

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN
Ti6Al4V RECUBIERTA CON PELÍCULAS DE
POLICAPROLACTONA/QUITOSANO/BIOVÍDRIO**

**ZAYDA VANESSA CASTRO BARON
RICARDO VILLAMIZAR DAVID**

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

2015

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN
Ti6Al4V RECUBIERTA CON PELÍCULAS DE
POLICAPROLACTONA/QUITOSANO/BIOVÍDRIO**

**ZAYDA VANESSA CASTRO BARON
RICARDO VILLAMIZAR DAVID**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de ingeniero
metalúrgico**

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

**CODIRECTOR
JHON HARRISON SIERRA URIBE
Ingeniero Metalúrgico
Candidato a Magister en Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2015**

DEDICATORIA

Primeramente agradecerle a dios por darme la vida, darme salud, fortaleza y dedicación para cumplir una de mis metas.

A mis padres, Luis Ernesto Castro y Maria Cecilia Barón, por su amor, trabajo y sacrificio, por ser los que me apoyaron en toda esta etapa, por motivarme y darme la mano cuando más lo necesite, son un gran ejemplo de lucha y dedicación. Los amo.

A mis hermanas, Dayanna y Sully, por acompañarme en el paso por la universidad. Las amo.

A mis abuelas, Hilda y Paula que donde quieran que estén, están siempre presente en todos mis pensamientos, a mi abuelo Juan que esta siempre pendiente de mi. Los amo.

A mi familia, por el apoyo que me brindaron en el transcurso por la universidad.

A Andrey, por su apoyo incondicional y por hacer de cada momento vivido, algo inolvidable.

A mis amigos, por su amistad incondicional y hacer de la universidad nuestro segundo.

Con todo mi amor, los llevo siempre en mi corazón.

Zayda Vanessa Castro Barón

DEDICATORIA

Primero que todo a la mujer que me dio la vida y la que sin esperar nada a cambio siempre lo ha dado todo por mí y a la persona que más amo en este mundo,

a mi mamita Amparo David, mi todo.

A mi hermano, que me ha acompañándome en todo momento, aconsejándome y dándome su amistad y apoyo incondicional siempre que lo he necesitado, a Héctor

Acuña David, un ejemplo de vida.

Al amor de vida, la mujer dueña de mi corazón y la mujer con la quiero compartir el resto de mi vida, Luz Adriana Rojas, te amo.

A David García, mi sobrino, mi bebe y una inspiración más para lograr esta meta.

A la persona que me acompañó e hizo posible la culminación de este proyecto, a mi compañera y amiga, Zayda Vanessa Castro.

A Dora Acuña David y Martha Zapata, dos mujeres guerreras y excelentes madres, que me han apoyado y ayudado, a lo largo de toda mi vida.

A mis hermanos, hermanas, sobrinos, sobrinas y a toda mi familia, que siempre me brindaron una mano cuando la necesitaba.

A Jaime Giovanni Rojas, que me ha brindando una amistad sincera, honesta, a Álvaro Rivera quien descansa en la paz del señor y desde el cielo cuida de mí, y a Erick Gamboa quien espero se recupere pronto.

A Johan guzmán, Valeria Posada, Paola Morgado, Oscar Prada y Rolando Briceño y a toda la plancha de ACRMJ, y demás compañeros metalúrgicos.

Y a todas las personas que hicieron posible la culminación de este ciclo en mi vida y que por cuestiones de espacio no alcanzo a nombrar.

Ricardo Villamizar David.

AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros y humildes agradecimientos:

Al Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros, director del presente proyecto de investigación, por brindarnos su apoyo incondicional y experiencia.

Al Ing. Jhon Harrison Sierra Uribe, nuestro Co-director, por brindarnos su apoyo, asesorías y conocimientos en el desarrollo del presente trabajo investigación.

Al grupo de investigación en corrosión GIC, por las instalaciones, equipos y materiales prestados para desarrollar el presente trabajo de investigación así como a sus integrantes por toda la ayuda prestada.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatigará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos

A los técnicos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica por el tiempo brindado y la atención prestada, no solo en el desarrollo del presente proyecto, sino a lo largo de toda nuestra formación profesional en la universidad.

A los docentes de la escuela de Ingeniería Metalurgia por su formación profesional y humana durante el pregrado.

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

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1 OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2 MARCO HISTORICO	19
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS METÁLICOS DE TI6AL4V	28
3.2 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	28
3.2.1 Obtención de los recubrimientos de biovidrio.	29
3.2.2 Obtención de los recubrimientos de policaprolactona/quitosano.	30
3.2.3 Obtención de los recubrimientos mixtos (policaprolactona/quitosano/biovidrio).	31
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO .	31
3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	32
4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	34
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN TI6AL4V	34

4.2	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS	35
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	39
4.4	CARACTERIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA (EDS).....	44
4.5	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS	49
4.5.1	Resistencia a la polarización lineal (RPL).....	49
4.5.2	Polarización potenciodinámica.....	53
4.5.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	62
5	CONCLUSIONES.....	69
6	RECOMENDACIONES	70
	CITAS	71
	BIBLIOGRAFÍA	79

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida.	27
Figura 2. Soluciones estables de (a) policaprolactona/quitosano y (b) sol de biovidrio. ..	29
Figura 3. Recubrimientos de biovidrio a para los tiempos de (a) 2 horas, (b) 3,5 horas, (c) 5 horas y (d) 6,5 horas.....	30
Figura 4. Imágenes de biovidrio en (a) xerogel, (b) polvos sin macerar y (c) polvos con tamaño de partícula de 52 μm	31
Figura 5. Montaje de la celda de tres electrodos usada para la realizar las pruebas electroquímicas.....	33
Figura 6. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V pulida con papel abrasivo #240.....	34
Figura 7. Micrografía de Ti6Al4V a 1000x atacada con Kroll por 16 segundos.....	35
Figura 8. Fotografías de recubrimientos: (a) Biovidrio, (b) Policaprolactona/quitosano, (c) Mixto.....	36
Figura 9. Micrografía a 1000x del recubrimiento de biovidrio y espectro EDS en una zona discontinua.	37
Figura 10. Micrografías a 1000x obtenidas por SEM de los recubrimientos: (a) Policaprolactona/quitosano, (b) mixto y (c) micrografía 5000x del recubrimiento mixto...	38
Figura 11. Micrografías a 5000X para (a) recubrimiento de policaprolactona/quitosano sin inmersión en SBF, y expuestos a SBF durante (b) 7 días, (c) 15 días, (d) 30 días.	40
Figura 12. EDS de zonas donde el recubrimiento de policaprolactona/quitosano se disolvió para (a) 15 días y (b) 30 días.	41
Figura 13. Micrografías a 5000X para (a) recubrimiento de biovidrio sin inmersión en SBF, y expuestos a SBF durante (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días.....	42
Figura 14. Micrografías a 5000X para (a) recubrimiento mixto sin inmersión en SBF, y expuestos a SBF durante (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días.	43
Figura 15. Resultados SEM-EDS para los recubrimientos de policaprolactona/quitosano sumergidos en SBF a 36.5°C (a) 0 días, (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días.....	45

Figura 16. Resultados SEM-EDS para los recubrimientos de biovidrio sumergidos en SBF a 36.5°C (a) 0 días, (b) 7 días, (c) 15 días, (d) 30 días.	46
Figura 17. Resultados SEM-EDS para los recubrimientos mixtos sumergidos en SBF a 36.5°C (a) 0 días, (b) 7 días, (c) 15 días, (d) 30 días.	48
Figura 18. Curvas de resistencia a la polarización lineal para (a) el sustrato y cada recubrimiento sin inmersión en SBF, y con inmersión (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días en SBF.	51
Figura 19. Valores de resistencia a la polarización para el sustrato desnudo y recubierto, para cada día de inmersión.	53
Figura 20. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sustrato desnudo y con recubrimientos sin inmersión en SBF.....	54
Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 7 días de inmersión en SBF.	56
Figura 22. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 15 días de inmersión en SBF.	58
Figura 23. Curvas de polarización potenciodinámicas para el Ti6Al4V desnudo y con recubrimientos, después de 30 días de inmersión en SBF.	60
Figura 24. Valores de la velocidad de corrosión para el sustrato desnudo y con recubrimientos, para cada día de inmersión.	62
Figura 25. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos sin inmersión en SBF.....	63
Figura 26. Diagramas de (a) Bode y (b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos después de 7 días de inmersión en SBF.	65
Figura 27. Diagramas de (a) Bode y (b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos después de 15 días de inmersión en SBF.	66
Figura 28. Diagramas de(a) Bode y (b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos después de 30 días de inmersión en SBF.	67

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. <i>Micrografías a 1000X de los diferentes recubrimientos en cada tiempo de inmersión.</i>	38
Tabla 2. <i>Valores de R_p para el sustrato desnudo y con cada recubrimiento para los diferentes tiempos de inmersión en SBF.</i>	51
Tabla 3. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos sin inmersión en SBF.</i> 55	
Tabla 4. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 7 días de inmersión en SBF.</i>	56
Tabla 5. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 15 días de inmersión en SBF.</i>	58
Tabla 6. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 30 días de inmersión en SBF.</i>	60

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LA ALEACION Ti6Al4V RECUBIERTA CON PELICULAS DE POLICAPROLACTONA/QUITOSANO/BIOVIDRIO*.

AUTOR: CASTRO BARON, Zayda Vanessa; VILLAMIZAR DAVID, Ricardo**.

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, policaprolactona, quitosano, biovidrio, comportamiento electroquímico.

DESCRIPCIÓN: Se estudió el comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V recubierta con películas de policaprolactona/quitosano/biovidrio en un fluido corporal simulado (SBF) a 36.5°C, y comparado con recubrimientos individuales de policaprolactona/quitosano y biovidrio. Para ello, se prepararon soluciones estables de policaprolactona/quitosano y por medio de la técnica dipcoating se obtuvieron recubrimientos sobre sustratos de Ti6Al4V, que presentaban una superficie rugosa obtenida con papel abrasivo # 240, seguido y por medio del proceso sol-gel se obtuvieron soles estables de biovidrio 45S5, el cual fue sinterizado a 700°C y molido para obtener polvo de 52 micras, posteriormente se formó una suspensión de polvo de biovidrio en un sol estable de 45S5 y se recubrieron sustratos de Ti6Al4V que ya tenían películas de policaprolactona/quitosano, finalmente fueron llevadas a un tratamiento térmico a 100°C por medio hora. La morfología y formación de fosfatos de calcio fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersa (EDS), mientras que la caracterización electroquímica se realizó mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). De los análisis SEM-EDS se determinó que la película base de policaprolactona/quitosano disminuyó el agrietamiento de la capa de biovidrio, en el recubrimiento mixto, el cual presentó precipitados blancos con relaciones Ca/P entre 1.4-1.5 que corresponden a apatitas amorfas. Los resultados de las pruebas electroquímicas evidenciaron que el recubrimiento mixto presentó valores de impedancia, resistencia a la polarización y velocidad de corrosión menores que los mostrados por el recubrimiento de policaprolactona/quitosano, quien fue el que mostró mayor protección, mientras que el biovidrio fue el que menos protegió a la aleación Ti6Al4V.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros, Co-Director: Jhon Harrison Sierra Uribe.

ABSTRACT

TITULO: STUDY ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF Ti6Al4V ALLOY FILMS COATED WITH POLYCAPROLACTONE/CHITOSAN/BIOGLASS*.

AUTOR: CASTRO BARON, Zayda Vanessa; VILLAMIZAR DAVID, Ricardo**.

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, polycaprolactone, chitosan, bioglass, electrochemical behavior.

DESCRIPCIÓN: The electrochemical behavior of Ti6Al4V alloy coated with film polycaprolactone/chitosan/bioglass in a simulated body fluid (SBF) at 36.5 ° C was studied, and compared with individual coatings polycaprolactone/chitosan and bioglass. For this, stable solutions of polycaprolactone/chitosan were prepared and through dipcoating technique coatings on Ti6Al4V substrates, which had a rough surface obtained with abrasive paper # 240 were obtained, followed and by the sol-gel process stable sols were obtained bioglass 45S5, which was sintered at 700 ° C and ground to obtain powder of 52 microns, then a suspension of powder bioglass formed in a stable sol of 45S5 and substrates Ti6Al4V already had coated films polycaprolactone/chitosan were, finally taken to a heat treatment at 100 ° C for half an hour. The morphology and formation of calcium phosphates was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy energy dispersive (EDS), while the electrochemical characterization was performed using techniques resistance to linear polarization, potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy electrochemical (EIS). From the SEM-EDS analysis it was determined that the base film polycaprolactone/chitosan decreased cracking layer bioglass, in the mixed coating, which provided white precipitates with Ca/P relationship between 1.4-1.5 corresponding to amorphous apatites. The electrochemical tests results showed that the mixed coating showed values of impedance and polarization resistance corrosion rate lower than that shown by the coating of polycaprolactone / chitosan, who was showed better protection while bioglass was less protected the alloy Ti6Al4V.

* Degree Work

** Faculty of Physico-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros, Co-Director: Jhon Harrison Sierra Uribe.

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales metálicos en la fabricación de implantes médicos para reparación ósea, corresponde a un amplio campo de estudio, en donde se destaca la búsqueda del entendimiento de las reacciones que ocurren cuando entran en contacto con los fluidos corporales, dado que pueden conducir a fallas durante su servicio tales como encapsulación fibrosa, rechazo, desgaste, corrosión, fatiga y fractura. Por lo que deben cumplir características como resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, buenas propiedades mecánicas, entre otras [1].

El acero inoxidable 316L, las aleaciones de cromo-cobalto, así como el titanio y sus aleaciones representan una buena alternativa para ser usados en implantes biomédicos [2]. Entre estos la aleación Ti6Al4V es adecuada, debido a sus propiedades mecánicas similares al hueso, además de su razonable resistencia a la corrosión, lo que hace que sea ampliamente usada [3]. Sin embargo, al estar en contacto con fluidos corporales presenta corrosión, produciéndose liberación de iones perjudiciales para la salud, tal es el caso del aluminio, el cual genera problemas respiratorios, afecta el sistema nervioso y causa alzhéimer [4]. Por su parte el vanadio causa disminución del número de glóbulos rojos, aumento de la presión sanguínea y da lugar a la formación de compuestos que son cancerígenos [5], y finalmente el titanio puede causar alteraciones genéticas en el tejido conectivo [6].

En este sentido la resistencia a la corrosión determina en alto grado el éxito a largo plazo de implantes metálicos. Sin embargo, no es el único parámetro a tener en cuenta, dado que la respuesta del tejido circundante en presencia del implante metálico corresponde a otra característica de importancia. Por lo tanto deberá presentar propiedades bioactivas que permitan la formación de apatita.

Cuya fase mineral sea similar al tejido óseo, mejorándose su integración con el hueso [7].

Con base en lo anterior se han estudiado recubrimientos que mejoren la resistencia a la corrosión y la bioactividad de metales de implantación, con el fin de garantizar una vida útil mayor para los implantes. Entre los recubrimientos más comunes se encuentran los de biovidrio, de fosfatos de calcio [8], de quitosano y de policaprolactona [9]. También se han desarrollado recubrimientos de mezclas de recubrimientos cerámicos, como biovidrio/TiO₂ [10] y mezclas de polímeros y cerámicos como polietilenglicol/quitosano/hidroxiapatita [11]. En la actualidad los estudios se han enfocado a la síntesis de materiales mixtos de polímeros y cerámicos, soportados sobre sustratos de Ti6Al4V.

Por lo tanto en el presente trabajo de investigación se desarrollaron recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio soportados sobre sustratos de Ti6Al4V, con el propósito de evaluar el comportamiento electroquímico y la formación de fosfatos de calcio del sistema aleación/recubrimiento frente a un fluido corporal simulado (*SBF*), para su posible aplicación como biomaterial en implantes médicos.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V recubierta con películas de policaprolactona/quitosano/biovidrio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desarrollar recubrimientos mixtos de policaprolactona/quitosano/biovidrio sobre sustratos de Ti6Al4V empleando el proceso sol-gel y la técnica dipcoating.
- ✓ Determinar el carácter bioactivo de los sustratos de Ti6Al4V cuando tienen recubrimientos mixtos de policaprolactona/quitosano/biovidrio y son expuestos a un fluido corporal simulado (SBF).
- ✓ Evaluar las propiedades electroquímicas de la aleación Ti6Al4V recubierta con películas mixtas de policaprolactona/quitosano/biovidrio mediante las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica.

2 MARCO HISTORICO

En la actualidad los biomateriales son comúnmente aplicados en la medicina, la odontología y la biotecnología. Sin embargo, hace más de siete décadas el conocimiento que se poseía sobre sus propiedades y características era escaso, además se desconocía la biocompatibilidad de los dispositivos médicos y los fenómenos relacionados con la aceptación por parte del cuerpo humano [12].

Actualmente un biomaterial se define como una sustancia o combinación de varias sustancias, diferente de los medicamentos, de origen sintético o natural que se puede usar en un período de tiempo definido, como un todo o como parte de un sistema, que trata, mejora y/o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del cuerpo [13]; para ello debe cumplir con requisitos como ser biocompatible, farmacológicamente y químicamente inerte y estable, además de tener propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas adecuadas según sea su aplicación [14].

Los biomateriales se pueden dividir según su procedencia en naturales, sintéticos o híbridos. Los biomateriales sintéticos incluyen metales o aleaciones que se utilizan principalmente para aplicaciones de carga como implantes ortopédicos y aplicaciones dentales, en los que se destacan los aceros inoxidables, las aleaciones cromo-cobalto y las aleaciones de titanio, siendo estas últimas las más usadas debido a su módulo de elasticidad relativamente bajo, buena resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión, y biocompatibilidad [15].

El titanio es uno de los metales más usados como implante biomédico, fue descubierto por William Kroll en 1932, y usado como implante en 1940, mostrando buenos resultados tal como lo reportó Bothe y su grupo de trabajo

[16]. Sin embargo, fue hasta 1964 que Ingvar Branemark implantó especímenes de titanio en fémures de conejos, y encontró una perfecta osteointegración entre el hueso y el titanio [12]. Aunque el titanio puro presenta buenas propiedades, algunas veces se necesita mejorarlas, como su resistencia al desgaste, por lo que usan elementos aleantes que estabilicen sus fases, dando como resultado una microestructura $\alpha + \beta$, la cual permite mejorar su resistencia al desgaste y otras propiedades mecánicas tales como la conformabilidad. Elementos como el carbono, nitrógeno y el aluminio son estabilizadores de la fase α , mientras que molibdeno, niobio y vanadio entre otros estabilizan la fase β , siendo los elementos mencionados los más usados en la fabricación de aleaciones de titanio [15].

El Ti6Al4V es una de las aleaciones más conocidas del titanio, la cual presenta un contenido de aluminio entre 5.5-6.75, de vanadio entre 3.5-4.5 siendo el titanio el balance del 100 %, tal como lo describe la norma ASTM F1108-14 [17]. La aleación presenta buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, buen comportamiento a temperaturas elevadas y puede ser trabajada mecánicamente. Además, presenta fácil modificación de las propiedades mediante tratamientos térmicos [2], lo que le permite ser aplicada en sistemas de fijación y osteosíntesis, implantes dentales y prótesis ortopédicas como remplazo de cadera [18].

El Ti6Al4V forma inmediata y espontáneamente una película continua y estable de óxido, firmemente adherente a la exposición a oxígeno en el aire o el agua, lo que explica su excelente resistencia a la corrosión en medios tales como soluciones acuosas, agua de mar y ácidos oxidantes. Los elementos de aleación aunque aumentan las propiedades mecánicas disminuyen el comportamiento frente a la corrosión, por ejemplo el aluminio agudiza la corrosión bajo tensión, mientras que el vanadio puede formar óxidos que deterioran la capa estable de óxido de titanio. Adicionalmente la aleación Ti6Al4V es susceptible a la fragilización por hidrógeno y propenso a sufrir corrosión por rendija y corrosión bajo tensión en ambientes donde hay presencia de haluros y cloruros, los últimos están presentes en los

fluidos corporales, además los efectos sinérgicos de los fosfatos, cloruros y otros iones que pueden estar presentes tanto en fluidos corporales simulados como reales pueden deteriorar la capa de óxido y disminuir su resistencia a la corrosión [19, 54]. Por lo tanto ha sido necesario el desarrollo de tratamientos adicionales que ayuden a mejorar su resistencia a la corrosión, lo cual pueda llevar a un mejor comportamiento como biomaterial de la aleación Ti6Al4V.

Lo anterior ha llevado al estudio de películas bioactivas sobre sustratos metálicos, obteniéndose así los materiales compuestos o “*compositos*”, que han mostrado buenos resultados para el tratamiento de enfermedades o fracturas en pacientes. Ejemplo de ello son los biovidrios, los cuales son considerados materiales amorfos, cuya composición varía en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, en donde el silicio y el fósforo son considerados formadores de red.

Los biovidrios fueron usados por primera vez en 1971 por Hench, quien implantó especímenes de biovidrio 45S5 en fémures de ratas, resultando en la osteointegración entre el biovidrio y el hueso [20]; debido a la disolución de la matriz vítrea del biovidrio, liberando iones de sílice y calcio solubles en el fluido corporal. Dichos iones ejercen control en el ciclo celular de los osteoblastos y generan una rápida producción de genes que regulan el crecimiento de los huesos, dando como resultado una capa biológicamente activa de hidroxiapatita (HCA), química y mecánicamente estable, similar a la fase mineral presente en el hueso [21].

Los biovidrios pueden presentar bioactividad tipo A, la cual da lugar a respuestas intracelulares y extracelulares en la interfaz del material con su entorno fisiológico, generando la unión entre el colágeno de los tejidos conectivos blandos, el hueso y la superficie del biovidrio. Como también pueden presentar bioactividad tipo B, en donde sólo se produce migración de hueso a lo largo de una interfaz,

osteoconducción, por lo que solo habrá unión entre el hueso y la superficie del biovidrio [20]. Independientemente del tipo de bioactividad los biovidrios desarrollan una interfaz capaz de resistir fuerzas mecánicas sustanciales [21].

La primera técnica de síntesis de biovidrio, fue la de fusión de las materias primas a temperaturas mayores a 1000°C, sin embargo, actualmente se pueden obtener por técnicas como micro emulsión, hilado laser y el proceso sol-gel [22], destacándose este último. El proceso sol-gel consiste en la preparación una dispersión de partículas coloidales de tamaño de 1-1000 nm en una fase líquida (sol), mediante precursores que se hidrolizan y policondensan hasta formar cadenas largas, conduciendo a la gelificación del sol, dando como resultado un óxido metálico amorfo. Durante la transición de sol a gel se pueden realizar recubrimientos, moldeado de piezas, obtener membranas o xerogeles [23,24]

Desde su descubrimiento por Hench en 1971, el biovidrio 45S5, es el que mayor uso tiene, debido a su bioactividad tipo A; es aplicado en el aumento de la cresta alveolar, implantes dentales, reconstrucción maxilofacial, aplicaciones ortopédicas, otorrinolaringología o en forma de películas bioactivas [21].

Uno de los estudios realizados en donde se empleó biovidrio fue desarrollado por F. Conde y col., en donde se obtuvieron recubrimientos por el proceso sol-gel. La bioactividad de los diferentes recubrimientos fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), luego de ser inmersos en un cultivo celular y en el fluido corporal simulado (SBF). De los resultados se encontró que el composito es capaz de formar una superficie bioactiva en el cultivo celular lo cual no ocurre con SBF, ya que existe una disolución no favorable de la matriz vítrea en este medio [25].

En el mismo sentido J. Schrooten y col., estudiaron la adhesión de un recubrimiento de biovidrio obtenido por la técnica de pulverización de plasma sobre sustratos de Ti6Al4V antes y después de ser sumergido en SBF. Mediante mediciones de elementos finitos, emisión acústica y SEM, encontraron que resistieron un esfuerzo de tracción de 47 MPa y luego de las pruebas in vitro en SBF el valor del esfuerzo disminuye hasta un 10% del valor inicial [26].

Por otro lado E. Verné y col., desarrollaron dos capas de biovidrio por fusión sobre sustratos de Ti6Al4V, la primera corresponde a una mezcla de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$, mientras que la segunda estaba compuesta de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-CaO-F}^-$. Las técnicas de difracción de rayos x (DRX) y espectroscopía de energía dispersa (EDS) fueron usadas para estudiar la bioactividad del recubrimiento en SBF; encontrándose que la capa intermedia presenta un coeficiente de expansión térmica que coincide tanto con el metal como con el biovidrio exterior, mejorando su adhesión, sin modificar su bioactividad [27].

La adición de otras sustancias a los biovidrios, permiten modificar a conveniencia sus propiedades, tal como lo estudiaron Oscar Bravo y Jhon Sierra, quienes obtuvieron recubrimientos mixtos de alúmina y biovidrio usando el proceso sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L. Mediante el empleo de las técnicas SEM-EDS, DRX, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), resistencia a la polarización y polarización potenciodinámica, encontraron que la alúmina disminuye la bioactividad del biovidrio y mejora la resistencia a la degradación del acero inoxidable 316L frente al fluido corporal SBF[28].

De la misma forma K. Prem y col., desarrollaron recubrimientos de biovidrio reforzados con circonia mediante el proceso sol-gel sobre la aleación Ti6Al4V por deposición electroforética. Mediante las técnicas de DRX, SEM-EDS y polarización potenciodinámica estudiaron las propiedades bioactivas y electroquímicas del recubrimiento en el fluido SBF; encontrándose que los recubrimientos promovieron

la bioactividad y presentaron adhesión al sustrato metálico, así mismo encontraron una mejora en la resistencia a la corrosión [29].

Aun cuando los materiales cerámicos han sido usados como recubrimientos bioactivos, también algunos polímeros sintéticos han sido estudiados. Este es el caso de la policaprolactona (PCL), un poliéster alifático biodegradable, que se obtiene a partir de la polimerización de la ϵ -caprolactona. El cual ha sido estudiado desde 1970 por su cinética de degradación tolerable, lo que se debe a que es hidrolíticamente inestable, además debido a que presenta una estructura porosa apropiada para el crecimiento del tejido [30]. El PCL como biomaterial se usa en la liberación controlada de fármacos, suturas, dispositivos médicos absorbibles y en stents intravasculares [31]. Adicionalmente se puede combinar fácilmente con otros polímeros como el almidón y la celulosa, para mejorar tanto su citocompatibilidad como su biodegradación [32].

De igual manera polímeros naturales también son usados en el campo de los biomateriales, dado que al estar compuestos principalmente de proteínas, polisacáridos y polinucleótidos hacen que sean fácilmente reconocidos por el organismo vivo, ocasionando que sea metabolizado por los mecanismos fisiológicos, evitándose los problemas relacionados con la toxicidad que comúnmente presentan los materiales sintéticos [13].

Un ejemplo de los polímeros naturales es el quitosano, una forma N-desacetilada de la quitina, la cual se encuentra en los exoesqueletos de los crustáceos tales como cangrejos y camarones. Ha sido estudiado desde 1960 por su capacidad para unirse con las células rojas de la sangre [33]. Además, se ha encontrado que por su naturaleza catiónica, el quitosano puede interactuar con proteínas cargadas negativamente de colágeno y glicosaminoglicanos, presentes en la matriz extracelular de las células, concediéndole un carácter biodegradable, bioactivo,

bacteriostático y bactericida, lo que le permite que sea usado en curación de heridas, tratamiento de quemaduras, piel artificial, oftalmología y en sistemas de liberación de fármacos [31,34].

Los anteriores polímeros, sintético y natural, policaprolactona y quitosano respectivamente han sido mezclados para combinar sus propiedades, tal como lo estudio Lorenzo Moroni y col., quienes desarrollaron andamios de policaprolactona/quitosano mediante la técnica de hilado en húmedo. Los análisis de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y SEM luego de su tratamiento en un cultivo celular, arrojaron que la mezcla 75:25 quitosano: policaprolactona es la que presenta mayor homogeneidad, además presenta las mejores propiedades mecánicas y biológicas. [35].

Mezclas de quitosano/policaprolactona también han sido estudiadas como películas bioactivas, tal como lo hizo Andrés Quintero, quien desarrolló películas de policaprolactona/quitosano, mediante mezclas de soluciones independientes, soportadas sustratos de Ti6Al4V patronadas por ablación laser. Mediante las técnicas de SEM-EDS, FTIR y EIS estudió el comportamiento del recubrimiento frente a SBF. Encontrando que la relación 50/50 w% presenta la mayor bioactividad in vitro, y que el patronamiento laser genera zonas donde el sustrato queda expuesto al fluido, disminuyendo su resistencia a la corrosión [9].

Otra línea de estudio interesante es el desarrollo de mezclas de cerámicos y polímeros tal como lo hizo Q. Yao y col., quienes desarrollaron andamios de biovidrio recubiertos con policaprolactona y quitosano por el método de replicación. Mediante análisis de FTIR y SEM estudiaron el comportamiento del composito frente a la solución salina saturada con fosfatos (PBS); encontrando que los andamios son adecuados para la ingeniería de tejido y liberación controlada de fármacos [36].

Dichas mezclas también han sido usadas como películas bioactivas, ejemplo de ello, es el estudio de Ana Nieto y col., que obtuvieron películas de polietilenglicol/quitosano/hidroxiapatita, mediante mezcla de soluciones independientes, sobre sustratos de Ti6Al4V por la técnica dipcoating. Mediante análisis SEM-EDS, FTIR y EIS estudiaron el comportamiento del recubrimiento frente a la solución salina equilibrada de Hank (HBSS). Encontrando que la relación 50:50 PGE/quitosano con 0.05% p/v de hidroxiapatita presenta la mayor bioactividad así como un comportamiento capacitivo y resistivo adecuado para proteger al sustrato metálico [11].

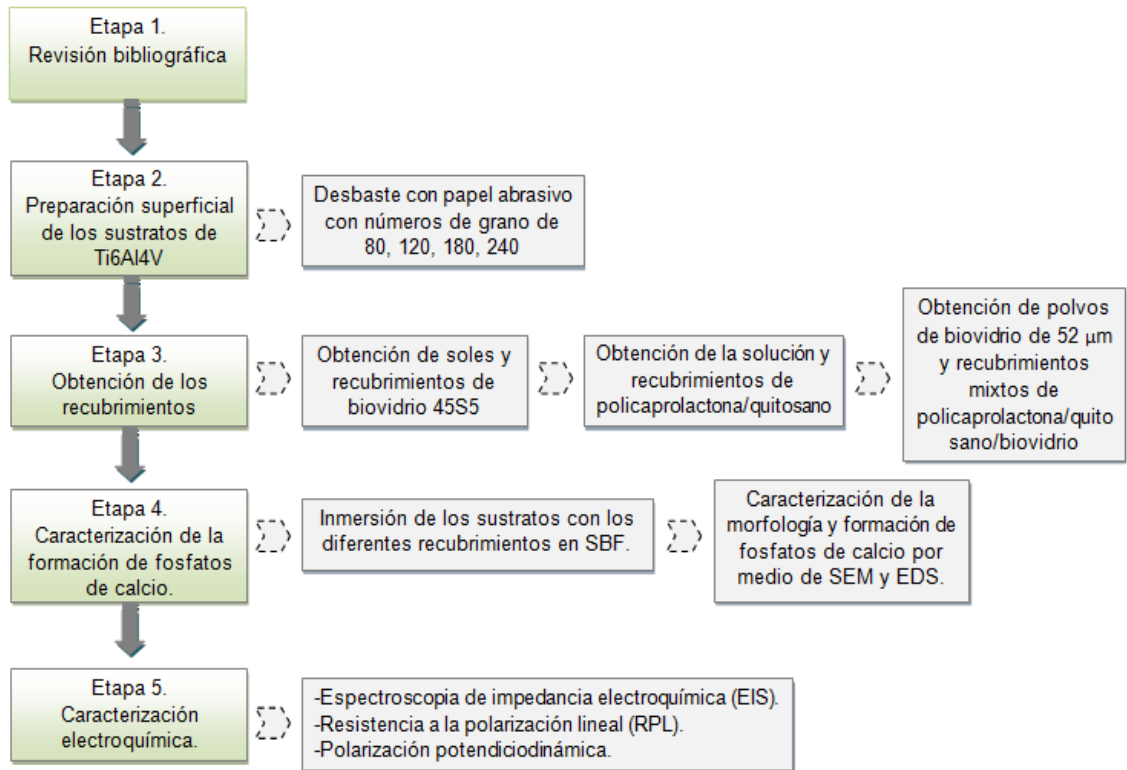
De la misma forma E. Mórelo, depositó capas independientes de quitosano y biovidrio, obtenidas por solución polimérica y el proceso sol-gel respectivamente, sobre sustratos de Ti6Al4V. Mediante técnicas SEM-EDS, DRX, resistencia a la polarización y polarización potenciodinámica estudió el comportamiento del recubrimiento frente a SBF, encontrando que el recubrimiento con tratamiento térmico a 150°C presenta una mayor formación de apatitas, así como una menor velocidad de degradación [37].

Aunque se han estudiado una gran variedad de recubrimientos que permiten mejorar las propiedades de los compositos, el estudio de nuevas mezclas de polímero-polímero, cerámico-cerámico y polímero-cerámico pueden presentar mejores propiedades a las ya reportadas, por lo que el desarrollo de recubrimientos de policaprolactona/quitosano/biovidrio soportados en sustratos de Ti6Al4V puede ser una alternativa viable para mejorar tanto el comportamiento electroquímico y la respuesta a la formación de fosfatos de calcio de los compositos.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 1 se presenta el diagrama de flujo de la metodología experimental llevada a cabo, en donde se describe de forma ordenada y detallada la metodología desarrollada en el presente proyecto de investigación.

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



3.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS METÁLICOS DE Ti6Al4V

Para la deposición de las películas se usaron sustratos con forma rectangular, cuyas dimensiones son de 25 x 15 x 5 mm, las cuales fueron desbastadas con papeles abrasivos de carburo de silicio con números de grano de 80, 120, 180, 240, ya que la rugosidad resultante propicia un ambiente adecuado para la formación de fosfatos de calcio en el Ti6Al4V [38]. Fue conveniente disponer la dirección de las líneas de desbaste sobre la superficie del sustrato de Ti6Al4V, en el sentido horizontal respecto a la dirección de inmersión del equipo de dipcoating para que hubiera una barrera al deslizamiento de la película, consiguiendo con esto una mayor deposición de material. Después del desbaste, los sustratos fueron limpiados en un baño ultrasónico con etanol por 10 minutos, secados con aire caliente y finalmente almacenados en un desecador.

3.2 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para el desarrollo de esta etapa se establecieron las condiciones de preparación de cada solución; las cuales fueron modificadas con el fin de obtener soluciones homogéneas y estables (ver figura 2) que permitieran obtener películas adecuadas, así mismo los recubrimientos sobre sustratos de Ti6Al4V se obtuvieron mediante la técnica dipcoating, dado que se pueden obtener películas uniformes, de alta calidad y sobre sustratos con geometrías complejas [39].

3.2.1 Obtención de los recubrimientos de biovidrio.

El sol de biovidrio preparado corresponde al denominado 45S5, 45%SiO₂-50% CaO-5%P₂O₅, el cual como se ha reportado presenta una alta bioactividad [20]. El sol estable, ver figura 2(b), fue desarrollado siguiendo una variación de la metodología propuesta por J. Faure y col., [40]. Para ello se usaron como precursores el tetraetilortosilicato, TEOS (Si(OC₂H₅)₄), trietilfosfito, TEP ((C₂H₅O)₃P) y nitrato de calcio-tetrahidratado (Ca(NO₃)₂*4H₂O). Se empleó agua para la reacciones de hidrólisis, mientras que ácido nítrico fue usado como catalizador. Los diferentes reactivos fueron mezclados en la relación molar de 12,34:0,43:1:0,11:1,11 para H₂O:HNO₃: TEOS:TEP:Ca(NO₃)₂*4H₂O. El sol del biovidrio 45S5 obtenido presentó una gelificación total a las 7 horas.

La obtención de los recubrimientos fue realizada a las 5 horas, de envejecimiento del sol, cuando la película de biovidrio presentó la mayor homogeneidad sobre el sustrato (figura 3). La deposición de los recubrimientos de biovidrio se hizo a una velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min [28], luego de obtenidos los recubrimientos fueron tratados térmicamente a 700°C durante una hora [28], con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

Figura 2. Soluciones estables de (a) policaprolactona/quitosano y (b) sol de biovidrio.

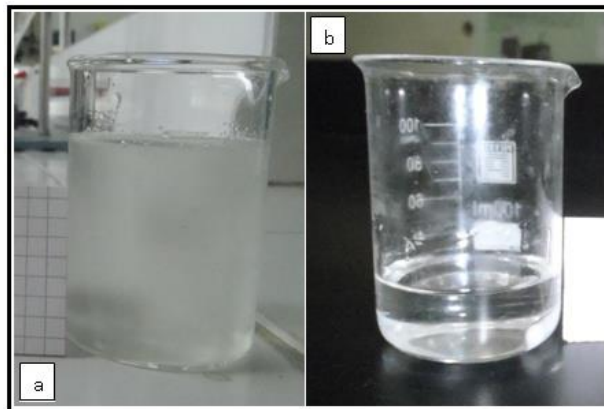
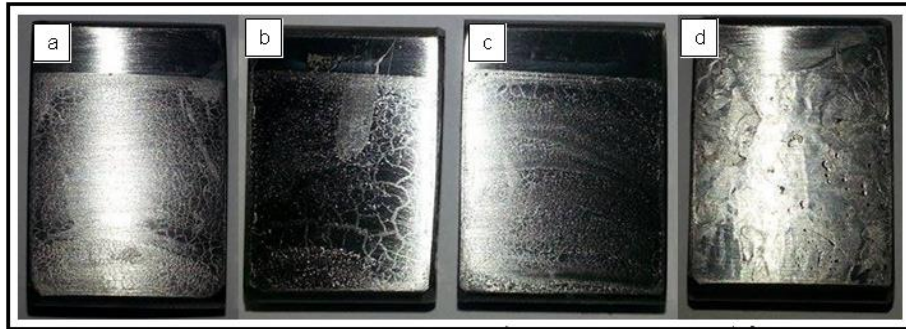


Figura 3. Recubrimientos de biovidrio a para los tiempos de (a) 2 horas, (b) 3,5 horas, (c) 5 horas y (d) 6,5 horas.



3.2.2 Obtención de los recubrimientos de policaprolactona/quitosano.

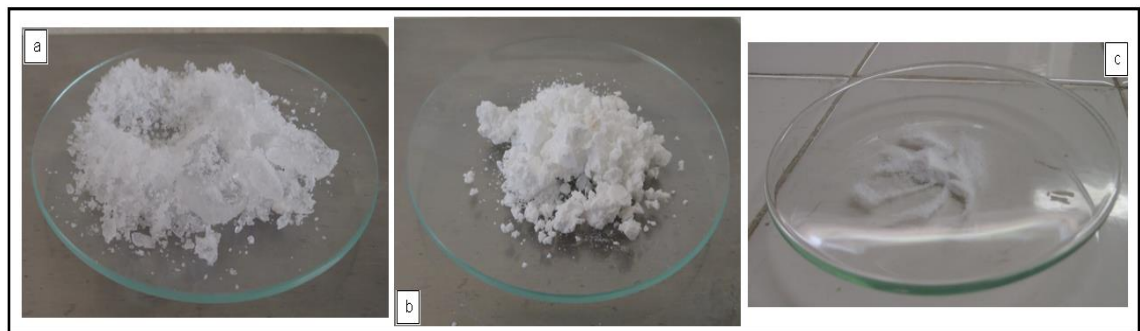
La solución policaprolactona/quitosano estable, ver figura 2(a), fue desarrollada siguiendo una variación de la metodología propuesta por Andrés Quintero [9], para lo que se preparó una solución de 20 ml al 0.5 M de ácido acético, en la cual se disolvieron 0.2 g de quitosano. La solución de policaprolactona fue realizada disolviendo 0.2 g en 66.667 ml de ácido acético glacial; la solución final de policaprolactona/quitosano se obtuvo a partir de soluciones independientes y estables, las cuales fueron mezcladas y cuya relación final de volúmenes fue de 10/3 policaprolactona/quitosano, según lo reportado por Sarasam [31].

La solución de policaprolactona/quitosano obtenida presentó un tiempo de estabilidad de aproximadamente 24 horas, después de este tiempo se evidenciaron precipitados blancos correspondientes a la policaprolactona y transparentes que corresponden al quitosano [41]. La deposición de los recubrimientos policaprolactona/quitosano se hizo a una velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, luego de obtenidos los recubrimientos fueron tratados térmicamente a 60°C durante media hora [9]; el anterior procedimiento se repitió hasta obtener tres capas sobre la aleación Ti6Al4V.

3.2.3 Obtención de los recubrimientos mixtos (policaprolactona/quitosano/biovidrio).

Se obtuvieron polvos de biovidrio con tamaño de partícula de 52 micras, pasante de la malla 270, a partir de soles estables gelificados, ver figura 4. Posteriormente se agregó 2% en peso de dichos polvos en un sol del mismo, obteniéndose una suspensión la cual fue usada para recubrir sustratos que presentaban ya depositadas películas de policaprolactona/quitosano, según el procedimiento descrito en el numeral 3.3.2. Una vez obtenidos los recubrimientos mixtos, las muestras fueron secadas en un horno a 100°C por media hora [52].

Figura 4. Imágenes de biovidrio en (a) xerogel, (b) polvos sin macerar y (c) polvos con tamaño de partícula de 52 μm .



3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO

Los diferentes recubrimientos de policaprolactona/quitosano, biovidrio y mixtos soportados sobre Ti6Al4V, fueron llevados a un baño termostático, con el fin de caracterizar su formación de fosfatos de calcio. Las pruebas se desarrollaron en el fluido corporal simulado (SBF) propuesto por Kokubo [42]. Mientras que las condiciones para la inmersión de los sustratos desnudo y con recubrimientos se mencionan a continuación: en 45 ml de SBF a 36.5 °C durante 7, 15 y 30 días, al

finalizar cada tiempo de inmersión las muestras fueron lavadas con agua tipo I y secadas a temperatura ambiente.

La formación de fosfatos de calcio fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar los cambios morfológicos en la superficie y mediante espectroscopía de energía dispersa (EDS) para conocer los cambios en la composición química, que permitieran revelar la formación de apatitas.

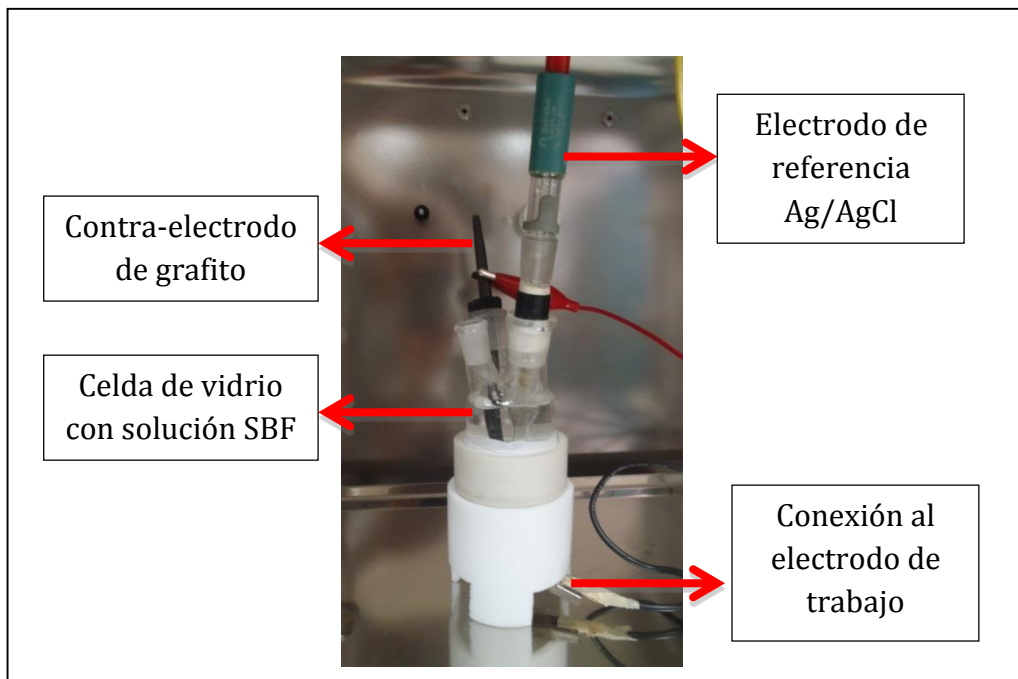
3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato GAMRY 600, con una celda de tres electrodos, siendo un electrodo de Ag/AgCl el electrodo de referencia, una barra de grafito como contra-electrodo y un centímetro cuadrado (1cm^2) de los sustratos de Ti6Al4V desnudo y con recubrimientos fue usado como electrodo de trabajo, así mismo se usó una incubadora para mantener la temperatura del montaje a 36.5°C durante cada prueba (ver figura 5).

Se caracterizó electroquímicamente los diferentes recubrimientos depositados sobre la aleación Ti6Al4V, mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal, cuya condición de ensayo fue un barrido de potencial de $\pm 0.02\text{V}$ desde el potencial a circuito abierto PCA con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s . Para la técnica de polarización potenciodinámica se realizó un barrido de potenciales en el rango de -0.5 a 1.2 V vs PCA, con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s . Finalmente se usó la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

realizando un barrido de frecuencia de 100000 a 0.01 Hz, cuya amplitud de la señal de perturbación fue de 10mV.

Figura 5. Montaje de la celda de tres electrodos usada para la realizar las pruebas electroquímicas.



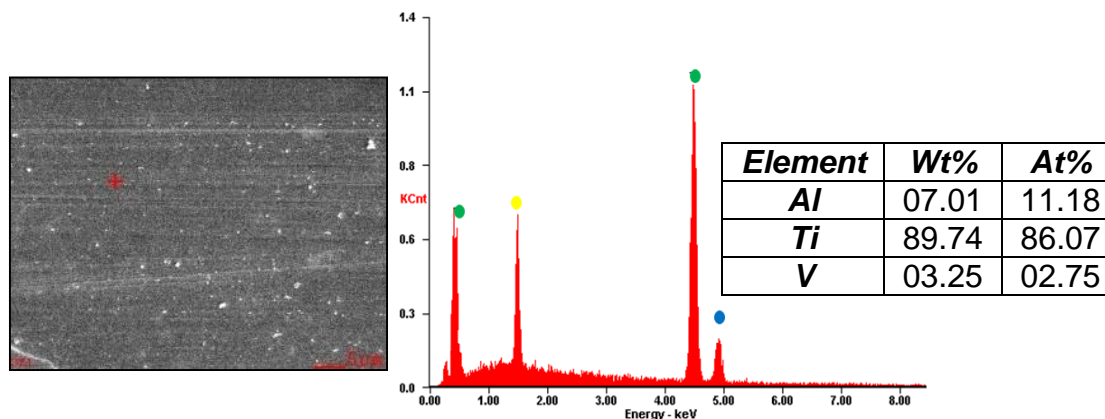
4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de la formación de fosfatos de calcio y caracterización electroquímica del sustrato desnudo y los diferentes recubrimientos mencionadas en los numerales 3.4 y 3.5 del desarrollo experimental.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

En la figura 6 se presenta un espectro EDS de la aleación Ti6Al4V sin recubrimiento, en donde se evaluó su composición química semi-cuantitativa, encontrándose valores en porcentaje para el titanio, aluminio y vanadio similares a los reportados en la norma ASTM F 1108-14 [17].

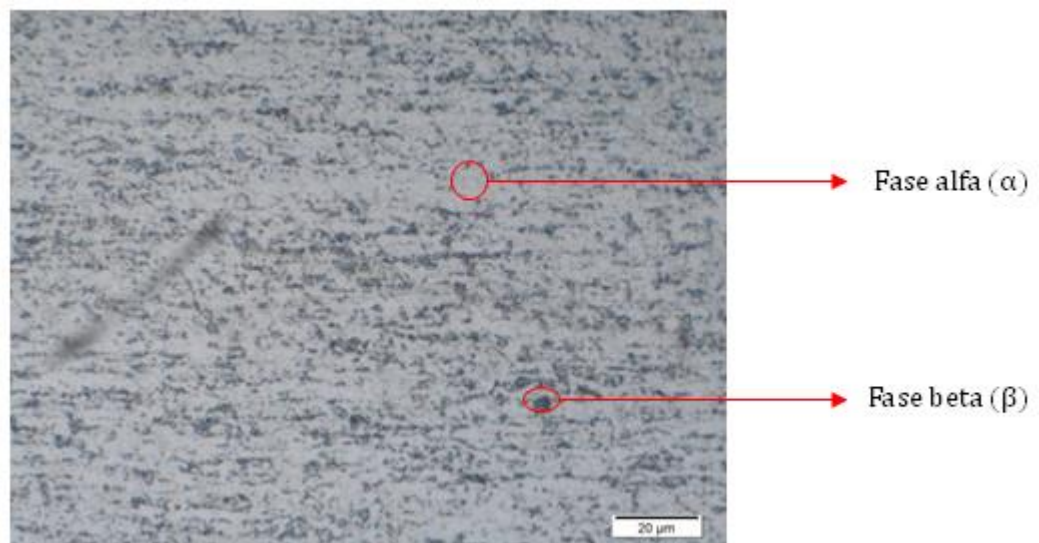
Figura 6. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V pulida con papel abrasivo #240.



Antes de cualquier prueba o tratamiento alguno, se realizó una caracterización micro estructural mediante microscopía óptica, para revelar la microestructura (ver figura 7), realizándose una inmersión por 16 segundos en reactivo Kroll, cuya composición fue de 25% HNO₃, 25% HF y agua destilada [53]. En donde

se observó una fase oscura β (con estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo) que es dura y frágil, con forma globular y distribuida de manera uniforme en una matriz de color blanca fase α (con estructura cristalina hexagonal compacta) la cual es blanda y dúctil. Esta estructura bifásica es conocida como “mill-annealed”, la cual consiste en granos equiaxiales y placas windmanstatten de fase α de tamaño pequeño rodeadas por la fase β , y se obtiene al enfriar lentamente desde la regresión α - β , por lo que la aleación se encuentra en un estado normalizado sin tratamiento alguno [18]. Mediante un ensayo de dureza la aleación presentó un valor promedio de 36 HRC, similar al ya reportado [15].

Figura 7. Micrografía de Ti6Al4V a 1000x atacada con Kroll por 16 segundos.



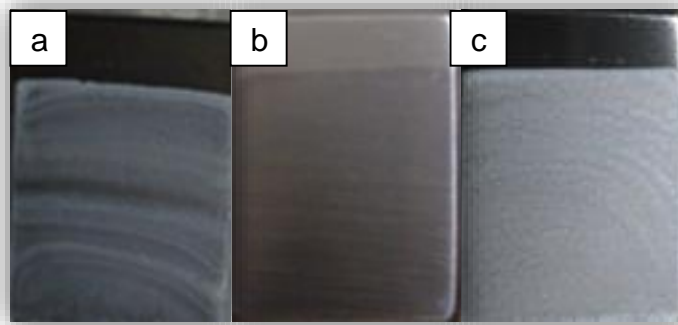
4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la figura 8 se presenta la apariencia superficial de los diferentes recubrimientos obtenidos sobre los sustratos de Ti6Al4V, observándose que el

recubrimiento de biovidrio es una capa blanca y homogénea que cubre toda la superficie del sustrato, ver figura 8(a).

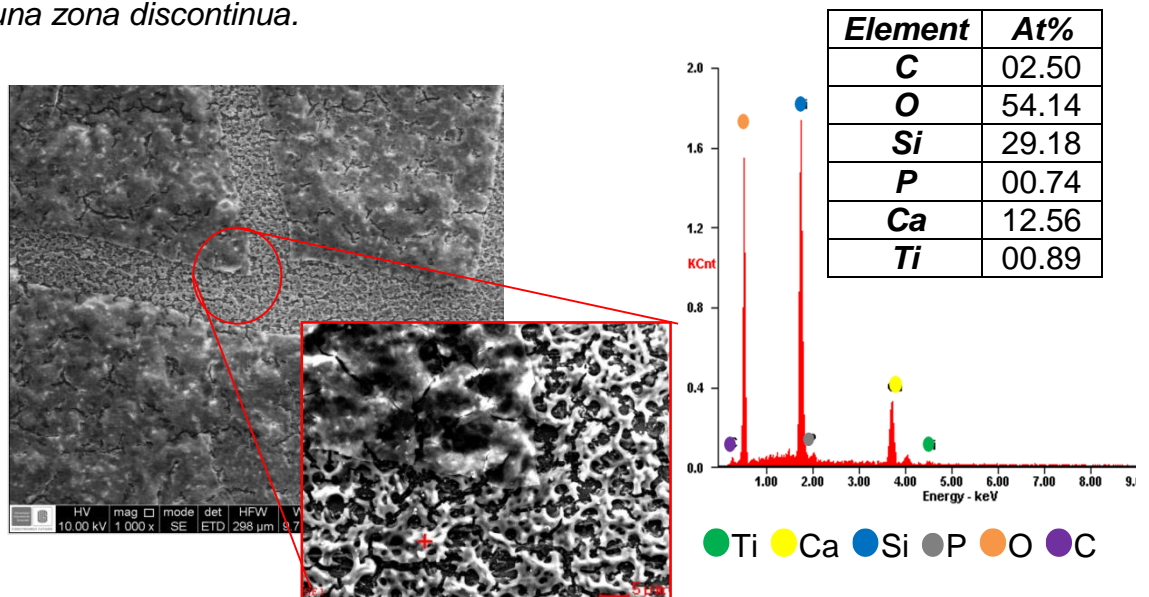
De manera similar la figura 8(b) muestra una película homogénea para el recubrimiento de policaprolactona/quitosano, mientras que el recubrimiento mixto de policaprolactona/quitosano/biovidrio presenta una película homogénea de color blanco con una textura granular, ver figura 8(c).

Figura 8. *Fotografías de recubrimientos: (a) Biovidrio, (b) Policaprolactona/quitosano, (c) Mixto.*



Al observar los recubrimientos a mayores aumentos, 1000x, mediante microscopía electrónica de barrido, se muestra que el recubrimiento de biovidrio es lo suficientemente grueso, para no evidenciar las líneas de desgaste. También se puede apreciar que hay la formación de microgrietas en la superficie del recubrimiento, las cuales aumentan de tamaño, lo que llevó a una discontinuidad del recubrimiento, esto se debe al contenido de sílice, ya que el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento es más bajo con respecto a la aleación, por lo que las tensiones térmicas de tracción generadas durante el tratamiento térmico llevó a la formación de dichas grietas [43]. A pesar de lo anterior mediante un análisis EDS fue posible evidenciar que hay la presencia de biovidrio incluso en las zonas de agrietamiento, figura 9.

Figura 9. Micrografía a 1000x del recubrimiento de biovidrio y espectro EDS en una zona discontinua.



De manera similar el recubrimiento de policaprolactona/quitosano a 1000x se muestra en la figura 10(a), en donde se presentan algunos precipitados causados por la matriz de quitosano, debido a la interacción entre capas durante su deposición y secado [9], adicionalmente se observan las líneas de desbaste, lo que indica que la película toma la forma del rayado superficial.

Finalmente para el recubrimiento mixto, presentado en la figura 10(b), no se presenta microgrietas en la capa exterior, en comparación con el recubrimiento de biovidrio, aunque si presenta grietas de mayor tamaño que son consecuentes a la discontinuidad de la capa, que pudo haber sido generada por una baja interacción entre la capa de policaprolactona/quitosano y la de biovidrio. Además se muestra una distribución uniforme de puntos blancos correspondientes a las partículas del polvo de biovidrio, incluso en las zonas donde el biovidrio presentó discontinuidad, los cuales fueron retenidos por la capa base de policaprolactona/quitosano, figura 10(c).

Figura 10. Micrografías a 1000x obtenidas por SEM de los recubrimientos: (a) Policaprolactona/quitosano, (b) mixto y (c) micrografía 5000x del recubrimiento mixto.

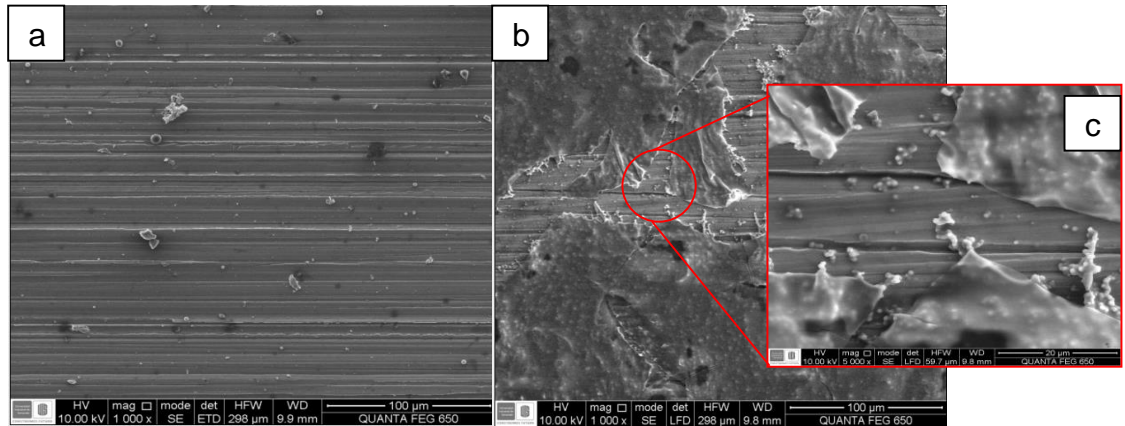
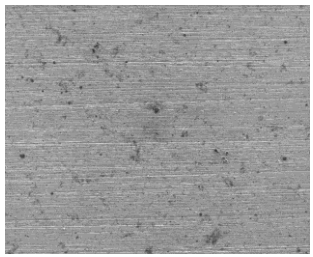

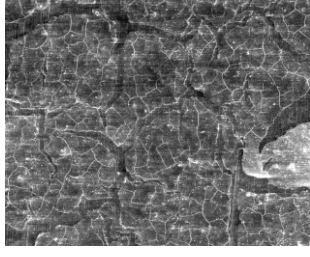
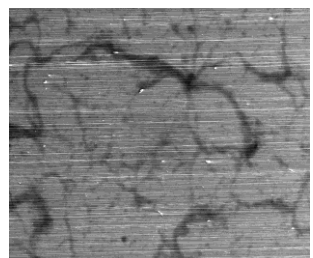
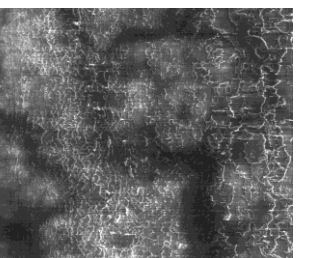
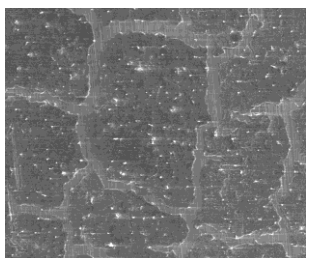


Tabla 1. Micrografías a 1000X de los diferentes recubrimientos en cada tiempo de inmersión.

	Policaprolactona/ quitosano	Biovidrio	Mixto
0 días			
7 días			

15 días			
30 días			

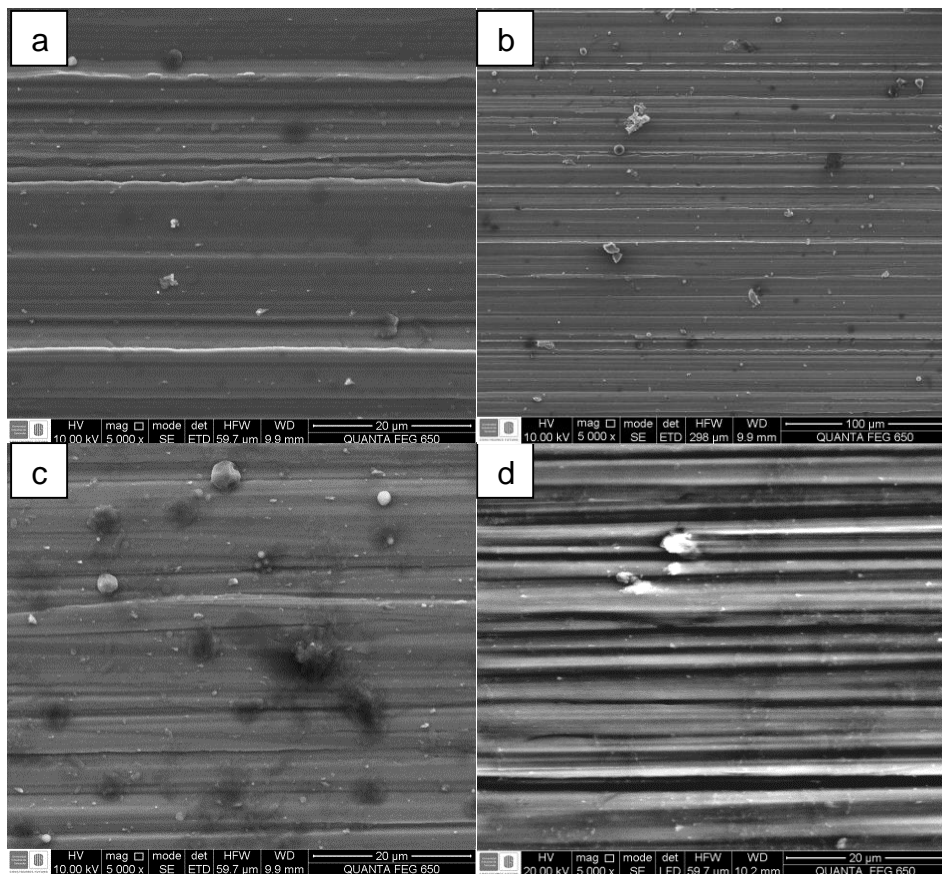
La tabla 1 muestra, la evolución de los diferentes recubrimientos después de cada tiempo de inmersión. Cabe destacar que el biovidrio es el más afectado ya que a medida que aumenta el tiempo de exposición al SBF hay menor presencia de material del recubrimiento. Para el recubrimiento mixto se observa un deterioro de la capa de biovidrio, aunque en menor proporción en comparación con el recubrimiento de biovidrio. Finalmente el recubrimiento de policaprolactona/quitosano presenta zonas de coloración oscura que pueden corresponder al deterioro de la capa, no obstante es el que presenta el menor deterioro en comparación con el recubrimiento de biovidrio y mixto.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Los recubrimientos policaprolactona/quitosano evaluados en SBF para diferentes tiempos de exposición fueron comparados con un recubrimiento original sin inmersión en SBF, como se muestra en la figura 11(a).

Luego de 7, 15 y 30 días de inmersión en el fluido corporal, figuras 11(b), (c) y (d) respectivamente, las muestras presentaron algunas regiones con aglomerados blancos, diferentes a las de quitosano mostradas en la figura 10(a), que pueden estar relacionados con algún tipo de fosfato de calcio.

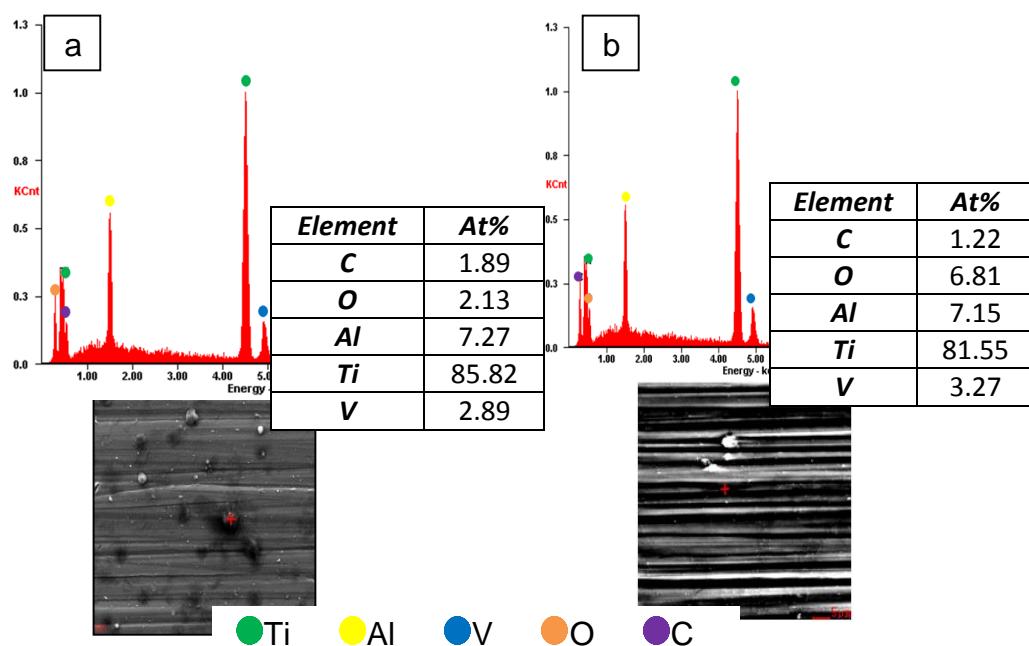
Figura 11. Micrografías a 5000X para (a) recubrimiento de policaprolactona/quitosano sin inmersión en SBF, y expuestos a SBF durante (b) 7 días, (c) 15 días, (d) 30 días.



A partir de las mediciones fue posible establecer que al aumentar el tiempo de exposición hay mayor presencia de zonas de coloración oscura, relacionadas con la disolución del recubrimiento, tal como ya se había mencionado en la tabla 1, observándose en la figura 12(a) y (b), composiciones cercanas a las

mostradas para la aleación Ti6Al4V, figura 6. La disolución del recubrimiento es producto del daño que ocasiona la interacción con el SBF, indicando un bajo carácter para la formación de fosfatos de calcio [30].

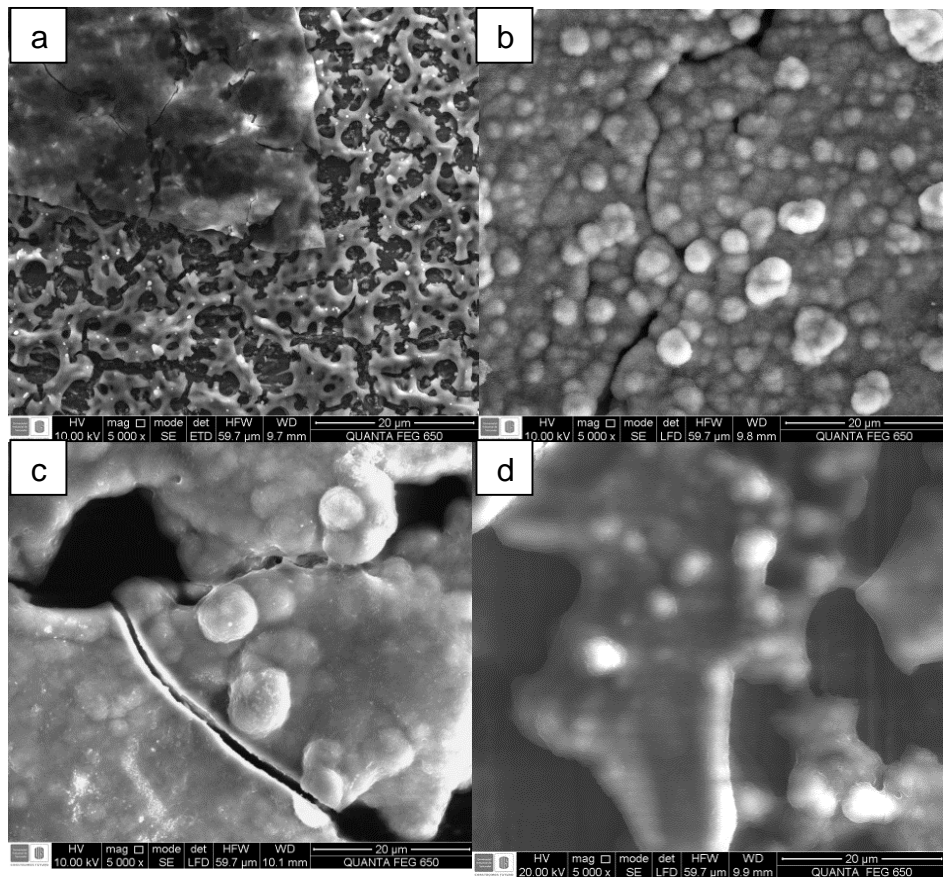
Figura 12. EDS de zonas donde el recubrimiento de policaprolactona/quitosano se disolvió para (a) 15 días y (b) 30 días.



De igual manera, los recubrimientos de biovidrio fueron evaluados en SBF para diferentes tiempos de exposición, en donde se compararon con un recubrimiento original, es decir sin inmersión en SBF, como se muestra en la figura 13(a). Luego de 7, 15 y 30 días de exposición al fluido corporal simulado, se muestra que las recubrimientos presentaron precipitados blancos con forma globular los cuales están relacionados con la formación de fosfatos de calcio [51], encontrándose una mayor presencia de aglomerados a los 7 días de inmersión, figura 13(b), la presencia de dichos aglomerados disminuyeron al aumentar el tiempo de exposición, tal como se muestra para 15 y 30 días, figuras 13(c) y (d). Cabe resaltar que a pesar de la disolución de la matriz vítrea

del recubrimiento de biovidrio, ya reportada [44], se observa presencia de dichos precipitados, indicando una estabilidad de estos.

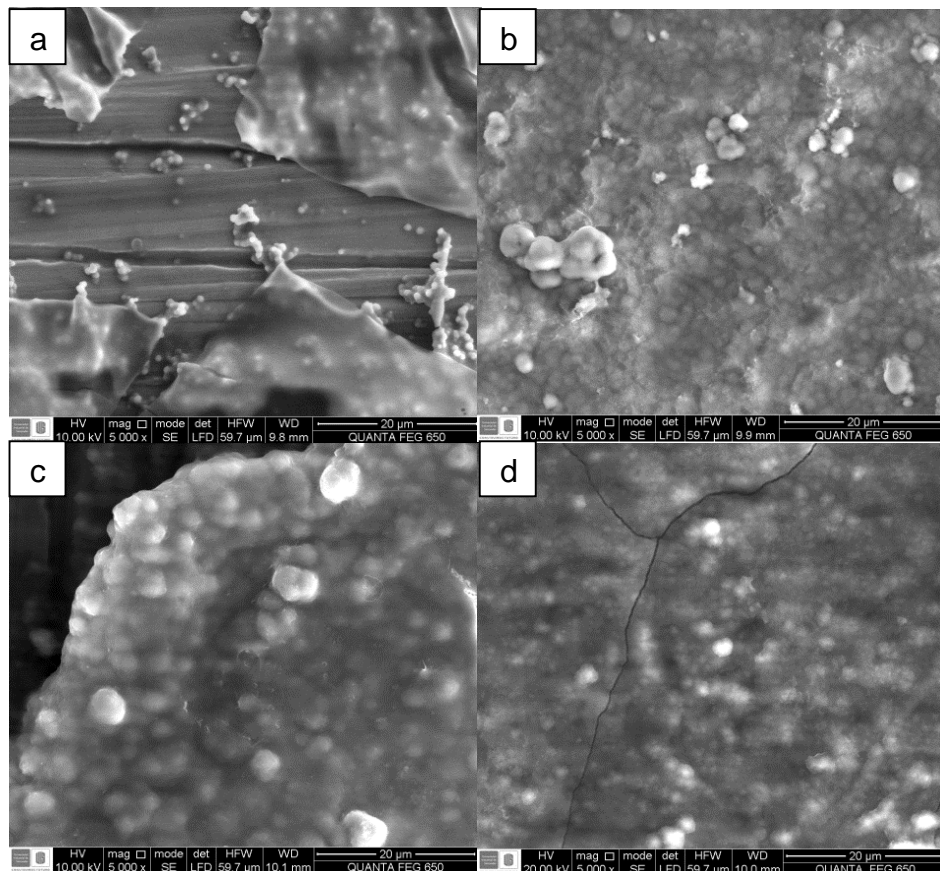
Figura 13. Micrografías a 5000X para (a) recubrimiento de biovidrio sin inmersión en SBF, y expuestos a SBF durante (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días.



Finalmente, los recubrimientos mixtos sumergidos en el fluido corporal simulado para diferentes tiempos de exposición, se compararon con un recubrimiento original, es decir sin inmersión en SBF, como se muestra en la figura 14(a).

Luego de 7, 15 y 30 días de exposición al fluido corporal, figuras 14(b), (c) y (d) respectivamente, las muestras presentaron la presencia de precipitados blancos, aunque en menor cantidad en comparación a los mostrados para el recubrimiento de biovidrio en la figura 13, no obstante dichos precipitados también presentan una forma globular y están relacionados con fosfatos de calcio [51]. Adicionalmente en estos recubrimientos se aprecia menor agrietamiento, a diferencia de lo hallado en los recubrimientos de biovidrio. Por otro lado no se observa una disolución significativa de la matriz vítrea del recubrimiento después de 30 días de inmersión, indicando una mayor estabilidad del recubrimiento mixto en comparación con el de biovidrio.

Figura 14. Micrografías a 5000X para (a) recubrimiento mixto sin inmersión en SBF, y expuestos a SBF durante (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días.

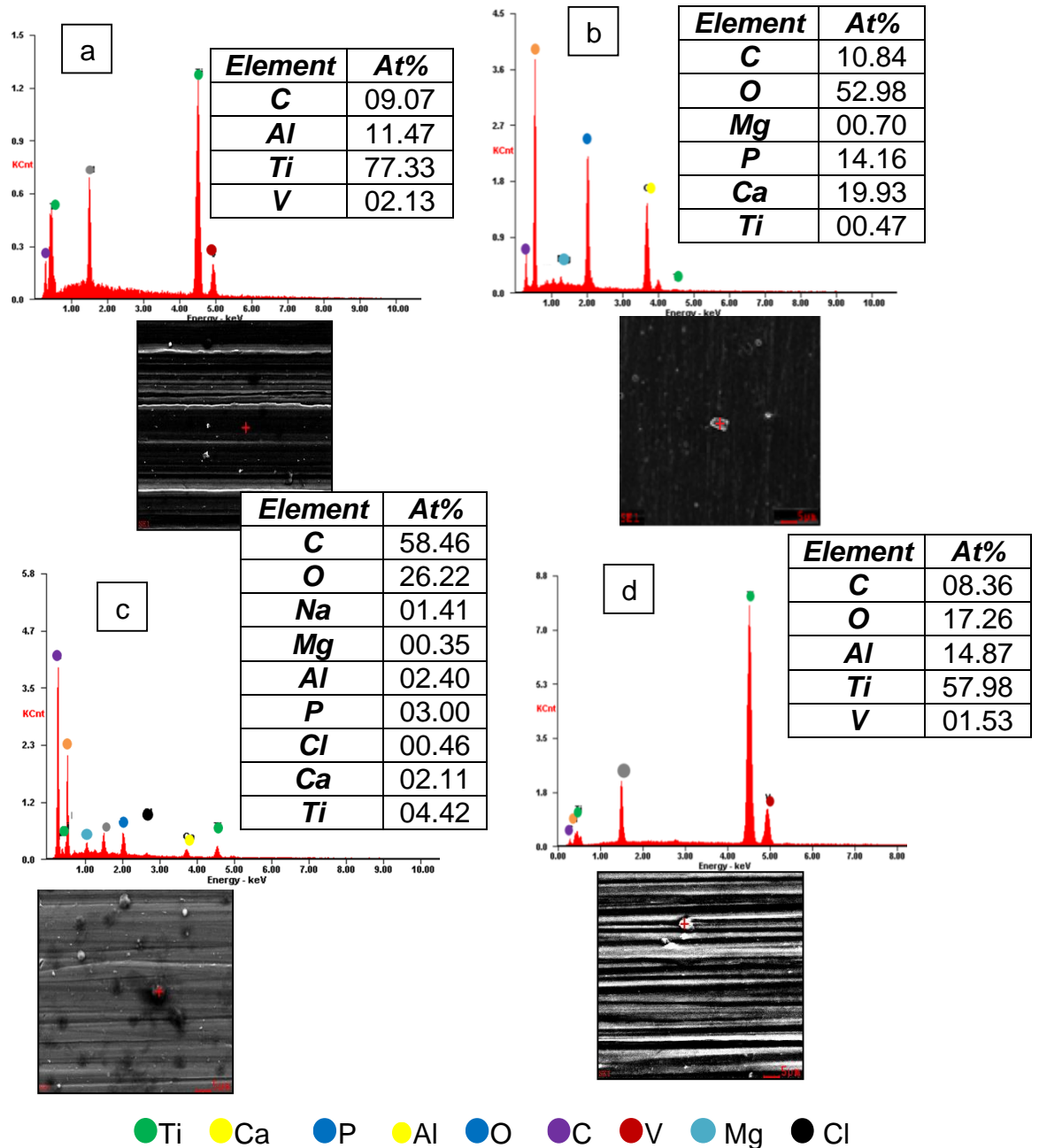


4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA (EDS).

En la figura 15 se presentan los espectros EDS para los recubrimientos de policaprolactona/quitosano. Para cero días, no hay presencia de calcio y fósforo ya que el recubrimiento no los presenta en su composición, mientras que se observa presencia de carbono que se debe a los grupos carboxilo que corresponden a la matriz polimérica del recubrimiento [9]. Luego de su inmersión durante 7 y 15 días es posible evidenciar que hay precipitación de fósforo y calcio, cuyas relaciones Ca/P fueron de 1.41 y 0.70 respectivamente, figuras 15(b) y (c), que relacionados con los aglomerados blancos mostrados en las figuras 11(b) y (c), corresponden a fosfatos de calcio, por otro lado se muestra elementos como Na, Mg y Cl correspondientes a sales del SBF, así mismo un aumento en el contenido de carbono para 15 días el cual se debe a la presencia de carbonatos del SBF en la superficie del recubrimiento.

Después de 30 días de inmersión, figura 15(d), las mediciones EDS mostraron que no hay presencia de calcio y fósforo sobre el recubrimiento de policaprolactona/quitosano, indicando que los fosfatos de calcio precipitados durante 7 y 15 días se disolvieron posiblemente a una inestabilidad termodinámica generada durante su nucleación o luego de su crecimiento, como ha sido reportado con anterioridad para el trifosfato de calcio [44]. Además se muestra una disminución significativa del contenido de carbono indicando que no hay presencia de los carbonatos mostrados para 15 días, finalmente se muestra contenidos altos para el Ti, Al y V que corresponden a la aleación indicando una disolución del recubrimiento.

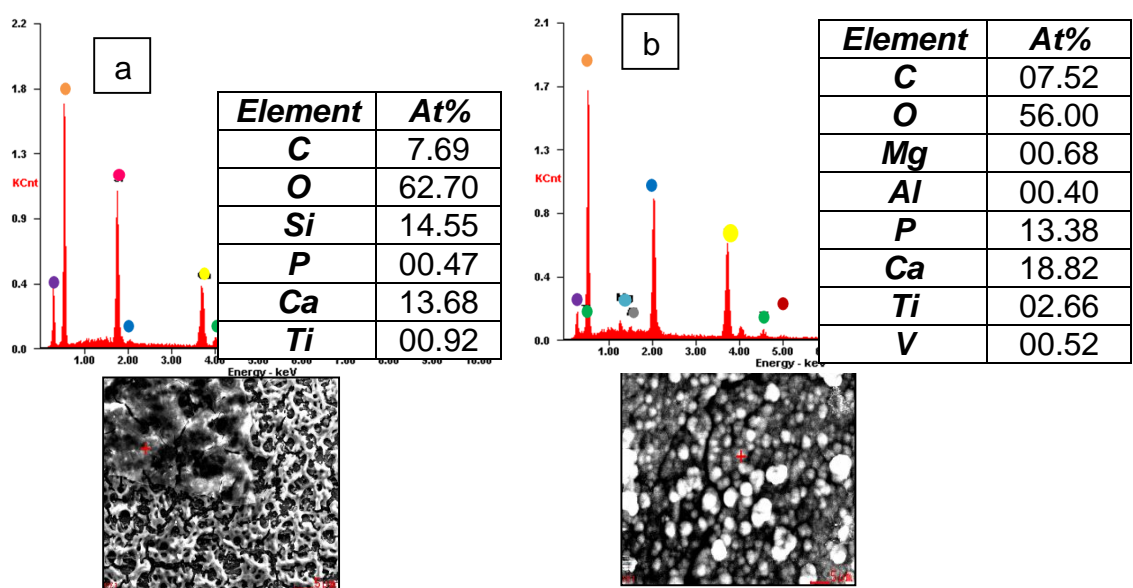
Figura 15. Resultados SEM-EDS para los recubrimientos de policaprolactona/quitosano sumergidos en SBF a 36.5°C (a) 0 días, (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días.

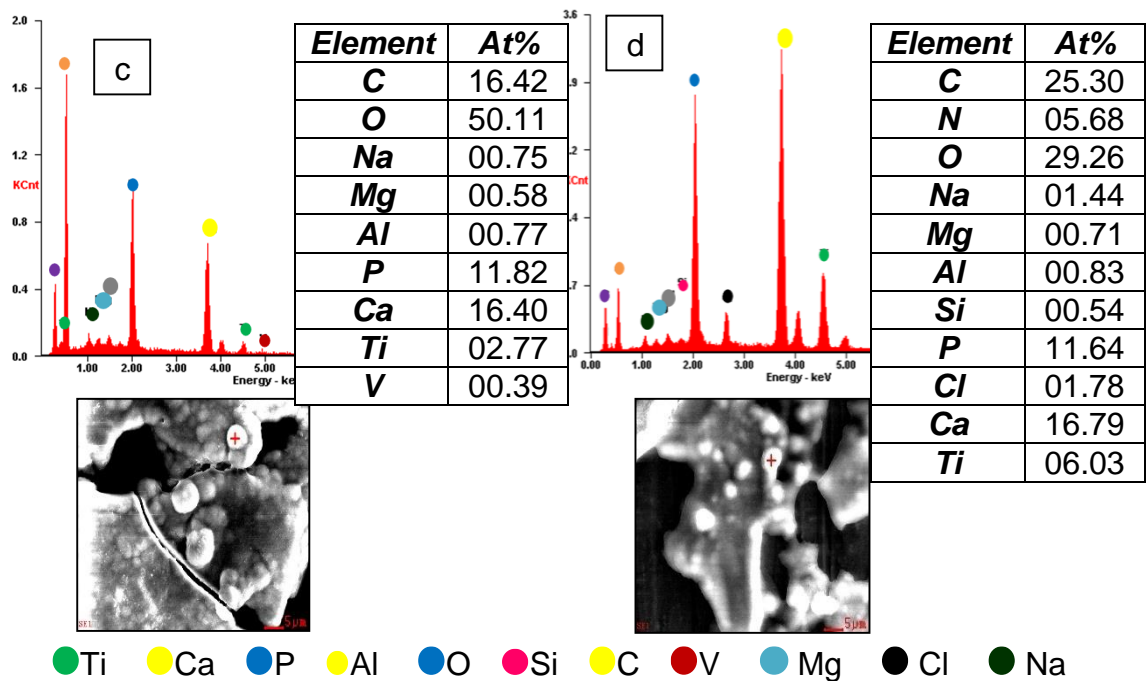


En la figura 16 se presentan los espectros EDS para recubrimientos de biovidrio sin y con exposición a SBF durante 7, 15 y 30 días. Para el recubrimiento sin inmersión, figura 16(a), se observó un alto porcentaje atómico de silicio, mientras que hay la presencia de baja cantidad de fósforo, lo que está de acuerdo con la composición del biovidrio 45S5 [21]; estableciéndose que presenta una relación Ca/P = 29,10.

Después de exponer los recubrimientos de biovidrio en SBF durante 7, 15 y 30 días, sufre variaciones en los contenidos de calcio y fósforo, lo que hace que cambie la relación Ca/P a valores de 1.41, 1.39 y 1.4 respectivamente, ver figuras 16(b), (c) y (d), evidenciado en picos de mayor intensidad para el Ca y P, corroborando que los precipitados mostrados en la figura 13(b), (c) y (d) corresponden a fosfatos de calcio. A pesar que dichas relaciones Ca/P, no son las reportadas para la hidroxiapatita, si corresponden a apatitas amorfas [44]. Finalmente, las relaciones Ca/P de los recubrimientos exhiben la capacidad de estos para la formación de fosfatos de calcio, mostrando un comportamiento favorable para la formación de apatitas.

Figura 16. Resultados SEM-EDS para los recubrimientos de biovidrio sumergidos en SBF a 36.5°C (a) 0 días, (b) 7 días, (c) 15 días, (d) 30 días.



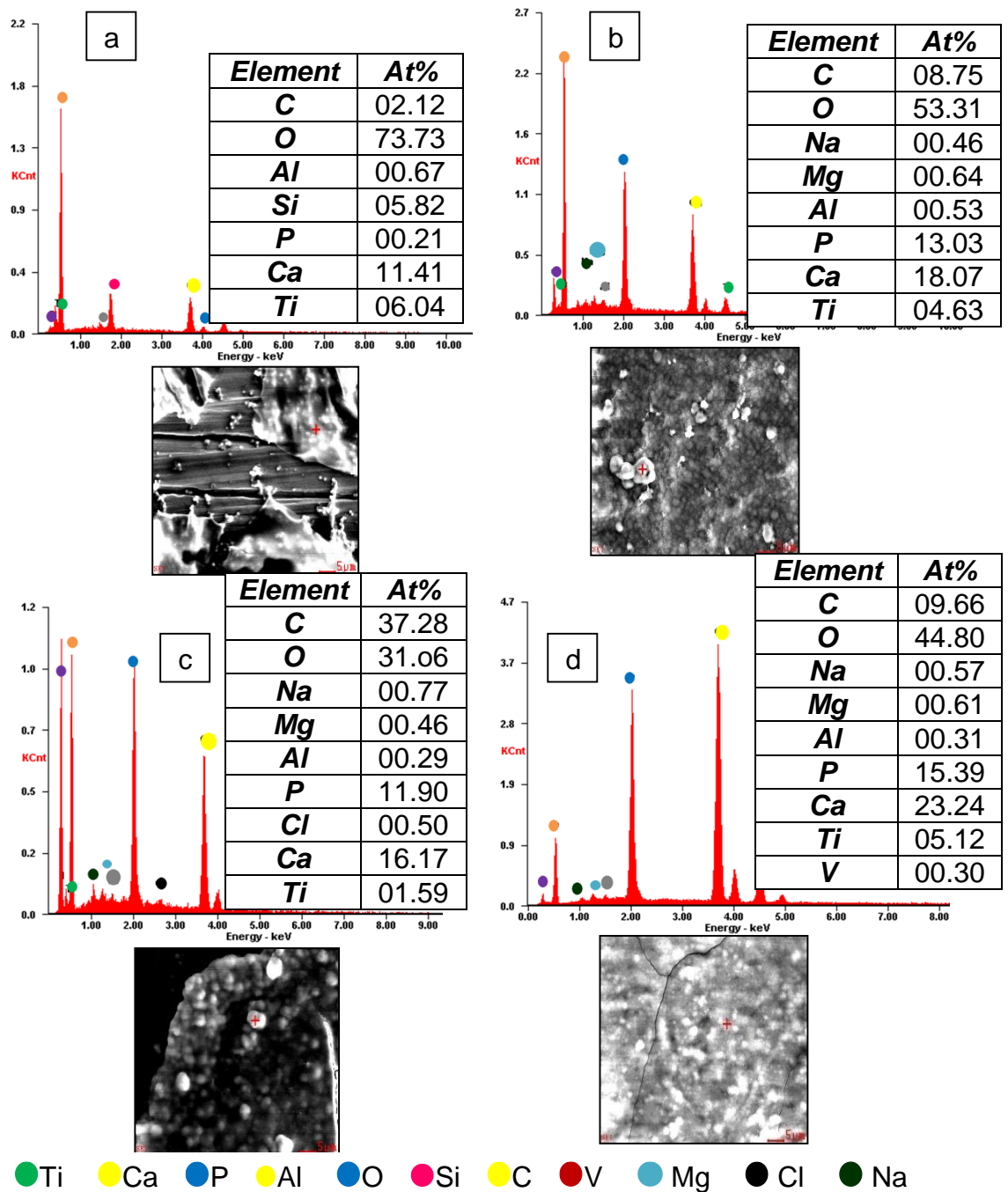


Finalmente, se presentan los espectros EDS para los recubrimientos mixtos, antes y después de ser expuestos al fluido corporal simulado durante 7, 15 y 30 días. Encontrándose para cero días de inmersión, es decir, el recubrimiento original sin inmersión en SBF, figura 17.a, una relación Ca/P de 54.33.

Luego de la inmersión en el SBF, los contenidos de fosforo y calcio variaron, estableciéndose relaciones Ca/P de 1.39, 1.36 y 1.5 para 7, 15 y 30 días de exposición respectivamente, figuras 17(b), (c) y (d). De lo anterior es posible establecer que el recubrimiento mixto presentó relaciones Ca/P similares a las halladas para el recubrimiento de biovidrio, además de una menor disolución del recubrimiento tal como se mostró en la tabla 1, y que se evidencia con los bajos valores de Ti, Al y V mostrados en los EDS en comparación con la figura 16. Lo anterior corrobora que los aglomerados mostrados en la figura 14 corresponden a fosfatos de calcio o apatitas amorfas [44]. Cabe resaltar que la capa base de policaprolactona/quitosano no modificó la formación de fosfatos

de calcio en el recubrimiento mixto, por lo que se evidencia un comportamiento favorable para la formación de fosfatos de calcio para este recubrimiento mixto.

Figura 17. Resultados SEM-EDS para los recubrimientos mixtos sumergidos en SBF a 36.5°C (a) 0 días, (b) 7 días, (c) 15 días, (d) 30 días.



4.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

A continuación se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización, polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica, realizadas según lo descrito en el desarrollo experimental.

4.5.1 Resistencia a la polarización lineal (RPL).

En las figuras 18 y 19 se presentan los resultados de las mediciones realizadas mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos de policaprolactona/quitosano, biovidrio y mixtos luego de exponerlos a una temperatura de 36.5°C en SBF por 7, 15 y 30 días.

En la figura 18(a) se presentan las curvas de resistencia a la polarización del sustrato desnudo y con recubrimientos, para antes de inmersión en SBF. Donde se observa que los diferentes recubrimientos presentaron mayores valores de potencial a circuito abierto (PCA) en comparación al sustrato desnudo, indicando la protección de la aleación. De los resultados se encontró que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano fue el que presentó un mayor PCA, 0.02 mV, así como un valor de resistencia a la polarización (R_p) de 654042,22 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando una mayor protección. Mientras que el recubrimiento mixto fue el que brindó la menor protección a la aleación, presentando un valor de R_p de 25186.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ver tabla 2.

Luego de 7 días de exposición de las muestras en SBF, figura 18(b), las curvas de resistencia a la polarización de los diferentes recubrimientos, presentaron valores de potencial más nobles que el sustrato desnudo, indicando la protección de la aleación. Por otro lado en la tabla 2 se puede evidenciar un

aumento en el valor de R_p con respecto a cero días, el cual fue de 431167,97 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para el recubrimiento mixto, indicando una mejora en resistencia a la corrosión. También se observa que el recubrimiento más afectado es el de biovidrio debido a la disolución de la matriz vítrea [44], presentando un valor de R_p de 46592,875 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Mientras que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano mantiene un alto valor de R_p , 657276.93 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo el que más protege a la aleación.

En la figura 18(c) se presentan los resultados para las muestras luego de su exposición durante 15 días a SBF, en donde se evidencia que el biovidrio presenta un valor de R_p de 56495,59 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo el menor valor registrado para 15 días, tabla 2, indicando su baja protección. Por otro lado se observa que el sustrato desnudo presentó un valor de R_p de 567833,9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ mayor al de policaprolactona/quitosano que fue de 472831,17 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; lo que puede deberse a las zonas oscuras donde se disolvió el recubrimiento, tabla 1 y la figura 12(a) y (b), que dejaron el sustrato expuesto al electrolito, y llevo a un R_p menor en comparación con el sustrato desnudo. Por último se observa un valor de R_p de 291916,44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para el recubrimiento mixto, indicando una disminución en su carácter protector en comparación con 7 días.

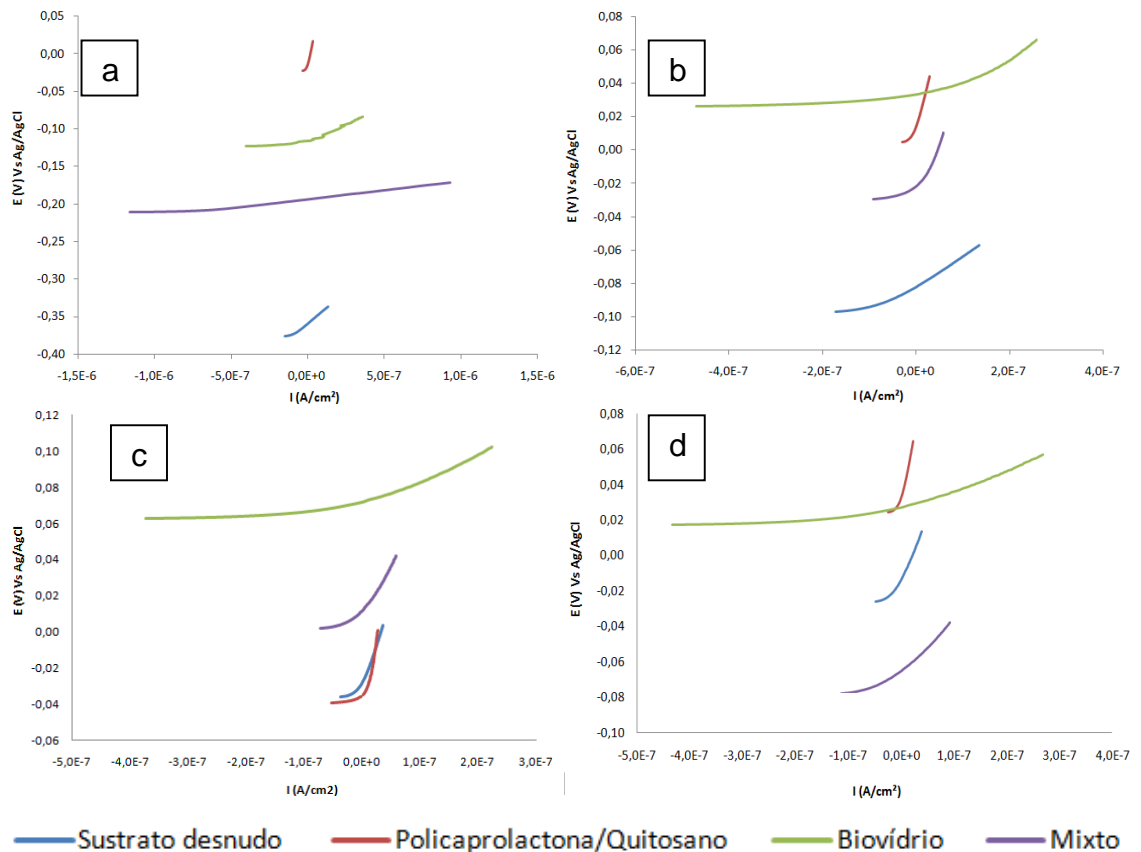
En la figura 18(d) se presenta las curvas de resistencia a la polarización para los diferentes recubrimientos después de ser expuestas 30 días al SBF, en donde se destaca el mayor valor R_p de 841561,68 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para el recubrimiento de policaprolactona/quitosano y una disminución en el R_p para el sustrato desnudo que fue de 531285,52 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, con respecto a lo mostrado para 15 días, indicando la degradación e inestabilidad de la capa de óxido de titanio formada en el sustrato desnudo. Por otro lado el recubrimiento mixto aumentó su valor de R_p que fue de 343106,87 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ con respecto a 15 días. Finalmente, el recubrimiento de biovidrio brindó la menor protección para este

tiempo de inmersión, lo que se refleja en el menor valor de R_p registrado, 55372,97 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ver tabla 2.

Tabla 2. Valores de R_p para el sustrato desnudo y con cada recubrimiento para los diferentes tiempos de inmersión en SBF.

	Cero días $\Omega \cdot \text{cm}^2$	7 días $\Omega \cdot \text{cm}^2$	15 días $\Omega \cdot \text{cm}^2$	30 días $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Sustrato desnudo	176380,3	160397,1	567833,9	841561,68
Policaprolactona/ Quitosano	654042,22	657276,93	472831,17	531285,52
Biovidrio	54622,1	46592,875	56495,59	55372,97
Mixto	25186,76	431167,97	291916,44	343106,87

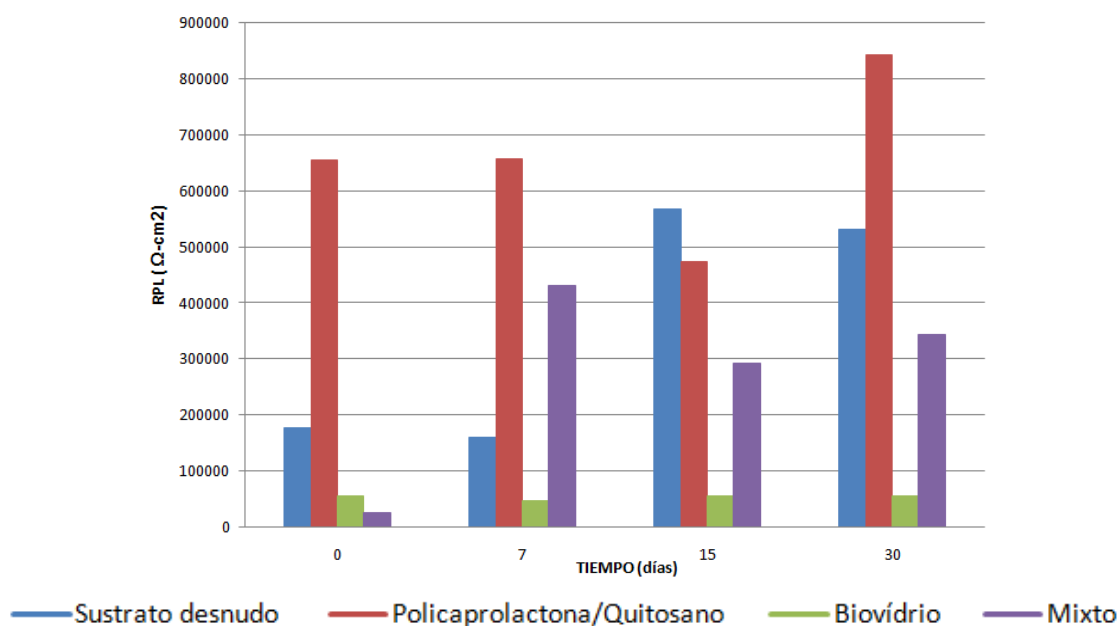
Figura 18. Curvas de resistencia a la polarización lineal para (a) el sustrato y cada recubrimiento sin inmersión en SBF, y con inmersión (b) 7 días, (c) 15 días y (d) 30 días en SBF.



Los resultados registrados mediante la prueba de resistencia a la polarización lineal, y resumidos en la figura 19, indican que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano fue el que más protegió a la aleación a lo largo de los 30 días de inmersión debido al alto valor de R_p , lo que puede asociarse a su capa estable y poco reactiva con el SBF [13], tal como se mostró en las figuras 11 y 15. Caso contrario ocurrió con el biovidrio, que presentó el menor valor de R_p en cada tiempo de inmersión, siendo a su vez el que menos protegió a la aleación, debido a la reactividad del biovidrio con el SBF que llevo a una disolución no favorable de la matriz vítrea [25], tal como se mostró en la tabla 1.

Finalmente se evidenció que el recubrimiento mixto, presentó un aumento en el R_p para siete días de inmersión, lo que puede deberse a la formación de fosfatos de calcio, tal como se muestra en la figura 17, que permitieron una menor interacción entre el sustrato y el electrolito. Por otro lado los valores de R_p registrados para el recubrimiento mixto después de 15 y 30 días de inmersión en SBF, arrojó valores menores en comparación con lo mostrado para 7 días, debido a la disolución de la capa de biovidrio que deterioro la capa base de policaprolactona/quitosano, ver tabla 1, lo cual dejo zonas expuestas al electrolito y disminuyendo el carácter protector del recubrimiento, lo que llevo a valores de R_p menores con respecto al sustrato desnudo.

Figura 19. Valores de resistencia a la polarización para el sustrato desnudo y recubierto, para cada día de inmersión.



4.5.2 Polarización potenciodinámica

En la figura 20 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimiento para antes de inmersión en SBF. Usando la norma ASTM G 102-89 [45] se determinaron los parámetros electroquímicos presentados en las respectivas tablas para cada tiempo de inmersión y tipo de muestra.

La curva de polarización potenciodinámica del sustrato desnudo, mostrado en la figura 20, evidencian una zona pasiva empezando la curva anódica, desde potenciales cercanos a cero, indicando la fácil formación de una capa de óxido que protege a la aleación de la corrosión, comportamiento ya reportado para el Ti6Al4V en SBF a 36.5°C [37]. La zona anódica muestra un comportamiento

pasivo para el sustrato recubierto con policaprolactona/quitosano. Por otro lado También los sustratos recubiertos con biovidrio y recubrimiento mixto, no muestran zonas pasivas, lo que sugiere que dichos sustratos presentaron una corrosión generalizada o uniforme [50].

Finalmente de la tabla de parámetros electroquímicas, tabla 3, se destaca el valor de velocidad de corrosión (V_{corr}), siendo este menor para el sustrato recubierto con policaprolactona/quitosano, mientras que el sustrato recubierto con el recubrimiento mixto mostró la mayor V_{corr} , en comparación con el sustrato desnudo.

Figura 20. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sustrato desnudo y con recubrimientos sin inmersión en SBF.

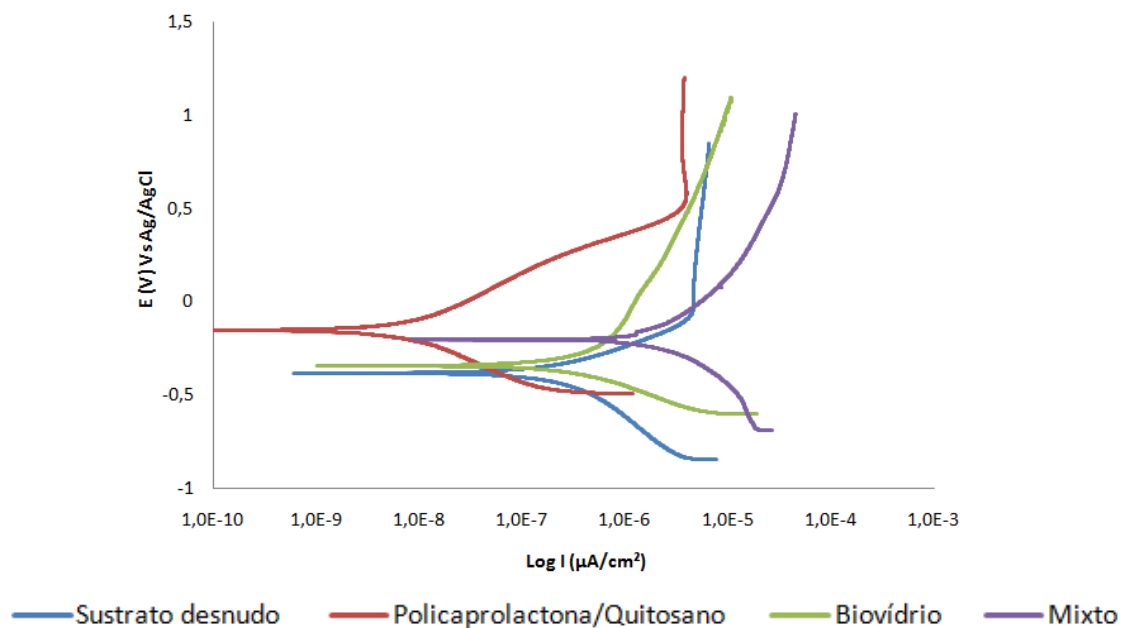


Tabla 3. *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos sin inmersión en SBF.*

Sustrato	E_{corr} (V)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	I_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mpy)
Sustrato desnudo	-0.383	223.26	229.1	1.013X10 ⁻³	5.725X10 ⁻³
Policaprolactona/ Quitósano	-0.126	3889.76	4238.36	1.933X10 ⁻³	2.199X10 ⁻³
Biovidrio	-0.345	155.09	86.10	3.457X10 ⁻³	9.299X10 ⁻³
Mixto	-0.204	14.27	12.13	1.8 X10 ⁻³	4.8X10 ⁻²

En la figura 21 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 7 días de inmersión en SBF. La zona anódica muestra que tanto el sustrato desnudo como los sustratos recubiertos con policaprolactona/quitósano y recubrimiento mixto presentan un comportamiento pasivo, indicando que después del tiempo de inmersión existe una protección de la aleación, lo cual puede estar asociado a la formación de precipitados que corresponden a fosfatos de calcio para el recubrimiento mixto, tal como se mostró en la figura 14, y con la poca disolución del recubrimiento de policaprolactona/quitósano mostrado en la tabla 1. También cabe resaltar, que el sustrato recubierto con biovidrio no presenta un comportamiento pasivo, lo que puede deberse a la disolución del recubrimiento, ver tabla 1, lo cual no permite la formación de una capa de óxido que proteja a la aleación, sugiriéndose nuevamente una corrosión generalizada o uniforme [50].

Por otro lado, en la tabla 4 de los parámetros electroquímicos, se destaca una baja V_{corr} para el sustrato recubierto con policaprolactona/quitosano, mientras que los sustratos recubiertos con biovidrio y recubrimiento mixto, fueron los que presentaron mayores V_{corr} en comparación con el sustrato desnudo.

Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 7 días de inmersión en SBF.

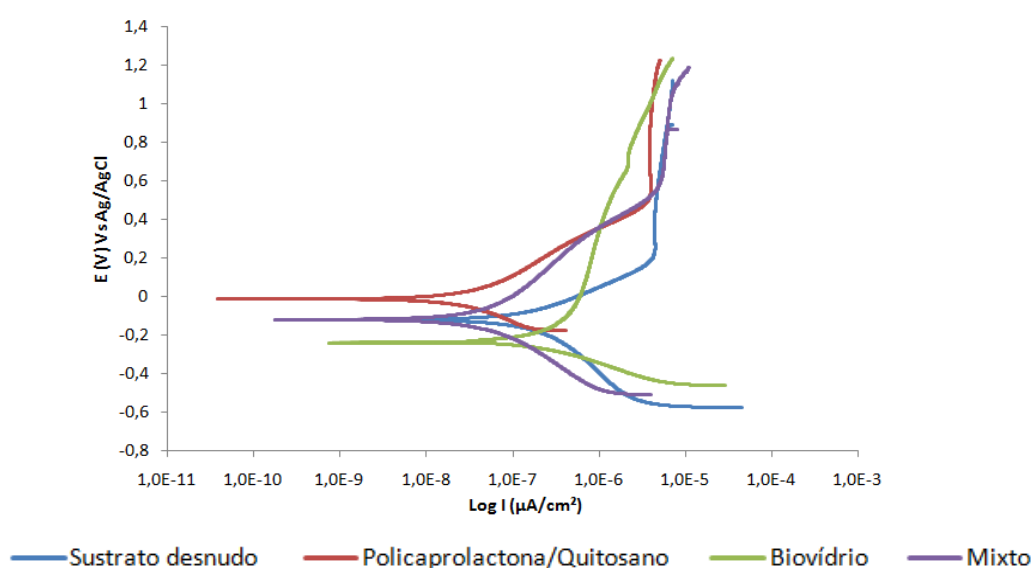


Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 7 días de inmersión en SBF.

Sustrato	E_{corr} (V)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} mpy
Sustrato Desnudo	-0.121	301.45	303.46	4.959×10^{-3}	1.3×10^{-2}
Policaprolactona/Quitosano	-0.045	1160.7	1158.78	4.205×10^{-4}	1.131×10^{-3}
Biovidrio	-0.246	166.43	74.37	3.190×10^{-3}	8.581×10^{-3}
Mixto	-0.142	3679.92	3894.94	8.198×10^{-3}	2.2×10^{-2}

En la figura 22 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 15 días de inmersión en SBF. En donde se evidencia que no hay cambios en comparación con lo registrado para 7 días, es decir, que se presenta un comportamiento pasivo para el sustrato desnudo y los sustratos recubiertos con policaprolactona/quitosano y recubrimiento mixto, similar a lo registrado para 7 días de inmersión, mientras que el sustrato recubierto con biovidrio no presenta un comportamiento pasivo.

En la tabla 5 se presentan los parámetros electroquímicos para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 15 días de inmersión en SBF, en donde se destaca la alta V_{corr} para el sustrato recubierto con biovidrio, debido a la disolución del recubrimiento, tal como se mostró para 15 días en la tabla 1. Caso contrario ocurre con el sustrato recubierto con policaprolactona/quitosano, el cual presenta la menor V_{corr} , asociado a una capa estable y sin disolución, tal como se evidencia en la tabla 1.

Por otro lado se destaca la disminución en la velocidad de corrosión del recubrimiento mixto con respecto a lo mostrado para 7 días, lo que puede asociarse a la homogeneidad del recubrimiento, el cual presentó una baja disolución de la matriz vítrea, ver tabla 1. Sin embargo, la V_{corr} del recubrimiento mixto es mayor en comparación con el sustrato desnudo, indicando que la aleación se protege por sí sola, lo cual se debe a que en las partes donde la capa de biovidrio se alcanzó a disolver, se deterioró la capa base de policaprolactona/quitosano, dejando zonas expuestas que fueron activas y presentando una mayor velocidad de corrosión.

Figura 22. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 15 días de inmersión en SBF.

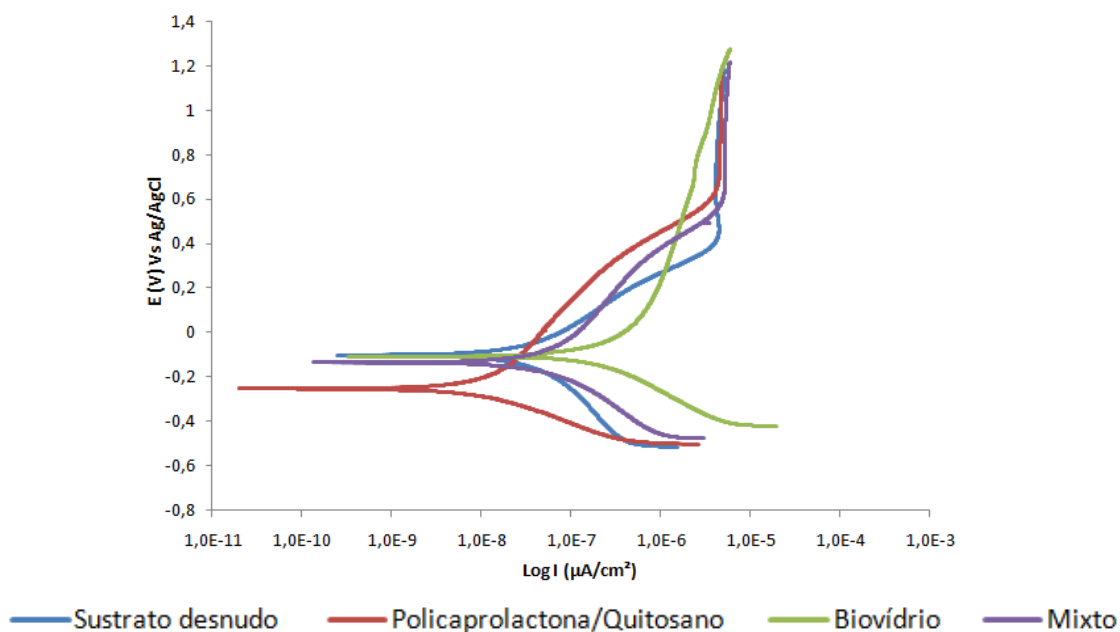


Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 15 días de inmersión en SBF.

Sustrato	E _{corr} (V)	β _a (mV/Dec)	β _c (mV/Dec)	I _{corr} (µA/cm ²)	V _{corr} mpy
Sustrato Desnudo	-0.103	1453.22	1465.92	6.071X10 ⁻⁴	1.633X10 ⁻³
Policaprolactona/Quitosano	-0.263	3238.63	3508.6	2.421X10 ⁻⁴	6.514X10 ⁻⁴
Biovidrio	-0.148	169.71	79.98	5.310X10 ⁻³	1.42X10 ⁻²
Mixto	-0.178	1010.99	978.4	1.376X10 ⁻³	3.701X10 ⁻³

En la figura 23 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 30 días de inmersión en SBF, en donde se evidencia un potencial de pasivación menor para los sustratos recubiertos con policaprolactona/quitosano y recubrimiento mixto, en comparación con el sustrato desnudo, lo cual indica que al aumentar el tiempo de exposición, los recubrimientos, de policaprolactona/quitosano y mixto, promueven la pasivación bajo las condiciones de estudio de forma más rápida en comparación con el sustrato desnudo, protegiendo la aleación en un mayor rango de potenciales frente al fenómeno de corrosión.

Por último el sustrato recubierto con biovidrio presenta un leve aumento de la densidad de corriente con el aumento del potencial, sin embargo no presenta una zona pasiva claramente definida, asociado a la disolución del recubrimiento, ya mencionado y mostrado en la tabla 1.

En la tabla 5 se presentan los parámetros electroquímicos para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 30 días de inmersión en SBF, en donde se evidencia que el sustrato recubierto con policaprolactona/quitosano fue el que presentó la menor V_{corr} , siendo el que mayor protección a la aleación.

Caso contrario ocurrió con el recubrimiento de biovidrio, que presentó la mayor V_{corr} . Finalmente el recubrimiento mixto presentó un aumento en la V_{corr} en comparación con 15 días, asociado a una mayor disolución de la matriz vítrea, como se muestra en la tabla 1, lo que generó zonas activas y llevó a un aumento en la velocidad de corrosión.

Figura 23. Curvas de polarización potenciodinámicas para el Ti6Al4V desnudo y con recubrimientos, después de 30 días de inmersión en SBF.

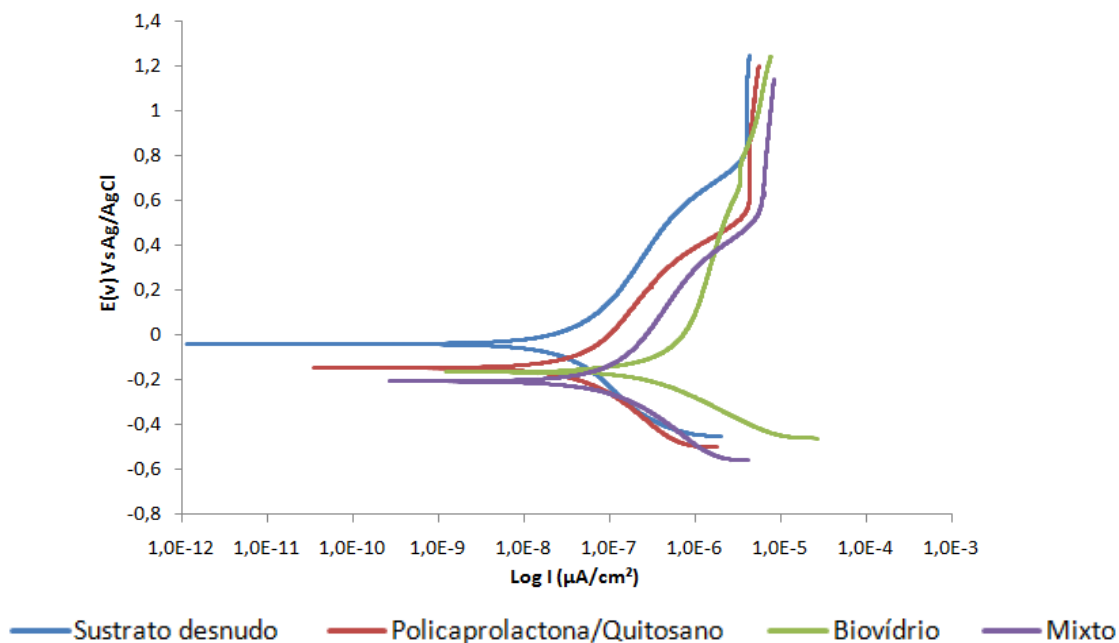


Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 30 días de inmersión en SBF.

Sustrato	E _{corr} (V)	β _a (mV/Dec)	β _c (mV/Dec)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} Mpy
Sustrato Desnudo	-0.040	1978.12	1995.87	4.118X10 ⁻⁴	1.107X10 ⁻³
Policaprolactona/ Quitosano	-0.118	1248.55	1226.435	2.426X10 ⁻⁴	6.526X10 ⁻⁴
Biovidrio	-0.210	141.75	69.08	3.820X10 ⁻³	1.027X10 ⁻²
Mixto	-0.166	1601.96	1704.90	3.056X10 ⁻³	8.222X10 ⁻³

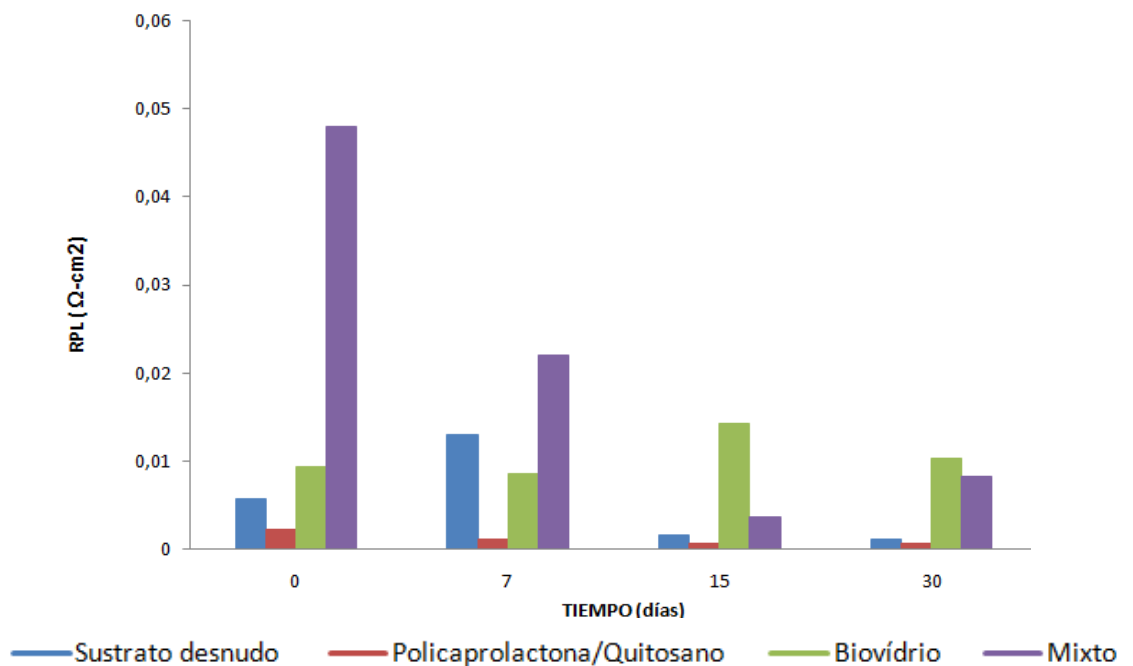
De los anteriores resultados, resumidos en la figura 24, se concluye que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano presentó un comportamiento pasivo que protegió a la aleación, así como la menor velocidad de corrosión en cada tiempo de inmersión, lo cual se puede asociar a la capa homogénea y sin agrietamiento sobre la superficie del sustrato mostrada en la figura 11, además de su baja reactividad con el SBF y velocidad de degradación [13].

Por otro lado, los resultados presentados para el recubrimiento mixto, muestran velocidades de corrosión mayores a las registradas para el sustrato desnudo, indicando una menor resistencia a la corrosión con respecto a la aleación. Lo que se debe a zonas donde el recubrimiento de biovidrio se disolvió, deteriorando la capa base de policaprolactona/quitosano, dejando zonas expuestas del sustrato metálico que al estar en presencia de cloruros llevo a un aumento de la velocidad de corrosión [19], debe mencionarse también, que la rugosidad que presentaban los sustratos facilitan la deposición de fosfatos de calcio, rugosidad que a su vez puede aumentar la velocidad de corrosión hasta en dos décadas [54], por lo que este factor pudo haber influido en las velocidades de corrosión mostradas por el recubrimiento mixto.

Finalmente, se evidencia que el recubrimiento de biovidrio, presentó un aumento en las velocidades de corrosión para 15 y 30 días de inmersión, lo cual se debe a su alta reacción con el SBF, resultando en una disolución del recubrimiento, como ha sido reportado con anterioridad [25] y tal como se observar en la tabla 1. Adicionalmente otros factores como la rugosidad, ya mencionada [54] y el tratamiento térmico el cual pudo haber influido tanto en la fases de la aleación como en la integridad del recubrimiento [55], además de que el sustrato no mostrara un comportamiento pasivo, llevo a un aumento en la velocidad de corrosión, por lo que el recubrimiento de biovidrio fue el que

menos protegió a la aleación. Lo anteriormente mencionado corrobora lo encontrado con la técnica de resistencia a la polarización lineal.

Figura 24. Valores de la velocidad de corrosión para el sustrato desnudo y con recubrimientos, para cada día de inmersión.



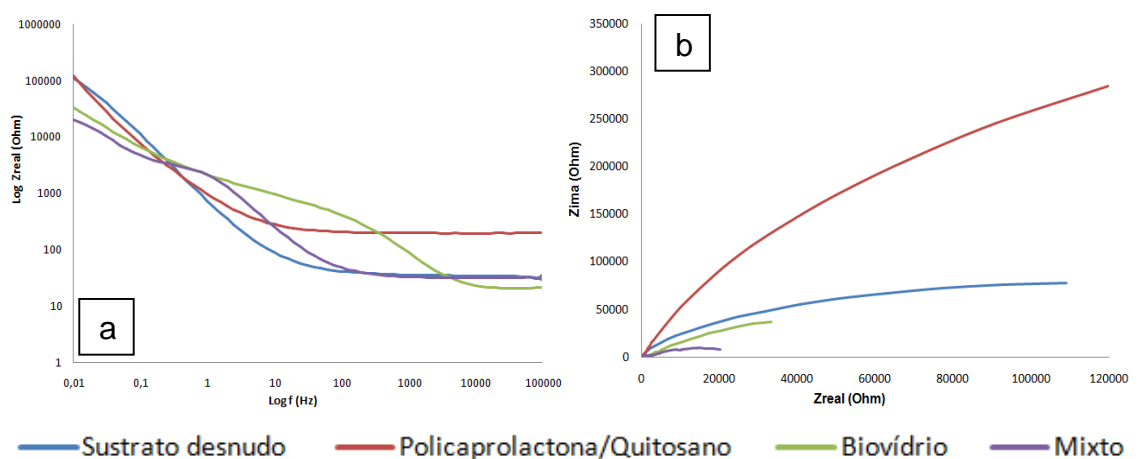
4.5.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

En la figura 25(a) se presenta el diagrama de Bode, impedancia real vs el logaritmo de la frecuencia para el sustrato desnudo y con recubrimientos, sin inmersión en SBF, en donde se evidencia que el recubrimiento de policaprolactona/quitosaño presenta el mayor valor de impedancia, indicado en la zona de bajas frecuencias en el rango de 0.01-0.1 Hz, por lo que protege más a la aleación. Por el contrario el recubrimiento mixto, presentó el menor valor de impedancia, debido a la poca homogeneidad del recubrimiento como se mostró en la figura 10(b). Adicionalmente se observa para el sustrato recubierto con biovidrio y recubrimiento mixto dos constantes de tiempos, donde la primera está asociada a la resistencia a la transferencia de carga del metal y la segunda a la resistencia de poro del recubrimiento. Para el sustrato

desnudo y recubierto con policaprolactona/quitosano solo se muestra una constante de tiempo asociada a la resistencia a la transferencia de carga del metal [28].

En la figura 25(b) se presentan los diagramas de Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos, sin inmersión en SBF, en donde se evidencia lo mostrado con el diagrama de Bode, figura 25(a), es decir, que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano presentó el mayor valor de impedancia, debido al máximo semi-domo registrado, indicando una mayor resistencia a la transferencia de carga, reflejándose en una mayor protección de la aleación [46]. Mientras que el recubrimiento de biovidrio y mixto presentaron la menor impedancia, como se observa en los semi-domos registrados, indicando una menor protección de la aleación.

Figura 25. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos sin inmersión en SBF.



Después de 7 días de inmersión, el diagrama de Nyquist, figura 26(b), muestra un mayor tamaño del semi-domo del recubrimiento mixto en comparación con lo mostrado para cero días, indicando un leve aumento en el valor de la

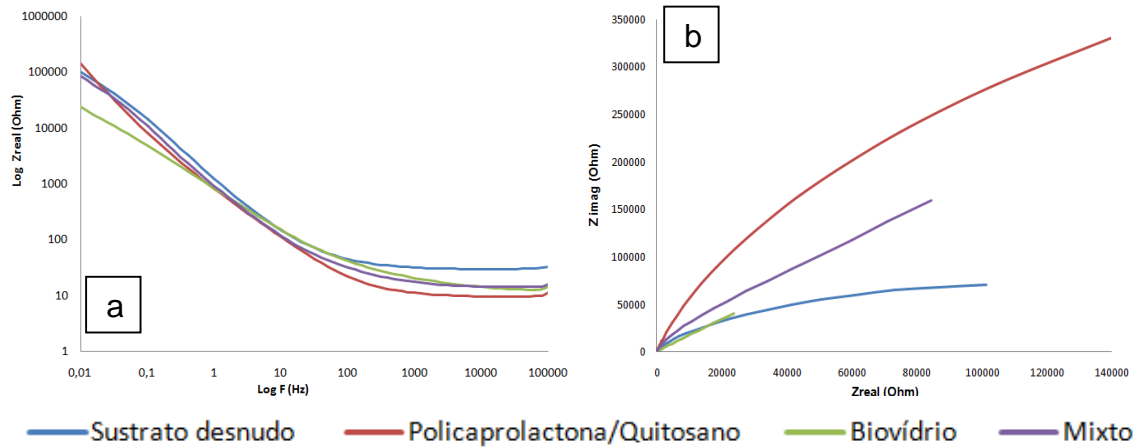
impedancia, lo que está asociado con la formación de fosfatos de calcio, ver figura 14, los cuales pudieron haber servido de barrera al paso del electrolito. Por otro lado el biovidrio, a pesar de que presentó formación de fosfatos de calcio, hubo una disolución no favorable de la matriz vítrea, ya mencionada con anterioridad y mostrado en la figura 13, que dejó el sustrato expuesto al electrolito, lo anterior llevó a un bajo carácter protector, evidenciado en el menor valor de impedancia.

Finalmente la capa homogénea de policaprolactona/quitosano, la cual no mostró disolución, fue la que presentó nuevamente, al igual que para cero días, el mayor carácter protector, evidenciado en el mayor semi-domo.

En la figura 26(a) se presenta el diagrama de Bode, para el sustrato desnudo y con recubrimientos, después de 7 días de inmersión. En donde se evidencia claramente tres zonas bien definidas para cada curva. La primera zona, que está en el rango de 0.01-0.1 Hz, indica la resistencia a la transferencia de carga del metal [47], siendo mayor para el sustrato recubierto con policaprolactona/quitosano y menor para el sustrato recubierto con biovidrio.

La segunda zona, que va desde 0.1 hasta 100 Hz, muestra un comportamiento capacitivo, como ya ha sido reportado [48], tanto para el sustrato desnudo como para los recubiertos. Finalmente, la tercera zona, ubicada en el rango de 100-1000000 Hz, muestra el comportamiento resistivo de la solución, evidenciándose valores distintos para cada curva, debidos posiblemente a la liberación de especies que modifican la resistencia de la solución, mejorándose con esto su conductividad.

Figura 26. Diagramas de (a) Bode y (b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos después de 7 días de inmersión en SBF.

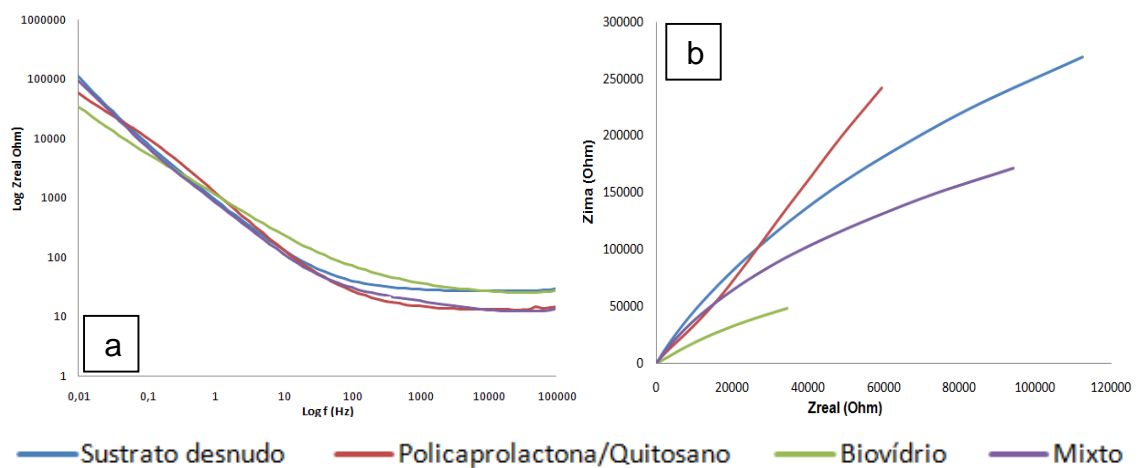


Después de 15 días de inmersión en SBF, la figura 27(b), muestra los diagramas de Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos. En donde se evidencia un mayor semi-domo, indicando un aumento en la impedancia para el sustrato desnudo, debido posiblemente a una mayor estabilidad del óxido de titanio en comparación con los distintos recubrimientos, los cuales presentaron disolución, ver la tabla 1, siendo el de biovidrio el más perjudicado y el sustrato recubierto con este el que presentó el menor valor de impedancia.

No obstante el diagrama Nyquist del recubrimiento mixto, figura 27(a), se desplazó hacia un mayor valor de impedancia en comparación con lo mostrado en 7 días, lo que puede relacionarse con la formación de fosfatos de calcio, que llevaron a una capa homogénea la cual sirvió de barrera al paso del electrolito, como se mostró en la figura 14, cabe mencionarse que el valor de impedancia del recubrimiento mixto fue menor en comparación con el sustrato desnudo, indicando que no hubo protección por parte del recubrimiento.

Finalmente, el diagrama de bode figura 27(a), para el sustrato desnudo y con cada recubrimiento después de 15 días de inmersión en SBF, no mostró cambios con respecto a lo registrado para 7 días, es decir, todas las curvas mostraron una sola pendiente, asociada a la resistencia a la transferencia de carga, y valores distintos para la resistividad de la solución, indicando nuevamente presencia de material de los recubrimientos en el electrolito, lo que pudo haber aumentado su conductividad.

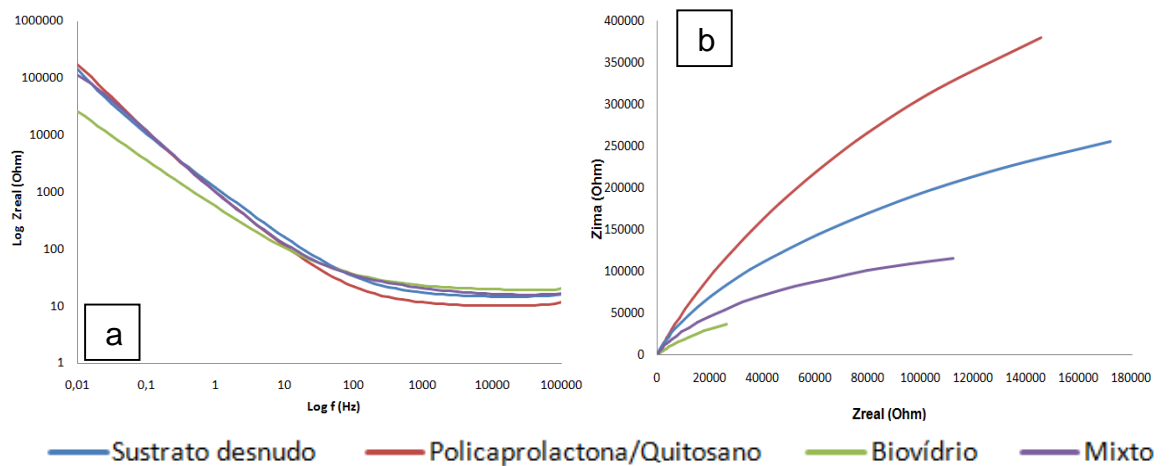
Figura 27. Diagramas de (a) Bode y (b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos después de 15 días de inmersión en SBF.



Después de 30 días de inmersión, el diagrama de Bode, figura 28(a), muestra un comportamiento similar a los registrados para 7 y 15 días de inmersión, evidenciándose las tres zonas ya mencionadas. En el diagrama de Nyquist de la figura 28(b) para 30 días de inmersión, se destaca el mayor valor de impedancia para el recubrimiento de policaprolactona/quitosano, siendo el que mayor protección brinda a la aleación. Contrariamente el biovidrio mostró el menor carácter protector frente a la corrosión, evidenciado en un domo de menor tamaño y un bajo valor de impedancia, figura 28(b).

Finalmente, a pesar de que el recubrimiento mixto mostró un aumento en el valor de impedancia, para 7 y 15 días de inmersión en SBF, después de 30 días, se muestra una disminución en la resistencia a la corrosión del recubrimiento, debido al valor de impedancia registrado en la figura 28(b), lo que puede estar asociado a la disolución de la capa de biovidrio y que deterioro la capa base de policaprolactona/quitosano, dejando zonas expuestas que interactuaron con el electrolito. Corroborando lo anteriormente encontrado con las técnicas de resistencia a la polarización y polarización potenciodinámica.

Figura 28. Diagramas de(a) Bode y (b) Nyquist, para el sustrato desnudo y con recubrimientos después de 30 días de inmersión en SBF.



De los resultados obtenidos en la caracterización de la formación de fosfatos de calcio y la caracterización electroquímica se encontró que en el recubrimiento de policaprolactona/quitosano no hubo formación de fosfatos de calcio, debido a su baja reactividad con el SBF, que sumado a su baja velocidad de degradación [13] y la capa homogénea que presentó el recubrimiento, llevo a que fuera el que presentara el mayor parámetro de caracterización en las distintas técnicas electroquímicas usadas y en cada

tiempo de inmersión, siendo el que brindó mayor protección contra la corrosión a la aleación de Ti6Al4V.

Por otro lado el recubrimiento de biovidrio mostró formación de fosfatos de calcio con relaciones Ca/P cercanas a la de la hidroxiapatita, que corresponden a apatitas amorfas [44]; sin embargo la disolución no favorable de la matriz vítrea [44], el agrietamiento generado durante el tratamiento térmico y debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el biovidrio y el Ti6Al4V [43], la rugosidad de la aleación [54] y el efecto de la temperatura del tratamiento térmico [55], hicieron que el sustrato presentara el menor parámetro electroquímico en cada técnica y tiempo de inmersión, indicando un bajo carácter protector contra la corrosión del recubrimiento de biovidrio.

Finalmente el recubrimiento mixto, mostro un menor agrietamiento de la capa de biovidrio, lo cual se debe a la capa base de policaprolactona/quitosano, presentándose formación de fosfatos de calcio de manera homogénea, en comparación con el biovidrio, con relaciones Ca/P cercanas a la hidroxiapatita que corresponden a apatitas amorfas [44].

Lo anterior llevo a que el recubrimiento mixto presentara mejores propiedades electroquímicas en comparación con el recubrimiento de biovidrio, aunque menores con respecto a lo mostrado por el sustrato desnudo y el recubierto con policaprolactona/quitosano. Causas como la disolución no favorable de la matriz vítrea en la capa de biovidrio, que llevo al deterioro de la capa base de policaprolactona/quitosano y dejo zonas activas o anódicas, rodeadas de zonas recubiertas que fueron catódicas y sumada a la rugosidad de la aleación [54], llevo a que el recubrimiento mixto no presentara un comportamiento electroquímico adecuado para proteger a la aleación de Ti6Al4V.

5 CONCLUSIONES

Recubrimientos de policaprolactona/quitosano mostraron homogéneos y poco reactiva, mientras que recubrimientos de biovidrio presentaron alto agrietamiento y desprendimiento. Finalmente se concluye que las películas mixtas de policaprolactona/quitosano/biovidrio presentaron una capa homogénea y con menor agrietamiento en comparación a las películas de biovidrio.

El estudio de formación de fosfatos de calcio mostró que no hubo formación después de 30 días para el recubrimiento de policaprolactona/quitosano; mientras que el recubrimiento de biovidrio presentó una formación no homogénea causa del agrietamiento y la disolución del recubrimiento. Finalmente se concluye que el recubrimiento mixto presentó formación de fosfatos de calcio los cuales correspondían a apatitas amorfas, de manera más homogénea debido al menor agrietamiento de la película.

Del análisis electroquímico es posible decir que el recubrimiento de policaprolactona/quitosano presentó el mayor carácter protector contra la corrosión, mientras que el de biovidrio brindó la menor protección a la aleación, finalmente el recubrimiento mixto presentó un comportamiento intermedio entre los dos mencionados anteriormente. Concluyéndose que la mezcla policaprolactona/quitosano/biovidrio no mostro un comportamiento adecuado para proteger de la corrosión a la aleación Ti6Al4V.

6 RECOMENDACIONES

Estudiar en diferentes proporciones el contenido de polvo de biovidrio en los recubrimientos mixtos, con el fin de estudiar su efecto en la formación de fosfatos de calcio y la protección de la aleación frente a su corrosión.

Se recomienda seguir el estudio de películas mixtas de policaprolactona/quitosano/biovidrio depositadas sobre sustratos de Ti6Al4V, en fluidos biológicos tales como cultivos celulares o soluciones proteínicas, con el objetivo de evaluar su comportamiento bioactivo y su carácter protector contra la corrosión.

CITAS

- [1] IVANOVA, Elena P et. all. New functional biomaterials for medicine and healthcore, Introduction to biomaterials and implantable device design. Elsevier Science, Woodhead publishing. Febrero 2014. Pag 2-31.
- [2] GIL, F.J et all. Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros. Biomecánica VII, 1999. Pág (73-78).
- [3] BLACK, Jonathan. Biological performance of Materials: Fundamentals of biocompatibility. Interpart 1 Implant Materials: Properties. Cuarta edición. Editorial Taylor & Francis group. London. 2006. Pag 125-135.
- [4] DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Aluminio. CAS # 7429-90-5. Septiembre. 2008.
- [5] DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Aluminio.CAS # 7440-62-2. Septiembre. 2009.
- [6] NORDBERG, Gunnar. Metales: propiedades químicas y toxicidad. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Sumario 63.48. Titanio.
- [7] MARTINELLI, A et all. Corominas, Síntesis y caracterización de hidroxiapatita para implantes biomédicos. XVIII Congreso Argentino de Bioingeniería SABI 2011 – VII Jornadas de Ingeniería Clínica Mar del Plata, 28 al 30 de septiembre de 2011.
- [8] BEST, S. et all. Bioceramics: past, present and for the future,” Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, 2008. [cited: 4 junio 2015] Pag.1319-1327.. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

- [9] QUINTERO JAIME, Andrés Felipe. Obtención y evaluación de superficies de policaprolactona-quitosano patronadas por ablación láser. Tesis de Grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad De Ingenierías Físico-Químicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales. 2013. 83p.
- [10] QUIROGA PARDO, Sadae Astrid. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos De Biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas. Tesis de Grado. Ingeniera química. Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas .Escuela de Ingeniería Química. 2011. 47p.
- [11] DÍAZ MALDONADO, Dolly y NIETO SOTO, Ana maría. Caracterización de películas biofuncionales de peg-quitosano-hidroxiapatita obtenidas por dipcoating sobre Ti6Al4V. Tesis de Grado. Química. Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2015. 94p.
- [12] RATNER, Buddy D. et all. Biomaterials Science. An introduction to materials in medicine. Academic press. Chapter cero, a history of biomaterials. San Diego. 1996. Pág 133-147.
- [13] KULINETS, I. Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices. Woodhead Publishing. Chapter 1: Biomaterials and their applications in medicine. Octubre. 2014. Pag 1-10.
- [14] RATNER, Buddy D. et all. Biomaterials Science. An introduction to materials in medicine. Academic press. Chapter 3, some background concepts. San Diego. 1996. Pág 133-147.
- [15] XUANYONG, et all. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering. R 47 (2004).Pág 49–121.

- [16] BOTHE, R. T. et al. Reaction of Bone to multiple metallic implants. *Surg., Gynecol. Obstet.*, (1940) 71, 598–602.
- [17] ASTM F 136-13. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy for Surgical Implant Applications. American Society for Testing and Materials. 2013.
- [18]. GIL, F.J. and PLANEL, J.A. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Biomecánica. Barcelona. Pág. 34-42.
- [19] Alloy data, titanium alloy Ti6Al4V {En línea}. {6 de julio del 2015}. Disponible en: <http://www.veridiam.com/pdf/DataSheetTitaniumAlloy.pdf>.
- [20] HENCH, L. L. The history of bioglass. *J Mater Sci: Mater Med* (2006). [cited: 4 junio 2015] Pág. 967–978. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.
- [21] HENCH, L. L. Bioglass and similar materials. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001). [cited: 4 junio 2015] Pág 563-568. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.
- [22] PÉREZ GONZALEZ, Javier Alonso. Síntesis de biovidrios por la técnica sol-gel con incorporación de metales y estudio de sus propiedades antibacteriales. Tesis de grado. Ingeniero Civil Químico e Ingeniero Civil en Biotecnología. Santiago de Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, 2012. 63p.
- [23] MERCADO ZUÑIGA, Cecilia. Síntesis por vía sol-gel y caracterización de la estructura y microestructura de $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ para su uso como biomaterial. Tesis de grado. Ingeniera metalúrgica y materiales. México Instituto politécnico nacional. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. 2008. 71p.

- [24] GONZÁLEZ HERNÁNDEZ, J.; PÉREZ-ROBLES, J. F. Vidrios SiO₂ nano compuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío* 11. Diciembre 2000. Pág. 1-16,
- [25] IZQUIERDO BARBA, I. et al.. Vitreous SiO₂–CaO coatings on Ti6Al4V alloys: Reactivity in simulated body fluid versus osteoblast cell cultura. *Acta Biomaterialia* 2 (2006). Pag.445–455.
- [26] SCHROOTEN, J. and HELSEN, J.A. Adhesion of bioactive glass coating to Ti6Al4V oral implant. *Biomaterials* 21 (2000). [cited: 4 junio 2015. Pág 1461-1469. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.
- [27] VERNE, E. et al. Double layer glass ceramic coatings on Ti6Al4V for dental implants. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004). Pág. 2699–2705
- [28] BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio y SIERRA URIBE, Jhon Harrison. Efecto de la alúmina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y activas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO₂ – 31%CaO-5%P₂O₅ soportado sobre acero AISI 316L. Tesis de grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2013. 75p.
- [29] PREM, K. et al. Electrophoretic bilayer deposition of zirconia and reinforced bioglass system on Ti6Al4V for implant applications: An in vitro investigation. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013).Pág. 4160–4166.
- [30] WOODRUFF ANN, Maria and WERNER HUTMACHER, Dietmar. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*. 2010. Pág 1-40.

- [31] APARNA REDDY, Sarasam. Chitosan-polycaprolactone mixtures as biomaterials – influence of surface morphology on cellular activity. Tesis doctoral. Oklahoma State University. Julio 2006.
- [32] HANDLE. Biomateriales {En línea}. {23 de junio del 2015}. Disponible en <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6425/03INTRODUCCION.pdf;jsessionid=C738046593C850126F20ED7037A5602B.tdx1?sequence=3>.
- [33] BRUNO SARMENTO, Francisco M; GOYCOOLEA, Alejandro Sosnik; and DAS NEVES, José. Chitin and Chitosan Derivatives for Biological Applications: Chemistry and Functionalization. Editorial board. 2011. Pág. 30-41.
- [34] DUTTA, Pradip Kumar; DUTTA, Joy deep and TRIPATHI, V. S. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. Journal of Scientific& industrial research.Vol 63.Enero 2004.Pag.20-31.
- [35] NEVES, Sara C. et all. Chitosan/Poly(3-caprolactone) blend scaffolds for cartilage repair. Biomaterials 32 (2011). [cited: 4 junio 2015] Pag.1068-1079.Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.
- [36] QINGQING, Yao et all. Bioglass® based scaffolds incorporating polycaprolactone and chitosan coatings for controlled vancomycin delivery. Ceramics International 39(2013). Pag. 7517–7522.
- [37] MORELOS H, Elvis. Comportamiento electroquímico y bioactivo de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano/biovidrio en un ambiente de fluido corporal simulado. Tesis de Grado. Ingeniero metalúrgico y ciencia de los materiales. Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales. 2015. 56p.
- [38] GARCÍA S, Diego F. Evaluación del efecto de la rugosidad y oxidación superficial sobre la bioactividad de la aleación Ti6Al4V. Tesis de Grado. Ingeniero

metalúrgico e Ingeniero químico. Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales. 2015. 56p.

[39] BRINKER, C.J et all. Fundamentals of sol-gel dipcoating. *Thin Solid Films*, 201 (1991). [cited: 4 junio 2015] Pag.97-108.. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

[40] FAURE, J et all. A new sol–gel synthesis of 45S5 bioactive glass using an organic acid as catalyst. *Materials Science and Engineering C* 47 (2015). [cited: 4 junio 2015] Pag. 407–412.Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

[41] APARNA, Sarasam and SUNDARARAJAN, V. Madihally. Characterization of chitosan–polycaprolactone blends for tissue engineering applications. *Biomaterials* 26 (2005).Pág. 5500–5508.

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

[43] SAIZ, E.; GOLDMAN, M.; GOMEZ VEGA, J.M.; TOMSIA, A.P.; MARSHALL, G.W. and MARSHALL, S.J. In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V. *Biomaterials* 23 (2002) 3749–3756.

[44] WANPENG, Cao and HENCH, Larry L. Bioactive Materials. *Ceramics International* 22 (1996) [cited: 4 junio 2015] Pag. 493-507.Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

[45] ASTM G 102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements .American Society for Testing and Materials. 2010.

[46] PEÑA B, Darío Y.; ESTUPIÑÁN D, Hugo A.; MORENO J, Ana M. y SOTO G, Diana C. Comportamiento frente a la corrosión de una aleación Pb-Sn-Ca-Ag en un electrolito de ácido sulfúrico. Revista Facultad de Ingeniería, UPTC, Julio – Diciembre de 2013, Vol 22, No. 35. Pág. 101-112.

[47] MENDOZA F., Juan. Espectroscopía de impedancia electroquímica {En línea}. {6 julio del 2015}. Disponible en: <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>. Citado el

[48] CUBILLOS G, Gloria I. Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrO_xN_y sobre acero inoxidable y/o silicio mediante técnicas electroquímicas. Tesis Doctoral. Doctora en Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias. Departamento de química. 2012. 275p.

[49] MÉNDEZ, Claudia Marcela. Corrosión de aceros inoxidables martensíticos 13crnimo de bajo contenido de carbono de uso en las industrias de gas y petróleo. Tesis Doctoral. Doctora en ingeniería. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de ciencias. Departamento de mecánica. 2013. 136p.

[50] TORRES LUQUE, Magda Marcela. Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. Tesis de maestría. Magister En Materiales Y Procesos. Bogotá: Universidad Nacional De Colombia. Facultad De Ingeniería. Departamento De Ingeniería Mecánica Y Mecatrónica. 2010. 170p.

[51] CONSTANZA CARRETERO, Claudia Bernal y TORRES, Martha Lucía. Evaluación de la biocompatibilidad de apatita carbonatada de síntesis seca por medio del cultivo de células osteo progenitoras de porcino. Revista med. 17 (2): 231-244, 2009.

[52] APARNA R, Sarasam; KRISHNASWAMY, Raj K. and MADIHALLY, Sundararajan V. Blending Chitosan with Polycaprolactone: Effects on

Physicochemical and Antibacterial Properties. *Biomacromolecules*. 2006. Pág. 1131-1138,

[53] ASTM E 407-99. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys .American Society for Testing and Materials. 2015.

[54] ZIELIŃSKI, Andrzej and SOBIESZCZYK, Sylwia. Corrosion of titanium biomaterials, mechanisms, effects and modelisation. *Corrosion Reviews*. 2010. Volume 26, Issue 1, Pages 1–22

[55] MOHAN Reddy, K. Raghu Ram.; RAMANAIAH, N. and SARCAR M., M.M. Effect of heat treatment on corrosion behavior of duplex coatings. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2014. Pág. 1-7.

BIBLIOGRAFÍA

APARNA REDDY, Sarasam. Chitosan-polycaprolactone mixtures as biomaterials – influence of surface morphology on cellular activity. Tesis doctoral. Oklahoma State University. Julio 2006.

BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio y SIERRA URIBE, Jhon Harrison. Efecto de la alúmina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y activas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO₂ – 31%CaO-5%P₂O₅ soportado sobre acero AISI 316L. Tesis de grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2013. 75p.

FAURE, J *et al.* A new sol–gel synthesis of 45S5 bioactive glass using an organic acid as catalyst. *Materials Science and Engineering* [online]. June 2015 C 47 [cited: 4 Junio 2015] Pag. 407–412. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

HENCH, L. L. Bioglass and similar materials. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online] 2001. [cited: 4 junio 2015] Pág 563-568. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

KOKUBO, Tadashi and TAKADAMA, Hiroaki. How useful is *SBF* in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915.

MOHAN Reddy, K. et all. Effect of heat treatment on corrosion behavior of duplex coatings. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2014. Pág. 1-7.

MOHAN Reddy, K. Raghu Ram.; RAMANAIAH, N. and SARCAR M., M.M. Effect of heat treatment on corrosion behavior of duplex coatings. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2014. Pág. 1-7.

QUINTERO JAIME, Andrés Felipe. Obtención y evaluación de superficies de policaprolactona-quitosano patronadas por ablación láser. Tesis de Grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad De Ingenierías Físico-Químicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales. 2013. 83p.

TORRES LUQUE, Magda Marcela. Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. Tesis de maestría. Magister En Materiales Y Procesos. Bogotá: Universidad Nacional De Colombia. Facultad De Ingeniería. Departamento De Ingeniería Mecánica Y Mecatrónica. 2010. 170p.

WANPENG, Cao and HENCH, Larry L. Bioactive Materials. *Ceramics International* 22 [Online] 1996 [cited: 4 junio 2015] Pag. 493-507. Available from: ELSEVIER – SCIENCE DIRECT. Base de Datos Biblioteca Universidad Industrial de Santander.

ZIELIŃSKI, Andrzej and SOBIESZCZYK, Sylwia. Corrosion of titanium biomaterials, mechanisms, effects and modelisation. Corrosion Reviews. 2010. Volume 26, Issue 1, Pages 1–22