



**EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MIXTOS DE
BIOVIDRIO / TiO₂ EN SUS CARACTERÍSTICAS BIOACTIVAS**

SADAE ASTRID QUIROGA PARDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA
2011**

**EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MIXTOS DE
BIOVIDRIO / TiO₂ EN SUS CARACTERÍSTICAS BIOACTIVAS**

SADAE ASTRID QUIROGA PARDO

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

Director

Ph.D. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA
2011**

A Dios.

Que me dio la vida y siempre está conmigo en todo momento y lugar, por cruzarte en mi camino, cambiar mi vida y permitirme conocerte. Gracias por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mis padres y hermanas.

Por su apoyo en todo momento, sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una personita de bien. Gracias a mis padres porque son personitas que trabajan incansablemente por sacar adelante a sus hijas, gracias por su esfuerzo, dedicación, amor y entrega. Porque sus brazos se abren cuando necesito un abrazo, sus corazones comprenden cuando necesito un amigo, sus ojos tiernos se endurecen cuando es necesaria una lección y sus fuerzas y amor me guían y me dan alas para volar. Gracias a mis hermanas por extrañarme, apoyarme y brindarme una palabra de aliento cuando más lo necesitaba y a mis familiares, por sus oraciones y apoyo incondicional.

A mis amigos

Que me han apoyado y han sido una voz de aliento para conseguir mis metas. Gracias por su confianza, amistad y todos esos momentos de alegría y tristezas que hemos compartido y que jamás se borran de mi mente.

AGRADECIMIENTOS

La autora de esta tesis expresa sus más sinceros agradecimientos a:

La doctora Elcy María Córdoba Tuta, directora de esta investigación, por su ayuda, apoyo y confianza para la realización del proyecto, así como al grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales.

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

Al Ingeniero Darling Peréa de la Universidad de Antioquía, por su colaboración en el desarrollo de las micrografías SEM.

A la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), en especial al Ingeniero Daniel Martínez, por su ayuda en la realización de las pruebas electroquímicas.

Al Ingeniero Prospero Acevedo de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (México), por su colaboración en el análisis de los resultados electroquímicos.

Al Ingeniero Diego Hernández y a Don Eduardo, por su amistad, ayuda, apoyo y confianza en el transcurso de la realización de este proyecto.

A los técnicos Alejandro, Wilson, Guillermo, Nelson y Renato por su colaboración en el desarrollo de esta investigación en cada una de sus áreas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
1.1 BIOMATERIALES	3
1.2 BIOMETALES	3
1.2.1 Aceros inoxidables	4
1.3 BIOCERAMICOS	5
1.3.1 Biovidrio	6
1.3.2 Oxido de titanio (TiO ₂).....	7
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	8
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	8
2.2.1 Obtención de soles de Biovidrio, TiO ₂ y Biovidrio/TiO ₂	9
2.2.2 Obtención y caracterización de polvos del composite Biovidrio/TiO ₂	10
2.2.3 Obtención de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos.....	10
2.2.4 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos	10
2.2.5 Caracterización electroquímica de los recubrimientos	11
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS POLVOS DE BIOVIDRIO CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	13
3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL COMPOSITE BIOVIDRIO/TiO ₂ OBTENIDO A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.....	14
3.3 CONFORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE LAS PELÍCULAS DE BIOVIDRIO / TiO ₂	17

3.4	EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	19
3.5	CARATERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS	27
4	CONCLUSIONES	30
5	RECOMENDACIONES	31
6	BIBLIOGRAFÍA	32
7	ANEXOS.....	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación bidimensional de (a) Red cristalina de SiO ₂ , (b) Red de SiO ₂ vítrea y (c) Red de sílice con modificadores de red.	6
Figura 2. Metodología Experimental.	8
Figura 3. Difractogramas del Biovidrio a diferentes temperaturas.....	13
Figura 4. Difractogramas de los composites Biovidrio / TiO ₂	15
Figura 5. Espectros FT-IR de los composites Biovidrio/TiO ₂	16
Figura 6. Fotografías de las probetas metálicas recubiertas con Biovidrio / TiO ₂	18
Figura 7. Micrografías ópticas de los recubrimientos (x560).	18
Figura 8. Concentración de Ca en la solución SBF vs. Tiempo de inmersión..	19
Figura 9. Variación de pH en el SBF vs. Tiempo de inmersión.	21
Figura 10. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos Biovidrio / TiO ₂ antes y después de 7 días de inmersión en SBF.	22
Figura 11. Espectros FT-IR de los biomateriales Biovidrio / TiO ₂ antes y después de su inmersión en SBF.	24

Figura 12. Resistencia a la Polarización Lineal.....27

Figura 13. Curvas Tafel.....28

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del acero inoxidable 316 L.....	4
Tabla 2. Composiciones iónicas del SBF de Kokubo y del plasma humano.	11
Tabla 3. Parámetros Electroquímicos para las diferentes probetas.	29

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS.....	39
ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS.	40
ANEXO C. PREPARACIÓN SOL DE BIOVIDRIO.....	41
ANEXO D. PREPACIÓN SOL DE TiO₂	42
ANEXO E. EQUIPO DE INMERSIÓN – EXTRACCIÓN CON VELOCIDAD VARIABLE.	43
ANEXO F. EQUIPO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	44
ANEXO G. ECUACIONES NORMA ASTM G102-89.....	45
ANEXO H. POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO IM6 ZAHNER ELECTRIC.	46
ANEXO I. CELDA PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	46
ANEXO J. ESTABILIDAD DE LOS SOLES.....	47

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MIXTOS DE BIOVIDRIO/TiO₂ EN SUS CARACTERÍSTICAS BIOACTIVAS. *

AUTOR: SADA E ASTRID QUIROGA PARDO. **

PALABRAS CLAVES: Biovidrio, TiO₂, Sol – Gel, Biorecubrimientos, Bioactividad.

DESCRIPCIÓN: El objetivo principal de este proyecto fue estudiar la influencia que ejerce el TiO₂ sobre las características bioactivas de un biovidrio, con composición: 64 % SiO₂, 31 % CaO y 5 % P₂O₅, reconocido por su alta bioactividad. Se prepararon soles puros y mixtos de biovidrio y TiO₂, utilizando como precursores Tetraetil Ortosilicato (TEOS), Trietil Fosfito, Nitrato de Calcio tetrahidratado y Tetraisopropóxido de Titanio (IV). A partir de tales soles, y con ayuda de las técnicas sol-gel y dip-coating, se obtuvieron polvos y recubrimientos cerámicos (sobre acero quirúrgico AISI 316-L) en el sistema biovidrio/TiO₂. Estos materiales fueron expuestos a un fluido fisiológico simulado (SBF) con el fin de evaluar su bioactividad, mediante el seguimiento con el tiempo de la concentración de calcio disuelto por espectroscopia de AA. Además, los biocerámicos se caracterizaron antes y después de su exposición al SBF por FT-IR, DRX, MO y SEM-EDX. Finalmente, los recubrimientos se caracterizaron electroquímicamente, mediante las curvas de polarización potencio dinámicas (Curvas TAFEL y RPL), con el fin de evaluar su carácter protector y/o reactividad en SBF. De los diferentes resultados, se concluyó que los dos materiales puros (biovidrio y TiO₂) y el composite 50% biovidrio-50% TiO₂ son bioactivos. No obstante, el carácter bioactivo de los mismos se modifica al adicionar pequeñas cantidades de un material en el otro. En este sentido, la adición de 10% de TiO₂ al biovidrio, convierte a este último en un material bioinerte debido, probablemente, a un efecto dopante del Ti⁴⁺, que reemplaza a los iones Ca²⁺ dentro de la estructura del biovidrio, brindándole mayor estabilidad.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico - Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Ph.D Elcy María Córdoba Tuta.

ABSTRACT

TITULO: EFFECT OF THE COMPOSITION OF BIOGLASS / TiO₂ MIXED COATINGS IN ITS BIOACTIVITY.*

AUTHOR: SADA E ASTRID QUIROGA PARDO. **

KEY WORDS: Bioglass, TiO₂, Sol- Gel, Bio-Coatings, Bioactivity.

DESCRIPTION: The main objective of this project was to study the influence of TiO₂ on the bioactivity of a bioglass, with a composition of: 64% SiO₂, 31% CaO and 5% P₂O₅, recognized for its high bioactivity. Pure and mixed sols were prepared of bioglass and TiO₂, using as precursors Tetraethyl Orthosilicate (TEOS), Triethyl Phosphite, Calcium Nitrate Tetrahydrate and Titanium Tetraisopropoxide (IV). From these sols, using sol-gel and dip-coating techniques, powders and ceramic coatings (on surgical steel AISI 316 L) were obtained in the bioglass/TiO₂ system. These materials were exposed to a simulated physiological fluid (SBF) to evaluate their bioactivity, by tracking the time of the concentration of dissolved calcium by AA spectroscopy. Moreover, bioceramics were characterized before and after exposure to SBF by FT-IR, XRD, and SEM-EDX MO. Finally, the coatings were electrochemically characterized using the power dynamic polarization curves (curves TAFEL and RPL), in order to assess their protective nature and / or reactivity in SBF. From the different results, it has been concluded that the two pure materials (bioglass and TiO₂) and the 50% bioglass - 50% TiO₂ composite are bioactive. However, their bioactive character is hereby amended by adding small amounts of one material into the other. In this sense, the addition of 10% TiO₂ to the bioglass, converts it into a material bioinert, probably because a doping effect of Ti⁴⁺, which replaces the Ca²⁺ within the structure of the bioglass, providing it greater stability.

*Research work

**Physical – Chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Advisor Ph.D Elcy María Córdoba Tuta.

INTRODUCCIÓN

El implante ortopédico más común es el de cadera y un aspecto crítico en el funcionamiento de estos implantes es la fijación del vástago metálico (componente del implante) al hueso, pues su forma más sencilla de fijación es mediante el empleo de un cemento polimérico (polimetilmetacrilato), que viene preparado para su utilización *in situ*, y que polimeriza durante la intervención quirúrgica, fijando muy rápidamente el implante al hueso. No obstante, en algunas ocasiones este cemento no polimeriza completamente dejando monómero libre encapsulado, que puede posteriormente ser extraído y entrar al torrente sanguíneo ocasionando reacciones alérgicas ^[1]. Otro inconveniente que presenta el cemento polimérico es que la reacción de polimerización es fuertemente exotérmica lo que puede causar muerte celular originando, en últimas, tejidos de tipo fibroso, que encapsula la prótesis sin permitirle estabilidad mecánica en la interfaz, produciendo así una deficiente fijación de la misma, movimiento en torno a la localización normal, dolor agudo y provocando al final una nueva intervención quirúrgica de revisión muy invasiva ^[1].

Para sobrepasar los problemas asociados a las prótesis cementadas, se han planteado métodos alternativos de fijación del implante al tejido óseo, entre los que se destaca el recubrimiento del implante metálico con cerámicos bioactivos ^[2 - 4]. Estos últimos tienen la capacidad de unirse directamente al hueso a través de una capa de carbonhidroxiapatito (CHA), biológicamente activa, que proporciona la unión interfacial con el tejido y crea las condiciones adecuadas para el posterior crecimiento de hueso nuevo. Entre los cerámicos bioactivos que podrían usarse como recubrimientos de las prótesis óseas se destacan los biovidrios dada su gran reactividad con los fluidos fisiológicos ^[5]. No obstante, este mismo hecho origina poca estabilidad del implante durante los primeros tiempos de crecimiento de hueso nuevo.

Lo anterior deja de manifiesto que para sistematizar y masificar el uso de recubrimientos de cerámicos bioactivos, para la fijación de las prótesis metálicas, se debe primero desarrollar un material que garantice un equilibrio entre las cinéticas de su disolución y de formación de hueso nuevo; de tal forma que se asegure la estabilidad del sistema a corto, mediano y largo plazo.

En este sentido, la combinación de un cerámico bioactivo (como el vidrio bioactivo) con uno menos bioactivo (como el dióxido de titanio) podría tener una alta efectividad como recubrimiento de implantes óseos; dado que controlando su composición, se controlaría también su grado de bioactividad. Con base en esta idea, se planteó como objetivo principal de esta investigación: Evaluar el efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas.

Para el cumplimiento de dicho objetivo, se propusieron tres objetivos específicos:

Desarrollar recubrimientos mixtos de Biovidrio/TiO₂ sobre sustratos de acero AISI 316 L, utilizando el método sol – gel y la técnica *dip – coating*.

Evaluar las características químicas, morfológicas y electroquímicas de los recubrimientos sintetizados.

Realizar un estudio de bioactividad *in vitro* de los recubrimientos en una solución fisiológica simulada.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 BIOMATERIALES

Los biomateriales son aquellos materiales sintéticos que se utilizan en la elaboración de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales, así como para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo, de forma confiable y económica ^[6, 7]. Entre los principales requisitos que debe cumplir un biomaterial para ser usado, se encuentran características como: propiedades mecánicas adecuadas según la aplicación para la que son destinados, ser resistentes a la fatiga por cargas cíclicas y sobre todo ser biocompatibles ^[8].

Dependiendo de la naturaleza del material con el que se fabrica un implante, los biomateriales se pueden clasificar en metálicos, cerámicos, polímeros y composites.

Teniendo en cuenta que tanto las aleaciones metálicas como los cerámicos están presentes en el presente trabajo, a continuación se definen algunos conceptos básicos de los mismos.

1.2 BIOMETALES

Los materiales metálicos más utilizados en la sustitución de tejidos duros son los aceros inoxidables, las aleaciones de cobalto cromo y el titanio y sus aleaciones, dentro de las cuales se destaca la de Ti6Al4V ^[9, 10].

Estos materiales metálicos presentan valores en sus propiedades mecánicas (como modulo elástico, resistencia a la fluencia y tensión, tenacidad, etc.) mayores y más cercanas a las del hueso, respecto a otros materiales como son los cerámicos y polímeros. Lo que los constituye como los más adecuados para aplicaciones estructurales, como pueden ser las prótesis articulares, placas de osteosíntesis, tornillos de fijación, implantes dentales, etc.

1.2.1 Aceros inoxidable

El acero inoxidable AISI 316 L se clasifica como un acero austenítico con 14 % Ni, 18 % Cr y 2 % Mo, resistente a la corrosión. El acero inoxidable AISI 316 L posee un porcentaje máximo de carbono de 0.03, el cual evita la precipitación intergranular de carburos y, por lo tanto, la corrosión intergranular. En la Tabla 1 se presenta la composición química de este tipo de acero inoxidable, según la norma ASTM A 666.

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable 316 L.

Acero	% C máx.	% Si máx.	% Mn máx.	% P máx.	% S máx.	% Cr	% Ni	% Mo
316 L	0.03	0.75	2.00	0.03	0.03	17.00–20.00	12.00–14.00	2.00–4.00

Fuente: D. A. López, A. Durán, S. Ceré. Congreso CONAMET/SAM 2004.

Por sus propiedades mecánicas, estéticas y resistencia a la corrosión, el acero inoxidable se ha convertido en un material ampliamente utilizado en la industria médica. A pesar de estas características tan favorables, la resistencia a la corrosión de este acero disminuye a largo plazo, presentado corrosión localizada, liberando iones Fe hacia los tejidos circundantes, pudiendo producir fibrosis en los tejidos que rodea el implante.

Para tratar de superar este problema, se han propuesto tratamientos dirigidos a producir modificaciones en la superficie del acero AISI 316L y que a la vez confieran bioactividad al material, permitiendo la osteointegración del implante con el tejido circundante. Un ejemplo de esto es el recubrimiento de la superficie del acero AISI 316L con cerámicos bioactivos.

1.3 BIOCERAMICOS

Los biocerámicos se definen como materiales constituidos por compuestos inorgánicos no metálicos, que son utilizados para lograr un comportamiento fisiológico específico en la construcción de prótesis u órganos artificiales internos [1].

Los biocerámicos presentan características favorables para su uso como biomaterial, entre las que se destaca su dureza, estabilidad química, resistencia a la compresión, resistencia térmica y resistencia a la corrosión. Sin embargo, son frágiles y poco resistentes a la tracción y/o flexión, motivo por el cual no son usados en aplicaciones donde se necesite resistencia a altos esfuerzos [11, 12].

Algunos biocerámicos poseen la capacidad de unirse directamente al hueso, a través de la formación de una capa bioactiva de carbohidroxiapatita, que promueve el crecimiento de hueso nuevo, como es el caso de la Hidroxiapatita (HA) y los Biovidrios. El problema que se ha encontrado es que la cinética de reacción con los fluidos fisiológicos es muy lenta en el caso de la HA [1] y demasiado rápida en el caso de los Biovidrios [13], lo que no garantiza una apropiada fijación al hueso y estabilidad del implante durante el tiempo de crecimiento de hueso nuevo.

Con el objetivo de dar solución a tal problema, en el presente proyecto, se propuso la obtención de recubrimientos compuestos de Biovidrio reforzado con óxido de titanio (TiO_2), pues el biovidrio brinda propiedades bioactivas al sistema, mientras que el TiO_2 aporta las propiedades mecánicas necesarias para que puedan ser usados en la industria biomédica. Además se espera que el TiO_2 controle la bioactividad del biovidrio.

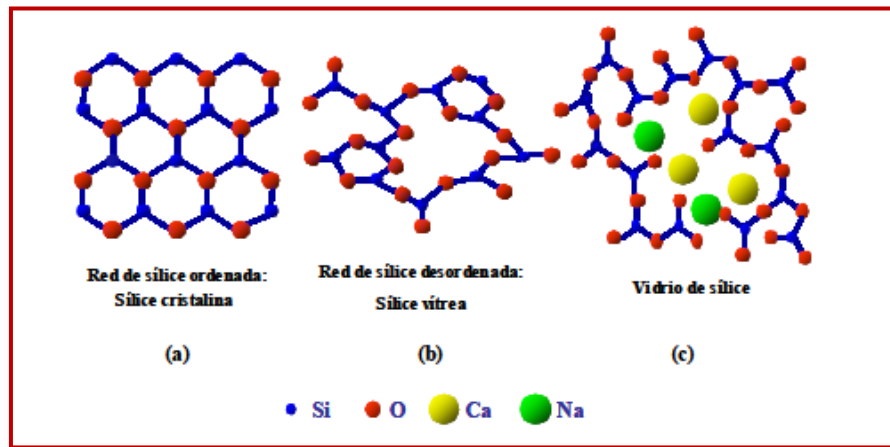
1.3.1 Biovidrio

Los biovidrios son materiales de carácter amorfo que contienen un elemento con estado de oxidación elevado, capaz de formar una red tridimensional infinita, que recibe el nombre de formador de red, siendo el silicio el más común.

La estructura de los biovidrios de silicato está formada por tetraedros de SiO_4 unidos por los vértices. Mientras que la sílice cristalina muestra una disposición uniforme de estos tetraedros (Figura 1a), la sílice amorfa no muestra la misma disposición, presentando una formación más desordenada (Figura 1b) ^[5].

Una característica común tanto a las estructuras cristalinas como a las amorfas es que cada oxígeno une dos tetraedros, aunque formando una disposición más abierta en la sílice amorfa. Tal estructura abierta facilita la inclusión de cationes conocidos como modificadores de red, y esta característica permite obtener un amplio margen de composiciones de vidrios (Figura 1c) ^[5].

Figura 1. Representación bidimensional de (a) Red cristalina de SiO_2 , (b) Red de SiO_2 vítrea y (c) Red de sílice con modificadores de red.



Fuente: A.I. Martín Barral. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2004.

Algunos vidrios con composiciones basadas típicamente en combinaciones de $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ han demostrado la formación de uniones con el hueso. La

característica principal de estos materiales es que desarrollan en su superficie una capa biológicamente activa de Hidroxiapatita carbonatada (HCA) la cual provee la interfaz de unión con el tejido. Estos materiales reaccionan con el fluido formando una especie de gel hidratado en la superficie el cual es rico en iones de Ca y P. La cristalización de esta capa conlleva a la formación de apatita y por lo tanto a la unión con el hueso. Esta capa formada en la superficie del implante es similar tanto química como estructuralmente a la fase mineral del hueso, es por esto que se da la unión interfacial hueso – implante ^[14].

Los primeros vidrios bioactivos, se prepararon por enfriamiento rápido de fundidos, los cuales contenían SiO_2 y P_2O_5 , como formadores de red, y CaO y Na_2O , como modificadores de red ^[15]. Este método ha sido utilizado desde entonces para la síntesis de vidrios bioactivos ^[16, 17]. Sin embargo, a principios de los años 90 se propuso el proceso sol – gel para la síntesis de vidrios bioactivos. Este proceso, que utiliza temperaturas mucho más bajas que el método de fusión, permite obtener vidrios de mayor pureza y homogeneidad, expandir el rango de composiciones bioactivas y mejorar las propiedades texturales (superficie específica y porosidad).

1.3.2 Oxido de titanio (TiO_2)

El oxido de titanio, TiO_2 , adopta diferentes formas cristalográficas, siendo las fundamentales: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura romboédrica). La anatasa y el rutilo cristalizan a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente ^[18], aunque la transformación de fase entre anatasa y rutilo suele presentarse entre 475 y $484\text{ }^\circ\text{C}$ ^[19]. Este material se produce industrialmente en grandes cantidades por sus múltiples aplicaciones, se utiliza como pigmento, catalizador, en la industria de los plásticos y papeles, en la producción de materiales cerámicos; además del uso del rutilo y la anatasa en recubrimientos para aplicación biomédica, porque confiere resistencia mecánica y bioactividad, respectivamente.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

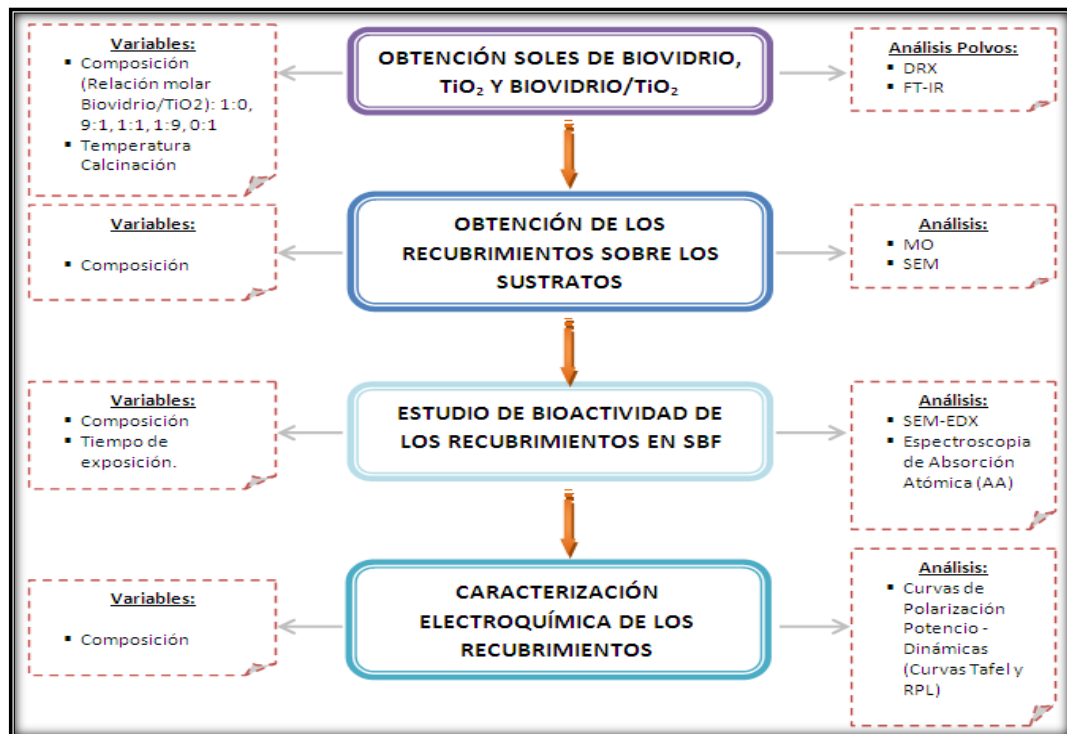
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Los precursores químicos utilizados para la síntesis del biovidrio fueron Tetraetil Ortosilicato (TEOS), Trietil Fosfito y Nitrato de Calcio tetrahidratado. Mientras que el TiO_2 se sintetizó a partir de Tetraisopropóxido de Titanio (IV). En los Anexos A y B, se presentan los listados completos de reactivos y equipos utilizados para el desarrollo del presente proyecto.

2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La experimentación del presente proyecto se realizó en cuatro etapas, tal como se muestra en la Figura 3.

Figura 2. Metodología Experimental.



Fuente: El autor

2.2.1 Obtención de soles de Biovidrio, TiO_2 y Biovidrio/ TiO_2

a. Preparación del sol de Biovidrio

La composición del Biovidrio sintetizado fue 64 % SiO_2 , 31 % CaO y 5 % P_2O_5 , el cual es reconocido por su alta bioactividad ^[20, 21].

El sol de Biovidrio se obtuvo de acuerdo a la siguiente metodología: Inicialmente se mezclaron 9.7 mL de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) con 0.138 mL de HNO_3 y 10.155 mL de agua para promover la hidrólisis. Posteriormente se añadió 1.18 mL de Trietil Fosfito y finalmente se agregó 4.872 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose el sol de Biovidrio con concentración de 3.32 M. Tal solución se diluyó con agua hasta una concentración 1M. El envejecimiento del sol se llevó a cabo por un periodo de 12 horas con agitación continua. Posteriormente, para acelerar las reacciones de policondensación e hidrólisis, el sol se sometió a un calentamiento entre 40 – 50 °C con agitación continua hasta obtener la viscosidad adecuada para realizar los recubrimientos. Este procedimiento se resume y esquematiza en el Anexo C.

b. Preparación del sol de TiO_2

Para la preparación del sol de TiO_2 1 M, se utilizó como precursor Tetraisopropoxido de Titanio IV; Acetilacetona como estabilizador; Isopropanol como solvente y agua destilada para promover el proceso de hidrólisis. Se siguió el procedimiento desarrollado en un trabajo de investigación anterior ^[22], el cual se describe detalladamente en el Anexo D.

c. Obtención de los soles de Biovidrio/ TiO_2

Los soles mixtos de Biovidrio/ TiO_2 se obtuvieron a partir de la mezcla de los soles puros de Biovidrio y TiO_2 con concentración 1.0 M en diferentes relaciones molares de Biovidrio: TiO_2 : 1:0 (B1T0), 9:1 (B9T1), 1:1 (B1T1), 1:9 (B1T9) y 0:1 (B0T1).

2.2.2 Obtención y caracterización de polvos del composite Biovidrio/TiO₂

A partir del secado a 80 °C de los soles anteriormente desarrollados, se obtuvieron xerogeles, los cuales se calcinaron a 700 °C, durante 1 hora, para obtener así los polvos del composite Biovidrio/TiO₂ a las diferentes concentraciones. Estos polvos se caracterizaron química y mineralógicamente mediante las técnicas de Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) y Difracción de rayos X (DRX).

2.2.3 Obtención de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos

Los biorecubrimientos se conformaron sobre probetas de acero inoxidable AISI 316 L con tamaño de 25 mm * 25 mm * 3 mm. Previamente las probetas se sometieron a un tratamiento superficial de desbaste con papeles abrasivos (SiC) con números de grano 80, 120, 180, 240, 320, 400 y 600. Posteriormente, se limpiaron en un baño de ultrasonido con etanol anhidro y acetona durante 30 minutos a 30 °C y se secaron con aire caliente.

A partir de los soles de Biovidrio/TiO₂ con diferentes composiciones y con ayuda de la técnica “*dip – coating*”, se conformaron las películas, para lo cual se utilizó un equipo inmersor de velocidad variable (Ver Anexo E), operando con una velocidad de 6 cm/min. Luego de su secado al aire, los recubrimientos se sinterizaron a 700 °C durante 1 hora, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La homogeneidad y morfología de los recubrimientos fue evaluada por Microscopías Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (SEM).

2.2.4 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos

La solución SBF, por sus siglas en inglés (Simulated Body Fluid) es de las soluciones más utilizadas para simular el plasma sanguíneo humano ^[23]. La solución SBF utilizada en esta investigación fue la propuesta por KOKUBO ^[24], cuya composición se compara con la del plasma humano en la Tabla 2.

Tabla 2.Composiciones iónicas del SBF de Kokubo y del plasma humano.

Composición [mmol/L]

SOLUCIÓN	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	pH
SBF	142.0	5.0	1.50	2.50	147.8	4.20	1.0	0.50	7.25
PLASMA HUM.	142.0	5.0	1.50	2.50	103.0	27.0	1.0	0.50	7.4

Fuente: KOKUBO Tadashi, TAKADAMA Hiroaki. Biomaterials 27 (2006) 2907 - 2915

La bioactividad de los recubrimientos fue evaluada sumergiendo cada una de las películas obtenidas en 130 mL de solución de fluido corporal simulado (SBF), y manteniéndolas durante 7 días a 36.5 °C con ayuda de una bañõ termostataado. Posteriormente las películas fueron lavadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente.

Para determinar el carácter bioactivo o no de los recubrimientos, se realizaron los siguientes ensayos:

- a. Seguimiento de la concentración de calcio y del pH del SBF durante 7 días. El calcio en solución se determinó por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).
- b. Los cambios químicos y morfológicos de las películas fueron evaluados por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX). Para lo cual se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM – 6490LV (Anexo F).

2.2.5 Caracterización electroquímica de los recubrimientos

Con el objetivo de evaluar la reactividad de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ con el SBF, se realizó su caracterización electroquímica mediante las curvas de polarización potencio-dinámicas (curvas Tafel y RPL). De aquí se obtuvieron los siguientes parámetros electroquímicos: Resistencia a la polarización (Rp), velocidad de corrosión (V_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), las cuales se calcularon para cada uno de los sistemas teniendo en cuenta las ecuaciones establecidas en la norma ASTM G102-89 ^[25] (Ver Anexo G). Los ensayos se realizaron con ayuda de un Potenciostato / Galvanostato IM6 ZAHNER ELECTRIC

(Anexo H). Se utilizó una celda típica de tres electrodos (Ver Anexo I), en la cual el electrodo de trabajo eran las probetas recubiertas, como contra-electrodo una barra de grafito y un electrodo de Ag/AgCl₂ como electrodo de referencia, mientras que el electrolito era el fluido fisiológico simulado a pH=7.4.

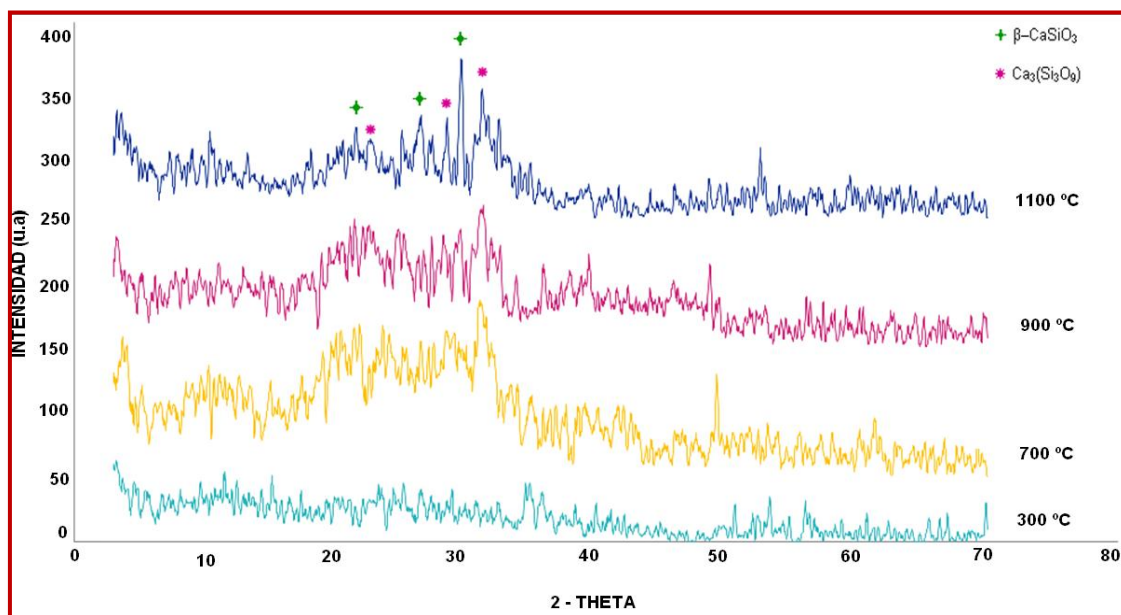
Al inicio de cada ensayo, el potencial de circuito abierto (OCP) se monitoreó, hasta que no presentara una variación mayor a ± 1 mV/min, teniendo en cuenta las especificaciones de la norma ASTM G 59 – 97 ^[26]. Los intervalos de barrido y velocidad de barrido para las curvas RPL fueron de ± 20 mV y 200 μ V/s respectivamente; mientras que para las curvas Tafel estos valores fueron de ± 250 mV y 350 μ V/s respectivamente.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS POLVOS DE BIOVIDRIO CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

El xerogel de Biovidrio obtenido por secado del sol, se calcinó a diferentes temperaturas (300, 700, 900 y 1100 °C), con el fin de seleccionar la temperatura más apropiada para la calcinación de los recubrimientos. En la Figura 4 se comparan los difractogramas del Biovidrio calcinado a las diferentes temperaturas. Es evidente la amorficidad del Biovidrio hasta los 900 °C, mientras que en el difractograma de la muestra calcinada a 1100 °C es posible identificar algunas fases cristalinas: Pseudowollastonita $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ y Wollastonita $\beta\text{-CaSiO}_3$. La cristalización de fases es algo no deseado en los Biovidrios, dado que es conocido que la presencia de tales silicatos de calcio disminuye notablemente su bioactividad [27]. Es decir, el carácter bioactivo de los Biovidrios está estrechamente relacionado con su amorficidad.

Figura 3. Difractogramas del Biovidrio calcinado a diferentes temperaturas.



Fuente: Difractómetro de rayos X PHILIPS X PERT – PRO

Teniendo en cuenta los anteriores resultados se seleccionó 700 °C como la temperatura más adecuada para la calcinación de los recubrimientos de Biovidrio. Además de la amorficidad del producto, en la selección de la temperatura de calcinación se tuvo en cuenta también que ésta permitiera obtener películas con suficiente adherencia sobre el sustrato, lo cual no se consigue al calcinar a 300 °C. Por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura no solo se favorece la cristalización de fases, sino que también se promueve la oxidación del sustrato metálico.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores ^[28 - 31], quienes han reportado que la temperatura adecuada para la calcinación del Biovidrio está alrededor de los 700 °C.

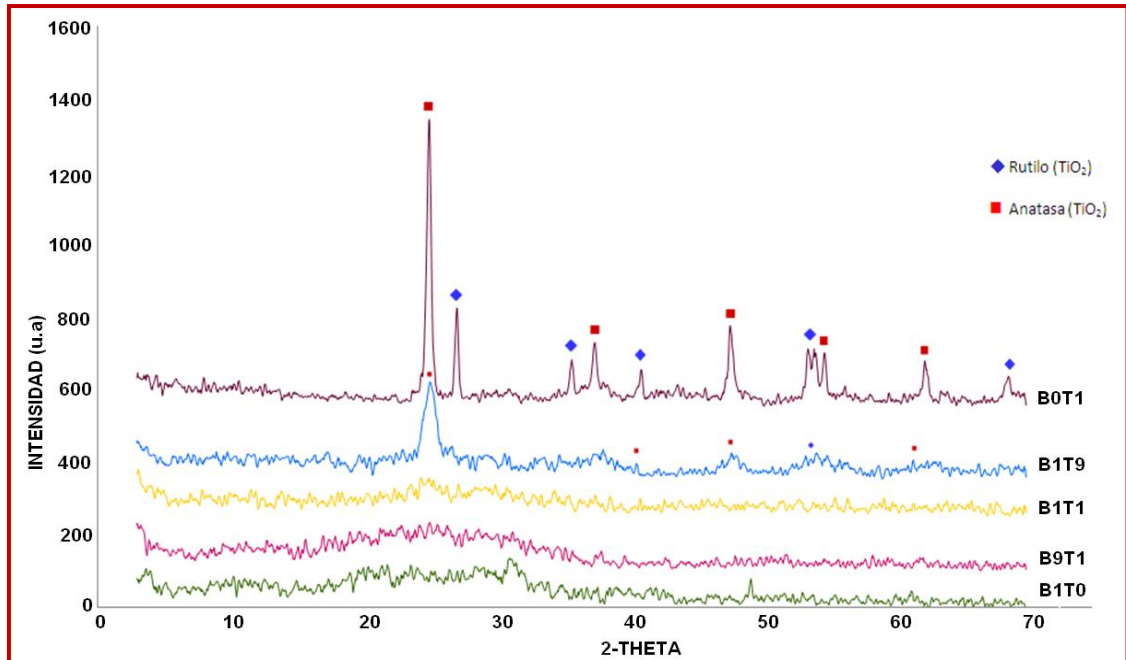
3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL COMPOSITE BIOVIDRIO/TiO₂ OBTENIDO A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.

Con los soles estables puros de Biovidrio (B1T0) y TiO₂ (BOT1), se procedió a preparar los soles mixtos para cada una de las diferentes relaciones molares B9T1, B1T1, B1T9, de los cuales se estableció visualmente que eran estables y traslucidos (Ver Anexo J).

Por secado de tales soles y posterior calcinación de los xerogeles a 700 °C, se obtuvieron los polvos de los diferentes composites Biovidrio/TiO₂, los cuales se caracterizaron por DRX y FT-IR.

En la Figura 4 se comparan los difractogramas de los cerámicos Biovidrio/TiO₂. Los difractogramas de las muestras B1T0, B9T1 y B1T1 evidenciaron amorficidad del composite. Es decir, que cuando el TiO₂ está presente en éste en concentración igual o menor al 50%, el Biovidrio impide que el TiO₂ cristalice. Al aumentar el contenido de TiO₂ al 90% (B1T9) se evidencia la cristalización parcial del TiO₂ como anatasa. Tan sólo el difractograma correspondiente al TiO₂ puro (BOT1) muestra alta cristalinidad (picos altos y delgados) de las fases anatasa y rutilo.

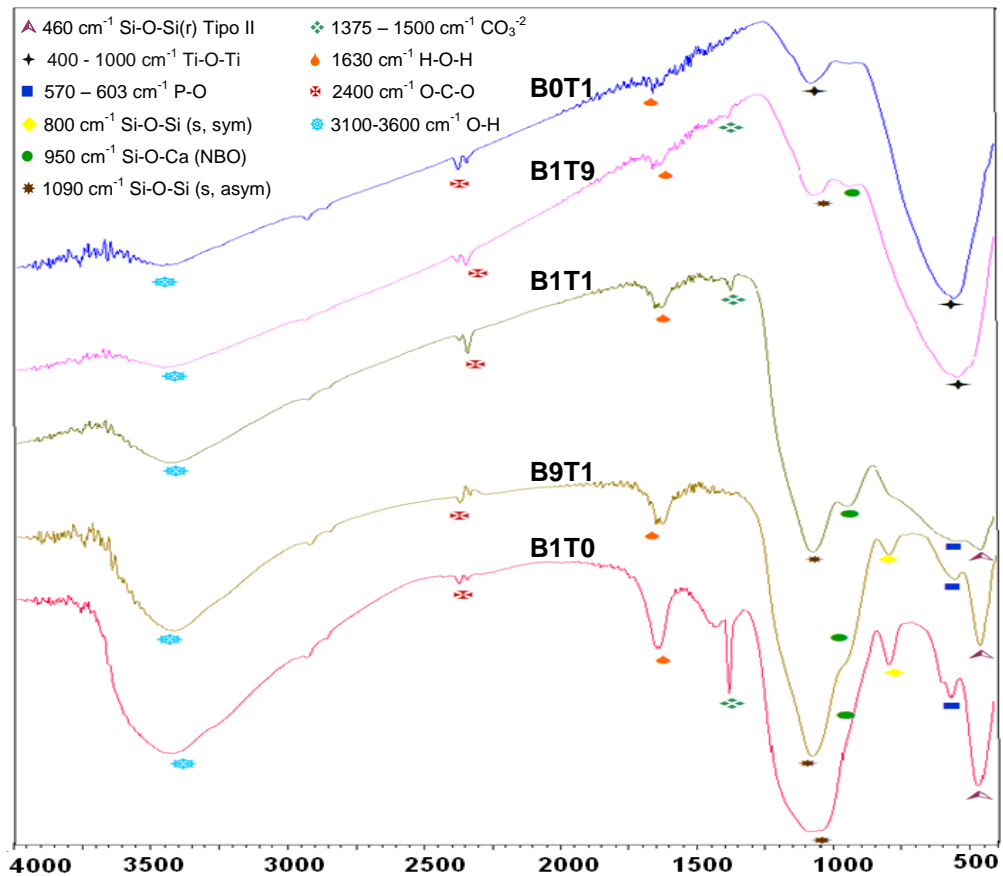
Figura 4. Difractogramas de los composites Biovidrio/TiO₂.



Fuente: Difractómetro de rayos X PHILIPS X PERT - PRO

En la Figura 5 se presentan los espectros FT-IR de los composites Biovidrio/TiO₂. El espectro de los polvos de Biovidrio (B1T0) muestra las bandas típicas de dicho material, incluyendo las tres bandas de absorción características del grupo Si-O [27]. La banda a 1090 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración asimétrica Si-O-Si (s, asym), la banda a 800 cm⁻¹ está asociada al modo de vibración simétrica Si-O-Si (s, sym) y la banda a 460 cm⁻¹ se identifica como una vibración de balanceo Si-O-Si (r) [27]. Por otro lado, la banda a 950 cm⁻¹ está relacionada con los grupos de oxígeno no enlazante Si-O-Ca (NBO) [27]. Las bandas correspondientes a los picos entre 570 y 603 cm⁻¹ se le asignan a las vibraciones de flexión de los grupos P-O [27]. Por su parte, entre 1375-1500 cm⁻¹ se encuentran las bandas características del grupo carbonato (CO₃⁻²), las cuales están asociadas con la presencia de Ca en el Biovidrio [32, 33]. La vibración en torno a 1630 cm⁻¹ es asignada a un modo de deformación del grupo H-O-H.

Figura 5. Espectros FT-IR de los composites Biovidrio/TiO₂.



Fuente: Espectrofotómetro FTIR – 8400S SHIMADZU

Para la muestra de TiO₂ puro (B0T1), el espectro permite identificar las bandas de absorción características para los modos de estiramiento del grupo O-H (3100-3600 cm⁻¹) [34]. La banda alrededor de 1630 cm⁻¹ se puede asignar a modos de flexión del grupo hidroxilo O-H y a moléculas de agua adsorbida [35]. Las bandas correspondientes a los picos entre 400 y 1000 cm⁻¹ hacen referencia a enlaces de tipo Ti-O-Ti [35], las cuales son debidas a la formación de las fases anatasa y rutilo [36]. Las bandas correspondientes a 1000 cm⁻¹ y 2400 cm⁻¹ se atribuyen a enlaces de oxígeno no enlazante de tipo O-C-O [37].

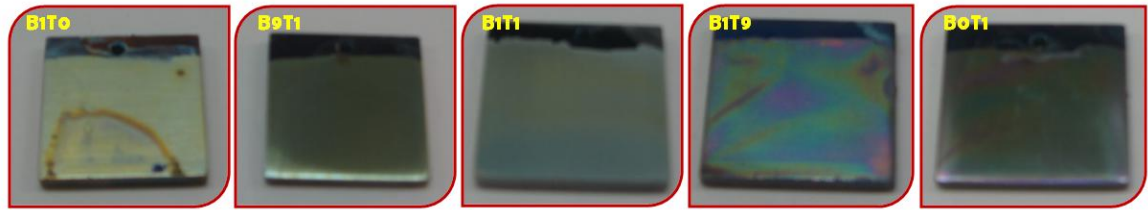
En los espectros de los composites B9T1, B1T1 y B1T9, se observa la combinación de las bandas características del biovidrio y del TiO₂. Al comparar los

espectros de los tres recubrimientos, queda en evidencia la ausencia de la banda del grupo carbonato (CO_3^{2-}), ubicada a 1380 cm^{-1} aproximadamente, en el recubrimiento B9T1. Teniendo en cuenta que la presencia del grupo carbonato está relacionado con el calcio presente en el biovidrio ^[38, 39], se puede inferir que las adiciones de pequeñas cantidades de TiO_2 (10%) en el biovidrio produce un efecto dopante de los iones Ti^{4+} que reemplaza los iones Ca^{2+} dentro de la estructura del biovidrio, dándole mayor estabilidad ^[40]. El ion titanio tiene la capacidad de entrar en el arreglo vítreo y colocarse entre las cadenas y anillos de fosfato, creando de esta manera entrecruzamiento entre dichos iones y los tetraedros de fosfato. Este efecto reticulador se debe a que el ion titanio (Ti^{4+}) tiene un radio iónico pequeño y una alta carga eléctrica, por lo que tiene la capacidad de penetrar en la red vítrea y colocarse de forma intersticial ^[40].

3.3 CONFORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE LAS PELÍCULAS DE BIOVIDRIO / TiO_2 .

Tal como se detalló en la metodología, la conformación de los recubrimientos, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316 L, se llevó a cabo por *dip – coating* a partir de los soles anteriormente preparados. Tal como lo muestra la Figura 6, macroscópicamente los recubrimientos tienen una apariencia homogénea (sin zonas sin recubrir), pero una diferencia en su coloración. Mientras que los recubrimientos con mayor contenido de Biovidrio (B1T0, B9T1) se tornan de color amarillo, el recubrimiento con la misma relación Biovidrio/ TiO_2 (B1T1) presenta una coloración entre amarilla y blanca; por su parte los recubrimientos con mayor proporción de TiO_2 (B1T9, B0T1), presentan una coloración tornasolada.

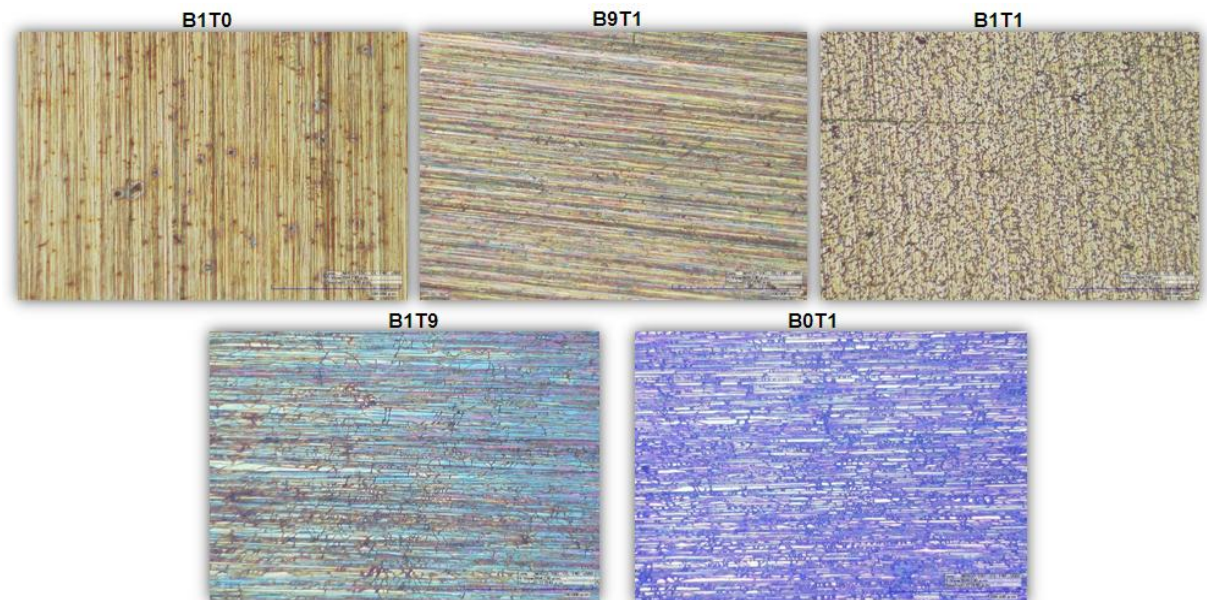
Figura 6. Fotografías de las probetas metálicas recubiertas con Biovidrio/ TiO_2 .



Fuente: El autor

A diferencia de la observación macroscópica, la microscópica óptica (Figura 7) revela la presencia de agrietamientos en los recubrimientos, especialmente aquellos ricos en TiO_2 (B1T9 y B0T1). Tales defectos son comúnmente encontrados en este tipo de materiales, debido a la contracción del material durante el tratamiento térmico ^[41]. Además, se puede inferir la presencia de precipitados sobre el recubrimiento B1T1, mientras que los recubrimientos ricos en Biovidrio (B1T0 y B9T1) presentan una superficie lisa y traslúcida.

Figura 7. Micrografías ópticas de los recubrimientos (x560).



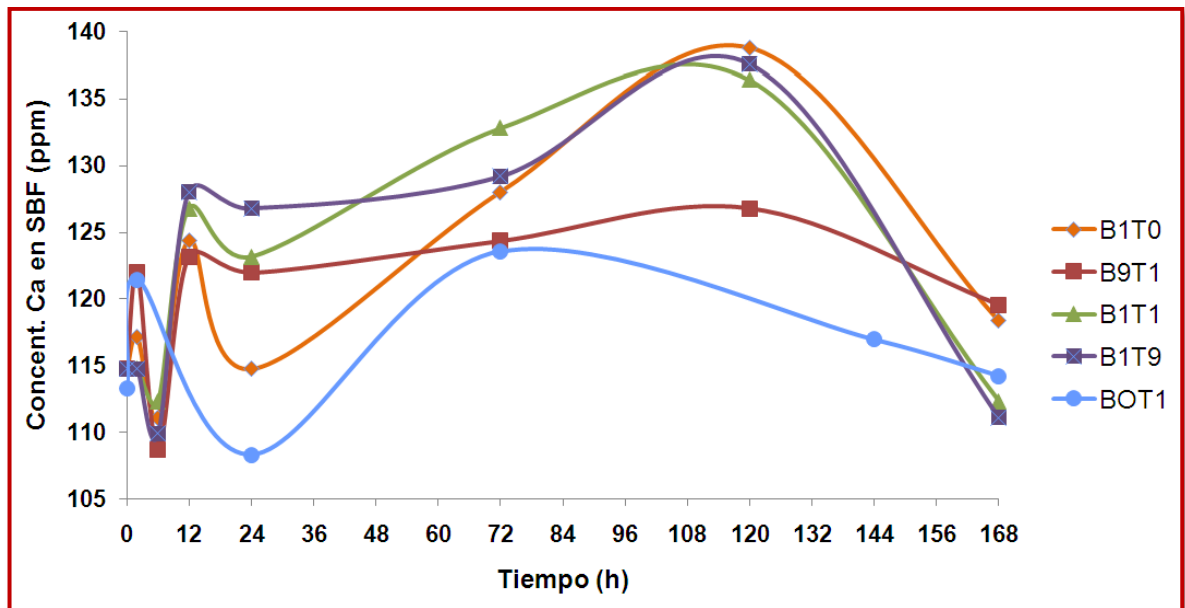
Fuente: Microscopio Óptico HIROX

3.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

La prueba *in vitro* ha sido reconocida por la comunidad científica internacional como el método de referencia para evaluar el carácter bioactivo de los biomateriales [24, 42], el cual se define como la habilidad de un material para formar apatitas en su superficie cuando es sumergido en fluido corporal simulado (SBF). Este procedimiento consiste en sumergir un material en SBF por algunos periodos de tiempo y determinar la formación de la capa de apatitas en la superficie del material, mediante técnicas de análisis superficiales y de concentración de iones en solución.

En la Figura 8 se presentan las curvas de variación de la concentración de Ca^{2+} en el SBF con el tiempo de inmersión de los recubrimientos.

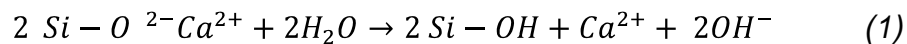
Figura 8. Concentración de Ca en la solución SBF vs. Tiempo de inmersión.



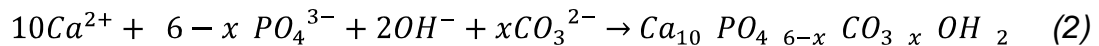
Fuente: El autor

En todos los casos las variaciones de calcio durante las primeras 24 horas son debidas a la tendencia al equilibrio del sistema ^[43, 44], que involucra la disolución y precipitación de iones Ca^{2+} por el contacto del material con el fluido ^[45 - 47].

Posteriormente, entre los días 1 y 5, y para los recubrimientos de 100% Biovidrio (B1T0), 50% Biovidrio – 50% TiO_2 (B1T1) y 100% TiO_2 (B0T1), es clara la presencia de una etapa de disolución del recubrimiento, manifestada por el aumento de Ca^{2+} en el SBF, la cual está relacionada con el intercambio de los cationes Ca^{2+} del material con los cationes H^+ o H_3O^+ de la solución. Es bien conocido que esta etapa, en la cual se satura en Ca^{2+} la solución y se genera la formación de una capa rica en silicio sobre el recubrimiento (reacción 1), es indispensable para la formación de apatitas sobre el mismo ^[11].

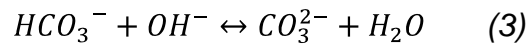


La formación de la capa rica en silicio es casi instantánea y se recubre en pocos minutos con una capa de fosfato de calcio amorfo, es decir, la migración y nucleación de Ca^{2+} y PO_4^{3-} hacia la capa rica en silicio es el inicio del crecimiento de la capa de apatitas. Tal etapa de formación de apatitas, se presenta a partir del día 5, evidenciada por la disminución de la concentración de Ca^{2+} en el SBF. Esta etapa se puede describir mediante la siguiente reacción ^[45, 48]:



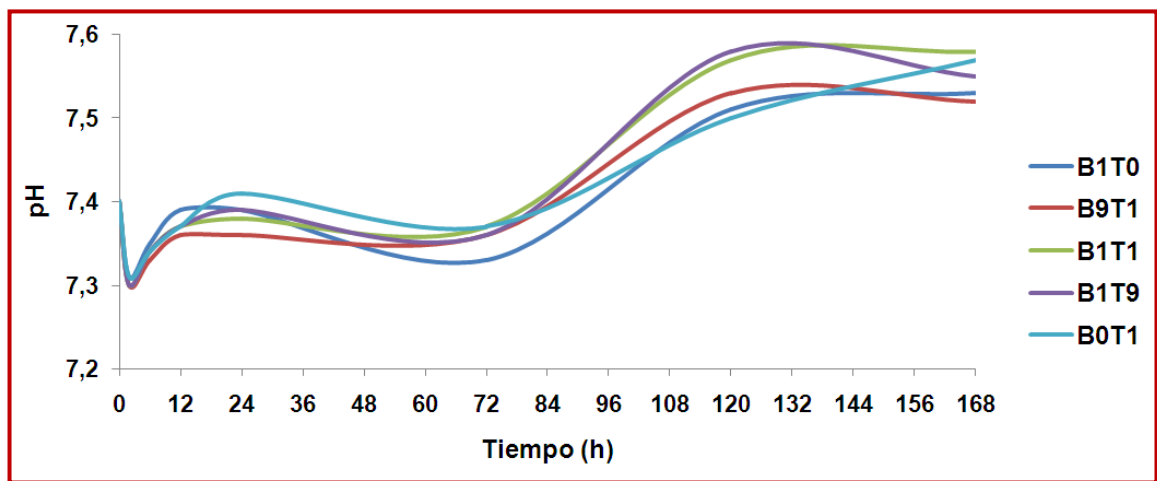
Por su parte, la etapa de disolución de los recubrimientos de 90% Biovidrio – 10% TiO_2 (B9T1) y de 10% Biovidrio – 90 % TiO_2 (B1T9) presenta una cinética lenta durante los primeros días (24 a 72 horas), lo cual puede ser indicativo de una baja bioactividad de tales recubrimientos.

En la Figura 9 se presentan las curvas de variación de pH del SBF con respecto al tiempo. Como se puede observar, no hubo cambios significativos de pH (± 0.2) con respecto al pH inicial de 7.4. Es probable que estos pequeños cambios estén directamente relacionados con las reacciones de equilibrio de los iones presentes en la solución, como lo demuestra la siguiente reacción ^[49]:



El pH además es afectado por las etapas de disolución del recubrimiento y de formación de apatitas, tal como lo muestran las reacciones (1) y (2). De acuerdo con la reacción (1), la disolución del biovidrio para la formación del grupo silanol (Si-OH) en la superficie conlleva un aumento del pH. Mientras que la formación de apatitas (reacción 2) involucra disminución del pH.

Figura 9. Variación de pH en el SBF vs. Tiempo de inmersión.



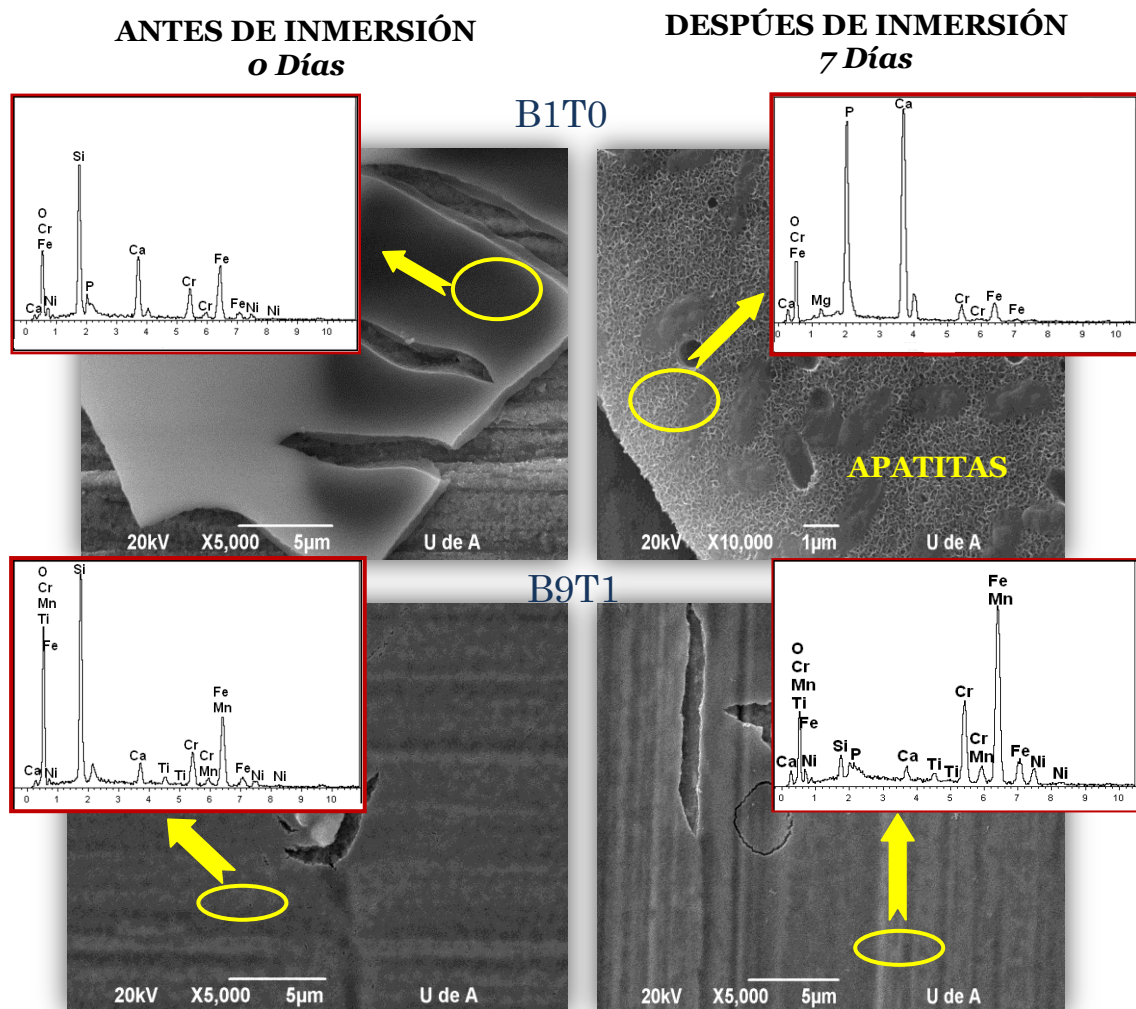
Fuente: El autor

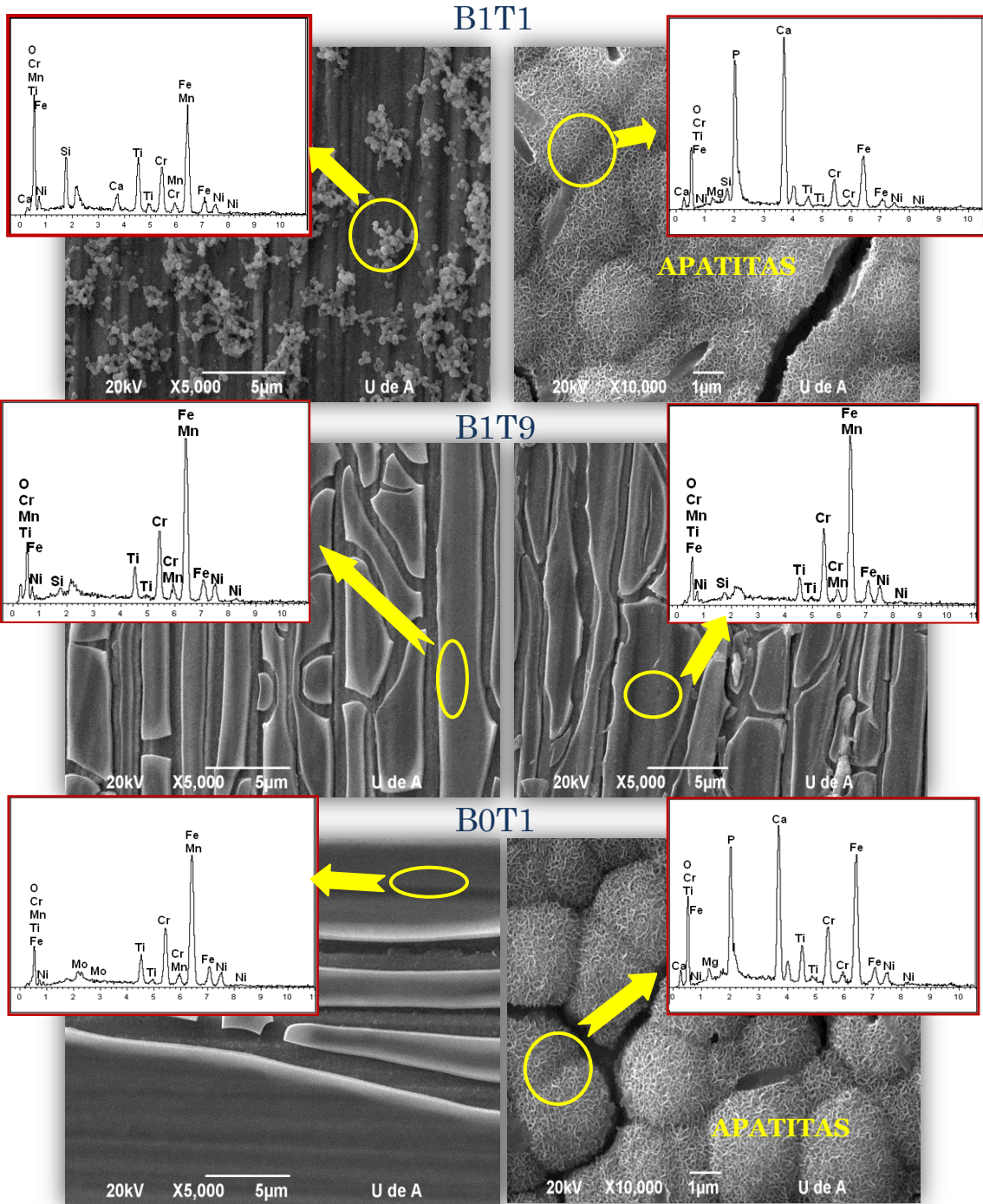
En la Figura 10 se comparan las micrografías SEM y los espectros EDX de las películas antes y después de su inmersión en SBF durante un tiempo de 7 días. Es evidente que los recubrimientos B9T1 y B1T9 no presentan cambios morfológicos importantes luego de su inmersión en SBF, lo cual concuerda con lo observado en las curvas de concentración de Ca^{2+} vs. Tiempo (Figura 8), según las cuales, la etapa de disolución de tales recubrimientos estuvo ausente. Por su

parte, los recubrimientos B1T0, B1T1 y B0T1 demostraron ser bioactivos, formándose sobre ellos una capa de apatitas.

De acuerdo con la morfología de las capas de apatitas formados sobre las muestras B1T0, B1T1 y B0T1, se puede inferir que la primera (recubrimiento de 100% Biovidrio) es la más bioactiva de las tres, dado que la capa de apatitas es más compacta, mientras que sobre los otros dos recubrimientos, aún se distinguen los glóbulos de apatitas. Dicha morfología globular de las apatitas corresponde a las primeras etapas de su formación tal como lo han reportado otros autores [21].

Figura 10. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos Biovidrio/TiO₂ antes y después de 7 días de inmersión en SBF.





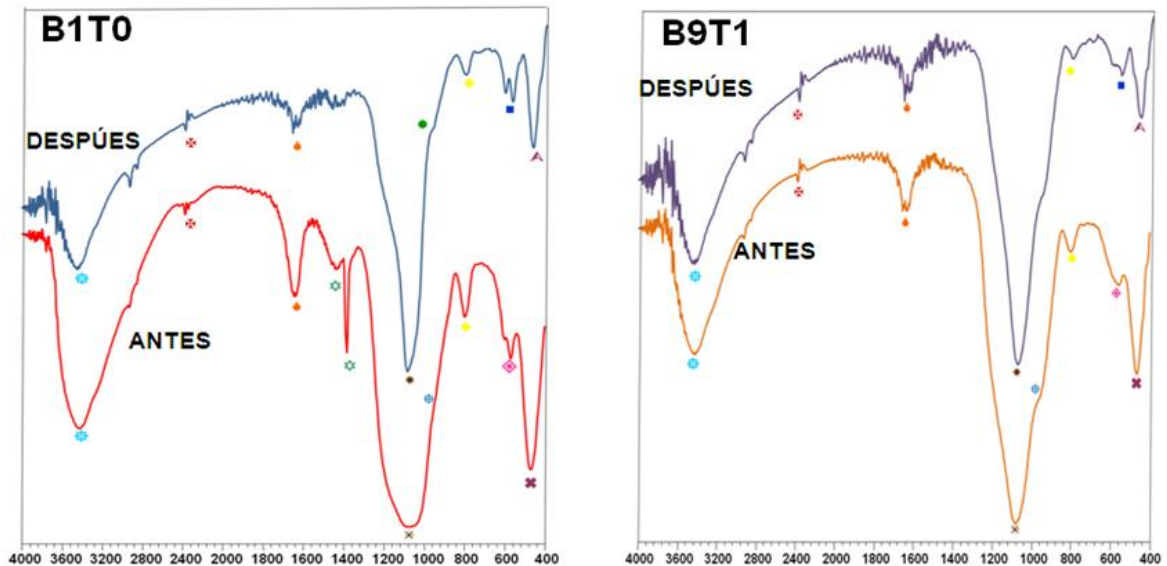
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM – 6490 LV

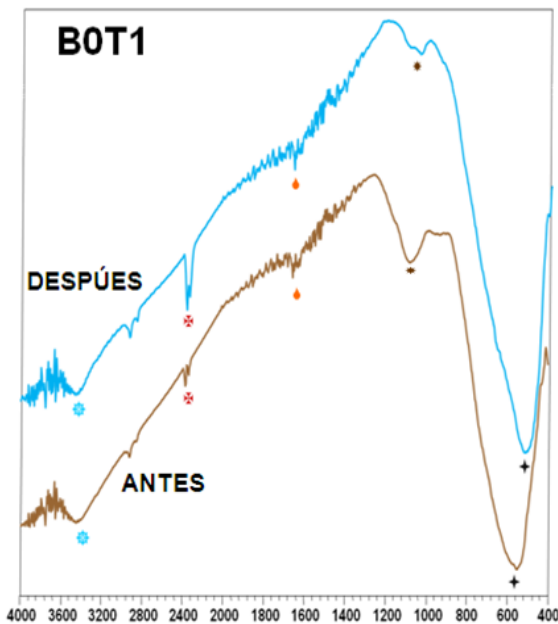
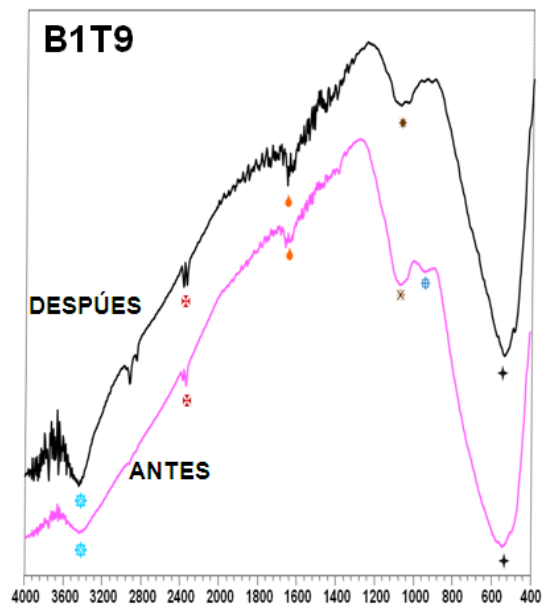
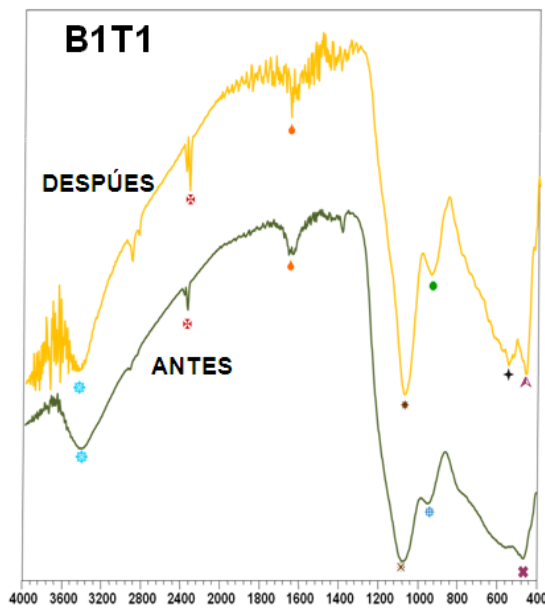
Aunque los microanálisis EDX no constituyen datos cuantitativos confiables, sí dan una orientación o tendencia de los posibles cambios composicionales de las

muestras. Esta técnica analiza las capas más superficiales del material, las cuales, después de 7 días de inmersión, corresponde principalmente a las apatitas formadas sobre los recubrimientos. Estos resultados señalan que la relación Ca/P de los precipitados en la muestras bioactivas: B1T0, B1T1 y B0T1 fue de 1.24, 1.12 y 1.19 respectivamente, lo cual indica la formación de apatita tipo amorfa^[50, 51] por su relación Ca/P menor a 1.67 (valor teórico de la hidroxiapatita cristalina).

Adicionalmente, y con el fin de corroborar los cambios químicos de los biomateriales, se realizaron análisis de espectroscopia FT-IR a los polvos de cada composite luego de su inmersión en SBF durante 7 días. En la Figura 11 se comparan los espectros de cada muestra antes y después del ensayo de bioactividad.

Figura 11. Espectros FT-IR de los biomateriales Biovidrio/TiO₂ antes y después de su inmersión en SBF.





- ✖ 460 cm⁻¹ Si-O-Si Tipo II
- ✦ 400-1000 cm⁻¹ Ti-O-Ti
- ◇ 570 – 603 cm⁻¹ P-O
- ⊞ 800 cm⁻¹ Si-O-Si (s, sym)
- ⊞ 950 cm⁻¹ Si-O-Ca (NBO)
- ✖ 1090 cm⁻¹ Si-O-Si (s, asym)
- ☆ 1375 – 1500 cm⁻¹ CO₃⁻²
- 1630 cm⁻¹ H-O-H
- ✖ 2400 cm⁻¹ O-C-O
- ⊞ 3100-3600 cm⁻¹ O-H
- ▲ 469 cm⁻¹ P-O
- ✦ 550 cm⁻¹ Ti-O-Ti
- 568 – 603 cm⁻¹ PO₄³⁻ (cryst)
- ◆ 800 cm⁻¹ Si-O-Si (s, sym)
- 950 cm⁻¹ P-O (s, sym)
- ★ 1043 cm⁻¹ P-O (s, asym)

Fuente: Espectrofotómetro FTIR – 8400S SHIMADZU

En los espectros FT-IR de la muestra 100% biovidrio (B1T0) expuesta al SBF, se observan nuevas bandas de absorción correspondientes a grupos fosfatos en 1043, 603, 568 y 469 cm⁻¹, donde los picos a 603 y 568 cm⁻¹ corresponden a enlaces dobles de los grupos fosfato ^[27], las cuales reemplazaron las bandas

correspondientes a los grupos Si-O-Si ($1090, 460 \text{ cm}^{-1}$) y Si-O-Ca (950 cm^{-1}) en los espectros de la muestra antes de inmersión. Tales variaciones están relacionadas con la formación de apatitas, ya que la deposición de iones fosfato sobre la superficie del recubrimiento es un buen indicio de la bioactividad del material ^[52]. Además se puede observar la desaparición de las bandas correspondientes a los grupos carbonatos CO_3^{2-} ($1375 - 1500 \text{ cm}^{-1}$), lo cual se puede atribuir a la liberación de Ca^{2+} cuando el recubrimiento se coloca en contacto con la solución fisiológica simulada.

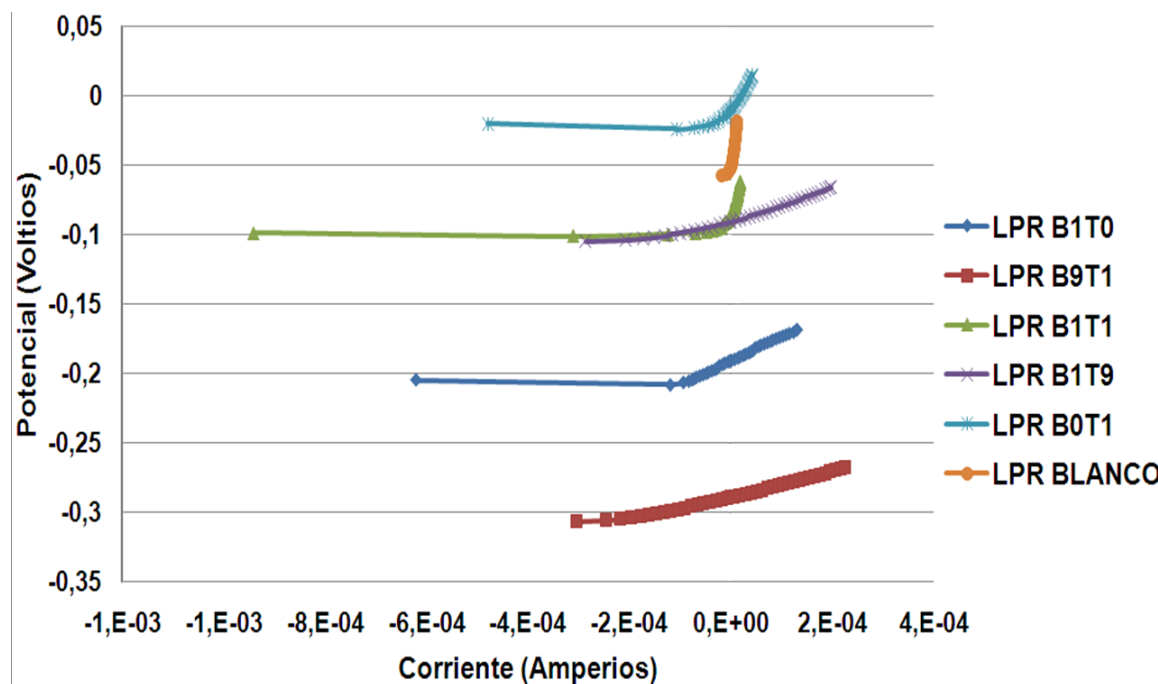
En el caso de los espectros correspondientes a las muestras 90% biovidrio (B9T1) y 90% TiO_2 (B1T9), no se observan diferencias significativas en las bandas de absorción antes y después de inmersión, tan solo, la desaparición de la banda correspondiente a los grupos Si-O-Ca (950 cm^{-1}). Estos resultados corroboran el carácter no bioactivo de tales materiales, y demuestran que la ocurrencia de la etapa de disolución del recubrimiento no es suficiente para el crecimiento de las apatitas.

Por su parte, los espectros FT-IR de las muestras B1T1 y B0T1 luego de su inmersión en SBF, presentan diferencias con respecto a los espectros originales, las cuales estarían relacionadas con el crecimiento de apatitas: En la muestra con igual contenido de Biovidrio y TiO_2 (B1T1), se observa la aparición de nuevas bandas correspondientes a grupos fosfatos ($1043, 950$ y 469 cm^{-1}), las cuales reemplazaron a los grupos Si-O-Si ($1090, 460 \text{ cm}^{-1}$) y Si-O-Ca (950 cm^{-1}) presentes en la muestra antes de inmersión. Por su parte, en el espectro correspondiente a la muestra 100% TiO_2 (B0T1) luego de su inmersión en SBF, se observa la aparición de la banda a 1043 cm^{-1} , correspondiente al grupo fosfato y la banda asociada al grupo Ti-O-Ti ($400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) se desplaza hacia la izquierda centrándose en 510 cm^{-1} , lo que indicaría su interacción con otras moléculas. En este sentido, se ha propuesto que la presencia de grupos Ti-OH en la superficie del TiO_2 promueve la nucleación de apatitas ^[52].

3.5 CARATERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

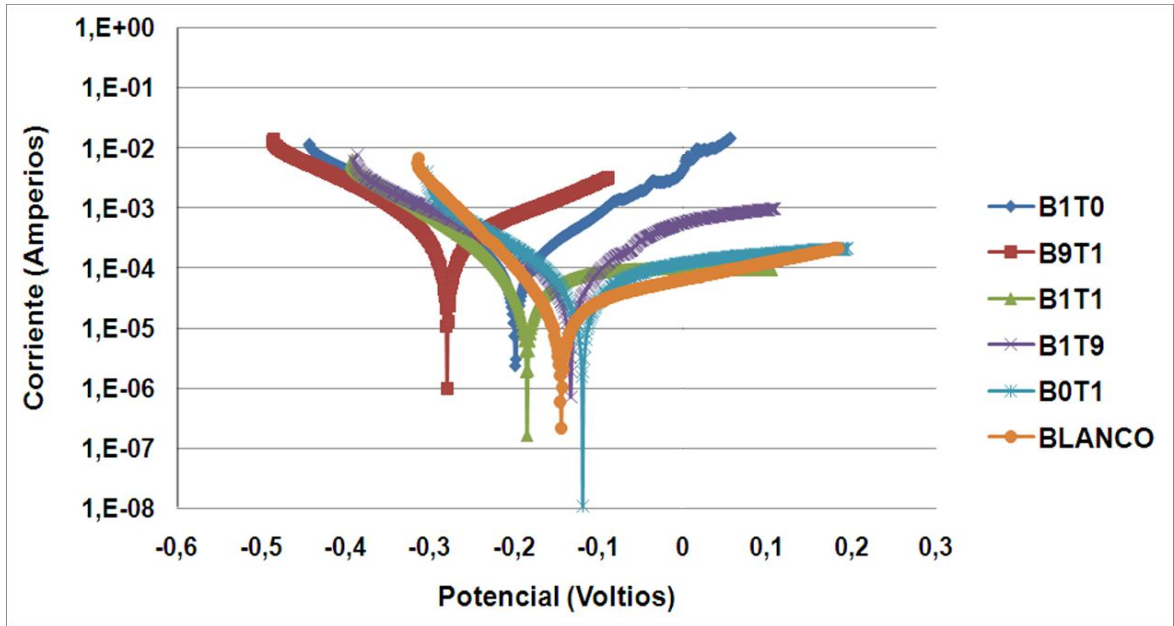
Las curvas de polarización (Figura 12) muestran que, de forma general, las películas formadas sobre el sustrato metálico llevaron a valores de potencial de circuito abierto (OCP) más negativos que los obtenidos por el sustrato metálico sin recubrimiento (blanco); esta variación, puede estar relacionada a una despolarización de la reacción anódica que está ocurriendo sobre el electrodo. Las curvas RPL (Figura 12), muestran que las pendientes se hacen cada vez menores, lo que refleja una disminución en la resistencia a la polarización de los procesos que están ocurriendo sobre la superficie del electrodo, es decir, un incremento en la corriente de los procesos asociados. Finalmente, en las curvas Tafel (Figura 13), se observa que las películas llevaron a un incremento en las corrientes medidas.

Figura 12. Resistencia a la Polarización Lineal.



Fuente: Potenciostato / Galvanostato IM6 ZAHNER ELECTRIC.

Figura 13. Curvas Tafel.



Fuente: Potenciostato / Galvanostato IM6 ZAHNER ELECTRIC.

De las pendientes de las curvas RPL se pudo obtener, la resistencia a la polarización del electrodo y densidad de corriente de degradación de los electrodos a través del cruce entre las betas anódicas y catódicas. Al correlacionar los resultados aquí obtenidos, con lo observado en las pruebas de bioactividad, es claro que un incremento en las corrientes está relacionado con la precipitación de apatitas sobre el electrodo. Esto debido a la liberación de iones Ca^{2+} presentes en las películas, que llevan a la formación de precipitados de Ca y P sobre la superficie del recubrimiento.

Integrando los resultados, tanto las mediciones de RPL, como las curvas Tafel, se determinaron los parámetros electroquímicos que se relacionan en la Tabla 3, en este sentido, se debe hablar de velocidad de degradación o deterioro del recubrimiento; es decir, de la interacción del recubrimiento con el fluido [53].

Tabla 3. Parámetros Electroquímicos para las diferentes probetas.

MUESTRA	Parámetros Electroquímicos		
	R _p (Ω)	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mpy)
Acero (Blanco)	2510,17	13,94	6,59
B1T0	1882,89	15,52	7,16
B9T1	2440,51	13,56	6,25
B1T1	1783,83	17,01	7,85
B1T9	2736,68	10,52	4,85
B0T1	1016,97	29,47	13,59

Fuente: El autor

En las curvas RPL (Potencial vs Corriente), las pendientes de las mismas corresponden a la Resistencia a la Polarización (R_p) del sistema (Ver Tabla 3), donde a mayor resistencia menor es la interacción fluido-recubrimiento, es decir son menos reactivos, esto no quiere decir que se corroan más fácilmente, sino que para los sistemas estudiados en este proyecto está relacionada con la bioactividad de las películas. Los sistemas B9T1 y B1T9 son los que presentan mayor pendiente y por tanto resultan ser menos reactivos. Por su parte, la resistencia a la polarización para las curvas correspondientes a los recubrimientos de B1T0, B1T1 y B0T1 tiende a disminuir, es decir, aumenta la reactividad de los recubrimientos. Estos resultados están de acuerdo con lo obtenido en los estudios de bioactividad, según los cuales los recubrimientos B1T0, B1T1 y B0T1 son los más bioactivos.

Las pendientes anódicas y catódicas de la curvas Tafel (Figura 13), se determinaron por ajuste de una línea recta en la región controlada por transferencia de carga para cada una de las muestras. Con las cuales se encontraron los valores de velocidad de corrosión ^[54, 55] (Ver Tabla 3) relacionada con la reactividad de los recubrimientos. Se observa que los recubrimientos B1T0, B1T1 y B0T1 presentan una mayor reactividad, que los demás sistemas analizados (B9T1, B1T9, Blanco), esto se explica, recordando que los valores de resistencia a la polarización lineal son inversamente proporcionales a las velocidades de corrosión.

4 CONCLUSIONES

- Se comprobó la hipótesis de que la reactividad de los biovidrios puede ser controlada mediante la adición de otros cerámicos menos bioactivos, tales como el TiO_2 .
- Las adiciones de pequeñas cantidades de TiO_2 (10%) en el biovidrio pueden llevar a la inhibición completa de su bioactividad. Lo cual es debido al efecto dopante del Ti^{4+} , que tiende a reemplazar a los iones Ca^{2+} dentro de la estructura del biovidrio, brindándole mayor estabilidad.
- Para la predicción de la bioactividad de un recubrimiento en el sistema biovidrio/ TiO_2 , no es suficiente con determinar si se presenta o no la etapa de su disolución; se necesita además que la cinética de dicha reacción, durante los primeros días, sea alta y se sature la solución fisiológica simulada.
- La caracterización electroquímica de los biorecubrimientos se constituye en una alternativa para predecir su carácter bioactivo, dado que los parámetros electroquímicos (R_p , I_{corr} , V_{corr}) están relacionados con la mayor o menor reactividad de los recubrimientos en el fluido fisiológico.

5 RECOMENDACIONES

- ❖ Se recomienda la evaluación de las propiedades fisicoquímicas interfaciales (tales como potencial zeta y mojabilidad) entre los recubrimientos y el fluido fisiológico simulado para determinar el efecto del TiO_2 sobre tales características, las cuales están relacionadas con la bioactividad de los materiales.
- ❖ Se recomienda profundizar en el efecto dopante del TiO_2 en el biovidrio, con ayuda de técnicas de caracterización más avanzadas como Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía Raman y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- ❖ Se recomienda evaluar el efecto de las otras variables de síntesis (pH, concentración de los soles, etc.) de los composites biovidrio/ TiO_2 sobre sus propiedades.
- ❖ Se recomienda llevar a cabo pruebas simultaneas de bioactividad y electroquímicas, de manera que puedan estudiarse las diferentes etapas involucradas en el proceso de formación de las apatitas, tales como adsorción de iones, disolución de las películas y precipitación de las apatitas.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] SASTRE, Roberto; DE AZA, Salvador, SAN ROMÁN, Julio. Biomateriales, primera edición, editorial CYTED. (2004) Capítulo 3.
- [2] Sing. B., Annergren. I y col. 2005. Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. *Biomaterials*. 26(10): 1087-1095.
- [3] Saiz. E., Goldman. M y col. 2002. In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V. *Biomaterials*. 23(17): 3749-3756.
- [4] Gan.L., Wang. J., Pilliar. R. 2005. Evaluating interface strength of calcium phosphate sol-gel-derived thin films to Ti6Al4 V substrate. *Biomaterials*. 26(2): 189-196.
- [5] A.I. Martín Barral. Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol – gel con contenido constante en CaO. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [6] MILOSEVSKI M., MILOSEVSKA D., SPASESKA J., BOSSERT J., and BOCCACCINI A.R. Preparación y propiedades de materiales cerámicos Bioinertes en el sistema Al₂O₃ – TiO₂ – SiO₂. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 35 (6) (1998).
- [7] JOON, Park. LAKES R. S. Biomaterials: an introduction, tercera edición, editorial Springer, (2007) páginas 2-3.
- [8] R. M. Martinez. Electrodeposicion y evaluacion electroquimica de recubrimientos compuestos de fosfatos de calico / chitosán sobre una aleación de Ti6Al4V – ASTM F 136, Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander (2008).

[9] LOPÉZ D., DURÁN A., CERÉ S. Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316 L en contacto con solución fisiológica simulada. Memorias de CONGRESO CONAMET / SAM (2004), Mar de Plata (2004).

[10] D. A. López, N. C. Rosero, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio, S. Ceré. Multilayer Silica – methacrylate hybrid coatings prepared by sol –gel on stainless steel 316 L: Electrochemical evaluation. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), 2194 – 2201.

[11] Clavijo D., Orjuela. J. Hacia una nueva generación de biomateriales: primera parte. Departamento de morfología, Facultad de medicina, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. (2010).

[12] C. Volzone, CETMIC, Facultad ingeniería UNLP. Biocerámicos utilizados en aplicaciones médicas y odontológicas, Resumen exposición Jornada técnica en la Asociación Técnica Argentina de Cerámica. Argentina. (2008).

[13] J. Saenz and A. Boccaccini. Modelling Bioactivity and degradation of bioactive glass based tissue engineering scaffolds. *International Journal of Solids and Structures* 48 (2011) 257 – 268.

[14] L. L. Hench Bioceramics: From concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society* 1991; 74(7):1487-1510.

[15] M. Vallet-Regí, C. V. Ragel, A. J. Salinas, *Eur. J. Inorg. Chem:* 1029, (2003).

[16] L. L. Hench, E. C. Ethridge, en *Biomaterials, An Interfacial Approach*, Academic Press, New York, 1982, pp. 139, 221.

[17] R. D. Rawlings, *Journal Materials Science. Lett.*, 11, 1340, 1992.

- [18] F. A. Grant, Properties of Rutile (Titanium Dioxide). Rev. Mod. Phys. 31, 646, 1959.
- [19] B. Moreno, M. Carballo, J. R. Jurado, E. Chinarro. Una revisión del uso del TiO_2 en terapias e ingeniería tisular. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, España.
- [20] M. H. Fathi, A. Doost Mohammadi. Preparation and characterization of sol – gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. Materials Science and Engineering A 474 (2008) 128 – 133.
- [21] Jianli Liu; Xigeng Miao. Sol-gel derived bioglass as a coating material for porous alumina scaffolds. Ceramics International 30 (2004) 1781-1785.
- [22] CARDENAS GUERRERO D. C. Desarrollo de Recubrimientos de Hidroxiapatita/ TiO_2 por sol gel sobre Acero Inoxidable Quirúrgico 316 L para aplicaciones Biomédicas. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (2009)
- [23] VANDIVER, Jennifer; PATEL, Nelesh; BONFIELD, William; ORTIZ, Christine. Nanoscale morphology of apatite precipitated onto synthetic hydroxyapatite from simulated body fluid.
- [24] T. Kokubo, H. Takadama. How Useful is SBF in vivo bone Bioactivity?, Biomaterials 27 (2006) 2907 – 2915.
- [25] Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM G102-89.

[26] Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM G 59 – 97.

[27] J. Ma; C. Z. Chen; D. G. Wang; X. G. Meng; J. Z. Shi; Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol – gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass. *Ceramics International* 36 (2010) 1911–1916.

[28] A. Saboori; M. Rabiee; F. Moztarzadeh; M. Sheikhi; M. Tahriri; M. Karimi. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO bioglass. *Mater. Sci. Eng C* 29 (2009) 335-340

[29] R. Ravarian; F. Moztarzadeh; M. Solati Hashjin; S. M. Rabiee; P. Khoshakhlagh; M. Tahriri. Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass / hydroxyapatite composite. *Ceramics International* 36 (2010) 291–297.

[30] M. H. Fathi; A. Doostmohammadi. Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 1385-1391.

[31] S. Padilla; J. Román; S. Sánchez Salcedo; M. Vallet Regí. Hydroxyapatite/SiO₂ CaO P₂O₅ glass materials: In vitro bioactivity and biocompatibility. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 331 342

[32] P. González; J. Serra; S. Liste; S. Chiussi; B. León; M. Pérez-Amor. Ageing of pulsed-laser-deposited bioactive glass films. *Vacuum* 67 (2002) 647-651.

[33] S. Liste; J. Serra; P. González; J. P. Borrajo; S. Chiussi; B. Leçon; M. Pérez-Amor. The role of the reactive atmosphere in pulsed laser deposition of bioactive glass films. *Thin Solid Films* 453-454 (2004) 224-228.

[34] Dianying Chen, Eric H. Jordan, Maurice Gell. Porous TiO₂ coating using the solution precursor plasma spray process. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 6113 – 6119.

[35] M. A. Ahmed, M. F. Abdel-Messih. Structural and nano-composite features of TiO₂ – Al₂O₃ powders prepared by sol – gel method. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2154 – 2159.

[36] Julija Sabataityte; Ilona Oja; Frank Lenzmann; Olga Volobujeva; Malle Krunk. Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol-gel method. *C. R. Chimie* 9 (2006) 708-712.

[37] B. A. Sava; Adriana Diaconu; M. Elisa; C. E. A. Grigorescu; I. C. Vasiliu; A. Manea. Structural characterization of the sol-gel oxide powders from the ZnO-TiO₂-SiO₂ system. *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 314-321.

[38] Kaili Lin; Jiang Chang; Ziwei Liu; Yi Zeng; Ruxiang Shen. Fabrication and characterization of 45S5 bioglass reinforced macroporous calcium silicate biocerámicos. *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2937-2943.

[39] Hugo A. Estupiñán D.; Darío Y. Peña B.; Custodio Vásquez Quintero; Dionisio Laverde Cataño; Luz Amparo Lozano Urbina; Juan Carlos Jaimes. Efecto de la adición de Biovidrio e Hidroxiapatita en ácido poli-L-láctico sobre la adsorción superficial de fosfatos. Facultad de Ingeniería, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia. (2009).

[40] Melba Eugenia Navarro Toro. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Tesis Doctoral. Universidad Politecnica de Catalunya. Abril 2005.

- [41] H. Seung, K. Sun, J. Kun, D. Joong, J. Hyup. Magnesia – doped HA/b-TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility. *Biomaterials* 25 (2004) 393 – 401.
- [42] J. Loof, F. Svahn, T. Jarmar. A comparative study of the bioactivity of three materials for dental applications, *Dental Materials* 24 (2008) 653 – 659.
- [43] Q. Zhang; J. Chen; J. Feng. Dissolution and mineralization behaviors of HA coatings. *Biomaterials* 24 (2003) 4741 – 4748
- [44] Z. Mohammadi; A. Ziaei-Moayyed; A. Mesgar. Analytically modeling of in vitro calcium dissolution of Plasma Sprayed Hydroxyapatite coatings. *Iranian Journal of Pharmaceuticla Science*, Summer 2008: 4 (3) 209 – 216.
- [45] F. Xin; C. Jian-Peng; W. Quian. Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 347 352
- [46] H. Kin; T. Himeno; T. Kokubo, T. Nakamura. Process and Kinetics of bnelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid. *Biomaterials* 26 (2005) 4366 – 4373
- [47] Marta Giulia Cerruti. Characterization of bioactive glasses. Effect of the immersion in solutions that simulate body fluids. Ph. D. thesis. University of Turin. Department of Chemistry IFM. 2004.
- [48] I. B. Leonor; A. Ito; K. Onuma. In vitro bioactivity of starch thermoplastic/hydroxyapatite composite biomaterials: an in study atomic force microscopy. *Biomaterials* 24 (2003) 579 – 585.

[49] L. Müller; F. A. Müller. Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 181-189.

[50] Sonia J. Flórez G., Silvia C. Pardo M. Síntesis de recubrimientos biocerámicos de HA reforzada con TiO_2 sobre acero quirúrgico 316 L. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2009.

[51] Liliana Verestiuc, C. Morosanu, M. Bercu, Iuliana Pasuk, I. N. Mihailescu. Chemical growth of calcium phosphate layers on magnetron sputtered HA films. *Journal of Crystal Growth* 264 (2004) 483 – 491.

[52] Hanan H. Beherei, Khaled R. Mohamed, Gehan T. El-Bassyouni. Fabrication and characterization of bioactive glass (45S5)/titania biocomposites. *Ceramics International* 35 (2009) 1991 – 1997.

[53] R. Souto, M. Laz, R. Reis. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterial* 24 (2003) 4213 – 4221.

[54] Perez, Nestor. *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer academic publishers. United States of America, 2004.

[55] Went H, Kreysa G. *Electrochemical Engineering Science and Technology in Chemical and Other Industries*. Springer Editorial. Germany 1999.

7 ANEXOS

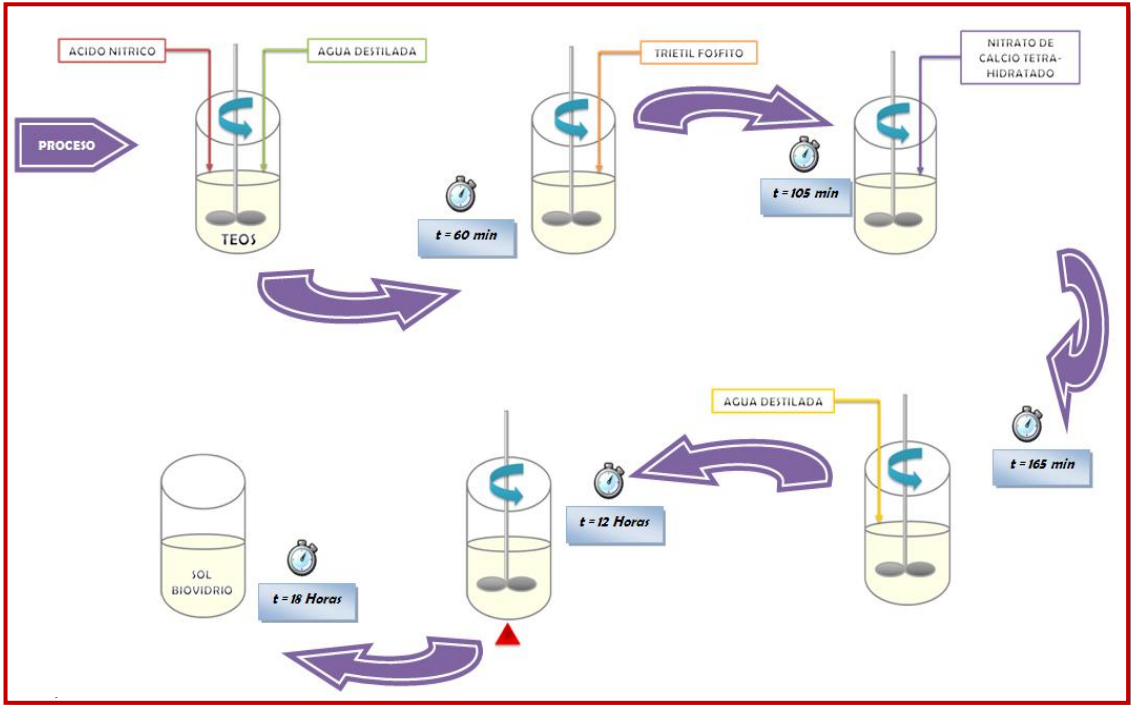
ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS.

REACTIVO	FORMULA QUIMICA	ESPECIFICACIÓN
Tetraisopropóxido de Titanio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97 % (Aldrich)
Isopropanol	$CH_3CHOHCH_3$	99.9 % (J.T Baker)
Acetilacetona	$CH_3COCH_2COCH_3$	99 % (Aldrich)
Agua Destilada	H_2O	Lab. Cerámicos
Tetraetil Ortosilicato	$Si(OC_2H_5)_4$	98 % (Aldrich)
Acido Nítrico	HNO_3	65 % (Merck)
Trietil Fosfito	$(C_2H_5O)_3P$	98 % (Alfa Aesar)
Nitrato de Calcio Tetrahidratado	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	99 % (Merck)
Acero 316 L	C, Si, Mn, P, S, Cr, Mo, Ni, Fe	Imporinox S.A
Etanol	CH_3CH_2OH	99 % (Merck)
Acetona	$CH_3(CO)CH_3$	99.8 % (J.T.Baker)
Cloruro de Sodio	$NaCl$	99.5 % (Merck)
Bicarbonato de Sodio	$NaHCO_3$	99.7 % (Merck)
Cloruro de Potasio	KCl	99.5 % (Merck)
Di Potasio Hidrogeno Fosfato	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	98 % (Carlo Erba)
Cloruro de Magnesio	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	99 % (Carlo Erba)
Ácido Clorhídrico	HCl	Analítico (Merck)
Cloruro de Calcio	$CaCl_2$	98 % (Merck)
Sulfato de Sodio	Na_2SO_4	99 % (Merck)
TRIS (Hidroximetil) Aminometano	$H_2NC(CH_2OH)_3$	Analítico (Merck)
Óxido de Lantano	La_2O_3	% (Merck)

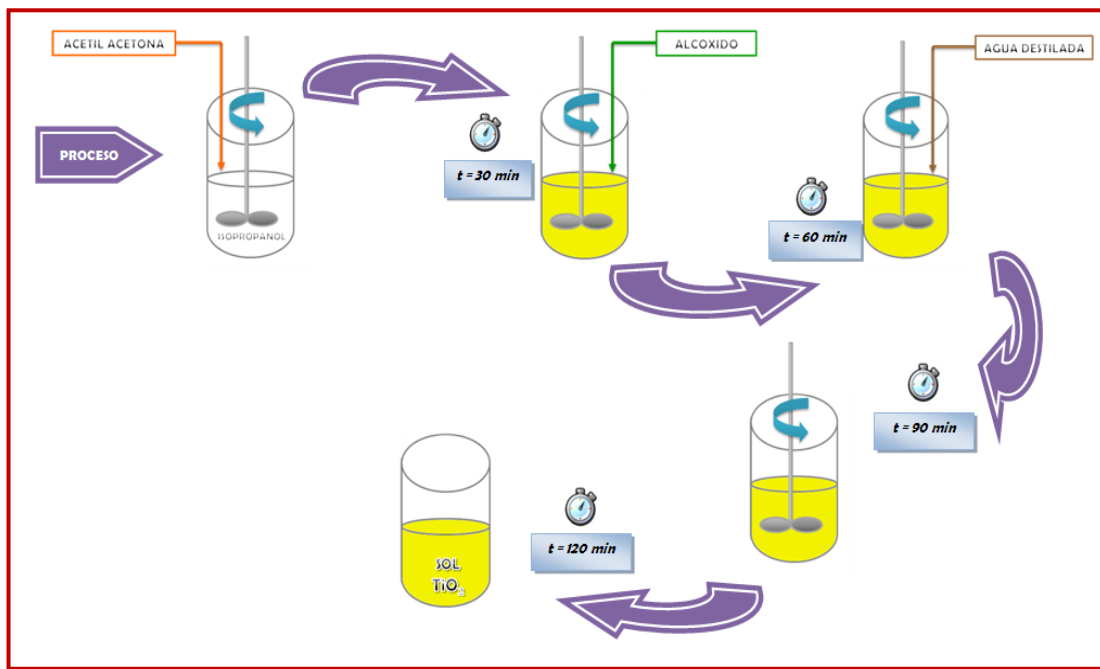
ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS.

EQUIPO	APLICACIÓN
Plancha de agitación con calentamiento (SCHOTT Instruments GmbH D-55122 Mainz)	Agitación y calentamiento del sol
Agitador Magnético FM – 008	Agitación del sol
pH – metro Thermo Scientific (Orion 3 Star)	Determinación de pH
Baño Ultrasónico Elma E3OH (Emasonic)	Limpieza del sustrato (Acero 316 L)
Equipo de Inmersión-Extracción “DIP - COATER” Versión 3.0	Elaboración de las películas
Mufla VULCAN A – 550 NEY	Sinterización de las películas
Estufa MEMMERT	Secado de polvos
Baño Termostatado MEMMERT	Control de Temperatura de la inmersión de los recubrimientos en SBF
Difractómetro de rayos X PHILIPS X PERT – PRO	Determinación de fases cristalinas
Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM – 6490LV	Caracterización morfología de los recubrimientos
Microscopio óptico HIROX KH7700	Determinación de la rugosidad, Micrografías de las películas
Potenciostato/Galvanostato IM6 ZAHNER ELECTRIC	Pruebas Electroquímicas
Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Perkin – Elmer 372)	Determinación de la concentración de Ca en SBF
Espectrofotómetro de Infrarrojos FTIR – 8400S SHIMADZU	Caracterización de los polvos de Biovidrio / TiO ₂

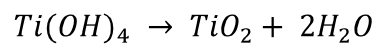
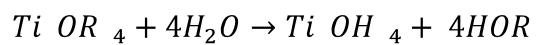
ANEXO C. PREPARACIÓN SOL DE BIOVIDRIO.



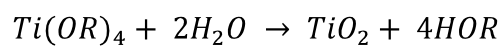
ANEXO D. PREPARACIÓN SOL DE TiO₂



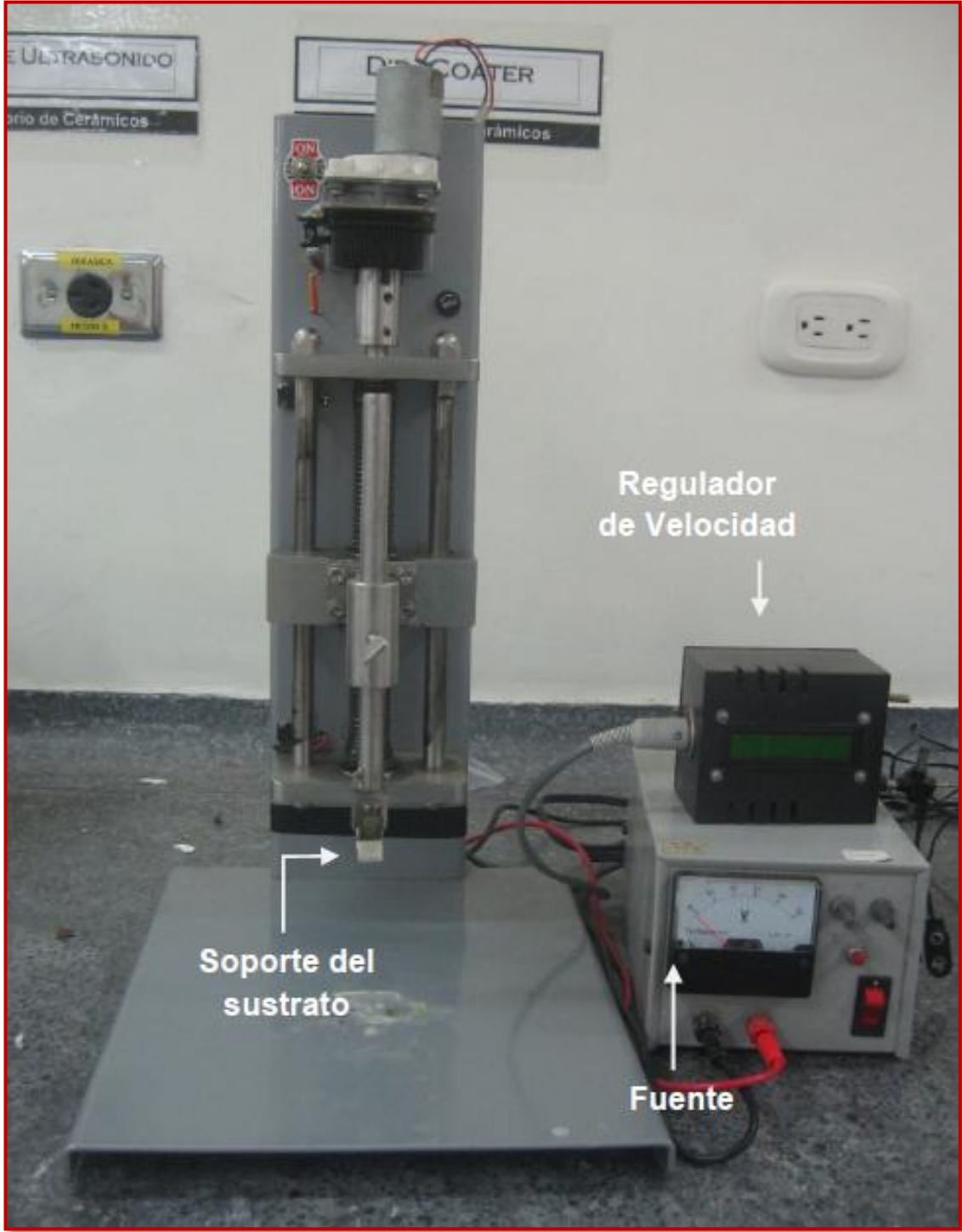
REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN



REACCIÓN GLOBAL



ANEXO E. EQUIPO DE INMERSIÓN – EXTRACCIÓN CON VELOCIDAD VARIABLE.



ANEXO F. EQUIPO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).



ANEXO G. ECUACIONES NORMA ASTM G102-89

Con cada uno de los valores de Resistencia de Polarización y Pendientes Tafel obtenidos a partir de los ensayos electroquímicos, se determinó la velocidad de corrosión para cada una de los sistemas evaluados, teniendo en cuenta las ecuaciones establecidas en la norma ASTM G102-89 [25].

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

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

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

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

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

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 \beta_a + \beta_c} \frac{1}{R_p A} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

i_{corr} : Corriente de corrosión.

β_a y β_c : Pendientes anódica y catódica, respectivamente.

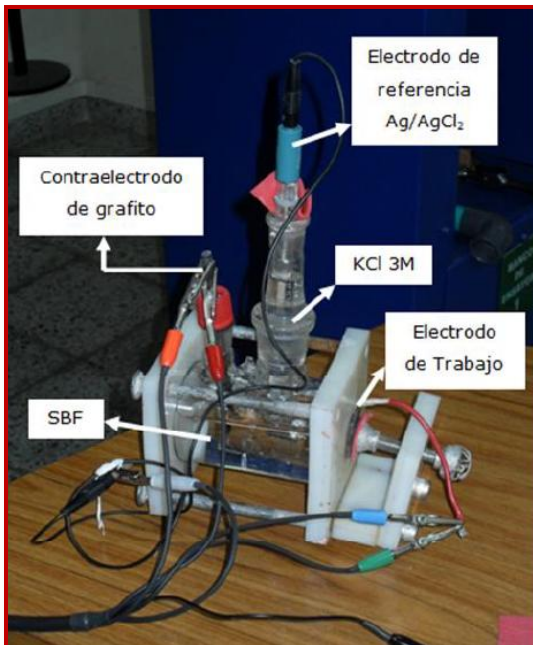
R_p : Resistencia de polarización (Se obtiene a partir de Curvas de Resistencia de Polarización Lineal, o Espectroscopia de Impedancia Electroquímica).

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

ANEXO H. POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO IM6 ZAHNER ELECTRIC.



ANEXO I. CELDA PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.



ANEXO J. ESTABILIDAD DE LOS SOLES.

