

**EFFECTO DE LA ALÚMINA EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS,
ELECTROQUÍMICAS Y BIOACTIVAS DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO
COMPUESTO POR 64%SiO₂ – 31%CaO – 5%P₂O₅ SOPORTADOS SOBRE
ACERO AISI 316L**

**OSCAR MAURICIO BRAVO MOLINA 2072890
JHON HARRISON SIERRA URIBE 2072266**

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

2013

**EFFECTO DE LA ALÚMINA EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS,
ELECTROQUÍMICAS Y BIOACTIVAS DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO
COMPUESTO POR 64%SiO₂ – 31%CaO – 5%P₂O₅ SOPORTADOS SOBRE
ACERO AISI 316L**

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

**OSCAR MAURICIO BRAVO MOLINA
JHON HARRISON SIERRA URIBE**

DIRECTOR

Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

CODIRECTOR

Ing. MSc. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2013

AGRADECIMIENTOS

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

A nuestra directora, la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por la oportunidad brindada, la dedicación y el conocimiento ofrecido para el desarrollo de esta investigación.

Al codirecto Ing. MSc. Próspero Acevedo Peña, por su tiempo, empeño y asesoría brindada, aportando su conocimiento científico en el área electroquímica.

A todos nuestros amigos que dedicaron parte de su vida, para escucharnos y apoyarnos durante el desarrollo del proyecto investigativo.

A los profesores de Ingeniería Metalúrgica Custodio Vázquez, Jaime Gonzales, Ángel Meléndez y Ana Coy, por la asesoría brindada en las diferentes pruebas realizadas.

A los Técnicos de las carreras Ingeniería Química e Ingeniería Metalúrgica, por el tiempo dispensado y aporte brindado en las diferentes consultas realizadas a estos. En especial a Ambrosio, Domingo y Don Eduardo.

A los grupos de investigación GIMAT y GIMBA, por las instalaciones, equipos y materiales prestados para desarrollar el presente trabajo y sus integrantes por la ayuda prestada.

A Carolina Luna y José Luis Pinto, encargados de los laboratorios de SEM y DRX respectivamente, por toda su colaboración y conocimiento brindado a nosotros.

Al centro de materiales y nanociencias del parque tecnológico Guatiguará, por el préstamo del potencióstato GAMRY Reference 600, para realizar las pruebas electroquímicas.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos la formación profesional con alta calidad humana y académica.

DEDICATORIA

Dedico este gran trabajo a mi padres y especialmente a mi madre María del Carmen Molina de Bravo, por la gran incondicionalidad prestada durante mi estadía en la universidad; puesto que con ella y sus grandes esfuerzos pude culminar este gran logro, el de ser Ingeniero metalúrgico. Gracias mamá te amo.

A este gran mérito se suma mis hermanos en general, pero especialmente a Stella Bravo Molina, la cual también me prestó mucha ayuda para el cumplimiento de este objetivo. Gracias hermana te quiero.

También dedico este logro a todos los amigos, compañeros y demás como: Harrison, Pipe, Jackeline, Jenny, Julieth, Jaime, Carlos, Marly, Neil, Javok, Albert; los cuales me colaboraron en la realización del proyecto de grado.

Oscar

Dedico esta investigación a mi Dios, por el don de la vida y el placer del deber cumplido, mil gracias padre por darnos fuerzas ante la adversidad que se nos presenta a diario.

A mi madre Tílcia Uribe Duran por su infinito amor, enseñanza y motivación.

A mi padre Alirio Sierra y hermanos José Sánchez, Sandra Sierra y Tatiana sierra, por ser esa fuerza que me guía ante cada situación que nos propone la vida.

A mi tía Gladys Uribe Duran y a mis primos Ferney Gamboa y Jefferson Gamboa, por el cariño, comprensión y ayuda durante estos años de estudio.

A Isnardo Carreño, Cesar Giménez, Nayme Días, Andrea García, Nayme Fabián, Kevin Andrés, Jhonatan Quintero, Jeferson Moreno por ser parte de nuestra familia y por el cariño brindado.

A Oscar Bravo Molina, por brindarme su más sincera amistad y enseñarme a como sobrellevar los momentos difíciles.

A Jackeline Jaime Ortiz por ser mi apoyo ante la duda, la desigualdad y todos aquellos momentos de penumbra.

A mis amigos, compañeros y colegas, Jenny Daza, Felipe Quintero, Marly Blanco, Albert, Neil, Jacobo, Jhoana Carvajal, Carlos Quintero, Edison Pico, Jhony, Daniel Lancheros, Laura Miranda, Fabio, Sanmiguel, Diego Garcia, Mayerly, Laura Delgado, Juan Sebastian, Mauricio Perez, Nelson, diana Rodriguez, Mauricio Serrano, Duvan, Daniel Ardila, Fabio Afanador, Angela, Diana Pabon, Andrea Pabon, Andres Lizarazo, Shardeine, Oscar Rueda, Yasmín, Diego Hernandez y Henry por ser parte de mi vida universitaria.

A las químicas Elizabeth Mateus, Erika Celis y Julieth Suesca, por su amistad y su apoyo incondicional.

A la familia Ramírez Rueda, por todos estos años de amistad y de compañía.

Por último le dedico esto a todos aquellos que de una u otra forma me ayudaron y dieron un granito en esta etapa que ha culminado.

Sin perder algo de mí, expreso mi más profunda inconformidad, deseando que la educación y el conocimiento no solo queden en manos de pocos, sino que por el contrario sean para todos, para cada uno de los colombianos.

***“Sé ignorante hasta donde el conocimiento lo permita”
Jhon Harrison Sierra Uribe***

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
2. OBJETIVOS	20
2.1.OBJETIVO GENERAL	20
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. MARCO TEÓRICO	21
3.1.BIOMATERIALES	21
3.1.1. Biometales	21
3.1.2. Biocerámicos	21
3.1.2.1. La alúmina	22
3.1.2.2. El biovidrio	22
3.1.3. Bioactividad del biovidrio	22
3.2. SÍNTESIS DE MATERIALES POR SOL-GEL	24
3.2.1. Proceso sol-gel del biovidrio	24
3.2.2. Proceso sol-gel de la alúmina	25
3.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	25
3.3.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica	25
3.3.2. Resistencia a la polarización	25
3.3.3. Polarización potenciodinámica	26
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
4.1.PREPARACIÓN DE SOLES ESTABLES DE BIOVIDRIO, ALÚMINA Y BIOVIDRIO/ALÚMINA	28
4.1.1. Sol de biovidrio	28
4.1.2. Sol de alúmina	29
4.1.3. Soles mixtos de biovidrio/alúmina	29
4.2.OBTENCIÓN Y CARATERIZACIÓN QUÍMICA DE COMPOSITES BIOVIDRIO/ALÚMINA	29
4.3.OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS	30

BIORECUBRIMIENTOS

4.4. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	30
4.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PROBETAS	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES	33
5.1.1. Sol de biovidrio	33
5.1.2. Sol de alúmina	34
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE BIOVIDRIO/ALÚMINA	36
5.2.1. Difracción de rayos x	36
5.2.2. Espectroscopia de infrarrojos	38
5.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS RECUBRIMIENTOS	40
5.3.1. Metalografía del sustrato metálico (Acero AISI 316L)	40
5.3.2. Caracterización de los recubrimientos	41
5.4. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	42
5.4.1. Caracterización por FT-IR de los polvos de biovidrio/ Al_2O_3 luego de su exposición al SBF	43
5.4.2. Caracterización del fluido fisiológico simulado durante las pruebas de bioactividad de los recubrimientos	45
5.4.3. Caracterización morfológica de los recubrimientos luego de su inmersión en SBF	47
5.5. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ELECTROQUÍMICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS ANTES Y DESPÚES DE SU INMERSIÓN EN SBF	50
5.5.1. Resistencia a la polarización lineal (RPL)	50
5.5.2. Curvas de polarización potenciodinámica	52
5.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	56
6. CONCLUSIONES	61

7. RECOMENDACIONES	62
8. BIBLIOGRAFÍA	63
9. ANEXOS	67

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Técnicas electroquímicas con las características de medición.	32
Tabla 2	Parámetros electroquímicos de los recubrimientos originales.	54
Tabla 3	Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.	55

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Mecanismo de formación de HCA en cinco etapas: (a) etapa 1, (b) etapa 2, (c) etapa 3, (d) etapa 4 y (e) etapa 5.	23
Figura 2	Desarrollo experimental	27
Figura 3	Micrografías de soles de biovidrio: (a) Base acuosa, (b) Base alcohólica (c) modificación del sol base acuosa.	34
Figura 4	Curva de la variación de la viscosidad del sol de biovidrio.	34
Figura 5	Micrografías ópticas de soles de alúmina: Sin AcAc (a) y con AcAc (b), sol a 30°C (c), sol a 70°C (d) y sol 85°C (e).	35
Figura 6	Curvas de gelificación del sol de alúmina preparado a temperatura ambiente (a) y a 50°C (b).	36
Figura 7	Difractogramas de polvos de alúmina sinterizados a diferentes temperaturas.	37
Figura 8	Difractogramas de los polvos de Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizados a 700°C.	37
Figura 9	Espectros FT-IR de los polvos de Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizados a 700°C.	39
Figura 10	Metalografía del acero AISI 316L: Sin tratamiento térmico (a), tratado térmicamente a 700°C (b), tratado térmicamente a 900°C (c) y tratado térmicamente a 1100°C (d).	40
Figura 11	Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 con relaciones (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 y (e) 0:1.	41

Figura 12	Micrografías SEM de los recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 con relaciones (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 y (e) 0:1.	42
Figura 13	Espectros FT-IR de los composites Biovidrio/Alúmina, para tres días de bioactividad para las relaciones (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 y (e) 0:1.	44
Figura 14	Variación del pH del SBF durante el ensayo de bioactividad de los recubrimientos.	45
Figura 15	Variación de la concentración de calcio y fósforo en el SBF durante los ensayos de bioactividad <i>in vitro</i> de los recubrimientos.	47
Figura 16	Micrografías SEM de los recubrimientos antes y después de 7 días de inmersión en SBF.	48
Figura 17	Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos originales.	51
Figura 18	Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.	52
Figura 19	Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos originales.	53
Figura 20	Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.	54
Figura 21	Diagramas de Z' Vs frecuencia de las probetas antes (a) y después (b) de su inmersión en SBF durante 7 días.	56
Figura 22	Diagramas de Bode para antes y después de su inmersión en SBF durante 7 días.	57

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Descomposición térmica de la alúmina.	67
Anexo B Reactivos utilizados.	68
Anexo C Equipos utilizados.	69
Anexo D Preparación sol de biovidrio.	70
Anexo E Preparación sol de alúmina.	71
Anexo F Ensayo de bioactividad para el biovidrio empleando alcohol como solvente.	72
Anexo G Ecuaciones para la velocidad de corrosión y resistencia a la polarización según la norma ASTM G102-89	73
Anexo H Montaje de la celda	74

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA ALÚMINA EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, ELECTROQUÍMICAS Y BIOACTIVAS DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO COMPUESTO POR 64%SiO₂ – 31%CaO – 5%P₂O₅ SOPORTADOS SOBRE ACERO AISI 316L.*

AUTORES: BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio, SIERRA URIBE, Jhon Harrison**

PALABRAS CLAVES: Sol-gel, dip-coating, acero inoxidable AISI 316L, EIS, RPL, polarización potenciodinámica, bioactividad, biovidrio, alúmina.

DESCRIPCIÓN

Se realizaron recubrimientos monocapa empleando el composite Biovidrio/Alúmina, los cuales fueron obtenidos por el proceso sol-gel y se depositaron por la técnica dip-coating, sobre acero inoxidable AISI 316L. Fueron sinterizados a 700°C, obteniéndose un material compuesto principalmente de hidróxido de aluminio y biovidrio. El material sintetizado en polvo fue caracterizado por las técnicas DRX y FTIR, para determinar su amorficidad y para conocer los enlaces generados entre los compuestos químicos respectivamente. Mientras que los recubrimientos fueron caracterizados físicamente por microscopía óptica de reflexión (MOR), microscopía confocal y microscopía electrónica de Barrido (SEM), para conocer la morfología superficial. Esta investigación se realizó con el fin de disminuir la reactividad o velocidad de disolución del biovidrio, mejorando las propiedades electroquímicas del acero AISI 316L y el comportamiento bioactivo del material cerámico. Lo anterior se realizó mezclando al biovidrio con alúmina, haciendo uso de las características mostradas por ésta en la biomedicina, como material cerámico inerte. Los recubrimientos depositados en forma de película sobre el acero inoxidable AISI 316L, fueron evaluados en un fluido corporal simulado (SBF) a una temperatura de 36.5°C, en donde se evaluó la oxidación del acero y la bioactividad de cada uno. El carácter bioactivo fue interpretado a partir de los resultados obtenidos por las técnicas SEM-EDS, Adsorción atómica y UV-Vis. Mientras que las propiedades electroquímicas se evaluaron a partir de las técnicas EIS, RPL y polarización potenciodinámica.

* Proyecto de grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora. Dra. Elcy María Córdoba Tuta.
Codirector. Msc Prospero Acevedo Peña.

TITLE: EFFECT OF ALUMINA IN THE PROPERTIES PHYSICAL, CHEMICAL, ELECTROCHEMICAL AND BIOACTIVE OF BIOGLASS COATINGS COMPRISED OF 64% SiO₂ - 31% CaO - 5% P₂O₅ SUPPORTED ON STEEL AISI 316L. *

AUTHORS: BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio, SIERRA URIBE, Jhon Harrison**

KEY WORDS: Sol-gel, dip-coating, stainless steel AISI 316L, EIS, RPL, potentiodynamic polarization, bioactivity, bioglass, alumina.

DESCRIPTION

Monolayer coatings were performed using the composite bioglass / Alumina, which were obtained by the sol-gel process and deposited by dip-coating technique on AISI 316L stainless steel. Were sintered at 700 ° C, obtaining a material composed mainly of aluminum hydroxide and bioglass. The synthesized powder material was characterized by XRD and FTIR techniques to determine its amorphicity and for links between chemical compounds generated respectively. While the coatings were characterized physically by reflection optical microscopy (MOR), confocal microscopy and scanning electron microscopy (SEM) for surface morphology. This research was conducted in order to decrease the reactivity or rate of dissolution of bioglass, improving the electrochemical properties of AISI 316L steel and bioactive behavior of the ceramic material. This was done by mixing of bioglass with alumina, using the characteristics shown by it in biomedicine, as inert ceramic material. The coatings deposited in film form on the stainless steel AISI 316L, were evaluated in a simulated body fluid (SBF) at a temperature of 36.5 ° C, which evaluated the oxidation of steel and bioactivity of each. Bioactive character was interpreted from the results obtained by SEM-EDS techniques, atomic adsorption and UV-Vis. While electrochemical properties were evaluated from EIS techniques, RPL and potentiodynamic polarization.

*Research Work

**Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director Ph.D. Elcy María Córdoba Tuta.
Codirector Msc Prospero Acevedo Peña.

INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable AISI 316L empleado en implantes de cadera no exhibe respuesta biológica alguna al estar éste en contacto con el fluido fisiológico del cuerpo humano, siendo necesario recubrirlo con materiales bioactivos como la hidroxiapatita o el biovidrio, dadas las capacidades de éstos para la generación de hueso nuevo [46]. Sin embargo, la hidroxiapatita ha presentado baja biodegradabilidad y reabsorción incompleta [42], en comparación a las características satisfactorias que presenta el biovidrio, empleado por su alta reactividad con el fluido fisiológico, llevando esto a la unión interfacial con el tejido óseo y formación de hueso nuevo en menor tiempo.

Se ha encontrado que la alta reactividad exhibida por el biovidrio, genera que las propiedades electroquímicas del acero AISI 316L se vean afectadas, dado que durante su disolución especies químicas como el Cl^- , O_2 y H_2O [36] reaccionan sobre su superficie, haciendo que éste se degrade (Corroa), lo cual hace que haya aflojamiento del implante y problemas sistemáticos del tejido circundante [38].

Por tales razones, se ha estudiado el empleo de cerámicos bioinertes como la alúmina en la estructura del biovidrio [16], dado que éste además de brindar protección ante la corrosión, ha logrado disminuir su velocidad de disolución, mejorando así la fijación del implante y el crecimiento de hueso nuevo de forma más controlada, modificándose de esta forma la bioactividad del biovidrio empleado como biomaterial.

Por lo anteriormente dicho, para el desarrollo de la presente investigación se desarrollaron recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 depositados superficialmente en sustratos metálicos de acero inoxidable AISI 316L, por medio del proceso sol-gel [15] y de la técnica dip-coating [1], evaluándose las características electroquímicas del acero dado el carácter protector de las películas, además de la bioactividad y homogeneidad exhibidas por éstos, determinándose así su aplicación como implantes óseos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL.

Estudiar el efecto de la alúmina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y bioactivas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO₂ – 31%CaO – 5%P₂O₅ soportados sobre acero AISI 316L.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Desarrollar recubrimientos mixtos de Biovidrio/Al₂O₃ sobre sustratos de acero AISI 316L, utilizando el método sol – gel y la técnica dip – coating.
- Determinar el efecto que tiene la adición de Al₂O₃ al biovidrio en las características químicas, físicas y electroquímicas de los recubrimientos sintetizados.
- Evaluar el control que ejerce la alúmina en la bioactividad in vitro de los recubrimientos de biovidrio.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. BIOMATERIALES.

Un biomaterial es un material capaz de desarrollar una función deseada respecto a una terapia médica, sin exhibir ningún efecto local indeseable o sistemático en el paciente, pero debe generar el más apropiado beneficio celular o respuesta del tejido en esta situación específica [12].

3.1.1. Biometales. Entre los materiales metálicos más utilizados como biomateriales, cabe mencionar los aceros inoxidable, especialmente el AISI 316, las aleaciones a base cobalto-cromo y el titanio y sus aleaciones. El uso del acero inoxidable en aplicaciones quirúrgicas inició en 1926 cuando Strauss patentó el acero 18%Cr-8%Ni, con 2 a 4% de Mo y bajo porcentaje en carbono con suficiente resistencia a la corrosión para ser implantado en el cuerpo [10]. Este acero es el más empleado en aplicaciones médicas y dentales, debido a sus propiedades de resistencia química en comparación a las aleaciones de magnesio, y a su bajo costo en comparación a las aleaciones de Cr-Co, al titanio y sus aleaciones. No obstante, el rompimiento de la capa de óxido de cromo, por el potencial que se establece entre el implante y el fluido fisiológico corporal (SBF), puede ocasionar que éste se corra, liberando iones metálicos como el Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Cr^{6+} , los cuales producen efectos sistemáticos y posterior aflojamiento de la prótesis [18].

3.1.2. Biocerámicos. Los biocerámicos son materiales con amplios rangos de composición, según el procedimiento de síntesis empleado, por esta razón son empleados en ortopedia, clasificándose en bioactivos, inertes o reabsorbibles, según la respuesta tisular que generan con el hueso. En la práctica clínica, las cerámicas inertes como la alúmina son usadas como par de fricción por sus

propiedades tribológicas, mientras que las cerámicas bioactivas como el biovidrio son utilizadas por sus propiedades osteoconductoras [2].

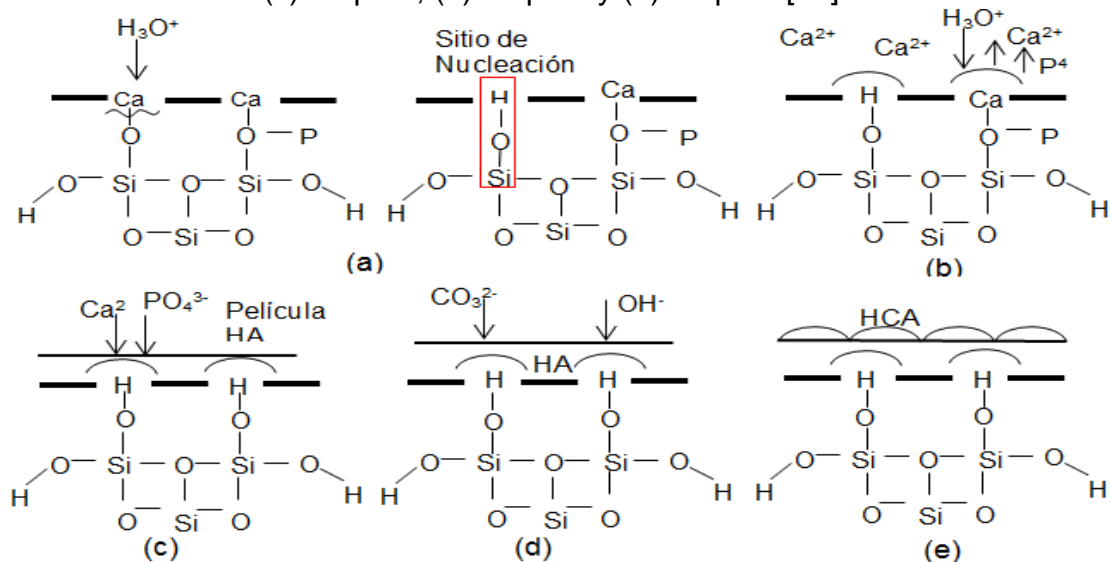
3.1.2.1. La alúmina. La alúmina es el cerámico inerte más empleado en la biomedicina dadas sus características de resistencia a la corrosión en dispositivos de implantación [34], al presentar buena estabilidad química en todos los ambientes. Es un compuesto químico de aluminio y oxígeno, cuya fórmula química es Al_2O_3 . Es un cerámico de color blanco, se sintetiza principalmente por rutas químicas, partiendo principalmente del proceso Bayer [19] y en ocasiones desde alcóxidos [6]. La transformación de fases de la alúmina depende del hidróxido del cual se parte y del tratamiento térmico empleado para su estabilización, ver anexo A.

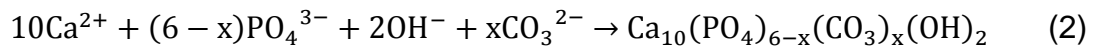
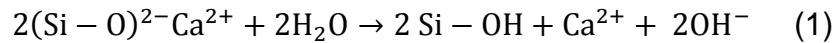
3.1.2.2. El biovidrio. El Biovidrio es un vidrio de sílice, rico en fósforo y calcio, En donde el silicio y el fósforo son formadores de la red tridimensional, y el calcio es el modificador de la estructura, causando la ruptura de algunos enlaces siloxano (Si-O-Si), como consecuencia de ello, se forman oxígenos no enlazantes (NBO), proporcionando el carácter amorfo [30]. Estos biovidrios presentan una reactividad superficial determinada, lo que les permite formar sobre su superficie inorgánica una fase de apatitas, por medio de reacciones de intercambio iónico en un ambiente fisiológico. Este carácter le permite exhibir mejor biodegradabilidad en comparación con la hidroxiapatita sintética, promoviendo un enlace más rápido al hueso in vivo [39].

3.1.3. Bioactividad del biovidrio. Los cerámicos bioactivos, como los biovidrios, permiten la fijación biológica y la generación de hueso nuevo, por medio de la formación de una componente mineral, parecida en composición y estructura a la que constituye el tejido óseo, conocida como hidroxiapatita (HA); esta fase es la encargada de generar el enlace entre el hueso y el implante. El método más sencillo de evaluar el carácter bioactivo de un material es mediante ensayos *in*

vitro, los cuales simulan el efecto que pueden tener estos materiales *in vivo*. El fluido corporal simulado *SBF* propuesto por T. Kokubo en 1990 [24], con una composición similar a la del plasma humano es el más empleado en investigaciones recientes [12, 22]. El mecanismo de formación de apatitas involucra once reacciones, propuestas por Larry Hench en 1991, de las cuales sólo las cinco primeras se presentan en los ensayos *in vitro* [15, 43]. En la figura 1 se resumen dichas etapas, de las cuales la primera y segunda implican los sitios de nucleación. Tales sitios se generan por la formación de los enlaces silanol (Si-OH) en la superficie del material, dado que el ión hidronio proveniente de la reducción del agua ataca al Ca que se encuentra enlazado al Si, sustituyéndolos, lo que provoca al mismo tiempo cambio en el pH a valores básicos, como se muestra en la reacción (1). La tercera etapa involucra la saturación del medio con iones calcio y fósforo, ocasionando la precipitación de éstos, y la formación de una película amorfa. En la cuarta etapa, ocurre la adsorción de iones carbonato y OH⁻ para formar al compuesto Ca₁₀(PO₄)₆(CO₃)(OH)₂, como se muestra en la reacción (2). En la quinta y última etapa, hay crecimiento de la película y su posterior cristalización.

Figura 1. Mecanismo de formación de HCA en cinco etapas: (a) etapa 1, (b) etapa 2, (c) etapa 3, (d) etapa 4 y (e) etapa 5 [48].





3.2. SÍNTESIS DE MATERIALES POR EL PROCESO SOL-GEL.

A través del proceso sol-gel se obtienen materiales por reacciones de hidrólisis y condensación de un precursor híbrido (orgánico-inorgánico), en un ambiente acuoso, con un catalizador ácido o básico. Generalmente se añade un alcohol a la solución de inicio, para ayudar a la mezcla de la fase orgánica y acuosa. Al finalizar esta etapa, la solución es agitada por un largo tiempo y el híbrido es hidrolizado. Originándose especies polinucleares que ocasionan un aumento de la viscosidad de la solución (sol) hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel) [6, 17]. Una de las ventajas del proceso sol-gel es que permite obtener materiales en diversas formas, tal como partículas, cerámicos densos, fibras y películas [37]. Para la obtención de estas últimas el proceso sol-gel se acompaña de técnicas sencillas como la “dip-coating”, la cual consiste básicamente en la inmersión y extracción controlada de un sustrato en el sol, obteniéndose así un recubrimiento fino del material deseado, luego de su tratamiento térmico [1].

3.2.1. Proceso sol-gel del biovidrio. Generalmente el sol se obtiene por medio de reacciones de hidrólisis y policondensación del precursor TEOS [15, 26], para posteriormente ser modificado con nitrato de calcio y Trietil fosfito, en una solución de agua, ácido y/o alcohol, seguido de secado, envejecimiento y sinterización del material conformado, para obtener una estructura compuesta de óxidos metálicos ($\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$) [17, 36].

3.2.2. Proceso sol-gel de la alúmina. Generalmente el sol se obtiene por la hidrólisis y policondensación de un alcóxido de aluminio, tal como el de isopropóxido (AIP) [23], en una solución de agua, ácido y/o alcohol, seguido de secado, envejecimiento y sinterización del material conformado, para obtener una estructura compuesta por un hidróxido ($\text{AlO}(\text{OH})$ ó $\text{Al}(\text{OH})_3$) o un óxido de aluminio (Al_2O_3). Los tiempos empleados para la preparación del sol, afectan las propiedades del material sintetizado [23].

3.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

A continuación se describen brevemente las técnicas electroquímicas usadas en el presente proyecto para la caracterización de los biorecubrimientos.

3.3.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica. Técnica electroquímica que realiza una perturbación sinusoidal de potencial a diferentes frecuencias para obtener una respuesta en corriente o viceversa. En la cual el empleo de la corriente alterna, permite establecer una resistencia, conocida como impedancia. Esta técnica es empleada en su mayoría para determinar los parámetros cinéticos de la velocidad de corrosión, como también para estimar algunos fenómenos químicos y electroquímicos que ocurren entre el material y el electrolito [42, 44].

3.3.2. Resistencia a la polarización. Técnica electroquímica que permite obtener la resistencia a la polarización (R_p) de Stern-Geary. Consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial sea catódicamente o anódicamente, permitiendo determinar la variación de potencial y de corriente durante este desplazamiento. Los valores arrojados por esta técnica son empleados para estimar de forma directa la velocidad de corrosión que presenta el material de estudio [44].

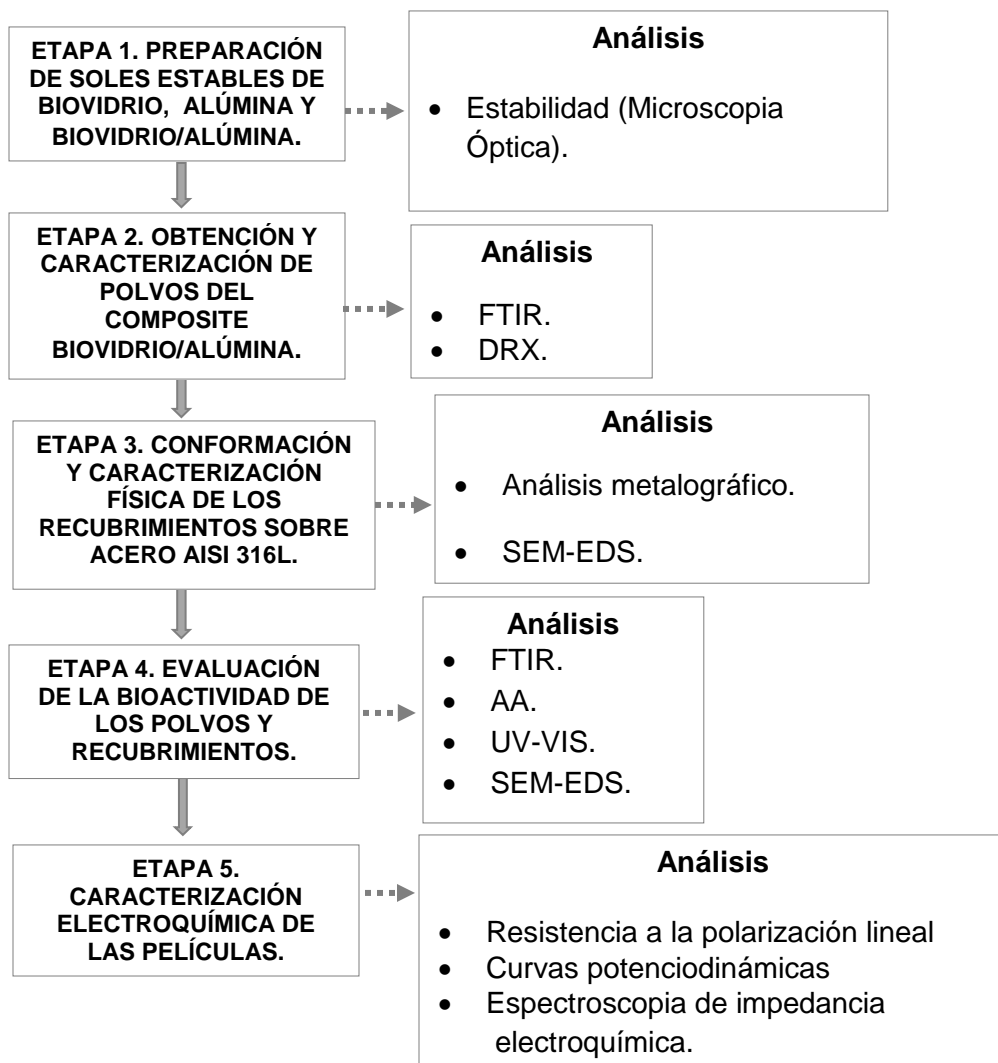
3.3.3. Polarización potenciodinámica. Técnica electroquímica que permite encontrar las pendientes de Tafel, a través de las curvas de polarización anódica y catódica, además del E_{corr} y I_{corr} , empleados para hallar el valor de resistencia a la polarización, la cual a su vez es empleada para determinar la velocidad de corrosión del material [44].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En los Anexos B y C se presenta los listados de reactivos y equipos utilizados para el desarrollo del proyecto.

La metodología experimental de éste trabajo se resume en la figura 2, la cual se compone de 5 etapas principales, la cuales se describen a continuación.

Figura 2. Desarrollo experimental



4.1. PREPARACIÓN DE SOLES ESTABLES DE BIOVIDRIO, ALÚMINA Y BIOVIDRIO/ALÚMINA.

En primer lugar, se encontraron las condiciones de preparación de los soles estables de biovidrio y alúmina, de tal manera que a partir de ellos se pudieron obtener películas homogéneas y sin precipitados.

Como se explicará a continuación, para la preparación de los soles se partió de metodologías propuestas en la literatura, las cuales se modificaron con el fin de obtener soles estables. La estabilidad de los soles se evaluó visualmente (ausencia de precipitados), así mismo se hallaron las curvas de gelificación de los mismos, con el fin de determinar el tiempo y temperatura de envejecimiento más adecuados para la conformación de las películas.

4.1.1. Sol de biovidrio.

El sol de biovidrio fue desarrollado siguiendo el procedimiento de un trabajo de grado anterior [35], además de la ayuda de otras investigaciones [11, 16, 26, 36]. La composición del biovidrio deseado era de 64%SiO₂, 31%CaO y 5%P₂O₅, el cual es reconocido por su alta bioactividad [40]. Como precursores de tales óxidos se usó Tetraetilortosilicato (TEOS), Nitrato de Calcio Tetrahidratado (Ca(NO₃)₂·4H₂O) y Trietil Fosfito (TEP). La relación molar entre reactivos fue TEOS:H₂O:HNO₃:TEP:Ca(NO₃)₂·4H₂O igual a 1:13,02:0,076:0,161:0,465. La preparación del sol inició con la mezcla de agua y ácido nítrico, a tal mezcla se le adicionó el TEOS, posteriormente el TEP y por último se agregó Ca(NO₃)₂·4H₂O. Toda la preparación del sol se realizó bajo agitación constante a 400±50 rpm. El procedimiento completo es presentado en los anexos D y D.1. Las características del sol estable y traslúcido obtenido son las siguientes: pH de 0.90±0.05, concentración de 3.32M, viscosidad de 3.39 Cp, y volumen final de 23.743 mL. Este sol fue entonces diluido hasta una concentración 1M y una viscosidad de 1.29 Cp; posteriormente se sometió a una etapa de envejecimiento, durante la

cual pierde solvente hasta obtener un sol final con un volumen de 8 mL, concentración de 2.5M, pH de 1 ± 0.02 y viscosidad de 4.78 Cp.

4.1.2. Sol de alúmina.

El sol de alúmina fue desarrollado modificando el procedimiento propuesto por Yoldas [26] u otros investigadores [23, 41]. Como precursor del óxido de aluminio se empleó Tetraisopropóxido de Aluminio (AIP), además se usó acetil acetona (AcAc) como agente quelante para favorecer la estabilidad del sol. La relación molar AIP:H₂O:HN00₃:AcAc:2-propanol igual a 1:134,69:2.92:4:21,39. Inicialmente se mezcló AcAc en 2-propanol, a esta solución se le agregó el AIP, posteriormente el agua de hidrólisis y por último se adiciona el ácido empleado como catalizador. El sol se preparó en baño María mantenido a una temperatura de 70°C (el procedimiento completo es presentado en el anexo E). Se obtuvo un sol estable y translucido con un volumen de 11.78 mL, concentración de 0.2 M, viscosidad de 2.31Cp y pH de 1.92 ± 0.02 , finalmente se envejeció durante 120 minutos a una temperatura de 50°C, finalmente para obtener un sol con un volumen de 5.31 mL, concentración de 0.44 M, viscosidad de 5 ± 0.5 Cp y un pH de 1.98.

4.1.3. Soles mixtos de biovidrio/alúmina.

Los soles mixtos Biovidrio/Alúmina se obtuvieron a partir de la mezcla de los soles individuales con las siguientes relaciones molares: Biovidrio/Alúmina: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 y 0/1. Cada mezcla de soles se dejó bajo agitación durante una hora.

4.2. OBTENCIÓN Y CARATERIZACIÓN QUÍMICA DE POLVOS DE BIOVIDRIO/ALÚMINA.

Dadas las dificultades para la caracterización química de los recubrimientos, se decidió obtener polvos cerámicos a partir de cada uno de los soles antes preparados, para su caracterización química a través de las técnicas de difracción de rayos x (DRX) y espectroscopia de infrarrojos (FTIR). Para la síntesis de los

polvos de composites de biovidrio/alúmina, en primer lugar se obtuvieron xerogeles mediante el secado de los soles a 70°C durante 12h. Finalmente los polvos se sinterizaron a 700°C.

4.3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS BIORECUBRIMIENTOS.

A partir de los soles de Biovidrio/Alúmina con diferentes composiciones y con ayuda de la técnica dip – coating, se depositaron películas biocerámicas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L con dimensiones de 25 x 25 x 3 mm. Previamente, los sustratos se desbastaron con lijas de SiC, números 80, 120, 180 y 240, con el fin de activar la superficie y favorecer la adherencia de los recubrimientos. Posteriormente, se limpiaron en un baño de ultrasonido con etanol y luego con acetona durante 15 minutos a 30°C cada uno, finalizando con un secado de aire caliente.

Los recubrimientos se desarrollaron con un equipo inmersor de velocidad variable, operando con una velocidad de 6 cm/min. Luego se secaron a temperatura ambiente y se finalizó sinterizándolos a 700°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, para densificarlos.

Las películas así obtenidas se caracterizaron físicamente, mediante microscopia óptica de reflexión (MOR) y electrónica de barrido (SEM), con el fin de evaluar las diferencias morfológicas de las mismas.

4.4. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Con el fin de evaluar el efecto de la alúmina en la bioactividad *in vitro* del biovidrio, los diferentes recubrimientos obtenidos fueron sumergidos en 100 mL de fluido corporal simulado (SBF), manteniéndolos durante 7 días a una temperatura de

36.5°C con ayuda de un baño termostatado. El fluido fisiológico utilizado es el propuesto por Kokubo [24], por su gran similitud con el del plasma humano.

Al finalizar el tiempo de exposición de las probetas con el SBF, éstas se lavaron con agua tipo I y se secaron a temperatura ambiente.

El carácter bioactivo de los recubrimientos se evaluó mediante la caracterización del SBF y de los recubrimientos, luego de su interacción. A diferentes periodos de tiempo (dentro de los 7 días de inmersión) se tomaron alícuotas de las soluciones, con el fin de determinar los cambios de pH en el seno de la solución y concentraciones de calcio y fósforo. El calcio en solución se determinó por la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AA), mientras que el ion fósforo se analizó por espectroscopia Uv-Vis. Por su parte los cambios morfológicos y químicos de los recubrimientos se determinaron por microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (SEM-EDX).

4.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PROBETAS.

El objetivo de esta última etapa del proyecto fue evaluar las variaciones del carácter protector de los recubrimientos por efecto de su exposición al fluido corporal simulado. Las condiciones experimentales empleadas se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Técnicas electroquímicas con las características de medición.

Prueba electroquímica	Características
RPL	Esta técnica se realizó imponiendo un barrido de potencial $\pm 0,02V$ desde el OCP, con una velocidad de barrido de $0,2mV/s$.
Polarización potenciodinámica	Se trazó la curva de polarización potenciodinámica barriendo el potencial de electrodo a una velocidad de $0,35mV/s$, en el intervalo de potencial comprendido entre $-0,1V$ vs OCP hasta $1,8V$ vs OCP.
Espectroscopia de impedancia electroquímica	Las mediciones de EIS se llevaron a cabo con un barrido de frecuencia comprendido entre $100000Hz$ y $0,01Hz$ con una amplitud de la señal de perturbación de $10mV$.

De estos ensayos se obtuvieron los parámetros electroquímicos más importantes, tales como resistencia a la polarización (R_p), velocidad de corrosión (V_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), como se observa en el Anexo G.

Todas las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en un potenciostato GAMRY 600, empleando una celda típica de tres electrodos: un electrodo de referencia calomel saturado (SCE), un contraelectrodo de grafito y sustratos de acero AISI 316L recubiertas como electrodo de trabajo. El electrolito consistió del fluido fisiológico simulado, mantenido a $36.5^{\circ}C$. El montaje de la celda se observa en el anexo H.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

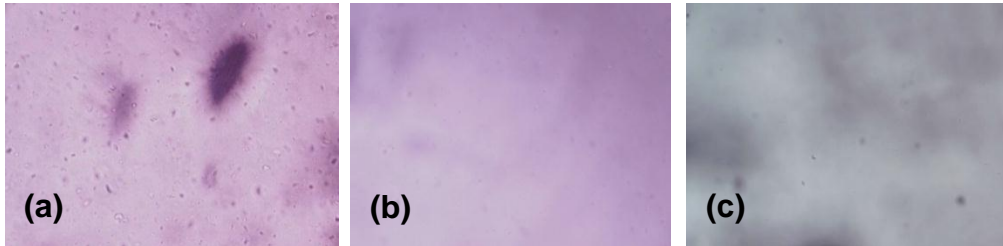
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.

5.1.1. Sol de biovidrio.

El punto de partida para la preparación del sol de biovidrio fue la metodología propuesta por S. Quiroga en un trabajo de grado previo [35], con la cual se obtuvieron recubrimientos altamente bioactivos. Tal metodología involucraba la preparación del sol en base acuosa, el cual no era totalmente estable, tal como lo demuestra su observación en el microscopio Cofocal Hirox (Figura 3(a)), evidenciándose la formación de precipitados micrométricos. Por lo anterior, se modificó la metodología de preparación del sol, incluyendo la disolución completa de los precursores en alcohol (etanol) [4, 26]. De esta forma se obtuvieron soles completamente estables, tal como lo demuestra micrografía 3(b). No obstante, los recubrimientos obtenidos a partir de dichos soles resultaron ser poco bioactivos al cabo de 7 días de inmersión en SBF, tal como se aprecia en su micrografía SEM (ver anexo F). Esta baja bioactividad está relacionada con la separación de fases, una rica en fosfatos de calcio embebida en una matriz enriquecida en silicio (Anexo F). Es decir que con esta metodología no se obtuvo el biovidrio esperado.

Por lo anterior, se decidió retomar el protocolo (base acuosa de S. Quiroga), pero modificando parcialmente el orden de adición de los reactivos. Específicamente la modificación consistió en mezclar el ácido nítrico (catalizador) con el agua de hidrólisis, previamente a la adición de los precursores (TEOS, TEP, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). De esta forma el ácido catalizador cumple su función de promover las reacciones de hidrólisis [3]. El sol así obtenido fue estable (Figura 3(c)) y a partir de él se sinterizaron recubrimientos bioactivos tal como se mostrará más adelante.

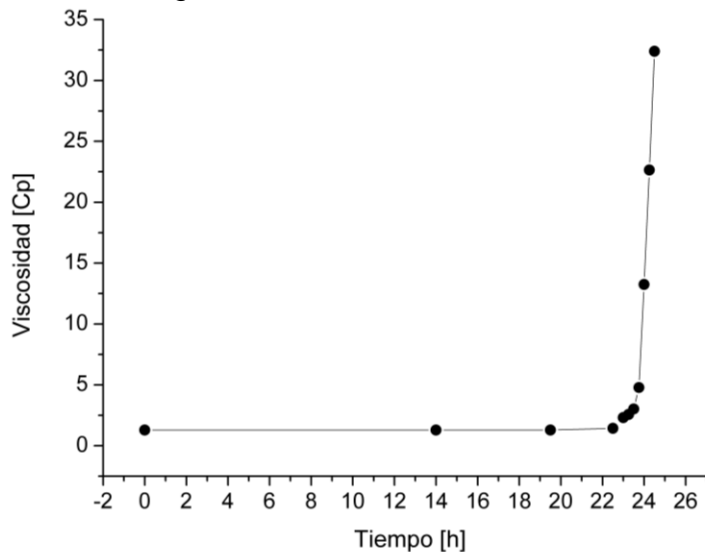
Figura 3. Micrografías de soles de biovidrio: (a) Base acuosa [35], (b) Base alcohólica [11] (c) modificación del sol base acuosa.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de materiales, equipo microscopio Cofocal Hirox.

En la figura 4 se presenta la curva de gelificación del sol de biovidrio, observándose que el sol después de alrededor de 22 horas, aumenta rápidamente la viscosidad, desde 1.29 Cp hasta 32.4 Cp (24h). Tomando como base dicha curva, se estableció un tiempo de envejecimiento del sol de 23 horas con 45 min antes de proceder con el conformado de la película, a dicho tiempo la viscosidad del sol es alrededor de 4.78 Cp, la cual es suficiente para evitar el escurrimiento del sol desde el sustrato, a la vez que permite obtener películas adherentes luego de su sinterización.

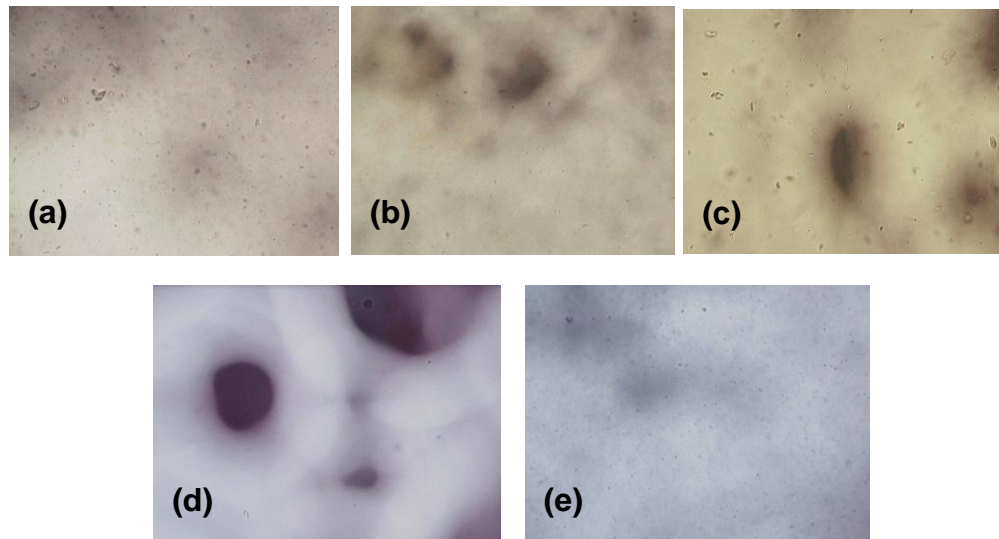
Figura 4. Curva de gelificación del sol de biovidrio.



5.1.2. Sol de alúmina.

Para la preparación del sol de alúmina se partió del procedimiento propuesto por Yoldas y Bulent [6], pero se cambió el precursor butóxido de aluminio por Isopropóxido de aluminio y se empleó como catalizador HNO_3 en lugar de HCl , dado que este último provoca corrosión por picadura en el sustrato metálico. La observación microscópica de tal sol evidenció que éste no era del todo estable, dada la presencia de precipitados micrométricos (ver figura 5(a)). Por tal motivo se decidió agregar acetil acetona (AcAc) como complejante, mejorándose así la estabilidad del sol, como se muestra en la figura 5(b). No obstante, el efecto estabilizante del AcAc fue tal que la viscosidad no presentó variaciones importantes durante un tiempo de 4 meses (ver figura 6 (a)).

Figura 5. Micrografías ópticas de soles de alúmina: Sin AcAc a 25°C (a) y con AcAc a 25°C(b), 30°C (c), 70°C (d) y 85°C (e).

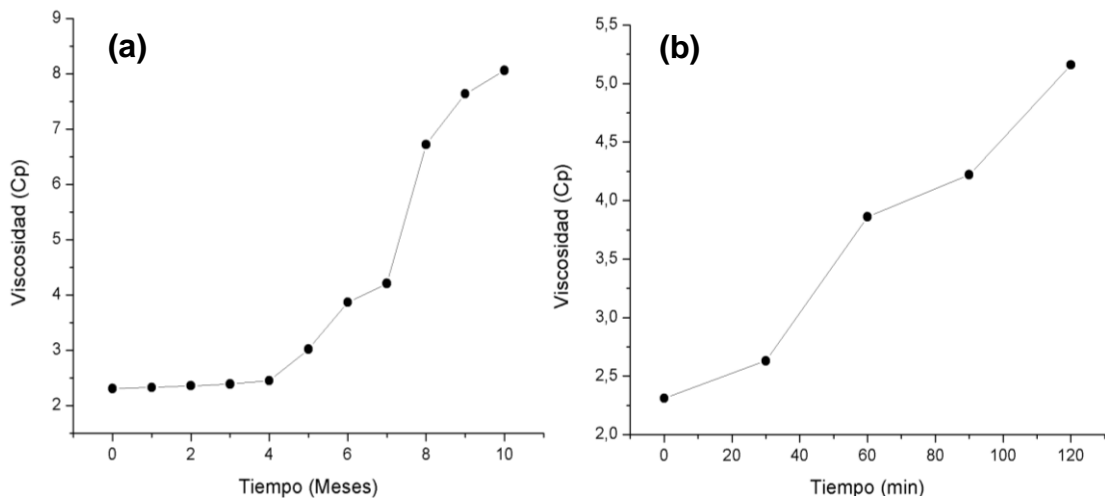


Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de materiales, equipo microscopio Cofocal Hirox.

Con el fin de acelerar el proceso de gelificación del sol [9], se optó por someterlo a calentamiento a varias temperaturas 30, 70 y 85°C. Las micrografías de tales soles se observan en las figuras 5(c), (d) y (e), respectivamente. De acuerdo con

ellas, se seleccionó 70°C como la temperatura más adecuada, dado que el sol así es obtenido totalmente estable (carente de precipitados). El sol de Bohemita (AlOOH) [9] obtenido presentó una viscosidad de 2.31Cp, siendo éste un valor bajo para el conformado de recubrimientos; es así que se decidió realizar un envejecimiento a 50°C durante un tiempo de 2 horas, encontrándose una viscosidad de 5 ± 0.5 Cp (ver figura 6 (b)), con la cual se pudieron obtener recubrimientos adherentes.

Figura 6. Curvas de gelificación del sol de alúmina preparado a temperatura ambiente (a) y a 70°C y envejecido a 50°C (b).



5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE BIOVIDRIO/ALÚMINA.

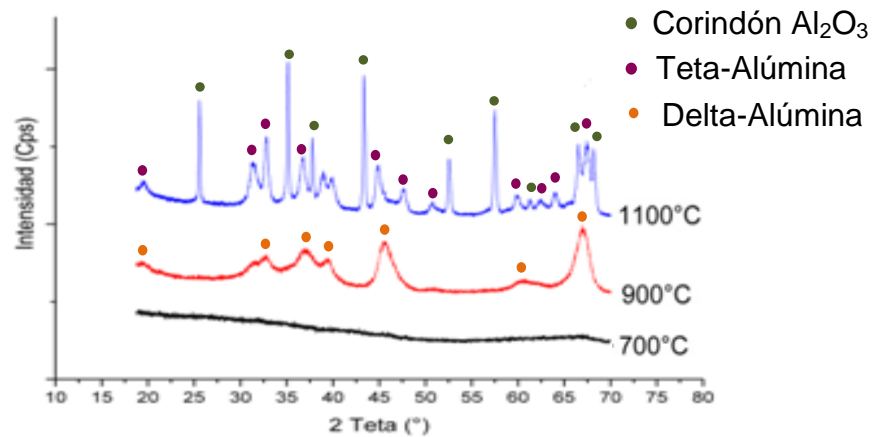
A continuación se presentan los resultados de caracterización por DRX y FTIR de los polvos de biovidrio/ Al_2O_3 , obtenidos por sinterización de los xerogeles.

5.2.1. Difracción de rayos x.

Los difractogramas de los polvos de Al_2O_3 sinterizados a 900 y 1100°C (Figura 7), confirman lo reportado en la literatura [23], en el sentido de que para la obtención de Al_2O_3 cristalina se requiere de altas temperaturas. A 700°C el material es un compuesto de alúmina amorfa, mientras que a 900°C ya se ha iniciado la

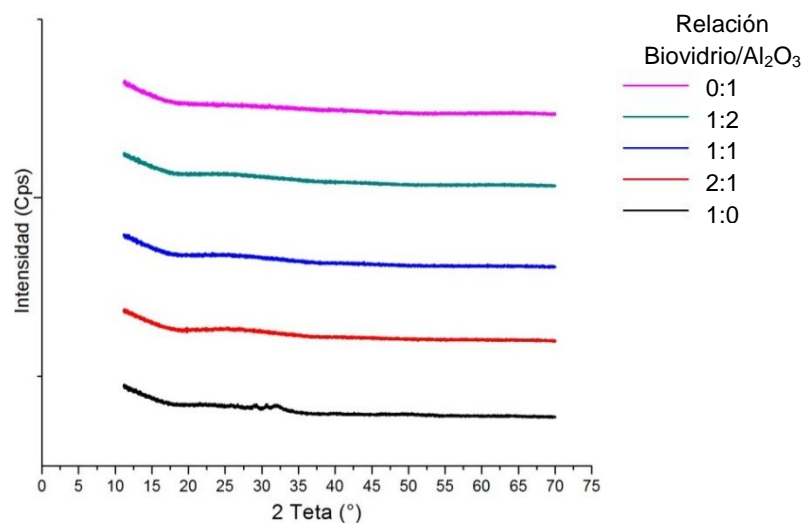
cristalización de delta alúmina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Por su parte, a 1100°C ya es evidente la cristalización del corindón y la teta alúmina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Teniendo en cuenta, que tal como se demostrará más adelante, el acero AISI 316L se degrada al exponerlo a temperaturas superiores a 700°C , los recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 fueron sinterizados a dicha temperatura.

Figura 7. Difractogramas de polvos de alúmina sinterizados a diferentes temperaturas.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de DRX, equipo difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE.

Figura 8. Difractogramas de los polvos de Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizados a 700°C .



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de DRX, equipo difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE.

En la figura 8 se comparan los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizados a 700°C . Se observa que los cinco materiales son básicamente amorfos. Debido a la ausencia de picos característicos para alguna de las fases cristalinas del biovidrio o de la alúmina.

5.2.2. Espectroscopia de infrarrojos.

En la figura 9 se presentan los espectros FTIR de los cerámicos de estudio. En el espectro de la muestra de Al_2O_3 (Relación 0:1) se observa la banda de flexión Al-O a 550.60 cm^{-1} , asociado con la coordinación octaédrica de la alúmina en forma de AlO_6 [29]. Además de otras vibraciones para el enlace Al-O presentes en las longitudes de onda 620 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} . Mientras que a los 3355.68 cm^{-1} se encontró la banda de estiramiento correspondiente a la interacción de los átomos de aluminio con el grupo hidroxilo para formar el enlace Al-OH, característico de los hidróxidos de aluminio [29, 33]. A longitudes de onda media, alrededor de los 1594.60 cm^{-1} se observa una banda con modo de flexión asignado a la absorción de humedad o correspondiente a la humedad química del material sintetizado. Mientras que alrededor de 1420 cm^{-1} , se presenta una banda relacionada con el enlace (- CH_3), que indica que la componente orgánica no se descompone completamente o no se eliminó con el tratamiento térmico empleado [21, 41]. La presencia de los grupos al-OH corrobora que a 700°C no se obtiene corindón. Se requiere de mayores temperaturas para eliminar el grupo OH^- .

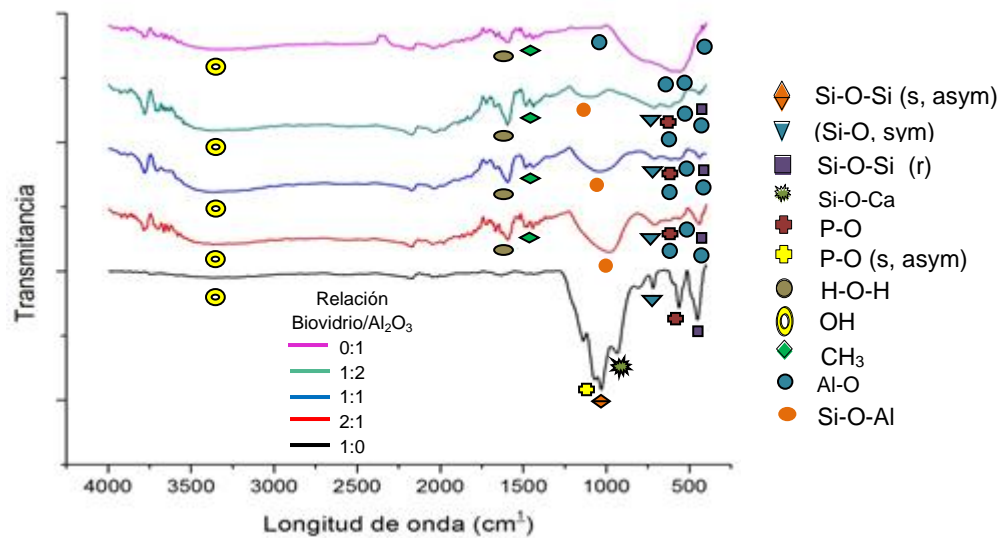
Por su parte, para la muestra de biovidrio (Relación 1:0) se distinguen las bandas típicas de dicho cerámico: la vibración a 1082 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento asimétrico Si-O-Si (s, asym) [27, 28]. Otra banda ubicada a los 719.08 cm^{-1} con modo de vibración similar a la anterior, pero representativa del enlace Si-O simétrico (s, sym) [28, 29]. Como también una vibración basculante del enlace Si-O-Si(r), identificada a 450.38 cm^{-1} . El hombro presente a 935.92 cm^{-1} está relacionado con el enlace sin puente de oxígeno (NBO) Si-O-NBO o Si-O-Ca [27]. La banda en las longitudes de onda $562.35\text{-}603\text{ cm}^{-1}$ es asignada al modo de

vibración de flexión del grupo P-O, como también corresponde a este enlace el pico a 1043 cm^{-1} [27].

En los espectros correspondientes a las relaciones 1:2, 1:1 y 2:1 es característico la formación de una banda relacionada con la formación del enlace Al-O-Si entre los $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, a partir de la interacción de los enlaces Al-OH, Al-O y Si-O-Si presentes en este rango de longitudes de onda [45]. Como también se puede establecer que los enlaces P-O y Si-O-Ca han desaparecido, indicando que el material ha sufrido una alteración en las fases que lo constituyen. Por su parte, la banda del enlace Si-O-Si sufre un desplazamiento, vibrando a una longitud de onda menor a 1082 cm^{-1} . Es notorio que la banda anterior disminuya en transmitancia, a medida que se aumenta el contenido de alúmina en el composite.

A partir de los resultados obtenidos por FTIR para las diferentes relaciones biovidrio/ Al_2O_3 , se puede inferir la reorganización de la estructura interna del composite por efecto de la formación del enlace Al-O-Si, en el cual los átomos de aluminio reemplazan a los de calcio. Es de esperarse que tal modificación afecte las características reactivas y bioactivas del biovidrio [7].

Figura 9. Espectros FT-IR de los polvos de Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizados a 700°C .



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de instrumental de análisis químico, equipo espectrofotómetro Infrarrojo Bruker.

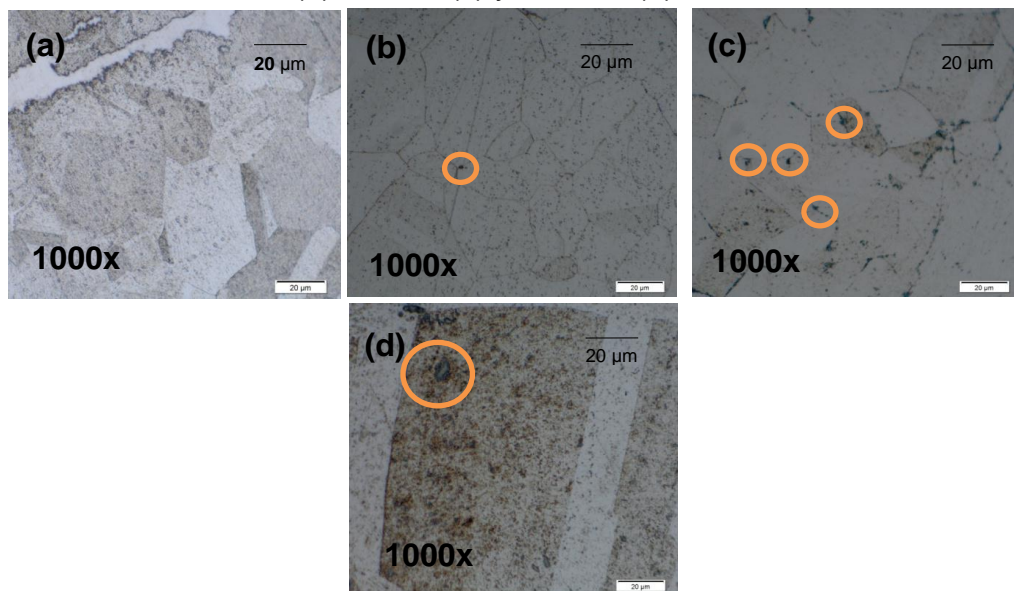
5.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.

5.3.1. Metalografía del sustrato metálico (Acero AISI 316L).

En este apartado se presenta el estudio metalográfico del sustrato expuesto a las temperaturas de sinterización de los polvos de Al_2O_3 (700, 900 y 1100°C). El objetivo de tal estudio fue el de ayudar a la selección de la temperatura de sinterización de los recubrimientos, teniendo como criterio el daño que sufre el acero por su exposición a altas temperaturas.

En la figura 10 (a) se muestra la microestructura del acero inoxidable AISI 316L; en ésta se observa una matriz compuesta por granos alargados de austenita y con límites de grano rectos típicos de este acero [20]. En las figuras 9 (b), (c) y (d) se presentan los cambios microestructurales sufridos por el acero al tratarlo térmicamente a 700, 900 y 1100°C, respectivamente. En donde es característico el aumento en el tamaño de grano de la austenita y el daño presente en los límites de grano, al formarse los carburos de hierro y cromo en éstos, tal como se señala en las micrografías.

Figura 10. Metalografía del acero AISI 316L: Sin tratamiento térmico (a), tratado térmicamente a 700°C (b), 900°C (c) y 1100°C (d).



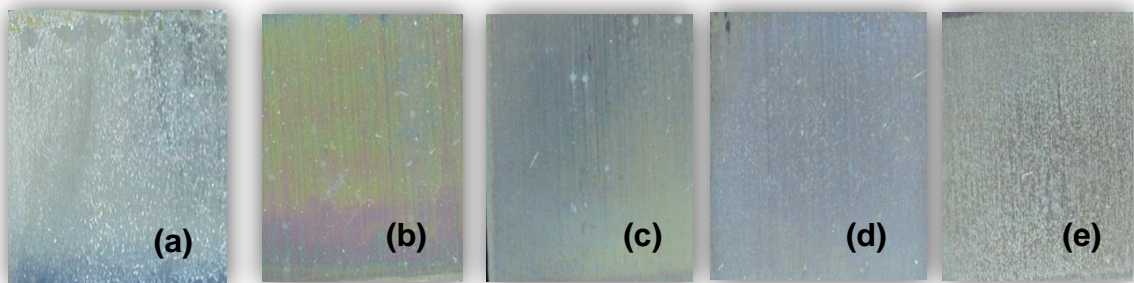
Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de Metalografía, equipo microscopio óptico Olympus.

Teniendo en cuenta que por encima de 700°C el acero AISI 316L sufre de un gran daño microestructural, especialmente por la precipitación de carburos en los límites de grano, se seleccionó 700°C como la temperatura de calcinación de los recubrimientos.

5.3.2. Caracterización de los recubrimientos.

En las fotografías presentadas en la Figura 11, se aprecia la apariencia de las películas de Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizadas a 700°C y soportadas sobre acero AISI 316L. Macroscópicamente se observaron algunas diferencias: la película de biovidrio (figura 11(a)) presenta partículas brillantes superficiales. Lo cual indicaría que ésta no es continua. Por su parte, la película de Al_2O_3 (figura 11(e)) parece presentar porosidad abierta (canales interconectados) o microgrietas, lo que le confiere baja densidad. Curiosamente, las películas con composiciones intermedias (figuras 11 (b), (c) y (d)) aparentan ser más densas que las de los compuestos puros, lo cual podría estar relacionado con los enlaces Al-O-Si, formados en las películas mixtas.

Figura 11. Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 con relaciones (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 y (e) 0:1.

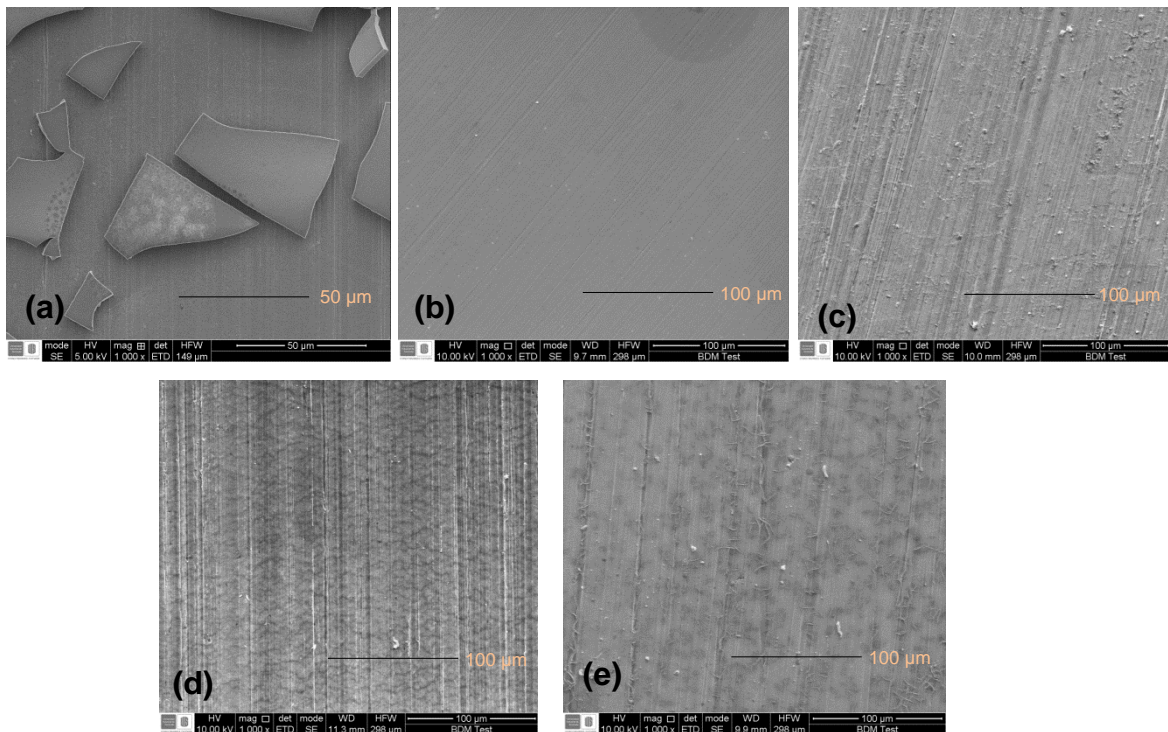


Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de Materiales, equipo microscopio Cofocal Hyox.

Al observar los recubrimientos a altos aumentos (1000X), por SEM (figura 12), se confirma lo antes descrito en el análisis macroscópico, es decir que la película de biovidrio (figura 12(a)), presenta en su superficie trozos de la misma, sin embargo

el hecho de que las líneas de desbaste del sustrato no sean muy evidentes indicarían que debajo de los trozos superficiales de la película hay una primera capa continua de la misma. La película de Al_2O_3 es en general continua, pero con presencia de microgrietas como se discutió anteriormente. Finalmente, de las películas mixtas Biovidrio/ Al_2O_3 , la de relación 2:1 es la más densa o continua, mientras que la porosidad (o presencia de microgrietas) de las otras dos aumenta con el incremento de Al_2O_3 . Igualmente, se puede decir que en estas películas el espesor de las mismas disminuye con el incremento del Al_2O_3 , esto se infiere por la menor o mayor notoriedad de las líneas de desbaste a través de las películas.

Figura 12. Micrografías SEM de los recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 con relaciones (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 y (e) 0:1.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de SEM, equipo microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650.

5.4. EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Con el fin de determinar el efecto de la Al_2O_3 en la bioactividad del biovidrio, tanto los polvos como los recubrimientos de Biovidrio/ Al_2O_3 fueron expuestos en

contacto con el SBF, para luego caracterizarlos. A continuación se presentan los resultados de este estudio.

5.4.1. Caracterización por FT-IR de los polvos de biovidrio/ Al_2O_3 luego de su exposición al SBF.

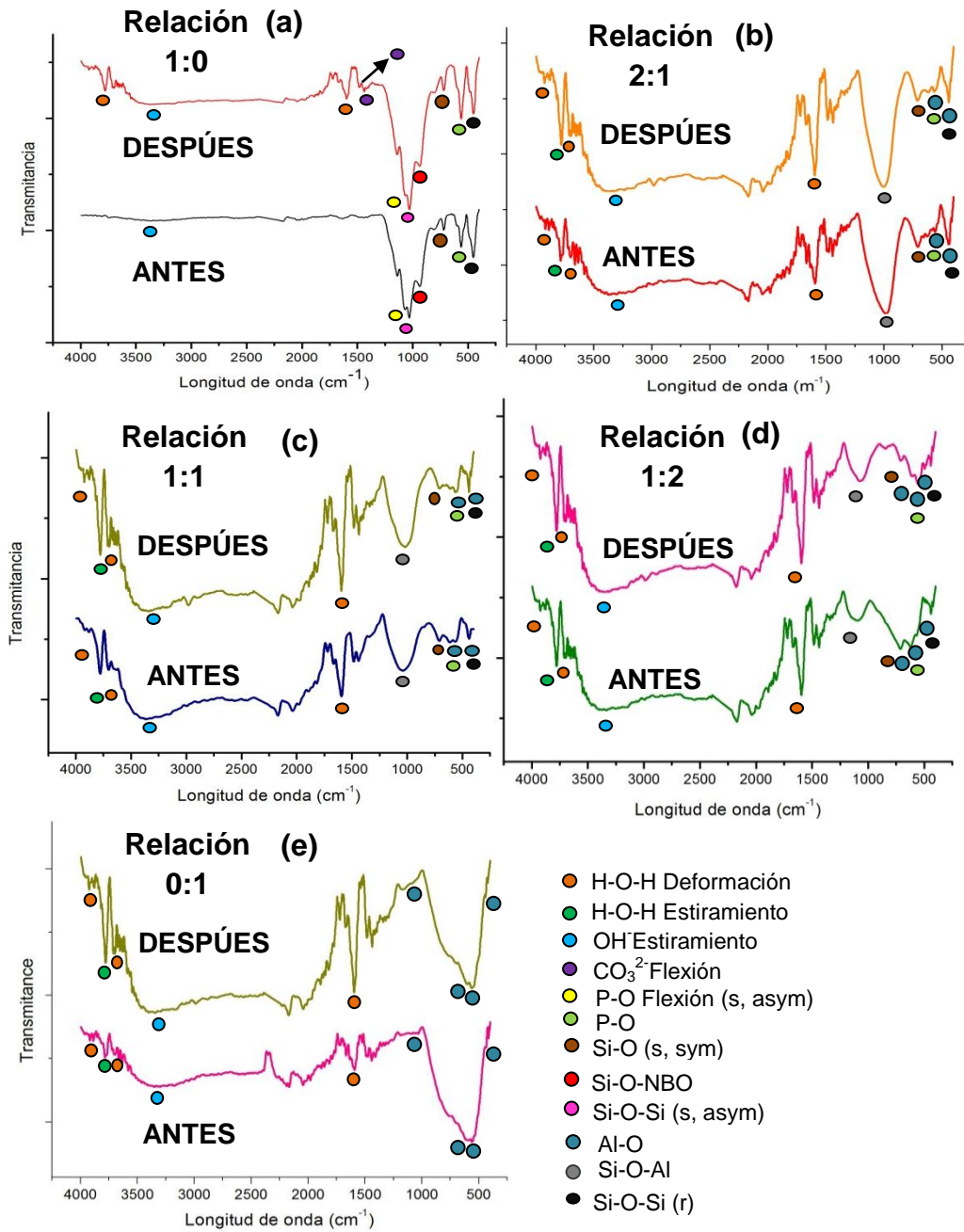
En la figura 13 se comparan los espectros FT-IR de los diferentes composites, antes y luego de su exposición al fluido fisiológico simulado (SBF) durante 3 días. Se observan algunas diferencias en los espectros de la muestra de biovidrio (Figura 13 (a)), específicamente la aparición o pronunciamiento de algunas bandas por efecto de la exposición al SBF: las vibraciones 1594.53 cm^{-1} y 3779.03 cm^{-1} correspondientes a los modos de deformación y estiramiento del grupo H-O-H respectivamente [25, 27]. La vibración 3371 cm^{-1} es propia de la banda de absorción para el modo de estiramiento del grupo OH y las vibraciones de flexión 1430 cm^{-1} - 1480 cm^{-1} son características del ión carbonato (CO_3^{2-}) [16, 29], el cual a su vez es empleado para sustentar la presencia de calcio en las muestras [13]. El pico con modo de vibración de flexión a 1029.26 cm^{-1} , se atribuye al enlace P-O, relacionado con el ión fosfato PO_4^{3-} empleado en la formación de la película amorfa de carbohidroxiapatita (HCA) [25]. Estos cambios en los espectros FT-IR son evidencia de la bioactividad del biovidrio sintetizado, ya que las nuevas bandas son características de los espectros de HCA.

Por su parte, para la muestra de Al_2O_3 (Figura 13 (e)) los principales cambios en el espectro FT-IR, por la inmersión en SBF, están relacionados con el pronunciamiento de las bandas ubicadas a $3600\text{-}3880\text{ cm}^{-1}$ [28] y 1594 cm^{-1} [26], correspondientes a los enlaces H-O-H, además de la banda del grupo OH vista a 3355.68 cm^{-1} [28], lo cual indicaría la hidratación del material. La ausencia de las bandas características de las apatitas, permite concluir que el recubrimiento de Al_2O_3 es bioinerte, tal como se esperaba.

Finalmente, los espectros de las muestras con relaciones Biovidrio/ Al_2O_3 de 2:1, 1:1 y 1:2 (Figuras 13(b), 13(c) y 13(d)) no presentan cambios significativos por

efecto del contacto de los cerámicos con el SBF, lo cual indica poca o nula bioactividad de los mismos.

Figura 13. Espectros FT-IR de los composites Biovidrio/Alúmina antes y luego de tres días de inmersión en SBF. Relación Biovidrio/ Al_2O_3 : (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 y (e) 0:1.

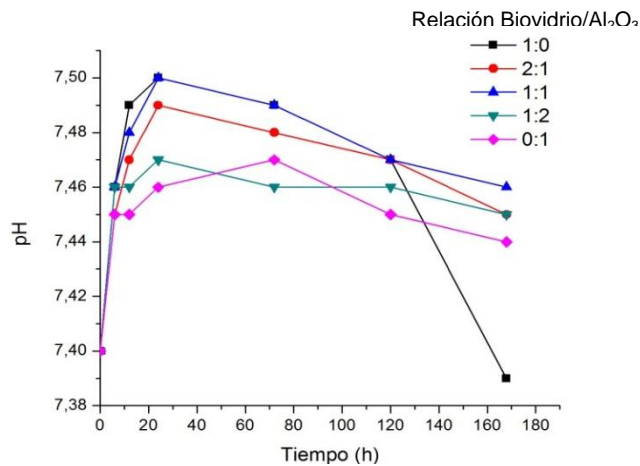


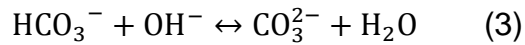
Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de instrumental de análisis químico, Espectrofotómetro Infrarrojo Bruker.

5.4.2. Caracterización del fluido fisiológico simulado durante las pruebas de bioactividad de los recubrimientos.

En la figura 14 se muestra la variación del pH durante el ensayo de bioactividad para las diferentes películas. Es característico que en la prueba de bioactividad *In vitro* de materiales bioactivos, el SBF incremente el pH hacia valores básicos [17], mostrando que hay un intercambio entre el ión H_3O^+ en el SBF y el Ca del recubrimiento (Reacción (1)). Esto conduce a la saturación del medio con Ca^{2+} , para posteriormente precipitarse junto con los iones PO_4^{3-} , formando así a la HA (reacción (2)). Por el contrario, la disminución del pH a valores menos básicos, indican que hay consumo de radicales OH^- , los cuales son adsorbidos en la superficie y son empleados también para generar el ion CO_3^{2-} (Reacción (3)), para finalmente ser enlazado con la HA amorfa. En principio, las curvas de pH para todas las muestras indicarían la ocurrencia de las dos etapas antes mencionadas, es decir disolución del recubrimiento (Reacción (1)) y precipitación de apatitas (Reacción (2)), las cuales están relacionadas con el aumento y disminución del pH, respectivamente. No obstante, en la práctica las medidas de pH realizadas en el seno del fluido fisiológico simulado no reflejan los verdaderos cambios de pH del fluido adyacente al biomaterial. Por lo anterior, resulta difícil relacionar el carácter bioactivo de los recubrimientos sólo con las medidas de pH en el SBF.

Figura 14. Variación del pH del SBF durante el ensayo de bioactividad de los recubrimientos.





A pesar de la aclaración anterior, las curvas de pH parecen indicar que el recubrimiento de biovidrio es más bioactivo que los demás, dada la marcada disminución del pH durante los dos últimos días.

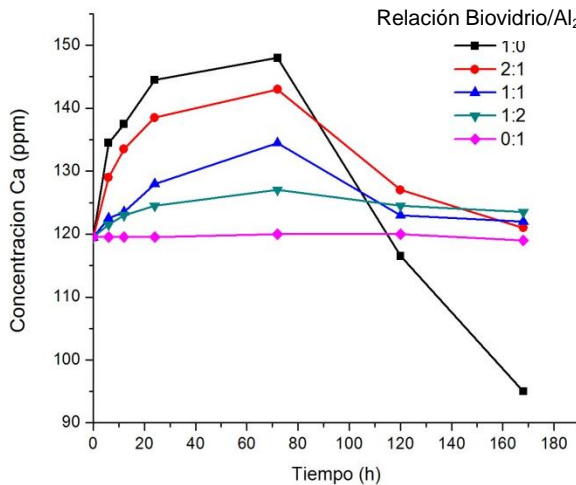
En la figura 15 se comparan las curvas de concentración de calcio y fósforo en el SBF obtenidas para los diferentes recubrimientos. Para el calcio (Figura 15(a)) se observa que las curvas presentaron un máximo común para todas las relaciones a los 3 días, sin embargo la relación 1:0 (biovidrio) presentó el mayor valor de concentración de calcio (144,5 ppm) frente a las demás, mostrando que es la más reactiva. A medida que se aumentó el contenido de alúmina en el composite, se fue haciendo más pequeño el valor del máximo, indicando el efecto de disminución de la bioactividad por parte de ésta. Por su parte, la curva para la película de Al_2O_3 (relación 0:1) no mostró variación en la concentración de Ca, indicando su carácter inerte. El decaimiento en la concentración de calcio después del máximo, es un indicativo de que se ha presentado la precipitación de apatitas, al consumirse iones Ca^{2+} para su formación.

La variación en la concentración de fósforo se muestra en la figura 16 (b), la cual también puede ser empleada para evaluar la bioactividad de los recubrimientos. Se observa, al igual que para la curva de Ca, que disminuye la disolución y precipitación de P al aumentarse el porcentaje de alúmina en el composite. El máximo para la concentración de fósforo (74,35 ppm) se presentó a diferentes tiempos, para la relación 1:0 (Biovidrio) se observó a las 24 h y para las relaciones 2:1, 1:1 y 1:2 a las 72 h. nuevamente el comportamiento del recubrimiento de Al_2O_3 es el de un material bioinerte, dado que la concentración de fósforo en el SBF se mantuvo constante.

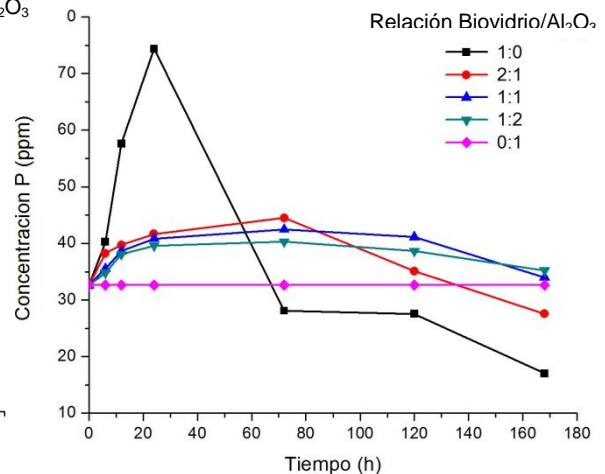
De estos resultados se concluye que, como se esperaba, el biovidrio es el cerámico más bioactivo de los estudiados, mientras que el de alúmina es bioinerte.

Por su parte, los recubrimientos en composiciones intermedias parecer tener un carácter bioactivo, aunque muy disminuido con respecto al de biovidrio.

Figura 15. Variación de la concentración de calcio y fósforo en el SBF durante los ensayos de bioactividad *in vitro* de los recubrimientos.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, equipo espectrómetro Absorción Atómica Buck Scientific 210 VGP.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de instrumental de análisis químico, equipo espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu.

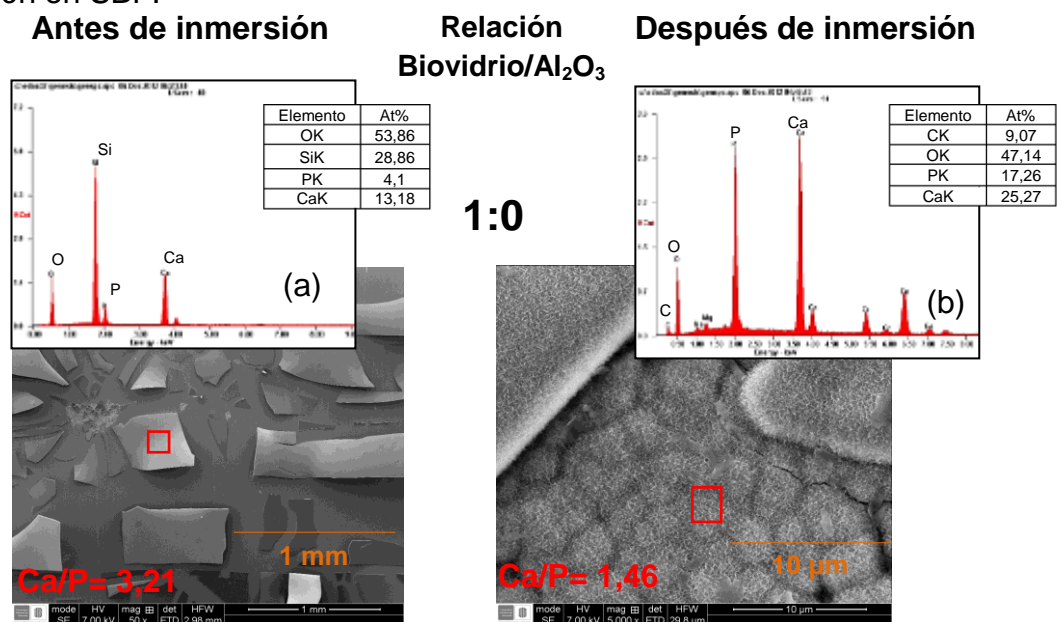
5.4.3. Caracterización morfológica de los recubrimientos luego de su inmersión en SBF.

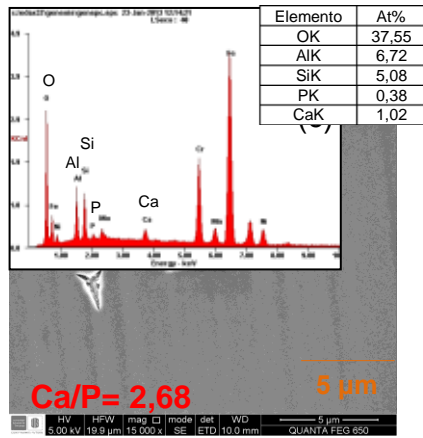
En la figura 16 se comparan las micrografías SEM de los diferentes recubrimientos antes y después de su inmersión en el fluido fisiológico simulado durante 7 días. Se observa que la película de Biovidrio (Figura 16(a)) se recubre completamente de apatitas por su exposición al SBF (Figura 16(b)); esto demuestra el carácter bioactivo del material, tal como se dedujo del análisis del SBF (Figura 15). De acuerdo con el micro-análisis EDS del nuevo recubrimiento, se determinó que la relación Ca/P es de aproximadamente 1,46, siendo este valor menor al estequiométrico para la hidroxiapatita (1,67), lo cual indicaría la amorficidad de las apatitas [35].

Por su parte, los recubrimientos mixtos, con relaciones Biovidrio/ Al_2O_3 de 2:1, 1:1 y 1:2 (Figuras 16 (d), (f) y (h)) no fueron completamente recubiertos con precipitados, no obstante, fue evidente que la cantidad de precipitados fue menor con el aumento de la cantidad Al_2O_3 en la película. Lo cual indicaría que en ellas la bioactividad disminuye con el aumento de alúmina. Sin embargo, los análisis EDS de los precipitados encontrados en tales películas, con alguna forma globular, parecen indicar que no se tratan de apatitas, sino de algún compuesto rico en silicio. Los análisis de EDS también evidencian la disolución preferencial del calcio sobre el fósforo, ya que para las tres películas la relación Ca/P disminuyó notablemente luego de su inmersión en SBF. El carácter bioinerte o poco bioactivo de los recubrimientos estaría relacionado con el reemplazo parcial de los enlaces Si-O-Ca; actuando el aluminio como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, disminuyéndose así los sitios de nucleación disponibles. De esta forma el aluminio controla la bioactividad de los recubrimientos [8].

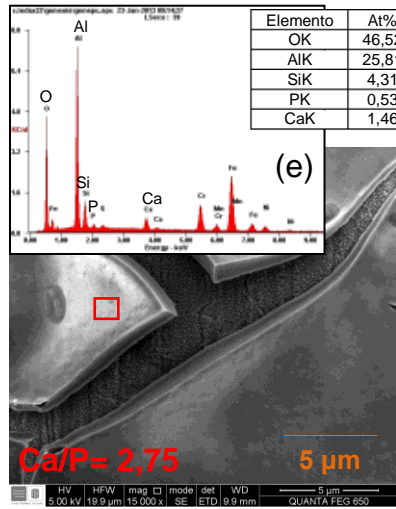
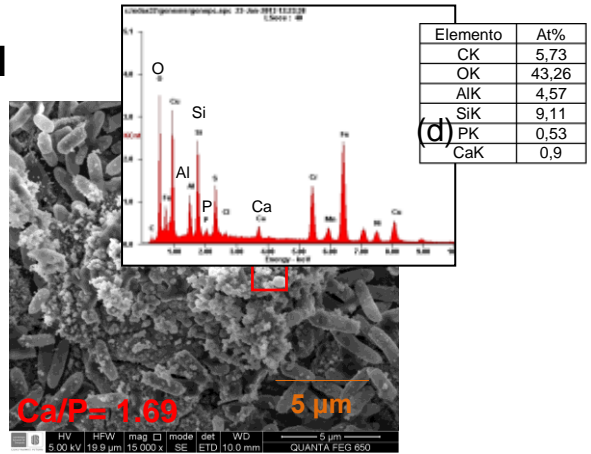
Finalmente, para el recubrimiento de Al_2O_3 (Figura 16(j)) no se encontró evidencia de precipitación de nuevas fase, lo que comprueba una vez más el carácter bioinerte del mismo.

Figura 16. Micrográficas SEM de los recubrimientos antes y después de 7 días de inmersión en SBF.

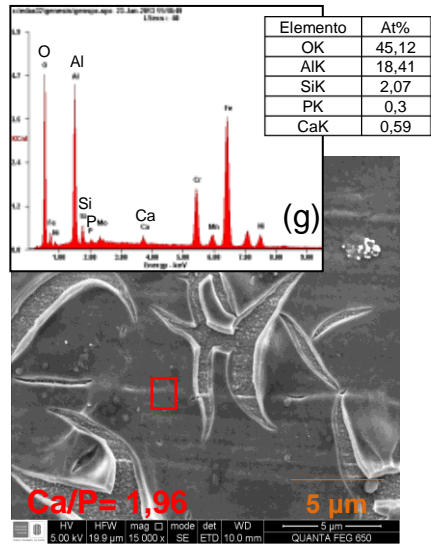
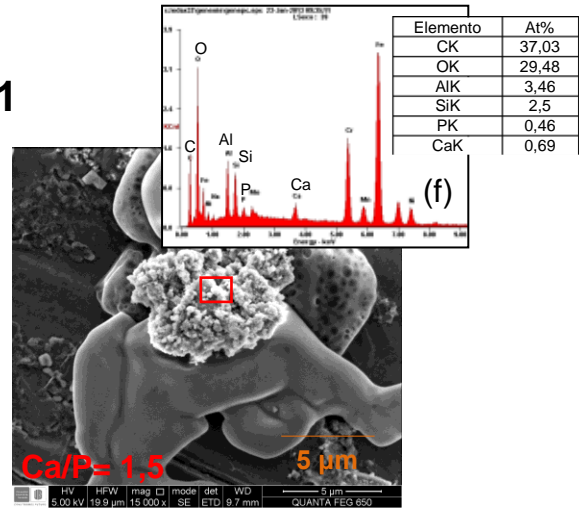




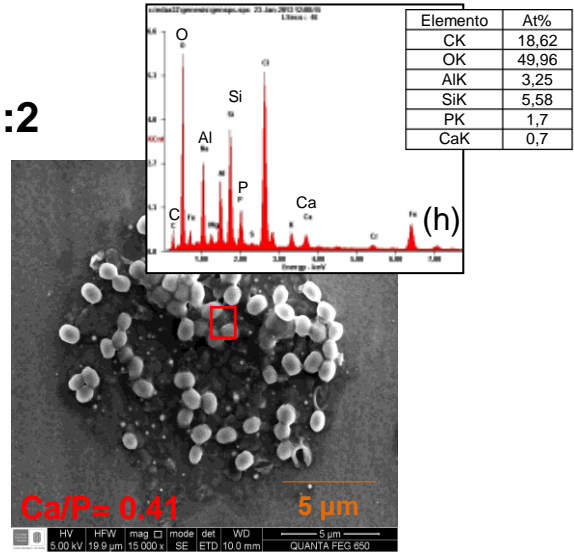
2:1

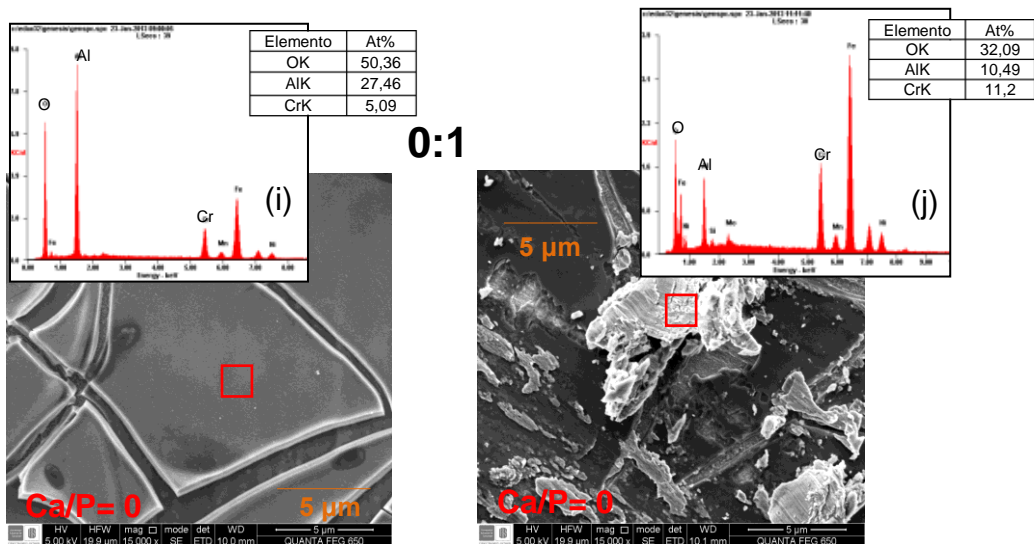


1:1



1:2





Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de SEM, equipo microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650

5.5. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ELECTROQUÍMICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS ANTES Y DESPÚES DE SU INMERSIÓN EN SBF.

Al poner en contacto el acero AISI 316L con el SBF ocurren procesos electroquímicos, como la disolución del metal y pasivación del mismo, por lo cual es importante conocer el efecto que tienen los recubrimientos sobre la resistencia a la corrosión de dicho material. A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de las probetas por tres técnicas: Resistencia a la polarización lineal, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los ensayos se realizaron antes y después de la inmersión de las probetas en SBF durante 7 días.

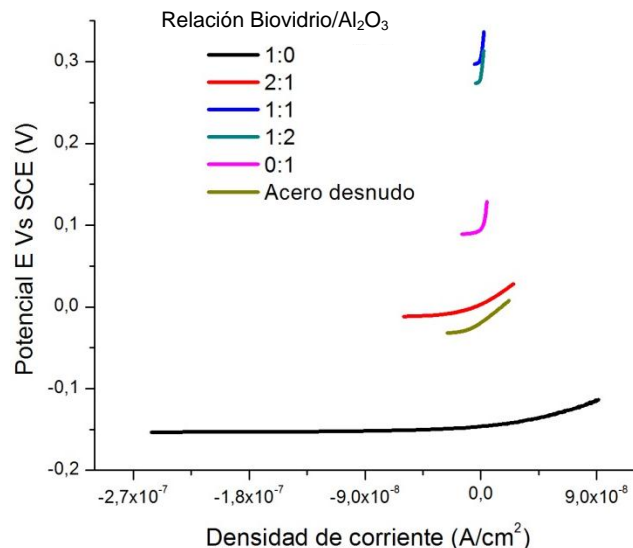
5.5.1. Resistencia a la polarización lineal (RPL).

Las curvas RPL para las diferentes probetas (Figura 17) mostraron, de forma general, que los sustratos recubiertos presentaron mayores valores de OCP en comparación al acero desnudo, es decir, se desplazaron hacia potenciales más nobles, indicando que hay un carácter protector por parte de la película frente a la corrosión del metal. Sin embargo la probeta recubierta con biovidrio (Relación 1:0) presentó un valor de OCP menor respecto al acero desnudo, ocasionado por la

acelerada disolución del recubrimiento, dejando zonas libres por donde el *SBF* penetra hasta llegar a la superficie del metal, oxidándolo y haciendo que éste presente potenciales en una zona activa [11].

Se observa que las curvas con mayor pendiente corresponden a las probetas recubiertas con los composites Biovidrio/ Al_2O_3 1:1, 1:2 y 0:1, evidenciándose mayores valores de resistencia a la polarización (R_p) con respecto al acero desnudo, es decir, dichas películas hacen que el acero 316L presente menores velocidades de corrosión, al ser una propiedad inversa al R_p . Mientras que las curvas de las películas de la relación 1:0 y 2:1 tuvieron pendientes menores a la del acero descubierto, lo que indica menor valor de R_p . Tal comportamiento está relacionado como se dijo antes, con la alta reactividad del biovidrio. Por tanto, tales recubrimientos permiten que haya mayor degradación del acero AISI 316L, en comparación a las demás relaciones.

Figura 17. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos originales.

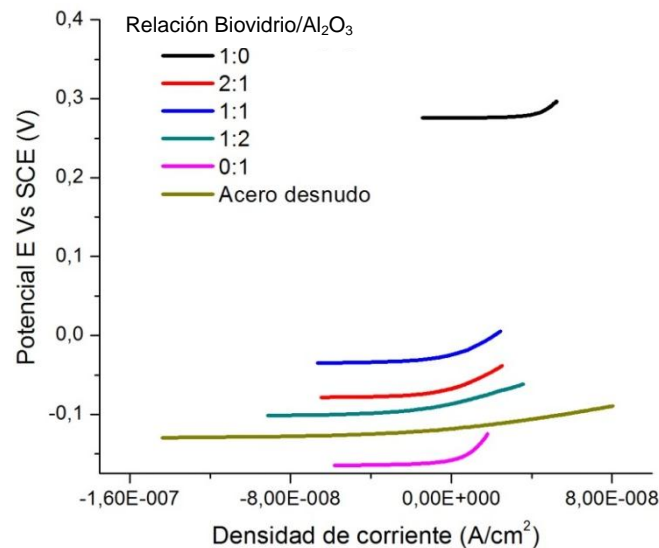


Fuente Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, Potenciostato GAMRY Reference 600.

En la figura 18, se observan las curvas de RPL para las muestras luego de siete días de inmersión. El cambio más llamativo de las curvas con relación a las obtenidas para las películas originales, ocurre para la probeta recubierta con

biovidrio (Relación 1:0), encontrándose que su OCP se desplazó hacia una zona más noble ó a un valor más positivo respecto a las demás relaciones. Es decir, dicha película tuvo un comportamiento más protector, característica proporcionada por la formación de una capa homogénea de apatitas después de los siete días de inmersión en *SBF*.

Figura 18. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en *SBF* durante 7 días.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, Potenciostato GAMRY Reference 600.

Se observa que la pendiente de todas las curvas de las probetas recubiertas es mayor a la del acero descubierto, lo cual indica mayor resistencia a la polarización, es decir, que le confieren al acero, en mayor o menor medida, protección contra la corrosión.

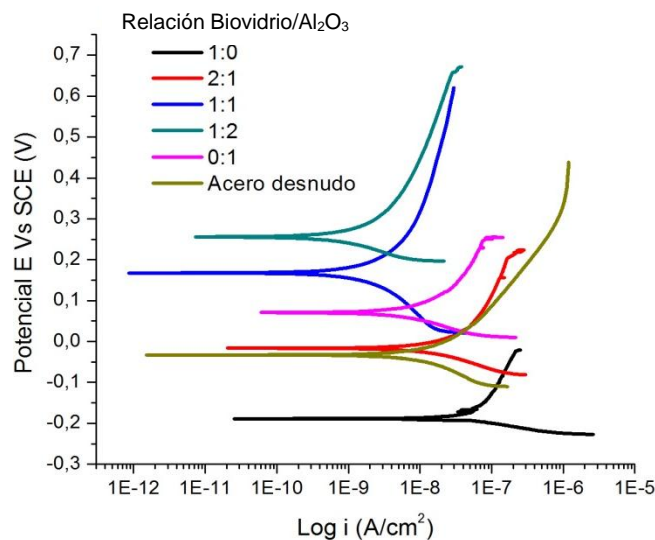
5.5.2. Curvas de polarización potenciodinámica.

En la figura 19 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos originales, así mismo en la tabla 2 se resumen los parámetros electroquímicos determinados a partir de tales curvas, los cuales fueron

establecidos a partir de un diseño propio y con base en la norma ASTM G102-89 [32].

Estos resultados (Figura 19 y Tabla 2) confirman las observaciones hechas de las curvas de RPL para las muestras antes de inmersión, es decir que el recubrimiento de biovidrio presenta un potencial de corrosión menor respecto a las demás muestras y una mayor i_{corr} que la obtenida para el acero desnudo, indicando que este recubrimiento es el que reacciona en mayor medida con el *SBF*, como se demostró anteriormente con el estudio de bioactividad. En este proceso ocurre la liberación de iones Ca^{2+} y P^{4+} por parte del recubrimiento y Fe^{2+} por parte del acero AISI 316L, correspondientes a los fenómenos de reactividad del recubrimiento y corrosión del sustrato [11, 42].

Figura 19. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos originales.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, Potenciostato GAMRY Reference 600.

También se observa en la Tabla 2 que los recubrimientos 2:1, 1:1, 1:2 y 0:1 presentaron menores valores i_{corr} en comparación con el acero desnudo, por lo tanto éstos presentan carácter protector ante la disolución del metal. Con base en los resultados obtenidos por esta técnica, se puede decir que las películas 1:2 y

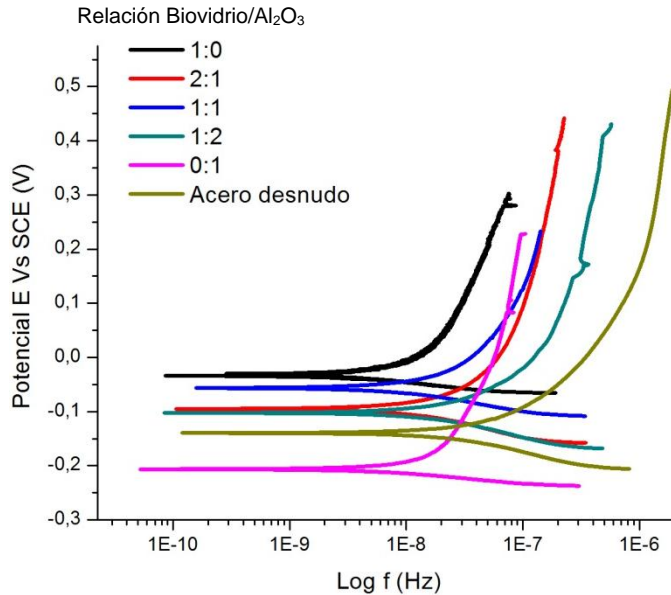
1:1, fueron las que presentaron mayor protección del acero AISI 316L, para un corto periodo de exposición en *SBF*.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos originales.

Relación	E_{corr} (V)	β_c (V/Década)	β_a (V/Década)	R_p (Ohm-cm ²)	I_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
1:0	-0,189	-0,027	0,045	2,498E+05	2,870E-02	1,189E-02
2:1	-0,016	-0,049	0,078	1,281E+06	1,020E-02	4,227E-03
1:1	0,168	-0,13	0,078	1,323E+07	1,600E-03	6,630E-04
1:2	0,26	-0,047	0,083	1,846E+07	7,060E-04	2,925E-04
0:1	0,071	-0,046	0,077	2,229E+06	5,610E-03	2,325E-03
Acero desnudo	-0,033	-0,075	0,074	1,988E+06	8,110E-03	3,361E-03

Las curvas de polarización potenciodinámica para las películas expuestas al *SBF* durante 7 días, son mostradas en la figura 20. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de tales curvas son presentados en el tabla 3.

Figura 20. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en *SBF* durante 7 días.



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, Potenciostato GAMRY Reference 600.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.

Relación	E_{corr} (V)	β_c (V/Década)	β_a (V/Década)	R_p (Ohm-cm ²)	I_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
1:0	-0,034	-0,01979	0,077	2,220E+06	3,080E-03	1,276E-03
2:1	-0,095	-0,048	0,0823	1,417E+06	9,290E-03	3,850E-03
1:1	-0,056	-0,0382	0,096	1,308E+06	9,070E-03	3,758E-03
1:2	-0,102	-0,050	0,079	9,298E+05	1,430E-02	5,926E-03
0:1	-0,206	-0,0198	0,0125	9,676E+05	7,670E-03	3,178E-03
Acero desnudo	-0,139	-0,0424	0,0764	6,015E+05	1,97E-02	8,163E-03

De estos resultados (Figura 20 y Tabla 3), se evidencia la menor velocidad de corrosión ($1,276 \times 10^{-6}$ mpy) para la película 1:0 (Biovidrio) en comparación con las demás muestras, teniendo ésta mayor carácter protector. Por otro lado, al comparar los parámetros electroquímicos de cada película antes y después de inmersión en SBF durante 7 días, es evidente que el recubrimiento de biovidrio fue el único que aumento la resistencia a la polarización, pasando de 2.498×10^5 Ohm-cm² a 2.22×10^6 Ohm-cm². Tales resultados permiten concluir que la capa de producto del fenómeno de bioactividad (apatitas) aumenta el carácter protector de la película sobre el sustrato.

En cuanto a los recubrimientos con relaciones Biovidrio/Al₂O₃ intermedias, los resultados de la Tabla 3 indican que al aumentar el contenido de Al₂O₃ la resistencia a la polarización disminuye lo que podría estar relacionado con una menor densificación de los composites.

Luego de la exposición prolongada en SBF (Tabla 3), solo el composite con mayor contenido de biovidrio (Relación 2:1) aumentó su Rp, lo cual se puede explicar por el hecho de que al contener mayor cantidad de biovidrio es más reactiva que las otras y los precipitados formados sellan en algún grado las porosidades originales del recubrimiento. Por su parte, en los otros dos recubrimientos, con menor contenido de biovidrio (Relaciones 1:1 y 1:2), la Rp se ve afectada por la

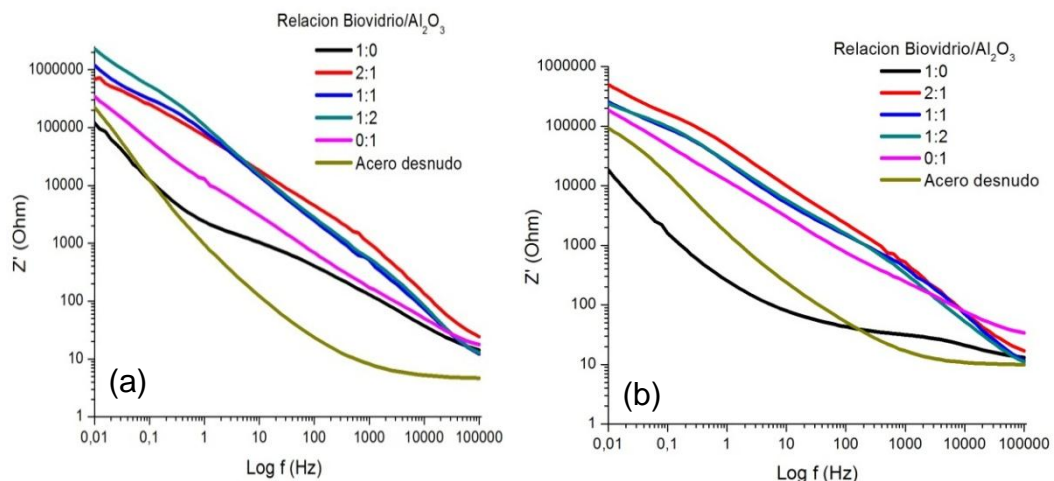
exposición al SBF, lo cual puede estar relacionado con la disolución parcial de la película y poca formación de precipitados. Es decir, la liberación de iones calcio y fósforo (ver figura 15) o disolución de la película, es la responsable de la disminución del carácter protector.

Por su parte, el recubrimiento de Al_2O_3 también ve disminuidas sus propiedades protectoras, seguramente por efecto de su disolución e hidratación, tal como se evidenció de los análisis de FT-IR de este compuesto. Esto teniendo en cuenta que la disolución del material conlleva a una disminución de la densidad o aumento de la porosidad. Finalmente, se observa que luego del contacto con el SBF, todos los recubrimientos presentan mayor resistencia a la corrosión que el acero desnudo, justificando su uso como material protector antes la degradación del metal.

5.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

En la figura 21 se presentan los diagramas de Z' vs. Frecuencia para todos los recubrimientos antes y después de exposición al SBF durante 7 días. Los valores de impedancia mostrados en esta figura son empleados para describir el comportamiento protector de los recubrimientos desarrollados.

Figura 21. Diagramas de Z' Vs frecuencia de las probetas antes (a) y después (b) de su inmersión en SBF durante 7 días.

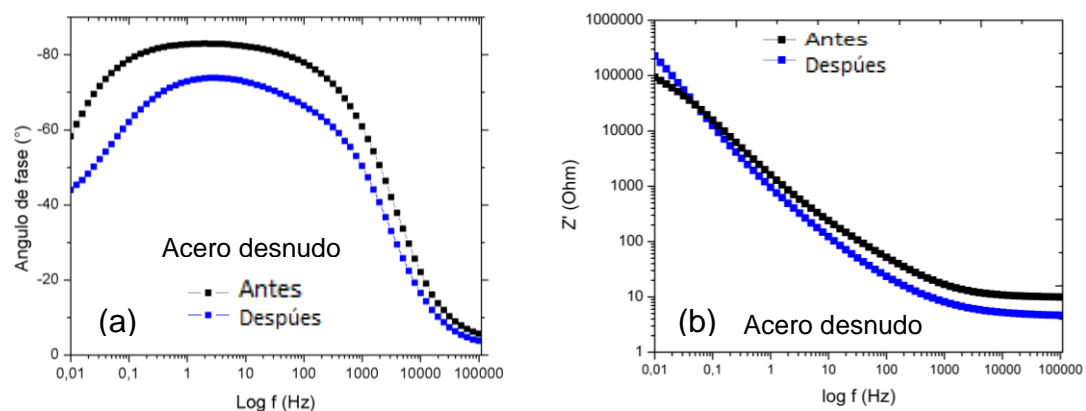


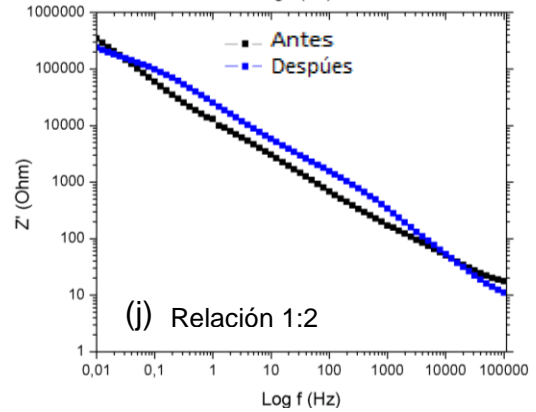
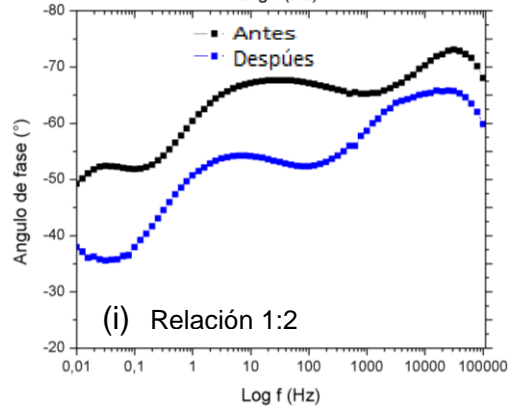
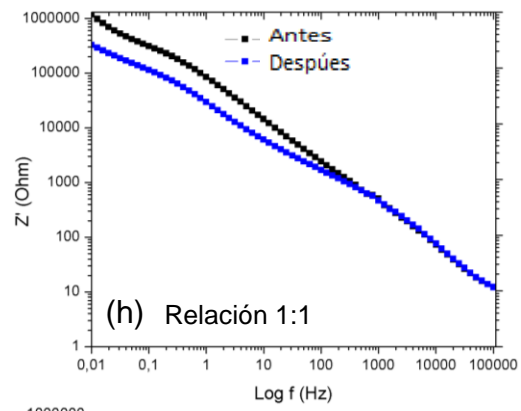
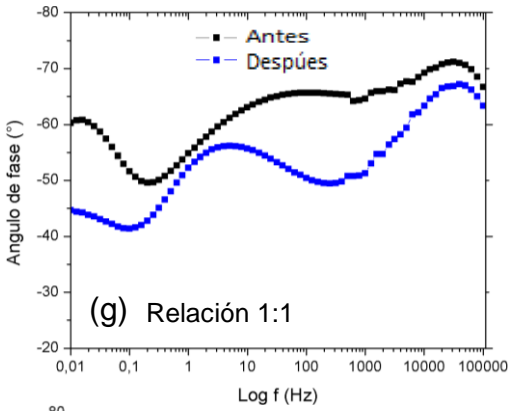
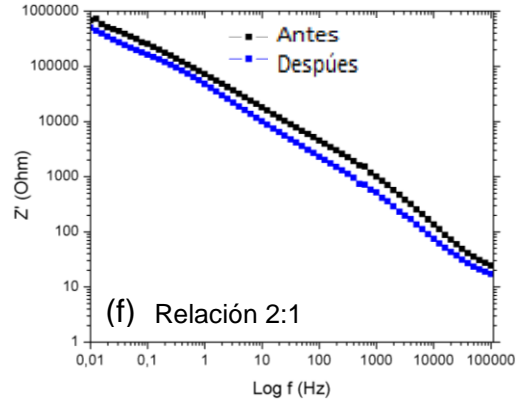
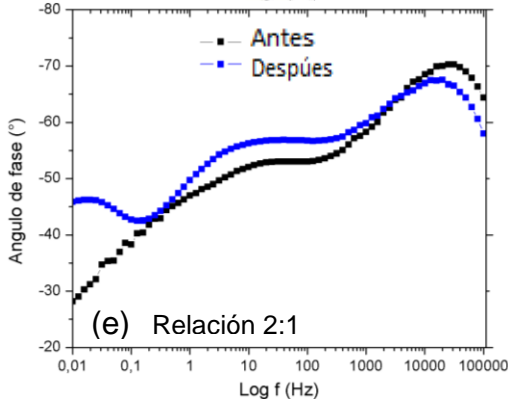
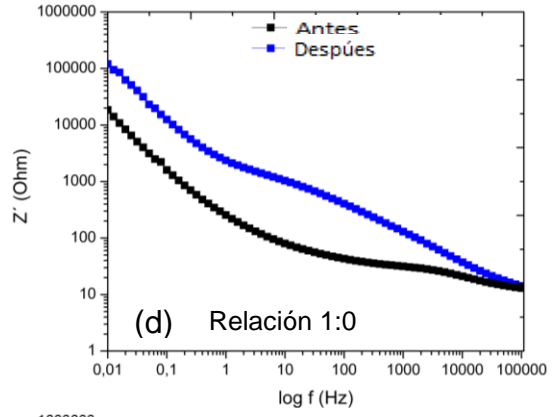
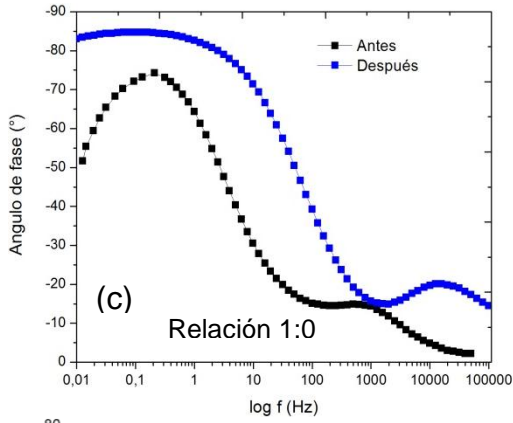
Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, Potenciostato GAMRY Reference 600.

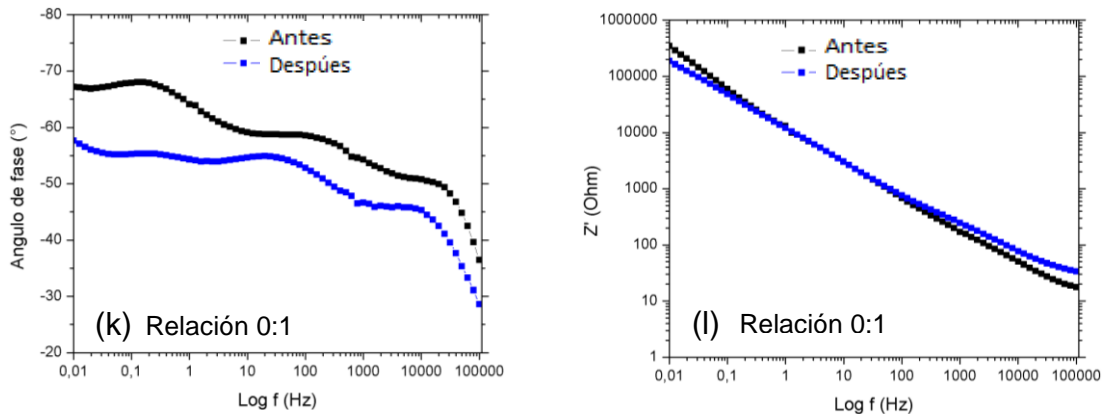
Estos resultados indican que los recubrimientos aumentan la resistencia a la degradación del acero, al obtenerse mayores valores de impedancia a bajas frecuencias que el correspondiente al acero desnudo, tanto en los ensayos realizados a pocas horas de inmersión en SBF (Figura 21(a)) como para las evaluadas luego de siete días de inmersión en SBF (Figura 21(b)). En la figura 21 (a) se puede observar que la película de biovidrio (relación 1:0) fue la única que presentó menor impedancia en el rango de 0.01 -0.1 HZ, mostrando que para estas frecuencias la alta reactividad del biovidrio en pocas horas de exposición permite el mayor deterioro del acero 316L. Pero posterior a esto ocurre la protección del metal al irse depositando la película de apatitas, funcionando como una barrera a la difusión de especies electro-activas y al ataque de las especies químicas, Cl^- , O_2 y H_2O , presentes en el SBF, al sellarse los poros y defectos superficiales del recubrimiento.

En la figura 22 se presentan los diagramas de Bode, ángulo de fase Vs frecuencia e impedancia Vs frecuencia, para los sistemas acero desnudo ((a) y (b)), biovidrio ((c) y (d)), composite Biovidrio/alúmina ((e), (f), (g), (h), (i) y (j)) y alúmina ((k) y (l)). En estos es característico la presencia de constantes de tiempo relacionadas con la resistencia a la transferencia de carga empleada para conocer la degradación del acero inoxidable 316L y otra para conocer la porosidad de las películas y el comportamiento bioactivo de los recubrimientos.

Figura 22. Diagramas de Bode para las probetas antes y después de su inmersión en SBF durante 7 días.







Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio Gimba, Potenciostato GAMRY Reference 600.

Es así que el acero desnudo (Figura 22(a)), solo presentó una constante de tiempo a bajas frecuencias, relacionada con la alta transferencia de carga por su oxidación. Los altos valores de impedancia registrados indican que el acero se protege debido a la formación de una película de óxido pasiva. La decadencia en el ángulo de fase y en la impedancia para el acero luego de 7 días de inmersión (Figuras 22(a) y 22(b)), evidencian la pérdida en la resistencia del metal a la oxidación, aumentando así su degradación.

Para la película original de biovidrio (Relación 1:0) probeta original (Figura 22 (c)), se presentaron dos constantes de tiempo, una asociada al primer domo formado a bajas frecuencias (0.1-10Hz), en donde el ángulo de fase aproximadamente de -74° , indica alta resistencia a la transferencia de carga en el corto tiempo de exposición, demostrando que hay protección del acero por parte del recubrimiento. La segunda constante de tiempo se asocia al segundo domo, formado entre los 1-100KHz, allí se observa que el recubrimiento para esta relación fue poroso, al ser pequeños los ángulos de fase. Luego de 7 días en inmersión en SBF, se observa el aumento de la impedancia a baja frecuencia, lo que indica un aumento en la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), incrementando el carácter protector del recubrimiento para con el metal. Lo anterior es respaldado con las impedancias mostradas para estas frecuencias (Figura 22(d)), evidenciándose

mayor resistencia a la transferencia de carga a los siete días de inmersión. Para la misma muestra, el aumento del ángulo de fase a alta frecuencia, estaría relacionado con el carácter bioactivo de la película, teniendo en cuenta que la deposición de apatitas contribuye a la densificación de la película, al taponar los poros generados durante la disolución del recubrimiento, concordando estos resultados con los obtenidos en el ensayo de bioactividad [42].

Los diagramas para las películas con composición intermedia y solo Al_2O_3 , relaciones 2:1, 1:1, 1:2 y 0:1 (Figuras 2 (e), (g), (i) y (k)), presentaron tres constantes de tiempo, una a bajas frecuencias, donde se evidencia que la resistencia a la transferencia de carga fue alta, produciéndose baja corrosión del metal. Otra constante se presenta a altas frecuencias, en donde se muestra que los recubrimientos fueron más densos que el recubrimiento 1:0 (Biovidrio), alcanzando valores mayores de ángulo de fase. Adicionalmente aparece, una tercera constante de tiempo, que no ha sido informada en la literatura, pero parece estar relacionada con el recubrimiento de alúmina sobre la superficie de acero, ya que esta constante de tiempo, sólo se presenta al incorporar la alúmina a la película. Luego de la inmersión en SBF durante 7 días, se observa que con respecto a la constante a bajas frecuencias, hubo disminución del carácter protector, al aumentar la transferencia de carga, aumentando así la donación de electrones por parte del acero. Para la constante a altas frecuencias, se observó un leve aumento en la porosidad, probablemente asociado a la disolución del biovidrio en la película. Tal hecho demuestra que el empleo de alúmina, afecta a la reactividad de los recubrimientos y por consiguiente la bioactividad de éstos, disminuyéndose la cantidad de apatitas depositadas.

6. CONCLUSIONES

Los análisis FT-IR de los biocomposites Biovidrio/ Al_2O_3 permiten concluir que los átomos de aluminio sustituyen a los de calcio en el enlace Si-O-Ca, formándose el enlace Si-O-Al. Este nuevo enlace disminuye las características bioactivas del biovidrio dado que el aluminio actúa como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, necesarios para la nucleación de las apatitas desde el fluido fisiológico simulado.

Del estudio de bioactividad de los recubrimientos, se demostró que existe una correlación entre los cambios composicionales del fluido fisiológico simulado y los cambios morfológicos y composicionales de los recubrimientos. Para la formación de la capa de apatitas sobre el biomaterial se requiere de las etapas de disolución del recubrimiento, liberando Ca^{2+} y P^{4+} , y la posterior precipitación de los fosfatos de calcio por efecto de la saturación de tales iones en el medio.

Se encontró que de todos los recubrimientos sintetizados, el de biovidrio es el que le confiere menor carácter protector al acero AISI 316L al ponerlo en contacto con el fluido fisiológico simulado, por efecto de su alta reactividad con el medio. Sin embargo, tal comportamiento se invierte una vez se ha generado la capa de apatitas, que actúa como una barrera difusional a las especies electroactivas del medio, aumentándose la Resistencia a la Polarización de 2.5×10^5 a 2.2×10^6 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

Del estudio electroquímico, se puede concluir que la adición de alúmina a los recubrimientos de biovidrio aumenta la Resistencia a la Polarización del sustrato de acero AISI 316L, por efecto de la disminución de la reactividad del biovidrio con el medio.

7. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta el marcado efecto de la alúmina en la disminución de la bioactividad del biovidrio, se recomienda complementar el estudio teniendo en cuenta menores concentraciones de Al_2O_3 en los composites, con el objetivo de determinar si existe un rango de composición en el cual se controle la cinética del proceso de bioactividad de los mismos.

Llevar a cabo un estudio fisicoquímico del sistema sustrato metálico-soles de Biovidrio/ Al_2O_3 con el objetivo de encontrar las condiciones más adecuadas para la obtención de recubrimientos homogéneos y adherentes, tales como rugosidad del sustrato, viscosidad y tensión superficial.

Con el fin de proteger el sustrato metálico en los tiempos iniciales de contacto con el fluido fisiológico, se recomienda para futuros estudios sobre el tema, depositar una película de Al_2O_3 previa a la de los composites Biovidrio/ Al_2O_3 .

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. A., Babaluo, M., Kokabi, M., Manteghian, R. A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating. Elsevier. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 3779–3787.
- [2] ALIAGA, Eduardo. Estudio densitométrico del remodelado óseo en artroplastias de cadera cementadas de vástago recto y anatómico. Zaragoza, 2007. Tesis de grado Doctorado. Facultad de medicina, Departamento de Cirugía, Ginecología y Obstetricia.
- [3] A.M. Guzmán, A.M. Fernández. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Revista académica colombiana en ciencia. 2007.
- [4] A, Saboori, M, Rabiee. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ bioglass. Elsevier. Materials Science and Engineering C 29 (2009) 335–340.
- [5] ATIK, M. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO_2 coatings. Elsevier. Materials Science Letters. 13:p. 1081-1085, 1994.
- [6] BRINKER, Jeffrey, SCHERER, George. Sol-Gel science, The Physics and Chemistry of sol-gel Processing. United Kingdom. Academic Press. London. 1990.
- [7] CHATZISTAVROU, Xanthippi, KANTIRANIS, Nikolaos, KONTONASAKI, Eleana. Thermal analysis and in vitro bioactivity of bioactive glass–alumina composites. Elsevier. Materials Characterization 62 (2011) 118–129.
- [8] DE AZA, P.N., DE AZA, A.H., PENA, P. Bioactive glasses and glass-ceramics. Bol. Soc. esp. Ceram.V., 46 [2] 45-55 (2007).
- [9] DILSIZ Nursel, AKOVALI Guneri. Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres. Elsevier. Materials Science and Engineering A332 (2002) 91–96.
- [10] DISEGIL, J. A., ESCHBACHZ, L. Stainless steel in bone surgery. Injury, Int. .I. Care Injured 31 (2000) S-D2-6.
- [11] DURÁN, Fabián, VESGA, Yasmin. Evaluación del Efecto de los Parámetros Físicoquímicos Superficiales del Sistema Compuesto por Acero AISI 316L-Soles de Biovidrio/ TiO_2 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.

- [12] EL-KHESHEN, A., KHALIAFA, F. A., SAAD, E. A. Effect of Al_2O_3 addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses. Elsevier. *Ceramics International* 34 (2008) 1667–167.
- [13] ESTUPIÑÁN, Hugo, PEÑA, Darío, VÁSQUEZ, Custodio. Efecto de la adición de biovidrio e hidroxiapatita en ácido poli-L-láctico sobre la adsorción superficial de fosfatos. Bucaramanga, 2010. Universidad Industrial de Santander. Facultad fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.
- [14] FAGERLUND, Susanne. Understanding the in vitro dissolution rate of glasses with respect to future clinical application. Finlandia, 2012. Trabajo de Doctorado. Universidad Abo Akademi.
- [15] GAPONENKO, N.V., KORTOV, V.S., SMIRNOVA, N.P. Sol–gel derived structures for optical design and photocatalytic application. Elsevier. *Microelectronic Engineering* 90 (2012) 131–137.
- [16] GHOMI, H., FATHI, M.H., EDRIS, H. Effect of the composition of hydroxyapatite/bioactive glass nanocomposite foams on their bioactivity and mechanical properties. Science Direct, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 3523–3532.
- [17] GIULIA C., Marta. Characterization of bioactive glasses, effect of the immersion in solutions that simulate body fluids. Turín, 2004. Tesis de Ph.D. Universidad de Turín. Departamento de química IFM.
- [18] GURAPPA, I. Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316 L stainless steel for biomedical applications. Elsevier. *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 70–78.
- [19] HABASHI, Fathi. Bayer's process for alumina production: a historical perspective. *Bull. Hist. Chem.* 17/18 (1995).
- [20] HAO, Shengzhi, WU, Pingsheng, ZOU, Jianxin. Microstructure evolution occurring in the modified surface of 316L stainless steel under high current pulsed electron beam treatment. Elsevier. *Applied Surface Science* 253 (2007) 5349–5354
- [21] JING, Chengbin, ZHAO, Xiujian, ZHANG, Yongheng. Elimination of a zero-growth in thickness of Al_2O_3 protective film deposited by cycles of dip-coating method. Springer Science Business Media, LLC 2007.
- [22] KIM, Cheol, JEE, Sang S. Hydroxyapatite formation on bioactive-glazed alumina. Elsevier. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1803–1811.
- [23] KOBAYASHI, Y., ISHIZAKA, T., KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. Elsevier. *Journal of Materials Science* 40 (2 005)263–283.

- [24] KOKUBO, Tadashi, TAKADAMA, Hiroaki. How useful is *SBF* in predicting in vivo bone bioactivity. Elsevier. *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915.
- [25] LI, Zhengmao, CHEN, Xiaofeng, LIN, Cai. The in vitro bioactive of sol–gel bioactive glass powders with three-dimensional lamellar structure. *Science Direct, Advanced Powde Technology* 23 (2012) 13–15.
- [26] LIU, Jianli, MIAO, Xigeng. Sol–gel derived bioglass as a coating material for porous alumina scaffolds. Elsevier. *Ceramics International* 30 (2004) 1781–1785.
- [27] MA, J., CHEN, C., WANG, D. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of magnesium-doped sol–gel glass and glass-ceramics. *Science Direct, Ceramics International* 37 (2011) 1637–1644.
- [28] MA, J., CHEN, C.Z., WANG, D.G. Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol–gel derived SiO₂–CaO–P₂O₅ bioglass. Elsevier. *Ceramics International* 36 (2010) 1911–1916.
- [29] MAJHI, Abhijit, MONASH, P., PUHAZHENTHI, G..Fabrication and characterization of γ -Al₂O₃-clay composite ultrafiltration membrane for the separation of electrolytes from its aqueous solution. Elsevier. *Journal of Membrane Science* 340 (2009) 181-191.
- [30] MARTIN, Ana Isabel. Bioactividad y Biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO. Madrid, 2005. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica.
- [31] MENDOZA, Emigdio, GARCÍA, Claudia. Recubrimientos por Sol-Gel Sobre Sustratos de Acero Inoxidable, Revisión del Estado del Arte. *Revista Dynac04*. Mayo, 2007.
- [32] Norma ASTM G102_89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Current edition approved May 1, 2010.
- [33] PARIDA, K., PRADHAN, Amaresh, DAS, J. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Science Direct, Materials Chemistry and Physis* 113 (2009) 244-248.
- [34] PELTOLA, T., JOKINEN, M., RAHIALA, H. Calcium phosphate formation on porous sol-gel derived SiO₂ and CaO-P₂O₅-SiO₂ substrates in vitro. 24 June 1998.
- [35] QUIROGA, Sadae A. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/Ttío₂ en sus características bioactivas. Bucaramanga, 2011. Tesis de

Pregrado. Universidad industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas escuela de ingeniería química.

[36] RADEV, Lachezar, HRISTOV, Vladimir, MICHAILOVA, Irena. In vitro bioactivity of biphasic calcium phosphate silicate glass-ceramic in CaO-SiO₂-P₂O₅ system. Elsevier. Processing and Application of Ceramics 4 [1] (2010) 15–24.

[37] RAMÍREZ, María Teresa; HUIRACHE, Rafael. Estado del arte del proceso sol-gel en México. Redalyc. Ciencia Ergo Sum, Vol. 17, Núm. 2, julio-octubre, 2010, pp. 183-188.

[38] ROBLES, J. F., GONZÁLEZ, J. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión, 76230, Querétaro, México 2000.

[39] SAKI, Mohammad, NARBAT, Mehdi K., KUCHAKSARAEI, Ali S. Biocompatibility study of a Hydroxyapatite-Alumina Silicon Carbide Composite Scaffold Bone Tissue Engineering. Yakhteh Medical Journal, Vol 11, No 1, Spring 2009, Pages: 55-60. Octubre, 2008.

[40] TAHRIRI, M. SHEIKHI, M. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO bioglass. Elsevier. Materials Science and Engineering C 29 (2009) 335–340.

[41] VASCONCELOS, Daniela, NUNES, Eduardo, VASCONCELOS, Wander. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. Elsevier. Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 1374–1379.

[42] VESGA, Yuly Katherine. Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Medellín, 2010. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Facultad de Minas. Escuela de Materiales y Procesos.

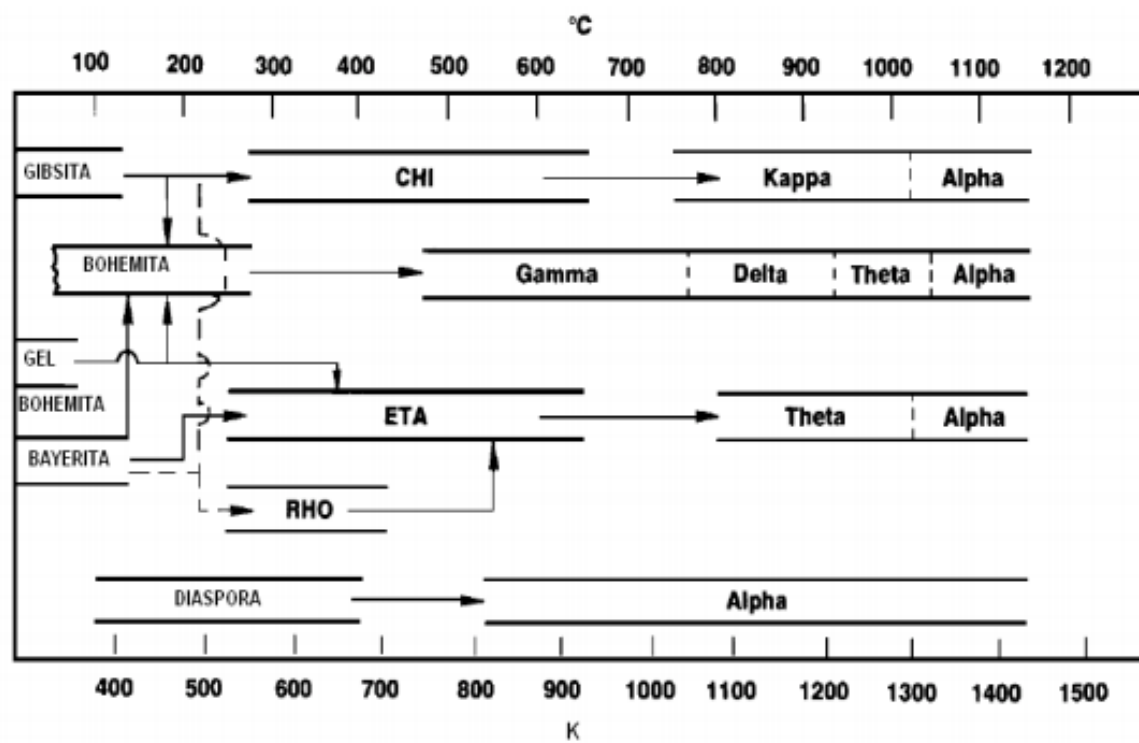
[43] WANPENG, Cao, LARRY, L. Hench. Bioactive Materials. Elsevier. Ceramics International 22 (1996) 493-507.

[44] YAÑES ZAMORA, Cynthia. Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO₂: 8% Y₂O₃ mediante la técnica sol-gel. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada unidad Altamira.

[45] ZHANGA, Xin, WUA, Yiyong. Investigation on the atomic oxygen erosion resistance of sol-gel alumina-silica composite films on Kapton. Elsevier. Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 179–184.

9. ANEXOS.

ANEXO A. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA ALÚMINA.



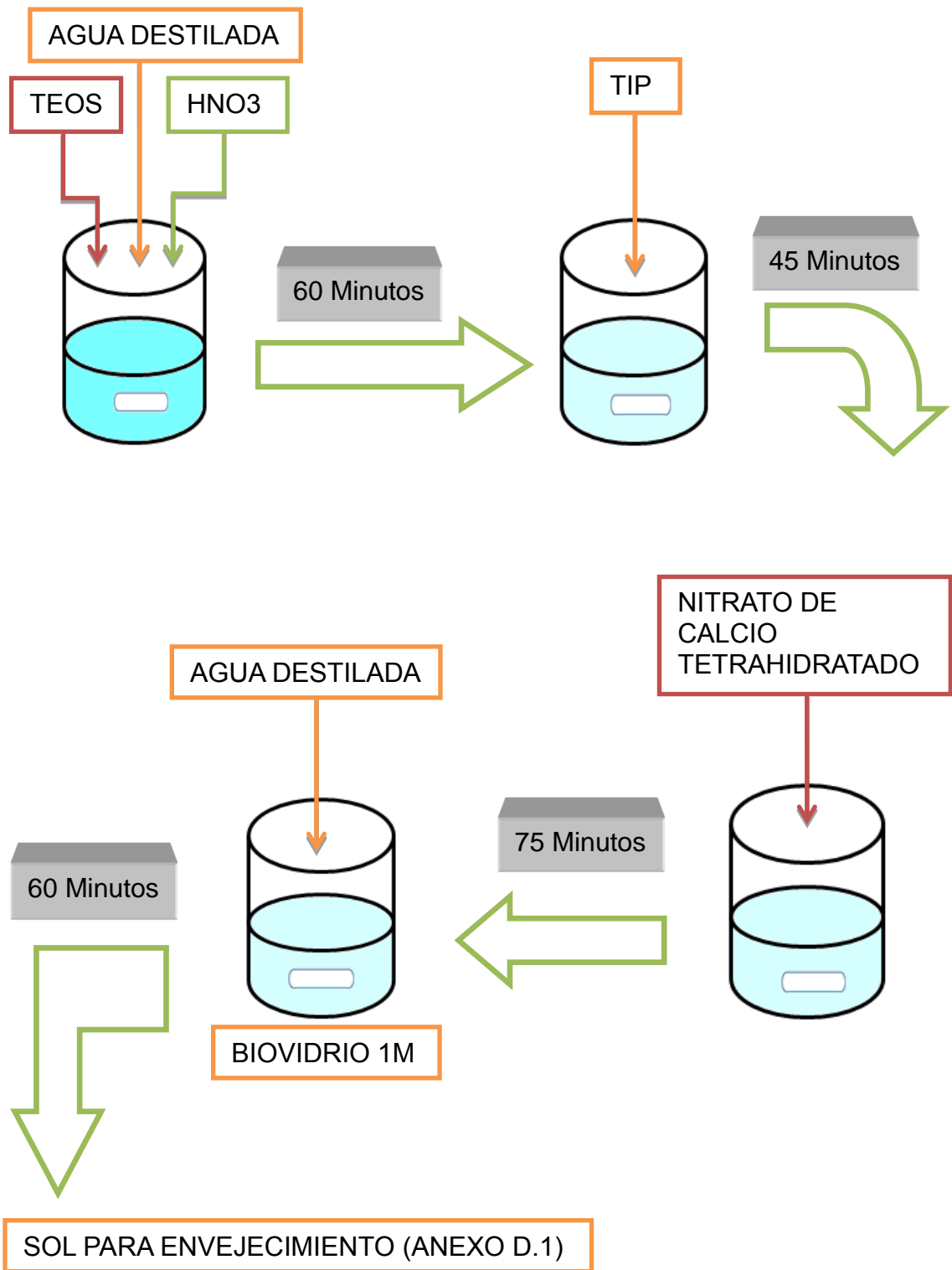
ANEXO B. REACTIVOS UTILIZADOS.

REACTIVO	FÓRMULA 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)
Isopropóxido de Aluminio	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	98 % (Aldrich)
Acetilacetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	99 % (Aldrich)
Agua Destilada	H_2O	Lab. Cerámicos
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99 % (Merck)
Acetona	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	99.8 % (J.T.Baker)
Agua Tipo 1	H_2O	Lab. Química Pura
Cloruro de Sodio	NaCl	99.5 % (Merck)
Bicarbonato de Sodio	NaHCO_3	99.7 % (Merck)
Di Potasio Hidrógeno 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	HCl	37.5 % (Merck)
Cloruro de Calcio	CaCl_2	98 % (Merck)
Sulfato de Sodio	Na_2SO_4	99 % (Merck)
TRIS (HidroximetilAminometano)	$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Analítico (Merck)
Óxido de Lantano	La_2O_3	% (Merck)

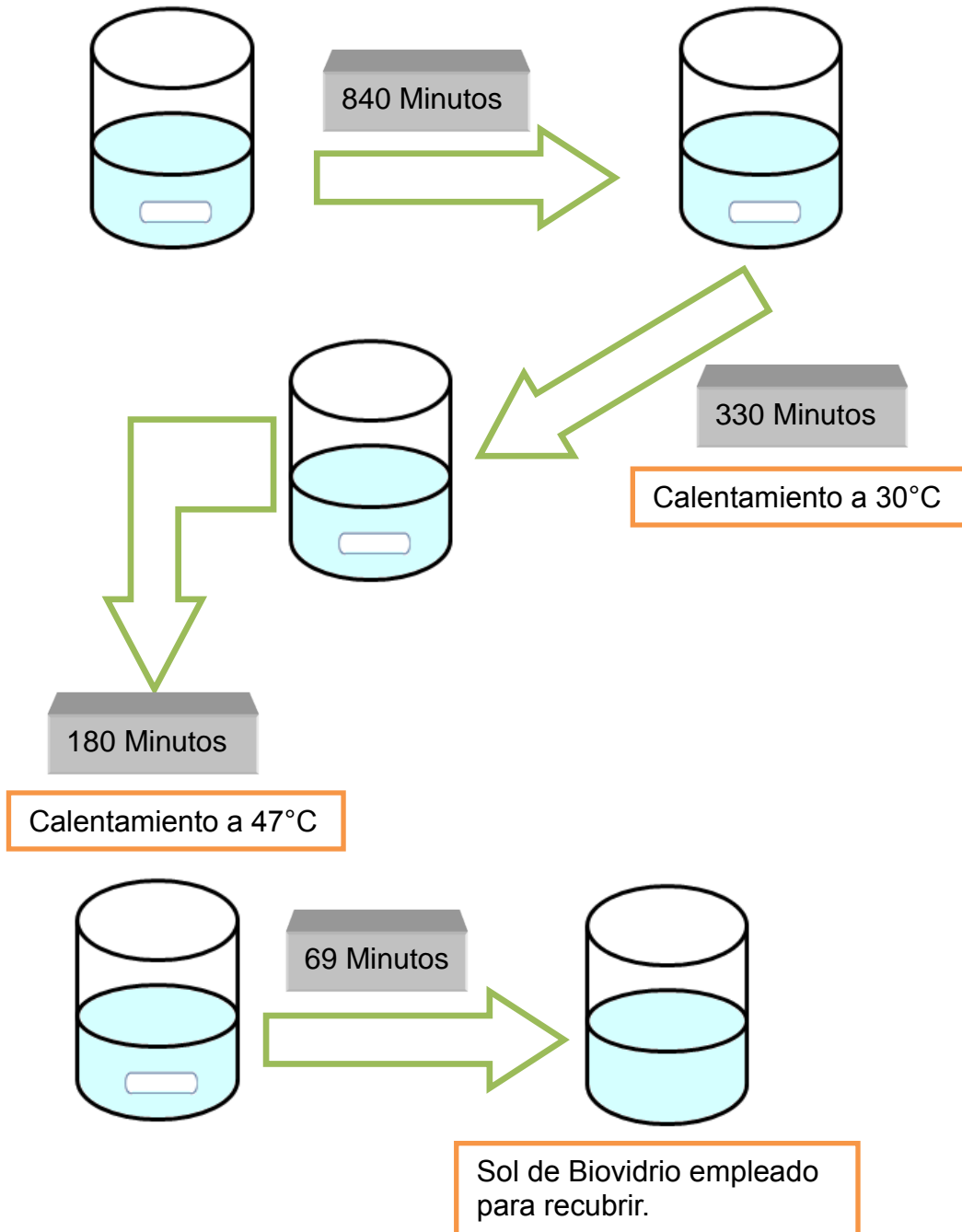
ANEXO C. EQUIPOS UTILIZADOS.

EQUIPO	USO
Plancha de agitación con calentamiento (SCHOTT Instruments GmbH D-55122 Mainz)	Agitación y calentamiento del sol
Plancha de sólo agitación	Agitación.
Agitador Magnético FM – 008	Agitación del sol.
pH – metro Termo Scientific (Orion 3 Star)	Medición del pH.
Baño Ultrasónico Elma E3OH (Emasonic)	Limpieza del sustrato (Acero AISI 316L).
Equipo de Inmersión-Extracción “DIP - COATER” Versión 3.0	Obtención de los recubrimientos.
Mufla VULCAN A – 550 NEY	Sinterización de las películas.
Estufa MEMMERT	Secado de los soles.
Baño Termostatado MEMMERT	Control de Temperatura de los sustratos recubiertos durante inmersión en SBF.
DRX	Determinación de fases cristalinas.
FTIR	Caracterización de los polvos de Biovidrio / Al ₂ O ₃
SEM	Caracterización morfología de los recubrimientos.
Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Perkin – Elmer 372)	Determinación de la concentración de Calcio en SBF.
Potenciostato GAMRY	Pruebas Electroquímicas

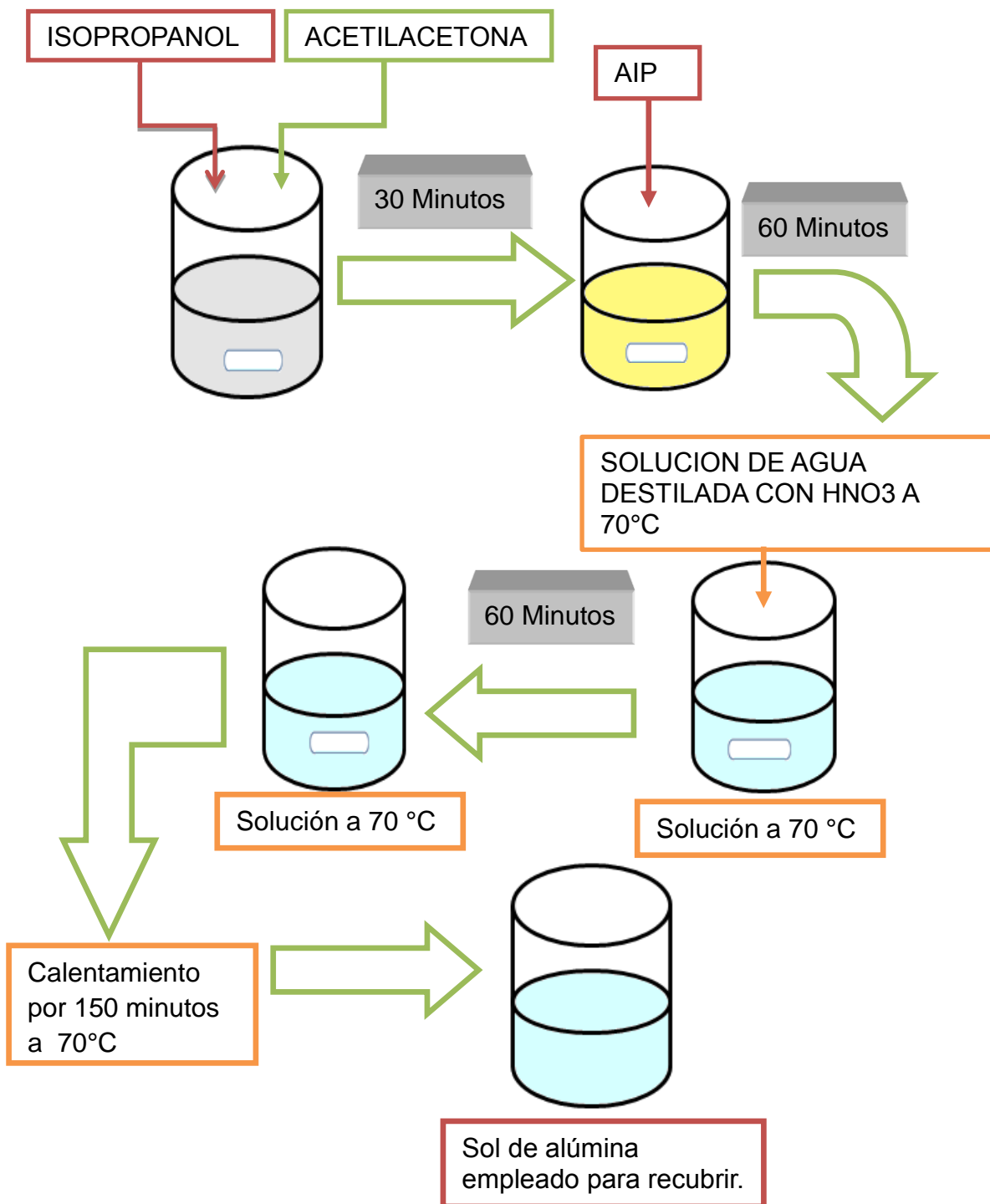
ANEXO D. PREPARACIÓN SOL DE BIOVIDRIO



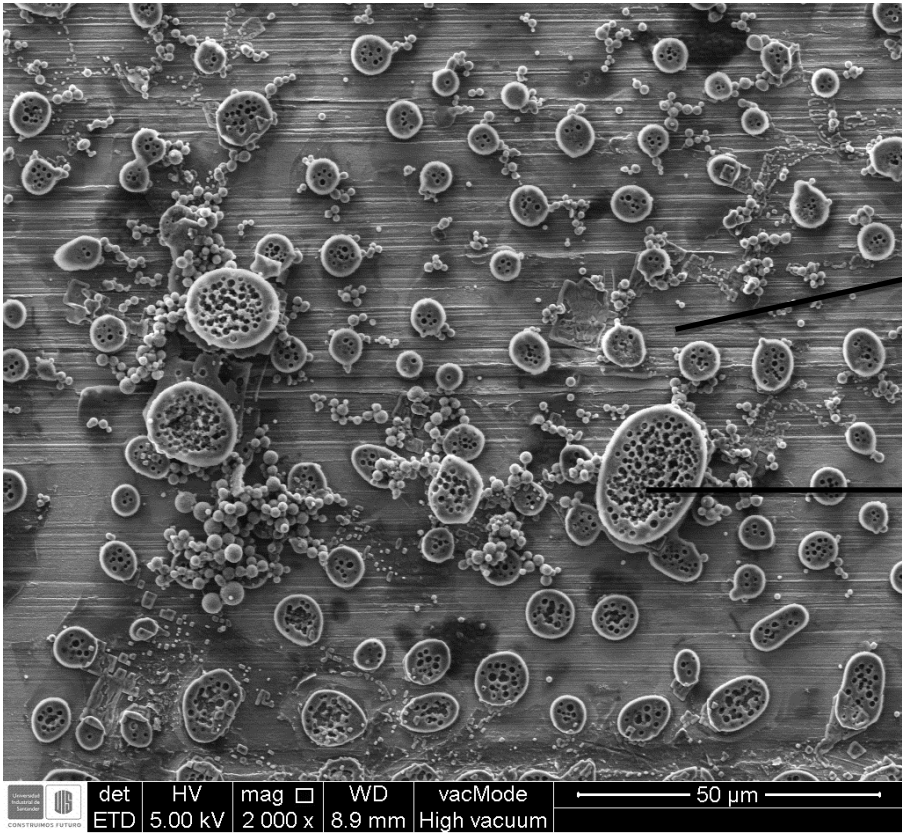
ANEXO D.1 ENVEJECIMIENTO PARA OBTENER RECUBRIMIENTO DE BIOVIDRIO



ANEXO E. PREPARACIÓN SOL DE ALÚMINA



ANEXO F. ENSAYO DE BIOACTIVIDAD PARA EL BIOVIDRIO EMPLEANDO ALCOHOL COMO SOLVENTE.



Matriz rica en Silicio

Fase rica en Fosfatos de calcio

ANEXO G. ECUACIONES PARA LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN SEGÚN LA NORMA ASTM G102-89

$$Vel_{corr} = 0,13 * (i_{corr}) * \frac{W_e}{d} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

Vel_{corr} : Velocidad de corrosión en mili pulgadas por año (mpy).

i_{corr} : Corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$.

W_e : Equivalente electroquímico (peso molecular / # de electrones transferidos).

d : Densidad del material de prueba en g/cm^3 .

$$R_p: \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c) \left(\frac{i_{corr}}{A}\right)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

i_{corr} : Corriente de corrosión.

β_a y β_c : Pendientes anódica y catódica, respectivamente.

R_p : Resistencia de polarización (Se obtiene a partir de Curvas de Resistencia de Polarización Lineal, o Espectroscopia de Impedancia Electroquímica).

A : Área de la superficie del electrodo de trabajo en contacto con el electrolito.

ANEXO H. MONTAJE DE LA CELDA

