio y fósforo para 15 y 30 días de inmersión en SBF son usados para indicar la formación de fosfatos de calcio, similar a lo reportado [51, 10].

**Figura 13.** Espectros EDS para recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio para los tiempos de inmersión de a) 0, b) 7, c) 15 y d) 30 días en el fluido corporal simulado SBF.



Los recubrimientos de biovidrio (B) y policaprolactona/quitosano/biovidrio (P/Q/B) mostraron una disminución drástica en la relación Ca/P (tabla 4) después de 7 días inmersión en SBF, indicando la disolución del recubrimiento bioactivo en el fluido corporal simulado. Para los 7 días de inmersión de los recubrimientos anteriormente mencionados, las relaciones Ca/P corresponden a la posible formación de los fosfatos de calcio: fosfato dicalcico ( $\text{CaHPO}_4$ ) y fosfato monocalcico anhidro ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) respectivamente [51].

La disolución del recubrimiento permite la saturación de la solución con iones calcio y fósforo, lo que posteriormente permite la precipitación del fosfato de calcio sobre la superficie de los recubrimientos, lo que puede explicar el aumento progresivo de la relación Ca/P entre los 15 y 30 días de inmersión. Para los quince días se pudo presentar en ambos recubrimientos fosfato octocalcico ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ya que la relación Ca/P es similar a la reportada por la literatura para este tipo de fosfato [49]. Para los 30 días según la relación Ca/P posiblemente se depositó fosfato tetracalcico ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ ) sobre los sustratos recubiertos con biovidrio y fosfato tricalcico alfa o beta sobre el recubrimiento de policaprolactona/quitosano/biovidrio [51].

**Tabla 3.** Relación Ca/P de los diferentes recubrimientos a 0, 7, 15, 30 días de inmersión en SBF, obtenida por medio de EDS.

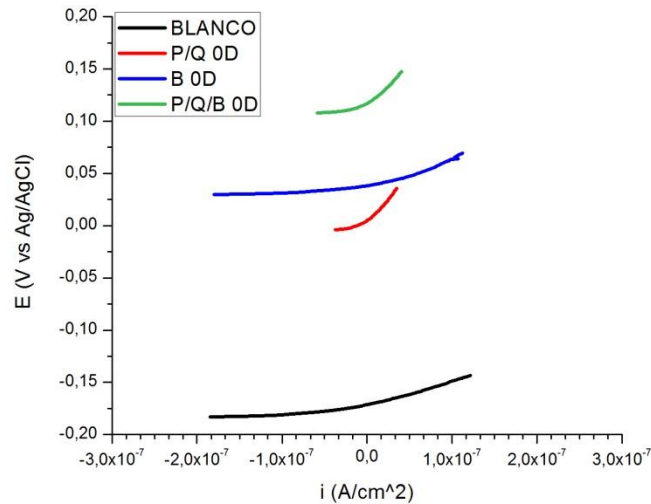
	0 días	7 días	15 días	30 días
<b>P/Q</b>	-	-	-	-
<b>B</b>	97	1.224	1.467	2.059
<b>P/Q/B</b>	80.875	0.779	1.331	1.427

### 4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica para los diferentes recubrimientos a diferentes días de exposición en SBF, con diferentes técnicas que tienen como propósito analizar la influencia de los diferentes recubrimientos sobre la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI SAE 316L

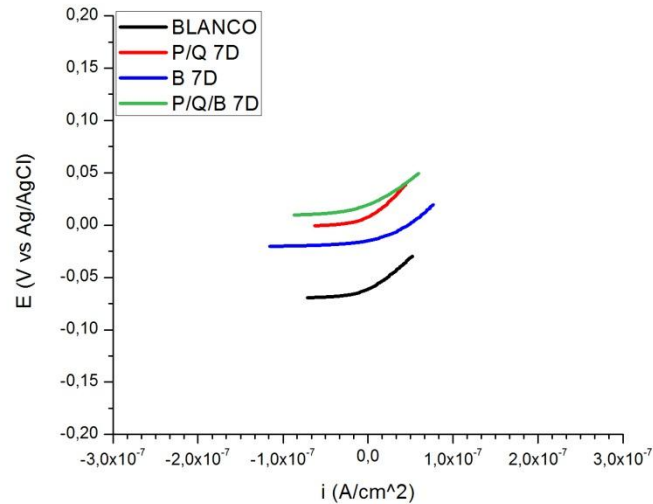
**4.3.1 Resistencia a la polarización lineal (RPL).** En la figura 14 se presentan las curvas de resistencia a la polarización lineal (RPL) para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento, para antes de inmersión en SBF. En donde se evidencia que los diferentes recubrimientos presentaron potenciales a circuito abierto (PCA) menos negativos que el sustrato desnudo. Adicional hay un desplazamiento hacia potenciales más nobles, lo que serviría para indicar la protección del metal. De los resultados es posible indicar que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano (P/Q) fue quien le brindo mayor protección al acero, al presentar el mayor valor de resistencia a la polarización ( $5,56E+05$ ), ver tabla 4. Mientras que el biovidrio (B) por el contrario presento un menor valor de  $R_p$  ( $1,49E+05$ ), indicando que es menor la protección del acero, debido a su baja homogeneidad. De los recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio (P/Q/B) se puede decir que presentaron un comportamiento de protección intermedio en comparación a los anteriormente descritos.

**Figura 14.** Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos originales.



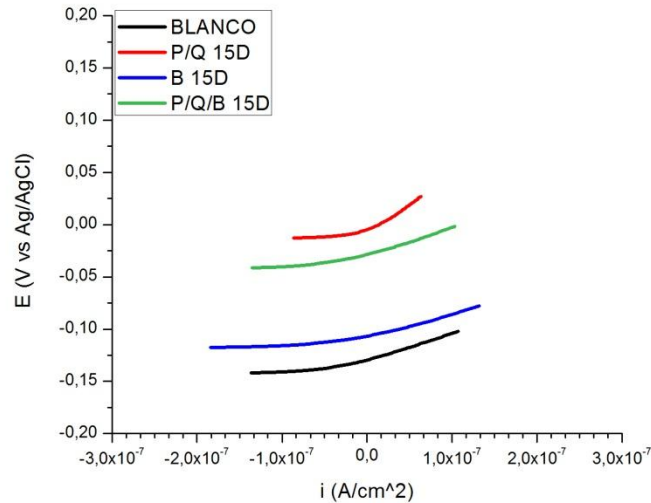
En la figura 15 se presentan las curvas RPL para el acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento luego de 7 días de exposición al fluido SBF. En donde se observa que decaen en potenciales los recubrimientos B y P/Q/B hacia una zona un poco más activa, reflejando el comportamiento de disolución presentado, mientras que los recubrimientos de P/Q presentan una leve variación en los valores de  $R_p$  en comparación a la muestras sin inmersión. Comportamiento que puede ser corroborado mediante los valores de  $R_p$  registrados en la tabla 4, en donde se puede determinar que para el tiempo de 7 días de exposición hay decaimiento en la protección del acero inoxidable 316L para todos los recubrimientos. Sin embargo, sigue ocurriendo protección por parte de los recubrimientos de P/Q y P/Q/B al seguir presentando mayores valores de  $R_p$  en comparación al acero desnudo. Por el contrario el biovidrio sigue decayendo en valores de  $R_p$  en comparación a la muestra sin inmersión, mostrando incluso menor  $R_p$  que el acero, lo que indica la menor protección del acero frente al SBF.

**Figura 15.** Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 7 días.



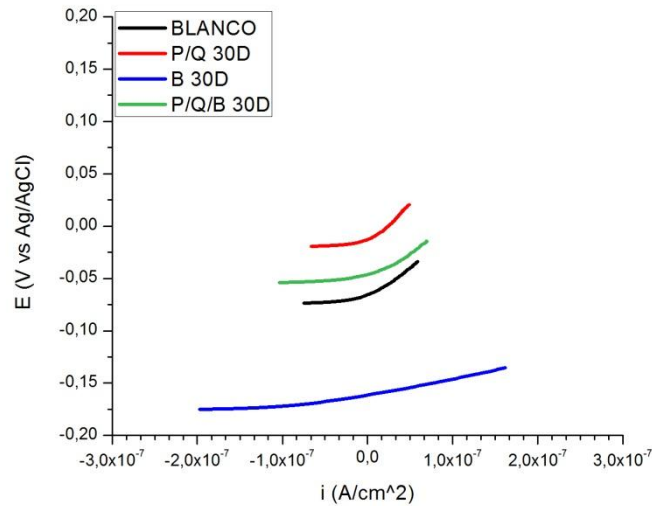
En la figura 16 son presentados los resultados de las mediciones de resistencia a la polarización lineal para el acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento luego de 15 días de exposición al fluido SBF. En esta se muestra que los recubrimientos de P/Q/B y B decaen a valores de potencial más negativos, incrementando su comportamiento degradativo en la región activa. Mientras que el recubrimiento de P/Q sigue sin variar su valor de PCA. De los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) registrados en la tabla 4, podemos decir que al compararlos con el del acero desnudo, los recubrimientos de P/Q y P/Q/B son los que conservan la protección del acero. Mientras que para los recubrimientos de B y para la aleación se observa un leve incremento en los valores de  $R_p$ , no obstante las películas de B siguen sin proteger al acero para un tiempo de inmersión de 15 días.

**Figura 16.** Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 15 días.



En la figura 17 se presenta la comparación de comportamiento a la polarización lineal para el acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento luego de 30 días de exposición al fluido SBF. En donde se evidencia que los recubrimientos de B son los que presentan un decaimiento drástico en los valores de potencial, haciéndose más negativos, incrementando su comportamiento degradativo en la región activa. Mientras que los recubrimientos de P/Q, P/Q/B y la aleación desnuda conservan valores de potencial cercanos a los registrados para 15 días. De los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) registrados en la tabla 4, podemos decir que al compararlos con el del acero desnudo y con muestras para 7 y 15 días, los recubrimientos de P/Q y P/Q/B presentaron un aumento en los valores de  $R_p$ , lo que brinda protección del acero inoxidable AISI SAE 316L. Mientras que continúa el decaimiento en  $R_p$  para la muestra de B, lo que indicaría disolución constante durante todo el tiempo de ensayo, reflejado en la menor protección del acero para 30 días de exposición en SBF.

**Figura 17.** Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 30 días.



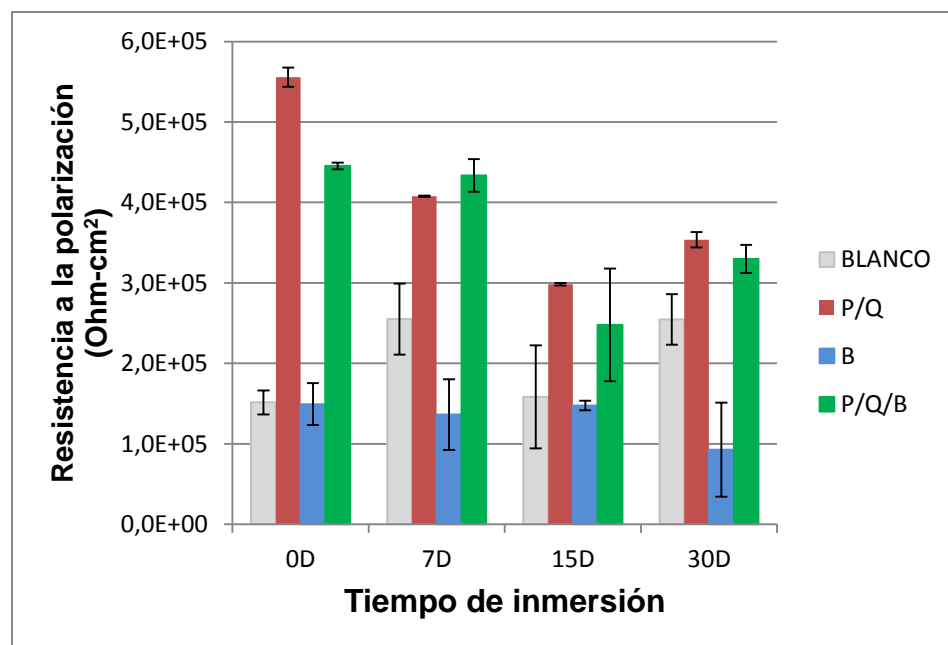
**Tabla 4.** Valores de  $R_p$  ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) para los diferentes recubrimientos después de su inmersión en SBF durante 0, 7, 15, 30 días

Muestra	$R_p$ ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ )			
	0D	7D	15D	30D
<b>BLANCO</b>	1,52E+05	2,55E+05	1,58E+05	2,55E+05
<b>P/Q</b>	5,56E+05	4,08E+05	2,98E+05	3,54E+05
<b>B</b>	1,49E+05	1,36E+05	1,48E+05	9,28E+04
<b>P/Q/B</b>	4,45E+05	4,34E+05	2,48E+05	3,30E+05

En la figura 18 son presentados los valores de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) del acero inoxidable AIS SAE 316L con y sin recubrimiento, para los ensayos de sin y con inmersión en SBF durante 7, 15, 30 días. En donde se observa que para todos los tiempos de exposición los recubrimientos de policaprolactona / quitosano (P/Q) y policaprolactona / quitosano / biovidrio (P/Q/B) obtuvieron los mayores valores de  $R_p$ , por lo tanto es de esperarse que estos recubrimientos disminuyan

la velocidad de corrosión del sustrato metálico. Por el contrario para todos los tiempos de exposición en SBF los recubrimientos de biovidrio (B) presentaron los menores valores de  $R_p$ , debido a su disolución y desprendimiento, como ya había sido descrito mediante la caracterización de bioactividad, lo que indicaría la menor protección del acero, comportamiento similar a lo ya estudiado anteriormente [42].

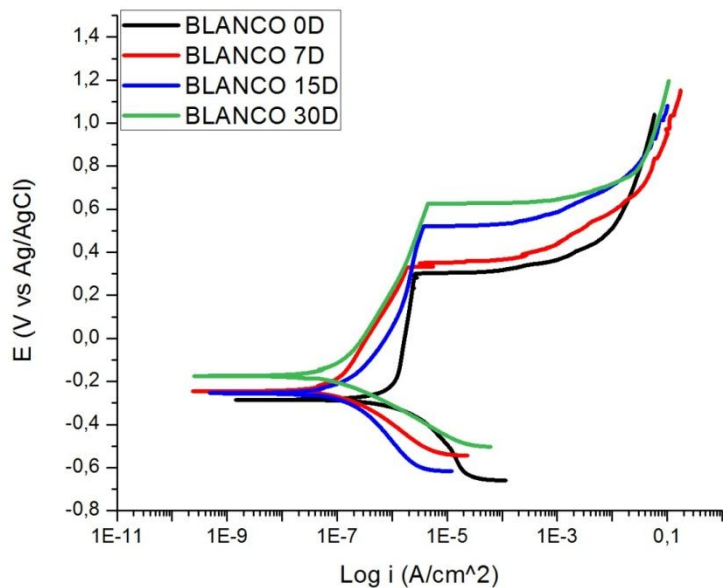
**Figura 18.** Valores de  $R_p$  ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) para los diferentes recubrimientos.



**4.3.2 Polarización potenciodinámica.** En la figura 19 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para sustratos de acero AISI SAE 316L sin recubrimiento, para antes de inmersión en SBF y para luego de 7, 15 y 30 días de inmersión en SBF. En donde se muestra un aumento en los potenciales de corrosión y los potenciales de picadura de los sustratos con inmersión en comparación a los sustratos si inmersión. Mientras que las densidades de corriente de los sustratos luego de inmersión fueron menores a la presentada por el acero sin inmersión, lo que serviría para indicar la posible formación de una

película pasiva de óxido sobre la superficie de los sustratos después de la exposición al SBF. Los valores de potencial de corrosión y potencial de picadura obtenidos concuerdan con los valores reportados para el acero 316L en solución SBF [51].

**Figura 19.** Curvas de polarización potenciodinámica para el acero AISI/SAE 316L a 0, 7, 15, 30 días de inmersión en SBF

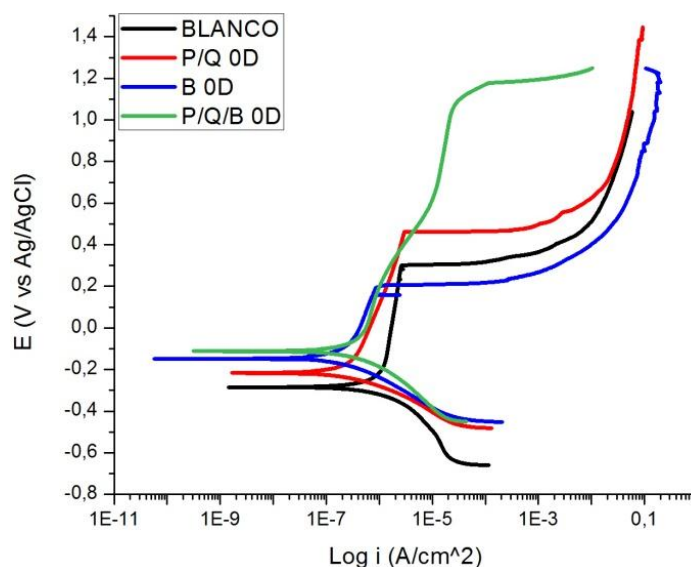


En la figura 20 son presentadas los resultados de polarización potenciodinámica para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento, para antes de inmersión en SBF, donde se observa que los diferentes sustratos recubiertos presentaron potenciales de corrosión menos negativos con respecto al sustrato desnudo, lo que concuerda con los resultados de PCA obtenidos de la prueba de RPL, ver figura 14. Además los valores de densidad de corriente se desplazaron a valores menores, sugiriendo que los recubrimientos tienen un carácter protector frente a la corrosión del acero.

El recubrimiento de policaprolactona/quitosano/biovidrio (P/Q/B) fue el que presento el mayor valor de potencial de picadura (1049.5 mV) en comparación con el potencial de picadura del sustrato desnudo (301.95 mV), superándolo por más de 700 mV, además el recubrimiento P/Q/B presenta una zona pasiva más amplia comparada con los otros recubrimientos y los sustratos de acero inoxidable desnudos. El recubrimiento de policaprolactona/quitosano (P/Q) también presento un valor superior de potencial de picadura con respecto a los sustratos sin recubrimiento (448.35 mV), disminuyendo la posibilidad de que se presente corrosión localizada en el acero 316L, debido a la homogeneidad de los recubrimientos.

El recubrimiento de biovidrio (B) Presento menor valor de potencial de picadura (218.4 mV) en comparación con el sustrato desnudo, lo que puede deberse a la presencia de grietas y falta de homogeneidad que produce zonas en donde el acero está en contacto directo con la solución y presenta un comportamiento anódico que facilita la corrosión localizada. Los parámetros electroquímicos obtenidos mediante esta prueba son resumidos en la tabla 5.

**Figura 20.** Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos originales.



Las tablas 5, resumen los parámetros electroquímicos obtenidos con las pruebas de polarización potenciodinámica para los sustratos con y sin recubrimientos, antes de exposición al SBF. En donde se evidencia que antes de la inmersión en SBF los diferentes recubrimientos presentaron menores velocidades de corrosión en comparación a los sustratos desnudos, siendo el recubrimiento de P/Q el que presento el menor valor ( $1,66E-05$  mpy), indicando que presenta un mayor carácter protector frente a la corrosión.

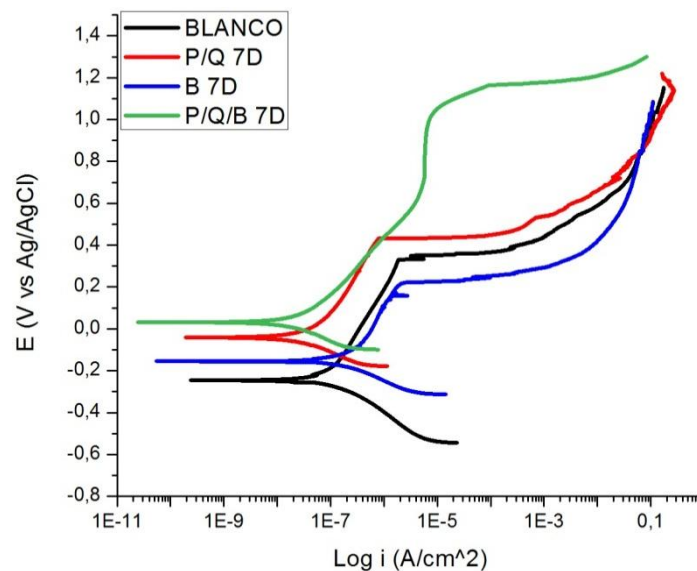
**Tabla 5.** Parámetros electroquímicos de los recubrimientos originales.

OD	E corr (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	Rp (Ohm-cm <sup>2</sup> )	I corr ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	V corr (mpy)	E pic (mV)
BLANCO	-293,43	52,65	-39,00	1,34E+04	1,67E-03	7,10E-04	301,95
P/Q 0D	-216,60	155,80	-76,90	1,32E+06	3,89E-05	1,66E-05	448,35
B 0D	-148,38	182,30	-79,60	3,38E+05	1,64E-04	6,95E-05	218,4
P/Q/B 0D	-111,96	123,20	-80,40	1,03E+06	4,74E-05	2,02E-05	1049,5

En la figura 21 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento luego de 7 días de exposición al fluido SBF. Esta muestra un comportamiento similar al obtenido antes de la inmersión en SBF para los recubrimientos de P/Q y P/Q/B, estos recubrimientos presentaron potenciales de corrosión y potenciales de picadura mayores al sustrato de acero desnudo (ver tabla 6), lo que indica que conservan su carácter protector frente a la corrosión después de su exposición en SBF.

El recubrimiento de B presenta un decaimiento en el potencial de corrosión hacia una zona un poco más activa, y mayores densidades de corriente que los sustratos de acero desnudo desnudos, reflejando el comportamiento de disolución presentado. Los parámetros electroquímicos derivados de esta prueba son resumidos en la tabla 6.

**Figura 21.** Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 7 días.



Luego de la inmersión en SBF por 7 días, se evidencio un ligero aumento en las velocidades de corrosión de los sustratos con los tres tipos de recubrimientos, siendo más evidente que el recubrimiento de B fue el que presento valores más cercanos a los sustratos de acero desnudo (ver tabla 6).

**Tabla 6.** Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.

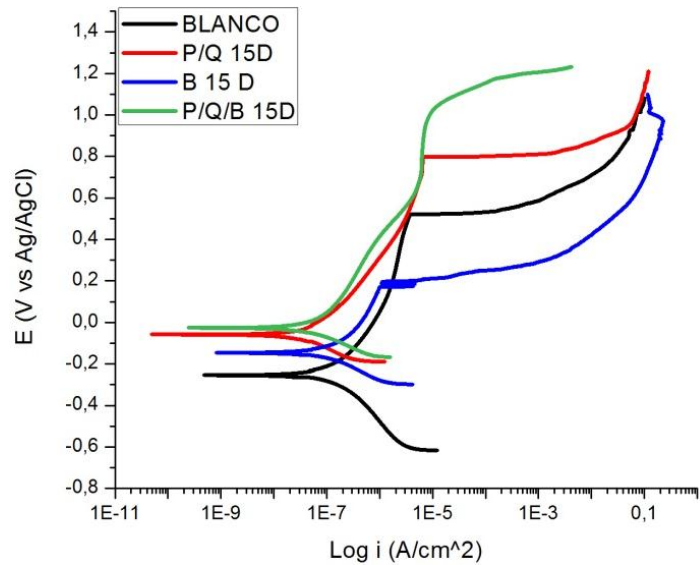
7D	E corr (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	Rp (Ohm-cm <sup>2</sup> )	i corr ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	V corr (mpy)	E pic (mV)
<b>BLANCO</b>	-206,75	295,95	-222,70	3,90E+05	3,26E-04	1,39E-04	349,65
<b>P/Q 7D</b>	-52,21	931,95	-906,40	5,53E+06	8,31E-05	3,53E-05	453,35
<b>B 7D</b>	-74,39	375,25	-348,75	6,19E+05	2,92E-04	1,24E-04	221,7
<b>P/Q/B 7D</b>	2,60	962,65	-899,30	3,30E+06	1,41E-04	5,98E-05	984,8

En la figura 22 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento luego de 15 días de exposición al fluido SBF. En donde se evidencia un comportamiento similar al obtenido para 7 días de inmersión en SBF para los recubrimientos de P/Q y P/Q/B, que presentaron potenciales de corrosión y potenciales de picadura superiores al acero desnudo (ver tabla 7).

El recubrimiento P/Q/B presenta menores densidades de corriente a altos potenciales, y una zona pasiva más amplia, lo que indica que conservan su carácter protector después de la exposición al SBF. Mientras que el recubrimiento de B presenta un decaimiento en el potencial de corrosión hacia una zona más activa, y mayores densidades de corriente que los sustratos desnudos, atribuido al

desprendimiento parcial del recubrimiento. Los parámetros electroquímicos obtenidos mediante esta prueba son resumidos en la tabla 7.

**Figura 22.** Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 15 días.



Luego de la inmersión en SBF por 15 días, se observó un comportamiento similar al obtenido para 7 días de inmersión, evidenciándose un ligero aumento en las velocidades de corrosión de los sustratos con los tres tipos de recubrimientos, siendo el recubrimiento de P/Q el que presenta menores valores de velocidad de corrosión ( $7,39E-04$  mpy). (ver tabla 7).

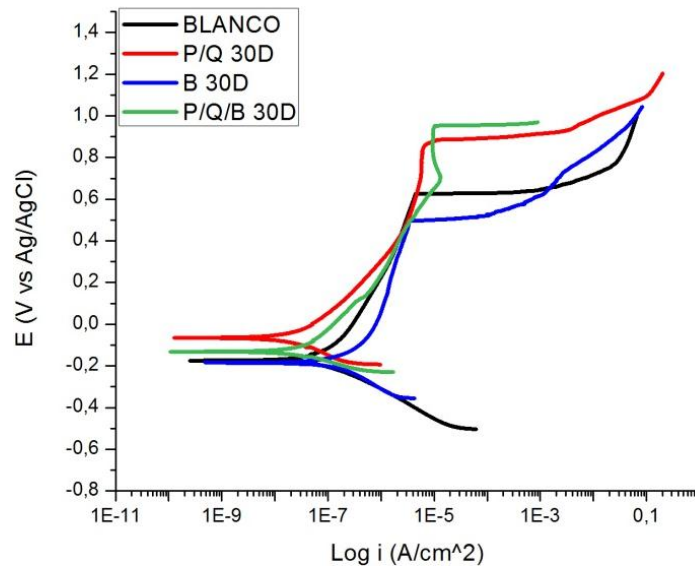
**Tabla 7.** Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 15 días.

15D	E corr (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	Rp (Ohm-cm <sup>2</sup> )	i corr ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	V corr (mpy)	E pic (mV)
<b>BLANCO</b>	-235,45	549,35	-512,85	4,60E+05	5,76E-04	2,45E-04	465,85
<b>P/Q 15D</b>	-27,68	692,55	-719,80	2,03E+06	1,74E-04	7,39E-05	618,5
<b>B 15D</b>	-162,13	245,30	-249,65	2,86E+05	4,33E-04	1,84E-04	219,95
<b>P/Q/B 15D</b>	-68,02	247,95	-250,00	4,96E+05	2,51E-04	8,69E-05	939,85

En la figura 23 son presentados los resultados de polarización potenciodinámica para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento luego de 30 días de exposición al fluido SBF. En donde se evidencia que los recubrimientos de B son los que presentan un decaimiento drástico en los valores de potencial, haciéndose más negativos, lo que concuerda con los resultados de RPL para el mismo tiempo de inmersión, ver figura 17.

Mientras que los recubrimientos de P/Q y P/Q/B conservan zonas pasivas más amplias comparadas con los sustratos de acero inoxidable, así mismo los potenciales de corrosión para estos recubrimientos presentan valores superiores al acero desnudo, manteniendo su carácter protector (ver tabla 8). De los valores de potencial de picadura, podemos decir que al compararlos con el del acero desnudo, son mayores, siendo el recubrimiento de P/Q/B el de mayor valor (895.85 mV), indicando que este tipo de recubrimiento disminuye la posibilidad de ocurra corrosión por picadura en el acero después de su exposición al SBF. Los parámetros electroquímicos derivados de esta prueba son resumidos en la tabla 8.

**Figura 23.** Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF 30 días.



Luego de la inmersión por 30 días en el SBF, los recubrimientos de P/Q y P/Q/B conservaron su carácter protector, debido a que sus velocidades de corrosión se mantuvieron por debajo de los valores obtenidos para los sustratos desnudos. Mientras que el recubrimiento de B presentó velocidades de corrosión ( $2,25E-04$  mpy) mayores a la del sustrato desnudo, atribuido a la disolución del recubrimiento en el fluido corporal simulado, lo que genera zonas activas sobre la superficie del acero aumentando su velocidad de corrosión.

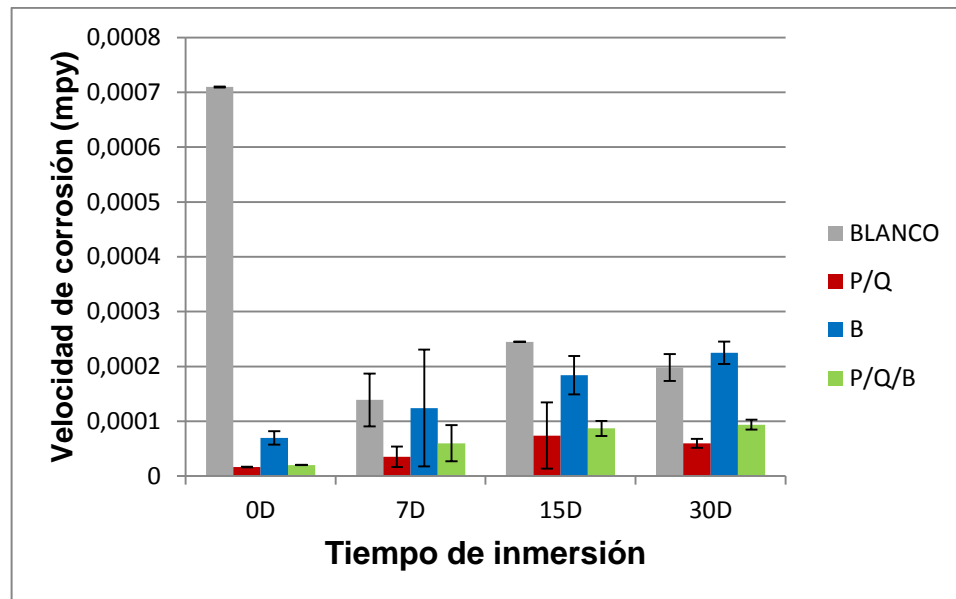
**Tabla 8.** Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 30 días.

30D	E corr (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	Rp ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	i corr ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	V corr (mpy)	E pic (mV)
<b>BLANCO</b>	-218,85	552,90	-531,95	5,82E+05	4,66E-04	1,98E-04	716,8
<b>P/Q 30D</b>	-111,62	1457,00	-1341,30	4,95E+06	1,41E-04	5,99E-05	820,9
<b>B 30D</b>	-202,97	133,30	-132,70	1,26E+05	5,28E-04	2,25E-04	390,5
<b>P/Q/B 30D</b>	-141,36	931,90	-859,00	2,02E+06	2,21E-04	9,38E-05	895,85

Los valores de las velocidades de corrosión para el acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento, para antes de inmersión y luego de 7, 15 y 30 días de exposición en SBF, son mostrados en la figura 24. Donde se puede observar que antes de la inmersión en SBF los diferentes recubrimientos disminuyen la velocidad de corrosión del acero 316L, siendo el recubrimiento de P/Q el que presenta los menores valores de velocidad de corrosión, gracias a la homogeneidad de este tipo de recubrimientos.

Después de la exposición en SBF por periodos de 7, 15 y 30 días, el recubrimiento de P/Q presentó las menores velocidades de corrosión en comparación a los otros recubrimientos y a los sustratos de acero desnudo. Mientras que los recubrimientos de B presentaron valores de velocidad de corrosión similares a los sustratos desnudos para todos los tiempos de inmersión en SBF. El recubrimiento de P/Q/B mostró un comportamiento intermedio entre los recubrimientos de P/Q y B, con valores de velocidad de corrosión cercanos a los presentados por el recubrimiento de P/Q.

**Figura 24.** Valores de velocidad de corrosión (mpy) para los diferentes recubrimientos.

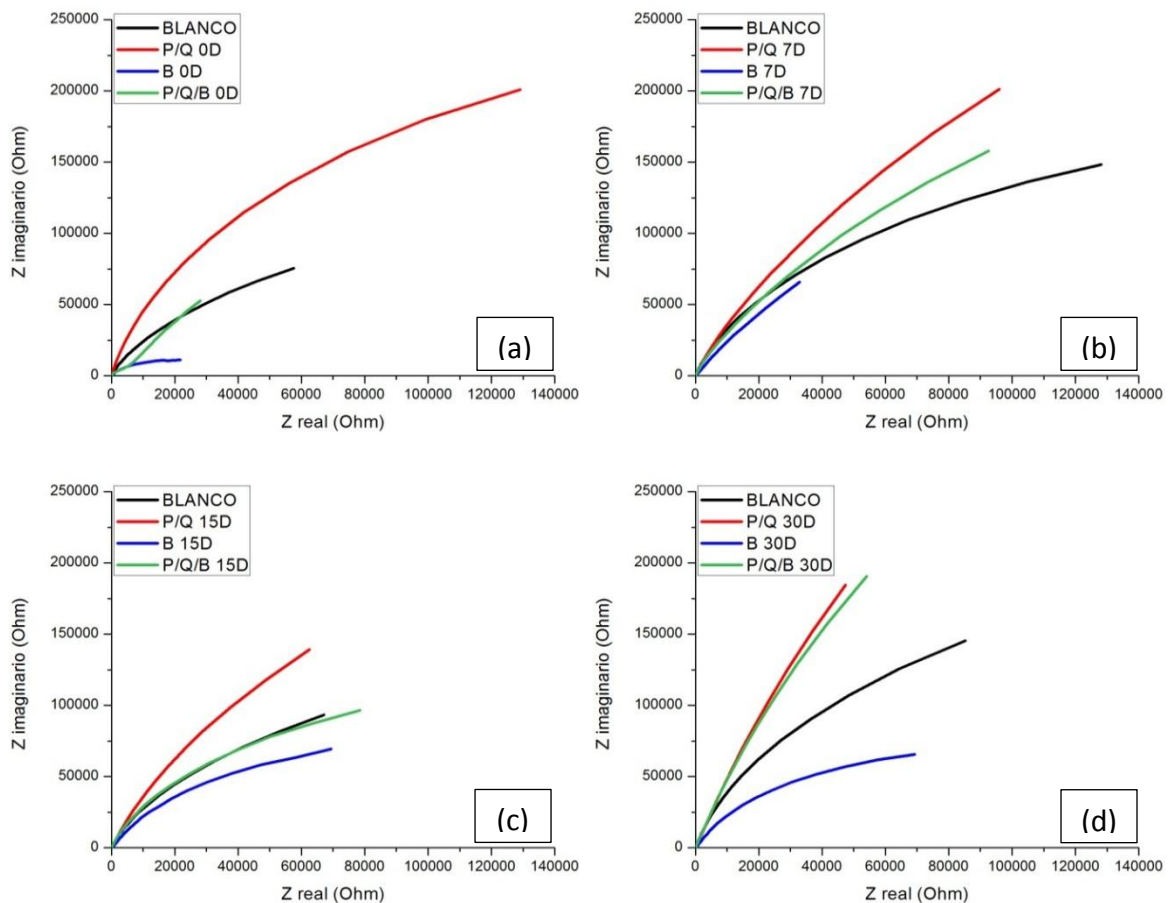


**4.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.** Las curvas de Nyquist para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L con y sin recubrimiento, para antes de inmersión en SBF y luego de 7, 15 y 30 días pueden observarse en la figura 25. En Donde es posible observar que los recubrimientos poliméricos de P/Q presentan una mayor resistencia a la transferencia de carga, para todos los tiempos de inmersión, en comparación con los demás recubrimientos y al acero desnudo, debido posiblemente a la homogeneidad del recubrimiento y a su estabilidad en el fluido corporal simulado.

Los recubrimientos de B presentaron menor impedancia para todos los tiempos de estudio, indicando que presenta mayor resistencia a la transferencia de carga y por lo tanto mayor degradación en el fluido SBF. Lo que puede deberse a la reactividad, presencia de defectos e irregularidades superficiales del recubrimiento, como ya habían sido discutidos anteriormente en pruebas de bioactividad y mediciones electroquímicas.

Las películas mixtas de P/Q/B mostraron un comportamiento intermedio entre los recubrimientos P/Q y B, antes de su inmersión en SBF (figura 25 (a)) presentaron un comportamiento similar al B, lo que puede deberse a que este constituye la capa externa del recubrimiento. Después de 30 días de inmersión (figura 25(d)) se acerca al comportamiento presentado por los recubrimiento P/Q, en donde su baja reactividad con el fluido corporal funciona como barrera a la transferencia de carga, por lo tanto se disminuye la degradación del acero en el SBF. Por otro lado la formación de fosfatos de calcio en los poros o defectos del recubrimiento también funciona como barrera a la transferencia de carga, lo que ayudaría a la protección del metal.

**Figura 25.** Diagramas de Nyquist para los diferentes recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante a) 0 días, b) 7 días, c) 15 días, d) 30 días.



En la figura 26 son presentados los diagramas de Bode ángulo de fase versus el logaritmo de la frecuencia e impedancia real versus logaritmo de la frecuencia para el acero desnudo con y sin recubrimiento para los diferentes tiempos de exposición al fluido SBF.

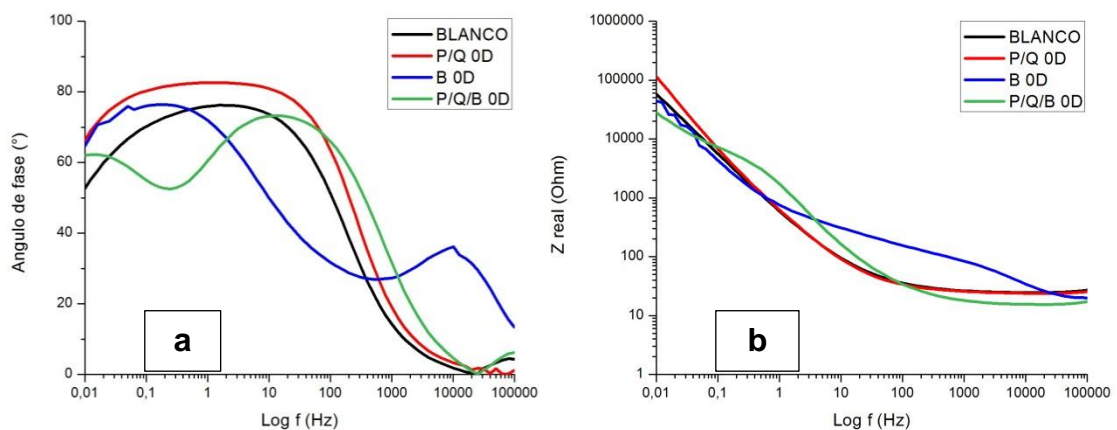
En la figura 26 (a) se presenta el diagrama de Bode ángulo de fase versus el logaritmo de la frecuencia para los recubrimientos antes de su inmersión en SBF, en donde se observa para los recubrimientos de B y P/Q/B la presencia de dos constantes de tiempo correspondientes a cada domo registrado. Es evidente que es mayor el comportamiento resistivo del metal en comparación a la resistencia de poro correspondiente al recubrimiento. Además la constante de tiempo para los recubrimientos de P/Q se extiende para la mayoría de frecuencias, atribuido al carácter capacitivo de la película polimérica. Para los mismos diagramas de la figura 26 (a). se estableció que para el acero desnudo la constante de tiempo asociada al domo registrado no tiene variación significativa de los ángulos de fase, lo que se puede asociar a su estabilidad en SBF, concordando con lo que ya había sido discutido en las mediciones de las anteriores técnicas electroquímicas.

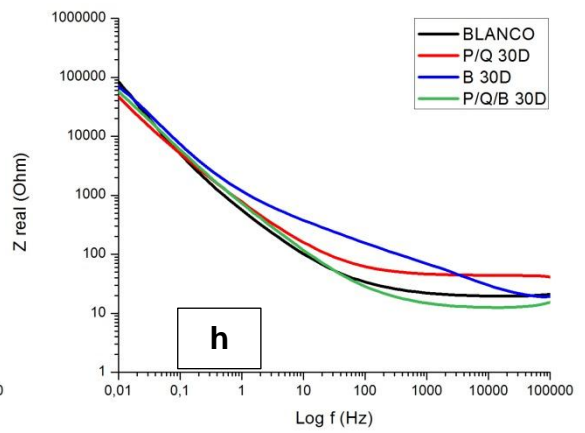
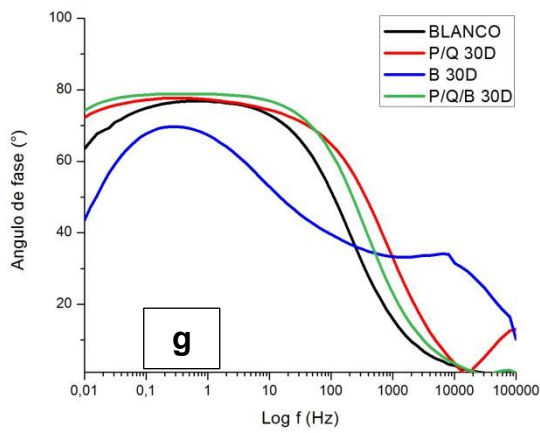
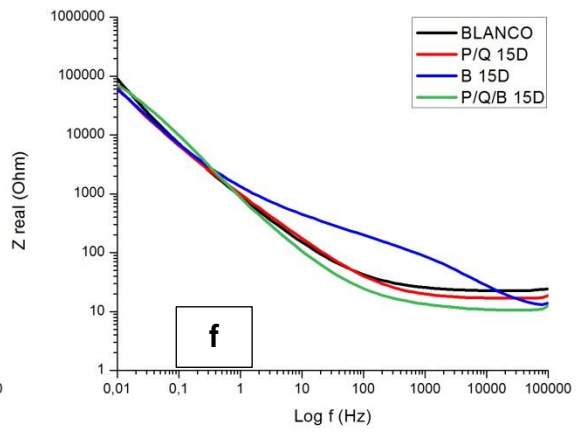
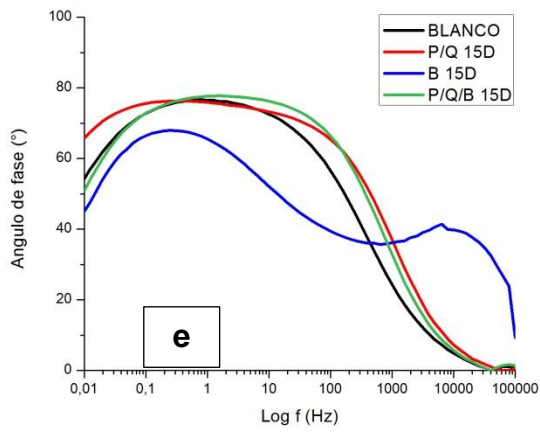
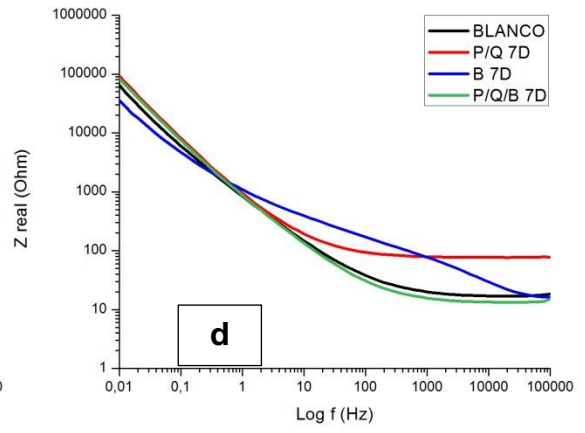
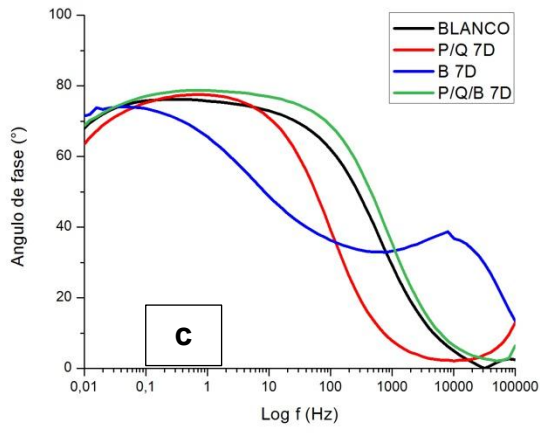
Después de 7 y 15 días de inmersión el recubrimiento de P/Q/B, ver figura 26 (c) y (e), presento una sola constante de tiempo, la cual está presente para un mayor rango de frecuencias en comparación a la muestra sin inmersión en SBF (figura 26 (a)). Además el ángulo de fase correspondiente a la constante de fase aumenta, lo que indicaría un aumento en la protección del acero, relacionado con lo anteriormente descrito a la formación de fosfatos de calcio sobre la superficie, como también ha sido reportado en la literatura [56].

El recubrimiento de B para todos los tiempos de inmersión, ver figura 26 (c), (e) y (g), presento dos constantes de tiempo, una relacionada a la resistencia del metal y la otra a la resistencia del recubrimiento. Es evidente que al aumentar el tiempo de inmersión y más notorio a los 30 días el ángulo de fase del domo relacionado con el recubrimiento decae en valores, indicando la disolución de las películas. Este comportamiento expresa la baja protección de los recubrimientos de B, como ya había sido discutido.

Los recubrimientos de P/Q luego de 15 y 30 días de inmersión en SBF, ver figura 26 (e) y (g), no presentaron cambios significativos en los ángulos de fase, lo que indicaría su baja reactividad con el medio. Además los valores de ángulo de fase de  $\sim 80^\circ$ , indicaría el comportamiento capacitivo de los recubrimientos, brindando protección del acero inoxidable AISI SAE 316L, lo que se puede relacionar con un comportamiento inhibidor de la degradación del metal como ha sido sugerido en la literatura [57].

**Figura 26.** Diagramas de Bode para los diferentes recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante (a, b) 0 días, (c, d) 7 días, (e, f) 15 días, (g, h) 30 días.





#### 4.3.4 Análisis estadístico

Mediante el uso del paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI.I, se evaluó la diferencia estadística entre los valores de potencial de picadura y velocidad de corrosión, obtenidos para diferentes recubrimientos y tiempos de inmersión.

**4.3.4.1 Análisis de varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión.** En la tabla 9 se presentan los resultados del análisis de varianza multifactorial ANOVA para la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI SAE 316L, con y sin recubrimiento para antes de inmersión y luego de 7, 15 y 30 días de exposición en SBF. En la tabla se descompone la variabilidad de la velocidad de corrosión en contribuciones de varios factores, en donde la contribución de cada uno es independiente de los demás. La significancia estadística, valor-P, no fue menor que 0.05 para los diferentes factores, en donde se puede decir que ninguno de los factores o interacciones tiene un efecto significativo estadísticamente sobre la velocidad de corrosión, pudiéndose corroborar con el valor de 95% de confianza.

**Tabla 9.** Análisis de Varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión.

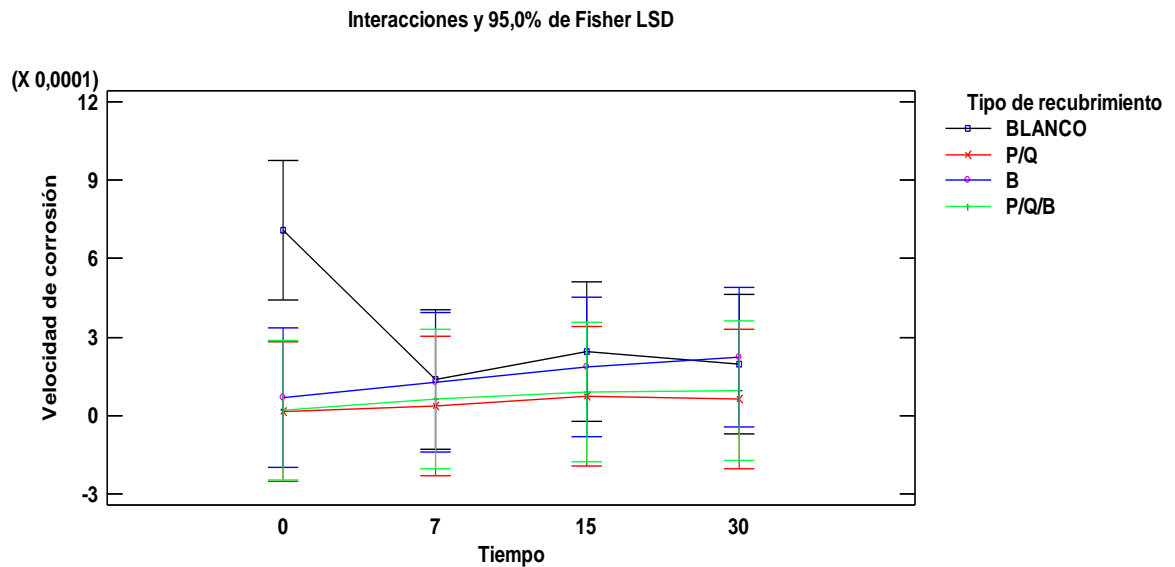
Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Tiempo	5,24405E-8	3	1,74802E-8	0,27	0,8426
B:Tipo de recubrimiento	3,82093E-7	3	1,27364E-7	2,00	0,1542
INTERACCIONES					
AB	3,95991E-7	9	4,3999E-8	0,69	0,7070
RESIDUOS	0,00000101732	16	6,35825E-8		
TOTAL (CORREGIDO)	0,00000184784	31			

Los resultados del procedimiento de comparación múltiple de las velocidades de corrosión del acero AISI SAE 316L, con y sin recubrimiento para antes de inmersión y luego de 7, 15 y 30 días de exposición en SBF, pueden observarse en la tabla 10 y en la figura 27. Los valores de la tabla se usan para conocer si hay diferencias significativas entre las medias, estableciéndose las diferencias entre cada par de medias. El único par que presentó una diferencia estadísticamente significativa fue el sustrato de acero desnudo comparado con el sustrato con recubrimiento de P/Q, con un nivel del 95,0% de confianza. Esto último puede deberse a la homogeneidad del recubrimiento polimérico que le brinda un carácter protector. El método empleado para discriminar entre las diferencias de las medias aritméticas es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher.

**Tabla 10.** Pruebas de Múltiple Rangos para la velocidad de corrosión por tipo de recubrimiento

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
BLANCO - P/Q	*	0,00027648	0,000267274
BLANCO - B		0,000172284	0,000267274
BLANCO - P/Q/B		0,000257714	0,000267274
P/Q - B		-0,000104196	0,000267274
P/Q - P/Q/B		-0,0000187663	0,000267274
B - P/Q/B		0,0000854297	0,000267274

**Figura 27.** Gráfico de interacción entre factores para la velocidad de corrosión



**4.3.4.2 Análisis de varianza (ANOVA) del potencial de picadura.** En la tabla 10 se presentan los resultados del análisis de varianza multifactorial ANOVA para el potencial de picadura del acero inoxidable AISI SAE 316L, con y sin recubrimiento para antes de inmersión y luego de 7, 15 y 30 días de inmersión en SBF. La significancia estadística, valores-P, para los dos factores (tiempo de exposición y tipo de recubrimiento) y la interacción entre los factores, fueron menores que 0,05, en donde se puede decir que estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre E picadura, pudiéndose corroborar con el 95,0 % de confianza. Lo anterior indica que los diferentes recubrimientos desplazaron de manera significativa los valores de potencial de picadura del acero inoxidable 316L, para todos los tiempos de exposición al SBF.

**Tabla 11.** Análisis de Varianza (ANOVA) para el potencial de picadura.

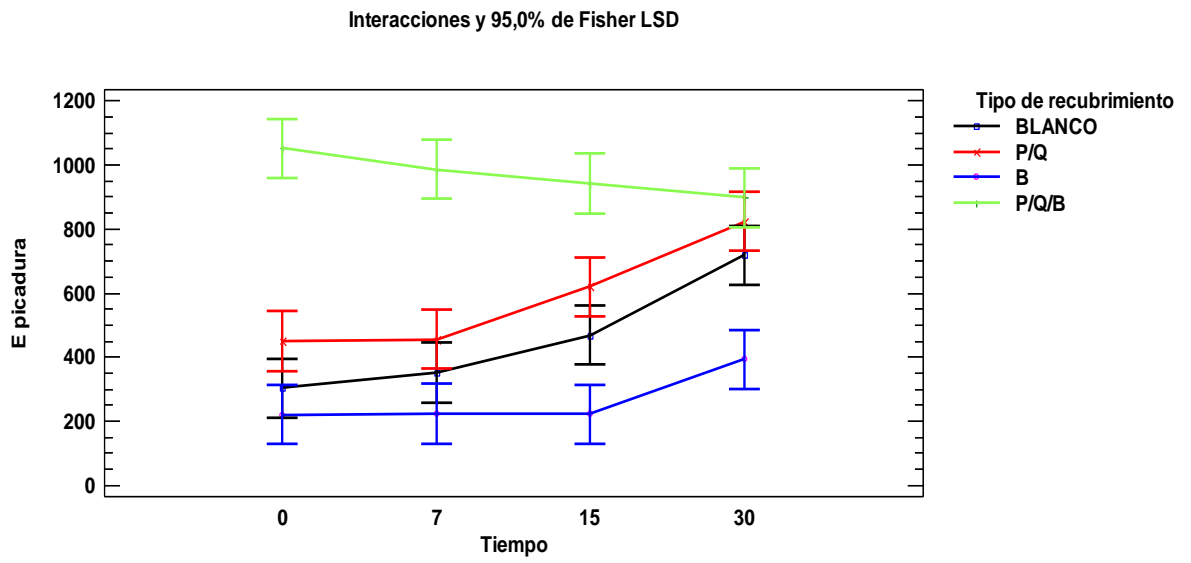
Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Tiempo	219420,	3	73140,0	9,61	0,0007
B:Tipo de recubrimiento	2,12096E6	3	706988,	92,94	1,4E-10
INTERACCIONES					
AB	241841,	9	26871,2	3,53	0,0135
RESIDUOS	121716,	16	7607,24		
TOTAL (CORREGIDO)	2,70394E6	31			

En la tabla 12 y en la figura 28 se presentan los resultados del procedimiento de comparación múltiple del potencial de picadura del acero AISI SAE 316L, con y sin recubrimiento para antes de inmersión y luego de 7, 15 y 30 días de inmersión en SBF. Todos los pares comparados mostraron diferencias estadísticamente significativas, con un nivel del 95,0% de confianza. El recubrimiento que presento mayor diferencia en sus valores de potencial de picadura fue el de P/Q/B (508,9 mV) comparado con el sustrato de acero desnudo, indicando que fue el que brindo mayor protección al sustrato metálico frente a la corrosión por picado. Esto último puede deberse a la homogeneidad de este tipo de recubrimiento y la precipitación de fosfatos de calcio sobre su superficie.

**Tabla 12.** Pruebas de Múltiple Rangos para el potencial picadura por tipo de recubrimiento

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
BLANCO - P/Q	*	-126,712	92,4487
BLANCO – B	*	195,925	92,4487
BLANCO - P/Q/B	*	-508,937	92,4487
P/Q – B	*	322,638	92,4487
P/Q - P/Q/B	*	-382,225	92,4487
B - P/Q/B	*	-704,862	92,4487

Figura 28. Gráfico de interacción entre factores para E picadura.



## 5. CONCLUSIONES

Se encontró que los recubrimientos de P/Q son los que mayor homogeneidad presentaron, con bajo agrietamiento y desprendimiento en comparación a los recubrimientos de B, quienes presentaron el mayor daño. Mientras que los recubrimientos de P/Q/B presentaron características intermedias, más parecidas a las presenciadas en los de P/Q.

De los análisis EDS para los recubrimientos de P/Q/B se puede concluir que se presentó la formación de fosfatos de calcio sobre la superficie, correspondiente al fosfato tricálcico cuya relación Ca/P obtenida fue de 1,427. Mientras que el recubrimiento de B presentó una relación Ca/P de 2,059 correspondiente al fosfato tetracálcico. Además, a partir del mismo análisis se encontró que los recubrimientos de P/Q no presentan formación de fosfatos de calcio, lo que indica la baja inducción a la formación de apatitas.

Del estudio electroquímico, se puede concluir que el recubrimiento mixto de P/Q/B desplazó significativamente el potencial de picadura del sustrato de acero inoxidable 316L, además disminuye la velocidad de corrosión del mismo. A partir del mismo análisis se encontró que los recubrimientos de B no protegen a los sustratos de acero inoxidable 316L de la corrosión por picadura, e inclusive pueden aumentar la velocidad de corrosión de este acero en exposición al SBF. Mientras que el recubrimiento de P/Q presentó las menores velocidades de corrosión, y potenciales de picadura mayores en comparación con el acero inoxidable 316L desnudo.

## 6. RECOMENDACIONES

Se recomienda sinterizar a diferentes temperaturas los recubrimientos de P/Q/B, con la finalidad de encontrar una temperatura a la cual se puede densificar los recubrimientos, disminuyendo el desprendimiento y agrietamiento, lo que mejore la deposición del fosfato de calcio hidroxiapatita.

Llevar a cabo un estudio del comportamiento de los recubrimientos P/Q/B en cultivos celulares, con soluciones proteínicas o in vivo para determinar la respuesta y la toxicidad de los recubrimientos.

## CITAS

[1] SANTOS, Miguel. REHABILITACIÓN IMPLANTOSOPORTADA EN CASOS COMPLEJOS. Argentina 2011.

[2] NAVARRETE LOPEZ, Luis Miguel. Materiales para prótesis internas. Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica. Ecuador. 2015.

[3] JIMÉNEZ CARRETERO, Daniel, JIMÉNEZ COSTA, Noé & MIGUEL FERNÁNDEZ, José. BIOMATERIALES METÁLICOS. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID. España. 2010.

[4] M.M MACHADO LÓPEZ, J. FAURE, M. I. ESPITIA CABRERA & M.E. CONTRERAS GARCÍA. Desarrollo estructural del biovidrio 45S5 obtenido por sol-gel con el tratamiento térmico. SMCr. Séptimo Congreso Nacional de Cristalografía. Villahermosa, Tabasco. México. 2014.

[5] GONZALO SEQUEDA, Luis. OBTENSIÓN DE HIDROXIAPATITA SINTÉTICA POR TRES MÉTODOS DIFERENTES Y SU CRACTERIZACIÓN PARA SER UTILIZADA COMO SUSTITUTO ÓSEO. Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas. Universidad nacional de Colombia. Bogotá. Colombia. 2012.

[6] GARCÍA GARDULLO, Margarita & REYES GASCA, José. LA HIDROXIAPATITA, SU IMPORTANCIA EN LOS TEJIDOS MINERALIZADOS Y SU APLICACIÓN BIOMÉDICA. México. 2008.

[7] GARCÍA, Carlos. OBTENCIÓN DEL QUITOSANO A PARTIR DEL CITOEXQUELETO DEL CAMARÓN. México. 2013.

[8] ABARRATEGI LOPEZ, Ander. Estudio del quitosano como biomaterial portador de rhbmp-2: Desarrollo, caracterización y aplicabilidad en regeneración de tejido óseo. Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Biológicas. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias, Biológicas. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular I Madrid. España. 2008.

[9] J. Gacén. QUITINA Y QUITOSANO. NUEVOS MATERIALES TEXTILES. Boletín Intexter (UPC) No. 110. 1996.

[10] QUINTERO JAIME, Andrés Felipe. OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE SUPERFICIES DE POLICAPROLACTONA-QUITOSANO PATRONADAS POR ABLACIÓN LÁSER. Bucaramanga. Colombia. 2013.

[11] D. Gopia, S. Ramyaa, D. Rajeswarib, L. Kavitha. Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 107 (2013) 130– 136.

[12] Dujardin Erik y Mann S, editor. Bio-inspired materials chemistry. *Advanced materials* (2002) 1-14.

[13] Azim Ataollahi Oshkour, Sumit Pramanik, Mehdi Mehrli, Yat Huang Yau, Faris Tarlochan, Noor Azuan Abu Osman. Mechanical and physical behavior of newly developed functionally graded materials and composites of stainless steel 316L with calcium silicate and hydroxyapatite. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 49 (2015) 321–331.

[14] U Kamachi Mudali, T M Sridhar and Baldev Raj. Corrosion of bio implants. *Sadhana* 28, Parts 3 & 4, (2003) 601–637.

[15] Yoshimitsu Okazaki, Emiko Gotoh. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* 26 (2005) 11–21.

[16] Larry L. Hench, and Ian Thompson. Twenty-first century challenges for biomaterials. *J. R. Soc. Interface* (2010) 7, S379–S391.

[17] GARCÍA Claudia, MENDOZA Emigdio. *Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte*. Medellín. 2007.

[18] S.M. Best, A.E. Porter, E.S. Thian, J. Huang. Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1319–1327.

[19] A. Balamurugan, S. Kannan & S. Rajeswari. Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment. Elsevier. 2003.

[20] Balamurugan, A., S. Kannan, and S. Rajeswari, Evolucion de TiO<sub>2</sub> catings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid. materials Letters. 59: p. 3138-1343,2005.

[21] U. Vijayalakshmi y S. Rajeswari. Development of Silica Glass Coatings on 316L SS and Evaluation of its Corrosion Resistance Behavior in Ringer's Solution. Metallurgical and Materials Transactions a volume 43a, december (2012) 4907-4919.

[22] Felix Bronner "Metals in Bone: aluminum, boron, cadmium, chromium, lead, silicon, and strontium". Principles of bone biology Copyright © 1996 by Academic Press, Inc.

[23] QUIROGA PARDO, Sadae Astrid. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO<sub>2</sub> en sus características bioactivas. Bucaramanga 2011. Tesis de grado Ingeniería. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

[24] Síntesis de fosfato tricálcico alfa ( $\alpha$ -TCP) sustituido con silicio, para aplicaciones biomédicas. [en línea]. <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3179/1/40874-1.pdf>.

[25] M.H. Fathi, A. Doostmohammadi. Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant. *journal of materials processing technology* 209 (2009) 1385–1391.

[26] Julian R. Jones. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 4457–4486.

[27] Larry L. Hench and Jon K. West. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.

[28] Larry L. Hench. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials* 19 (1998) 1419-1423.

[29] S. Pourhashem y A. Afshar. Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method. *Ceramics International* 40 (2014) Pag. 993-1000.

[30] Qiang Chen, Sandra Cabanas-Polo, Ourania-Menti Goudouri, Aldo R. Boccaccini. Electrophoretic co-deposition of polyvinyl alcohol (PVA) reinforced alginate–Bioglass® composite coating on stainless steel: Mechanical properties

and in-vitro bioactivity assessment. *Materials Science and Engineering C* 40 (2014) 55–64.

[31] Hitoshi Sashiwa, Sei-ichi Aiba. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 887–908.

[32] SARASAM, Aparna. Chitosan- polycaprolactone mixtures as biomaterials - influence of surface morphology on cellular activity. Tesis de Doctorado. Jawaharlal Nehru Technological University. Hyderabad, India, 2001.

[33] Sara C. Neves, Liliana S. Moreira Teixeira, Lorenzo Moroni, Rui L. Reis, Clemens A. Van Blitterswijk, Natália M. Alves, Marcel Karperien, João F. Mano. Chitosan/Poly(3-caprolactone) blend scaffolds for cartilage repair. *Biomaterials* 32 (2011) 1068-1079.

[34] YING Wan, XIAOLING Lu, SIQIN Dalai, JUN Zhang. Thermophysical properties of polycaprolactone/chitosan blend membranes. *Thermochimica Acta* 487 (2009) Pag: 33–38.

[35] Mathew Peter, N.S. Binulal, S. Soumya, S.V. Nair, T. Furuike, H. Tamura, R. Jayakumar. Nanocomposite scaffolds of bioactive glass ceramic nanoparticles disseminated chitosan matrix for tissue engineering applications. *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) Pag.: 284–289.

[36] F. Pishbin, A. Simchi, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini. Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 Bioglass® composite coatings for orthopaedic applications. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) Pag. 5260–5268.

[37] Mehrad Mehdipour, Abdollah Afshar. A study of the electrophoretic deposition of bioactive glass–chitosan composite coating. *Ceramics International* 38 (2012) Pag.: 471–476.

[38] V. Cannillo, F. Chiellini, P. Fabbri, A. Sola. Production of Bioglass 45S5 – Polycaprolactone composite scaffolds via salt-leaching. *Composite Structures* 92 (2010) Pag.: 1823–1832.

[39] FABBRI Paola, CANNILLO Valeria, SOLA Antonella, DORIGATO Andrea, CHIELLINI Federica. Highly porous polycaprolactone-45S5 Bioglass scaffolds for bone tissue engineering. *Composites Science and Technology* 70 (2010) Pag.: 1869–1878.

[40] Nida Iqbala, Rabia Nazir, Anila Asif, Aqif Anwar Chaudhry, Muhammad Akram, Goh Yi Fan, Aftab Akram, Rashid Amin, Sung Ha Park, Razaqat Hussain. Electrophoretic deposition of PVA coated hydroxyapatite on 316L stainless Steel. *Current Applied Physics* 12 (2012) 755-759.

[41] DÍAZ MALDONADO, Dolly Katherine & NIETO SOTO, Ana María. Caracterización de películas de PEG – quitosano – hidroxiapatita obtenidas por dip

coating sobre Ti6Al4V Bucaramanga 2015. Tesis de grado ingeniería. Facultad de Ciencias Basicas. Escuela de Química.

[42] BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio & SIERRA URIBE, Jhon Harrison. Efecto de la alúmina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y bioactivas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO<sub>2</sub>-31%CaO-5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre acero AISI 316L. Bucaramanga 2013. Tesis de grado ingeniería. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

[43] J. Faure, R. Drevet, A. Lemelle, N. Ben Jaber, A. Tara, H. El Btaouri, H. Benhayoune. A new sol-gel synthesis of 45S5 bioactive glass using an organic acid as catalyst. *Materials Science and Engineering C* 47 (2015) Pag: 407-412.

[44] Ehsan Rezabeigi, Paula M.Wood-Adams, Robin A.L. Drew. Synthesis of 45S5 Bioglass® via a straightforward organic, nitrate-free sol-gel process. *Materials Science and Engineering C* 40 (2014) Pag: 248-252.

[45] María Vallet-Regí. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials. *C. R. Chimie* 13 (2010) 174-185.

[46] DURÁN, Fabián, VEGA, Yasmin. Evaluación del efecto de los parámetros fisicoquímicos superficiales del sistema compuesto por acero AISI 316L- soles de biovidrio/TiO<sub>2</sub> en las propiedades físicas y bioactivas de los biorecubrimientos desarrollados a partir de dicho sistema. Bucaramanga, 2012. Tesis de pregrado.

Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.

[47] KOKUBO Tadashi, TAKADAMA Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. Elsevier. Biomaterials 27 (2006) 2907 – 2915.

[48] Norma ASTM G102-89. Estandard Practice for Calculation of Corrosión Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Current edition approved May 1, 2010.

[49] Norma ASTM E407-07. Estandard Practice for Microetching Metals and Alloys. Current edition approved Sep 27, 2010.

[50] J. Zambrano, E. Rodriguez & J. C. Pereira. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS PLANAS DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO 316L MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA ULTRASONICA. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1: 133-146

[51] MINA ESCOBAR, Alexis, APERADOR CHAPARRO, William Arnulfo, CAICEDO ANGULO, Julio Cesar, TIRADO MEJÍA, Liliana Del Socorro & AGUILAR CASTRO, Yesid. Funcionalización electroquímica y tribológica de películas de quitosano en fosfato tricalcico depositados en acero 316L. 2013.

[52] PAVON PALACIO, Juan José. FRACTURA Y FATIGA POR CONTACTO DE RECUBRIMIENTOS DE VIDRIO SOBRE Ti6Al4V PARA APLICACIONES BIOMEDICAS. Tesis doctoral. Doctorado en ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CATALUNA. 2006.

[53] IRESTAL GROUP. Tablas técnicas del acero inoxidable. Tabla de características técnicas del acero inoxidable serie 300. Acero al Cromo – Níquel. 2014 [en línea]. <http://data.irestal.com/files/files/2012030204152933979.pdf>

[54] D. Correa, L. Brito, J. Delgado, R. Garcia , S. Martinez, G. Avila & R. Jordan. OBTENCIÓN DE UN MATERIAL VÍTREO BIOACTIVO COMO SUSTITUTO DEL TEJIDO ÓSEO. Univeridad de la Habana. 2007.

[55] Huajuan Yang, Ke Yang, Bingchun Zhang. Pitting corrosion resistance of La added 316L stainless steel in simulated body fluids. Materials Letters 61 (2007) 1154–1157.

[56] V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Gonçalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, L.A. da Silva. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosión of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C. Corrosion Science 51 (2009) 2473–2482.

[57] Abolfazl Motalebi, Mojtaba Nasr-Esfahani, Rania Ali, Mehdi Pourriahi. Improvement of corrosion performance of 316L stainless steel via PVTMS/hennathinifilm. Materials International 2012; 22(5): 392–400.

## BIBLIOGRAFÍA

BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio & SIERRA URIBE, Jhon Harrison. Efecto de la alumina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y bioactivas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO<sub>2</sub>-31%CaO-5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre acero AISI 316L. Tesis de grado ingeniería. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2013. 75 p.

DÍAZ MALDONADO, Dolly Katherine & NIETO SOTO, Ana María. Caracterización de películas de PEG – quitosano – hidroxiapatita obtenidas por dip coating sobre Ti6Al4V. Tesis de grado ingeniería. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Basicas. Escuela de Química, 2015. 117p.

QUINTERO JAIME, Andrés Felipe. Obtención y evaluación de superficies de policaprolactona-quitosano patronadas por ablación láser. Tesis de grado ingeniería. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2013. 83 p.

QUIROGA PARDO, Sadae Astrid. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO<sub>2</sub> en sus características bioactivas. Tesis de grado Ingeniería. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2011. 61 p.

DURÁN FLOREZ, Fabián, VEGA ROJAS, Yasmin. Evaluación del efecto de los parámetros fisicoquímicos superficiales del sistema compuesto por acero AISI 316L- soles de biovidrio/TiO<sub>2</sub> en las propiedades físicas y bioactivas de los biorecubrimientos desarrollados a partir de dicho sistema. Tesis de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, 2012. 78 p.

SARASAM, Aparna. Chitosan- polycaprolactone mixtures as biomaterials - influence of surface morphology on cellular activity. Tesis de Doctorado. Hyderabad, India. Jawaharlal Nehru Technological University, 2001. 173 p.

M.H. Fathi, A. Doostmohammadi. Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant. En: journal of materials processing technology. 2009.no. 209, p. 1385–1391.

YING Wan, XIAOLING Lu, SIQIN Dalai, JUN Zhang. Thermophysical properties of polycaprolactone/chitosan blend membranes. En: Thermochimica Acta. 2009. no. 487, p. 33–38

## ANEXOS

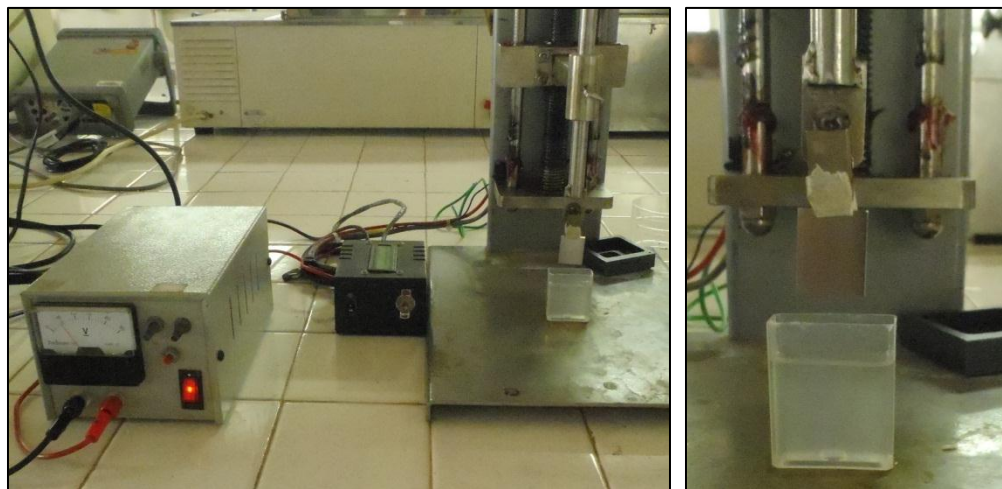
### Anexo A. Reactivos utilizados.

Reactivo	Formula química	Especificación
Tetraetilortosilicato	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98% (Aldrich)
Trietil Fosfito	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	98% (Alfa Aesar)
Nitrato de calcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99% (Merck)
Agua des ionizada	$\text{H}_2\text{O}$	Lab. GIC
Alcohol puro	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	96% (Lab. Leon)
Agua ultra pura	$\text{H}_2\text{O}$	Lab. Química Pura
Cloruro de sodio	$\text{NaCl}$	99.5 % (Merck)
Bicarbonato de sodio	$\text{NaHCO}_3$	99.7 % (Merck)
Di potasio hidrogeno fosfato	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98 % (Carlo Erba)
Cloruro de Magnesio	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 % (Carlo Erba)
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	37.5 % (Merck)
Cloruro de Calcio	$\text{CaCl}_2$	98 % (Merck)
Sulfato de Sodio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	99 % (Merck)
TRIS (HidroximetilAminometano)	$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Analítico (Merck)
Ácido acético glacial	$\text{CH}_3\text{COOH}$	100 % (Merck)
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	65 % (Merck)
Policaprolactona	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$	(Aldrich) Mn=(80.000)
Quitosano		(Aldrich) 85 % desacetilación

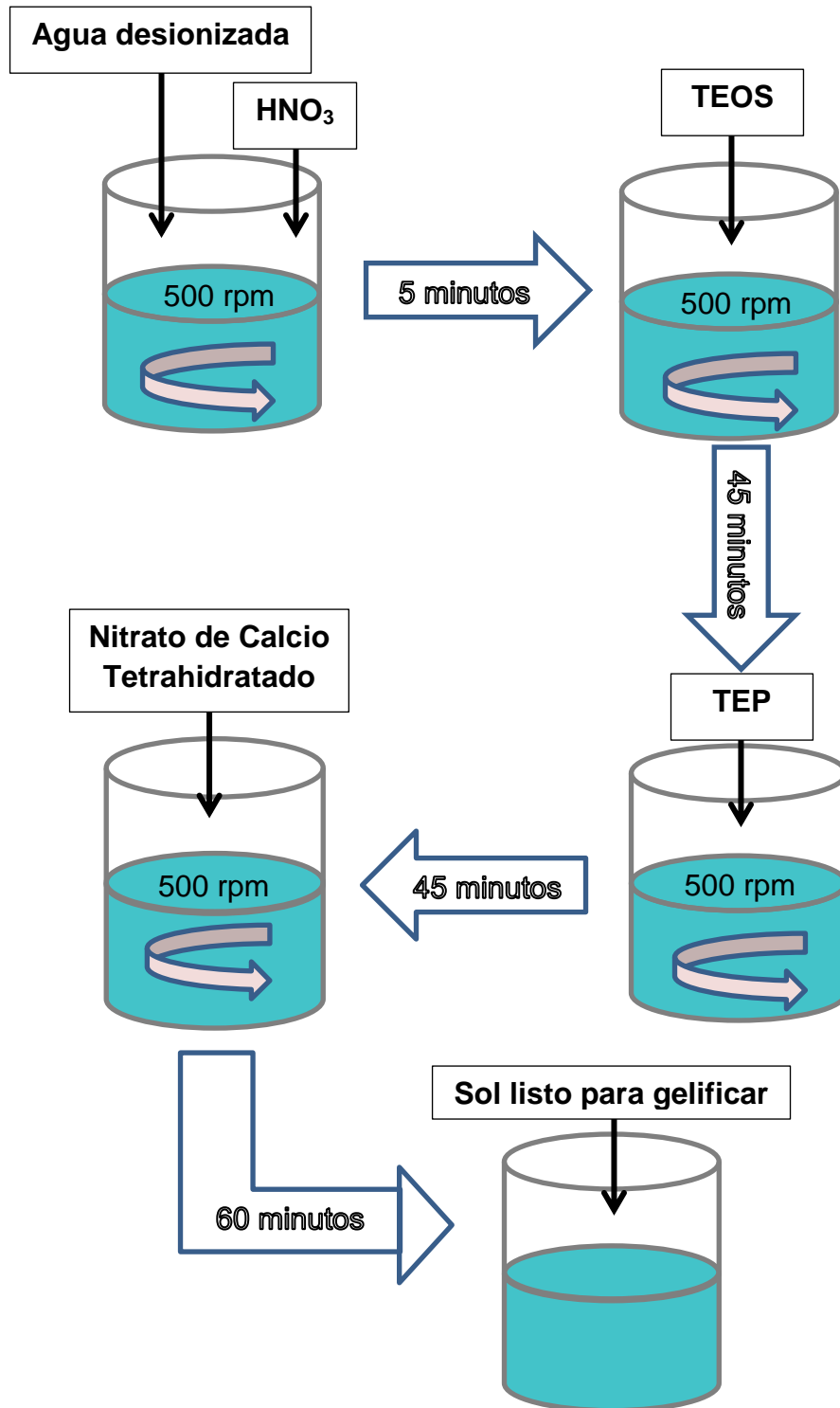
## Anexo B. Equipos utilizados.

Equipo	Uso
Plancha de agitación con calentamiento	Preparación de SBF
Plancha de solo agitación	Preparación de los soles de Biovidrio y las soluciones poliméricas
PH-metro	Medición del pH de las soluciones
microscopio óptico OLYPUS Gx71	Caracterización microestructural del acero AISI 316L
Baño ultrasónico	Limpieza de los sustratos metálicos
Equipo de inmersión-extracción "DIP-COATER" versión 3.0	Obtención de los recubrimientos
Baño termostataado memmert	Control de temperatura de los recubrimientos durante la inmersión en SBF
Mufla Carbolite CWF 1200	
Microscopio electrónico de barrido FEI. Quanta FEG 650	Caracterización morfológica y química de los recubrimientos
Potenciostato GAMRY Ref.: 600	Pruebas electroquímicas

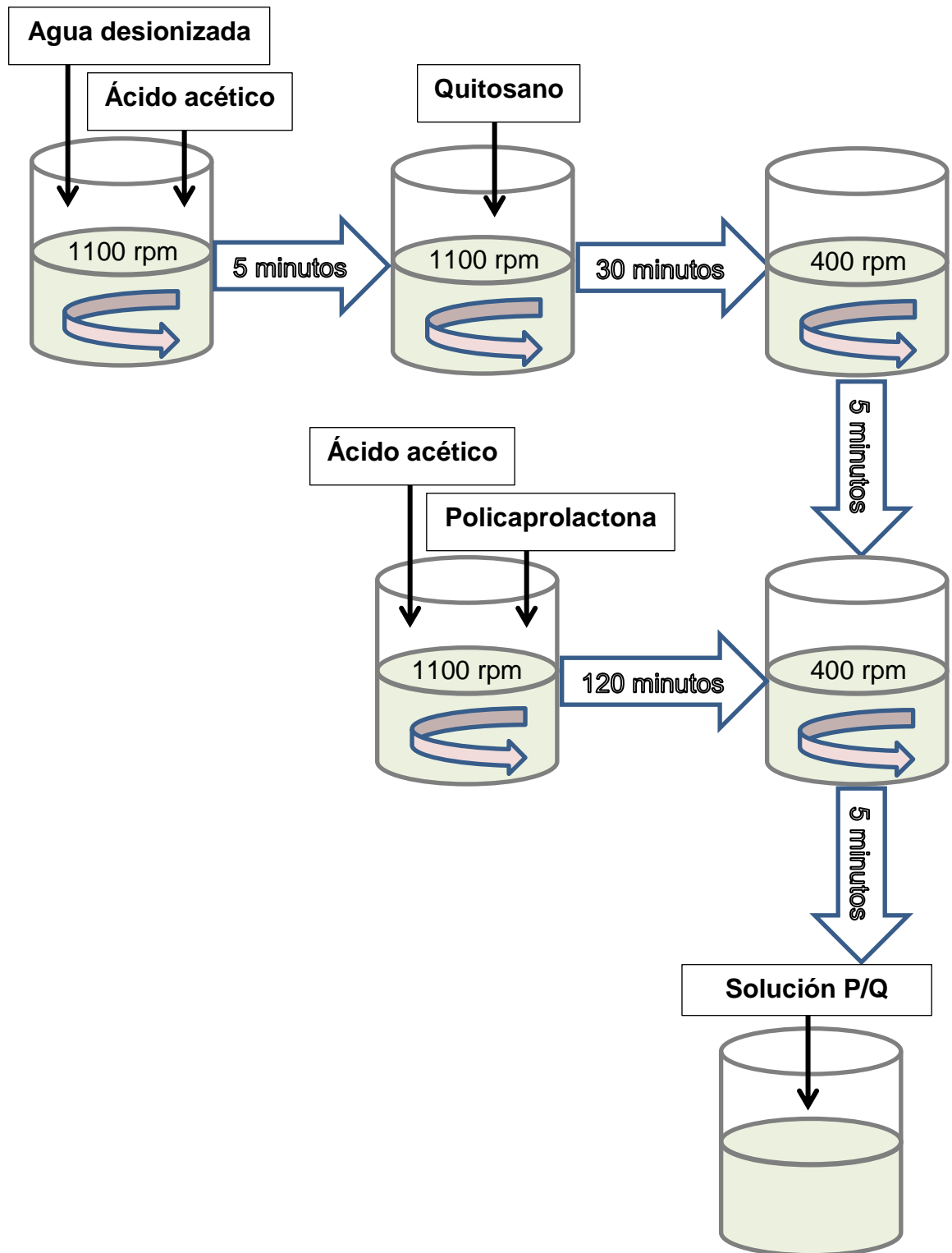
## Anexo C. Montaje para la obtención de los recubrimientos por Dip – Coating



Anexo D. Procedimiento para la preparación del sol de biovidrio.



**Anexo E. Procedimiento para la preparación de la solución polimérica.**



**Anexo F. montaje utilizado para las pruebas electroquímicas.**

