

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS
BARRERA-BIOMIMÉTICOS DEPOSITADOS SOBRE EL ACERO INOXIDABLE
AISI-316L**

TESIS DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS
BARRERA-BIOMIMÉTICOS DEPOSITADOS SOBRE EL ACERO INOXIDABLE
AISI-316L**

YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

Co-Director

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

Dedicado a:

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

*A mis padres Patricia Hernández y Martín Caballero por su apoyo
incondicional, por enseñarme que no hay obstáculo que no pueda
superar... Por ser mi bendición más grande.*

*A mis abuelos Graciela y Marcos, a mi nonita Ofelia por el amor
incondicional, y a mi nonito Teodoro a quien recuerdo y recordaré
con el amor más sincero a pesar del tiempo.*

A toda mi familia por el apoyo y la compañía.

*A Andrés Rondón, a quien un día llamé amigo, y hoy llamo amor,
quien un día fue compañero y hoy es confidente, con quien he tenido
el placer de formar un pequeño hogar basado en el amor y la lealtad.*

A mi amigo fiel... Teddy.

Tatiana Caballero

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios por acompañarme en cada paso dado a lo largo de la maestría, colmándome de paciencia y sabiduría.

Al Dr. Fernando Viejo Abrante y a la Dra. Ana Emilse Coy Echeverría por la colaboración, esfuerzo, dedicación y confianza brindada, quienes con su conocimiento, experiencia, paciencia y motivación han sido una excelente guía a lo largo del proyecto y en mi formación como investigadora.

Al grupo de investigación en desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), y a los Ingenieros, Claudia, Silvia, Carlos y Andrés por toda su colaboración y apoyo.

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

A todas las personas que de alguna u otra forma me apoyaron en la realización del presente proyecto.

CONTENIDO

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	16
2. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO	19
3. HIPÓTESIS DE PARTIDA.....	26
4. OBJETIVOS	27
4.1. OBJETIVO GENERAL.....	27
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
5. METODOLOGÍA.....	28
5.1. Material objeto de estudio.....	29
5.2. Síntesis y caracterización de soles híbridos barrera.....	29
5.2.1. Síntesis de soles híbridos barrera.....	29
5.2.2. Caracterización de soles híbridos.. ..	30
5.3. Deposición y caracterización de los recubrimientos SB.	30
5.3.1. Deposición de los recubrimientos multicapa.	30
5.3.2. Caracterización de los recubrimientos híbridos.....	30
5.4. Evaluación del comportamiento electroquímico de los recubrimientos multicapa.	31
5.4.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	31
5.4.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	31
5.5. Deposición y caracterización de los recubrimientos multicapa barrera-biomiméticos (SB-SBM).....	32
5.5.1. Caracterización de los recubrimientos multicapa barrera biomiméticos.....	32
6. RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA BARRERA.....	33
6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA.....	33
6.1.1. Caracterización reológica y evolución del pH de los soles SB.....	33
6.1.2. Análisis Infrarrojo.	34
6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA	39
6.2.1. Microscopía electrónica de barrido.	39

6.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA SB.	40
6.3.3. Microscopía electrónica de barrido después de inmersión.	48
6.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA	49
6.4.1. Polarización anódica potenciodinámica.	50
6.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).	51
6.4.3. Microscopía electrónica de barrido.	52
6.5. INFLUENCIA DE LA DEPOSICIÓN DE MÚLTIPLES CAPAS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA	53
6.5.1. Polarización anódica potenciodinámica.	53
6.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).	54
6.5.3. Microscopía electrónica de barrido después de inmersión..	55
6.6. MECANISMO DE DIFUSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA ..	56
7. RECUBRIMIENTO MULTICAPA BARRERA-BIOMIMÉTICOS (Sd)	59
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS BIOMIMÉTICOS	59
7.1.1. Caracterización reológica de los híbridos dopados..	59
7.1.2. Análisis Infrarrojo de los soles dopados (Sd)..	60
7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA-BIOMIMÉTICOS	62
7.3. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA-BIOMIMÉTICOS SB-Sd.....	67
7.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)..	69
8. CONCLUSIONES.....	78
9. RECOMENDACIONES	79
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	80
BIBLIOGRAFÍA.....	89

LISTA DE FIGRAS

Figura 1. Esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación...	28
Figura 2. Evolución de la viscosidad de los soles SB.	33
Figura 3. Evolución de espectros IR de los soles SB con el tiempo de envejecimiento para diferentes relaciones de AcOH:HNO ₃ : a) 2:0, b) 2:0,5, 2:1; d) comparación de las distintas relaciones para 14 días de envejecimiento. ...	34
Figura 4. Análisis IR de la región 1250-950 cm ⁻¹ para 14 y 28 días de envejecimiento y diferentes relaciones de AcOH:HNO ₃ : a-b) 2:0, c-d) 2:0,5 y e-f) 2:1.	35
Figura 5. Análisis IR de la región 1000-850 cm ⁻¹ para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones de AcOH:HNO ₃ : a) 2:0, b) 2:0,5 y c) 2:1 y d) comparación de las distintas relaciones para 14 días de envejecimiento	37
Figura 6. Mecanismo de gelificación: a) Hidrólisis del TEOS, b) Condensación del TEOS, c) Hidrólisis del GPTMS, d) Condensación del GPTMS, e) Formación del gel híbrido.	38
Figura 7. Micrografías electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB con relación AcOH:HNO ₃ 2:0, 2:0,5 y 2:1 para diferentes tiempos de envejecimiento	40
Figura 8. Evolución del OCP y curvas de polarización anódica del material base y los recubrimientos SB con relación AcOH:HNO ₃ a) 2:0 b) 2:0,5 y c) 2:1 después de 1 h de inmersión en SBF.	42
Figura 9. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos sintetizados en comparación con el material base.	43
Figura 10. Diagramas de Bode del acero inoxidable 316L para diferentes tiempos de inmersión en SBF.	44
Figura 11. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación AcOH:HNO ₃ 2:0,5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	45
Figura 12. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación AcOH:HNO ₃ 2:1 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	47

Figura 13. Micrográficas electrónicas después de impedancia del recubrimiento con relación AcOH:HNO ₃ 2:0,5 y 2:1 a diferentes tiempos de envejecimiento.....	48
Figura 14. Curvas de a) OCP y b) Polarización anódica obtenidas para los recubrimientos bicapa SB de 21 días de envejecimiento y relación AcOH:HNO ₃ 2:1 con tratamiento de curado de 60 y 120°C durante 24 horas.	50
Figura 15. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento bicapa con relación AcOH:HNO ₃ 2:1 y 21 días de envejecimiento con diferentes temperaturas de curado.	51
Figura 16. Micrográficas electrónicas de los recubrimientos barrera bicapa antes y después de inmersión a: a,b) 60°C y c,d) 120°C.....	52
Figura 17. Curvas de a) Potencial de circuito abierto y b) Polarización anódica obtenidas para los recubrimientos SB con relación AcOH:HNO ₃ 2:1 y 21 días de envejecimiento para diferentes número de capas.	53
Figura 18. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento con relación AcOH:HNO ₃ 2:1 y 21 días de envejecimiento y 120°C con diferente número de capas.	54
Figura 19. Micrográficas electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera multicapa con: a,b) 2 Capas, c,d) 6 Capas y e,f) 10 Capas.	55
Figura 20. Micrografía electrónica transversal del recubrimiento barrera con 6 capas depositadas y tratamiento térmico de 120°C.	56
Figura 21. Mecanismo de difusión para recubrimientos con comportamiento capacitivo.	57
Figura 22. Mecanismo de difusión para recubrimientos con comportamiento resistivo.	58
Figura 23. Evaluación de la viscosidad de los soles dopados (Sd).....	59
Figura 24. Espectros IR de los soles Sd para diferentes tiempos de envejecimiento.	61
Figura 25. Micrográficas electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para 1 día de envejecimiento	63

Figura 26. Estructura del recubrimiento híbrido dopado con sales de Ca y Mg con 1 día de envejecimiento.....	64
Figura 27. Micrografías electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para 14 días de envejecimiento.	65
Figura 28. Estructura del recubrimiento híbrido dopado con sales de Ca y Mg con 14 día de envejecimiento.....	66
Figura 29. Micrografías electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con concentración molar de 5% Ca y 5% Mg y 14 días de envejecimiento.	66
Figura 30. Curvas de Potencial de circuito abierto para los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para: a) 1 y b) 14 días de envejecimiento.	67
Figura 31. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes y tiempos de envejecimiento	68
Figura 32. a) Densidad de corriente de corrosión y b) Rango de protección de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes.	69
Figura 33. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 2,5:0 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	70
Figura 34. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 5:0 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	70
Figura 35. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 1,25:1,25 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	71
Figura 36. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 2,5:2,5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	71
Figura 37. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 0:2,5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	72
Figura 38. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 0:5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.	72

Figura 39. Micrografías electrónicas (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para 1 día de envejecimiento después de inmersión.	74
Figura 40. Micrografías electrónicas (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con 14 días de envejecimiento a diferentes relaciones Ca:Mg y sus respectivos EDS, después de inmersión.	75
Figura 41. Mecanismo de difusión para recubrimientos con barrera biomiméticos	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición (% en peso) del acero inoxidable AISI 316L.....	29
Tabla 2. Relación molar de Ca:Mg empleados como agentes dopantes.	32

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS BARRERA-BIOMIMÉTICOS DEPOSITADOS SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI-316L*.

AUTOR: YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ**

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

CONTENIDO:

En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos multicapa barrera-biomimético por el método sol gel sobre el acero inoxidable AISI 316L de potencial aplicación en el diseño de implantes ortopédicos. La síntesis se realizó a partir de una mezcla del precursor inorgánico, TEOS, y orgánico, GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido acético/ácido nítrico como catalizador/estabilizante. Se prepararon soles para el diseño de recubrimientos barrera frente al proceso de corrosión, denominados recubrimientos SB, sobre los cuales se depositaron películas dopadas con sales de calcio y magnesio en diferentes proporciones molares con respecto a los precursores, para el diseño de recubrimientos multicapa barrera-dopados llamados recubrimientos SB-Sd. Los resultados del presente trabajo confirmaron que los recubrimientos barrera con presencia de ácido nítrico incrementaron la resistencia a la corrosión del acero, reduciendo la densidad de corriente de corrosión en alrededor de dos órdenes de magnitud y conservando sus propiedades protectoras con el tiempo. Por otro lado, la adición de sales de calcio y magnesio de forma simultánea, permitió observar la presencia de fósforo y calcio en la superficie de la película Sd después del ensayo inmersión en PBS (Phosphate Buffered Saline), otorgándole a los recubrimientos indicios de un comportamiento biomimético.

*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. Codirector Ph.D Fernando Viejo Abrante.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF MULTILAYER HYBRID SOL-GEL COATINGS BARRIER-BIOMIMETICS EMPLOYING TEOS-GPTMS DEPOSITED ON THE 316L STAINLESS STEEL*.

AUTHOR: YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ**

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

CONTENTS

In the present study, multilayer hybrid sol-gel coatings were synthesized on the AISI 316L stainless steel, employed in the fabrication of orthopedic implants. Hybrid sols were obtained from a mixture of inorganic precursor, TEOS, and organic, GPTMS, using ethanol as solvent and acetic acid/nitric acid as catalyst/stabilizer. Sols were prepared for the design of barrier coatings against corrosion process, known as SB coatings, over which the coatings doped with calcium and magnesium salts were deposited to design multilayer coatings barrier-biomimetic called SB-Sd. The results of present study confirmed that barrier coatings with nitric acid increased the corrosion resistance of steel, reducing the corrosion current density by about two orders of magnitude and retains its protective properties with time. On the other hand, simultaneous addition of calcium and magnesium salts allowed observing the presence of phosphorus and calcium in the surface of the Sd film after the immersion test in PBS (Phosphate Buffered Saline), giving to the coatings indications of a biomimetic behavior.

*Degree Project. Researching modality.

**Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School.
Advisors: Ph.D Ana Emilse Coy Codirector: Ph.D Fernando Viejo Abrante

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

La restauración de las funciones del cuerpo humano afectado por traumatismos o enfermedades que conllevan a la falla del sistema óseo, ha generado un gran interés por parte de los investigadores en el ámbito de los biomateriales empleados como implantes que puedan dar soporte al hueso ayudando a su correcta regeneración (Mahapatro 2015).

Entre los biomateriales más frecuentemente empleados en forma de implantes se encuentran los materiales metálicos, debido a sus excelentes características mecánicas tales como altos módulos de elasticidad y rigidez (E et al. 2015)(Gil, Ginebra, and Planell 1999). Entre ellos encontramos las aleaciones de cobalto-cromo, aleaciones base titanio y el acero inoxidable AISI 316L, siendo este biomaterial el más empleado debido a su buena resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, buena biocompatibilidad y bajo costo (Gil, Ginebra, and Planell 1999). No obstante, a pesar de sus buenas propiedades, el acero inoxidable, al estar en contacto con fluidos corporales, puede sufrir problemas de corrosión y llegar a liberar iones de Cr, Ni y Mo (Pardo et al. 2008) (Caballero et al. 2016), presentando acumulación de los mismos en el suero sanguíneo, lo que puede suscitar enfermedades como diabetes, cáncer y artritis, respectivamente (Cieslak et al. 2013). Es por ello que se hace necesario el desarrollo de películas protectoras sobre la superficie del sustrato metálico que actúen como una barrera entre la superficie del biomaterial y el medio fisiológico.

Por otra parte, el estudio de la bioactividad sigue siendo un gran desafío debido a que la superficie del implante posee características bioinertes, cumpliendo únicamente la función de soporte (de Groot, Wolke, and Jansen 1998). En contraste, una superficie bioactiva permite la adhesión y el crecimiento celular de osteoblastos (células formadoras de hueso) [8]. Por tanto, también se evidencia la necesidad de desarrollar películas bioactivas sobre la superficie del implante metálico. En la actualidad, los recubrimientos bioactivos empleados son el fosfato tricálcico (TCP), la hidroxiapatita artificial (HA) y los biovidrios, debido al buen carácter bioactivo que

presentan, permitiendo además, la adhesión de osteoblastos (células formadoras de hueso) (E et al. 2015)(Kapoor et al. 2016)(Suchanek et al. 2015). Sin embargo, el principal inconveniente de todos los recubrimientos anteriores es su naturaleza inorgánica, que incrementa la susceptibilidad al agrietamiento e impide conseguir recubrimientos de elevado espesor y con adecuada adhesión, además, de necesitar elevadas temperaturas de curado (Catauro et al. 2015) (Malakauskaite-Petruleviciene et al. 2015) (Siqueira and Zanotto 2013)(Raghavendra, Varaprasad, and Jayaramudu 2015).

Con el objetivo de poder abordar ambas problemáticas se presenta como alternativa el diseño de un sistema superficial multicapa que, por un lado, proteja al material contra la corrosión (recubrimiento barrera) y, por otro, presente bioactividad superficial, sin olvidar que éste último debe además evitar las problemáticas mencionadas (temperatura de curado y tendencia al agrietamiento) de los recubrimientos convencionales. En ese sentido, nace como una alternativa prometedora el diseño de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS, donde el TEOS, precursor inorgánico, permite obtener recubrimientos con alta resistencia a la corrosión y oxidación (Lamaka et al. 2008); mientras que el GPTMS, precursor orgánico, incrementa la estabilidad y flexibilidad de la red polimérica del gel, disminuyendo la temperatura y tiempo de curado, reduciendo la susceptibilidad al agrietamiento, y permitiendo la obtención de mayores espesores de recubrimiento e incluso diseñar recubrimientos multicapa (Hernández-Barrios et al. 2014). Así mismo, su presencia favorece la generación de porosidad estructural que, en el campo de los biomateriales, puede emplearse para la incorporación de especies bioactivas tales como el calcio que, por interacción con el fluido fisiológico, favorece la precipitación de apatita biológica; y el magnesio que promueve la mineralización ósea y estimula la proliferación de osteoblastos. Este tipo de sistemas se han dado a conocer como recubrimientos “biomiméticos” (Qi et al. 2008).

Con base en lo anterior el presente trabajo de investigación tiene como objetivo el desarrollo de recubrimientos híbridos multicapa barrera-biomiméticos con base en

el sistema TEOS-GPTMS que, por un lado, permitan proteger internamente al acero AISI 316L contra el fenómeno de corrosión en el medio fisiológico y, por otro lado, mediante el recubrimiento superficial con Ca y Mg, favorezcan la precipitación de apatitas como indicativo de bioactividad superficial del material.

2. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

Frecuentemente, las enfermedades, traumatismos y anomalías congénitas producen pérdida de los tejidos requiriendo reparaciones quirúrgicas, que pueden generar consecuencias fisiológicas y psicológicas en los pacientes, disminuyendo su calidad de vida. Es por ello que científicos en el área biomédica se han enfocado en la búsqueda de materiales destinados a interactuar de forma adecuada con sistemas biológicos; teniendo en cuenta para su selección factores como biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, degradabilidad controlada, módulo de elasticidad, resistencia a la fatiga y otras propiedades que permitan un contacto inmediato con el tejido vivo sin provocar una reacción adversa de rechazo inmune como toxicidad o carcinogenicidad (Gilbert Triplett and Budinskaya 2017; Mahapatro 2015),(Venkatesan, Kim, and Wong 2015).

La implantación de materiales sintéticos en medio fisiológicos es posible debido a las características de los biomateriales que, provistos de una combinación adecuada de propiedades químicas, mecánicas, físicas y biológicas, permite una correcta interacción con el tejido circundante. Dentro de los biomateriales más empleados se destacan los materiales metálicos, convencionalmente empleados en implantología ortopédica debido a su excelente biocompatibilidad, propiedades mecánicas convenientes y buena resistencia a la corrosión (Venkatesan, Kim, and Wong 2015)(Zhen et al. 2017).

Entre los metales empleados se destacan las aleaciones de cobalto-cromo, aleaciones de titanio y el acero inoxidable AISI 316L. Las aleaciones de Co-Cr, al ser libres de níquel (Ni) son particularmente empleadas como implantes quirúrgicos gracias a su buena resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y moderada biocompatibilidad. Sin embargo, estas propiedades se ven afectadas debido a la presencia de fases de precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ con tamaños entre 100 nm y varias decenas de micrómetros (Hagihara, Nakano, and Sasaki 2016). Además, al entrar en contacto con fluidos fisiológicos puede generar la liberación de cationes de cromo (Cr^{3+}) que en cantidades superiores a las presentes en el

suero sanguíneo ocasionan diabetes y enfermedades cardiovasculares (Cieslak et al. 2013); así como de cobalto (Co^{2+}), elemento al que se le atribuyen mutaciones en el ADN (Beyersmann and Hartwig 2008). Por su parte, los dispositivos de implantes ortopédicos fabricados en aleaciones de titanio han sido ampliamente usados debido a su alta resistencia a la corrosión y resistencia mecánica, así como de su baja densidad en comparación con las aleaciones de Fe y Co. No obstante, al igual que las aleaciones de Co-Cr, pueden sufrir problemas de corrosión generando la liberación de cationes de aluminio (Al^{3+}) y vanadio (V^{5+}), ambos responsables de desórdenes neurológicos como Alzheimer y Parkinson (Skarabahatava et al. 2015) (Matykina et al. 2015). Finalmente, el acero inoxidable AISI 316L (Fe-18Cr-8Ni-2Mo), actualmente es el metal más empleado debido a sus buenas propiedades, así como su bajo costo en comparación con las demás aleaciones lo que le permite estar al alcance de la mayoría de los pacientes, incluyendo aquellos de bajos recursos económicos, hecho que lo hace más atractivo en países en vía de desarrollo como Colombia (Gil, Ginebra, and Planell 1999). No obstante, en contacto con fluidos fisiológicos puede sufrir problemas de corrosión que conllevan a liberación de cationes metálicos de los elementos presentes en el acero (Pardo et al. 2008). En este sentido, el níquel (Ni^{2+}) es un agente fuertemente alergénico que si se encuentra en concentraciones superiores a los $0,23 \mu\text{g/L}$ puede inducir sensibilidad al metal, además de ser carcinogénico y genotóxico; mientras, el exceso en la concentración de molibdeno (Mo^{3+}), superior a $18 \mu\text{g/L}$ puede generar una variación en el metabolismo del ácido úrico y llegar a desarrollar artritis. Por su parte, el cromo como ya se mencionó con anterioridad puede generar enfermedades cardiovasculares si supera $0,78 \mu\text{g/L}$ en el flujo sanguíneo (Cieslak et al. 2013).

Por otra parte, la bioactividad sigue siendo un reto para los investigadores en el ámbito de los biomateriales metálicos empleados como implantes ortopédicos, debido a que poseen una superficie considerada bioinerte impidiendo, así, la formación de osteoblastos, células formadoras de hueso sobre la superficie del

implante (Araya 2015). Es por ello que los metales requieren de un recubrimiento bioactivo, que permita la correcta regeneración del sistema óseo.

Entre los recubrimientos bioactivos más conocidos para mejorar la integración ósea se encuentran la hidroxiapatita (HA), el fosfato tricálcico (TCP) y los biovidrios. La HA, debido a su estabilidad química bajo condiciones fisiológicas, se utiliza como un revestimiento sobre implantes metálicos para mejorar la osteoconductividad y la integración del tejido óseo, mientras que el TCP encuentra aplicaciones en sustitutos de injerto óseo temporal, donde la resorción lenta del mismo permite la remodelación del hueso (Roy et al. 2011). Sin embargo, el carácter bioactivo de ambos se logra cuando se encuentran en estado cristalino, lo que conlleva a elevadas temperaturas de curado ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) que pueden ocasionar alteración en la microestructura del sustrato metálico y, por consiguiente, cambios en sus propiedades (Catauro et al. 2015). Por su parte, los biovidrios son bioactivos en estado amorfo, solucionando el problema de temperatura de curado, además de permitir la unión con el hueso, atribuyéndosele la formación de apatita en la superficie de la película con composición y estructura equivalente a la fase mineral del hueso (Ma et al. 2010). Sin embargo, el carácter cerámico de los tres tipos de recubrimientos (TCP, HA y biovidrios), conlleva a problemas de agrietamiento que, consecuentemente, producen el desprendimiento de la película, generando la falla de los mismos, e impidiendo su buen desempeño.

Debido a todo lo anterior, se hace necesario desarrollar un sistema superficial que no sólo proteja al material contra la corrosión (recubrimiento barrera), sino que además posea el carácter bioactivo de los recubrimientos convencionales (recubrimiento bioactivo) sin presentar los problemas de los mismos. En este sentido, y con objeto de englobar ambas problemáticas, aparece como alternativa el diseño de recubrimientos mediante el método sol-gel, ampliamente utilizado en el desarrollo de películas cerámicas para la protección contra la corrosión. El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto cerámico

sobre la superficie del metal mediante reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores empleados (Rojas 2012). Algunas de las ventajas de este proceso son: la obtención de películas con alta pureza y homogeneidad, bajas temperaturas requeridas, además de permitir el recubrimiento de piezas con formas complejas como las empleadas en las prótesis de disco cervical, lumbar y dorsal (Gobara et al. 2015).

Los recubrimientos obtenidos por el método sol-gel, se clasifican según el tipo de precursor utilizado, ya sean precursores de películas inorgánicas o de películas orgánicas. Los precursores de películas inorgánicas son alcóxidos metálicos ($M(OR)_n$) entre los que se encuentran los alcoxisilanos, específicamente el tetraetoxisilano ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS), empleado como fuente de sílice, que ofrece al recubrimiento alta resistencia contra la corrosión y oxidación, y buen grado de adhesión sobre la superficie del sustrato metálico (Rojas 2012)(Gobara et al. 2015). Sin embargo, la falta de elasticidad de la red de naturaleza cerámica induce la formación de grietas durante el proceso de secado (Barberena-Fernández, Carmona-Quiroga, and Blanco-Varela 2015), lo que impide obtener recubrimientos con espesores mayores a $1 \mu m$.

El intercambio de un grupo alcóxido (OR) por un grupo funcional orgánico (R') da lugar a los organoalcoxisilanos, precursores de películas orgánicas de fórmula ($R'Si(OR)_3$). Entre estos se destaca el 3-glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) que presenta en su estructura un anillo epoxídico que permite incrementar el grado de entrecruzamiento de la red polimérica, aumentando la densidad y flexibilidad del recubrimiento y disminuyendo la temperatura de curado ($<100^\circ C$) y el riesgo de agrietamiento. Todo ello se traduce en la obtención de películas con excelentes características barrera que además pueden ser diseñadas como recubrimientos multicapa y obtener así mayores espesores. Sin embargo, la gran desventaja de los precursores orgánicos es su bajo grado de adhesión sobre la superficie del sustrato metálico (Rojas 2012).

En la actualidad, las limitaciones de los dos tipos de precursores han impulsado el estudio y desarrollo de recubrimientos híbridos base TEOS-GPTMS que combinen el buen grado de adhesión y resistencia del componente inorgánico con la menor temperatura de curado, mayor resistencia al agrietamiento y posibilidad de desarrollar recubrimientos multicapa del precursor orgánico. Estudios previos han demostrado que en el campo de las películas barrera sobre diferentes materiales metálicos como aceros inoxidable, aleaciones de aluminio y magnesio, el sistema TEOS-GPTMS permite obtener recubrimientos uniformes, con excelente adhesión y un incremento de la resistencia a la corrosión reflejado en la reducción de la densidad de corriente de corrosión entre 2 y 3 órdenes de magnitud con respecto al sustrato base, y mejores propiedades que los producidos con otras combinaciones como TEOS-VTMS (Rahimi et al. 2011)(Ji et al. 2007)(Bajat et al. 2010).

Otro de los aspectos a considerar es que, la estructura voluminosa del grupo funcional presente en el precursor orgánico favorece el desarrollo de porosidad controlada en la red del recubrimiento híbrido hecho que, en la actualidad, está siendo aprovechado para incorporar en la red diferentes tipos de especies que incrementan de diferentes formas el grado de interacción o respuesta del recubrimiento frente al medio al que se encuentra expuesto (Hernández-Barrios et al. 2014). Particularmente, en el campo de la biomedicina, dicha porosidad ha encontrado aplicación en el desarrollo de recubrimientos híbridos que incorporen especies tales como ibuprofeno para reducir la inflamación producida por el proceso quirúrgico de implantación, o especies bioactivas como el calcio y el magnesio, que podrían otorgar al recubrimiento la posibilidad de ofrecer una respuesta bioactiva dentro del organismo, es decir, que presente carácter biomimético (Qi et al. 2008). Con respecto a este último aspecto, es bien conocido que el calcio favorece la precipitación de apatita biológica sobre la superficie del material por medio de reacciones de intercambio iónico en ambientes fisiológicos, dando como resultado una adhesión similar a la del hueso (Qi et al. 2008). Por su parte, el magnesio permite promover la mineralización ósea, controlar el crecimiento de cristales de HA

y estimular directamente la proliferación de osteoblastos sin presentar efectos adversos en el organismo (Roy et al. 2011).

En este sentido, dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se han obtenido resultados prometedores en el desarrollo de recubrimientos multicapa barrera-biomimético empleando sistemas TEOS-GPTMS y ácido acético como catalizador sobre el acero inoxidable AISI 316L e incluso sobre aleaciones de magnesio. Dichos estudios han demostrado que es posible obtener películas barrera a partir de estos sistemas híbridos que actúan de manera efectiva contra la corrosión. Por otro lado, en las películas dopadas se ha observado que la adición de calcio favorece la formación de apatitas sobre la superficie del recubrimiento después de su inmersión en fluidos fisiológicos simulados durante un periodo superior a 15 días, evidenciando el carácter bioactivo de los recubrimientos. Sin embargo, se ha encontrado que la deposición de esta última película sobre el recubrimiento barrera disminuye drásticamente el espesor de éste, generando así, disminución en sus propiedades protectoras. Con objeto de solucionar dicho inconveniente, en la actualidad se plantea la posibilidad de desarrollar recubrimientos con un mayor número de capas barrera depositadas, buscando disminuir la influencia de la deposición de la capa bioactiva en el espesor del recubrimiento protector (Caballero et al. 2016)(Rueda et al. 2016).

Con relación a los recubrimientos biomiméticos, la adición de calcio, como ocurre con otro tipo de sales, acelera sustancialmente la cinética de gelificación del sol haciendo, por tanto, que los soles sean menos estables y los recubrimientos presenten mayor porosidad e incluso signos de agrietamiento. Es necesario, por tanto, revisar las condiciones de síntesis sol-gel de forma que permita incrementar la estabilidad del sol dopado sin afectar a la calidad del recubrimiento obtenido. En este sentido, diversos autores han planteado el reemplazo parcial de ácido acético por un catalizador mineral como el ácido nítrico HNO_3 en el proceso de síntesis, ya que permite controlar las reacciones de hidrólisis y condensación del sol,

permitiendo obtener una hidrólisis más completa al disminuir la velocidad de las reacciones de condensación, evitando formación de precipitados y obteniendo como resultado soles más estables en el tiempo (Viazzi et al. 2006)(Rojas-Cervantes et al. 1994). Finalmente, se hace necesario evaluar la solubilidad que presentan las sales dopantes en los soles en el momento de realizarse el dopaje, para evitar problemas de precipitación, que pueden generar un recubrimiento con bajo grado de homogeneidad.

3. HIPÓTESIS DE PARTIDA

Mediante la modificación de variables en la síntesis de dos clases de soles, uno para recubrimientos barrera y otro para películas biomiméticas, se logrará desarrollar un recubrimiento multicapa que proteja contra la corrosión, además de otorgar carácter biomimético a la superficie del acero inoxidable AISI 316L.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

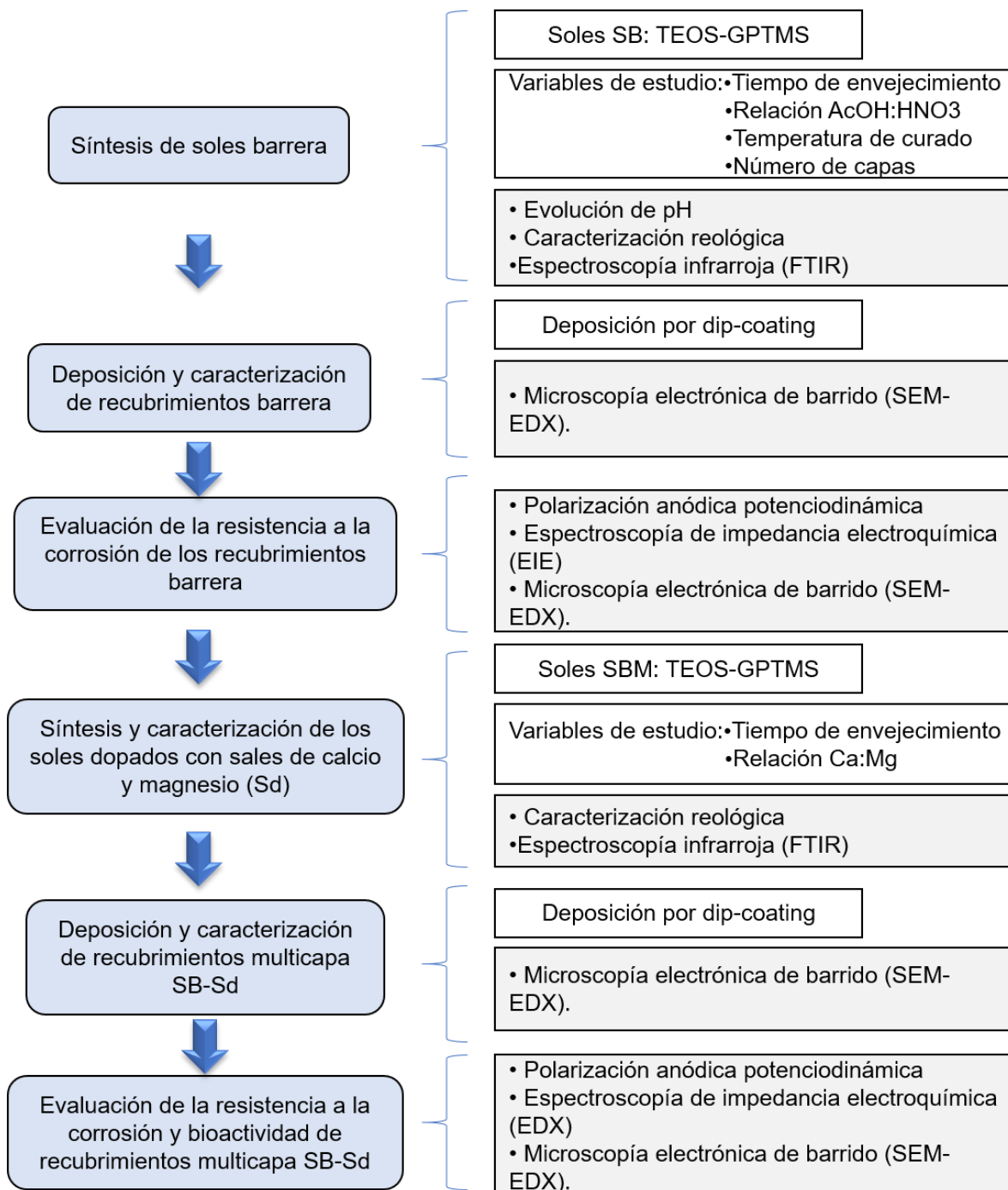
Desarrollar recubrimientos híbridos multicapa barrera-biomiméticos base TEOS:GPTMS sobre el acero inoxidable AISI 316L con aplicación en implantes ortopédicos.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar la influencia de la relación AcOH:HNO_3 en la síntesis de los soles híbridos barrera base TEOS-GPTMS.
- Evaluar la morfología y el grado de protección de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles barrera sintetizados, teniendo en cuenta el efecto del tratamiento de curado y la deposición de múltiples capas.
- Analizar el efecto de la influencia de sales de Ca y Mg en la síntesis de soles biomiméticos base TEOS-GPTMS.
- Evaluación microestructural y electroquímica de los recubrimientos híbridos barrera-biomiméticos base TEOS-GPTMS atendiendo a diferentes variables de síntesis.

5. METODOLOGÍA

Figura 1. Esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación.



En la Figura 1 se muestra el esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación.

5.1. Material objeto de estudio

El material utilizado para el desarrollo del presente proyecto fue el acero AISI 316L suministrado por la empresa WESCO S.A, ubicada en la ciudad de Bogotá, cuya composición química en porcentaje en peso se muestra en la Tabla 1.

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,026	0,48	1,70	0,034	0,002	16,9	10,1	2,04	0,040	Balance

5.2. Síntesis y caracterización de soles híbridos barrera.

5.2.1. Síntesis de soles híbridos barrera. Los soles híbridos barrera (SB) se sintetizaron a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS). Las proporciones molares empleadas derivan de resultados previos obtenidos por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT), en el cual se fijaron las relaciones TEOS/GPTMS 3:1, empleando etanol como solvente con una relación con respecto a los precursores de 1:1 en volumen (Hench and West 1990). Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución acuosa de ácido acético/ácido nítrico (AcOH/HNO₃), evaluando la influencia de la relación molar de los ácidos empleados como agente estabilizante/catalizador en proporción 2:0, 2:0,5 y 2:1. Finalmente, se estudió el tiempo de envejecimiento de los soles desde 1 día hasta 28 días, con el fin de evaluar la estabilidad de los mismos.

5.2.2. Caracterización de soles híbridos. Se realizó un seguimiento de la polimerización de los soles mediante ensayos reológicos en función del tiempo de envejecimiento de los soles empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0, realizando medidas por duplicado, y paralelamente, se determinó el pH de los soles. Además, mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005, se estudió el avance de los procesos de hidrólisis y condensación para los soles con diferentes proporciones de AcOH:HNO₃ que se llevan a cabo con el envejecimiento de los mismos.

5.3. Deposición y caracterización de los recubrimientos SB.

5.3.1. Deposición de los recubrimientos multicapa. Previo a la deposición de los recubrimientos SB, el material base se desbastó con papel abrasivo hasta una granulometría P1200 y se limpió mediante etanol y aire caliente. Para realizar la deposición de los recubrimientos se empleó la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s, dejando el material base sumergido durante 2 minutos para garantizar la adhesión de la película, mientras que, el tiempo entre inmersión de la muestra fue de 1 minuto. Para la obtención de los recubrimientos bicapa se fijó un tratamiento térmico de 60°C a 24 horas y se tomó como variable de estudio el tiempo de envejecimiento de los soles SB. Seguidamente y habiendo seleccionado previamente el recubrimiento con mejor comportamiento protector, se estudió la influencia de la temperatura del tratamiento térmico (60°C y 120°C) y, finalmente, se sintetizaron recubrimientos multicapa, siendo la variable de estudio el número de capas depositadas (2, 6 y 10).

5.3.2. Caracterización de los recubrimientos híbridos. La calidad, homogeneidad, morfología obtenidos se evaluó principalmente por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), usando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental. El cual se encuentra equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y la obtención de imágenes por electrones secundarios y retrodispersados.

5.4. Evaluación del comportamiento electroquímico de los recubrimientos multicapa.

Para evaluar el comportamiento electroquímico que presentan los recubrimientos frente a la corrosión se realizaron ensayos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica. Para ello se empleó el potenciostato galvanostato AUTOLAB, conectado a una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar, que contaba con un área de exposición de aproximadamente 1 cm^2 para cada ensayo. La solución usada como medio electrolítico fue la SBF (Simulate Body Fluid), a $36 \pm 2^\circ\text{C}$, que simula los fluidos fisiológicos.

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

5.4.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Para la evaluación de la resistencia por EIE se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y $0,01 \text{ Hz}$ con una amplitud de 10 mV , midiendo el OCP de manera previa a cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo por un periodo máximo de 8 horas.

5.4.3. Síntesis y caracterización de los soles híbridos biomiméticos. Los soles híbridos biomiméticos (Sd) se sintetizaron a partir de la mejor relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ obtenido para los soles SB, adicionando gradualmente sales dopantes como nitrato calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) en diferentes proporciones

(Tabla 2). Las variables de estudio fueron la relación molar Ca:Mg y el tiempo de envejecimiento por hasta 14 días.

Tabla 2. Relación molar de Ca:Mg empleados como agentes dopantes.

Ca	Mg
5	0
2,5	0
1,25	1,25
2,5	2,5
0	2,5
0	5

Por su parte, la caracterización de los soles (Sd) se llevó a cabo mediante las mismas técnicas y equipos de los soles SB.

5.5. Deposición y caracterización de los recubrimientos multicapa barrera-biomiméticos (SB-Sd).

Previo a la deposición de los soles Sd, se seleccionó el sol SB con mejores propiedades protectoras. La deposición se llevó a cabo empleando el mismo método y condiciones de inmersión-extracción de los soles barrera. En cuanto a la temperatura de curado del recubrimiento SB-Sd se escogió en base al mejor resultado obtenido para los recubrimientos SB durante 24 horas, seleccionándose como variables de estudio el tiempo de envejecimiento de los soles y la relación molar Ca:Mg.

5.5.1. Caracterización de los recubrimientos multicapa barrera biomiméticos.

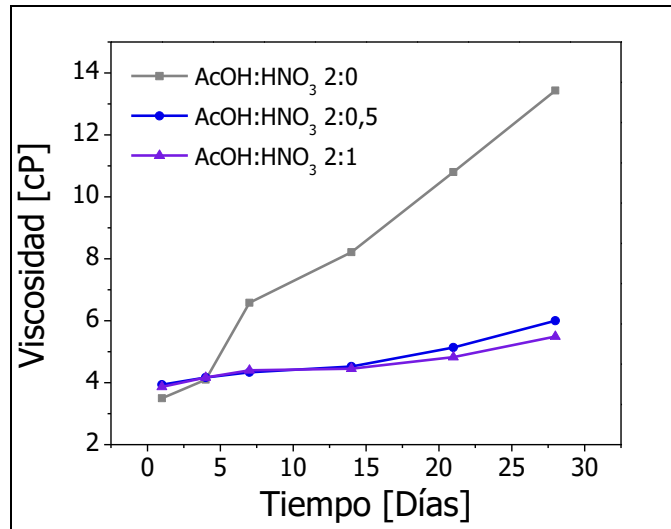
Se evaluó la morfología y homogeneidad de los recubrimientos mediante SEM-EDX y el comportamiento electroquímico a través de ensayos de polarización anódica potenciodinámica e impedancia electroquímica (EIE) en solución PBS (buffer fosfato salino), empleando los equipos mencionados en la sección 5.4. Además, las muestras evaluadas por EIE fueron examinadas posteriormente mediante SEM-EDX para analizar el estado superficial de los recubrimientos después de ser expuestos al medio fisiológico y así evaluar la posible formación de apatitas sobre su superficie.

6. RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA BARRERA

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA.

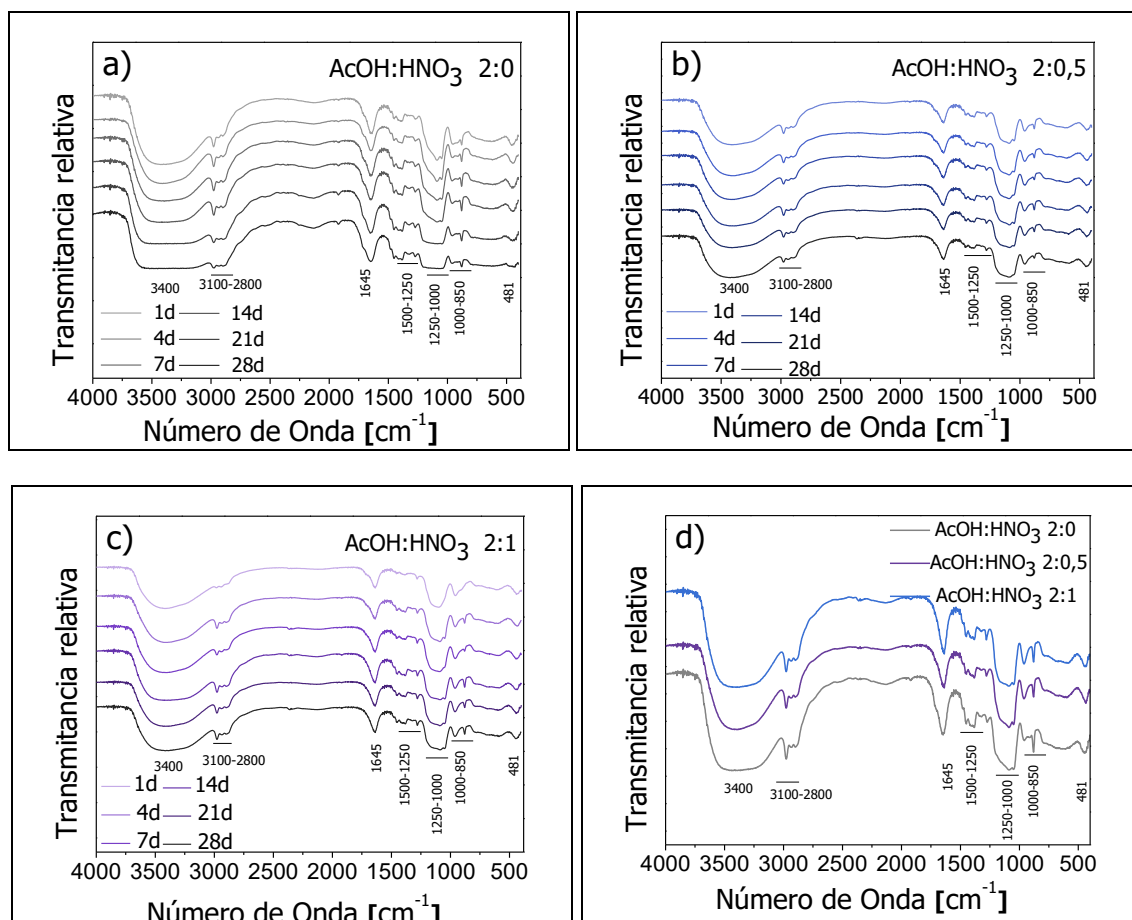
6.1.1. Caracterización reológica y evolución del pH de los soles SB. En la Figura 2 se muestran las curvas de evolución de la viscosidad de los soles barrera (SB) con relación AcOH:HNO₃ 2:0, 2:0,5 y 2:1 hasta 28 días de envejecimiento. Se observa que los soles SB libres de ácido nítrico presentan un incremento de viscosidad progresivo variando entre 3.5 cP (día 1) y 13.5 cP (día 28), presentando un tiempo final de gelificación que alcanzó 60 días. En comparación, los soles con presencia de ácido nítrico experimentan un incremento notablemente inferior de viscosidad, en un rango entre 4 cP (día 1) y 6 cP (día 28), alcanzando la gelificación después de 90 días de envejecimiento, lo que indica que los soles híbridos incrementan su estabilidad en presencia de dicho ácido. Este hecho es debido a que el ácido nítrico disminuye en aproximadamente dos unidades el valor de pH (desde pH=5 (sol sin nítrico) hasta valores de 3 para la relación AcOH:HNO₃ de 2:1). Dicha disminución genera una hidrólisis más rápida y estable que da lugar a especies con alto grado de entrecruzamiento y velocidades de gelificación más lentas (Pomeroy 2016)(C. S. G. Brinker 1990).

Figura 2. Evolución de la viscosidad de los soles SB.



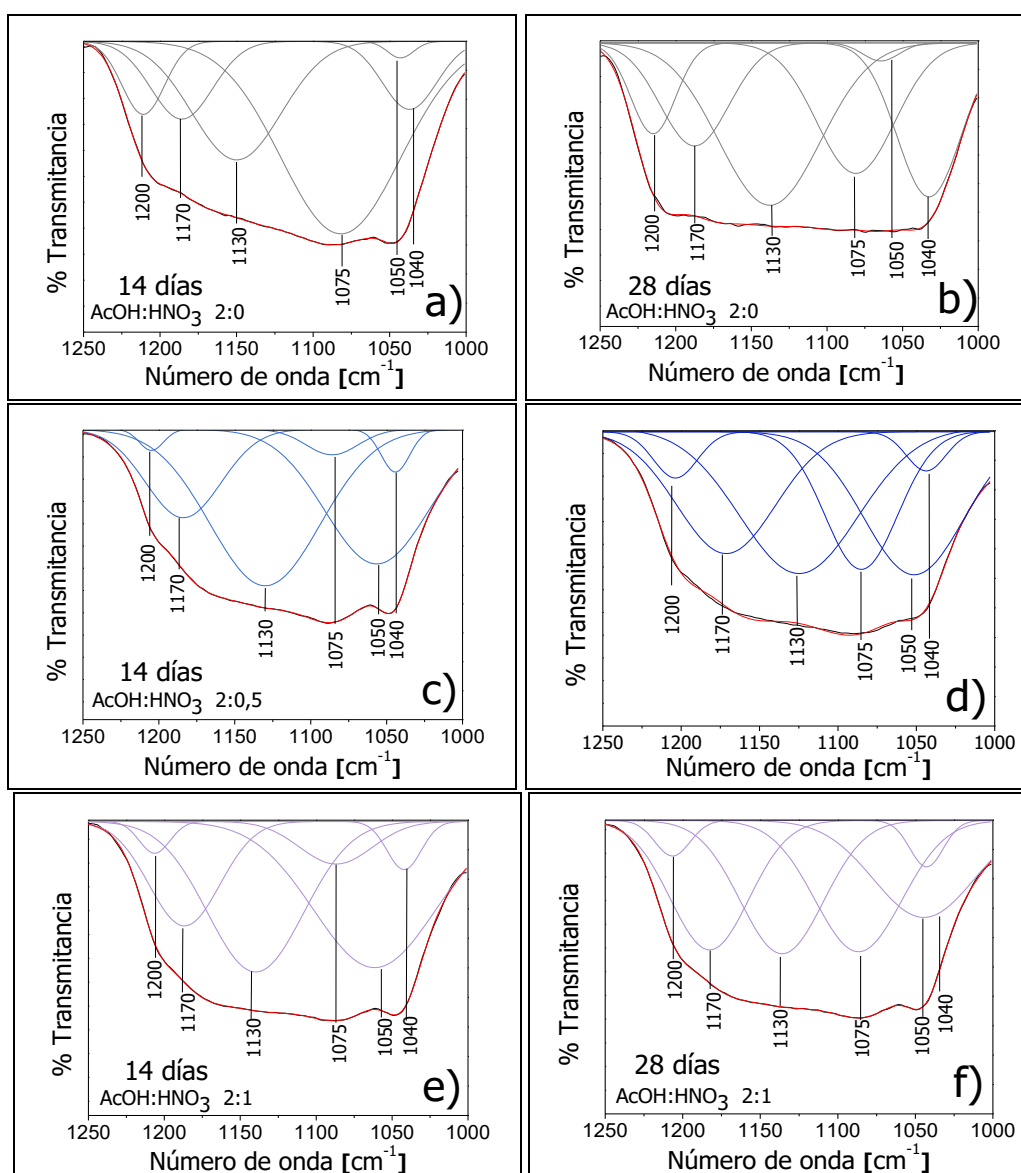
6.1.2. Análisis Infrarrojo. En la Figura 3 se muestra el análisis IR de los soles SB con las distintas relaciones de AcOH:HNO₃ y diferentes tiempos de envejecimiento. Se observan bandas en común a 3400 y 1645 cm⁻¹ atribuidas a la deformación y flexión de los enlaces O-H, respectivamente, y correspondientes a la presencia de solvente (etanol), el agua y los grupos Si-OH (silanol) (Araujo-Andrade et al. 2000)(Kubisa and Penczek 1999)(PENCZEK et al. 2007). Con respecto a los precursores se observan bandas distintivas ubicadas entre 3100 - 2800, 1500 - 1250 y a 481 cm⁻¹, asociadas a la flexión y tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H pertenecientes a los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂-) [6][7](Araujo-Andrade et al. 2000) (Innocenzi 2003).

Figura 3. Evolución de espectros IR de los soles SB con el tiempo de envejecimiento para diferentes relaciones de AcOH:HNO₃: a) 2:0, b) 2:0,5, 2:1; d) comparación de las distintas relaciones para 14 días de envejecimiento.



Finalmente, se encuentra el área comprendida entre 1250 y 1000 cm^{-1} , que incluye las bandas correspondientes a la vibraciones de los enlaces que envuelven el átomo de silicio (Rosace et al. 2017) (Wang and Bierwagen 2009) (Jaramillo et al. 2004) (Zandi-Zand, Ershad-Langroudi, and Rahimi 2005). Con objeto de analizar el grado de hidrólisis y condensación de los soles con presencia de nítrico, se realizó un análisis de deconvolución en esta última región (Figura 4).

Figura 4. Análisis IR de la región 1250-950 cm^{-1} para 14 y 28 días de envejecimiento y diferentes relaciones de AcOH:HNO₃: a-b) 2:0, c-d) 2:0,5 y e-f) 2:1.

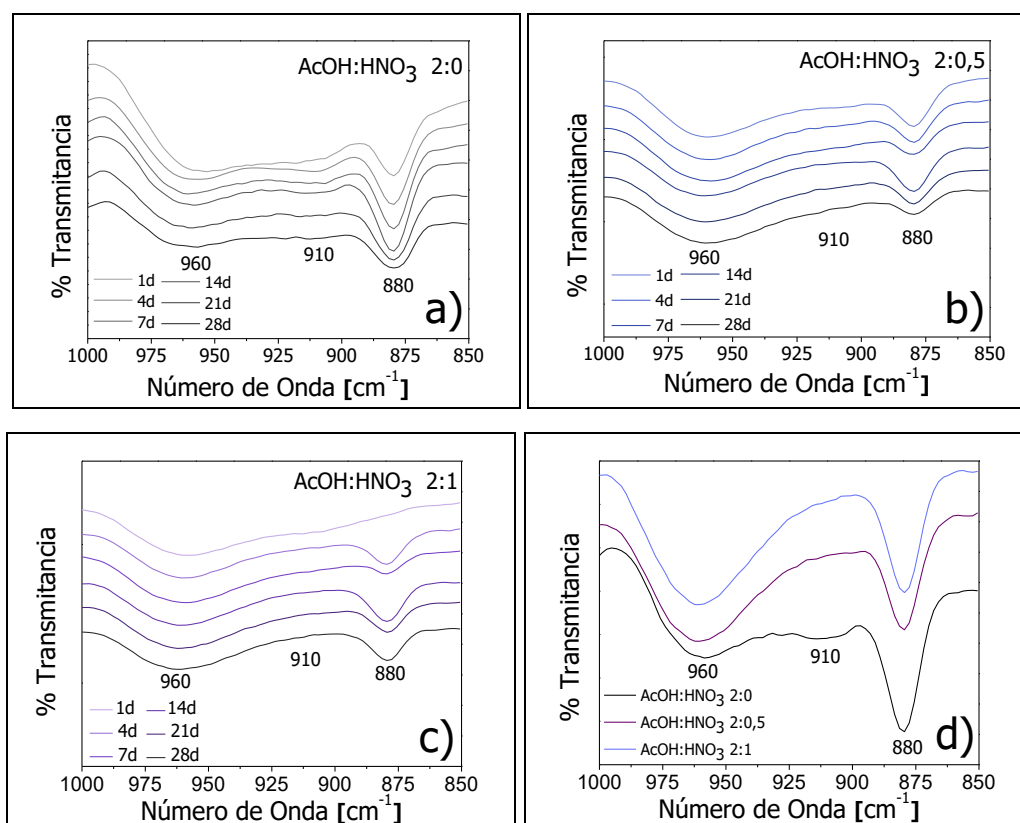


Se pueden identificar vibraciones de tensión a 1200 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-OH, que presenta un incremento más notable con el tiempo de envejecimiento en los soles sin presencia de nítrico, debido al avance más rápido y simultáneo de las reacciones de hidrólisis y condensación que pueden dejar grupos OH hidrolizados sin reaccionar en la red; mientras que los soles con ácido nítrico presentan una hidrólisis más uniforme lo que conduce a una condensación más completa, permitiendo así, obtener una red compacta y, por ende, con menor presencia de grupos OH libres [33]. Así mismo, la disminución en intensidad de la banda presente a 1130 cm^{-1} , asociada a la vibración del enlace Si—O(C) para los soles con ácido nítrico, indica que estos últimos exhiben un menor grado de hidrólisis, hecho que está en concordancia con los resultados de viscosidad obtenidos (Téllez et al. 2004). De igual forma, la banda situada a 1040 cm^{-1} y característica de la formación de los enlaces Si-O-Si, exhibe menor intensidad en los soles con nítrico, debido a que la presencia de este ácido permite un proceso de hidrólisis más completo y extendido en el tiempo, generando un retraso en la cinética de gelificación, a diferencia de los soles con sólo ácido acético en donde las reacciones de condensación se dan en un proceso simultáneo con las reacciones de hidrólisis (Hernández et al. 2013)(Mart 2002). Finalmente, se encuentran bandas a 1075 y 1050 cm^{-1} propias de las vibraciones de los enlaces O-C-C y C-O + C-C asociadas al grupo alcóxido de los precursores y del solvente (etanol), y la banda a 1170 cm^{-1} atribuida a la vibración Si-O genérica que, en este caso, no son objeto de estudio (Schubert, Hiising, and Lorenz 2010)(Macan et al. 2004)(LU, SUN, and ZHOU 2007).

Por otro lado, con el fin de evaluar la influencia del ácido nítrico en la apertura del anillo epoxi del precursor GPTMS, también se analizó el espectro IR en el área comprendida entre 1000 y 850 cm^{-1} (Figura 5), específicamente alrededor de la banda a 910 cm^{-1} relacionada con la vibración de dicho anillo. Para los soles sin ácido nítrico, y como era de esperar, la intensidad de esta banda va disminuyendo con el aumento del tiempo de envejecimiento, mostrando que la presencia de ácido acético favorece la apertura del anillo epoxi vía catálisis ácida a medida que avanza el proceso de gelificación. Sin

embargo, dicha apertura es notablemente más lenta en comparación con los soles de ácido nítrico, debido a que este último, al disminuir el pH del sol, genera una apertura más rápida desde los primeros días de envejecimiento. Este resultado es muy interesante, ya que permite que el grupo epoxi haga parte desde las primeras etapas del proceso de gelificación, de las reacciones de hidrólisis y condensación dentro del sol, facilitando que la red TEOS-GPTMS sea más uniforme y estable (Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. et al. 2005).

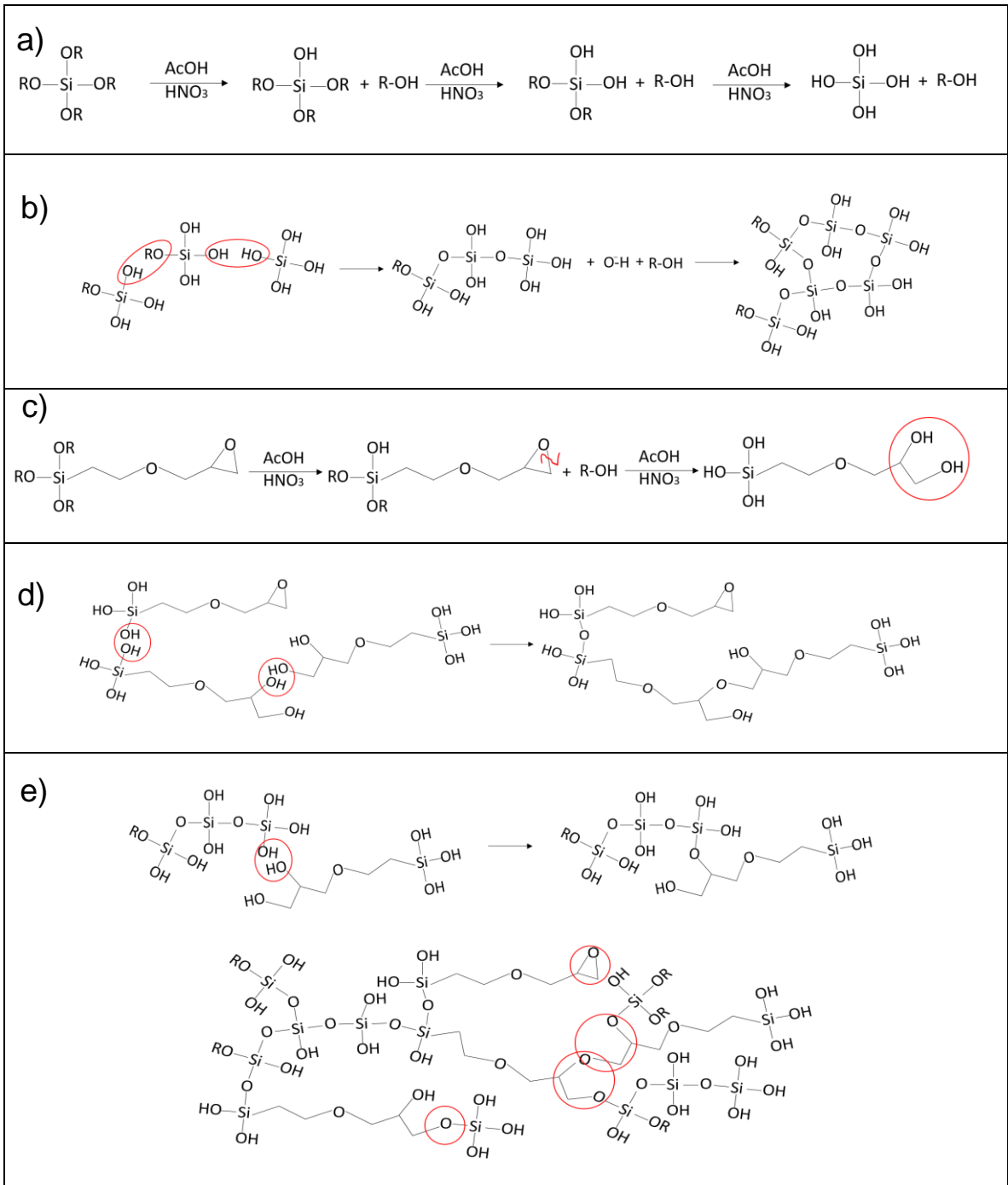
Figura 5. Análisis IR de la región $1000-850\text{ cm}^{-1}$ para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones de $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$: a) 2:0, b) 2:0,5 y c) 2:1 y d) comparación de las distintas relaciones para 14 días de envejecimiento



Con base en los resultados anteriores, se propone el esquema mostrado en la Figura 6 que muestra el posible mecanismo de gelificación de los soles SB y permite identificar la influencia del ácido nítrico en el proceso de hidrólisis y condensación del sol como en la apertura del anillo epoxi dentro de la formación de la red híbrida.

En las Figura 6(a-d) se presentan los mecanismos de hidrólisis y condensación de los precursores, los cuales ocurren de manera simultánea para los soles de ácido acético.

Figura 6. Mecanismo de gelificación: a) Hidrólisis del TEOS, b) Condensación del TEOS, c) Hidrólisis del GPTMS, d) Condensación del GPTMS, e) Formación del gel híbrido.

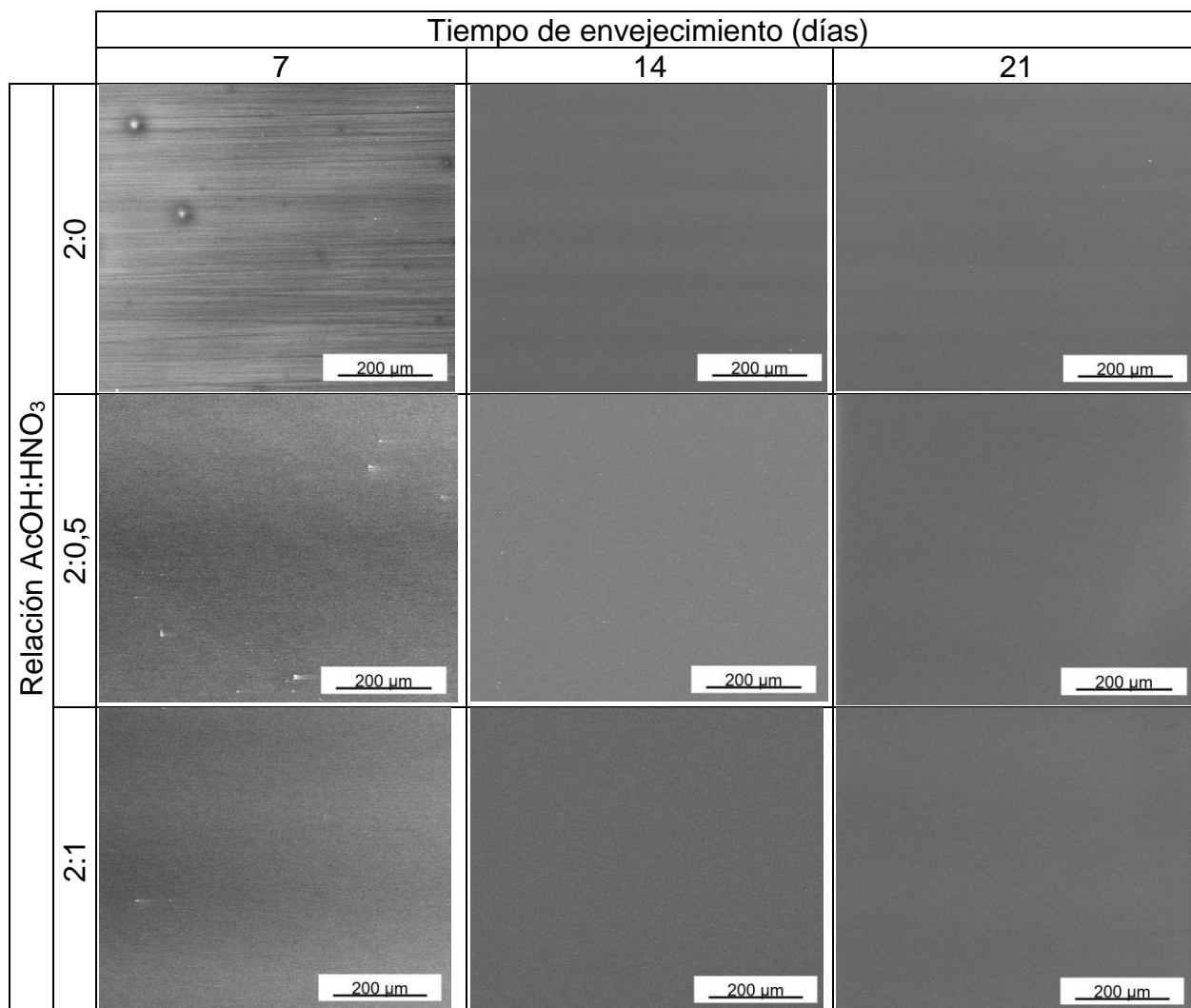


Por su parte, en los soles con ácido nítrico, se dan primero y en forma más completa las reacciones de hidrólisis y, seguidamente, las reacciones de condensación. Dentro de dicho mecanismo se propone la hipótesis a partir de la cual la apertura del anillo ocurre durante las reacciones de hidrólisis y condensación, en mayor o menor grado de acuerdo al pH del sol. Finalmente, en la Figura 6e, se muestra una representación esquemática de la red híbrida (orgánica-inorgánica), en donde se destaca que la apertura del anillo permite que los grupos OH procedentes del grupo epoxi reaccionen por condensación dentro de la estructura con otros grupos hidroxilo, favoreciendo el entrecruzamiento de la red. Así mismo, durante el entrecruzamiento y debido a la estructura espacial de la cadena orgánica, se favorece la formación de espacios/canales en su interior lo que otorgaría cierto grado de porosidad a los recubrimientos depositados posteriormente (Neto et al. 2015)(Chemtob, Peter, and Belon 2010).

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA

6.2.1. Microscopía electrónica de barrido. En la Figura 7 se muestran las micrografías electrónicas tomadas a 400x de los recubrimientos barrera bicapa (SB) con relación AcOH:HNO₃ 2:0 2:0,5 y 2:1, obtenidos sobre el acero inoxidable AISI 316L con diferentes tiempos de envejecimiento. Es posible observar que, en líneas generales, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, así como la concentración de ácido nítrico los recubrimientos presentan una apariencia superficial más homogénea, cubriendo en su totalidad las líneas de desgaste del material base. Este resultado es producto del avance de las reacciones de hidrólisis y condensación que favorecen, por una parte, la liberación de grupos silanol necesarios para garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento y, por otra, incrementar la viscosidad del sol con el fin de obtener recubrimientos continuos y uniformes (C. Brinker 1988)(Musante 2008).

Figura 7. Micrográficas electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB con relación AcOH:HNO₃ 2:0, 2:0,5 y 2:1 para diferentes tiempos de envejecimiento



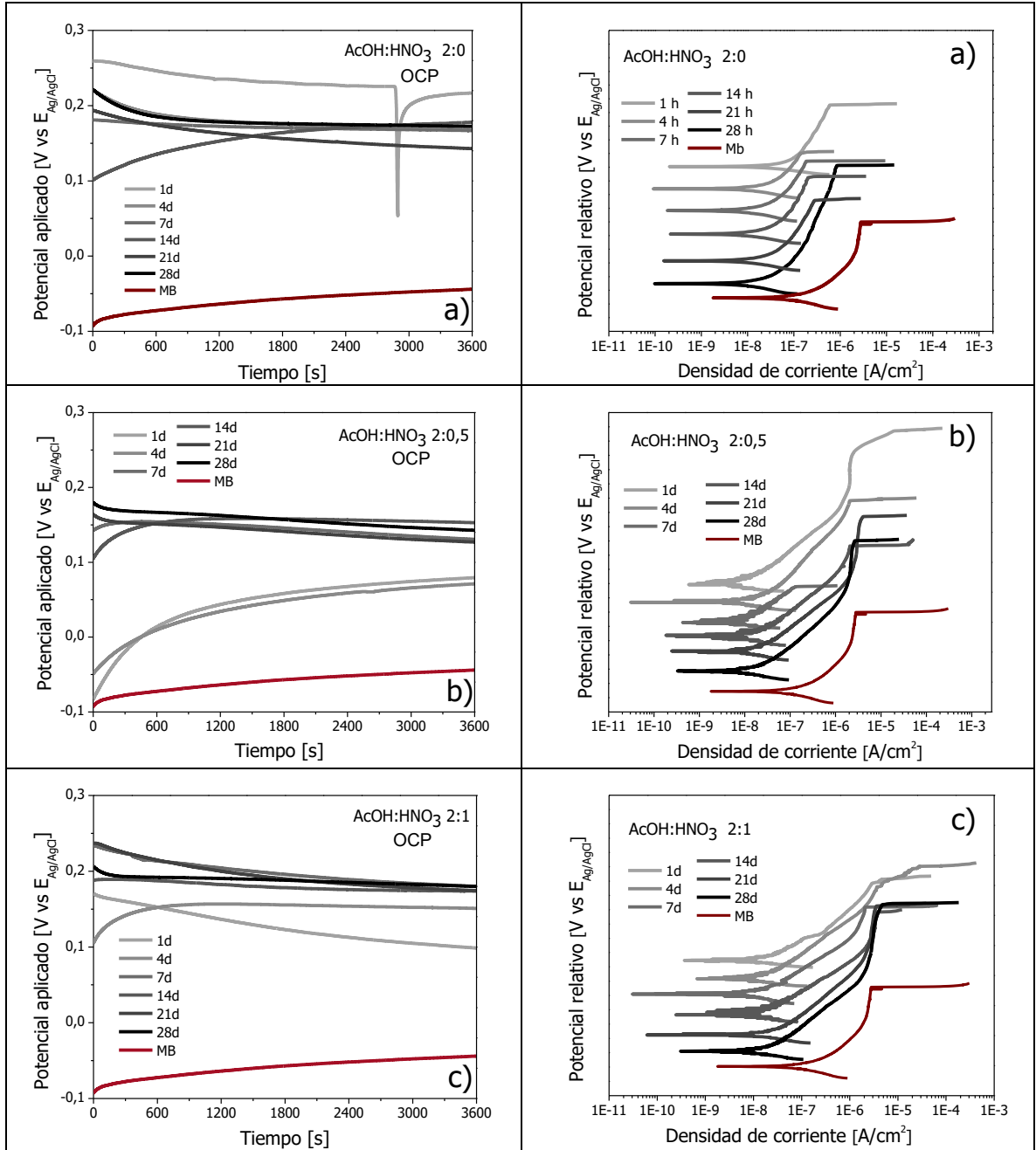
6.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA SB.

6.3.1. Polarización anódica potenciodinámica. En la Figura 8 se muestran la evolución del potencial de circuito abierto (OCP) y las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos SB sintetizados con relaciones AcOH:HNO₃ 2:0, 2:0,5 y 2:1 para diferentes tiempos de envejecimiento después de una hora de inmersión en solución SBF a 36.5±2°C. Los resultados se comparan con el sustrato base. Se debe aclarar que las curvas de polarización se presentan con un potencial relativo para facilitar el análisis visual de las mismas.

Las curvas de OCP permiten observar que los recubrimientos son notablemente más nobles (entre 200 y 300 mV) que el material desnudo, indicativo de una mejora de las propiedades protectoras. No obstante, para los tiempos de envejecimiento más cortos, el bajo grado de hidrólisis y condensación no permite la formación de una red homogénea de sílice, que deja una importante fracción de enlaces Si-OH libres que pueden interactuar con el electrolito y dar lugar a procesos localizados de corrosión en el interior del recubrimiento y que se evidencian en la aparición de fluctuaciones en el OCP (ver Figura 8a).

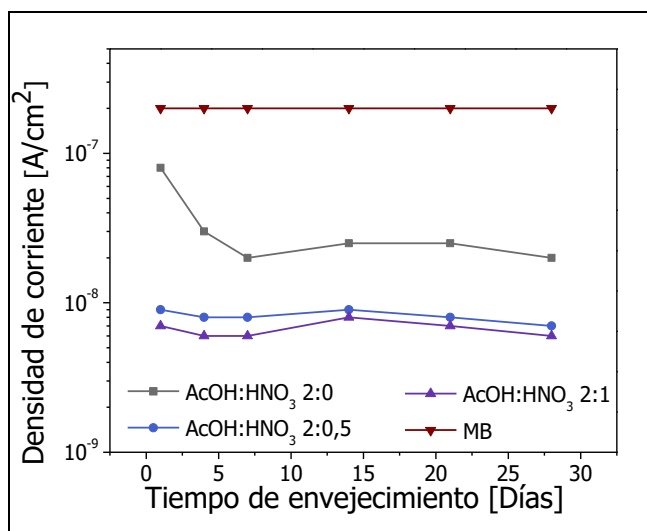
Por su parte, en las curvas de polarización anódica potenciodinámica se confirma que los recubrimientos presentan una mejoría en la resistencia a la corrosión con relación al sustrato base, de manera que se disminuye la densidad de corriente de corrosión y aumenta tanto el potencial de picadura como el de corrosión. Por otro lado, se observa que con el aumento del tiempo de envejecimiento del sol las propiedades protectoras de dichos recubrimientos también aumentan, posiblemente debido al mayor grado de hidrólisis y condensación que permite obtener recubrimientos más homogéneos. Finalmente, con relación al efecto del ácido nítrico, también se aprecia que los recubrimientos con relación AcOH:HNO₃ 2:0,5 y 2,1 aumentan el rango de protección en comparación con los recubrimientos con relación AcOH:HNO₃ 2:0 y el material base. Además, la densidad de corriente de corrosión disminuye progresivamente hasta un valor en torno a 7,0E-9 A/cm², alrededor de 1 y 2 órdenes de magnitud inferiores con respecto a los recubrimientos con sólo ácido acético y el material base, respectivamente (Figura 9).

Figura 8. Evolución del OCP y curvas de polarización anódica del material base y los recubrimientos SB con relación AcOH:HNO₃ a) 2:0 b) 2:0,5 y c) 2:1 después de 1 h de inmersión en SBF.



La explicación a los resultados anteriores se encuentra en la presencia de ácido nítrico en los soles que permite: i) un proceso de hidrólisis y condensación más uniforme que da como resultado recubrimientos de mayor homogeneidad y mayor contenido en sílice; ii) la apertura del anillo epoxi del precursor GPTMS que favorece la formación de recubrimientos con mayor grado de entrecruzamiento.

Figura 9. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos sintetizados en comparación con el material base.

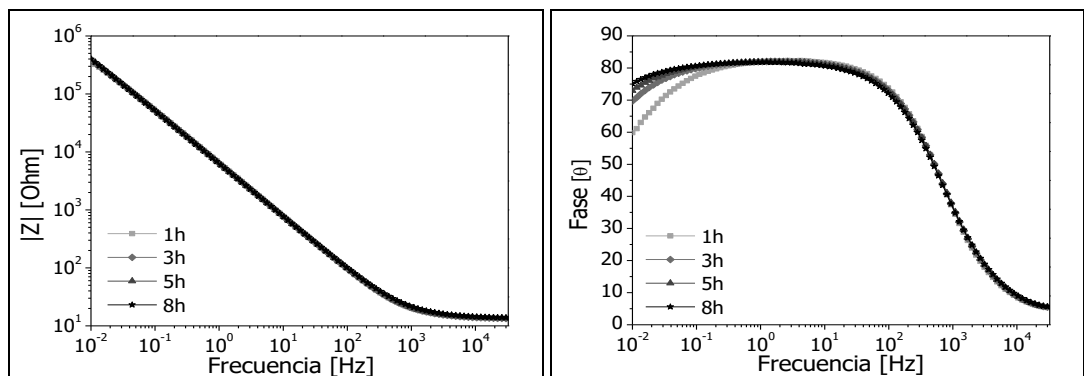


Con base en los resultados obtenidos con anterioridad se decidió continuar el estudio electroquímico con los recubrimientos sintetizados a partir de los soles que presentaban nítrico en su composición.

6.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). En la Figura 10 se muestran los diagramas de Bode del acero inoxidable AISI 316L después de inmersión en solución SBF hasta un periodo máximo de 8 h. Es posible observar que la impedancia total ($|Z|$) para los diferentes tiempos de inmersión alcanza un valor aproximado de 250.000 Ω/cm^2 evidenciando así, que el material base, al tratarse de un acero inoxidable 316L, ya presenta de por sí buena resistencia a la corrosión en el medio evaluado. Por otro lado, el ángulo de fase a bajas frecuencias muestra un incremento de 60° hasta valores por encima de 70°, indicativo de un comportamiento capacitivo del material, asociado a un posible intercambio de carga con el electrolito,

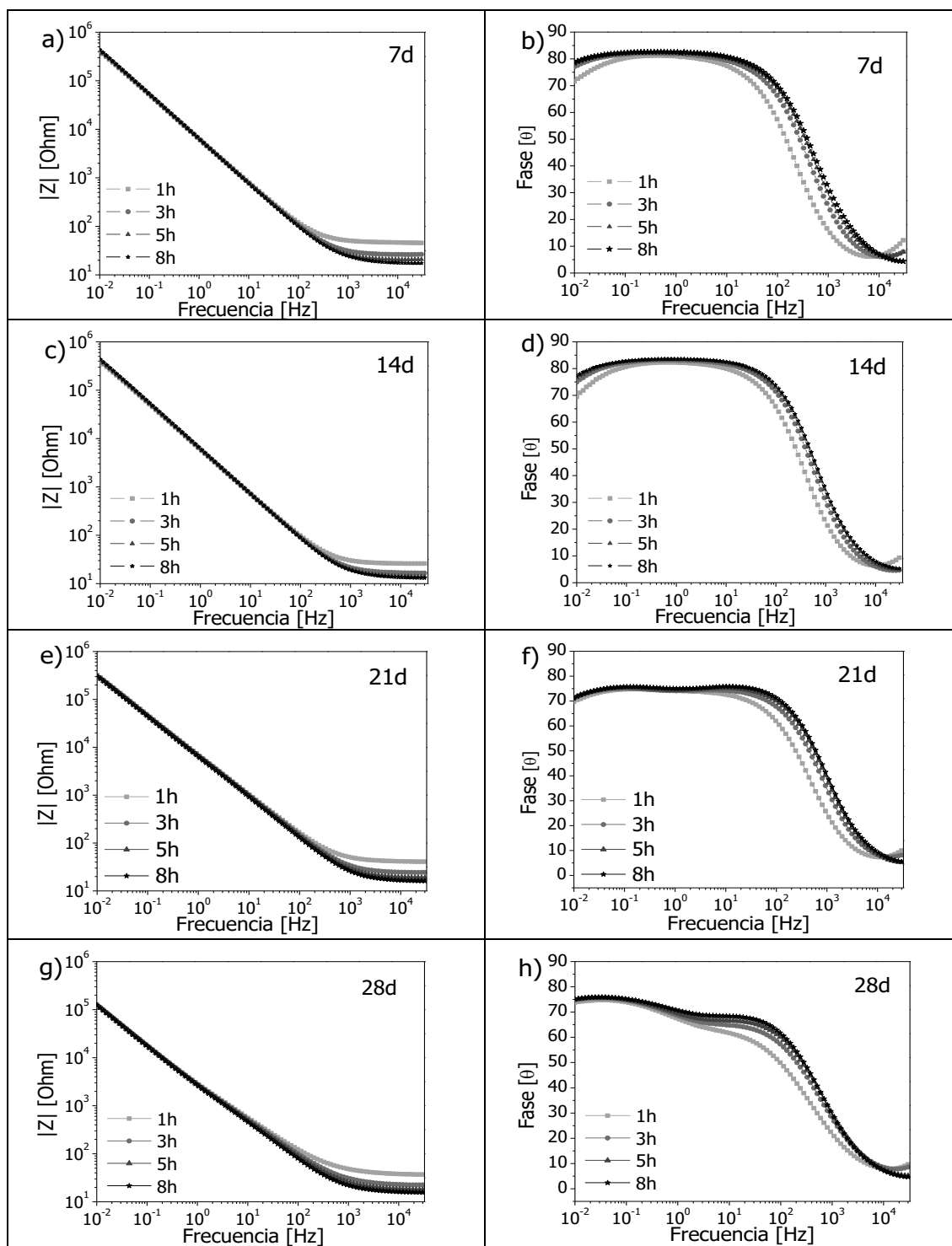
debido a la reactividad de la superficie del metal. De igual manera se hace evidente la formación de una doble campana solapada entre frecuencias de 0,01 y 500 Hz, formada por la presencia de una película pasiva característica de los aceros inoxidables en la interfase metal-solución, que no presenta variación importante para los diferentes tiempos de inmersión evaluados, hecho asociado a que el material no ha sufrido pérdida en sus propiedades.

Figura 10. Diagramas de Bode del acero inoxidable 316L para diferentes tiempos de inmersión en SBF.



Por otro lado, en la Figura 11 se muestran los diagrama de Bode obtenidos mediante EIE para el recubrimiento bicapa para diferentes tiempos de envejecimiento y con relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:0,5, durante un periodo de 8 horas en solución SBF. La impedancia a bajas frecuencias para los primeros días de envejecimiento (7 y 14 días) se sitúa inicialmente en valores alrededor de $300.000 \Omega \bullet \text{cm}^2$ (Figura 11(a y c)), presentando un comportamiento similar al del material base. Por su parte, los diagramas de Bode Figura 11(b y d) muestran la doble campana solapada a frecuencias intermedias característica del material base. No obstante, el ángulo de fase es superior al del sustrato metálico, indicando un comportamiento más capacitivo, atribuido a la posible difusión y posterior almacenamiento de iones provenientes del electrolito, hecho asociado a la actividad de los grupos OH del recubrimiento con el medio. Este último resultado se puede relacionar con el comportamiento observado en el OCP de los recubrimientos (Figura 8) (Piratoba, Vera, and Ortiz 2010)(Pérez, n.d.)(Orazem and Tribollet 2008).

Figura 11. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación AcOH:HNO₃ 2:0,5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.

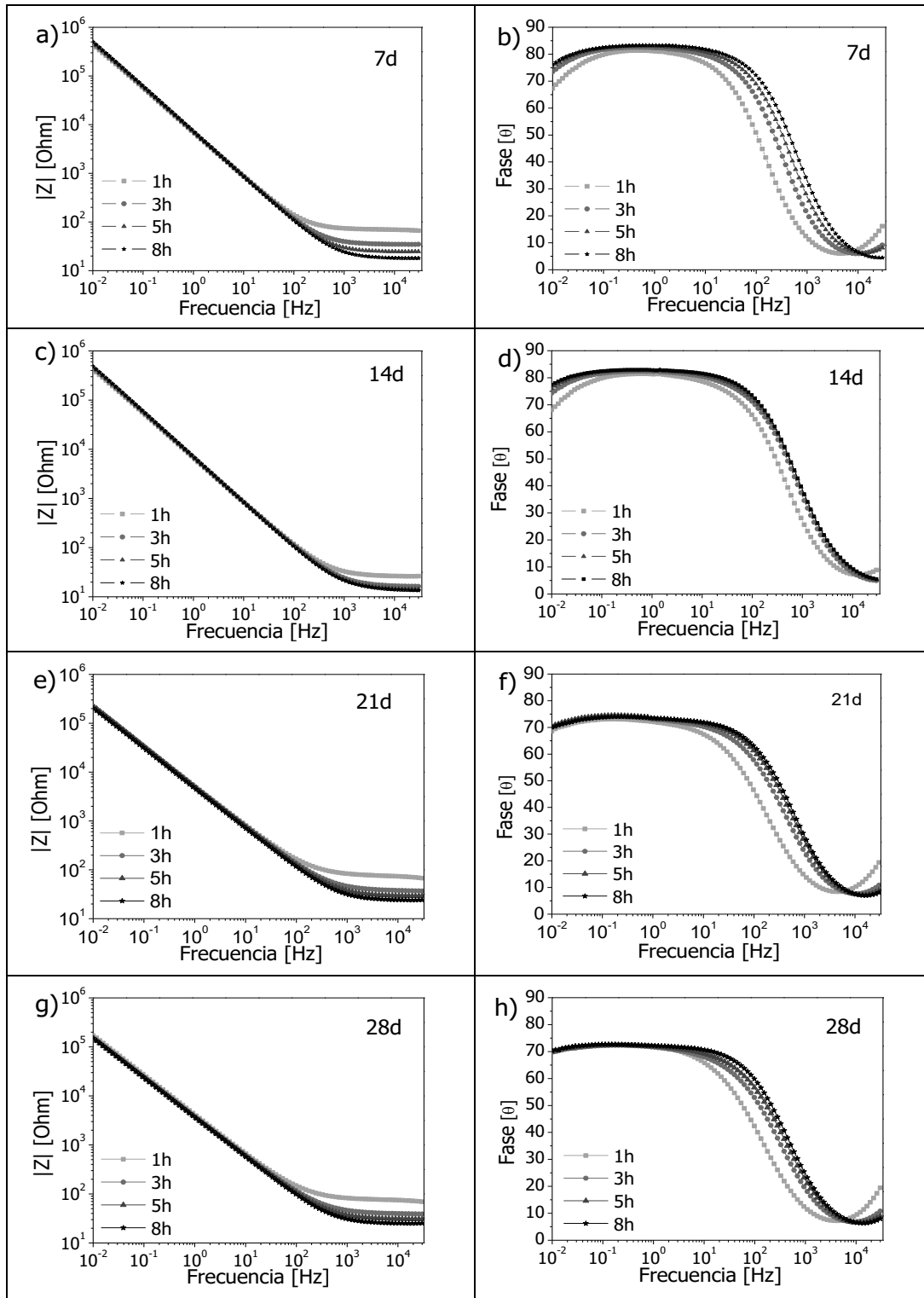


En este sentido, para tiempos más prolongados de envejecimiento de 21 y 28 días (Figura 11(e-h)), existe una disminución de la resistencia que alcanza a la del material base. Además, en los diagramas de ángulo de fase se puede observar como la doble campana observada en el sustrato metálico y en los recubrimientos comienza a separarse para los recubrimientos con más de 21 días de envejecimiento, para dar lugar a una nueva fase a frecuencias de 10 a 500 Hz, asociada posiblemente a la pérdida de propiedades del recubrimiento (Orazem and Tribollet 2008)(Shen, Chen, and Lin 2005)(Lasia 1999).

Por su parte, los diagramas de Bode del recubrimiento con relación AcOH:HNO₃ 2:1 (Figura 12), muestran que para tiempos de envejecimiento entre 1 y 14 días la resistencia a la corrosión es ligeramente superior a la de las películas sintetizadas a partir de los soles con relación AcOH:HNO₃ 2:0,5, aunque decae también con el tiempo de inmersión en solución SBF. Sin embargo, no se observa la aparición de nuevas constantes de tiempo (separación de la doble capa) para ningún tiempo de envejecimiento entre 1 y 28 días lo que indica que el recubrimiento presenta un mejor comportamiento barrera dificultando la difusión del electrolito a través de la red amorfa. Este hecho puede ser debido al aumento en la concentración de ácido nítrico en el sol que da como resultado soles con mayor apertura del anillo epoxídico y, por ende, recubrimientos con mayor grado de entrecruzamiento y más protectores y estables en el tiempo. Por otro lado, los recubrimientos con tiempos de envejecimiento superior a 21 días, exhiben un comportamiento resistivo que se evidencia en la disminución del ángulo de fase hasta valores de 70° donde se mantiene constante.

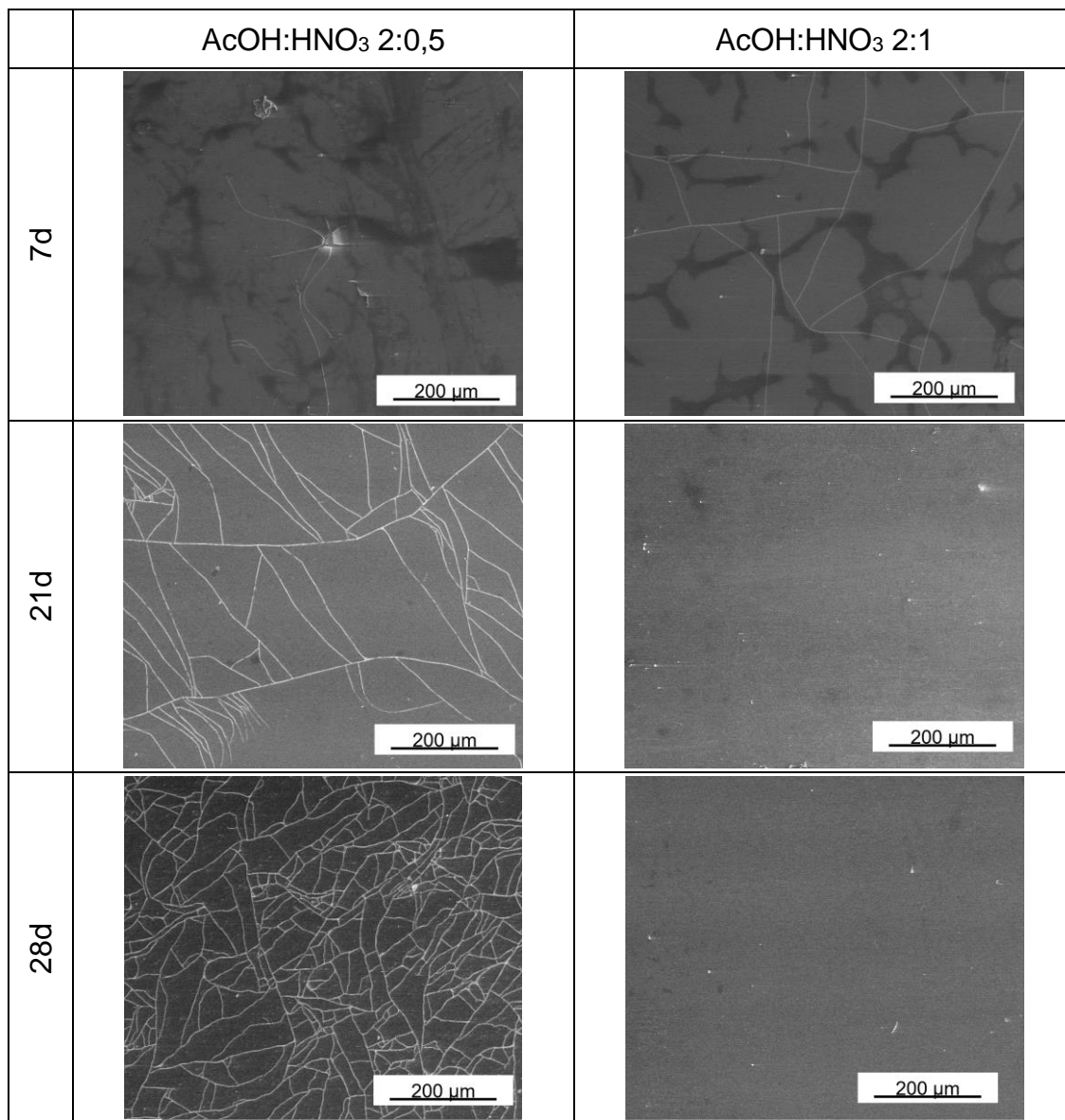
Finalmente, se observa que el electrolito (Frecuencias >10⁴ Hz) presenta un ángulo de fase marcadamente inferior, indicando un comportamiento más resistivo de la solución con el tiempo de inmersión, posiblemente debido a procesos difusivos y de solvatación generados en la interacción de los iones de la solución con el recubrimiento y entre ellos (Orazem and Tribollet 2008)(Alsina et al. 2015).

Figura 12. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación AcOH:HNO₃ 2:1 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.



6.3.3. Microscopía electrónica de barrido después de inmersión. En la Figura 13 se muestran las imágenes correspondientes a las micrografías electrónicas de los recubrimientos SB para relación AcOH:HNO₃ 2:0,5 y 2:1 para diferentes días de envejecimiento después del ensayo de EIE, donde se aprecia con claridad la diferencia del estado superficial de los recubrimientos evaluados.

Figura 13. Micrografías electrónicas después de impedancia del recubrimiento con relación AcOH:HNO₃ 2:0,5 y 2:1 a diferentes tiempos de envejecimiento.



Se evidencia que todos los recubrimientos sintetizados con relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:0,5 presentan agrietamiento que es más notable a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, lo que conlleva a su desprendimiento para tiempos superiores a 7 días y que, se podría relacionar con la aparición de la constante de fase a frecuencias entre 10 y 500 Hz observada en los diagramas de fase para tiempos superiores (Figura 11). Por su parte, para relaciones $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:1, y con el aumento del tiempo de envejecimiento, se puede observar una mejora en la superficie de las películas depositadas, de manera que, por encima de 21 días, no se evidencia la presencia de grietas o algún otro defecto en el recubrimiento posterior a la inmersión en solución SBF, muestra de un comportamiento más barrera.

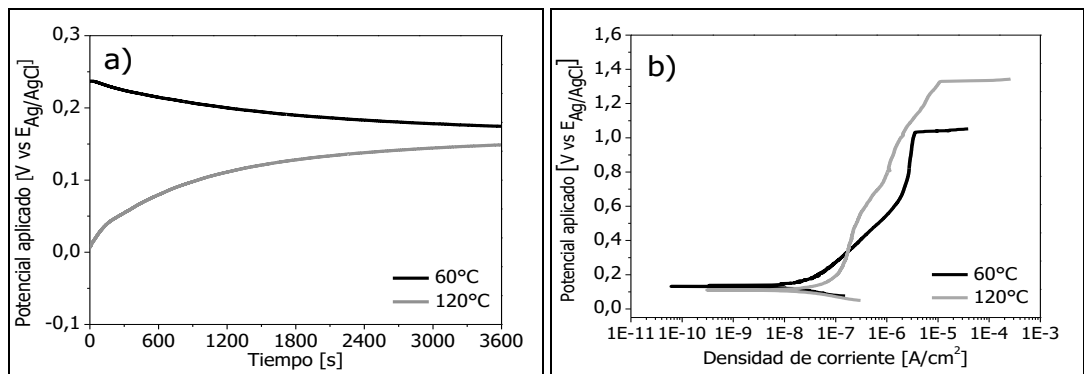
A partir de todos los resultados mostrados anteriormente se pudo concluir que los recubrimientos con mejores propiedades protectoras contra la corrosión son los sintetizados con relación de $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:1 y tiempos de envejecimiento de 21 y 28 días. No obstante, a pesar de que se observa una mejoría en la resistencia a la corrosión superficial, el grado de protección que ofrecen los recubrimientos bicapa no es muy significativo en comparación con el material base. En base a todo lo anterior, se decidió seleccionar el sol con relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:1 y 21 días de envejecimiento como base para estudiar el efecto de dos parámetros que afectan de forma adicional a la calidad de los recubrimientos barrera: la temperatura de tratamiento térmico de curado y el número de películas depositadas.

6.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA

Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en el comportamiento electroquímico del recubrimiento barrera, ésta se aumentó desde 60°C (recubrimientos sintetizados anteriormente) hasta 120°C con el objetivo de obtener un mayor grado de apertura del anillo epoxi del precursor orgánico, manteniendo el tiempo de tratamiento en 24 horas (Kunst et al. 2014)(Innocenzi, Kidchob, and Yoko 2005).

6.4.1. Polarización anódica potenciodinámica. En la Figura 14a se presenta el OCP para los recubrimientos barrera con relación AcOH:HNO₃ 2:1, 21 días de envejecimiento y tratamiento de curado durante un periodo de 24 horas a 60 y 120°C. Se observa que a medida que transcurre el tiempo de inmersión en el electrolito, el recubrimiento tratado a 60°C comienza a experimentar una disminución en el valor del potencial, hecho asociado a la existencia de actividad creciente del recubrimiento en presencia electrolito; mientras que el OCP de la película tratada a 120°C presenta un comportamiento opuesto, lo cual indica que existe una tendencia a disminuir la actividad con el electrolito, atribuyendo al recubrimiento un carácter más protector.

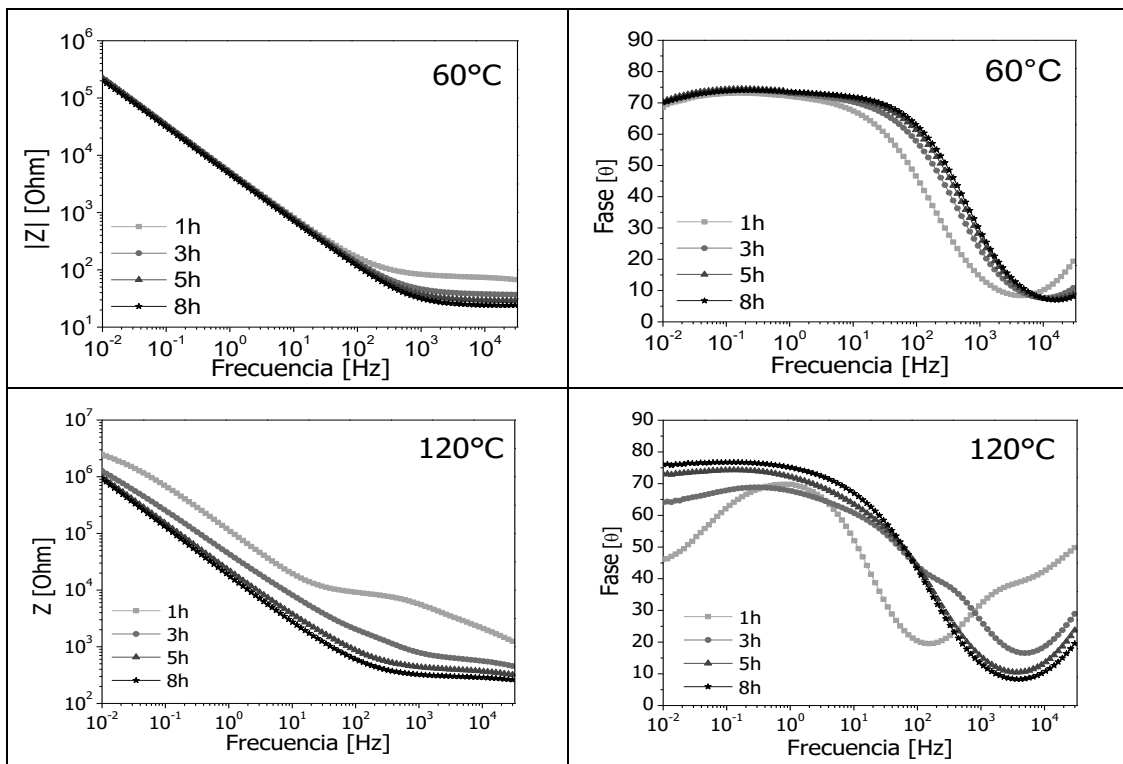
Figura 14. Curvas de a) OCP y b) Polarización anódica obtenidas para los recubrimientos bicapa SB de 21 días de envejecimiento y relación AcOH:HNO₃ 2:1 con tratamiento de curado de 60 y 120°C durante 24 horas.



Por su parte, las curvas de polarización anódica potenciodinámica obtenidas para ambos recubrimientos muestran una densidad de corriente de corrosión similar con valores en torno a 1E-8 A/cm² aproximadamente. Sin embargo, el recubrimiento tratado térmicamente a 120°C presenta un rango de protección 300 mV superior al tratado a 60°C. A partir de lo anterior se concluye que el aumento de la temperatura de curado puede favorecer la formación de una red de sílice más densa dando como resultado películas con mayor efecto barrera.

6.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Seguidamente, se procedió a evaluar mediante impedancia electroquímica el comportamiento de las películas mencionadas. En la Figura 15 se muestran los diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en solución SBF de los recubrimientos bicapa con relación AcOH:HNO₃ 2:1, 21 días de envejecimiento y con temperatura de curado de 60 y 120°C, en donde se confirma que las películas sintetizadas a 120°C presentan una mayor protección, con una resistencia inicial de aproximadamente 2.5x10⁶ ohm (alrededor de un orden de magnitud del valor obtenido para el recubrimiento tratado a 60°C) y que se mantiene con el tiempo de inmersión en torno a 10⁶ ohm.

Figura 15. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento bicapa con relación AcOH:HNO₃ 2:1 y 21 días de envejecimiento con diferentes temperaturas de curado.

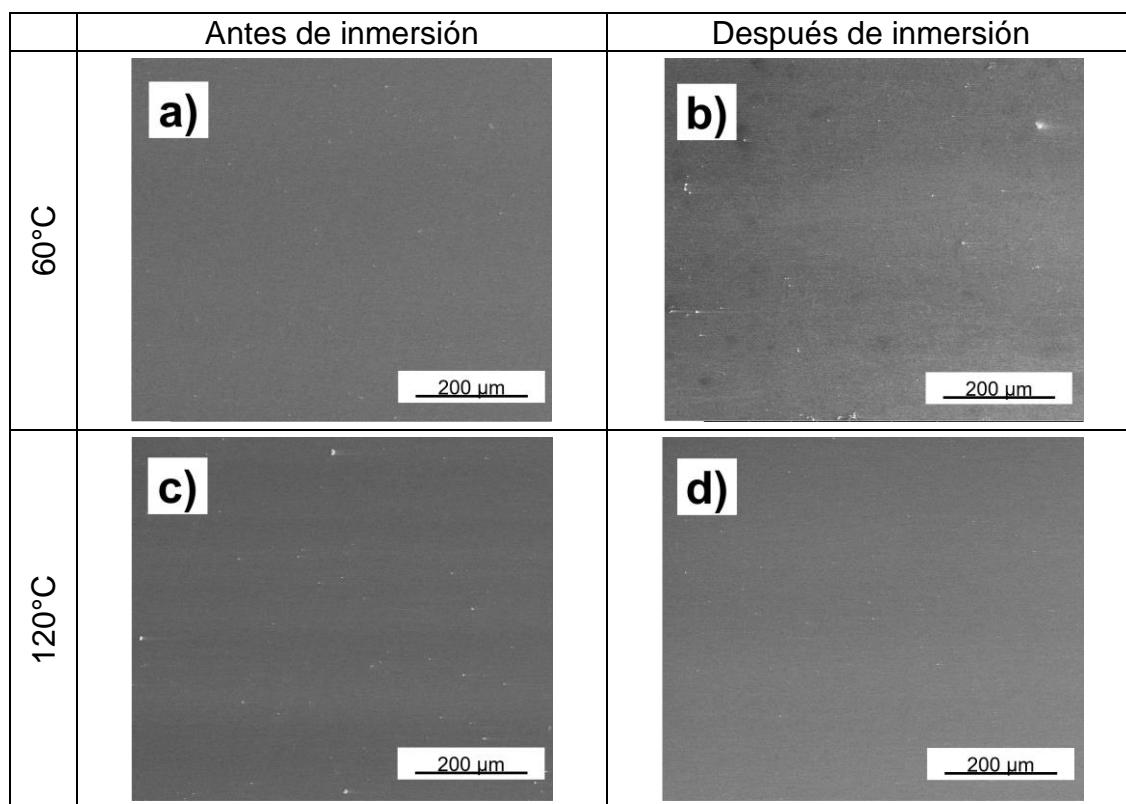


Por otro lado, en los diagramas de fase se observa que, para las películas tratadas a 120°C, el ángulo de fase a bajas frecuencias presenta un comportamiento resistivo pasada una 1 hora de inmersión; no obstante, este comportamiento varía con el tiempo, lo que se puede atribuir a una pérdida de las propiedades protectoras de la

película. Como resultado, aparece una nueva fase a frecuencias intermedias (100-1000 Hz) que se va desplazando hasta formar una campana solapada, haciendo que, el recubrimiento presente un comportamiento cada vez más semejante a los estudiados con anterioridad. Sin embargo, su elevada resistencia da muestra de un comportamiento más protector que la película sintetizada a 60°C.

6.4.3. Microscopía electrónica de barrido. En las micrográficas electrónicas de los recubrimientos barrera (Figura 16), se muestran las películas con temperaturas de curado de 60 y 120°C, antes y después del periodo de inmersión en SBF.

Figura 16. Micrográficas electrónicas de los recubrimientos barrera bicapa antes y después de inmersión a: a,b) 60°C y c,d) 120°C.



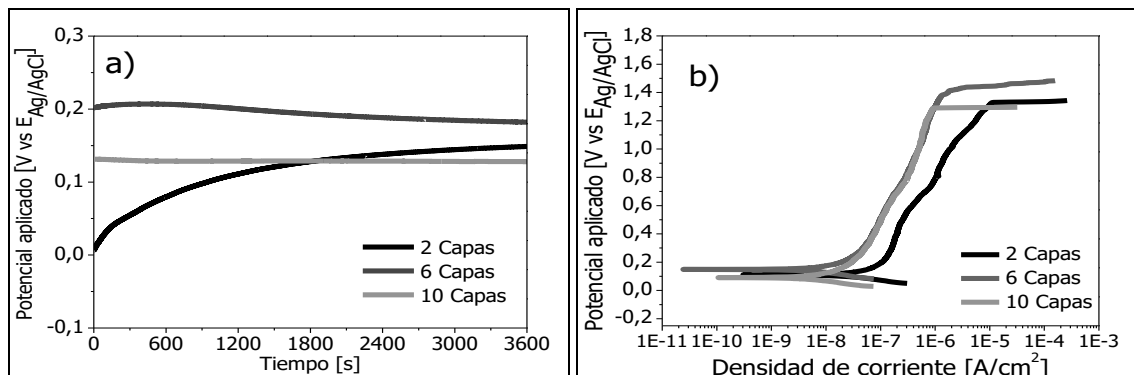
Observándose que, a pesar de haberse encontrado en contacto con el electrolito, el recubrimiento no presentó grietas, desprendimiento o algún daño significativo y, por ende, se puede concluir que mantiene sus condiciones protectoras, según lo mencionado en las pruebas electroquímicas.

Debido a los resultados mencionados anteriormente, se decidió continuar con el recubrimiento con tratamiento térmico de 120°C, para evaluar la influencia de la deposición de múltiples capas barrera.

6.5. INFLUENCIA DE LA DEPOSICIÓN DE MÚLTIPLES CAPAS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA

6.5.1. Polarización anódica potenciodinámica. La evaluación de los recubrimientos multicapa se comenzó con el OCP (Figura 17), en donde se observa que a medida que aumenta el número de capas el OCP es más estable en el tiempo asociado a la disminución de la actividad con el medio, lo que se puede asociar a que el recubrimiento exhibe mejores propiedades barrera, siendo más noble el que presenta 6 capas depositadas (en torno a 0,2 V).

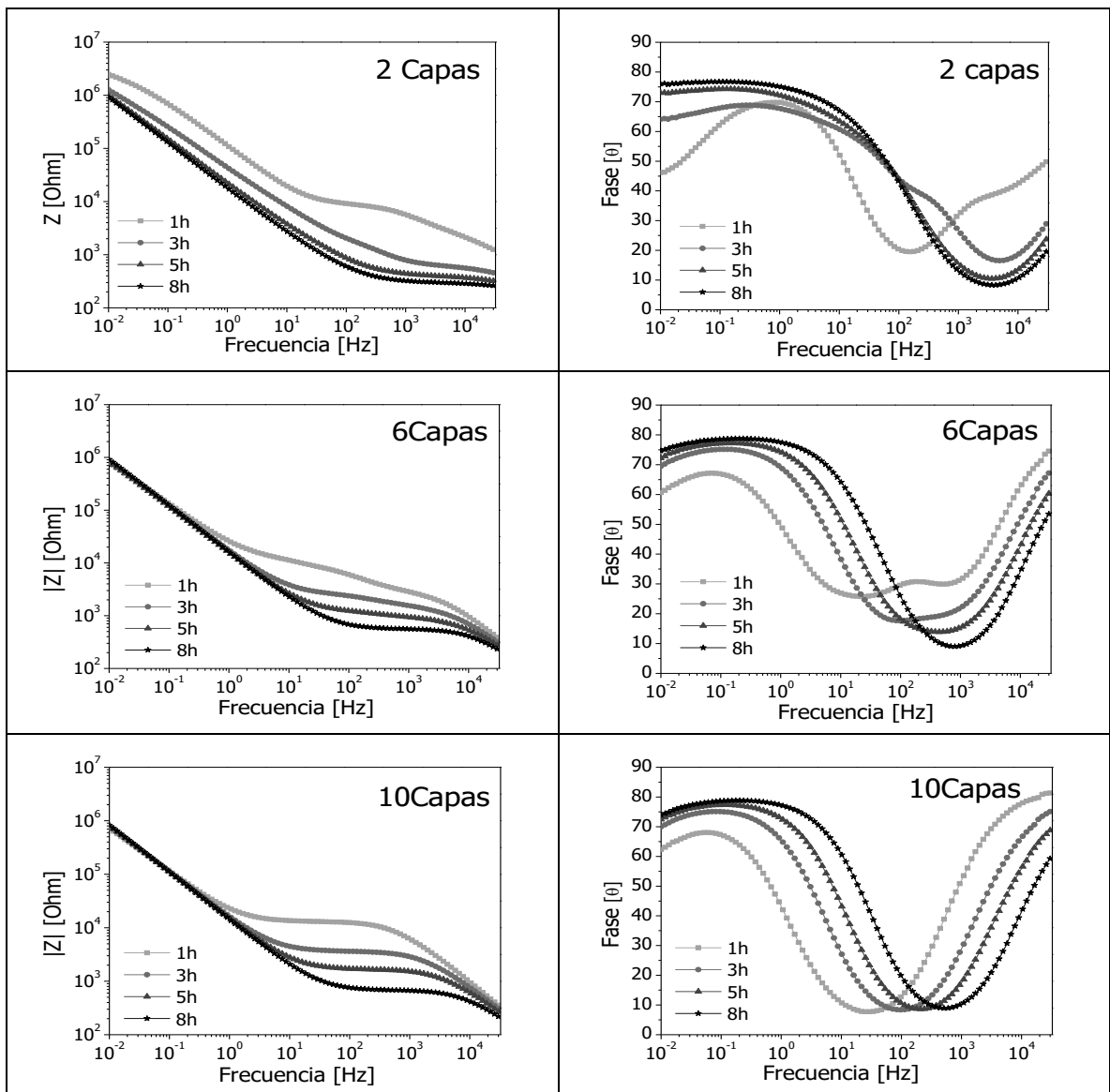
Figura 17. Curvas de a) Potencial de circuito abierto y b) Polarización anódica obtenidas para los recubrimientos SB con relación AcOH:HNO₃ 2:1 y 21 días de envejecimiento para diferentes número de capas.



Por su parte, en las curvas de polarización se muestra que un aumento en el número de capas depositadas disminuye ligeramente la densidad de corriente de corrosión hasta aproximadamente 7E-9 A/cm², mostrando una mejora en la protección contra la corrosión del sustrato metálico. Por otro lado, se aprecia que el rango de protección de todos los recubrimientos se mantiene aproximadamente en 1,3 V sin variación significativa, debido a que la naturaleza química de las películas es la misma.

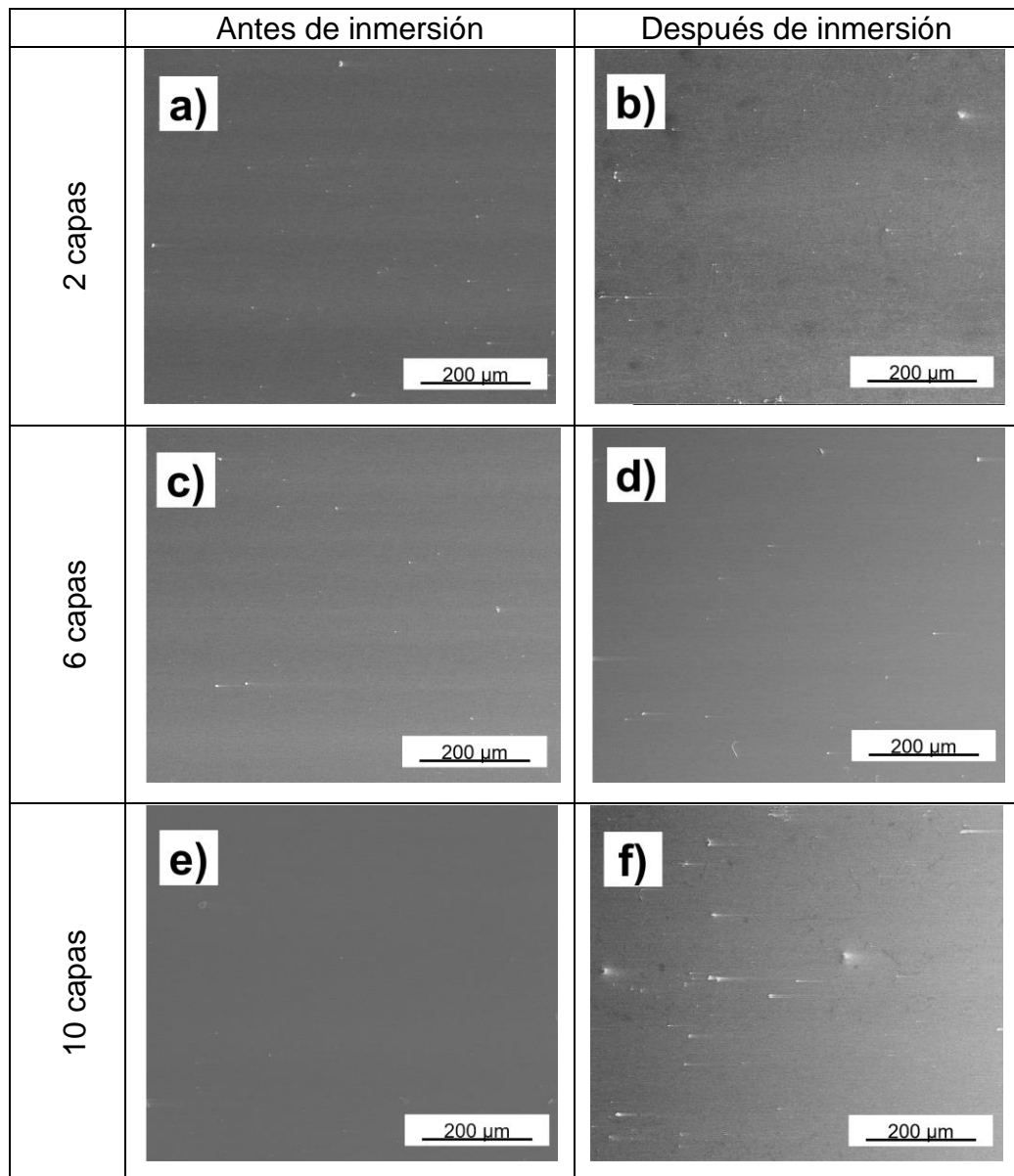
6.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). En la Figura 18 se presentan los diagramas de Bode de los recubrimientos multicapa, en donde se observa que a medida que aumentan el número de capas depositadas el comportamiento electroquímico del recubrimiento es más estable, con una resistencia aproximada de 10^6 Ohm.

Figura 18. Diagramas de Bode para diferentes tiempos de inmersión en SBF del recubrimiento con relación AcOH:HNO₃2:1 y 21 días de envejecimiento y 120°C con diferente número de capas.



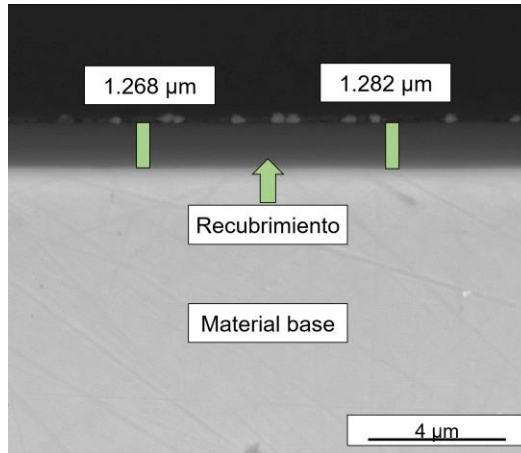
6.5.3. Microscopía electrónica de barrido después de inmersión. En la Figura 19, se presenta las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos con 2, 6 y 10 capas, antes y después del ensayo de EIE con el fin de evaluar la degradabilidad de los mismos. Se puede observar que el tiempo de inmersión no afecta de manera considerable las características del recubrimiento, no evidenciándose signos de agrietamiento u algún otro deterioro superficial.

Figura 19. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera multicapa con: a,b) 2 Capas, c,d) 6 Capas y e,f) 10 Capas.



Por otro lado, en la Figura 20 se presenta la micrografía electrónica transversal del recubrimiento barrera con 6 capas, en donde se puede observar que las películas son uniformes, sin presencia de grietas, y que el espesor se encuentra alrededor de 1,2-1,3 μm , sin variaciones significativas.

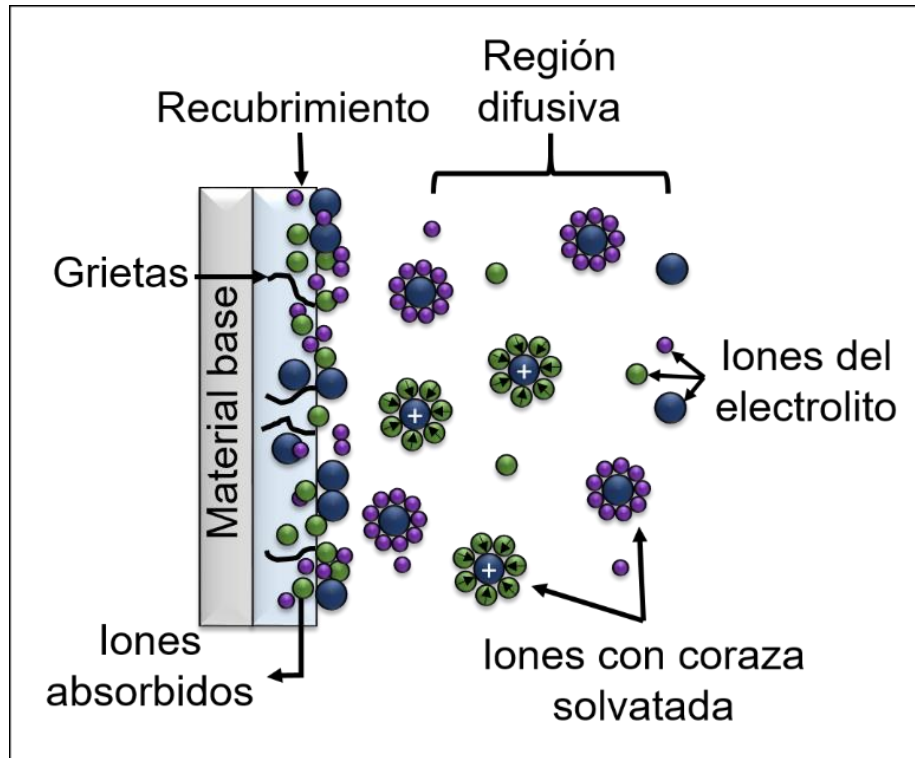
Figura 20. Micrografía electrónica transversal del recubrimiento barrera con 6 capas depositadas y tratamiento térmico de 120°C.



6.6. MECANISMO DE DIFUSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de impedancia y las micrografías electrónicas se propone un posible mecanismo para explicar el comportamiento de los recubrimientos barrera sintetizados durante su inmersión en medio SBF. En este sentido, en la Figura 21 se muestra el comportamiento de las películas con relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:1 para tiempos inferiores a 14 días y para los diferentes tiempos de envejecimiento de la relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:0,5 con temperatura de curado de 60°C a 24h, en donde se plantea la hipótesis de que los iones del electrolito interactúan con el recubrimiento barrera, reaccionando con los grupos OH que quedan libres en la película. Esta difusión de iones genera una acumulación de cargas en la película (comportamiento capacitivo), que finalmente conllevan al agrietamiento y falla del recubrimiento barrera cuando la película se satura en carga (Orazem and Tribollet 2008).

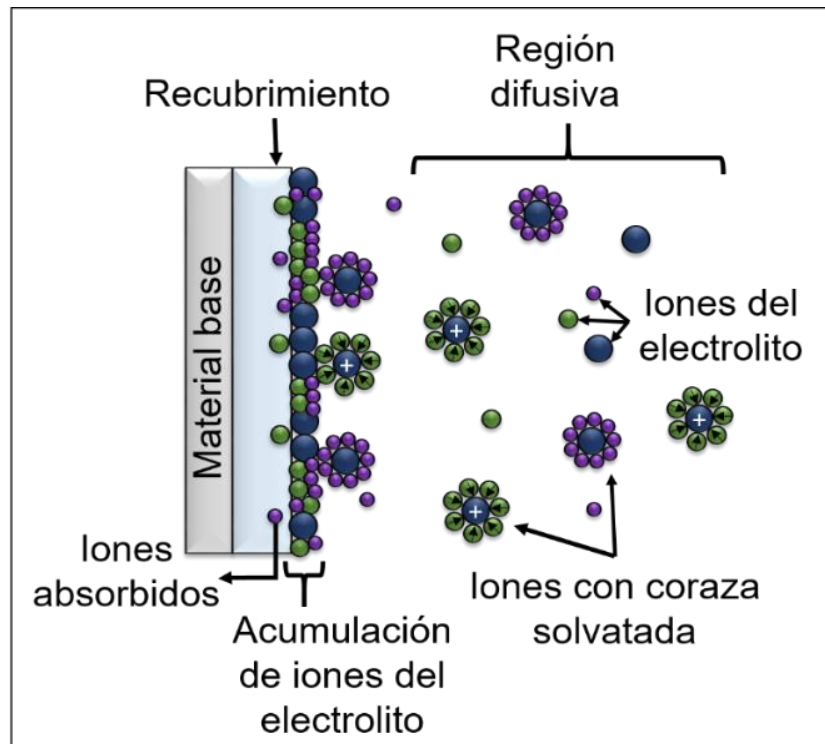
Figura 21. Mecanismo de difusión para recubrimientos con comportamiento capacitivo.



Por otro lado, para los recubrimientos sintetizados con comportamiento resistivo, como los sintetizados a partir de la relación $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:1, tiempos de envejecimiento superiores a 14 días se plantea un mecanismo resistivo (Figura 22), basado en la formación de una red más compacta, debido a un mayor grado de apertura del anillo epoxi y un proceso de condensación más completo, que disminuye la cantidad de grupos OH libres en la película y, por ende, la interacción iones-recubrimiento durante el periodo de inmersión se reduce. Además, se plantea que al ser el recubrimiento más orgánico se genera una acumulación de los diferentes componentes de la solución de forma individual o solvatados sobre la superficie del mismo. Esta hipótesis se relaciona con el comportamiento observado en la disminución del ángulo de fase de los diagramas de impedancia al igual que en las micrografías electrónicas en donde no hubo evidencia de agrietamiento en el recubrimiento después de inmersión (Orazem and Tribollet 2008). Es de resaltar que tanto el aumento de la temperatura de curado como del número de capas hace

que el recubrimiento presente un comportamiento cada vez más similar a este último descrito.

Figura 22. Mecanismo de difusión para recubrimientos con comportamiento resistivo.



Finalmente, con los mecanismos mencionados, se plantea un último proceso en común, tanto para los recubrimientos que presentan comportamiento capacitivo como resistivo; que se basa en la asociación de moléculas del solvente y el soluto del electrolito, denominado solvatación. Dicho proceso, provoca que los iones disponibles en el electrolito para transportar carga hacia el recubrimiento disminuyan, haciendo que la solución presente propiedades resistivas, hecho que se podría evidenciar en las curvas de impedancia a elevadas frecuencias ($>10^4$ Hz), en donde se observa una disminución en el ángulo de fase para todas las condiciones evaluadas (Pérez, n.d.)(Orazem and Tribollet 2008).

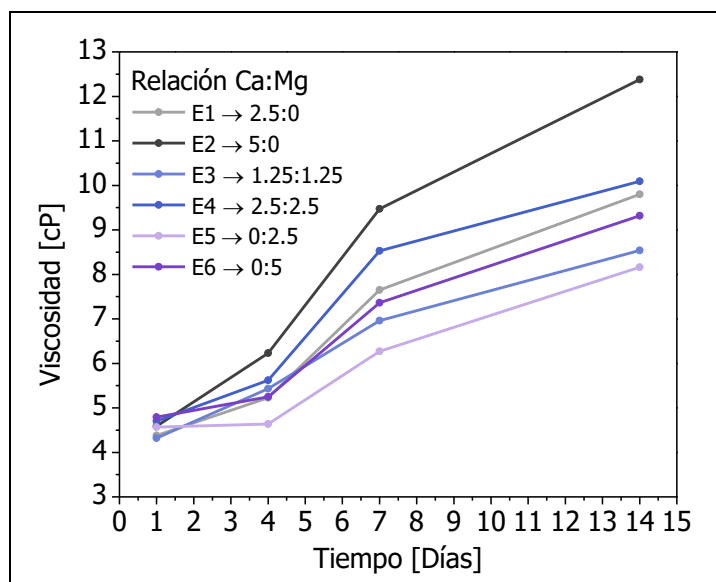
7. RECUBRIMIENTO MULTICAPA BARRERA-BIOMIMÉTICOS (Sd)

Basado en los anteriores resultados, se pudo concluir que la película más adecuada para realizar los recubrimientos barrera fue la obtenida a partir de la relación de $\text{AcOH}:\text{HNO}_3$ 2:1 y 6 capas, con temperatura de curado de 120°C durante 24 horas debido a que presenta las mejores propiedades protectoras. Estas condiciones se emplearon, posteriormente, como base para realizar el dopaje con nitrato de calcio y magnesio en diferentes proporciones con el objetivo de evaluar su influencia en la síntesis de los soles y los recubrimientos biomiméticos.

7.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS BIOMIMÉTICOS

7.1.1. Caracterización reológica de los híbridos dopados. En la Figura 23 se muestran las curvas de evolución de la viscosidad de los soles dopados (Sd) hasta 14 días de envejecimiento. Se observa que, en general, todas las relaciones exhiben un incremento progresivo de viscosidad que comienza en aproximadamente 4.3 cP, hasta valores finales entre 8.16 y 12.4 cP, alcanzando la gelificación después de 21 días de envejecimiento.

Figura 23. Evaluación de la viscosidad de los soles dopados (Sd).



Se evidencia, por tanto, que la presencia de sales dopantes disminuye el grado de estabilidad de los soles, en comparación con el sol barrera, lo cual se puede asociar a que el Ca y el Mg actúan como agentes nucleantes y aceleradores de las reacciones de condensación aumentando la viscosidad de los soles y dando lugar a la formación de estructuras CaO-SiO₂ y MgO-SiO₂ (Kim et al. 2008)(García et al. 2008)(Yang et al. 2012)(Eslami, Hamnabard, and Ali 2013). Por otro lado, los soles Sd con contenido sólo en calcio presentan mayor viscosidad que aquellos con presencia de magnesio, indicando posiblemente una mayor reactividad de esta sal con los precursores (Vijayalakshmi Natarajan and Rajeswari 2008). Por su parte, las medidas de pH se mantuvieron constantes para todas las relaciones y aproximadas en un valor en torno a 3, similar al sol barrera.

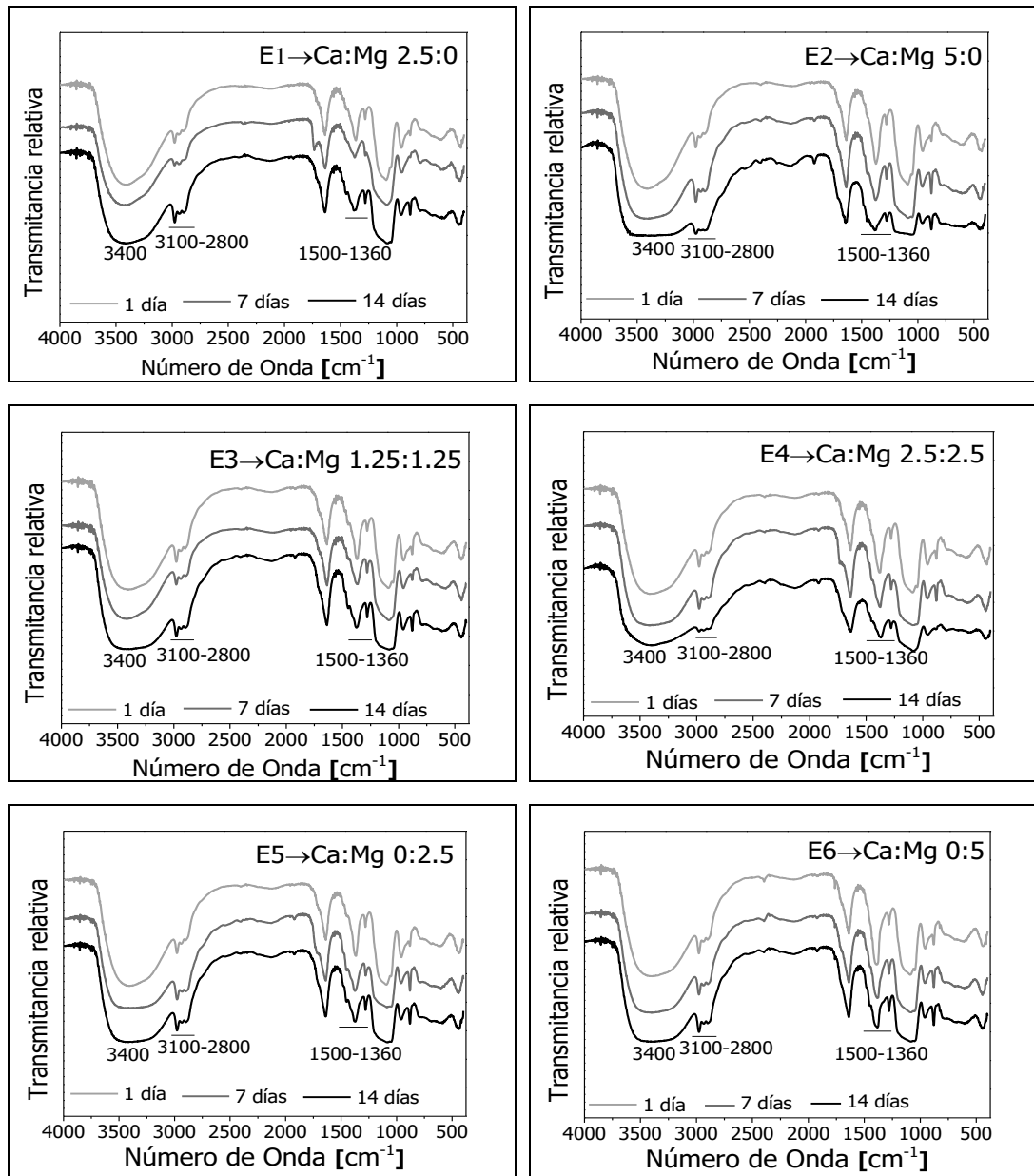
7.1.2. Análisis Infrarrojo de los soles dopados (Sd). En el análisis IR de los recubrimientos dopados con nitrato de calcio y magnesio en diferentes proporciones (Figura 24), es posible observar las bandas que conforman el sol barrera estudiado con anterioridad correspondientes a los precursores, solvente y agua, así como las bandas asociadas al átomo de silicio (Figura 3).

Por otro lado, se destaca la aparición de una nueva banda entre 1500 y 1360 cm⁻¹ asociada a las vibraciones del enlace N-O que se va haciendo más ancha con el tiempo de envejecimiento debido posiblemente a la mayor disociación de los nitratos en el medio acuoso dando lugar al ion nitrato (NO₃⁻) (Ozkazanc et al. 2012).

De igual manera, los espectros IR permiten extraer información con respecto a la influencia que ejercen las sales de Ca y Mg en las reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo durante el proceso de envejecimiento del sol. En líneas generales, se observa que los soles con mayor contenido en calcio presentan un ensanchamiento en la banda a 3400 cm⁻¹ relacionada con la vibración de los enlaces O-H y, para tiempos de envejecimiento de 14 días, la disminución de la banda correspondiente al grupo metilo (-CH₃) entre 3100 y 2800 cm⁻¹, que indica un mayor grado de hidrólisis de los precursores y, por ende, un aumento en la cinética hidrólisis-condensación de los soles, hecho que va directamente

relacionado con el aumento en la viscosidad de los mismos (Innocenzi 2003)(Rosace et al. 2017).

Figura 24. Espectros IR de los soles Sd para diferentes tiempos de envejecimiento.



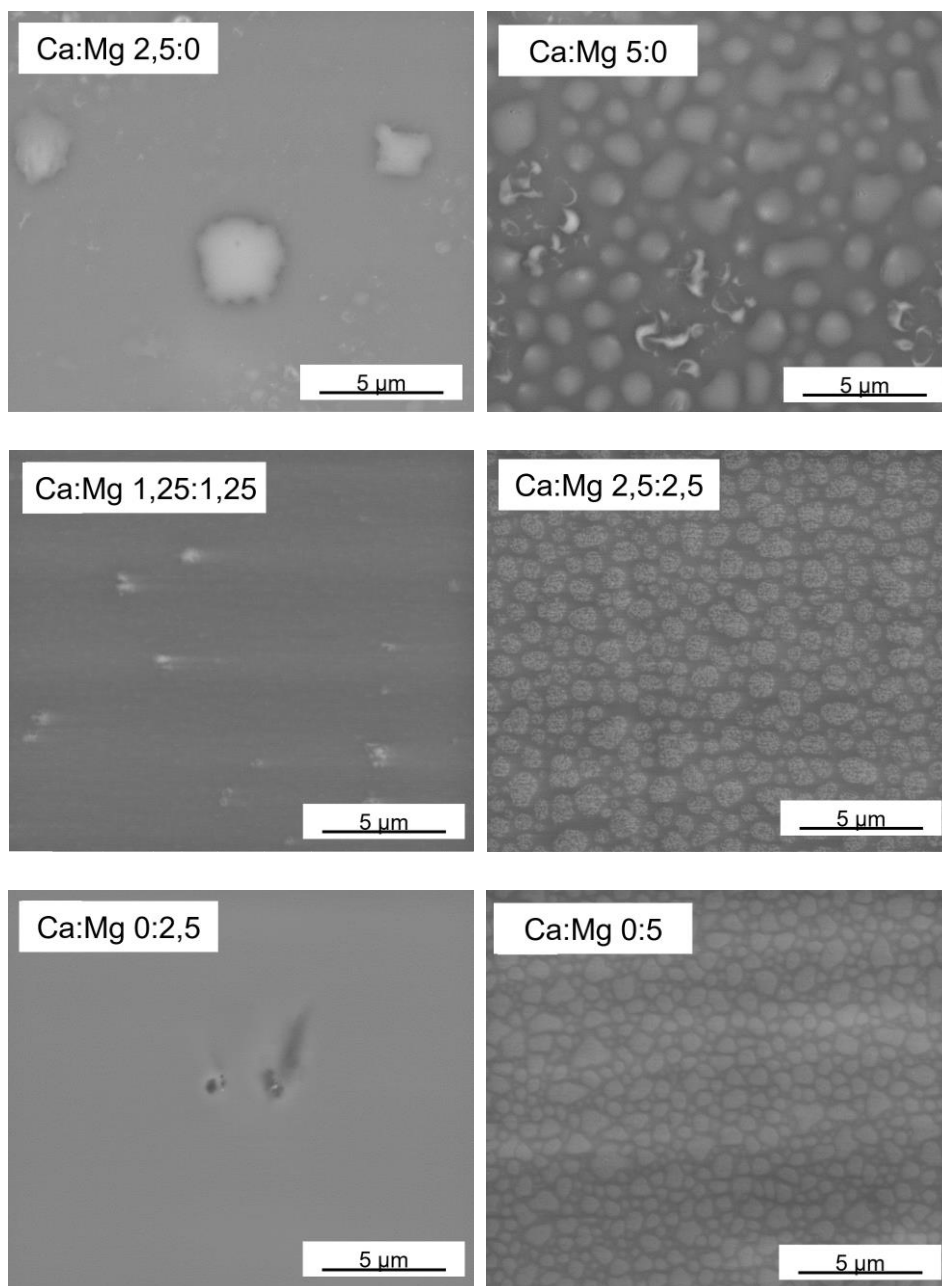
7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA-BIOMIMÉTICOS

La síntesis de los recubrimientos barrera biomiméticos (SB-Sd) se llevó a cabo mediante la deposición de 6 capas del recubrimiento barrera con relación AcOH:HNO₃ 2:1 y 21 días de envejecimiento y, posteriormente, se realizó la deposición de la película dopada con diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones de Ca y Mg. Posteriormente, el recubrimiento barrera-biomimético fue curado a 120°C durante 24 horas.

7.2.1. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos SB-Sd. En la Figura 25Figura 7 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos barrera multicapa (SB-Sd) sintetizados con diferentes concentraciones de sales dopantes y depositados después de 1 día de envejecimiento sobre el recubrimiento barrera de 21 días de envejecimiento. Es posible observar que la adición de sales de calcio y magnesio en los recubrimientos modifica notablemente su morfología superficial, de manera que, todas las relaciones muestran en su superficie la presencia de ampollas en mayor o menor grado donde parecen concentrarse dichos elementos. El hecho de que tanto Ca como Mg estén disponibles desde el inicio de la gelificación puede conducir a la generación de enlaces Si-O-Ca y Si-O-Mg con los grupos hidrolizados, lo que disminuye la disponibilidad de grupos Si-OH necesarios para permitir la adherencia de la película bioactiva, a la vez que se dificultan las reacciones de condensación (formación de enlaces Si-O-Si) que conducen a la creación de una película continua y homogénea.

Por otra parte, aparentemente, el tamaño de las ampollas generadas aumenta con el contenido en calcio, indicando que este elemento como modificador de red tiene mayor interacción con los precursores de silicio en comparación con la sal de magnesio, por lo que se podría plantear que durante el proceso de hidrólisis y condensación de los soles Sd, hay mayor formación de enlaces Si-O-Ca, entendiéndose así, el aumento de la viscosidad para soles dopados con Ca(NO₃)₂ (Figura 23) y la diferencia de la morfología superficial de las películas sintetizadas.

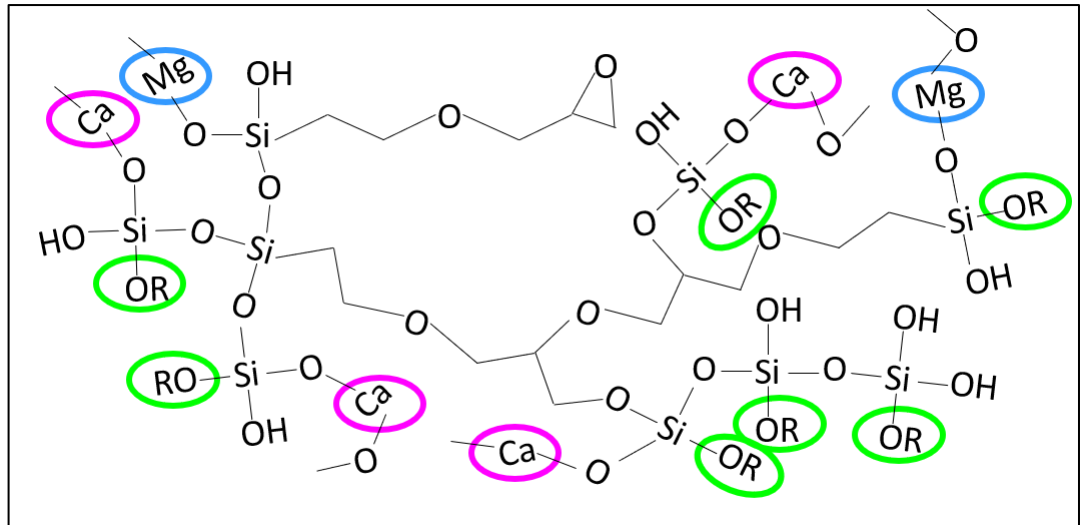
Figura 25. Micrográficas electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para 1 día de envejecimiento.



En la Figura 26 se presenta un posible mecanismo para la estructura del recubrimiento híbrido dopado con los nitratos de calcio y magnesio con 1 día de envejecimiento, en donde se pretende resaltar la interacción de las moléculas hidrolizadas con los cationes de Ca y Mg en la red híbrida, lo cual disminuye la

posibilidad de formar una red base sílice compacta; además, debido al tiempo de envejecimiento, el bajo grado de hidrólisis puede dar lugar a películas no homogéneas, permitiendo así, la presencia de ampollas mencionadas con anterioridad.

Figura 26. Estructura del recubrimiento híbrido dopado con sales de Ca y Mg con 1 día de envejecimiento.



Por otro lado, con el aumento del tiempo de envejecimiento se observa una disminución del grado de ampollamiento superficial del recubrimiento, debido a que, con el avance del proceso de hidrólisis y condensación se incrementa la presencia de grupos Si-OH en el sol y, por ende, la formación de enlaces Si-O-Si, mejorando la adherencia entre las capas del recubrimiento barrera y la película dopada así como su continuidad, aún en presencia de las sales dopantes y la formación de enlaces Si-O-Ca y Si-O-Mg (Figura 27).

En la Figura 28, se presenta la estructura planteada para los recubrimientos con 14 días de envejecimiento, en donde se pretende resaltar que el aumento en el tiempo de envejecimiento, da lugar al avance de las reacciones de hidrólisis y condensación, obteniéndose así, un importante número de moléculas hidrolizadas que posteriormente dan paso un mayor entrecruzamiento de la red a través de enlaces Si-O-Si, dando como resultado películas más homogéneas o con menor grado de ampollamiento.

Figura 27. Micrográficas electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para 14 días de envejecimiento.

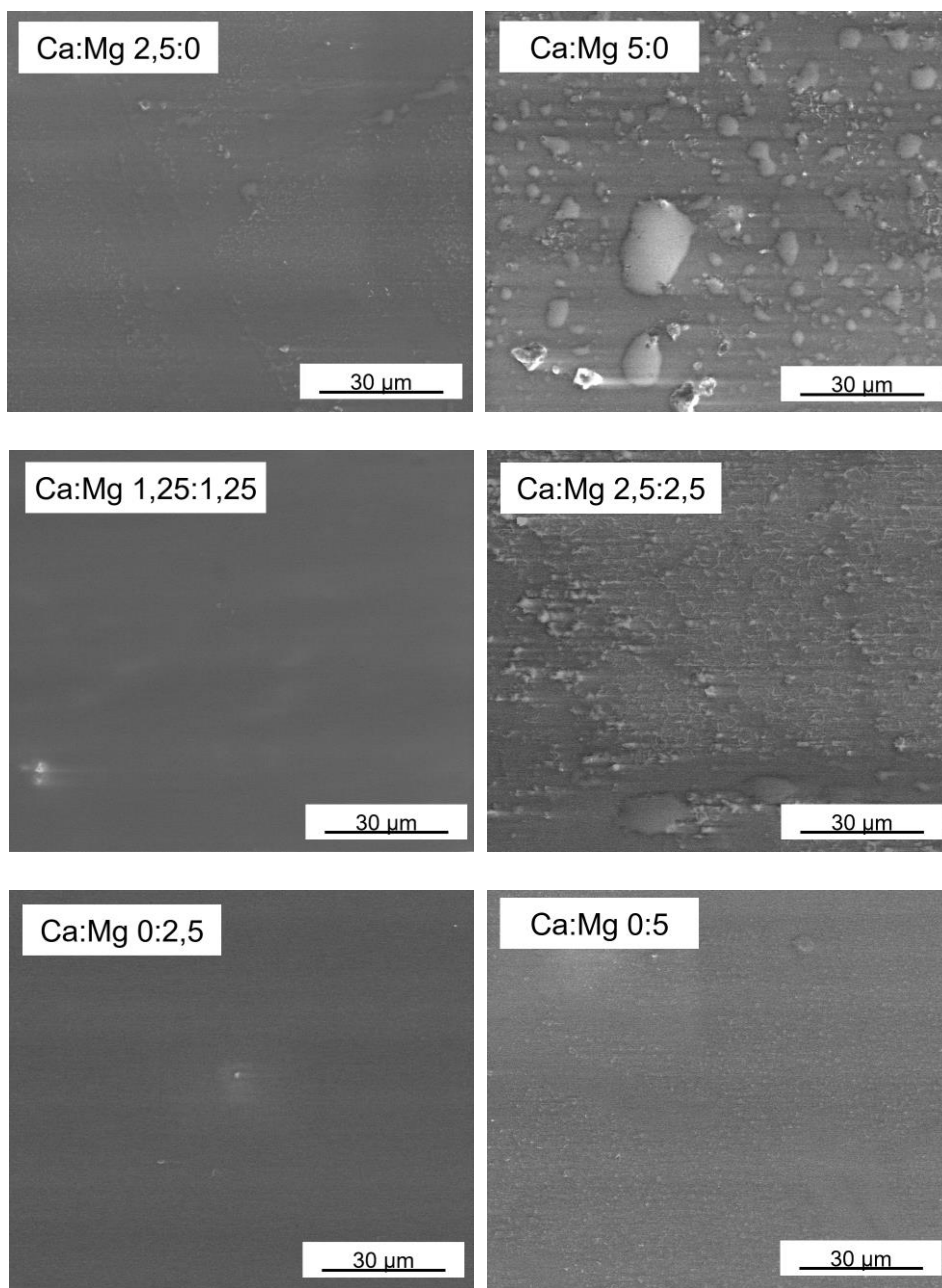
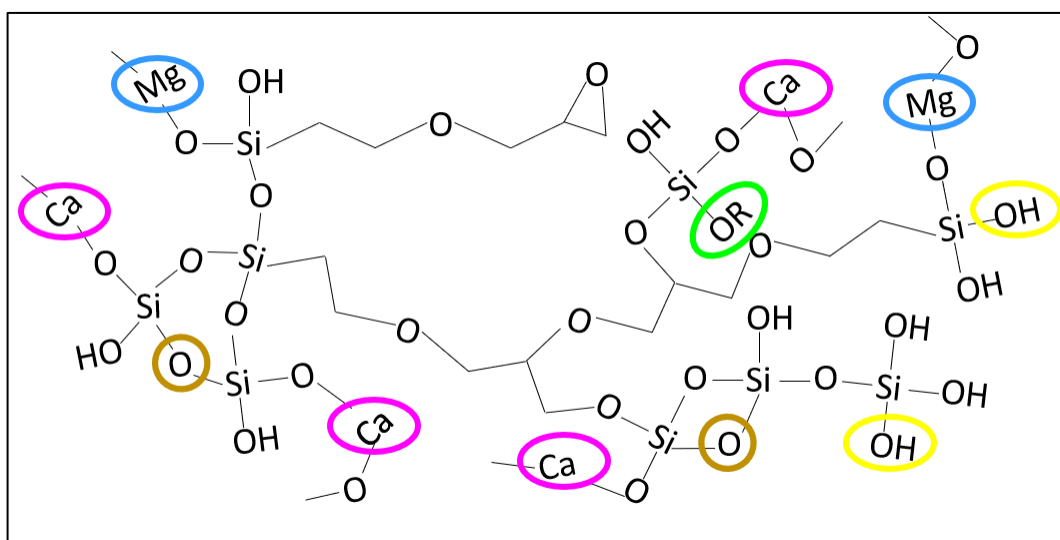
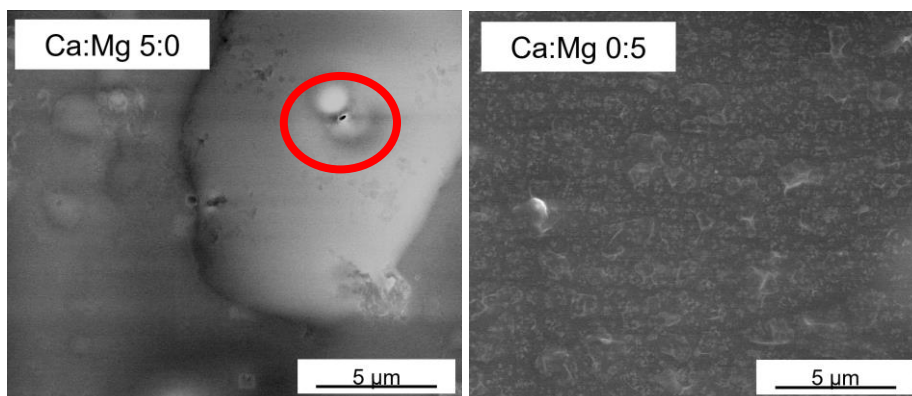


Figura 28. Estructura del recubrimiento híbrido dopado con sales de Ca y Mg con 14 días de envejecimiento.



Finalmente, en la Figura 29 se presenta un detalle a mayores aumentos de los recubrimientos con relación E1 (5%Ca) y E6 (5%Mg) y 14 días de envejecimiento, con el objetivo de evidenciar no sólo que, la superficie de las películas Sb-Sd es más homogénea en presencia de sales de magnesio, sino que además, con el incremento en la concentración de las sales de calcio, aumenta la posibilidad de que el recubrimiento falle, debido a la baja adherencia que presentan.

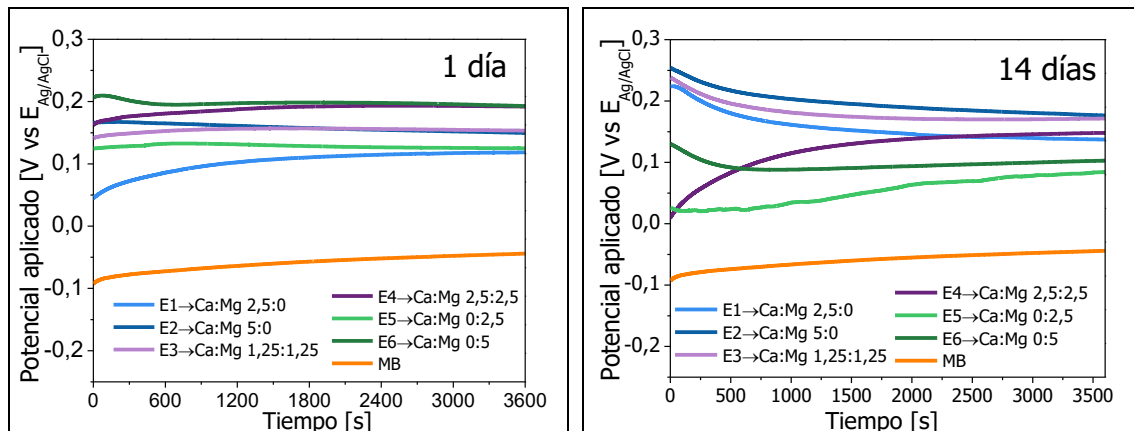
Figura 29. Micrográficas electrónicas superficiales (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con concentración molar de 5% Ca y 5% Mg y 14 días de envejecimiento.



7.3. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA-BIOMIMÉTICOS SB-Sd.

7.3.1. Polarización anódica potenciodinámica. En las curvas de OCP (Figura 30) se observa que a pesar de que la presencia de calcio y magnesio en los recubrimientos biomiméticos hace que estos sean más activos que el recubrimiento barrera sólo, las películas barrera-biomiméticas continúan presentando un carácter notablemente más noble que el material desnudo, situándose en valores entre 100 y 300 mV por encima.

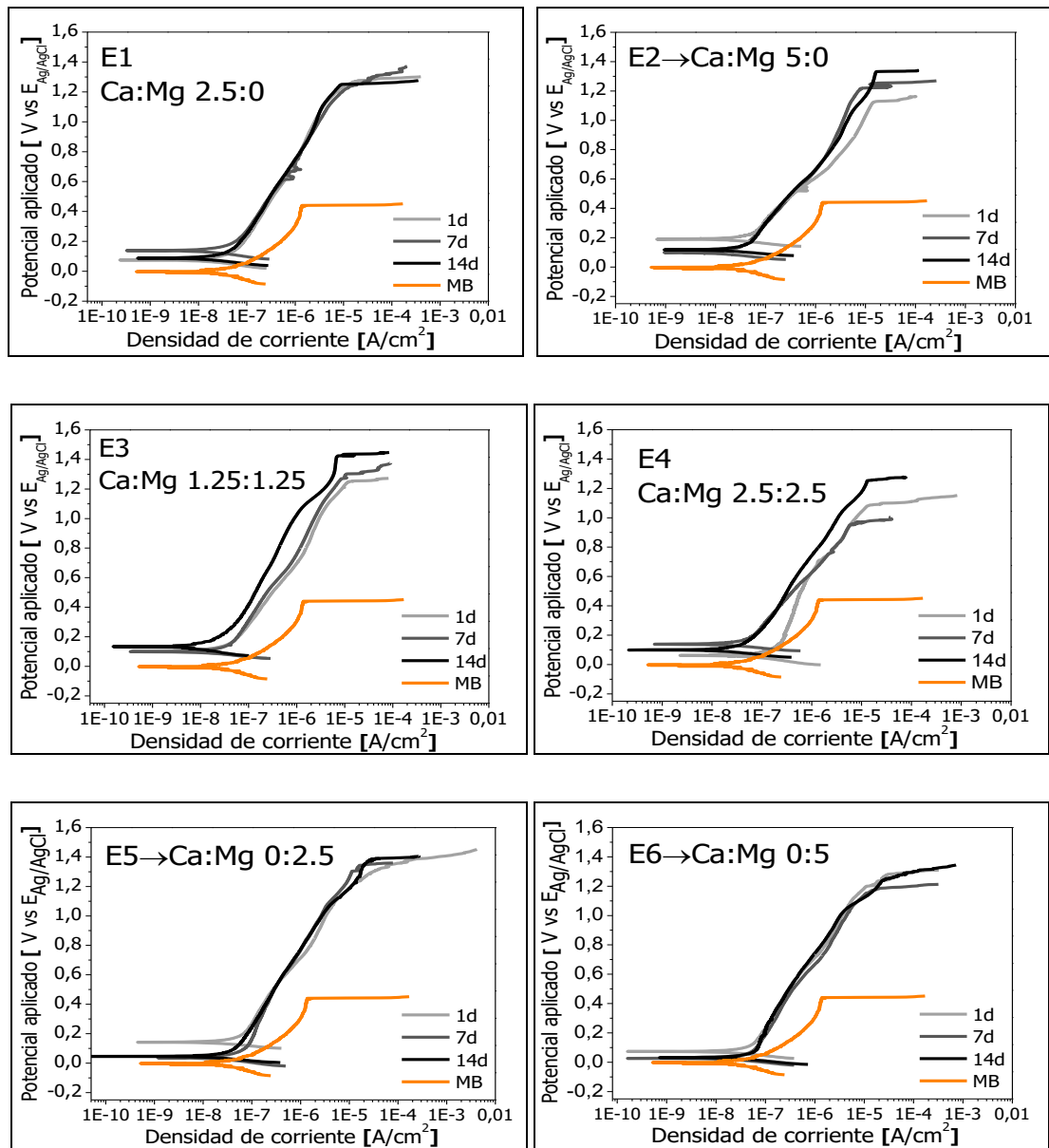
Figura 30. Curvas de Potencial de circuito abierto para los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para: a) 1 y b) 14 días de envejecimiento.



Por otro lado, en la Figura 31 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos Sb-Sd. En líneas generales, se observa que todos los recubrimientos presentan un comportamiento electroquímico similar, independiente del tiempo de envejecimiento, y que exhiben mayor grado de protección en comparación con el material base. Sin embargo, la deposición de recubrimientos biomiméticos sobre las películas barrera multicapa, genera una disminución en las propiedades protectoras en comparación con el recubrimiento SB, reflejado en un aumento de la densidad de corriente de corrosión (Figura 32a). Este comportamiento se acentúa con el aumento en la concentración de las sales posiblemente debido al menor grado de homogeneidad de las películas sintetizadas, pero además parece indicar que todavía existe cierto grado de

interacción entre el recubrimiento bioactivo y el recubrimiento barrera que reduce las propiedades electroquímicas de este último.

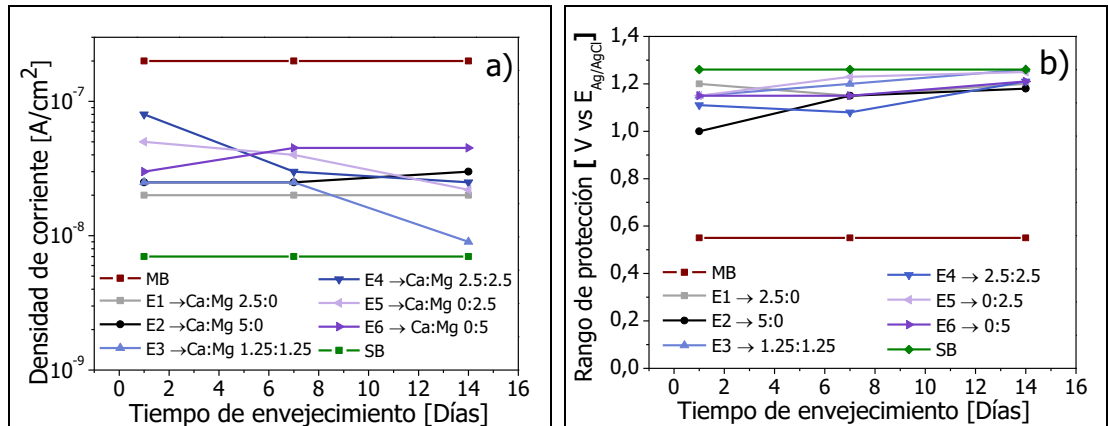
Figura 31. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes y tiempos de envejecimiento.



Finalmente, la Figura 32b permite observar que, con el aumento en la concentración de sales de calcio, el rango de protección disminuye ligeramente con respecto al

recubrimiento barrera, principalmente para los primeros tiempos de envejecimiento. Sin embargo, esta variación no es significativa con respecto a la protección ofrecida por el material base.

Figura 32. a) Densidad de corriente de corrosión y b) Rango de protección de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes.



7.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). En las Figuras 33-38 se presentan los diagramas de Bode de los recubrimientos con diferentes concentraciones de calcio y magnesio, con 1 y 14 días de envejecimiento depositados sobre 6 capas de las películas barrera con 21 días de envejecimiento, donde se observa en líneas generales que la impedancia total disminuye en comparación con el recubrimiento barrera (10^6 Ohm), hasta un valor alrededor de 10^5 Ohm y se mantiene relativamente invariable en este valor. De igual manera, se puede apreciar que, con el aumento del tiempo de envejecimiento, el comportamiento electroquímico de los recubrimientos es más estable durante el periodo de inmersión.

Además, se puede apreciar, para los recubrimientos con concentración de sales de magnesio en diferentes proporciones, con o sin calcio y frecuencias superiores a 1000 Hz, una disminución en el ángulo de fase hacia valores negativos asociado a un comportamiento inductivo que se produce debido a la saturación iónica del recubrimiento y que da lugar a procesos de adsorción y desorción de especies.

Figura 33. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 2,5:0 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.

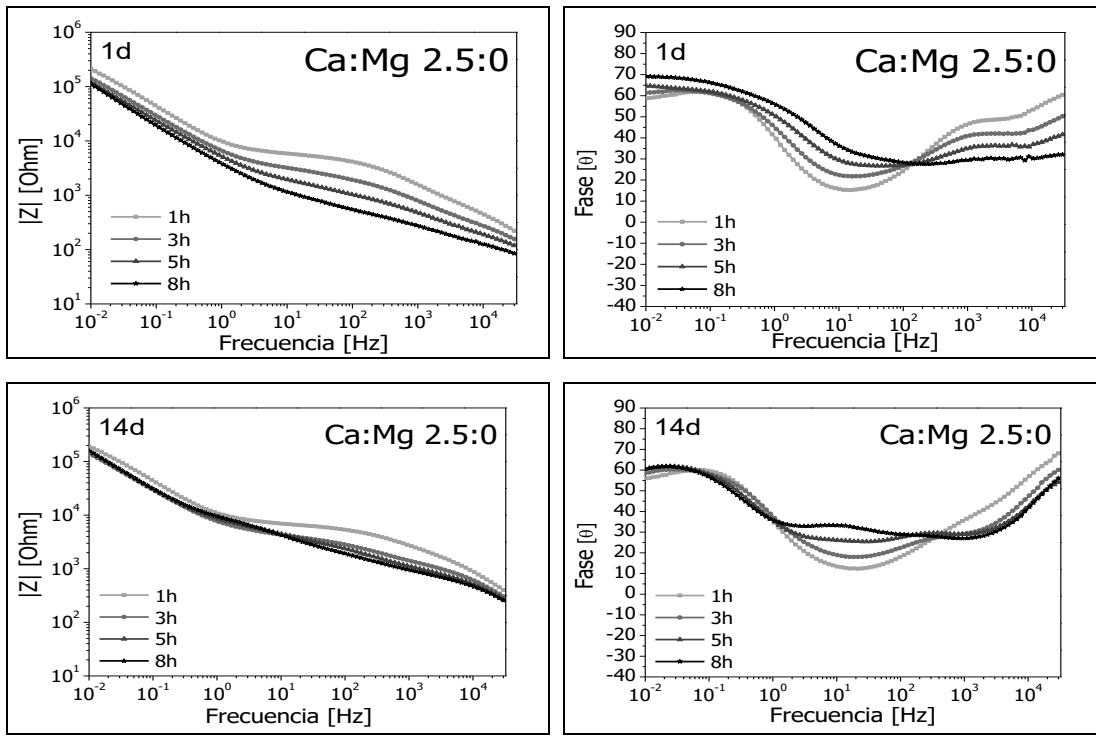


Figura 34. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 5:0 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.

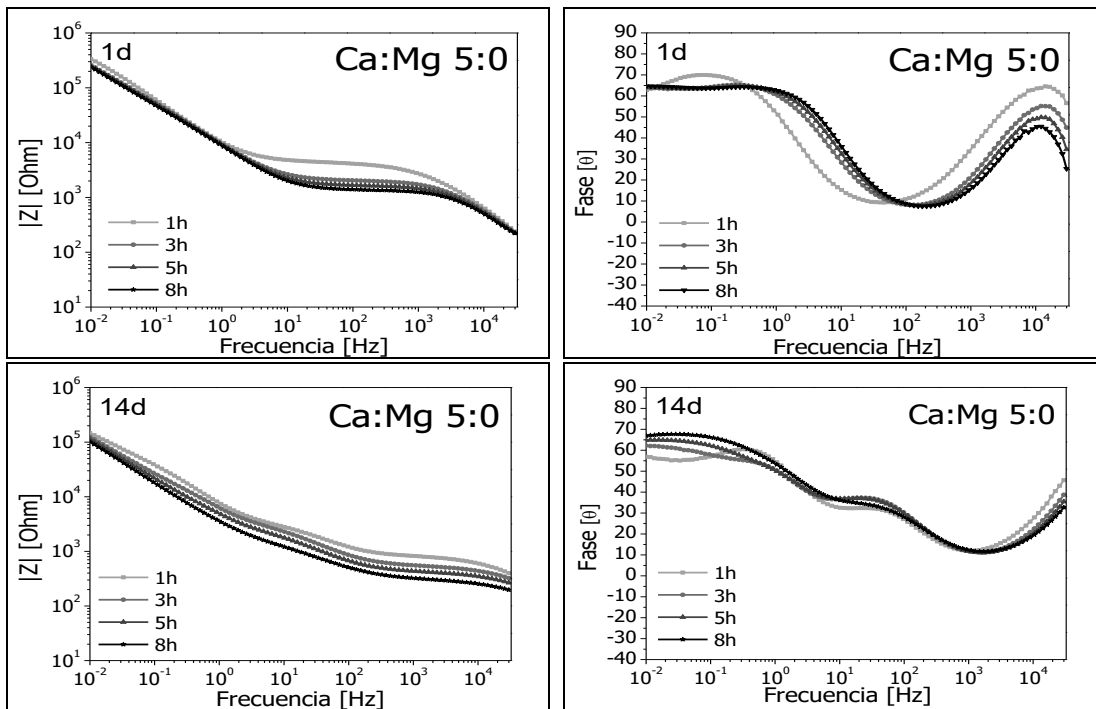


Figura 35. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 1,25:1,25 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.

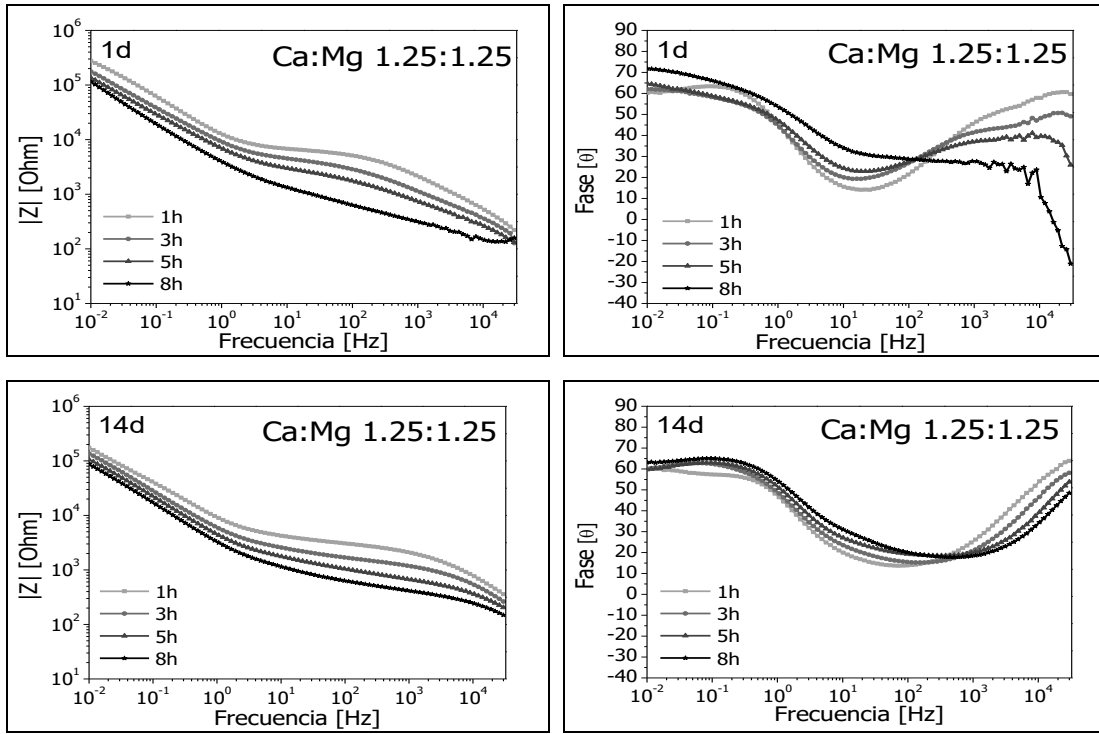


Figura 36. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 2,5:2,5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.

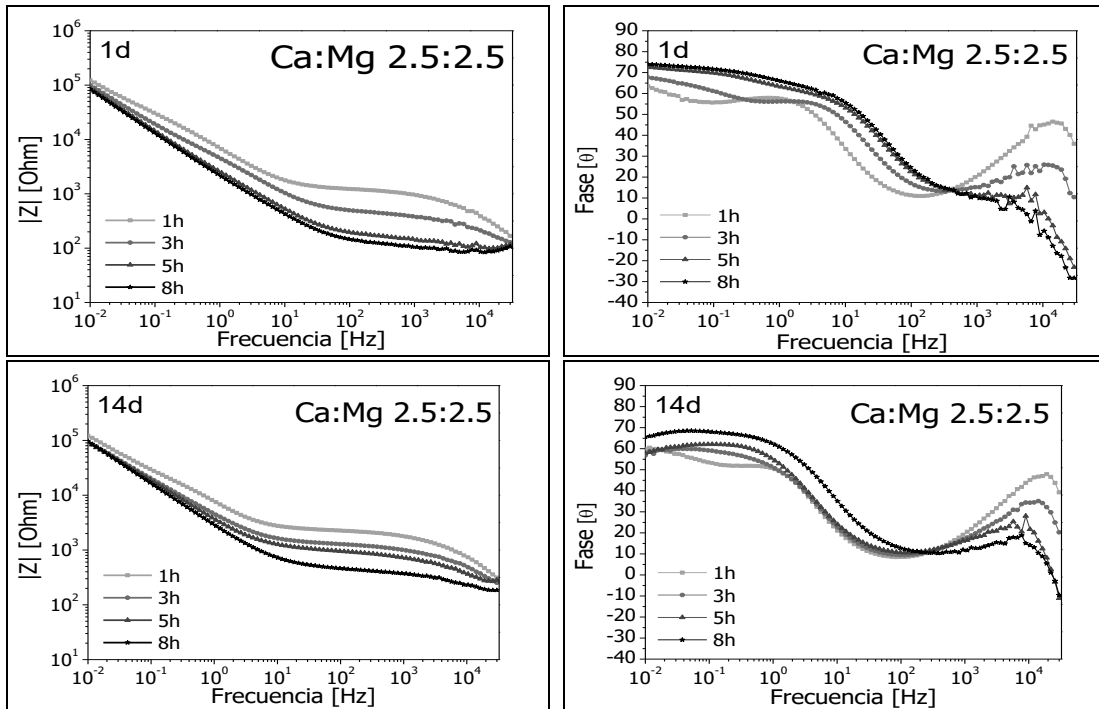


Figura 37. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 0:2,5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.

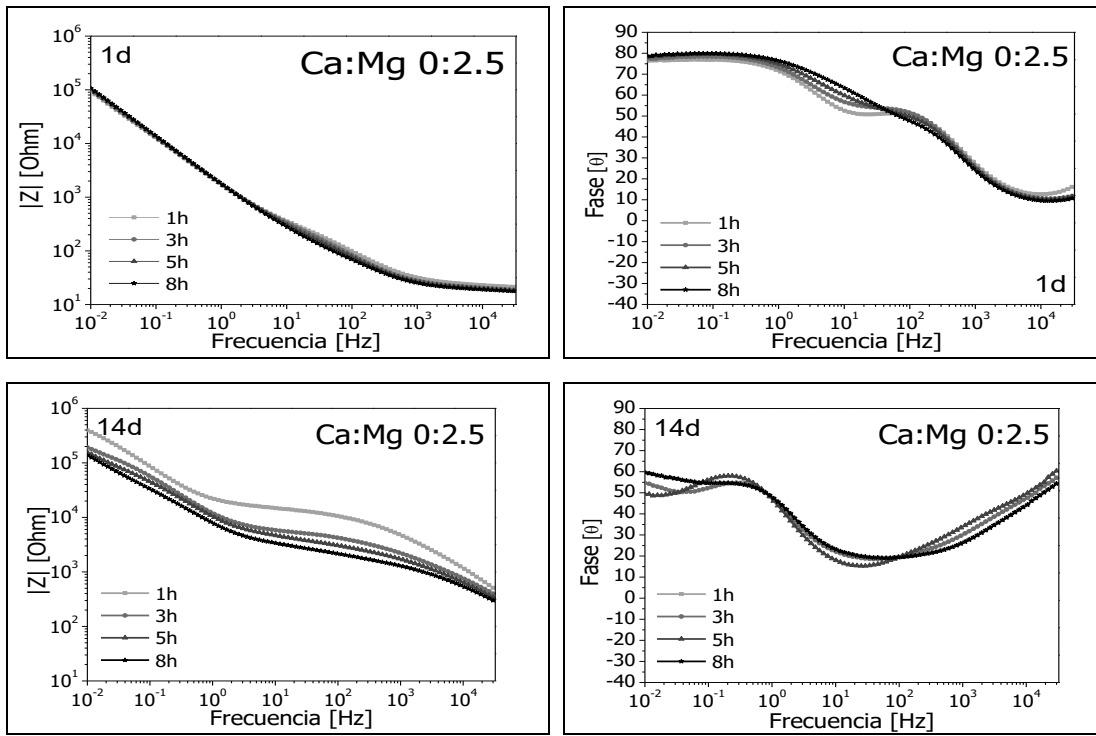
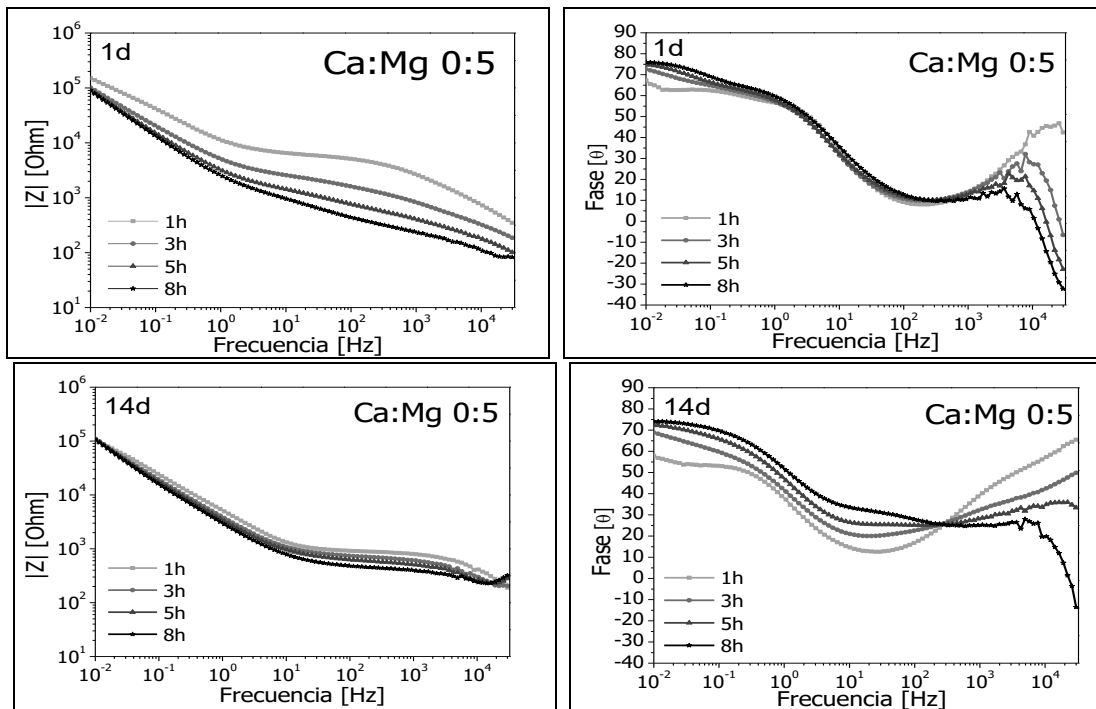


Figura 38. Diagramas de Bode del recubrimiento con relación Ca:Mg 0:5 con diferentes tiempos de envejecimiento después de inmersión en SBF.



Esto comportamiento se puede atribuir a la liberación de iones de magnesio y calcio de las películas dopadas en forma de Mg^+ , $Mg(OH)^+$, Ca^+ y $Ca(OH)^+$, y que aumenta la actividad iónica de la solución. Este fenómeno se encuentra favorecido por la presencia de magnesio en el recubrimiento, lo cual parece indicar que este elemento es el promotor del proceso de adsorción-desorción (T and T 2016)(Van PHUONG, GUPTA, and MOON 2017)(Ascencio, Pekguleryuz, and Omanovic 2015)(Turhan et al. 2009).

De igual manera, se observa que, con el aumento del tiempo de envejecimiento, esta disminución en el ángulo de fase va disminuyendo, posiblemente debido al mayor grado de hidrólisis y condensación que conduce a recubrimientos más homogéneos, con mayor grado de protección y a procesos más controlados de disolución.

7.3.3. Microscopía electrónica de barrido después de inmersión. En las Figura 39 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos barrera-biomiméticos (SB-Sd) con 21 y 1 día de envejecimiento respectivamente, después de inmersión. Para tiempos de envejecimiento iniciales no hay evidencia de la deposición de fosfatos sobre la superficie de las películas, lo que se puede atribuir al bajo grado de condensación de estos recubrimientos y formación de sílice responsable de la formación de la región interfacial biomimética [72][73].

Por su parte, los recubrimientos con 14 días de envejecimiento presentan mayor grado de condensación. Este hecho junto con la aparición de fenómenos de adsorción-desorción en presencia de Mg y Ca, permite la formación de fosfatos de calcio sobre la superficie del recubrimiento, precursoras de las apatitas. Tal es el caso de lo observado sobre las películas sintetizadas con relación Ca:Mg 1,25:1,25 y 2,5:2,5, en las que la combinación de ambos elementos permite observar indicios de un comportamiento biomimético de los recubrimientos (Figura 40).

Figura 39. Micrografías electrónicas (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con diferentes concentraciones de sales dopantes para 1 día de envejecimiento después de inmersión.

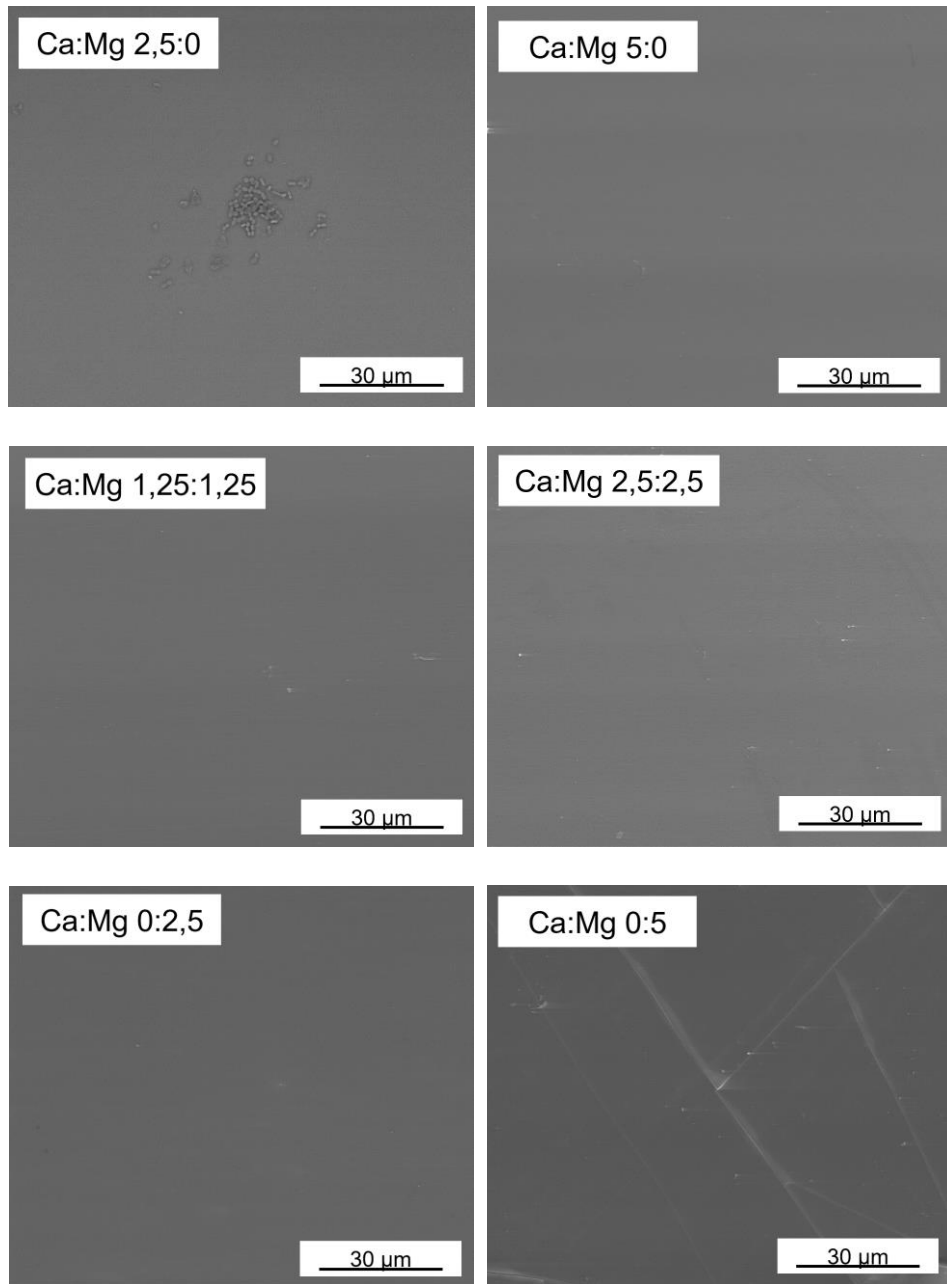
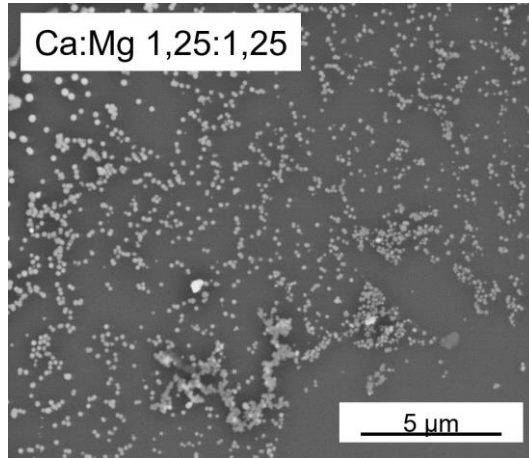
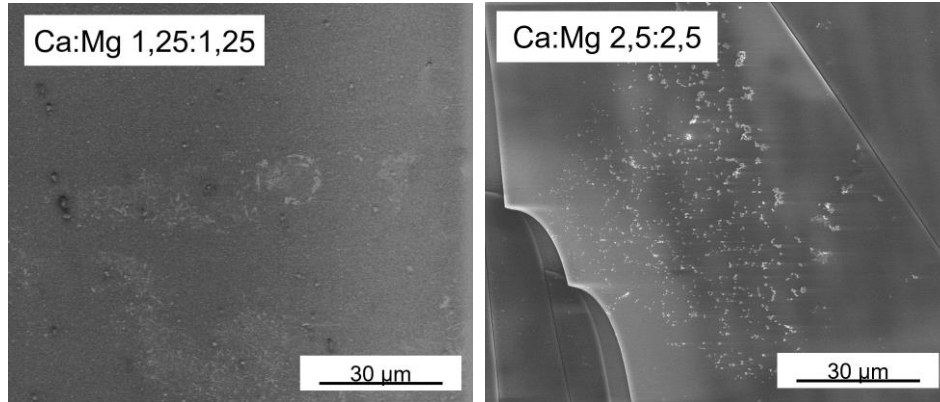
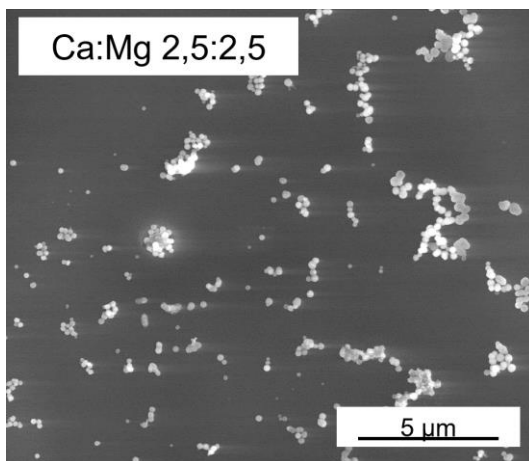


Figura 40. Micrografías electrónicas (SEM) de los recubrimientos SB-Sd con 14 días de envejecimiento a diferentes relaciones Ca:Mg y sus respectivos EDS, después de inmersión.



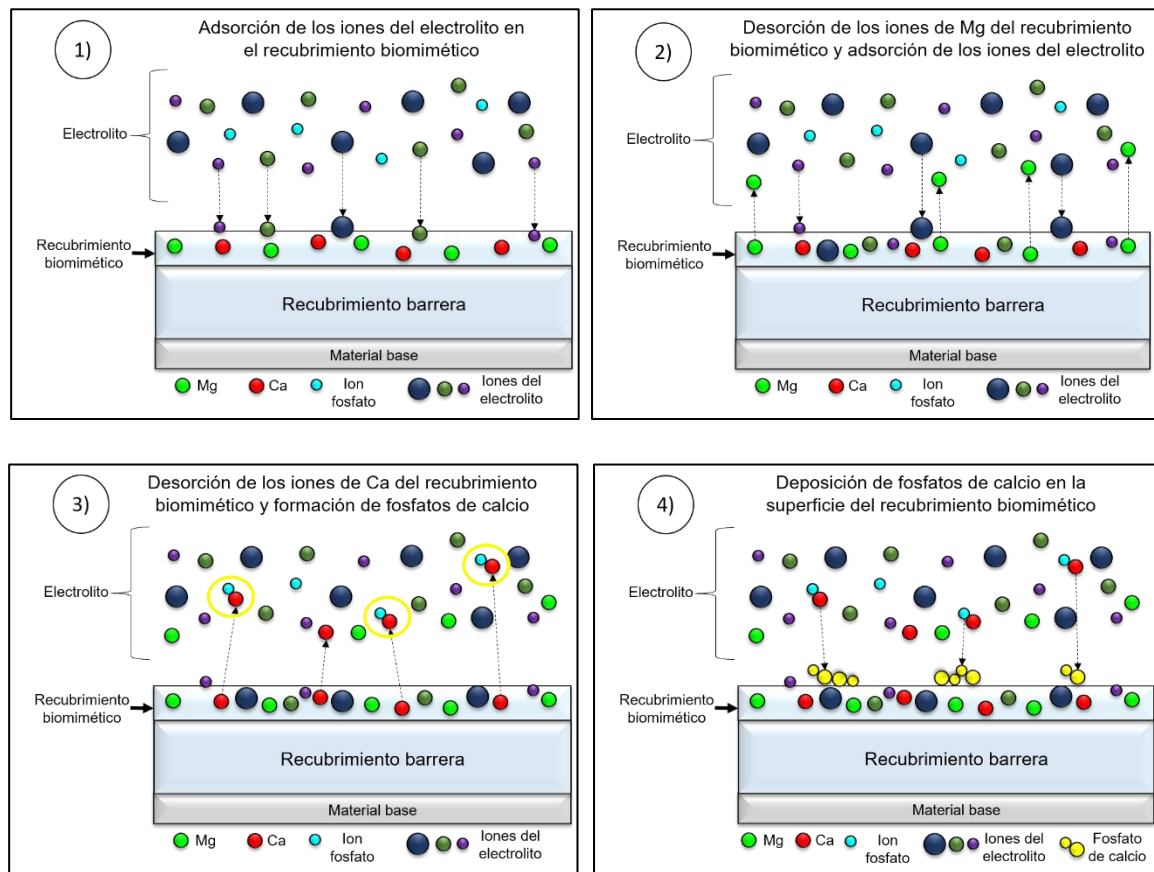
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	11.01	19.04
<i>OK</i>	35.63	46.27
<i>FeL</i>	01.76	00.65
<i>NaK</i>	00.33	00.30
<i>MgK</i>	00.29	00.25
<i>SiK</i>	37.82	27.98
<i>PK</i>	00.47	00.31
<i>ClK</i>	00.23	00.13
<i>CaK</i>	00.77	00.40
<i>CrK</i>	11.70	04.68
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	13.23	21.74
<i>OK</i>	33.05	40.77
<i>SiK</i>	52.23	36.70
<i>PK</i>	00.33	00.21
<i>CaK</i>	01.15	00.57
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Se concluye, por tanto, que la deposición de apatitas se encuentra favorecida sólo en los recubrimientos con presencia de las dos sales dopantes debido posiblemente a que como se ha venido evidenciando y según literatura, el calcio favorece la precipitación de la apatita por medio de reacciones de intercambio iónico en ambientes fisiológicos, mientras el magnesio hace el papel de catalizador, activando o estimulando la proliferación de las mismas, mientras controla el crecimiento de los cristales de las apatitas (Qi et al. 2008)(Dai et al. 2011), por lo que se puede concluir, que la combinación de estas dos sales, en proporciones adecuadas, permite la síntesis de recubrimientos biomiméticos.

Figura 41. Mecanismo de difusión para recubrimientos con barrera biomiméticos.



Debido a lo anterior, en la Figura 41 se plantea un mecanismo para el proceso de adsorción-desorción que se da en los recubrimientos barrera biomiméticos, el cual comienza con la interacción de los iones del electrolito con el recubrimiento, que

generan que los cationes de magnesio (color verde) se liberen del recubrimiento para hacer parte de la solución, y generar así un mayor grado de interacción iónica, que trae como consecuencia la desorción de los cationes de calcio (color rojo) del recubrimiento que, al pasar a ser parte del electrolito, reaccionan con los fosfatos presentes en el mismo, para dar lugar a la formación de fosfatos de calcio insolubles (color amarillo), que finalmente se depositan sobre la superficie de la película y le otorgan el carácter biomimético a la misma.

8. CONCLUSIONES

- La síntesis sol-gel con precursores soles TEOS/GPTMS, empleando ácido acético/ácido nítrico como catalizador/estabilizante permite obtener soles estables en el tiempo y recubrimientos barrera homogéneos y continuos.
- El aumento de la temperatura de curado, así como la deposición de múltiples capas de recubrimiento barrera sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L, mejora significativamente el comportamiento electroquímico en medios fisiológicos de la película barrera, disminuyendo su densidad de corriente y ampliando significativamente el rango de protección.
- La adición de nitrato de calcio y nitrato de magnesio a los soles acelera el proceso de gelificación de los mismos, que afectan la morfología de los recubrimientos en comparación con los soles sin sales dopantes, lo que conduce a la formación de recubrimientos con ampollamiento, debido a la presencia de enlaces Si-O-Ca y Si-O-Mg. Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento se disminuye este efecto.
- El estudio de biomiménesis de los recubrimientos reveló que la presencia simultánea de sales de calcio y magnesio en el recubrimiento favorece la precipitación de fosfatos de calcio, debido a que, por un lado, el calcio por interacción con el fluido fisiológico, permite la precipitación de apatita biológica, mientras que el magnesio estimula la proliferación de las mismas, a medida que controla el crecimiento de cristales de apatita, otorgándole a las películas un carácter biomimético.

9. RECOMENDACIONES

- Estudiar la interacción de las capas de los recubrimientos barreras-dopados depositadas sobre el acero inoxidable AISI 316L
- Realizar un estudio de biomimético de los recubrimientos dopados con periodos prolongados (alrededor de 3-4 semanas) en solución PBS para evaluar con mayor profundidad la interacción de las sales dopantes Ca:Mg así como el mecanismo de formación de hidroxiapatita.
- Desarrollar el estudio de los recubrimientos SB-Sd en medios in vitro celulares.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] A. Mahapatro, "Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 55, pp. 227–251, 2015.
- [2] S. F. E, L. Shi, Z. G. Guo, and W. M. Liu, "The recent progress of tribological biomaterials," *Biosurface and Biotribology*, vol. 1, no. 2, pp. 81–97, 2015.
- [3] F. Gil, M. Ginebra, and J. Planell, "Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros," *Biomecánica*, vol. 13, pp. 73–78, 1999.
- [4] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1796–1806, 2008.
- [5] Y. T. Caballero, E. A. Rondón, L. Rueda, C. A. Hernández Barrios, A. Coy, and F. Viejo, "Corrosion resistance of multilayer hybrid sol-gel coatings deposited on the AISI 316L austenitic stainless steel," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, p. 12014, 2016.
- [6] W. Cieslak *et al.*, "Highly sensitive measurement of whole blood chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry," *Clin. Biochem.*, vol. 46, no. 3, pp. 266–270, 2013.
- [7] K. de Groot, J. G. Wolke, and J. a Jansen, "Calcium phosphate coatings for medical implants.," *J. Eng. Med.*, vol. 212, no. 2, pp. 137–147, 1998.
- [8] S. Kapoor, A. Goel, M. J. Pascual, and J. M. F. Ferreira, "Alkali-free bioactive diopside-tricalcium phosphate glass-ceramics for scaffold fabrication: Sintering and crystallization behaviours," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 432, pp. 81–89, 2016.
- [9] K. Suchanek *et al.*, "Crystalline hydroxyapatite coatings synthesized under hydrothermal conditions on modified titanium substrates," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 51, pp. 57–63, 2015.

- [10] M. Catauro, F. Bollino, R. A. Renella, and F. Papale, "Sol-gel synthesis of SiO₂-CaO-P₂O₅ glasses: Influence of the heat treatment on their bioactivity and biocompatibility," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12578–12588, 2015.
- [11] M. Malakauskaite-Petruleviciene, Z. Stankeviciute, G. Niaura, A. Prichodko, and A. Kareiva, "Synthesis and characterization of sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films spin-coated on silicon substrate," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7421–7428, 2015.
- [12] R. L. Siqueira and E. D. Zanotto, "The influence of phosphorus precursors on the synthesis and bioactivity of SiO₂-CaO-P₂O₅ sol-gel glasses and glass-ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 24, no. 2, pp. 365–379, 2013.
- [13] G. M. Raghavendra, K. Varaprasad, and T. Jayaramudu, "DEVELOPMENT AND BIOMEDICAL," pp. 21–44, 2015.
- [14] S. V. Lamaka *et al.*, "Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 14, pp. 4773–4783, 2008.
- [15] C. A. Hernández-Barrios, É. N. Remolina, G. A. Contreras, N. J. Parada, A. E. Coy, and F. Viejo, "Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 251–261, 2014.
- [16] G. Qi *et al.*, "In vitro effect of magnesium inclusion in sol-gel derived apatite," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5176–5180, 2008.
- [17] R. Gilbert Triplett and O. Budinskaya, "New Frontiers in Biomaterials," *Oral Maxillofac. Surg. Clin. North Am.*, vol. 29, no. 1, pp. 105–115, 2017.
- [18] J. Venkatesan, S.-K. Kim, and T. W. Wong, *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*. 2015.
- [19] Z. Zhen, Y. Zheng, Z. Ge, C. Lai, and T. Xi, "Biological Effect and Molecular

- Mechanism Study of Biomaterials Based on Proteomic Research,” *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017.
- [20] K. Hagihara, T. Nakano, and K. Sasaki, “Anomalous strengthening behavior of CoCrMo alloy single crystals for biomedical applications,” *Scr. Mater.*, vol. 123, pp. 149–153, 2016.
- [21] D. Beyersmann and A. Hartwig, “Carcinogenic metal compounds: Recent insight into molecular and cellular mechanisms,” *Arch. Toxicol.*, vol. 82, no. 8, pp. 493–512, 2008.
- [22] A. S. ergeevna Skarabhatava *et al.*, “Plasma and mitochondrial membrane perturbation induced by aluminum in human peripheral blood lymphocytes,” *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 31, pp. 37–44, 2015.
- [23] E. Matykina, R. Arrabal, R. Z. Valiev, J. M. Molina-Aldareguia, P. Belov, and I. Sabirov, “Electrochemical Anisotropy of Nanostructured Titanium for Biomedical Implants,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 1221–1232, 2015.
- [24] D. A. I. Araya, “Preparación De Recubrimientos Nanoestructurados Para La Oseointegración De Superficies De Titanio,” *PhD Propos.*, vol. 1, pp. 1–53, 2015.
- [25] M. Roy, V. K. Balla, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, “Compositionally graded hydroxyapatite/tricalcium phosphate coating on Ti by laser and induction plasma,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 2, pp. 866–873, 2011.
- [26] J. Ma, C. Z. Chen, D. G. Wang, X. G. Meng, and J. Z. Shi, “Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 6, pp. 1911–1916, 2010.
- [27] C. L. M. Rojas, *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel*. 2012.
- [28] M. Gobara, H. Kamel, R. Akid, and A. Baraka, “Corrosion behaviour of AA2024

- coated with an acid-soluble collagen/hybrid silica sol-gel matrix," *Prog. Org. Coatings*, vol. 89, pp. 57–66, 2015.
- [29] A. M. Barberena-Fernández, P. M. Carmona-Quiroga, and M. T. Blanco-Varela, "Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 145–152, 2015.
- [30] H. Rahimi, R. Mozafarinia, R. Shoja Razavi, E. Paimozd, and A. Hojjati Najafabadi, "Processing and Properties of GPTMS-TEOS Hybrid Coatings on 5083 Aluminium Alloy," *Adv. Mater. Res.*, vol. 239–242, pp. 736–742, 2011.
- [31] W. G. Ji, J. M. Hu, L. Liu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, "Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 8, pp. 4789–4795, 2007.
- [32] J. B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, and V. B. Mišković-Stanković, "Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 11, pp. 3508–3517, 2010.
- [33] L. M. Rueda, C. Nieves, C. A. Hernández Barrios, A. E. Coy, and F. Viejo, "Design of TEOS-GPTMS sol-gel coatings on rare-earth magnesium alloys employed in the manufacture of orthopaedic implants," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, p. 12013, 2016.
- [34] C. Viazzi, A. Deboni, J. Zoppas Ferreira, J.-P. Bonino, and F. Ansart, "Synthesis of Ytria Stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production," *Solid State Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 1023–1028, 2006.
- [35] M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martin-Aranda, A. J. Lopez-Peinado, and J. D. D. Lopez-Gonzalez, "ZrO₂ obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural characteristics," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 3743–3748, 1994.

- [36] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [37] M. J. Pomeroy, "Ceramic Materials," pp. 8–9, 2016.
- [38] C. S. G. Brinker, *Sol-Gel science the physics and chemistry of sol-gel processing*. USA: Academic press, 1990.
- [39] C. Araujo-Andrade, G. Ortega-Zarzosa, S. Ponce-Castañeda, J. R. Martínez, F. Villegas-Aguirre, and F. Ruiz, "Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles usando espectroscopía infrarroja," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 46, no. 6, pp. 593–597, 2000.
- [40] P. Kubisa and S. Penczek, "Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 10, pp. 1409–1437, Dec. 1999.
- [41] S. PENCZEK, M. CYPRIK, A. DUDA, P. KUBISA, and S. SLOMKOWSKI, "Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 247–282, Feb. 2007.
- [42] P. Innocenzi, "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 309–319, 2003.
- [43] G. Rosace *et al.*, "Halochromic resorufin-GPTMS hybrid sol-gel: Chemical-physical properties and use as pH sensor fabric coating," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 241, pp. 85–95, 2017.
- [44] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.
- [45] I. Jaramillo, C. Morales, A. Betancur, J. Cruz, and P. Gañán, "Estudio Del Curado De Resinas Epóxicas Empleando Espectroscopía Infrarroja," vol. 143, pp. 67–80, 2004.

- [46] R. Zandi-Zand, A. Ershad-Langroudi, and A. Rahimi, "Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 14–15, pp. 1307–1311, 2005.
- [47] L. Téllez, F. Rubio, R. Peña-Alonso, and J. Rubio, "Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio)," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 43, no. 5, pp. 883–890, 2004.
- [48] C. Hernández, N. Duarte, L. Hernández, D. Peña, A. Coy, and F. Viejo, "Síntesis , caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE," *Iteckne*, vol. 10, pp. 249–258, 2013.
- [49] J. R. Mart, "Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja," *Rev. Mex. física*, vol. 48, no. 2, pp. 142–149, 2002.
- [50] U. Schubert, N. Hiising, and A. Lorenz, "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel," pp. 2010–2027, 2010.
- [51] J. Macan, H. Ivanković, M. Ivanković, and H. J. Mencer, "Study of cure kinetics of epoxy-silica organic–inorganic hybrid materials," *Thermochim. Acta*, vol. 414, no. 2, pp. 219–225, May 2004.
- [52] G. LU, J. SUN, and Q. ZHOU, "Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Curing Agent Modified by Silane," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 15, no. 6, pp. 899–905, Dec. 2007.
- [53] R. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio., J. Rubio Alonso, F. Rubio Alonso, and J. L. Oteo Mazo, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. La Sociedad, 2005.
- [54] E. P. F. Neto, J. C. Noveletto, S. Ullah, and U. P. R. Filho, "The Effect of Ormosil Matrix Composition and Alkaline Earth Metal Doping on the

- Photochromic Response of Ormosil-Phosphotungstate Films,” vol. 26, no. 12, pp. 2598–2606, 2015.
- [55] A. Chemtob, M. Peter, and C. Belon, “Macroporous organosilica films via a template-free photoinduced sol – gel process,” pp. 9104–9112, 2010.
- [56] C. Brinker, “HYDROLYSIS AND CONDENSATION OF SILICATES: EFFECTS ON STRUCTURE,” vol. 100, pp. 31–50, 1988.
- [57] L. Musante, “VARIABLES DE SINTESIS EN LA OBTENCION DE NANOSILICES MEDIANTE SOL-GEL,” 2008.
- [58] U. Piratoba, E. Vera, and C. Ortiz, “Basic aspects in the interpretation of the diagrams of electrochemical impedance,” *DYNA*, vol. 77(162), 2010.
- [59] T. Pérez, “Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.” Universidad Autónoma de Campeche., México.
- [60] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, vol. 48. 2008.
- [61] G. X. Shen, Y. C. Chen, and C. J. Lin, “Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method,” *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1–2, pp. 130–136, 2005.
- [62] A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications,” *Mod. Asp. Electrochem.*, vol. 32, pp. 143–248, 1999.
- [63] D. Alsina, E. Cagnola, R. Güemes, J. C. Nosedá, and H. Odetti, “Química Conceptos fundamentales,” pp. 978–987, 2015.
- [64] S. R. Kunst *et al.*, “Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinplate,” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 1071–1081, 2014.
- [65] P. Innocenzi, T. Kidchob, and T. Yoko, “Hybrid organic-inorganic sol-gel

- materials based on epoxy-amine systems,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 225–235, 2005.
- [66] I. Y. Kim, G. Kawachi, K. Kikuta, S. B. Cho, M. Kamitakahara, and C. Ohtsuki, “Preparation of bioactive spherical particles in the CaO–SiO₂ system through sol–gel processing under coexistence of poly(ethylene glycol),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 8, pp. 1595–1602, Jan. 2008.
- [67] J. García, T. López, M. Álvarez, D. H. Aguilar, and P. Quintana, “Spectroscopic, structural and textural properties of CaO and CaO–SiO₂ materials synthesized by sol–gel with different acid catalysts,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 729–732, Jan. 2008.
- [68] H. Yang *et al.*, “The effect of MgO and SiO₂ codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 6, pp. 940–943, Apr. 2012.
- [69] M. Eslami, Z. Hamnabard, and N. Ali, “Synthesis and spectral properties of Nd-doped glass-ceramics in SiO₂-CaO-MgO system prepared by sol-gel method,” *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 6, pp. 595–599, Jun. 2013.
- [70] U. Vijayalakshmi Natarajan and S. Rajeswari, “Influence of calcium precursors on the morphology and crystallinity of sol-gel-derived hydroxyapatite nanoparticles,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 21, pp. 4601–4611, 2008.
- [71] E. Ozkazanc, S. Zor, H. Ozkazanc, H. Y. Guney, and U. Abaci, “Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 1, pp. 356–362, Mar. 2012.
- [72] B. T and N. T, “Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Observation on Scratched Epoxy Coated Carbon Steel in Saturated Ca(OH)₂ with Various Chloride Concentration,” *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 7, no. 4, 2016.

- [73] N. Van PHUONG, M. GUPTA, and S. MOON, "Enhanced corrosion performance of magnesium phosphate conversion coating on AZ31 magnesium alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 27, no. 5, pp. 1087–1095, 2017.
- [74] M. Ascencio, M. Pekguleryuz, and S. Omanovic, "An investigation of the corrosion mechanisms of WE43Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The effect of electrolyte renewal," *Corros. Sci.*, vol. 91, no. 0, pp. 297–310, 2015.
- [75] M. C. Turhan, R. Lynch, M. S. Killian, and S. Virtanen, "Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn)," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 250–257, 2009.
- [76] C. Dai, H. Guo, J. Lu, J. Shi, J. Wei, and C. Liu, "Osteogenic evaluation of calcium/magnesium-doped mesoporous silica scaffold with incorporation of rhBMP-2 by synchrotron radiation-based μ CT," *Biomaterials*, vol. 32, no. 33, pp. 8506–8517, 2011.

BIBLIOGRAFÍA

- Alsina, Daniel, Edgardo Cagnola, René Güemes, Juan Carlos Nosedá, and Héctor Odetti. 2015. "Química Conceptos Fundamentales," 978–87.
- Araujo-Andrade, C., G. Ortega-Zarzosa, S. Ponce-Castañeda, J. R. Martínez, F. Villegas-Aguirre, and F. Ruiz. 2000. "Análisis de Las Reacciones de Hidrólisis Y Condensación En Muestras de Sílica Xerogeles Usando Espectroscopía Infrarroja." *Revista Mexicana de Física* 46 (6): 593–97.
- Araya, Débora Alejandra Inzunza. 2015. "Preparación De Recubrimientos Nanoestructurados Para La Oseointegración De Superficies De Titanio." *PhD Proposal* 1: 1–53. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- Ascencio, M, M Pekguleryuz, and S Omanovic. 2015. "An Investigation of the Corrosion Mechanisms of WE43Mg Alloy in a Modified Simulated Body Fluid Solution: The Effect of Electrolyte Renewal." *Corrosion Science* 91 (0): 297–310. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.034.
- Bajat, Jelena B., Ingrid Milošev, Željka Jovanović, and Vesna B. Mišković-Stanković. 2010. "Studies on Adhesion Characteristics and Corrosion Behaviour of Vinyltriethoxysilane/epoxy Coating Protective System on Aluminium." *Applied Surface Science* 256 (11): 3508–17. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.100.
- Barberena-Fernández, A. M., P. M. Carmona-Quiroga, and M. T. Blanco-Varela. 2015. "Interaction of TEOS with Cementitious Materials: Chemical and Physical Effects." *Cement and Concrete Composites* 55: 145–52. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.09.010.
- Beyersmann, Detmar, and Andrea Hartwig. 2008. "Carcinogenic Metal Compounds: Recent Insight into Molecular and Cellular Mechanisms." *Archives of Toxicology* 82 (8): 493–512. doi:10.1007/s00204-008-0313-y.
- Brinker, C. 1988. "HYDROLYSIS AND CONDENSATION OF SILICATES:

EFFECTS ON STRUCTURE” 100: 31–50.

Brinker, C. Scherer G. 1990. *Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. USA: Academic press.

Caballero, Y T, E A Rondón, L Rueda, C A Hernández Barrios, A Coy, and F Viejo. 2016. “Corrosion Resistance of Multilayer Hybrid Sol-Gel Coatings Deposited on the AISI 316L Austenitic Stainless Steel.” *Journal of Physics: Conference Series* 687: 12014. doi:10.1088/1742-6596/687/1/012014.

Catauro, M., F. Bollino, R. A. Renella, and F. Papale. 2015. “Sol-Gel Synthesis of SiO₂-CaO-P₂O₅ Glasses: Influence of the Heat Treatment on Their Bioactivity and Biocompatibility.” *Ceramics International* 41 (10): 12578–88. doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.075.

Chemtob, Abraham, Mathieu Peter, and Cindy Belon. 2010. “Macroporous Organosilica Films via a Template-Free Photoinduced Sol – Gel Process,” 9104–12. doi:10.1039/c0jm00791a.

Cieslak, Wendy, Kathleen Pap, Dustin R. Bunch, Edmunds Reineks, Raymond Jackson, Roxanne Steinle, and Sihe Wang. 2013. “Highly Sensitive Measurement of Whole Blood Chromium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.” *Clinical Biochemistry* 46 (3). The Canadian Society of Clinical Chemists. Published by Elsevier Inc. All rights reserved.: 266–70. doi:10.1016/j.clinbiochem.2012.10.035.

Dai, Chenglong, Han Guo, Jingxiong Lu, Jianlin Shi, Jie Wei, and Changsheng Liu. 2011. “Osteogenic Evaluation of Calcium/magnesium-Doped Mesoporous Silica Scaffold with Incorporation of rhBMP-2 by Synchrotron Radiation-Based μ CT.” *Biomaterials* 32 (33): 8506–17. doi:10.1016/j.biomaterials.2011.07.090.

E, S.F., L. Shi, Z.G. Guo, and W.M. Liu. 2015. “The Recent Progress of Tribological Biomaterials.” *Biosurface and Biotribology* 1 (2): 81–97. doi:10.1016/j.bsbt.2015.06.002.

- Eslami, Masoud, Zohreh Hamnabard, and Nemat Ali. 2013. "Synthesis and Spectral Properties of Nd-Doped Glass-Ceramics in SiO₂-CaO-MgO System Prepared by Sol-Gel Method." *Journal of Rare Earths* 31 (6): 595–99. doi:10.1016/S1002-0721(12)60326-3.
- García, J., T. López, M. Álvarez, D.H. Aguilar, and P. Quintana. 2008. "Spectroscopic, Structural and Textural Properties of CaO and CaO–SiO₂ Materials Synthesized by Sol–gel with Different Acid Catalysts." *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2–9): 729–32. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.074.
- Gil, Fj, Mp Ginebra, and Ja Planell. 1999. "Metales Y Aleaciones Para La Substitución de Tejidos Duros." *Biomecánica* 13: 73–78. doi:10.1016/S0921-5093(97)00778-8.
- Gilbert Triplett, R., and Oksana Budinskaya. 2017. "New Frontiers in Biomaterials." *Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America* 29 (1): 105–15. doi:10.1016/j.coms.2016.08.011.
- Gobara, Mohamed, Hesham Kamel, Robert Akid, and Ahmad Baraka. 2015. "Corrosion Behaviour of AA2024 Coated with an Acid-Soluble Collagen/hybrid Silica Sol-Gel Matrix." *Progress in Organic Coatings* 89. Elsevier B.V.: 57–66. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.07.026.
- Groot, K de, J G Wolke, and J a Jansen. 1998. "Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants." *Journal of Engineering in Medicine* 212 (2): 137–47. doi:10.1243/0954411981533917.
- Hagihara, Koji, Takayoshi Nakano, and Keita Sasaki. 2016. "Anomalous Strengthening Behavior of Co???Cr???Mo Alloy Single Crystals for Biomedical Applications." *Scripta Materialia* 123. Elsevier B.V.: 149–53. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.06.016.
- Hench, Larry L, and Jon K West. 1990. "The Sol-Gel Process." *Chemical Reviews* 90 (1): 33–72. doi:10.1021/cr00099a003.

- Hernández-Barrios, Carlos A., Érika N. Remolina, Geraldine A. Contreras, Nayla J. Parada, Ana E. Coy, and Fernando Viejo. 2014. "Uso Potencial de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Como Alternativa Para La Protección Contra La Corrosión de Aleaciones Ligeras." *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales* 34 (2): 251–61. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84896506948&partnerID=tZOtx3y1>.
- Hernández, Carlos, Nayda Duarte, Leidy Hernández, Darío Peña, Ana Coy, and Fernando Viejo. 2013. "Síntesis , Caracterización Y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Porosos Sol-Gel Dopados Con Acetato de Cerio Sobre La Aleación de Magnesio WE54-AE." *Iteckne* 10: 249–58.
- Innocenzi, Plinio. 2003. "Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview." *Journal of Non-Crystalline Solids* 316 (2–3): 309–19. doi:10.1016/S0022-3093(02)01637-X.
- Innocenzi, Plinio, Tongjit Kidchob, and Toshinobu Yoko. 2005. "Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 35 (3): 225–35. doi:10.1007/s10971-005-2290-4.
- Jaramillo, Isaac, Carolina Morales, Argemiro Betancur, Javier Cruz, and Piedad Gañán. 2004. "Estudio Del Curado De Resinas Epóxicas Empleando Espectroscopía Infrarroja" 143: 67–80.
- Ji, Wei Gang, Ji Ming Hu, Liang Liu, Jian Qing Zhang, and Chu Nan Cao. 2007. "Improving the Corrosion Performance of Epoxy Coatings by Chemical Modification with Silane Monomers." *Surface and Coatings Technology* 201 (8): 4789–95. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.100.
- Kapoor, Saurabh, Ashutosh Goel, Maria J. Pascual, and José M F Ferreira. 2016. "Alkali-Free Bioactive Diopside-Tricalcium Phosphate Glass-Ceramics for Scaffold Fabrication: Sintering and Crystallization Behaviours." *Journal of Non-Crystalline Solids* 432: 81–89. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.033.

- Kim, Ill Yong, Giichiro Kawachi, Koichi Kikuta, Sung Baek Cho, Masanobu Kamitakahara, and Chikara Ohtsuki. 2008. "Preparation of Bioactive Spherical Particles in the CaO–SiO₂ System through Sol–gel Processing under Coexistence of Poly(ethylene Glycol)." *Journal of the European Ceramic Society* 28 (8): 1595–1602. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.006.
- Kubisa, P., and S. Penczek. 1999. "Cationic Activated Monomer Polymerization of Heterocyclic Monomers." *Progress in Polymer Science* 24 (10): 1409–37. doi:10.1016/S0079-6700(99)00028-3.
- Kunst, Sandra Raquel, Lilian Vanessa Rossa Beltrami, Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso, Maria Rita Ortega Veja, Estela Knopp Kerstner Baldin, Tiago Lemos Menezes, and Célia de Fraga Malfatti. 2014. "Effect of Curing Temperature and Architectural (Monolayer and Bilayer) of Hybrid Films Modified with Polyethylene Glycol for the Corrosion Protection on Tinplate." *Materials Research* 17 (4): 1071–81. doi:10.1590/1516-1439.284614.
- Lamaka, S. V., M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, and M. G S Ferreira. 2008. "Novel Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloy." *Electrochimica Acta* 53 (14): 4773–83. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.015.
- Lasia, Andrzej. 1999. "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications." *Modern Aspects Of Electrochemistry* 32: 143–248. doi:10.1007/0-306-46916-2{ }2.
- LU, Guangqi, Jianzhong SUN, and Qiyun ZHOU. 2007. "Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Curing Agent Modified by Silane." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 15 (6): 899–905. doi:10.1016/S1004-9541(08)60022-1.
- Ma, J., C. Z. Chen, D. G. Wang, X. G. Meng, and J. Z. Shi. 2010. "Influence of the Sintering Temperature on the Structural Feature and Bioactivity of Sol-Gel Derived SiO₂-CaO-P₂O₅ Bioglass." *Ceramics International* 36 (6): 1911–16.

doi:10.1016/j.ceramint.2010.03.017.

Macan, J., H. Ivanković, M. Ivanković, and H.J. Mencer. 2004. "Study of Cure Kinetics of Epoxy-Silica Organic-inorganic Hybrid Materials." *Thermochimica Acta* 414 (2): 219–25. doi:10.1016/j.tca.2004.01.004.

Mahapatro, Anil. 2015. "Bio-Functional Nano-Coatings on Metallic Biomaterials." *Materials Science and Engineering C* 55. Elsevier B.V.: 227–51. doi:10.1016/j.msec.2015.05.018.

Malakauskaite-Petruleviciene, Milda, Zivile Stankeviciute, Gediminas Niaura, Aleksandra Prichodko, and Aivaras Kareiva. 2015. "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived Calcium Hydroxyapatite Thin Films Spin-Coated on Silicon Substrate." *Ceramics International* 41 (6). Elsevier: 7421–28. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.055.

Mart, J R. 2002. "Mapeo Estructural de Silica Xerogel Utilizando Espectroscopía Infrarroja." *Revista Mexicana de Física* 48 (2). Sociedad Mexicana de Física: 142–49. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2002000200011&lng=es&nrm=iso&tlng=.

Matykina, E., R. Arrabal, R. Z. Valiev, J. M. Molina-Aldareguia, P. Belov, and I. Sabirov. 2015. "Electrochemical Anisotropy of Nanostructured Titanium for Biomedical Implants." *Electrochimica Acta* 176. Elsevier Ltd: 1221–32. doi:10.1016/j.electacta.2015.07.128.

Musante, L. 2008. "VARIABLES DE SINTESIS EN LA OBTENCION DE NANOSILICES MEDIANTE SOL-GEL."

Neto, Elias P Ferreira, Julia C Noveletto, Sajjad Ullah, and Ubirajara P Rodrigues Filho. 2015. "The Effect of Ormosil Matrix Composition and Alkaline Earth Metal Doping on the Photochromic Response of Ormosil-Phosphotungstate Films" 26 (12): 2598–2606.

Orazem, Mark E., and Bernard Tribollet. 2008. *Electrochemical Impedance*

Spectroscopy. Analysis. Vol. 48. doi:10.1002/9780470381588.

- Ozkazanc, Ersel, Sibel Zor, Hatice Ozkazanc, H. Yuksel Guney, and Ufuk Abaci. 2012. "Synthesis, Characterization and Dielectric Behavior of (ES)-Form polyaniline/cerium(III)-Nitrate-Hexahydrate Composites." *Materials Chemistry and Physics* 133 (1): 356–62. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.01.037.
- Pardo, A., M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina. 2008. "Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels - Combining Effects of Mn and Mo Additions." *Corrosion Science* 50 (6): 1796–1806. doi:10.1016/j.corsci.2008.04.005.
- PENCZEK, S, M CYPRYK, A DUDA, P KUBISA, and S SLOMKOWSKI. 2007. "Living Ring-Opening Polymerizations of Heterocyclic Monomers." *Progress in Polymer Science* 32 (2): 247–82. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.002.
- Pérez, T. n.d. "Aplicación de La Técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) En El Estudio de La Corrosión Del Acero de Refuerzo Embebido En Concreto." México: Universidad Autónoma de Campeche.
- PHUONG, Nguyen Van, Manoj GUPTA, and Sungmo MOON. 2017. "Enhanced Corrosion Performance of Magnesium Phosphate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27 (5): 1087–95. doi:10.1016/S1003-6326(17)60127-4.
- Piratoba, U., E. Vera, and C. Ortiz. 2010. "Basic Aspects in the Interpretation of the Diagrams of Electrochemical Impedance." *DYNA* 77(162).
- Pomeroy, M J. 2016. "Ceramic Materials," 8–9. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.04099-6.
- Qi, Guochao, Sam Zhang, K. A. Khor, Chunming Liu, Xianting Zeng, Wenjian Weng, and Min Qian. 2008. "In Vitro Effect of Magnesium Inclusion in Sol-Gel Derived Apatite." *Thin Solid Films* 516 (16): 5176–80. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.011.

- Raghavendra, Gownolla Malegowd, Kokkarachedu Varaprasad, and Tippabattini Jayaramudu. 2015. "DEVELOPMENT AND BIOMEDICAL," 21–44.
- Rahimi, Hamed, Reza Mozafarinia, Reza Shoja Razavi, Ebrahim Paimozd, and Akbar Hojjati Najafabadi. 2011. "Processing and Properties of GPTMS-TEOS Hybrid Coatings on 5083 Aluminium Alloy." *Advanced Materials Research* 239–242: 736–42. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.736.
- Rojas-Cervantes, M. L., R. M. Martin-Aranda, A. J. Lopez-Peinado, and J. De D. Lopez-Gonzalez. 1994. "ZrO₂ Obtained by the Sol-Gel Method: Influence of Synthesis Parameters on Physical and Structural Characteristics." *J. Mater. Sci.* 29: 3743–48.
- Rojas, Cervantes Luisa María. 2012. *Diseño Y Síntesis de Materiales "a Medida" mediante El Método Sol-Gel.*
- Rosace, Giuseppe, Emanuela Guido, Claudio Colleoni, Marco Brucale, Elpida Piperopoulos, Candida Milone, and Maria Rosaria Plutino. 2017. "Halochromic Resorufin-GPTMS Hybrid Sol-Gel: Chemical-Physical Properties and Use as pH Sensor Fabric Coating." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 241. Elsevier B.V.: 85–95. doi:10.1016/j.snb.2016.10.038.
- Roy, Mangal, Vamsi Krishna Balla, Amit Bandyopadhyay, and Susmita Bose. 2011. "Compositionally Graded Hydroxyapatite/tricalcium Phosphate Coating on Ti by Laser and Induction Plasma." *Acta Biomaterialia* 7 (2). Acta Materialia Inc.: 866–73. doi:10.1016/j.actbio.2010.09.016.
- Rueda, L M, C Nieves, C A Hernández Barrios, A E Coy, and F Viejo. 2016. "Design of TEOS-GPTMS Sol-Gel Coatings on Rare-Earth Magnesium Alloys Employed in the Manufacture of Orthopaedic Implants." *Journal of Physics: Conference Series* 687: 12013. doi:10.1088/1742-6596/687/1/012013.
- Schubert, Ulrich, Nicola Hiising, and Anne Lorenz. 2010. "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel," 2010–27.

- Shen, G. X., Y. C. Chen, and C. J. Lin. 2005. "Corrosion Protection of 316 L Stainless Steel by a TiO₂ Nanoparticle Coating Prepared by Sol-Gel Method." *Thin Solid Films* 489 (1–2): 130–36. doi:10.1016/j.tsf.2005.05.016.
- Siqueira, Renato Luiz, and Edgar Dutra Zanotto. 2013. "The Influence of Phosphorus Precursors on the Synthesis and Bioactivity of SiO₂-CaO-P₂O₅ Sol-Gel Glasses and Glass-Ceramics." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 24 (2): 365–79. doi:10.1007/s10856-012-4797-x.
- Skarabahatava, Aliaksandra Sergeevna, Ludmila Michaylovna Lukyanenko, Ekaterina Ivanovna Slobozhanina, Maria Letizia Falcioni, Patrick Orlando, Sonia Silvestri, Luca Tiano, and Giancarlo Falcioni. 2015. "Plasma and Mitochondrial Membrane Perturbation Induced by Aluminum in Human Peripheral Blood Lymphocytes." *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)* 31. Elsevier GmbH.: 37–44. doi:10.1016/j.jtemb.2015.02.002.
- Sociedad Española de Cerámica y Vidrio., Raquel, Juan Rubio Alonso, Fausto Rubio Alonso, and José Luis Oteo Mazo. 2005. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*. La Sociedad. <http://hdl.handle.net/10261/4149>.
- Suchanek, Katarzyna, Amanda Bartkowiak, Agnieszka Gdowik, Marcin Perzanowski, Sławomir Kaç, Barbara Szaraniec, Mateusz Suchanek, and Marta Marszałek. 2015. "Crystalline Hydroxyapatite Coatings Synthesized under Hydrothermal Conditions on Modified Titanium Substrates." *Materials Science and Engineering C* 51: 57–63. doi:10.1016/j.msec.2015.02.029.
- T, Balusamy, and Nishimura T. 2016. "Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Observation on Scratched Epoxy Coated Carbon Steel in Saturated Ca(OH)₂ with Various Chloride Concentration." *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* 7 (4). doi:10.4172/2155-9872.1000328.
- Téllez, L., F. Rubio, R. Peña-Alonso, and J. Rubio. 2004. "Seguimiento Por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) de La Copolimerización de TEOS

(Tetraetilortosilicato) Y PDMS (Polidimetilsiloxano) En Presencia de Tbt (Tetrabutiltitanio).” *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio* 43 (5): 883–90. doi:10.3989/cyv.2004.v43.i5.417.

Turhan, Metehan C., Robert Lynch, Manuela S. Killian, and Sannakaisa Virtanen. 2009. “Effect of Acidic Etching and Fluoride Treatment on Corrosion Performance in Mg Alloy AZ91D (MgAlZn).” *Electrochimica Acta* 55 (1): 250–57. doi:10.1016/j.electacta.2009.08.046.

Venkatesan, Jayachandran, Se-Kwon Kim, and Tin Wui Wong. 2015. *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering. Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*. doi:10.1016/B978-0-323-32889-0.00009-1.

Viazzi, Céline, Alberto Deboni, Jane Zoppas Ferreira, Jean-Pierre Bonino, and Florence Ansart. 2006. “Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by Sol–gel Route: Influence of Experimental Parameters and Large Scale Production.” *Solid State Sciences* 8 (9): 1023–28. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.053.

Vijayalakshmi Natarajan, U., and S. Rajeswari. 2008. “Influence of Calcium Precursors on the Morphology and Crystallinity of Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite Nanoparticles.” *Journal of Crystal Growth* 310 (21): 4601–11. doi:10.1016/j.jcrysgr.2008.07.118.

Wang, Duhua, and Gordon P. Bierwagen. 2009. “Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection.” *Progress in Organic Coatings* 64 (4): 327–38. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.

Yang, Hao, Xianpeng Qin, Jian Zhang, Jan Ma, Dingyuan Tang, Shiwei Wang, and Qitu Zhang. 2012. “The Effect of MgO and SiO₂ Codoping on the Properties of Nd:YAG Transparent Ceramic.” *Optical Materials* 34 (6): 940–43. doi:10.1016/j.optmat.2011.05.029.

Zandi-Zand, R., A. Ershad-Langroudi, and A. Rahimi. 2005. “Organic-Inorganic

Hybrid Coatings for Corrosion Protection of 1050 Aluminum Alloy.” *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (14–15): 1307–11. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.022.

Zhen, Zhen, Yufeng Zheng, Zigang Ge, Chen Lai, and Tingfei Xi. 2017. “Biological Effect and Molecular Mechanism Study of Biomaterials Based on Proteomic Research.” *Journal of Materials Science & Technology*. The editorial office of Journal of Materials Science & Technology. doi:10.1016/j.jmst.2017.01.001.