

**DEPOSICIÓN DE BIOVIDRIOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL
EN LA SUPERFICIE DEL ACERO INOXIDABLE ASTM F138.**

ANDREA VELASCO CORREDOR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**DEPOSICIÓN DE BIOVIDRIOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL
EN LA SUPERFICIE DEL ACERO INOXIDABLE ASTM F138.**

ANDREA VELASCO CORREDOR

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR EL
TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

Directores:

Ph.D. GILLES HENRI GAUTHIER

Ph.D. TULIO MATENCIO

Codirector:

LUDMILA GONÇALVES DE OLIVEIRA XAVIER

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

Dedicado a:

Primeramente a Dios, por darme la sabiduría y el entendimiento para afrontar todas las situaciones de mi vida, por acompañarme en este gran recorrido, porque de su mano, todo es posible. La gloria toda sea para él.

A mi mamita linda por su gran amor, su comprensión y sus palabras de aliento, este logro es por ti y para ti.

A mi abuelito, Luis Felipe y mi hermana, wén, gracias por siempre creer en mí, ustedes son motor de vida.

A mis amigas más queridas, Mafe y Tefy, lo logré pequeñas.

A todos las grandes amistades que forje en mi paso por la U.S., y todas las hermosas personas con las que compartí en Brasil, que hicieron de mi paso por ese maravilloso país una experiencia inolvidable.

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá por ser mi principal motivación, por todo el apoyo y la confianza depositada para la realización de este sueño que hoy se está materializando.

A la Universidad Industrial de Santander y todo el cuerpo de docentes, por toda la formación adquirida y los conocimientos aprendidos.

Al profesor Gilles Henri Gauthier, por confiar en mis capacidades y permitirme realizar la pasantía de investigación en Brasil.

A la Universidad Federal de Minas Gerais, por recibirme de brazos abiertos y sumergirme en un mundo de nuevos conocimientos.

Al “Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC)” por permitirme participar de este proyecto.

A Ludmila Gonçalves de Oliveira, por toda su colaboración en la realización de este proyecto, por guiar siempre mi trabajo y por todos los conocimientos transmitidos.

Al laboratorio de Microscopia de la UFMG y al Centro de Desarrollo de Tecnología Nuclear por la prestación de los equipos esenciales en la realización de este trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	15
1. METODOLOGIA.....	19
1.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.....	19
1.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN SOL-GEL.....	20
1.3 RECUBRIMIENTO DEL SUSTRATO Y POSTERIOR SECADO.....	21
1.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD.....	22
1.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS.....	23
1.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	24
1.5.2 Espectroscopia Infrarojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
2.1 ACERO SIN RECUBRIMIENTO.....	25
2.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra de acero puro.....	26
2.2 ACERO RECUBIERTO Y CURADO A DIFERENTES T.....	26
2.2.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras de acero recubierto y sometido a diferentes T° de curación.....	26
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras de acero recubiertas y sometidas a diferentes T° de curación.....	34
2.2.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) de las muestras de acero recubierto y sometidas a diferentes T° de curación.....	35
2.3 ESTUDIO DE BIOCMPATIBILIDAD POR INMERSIÓN EN LA SOLUCIÓN SBF.....	36
2.3.1 Espectroscopia Infrarojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras inmersas en SBF.....	36

2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) de las muestras inmersas en SBF	38
3. CONCLUSIONES	44
4. RECOMENDACIONES.....	45
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA.....	46
BIBLIOGRAFIA.....	53
ANEXOS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas del proceso de inmersión.....	18
Figura 2. Esquema de la metodología empleada.	19
Figura 3. Disposición de las piezas de acero antes del recubrimiento.....	20
Figura 4. Equipo Dip coater TL0.01 MTI corporation empleado en el proceso de recubrimiento por inmersión	22
Figura 5. (a) Espectro FTIR del acero puro, (b) Espectro FTIR del acero puro en comparación con el acero recubierto	25
Figura 6. Imagen MEB del acero puro.....	26
Figura 7. Espectros FTIR del acero puro y del compuesto acero/biovidrio sol-gel secado a 37°C por 10 días en la estufa al vacío.....	27
Figura 8. Espectros FTIR del acero ASTM F138 puro y recubierto con biovidrio secado a 200°C.	29
Figura 9. Espectros FTIR del acero puro y compuesto acero/biovidrio sol-gel secado a 600°C por 5 horas.....	31
Figura 10. Espectros FTIR del compuesto acero ASTM F138/biovidrio secado a 600°C y del biovidrio comercial BIOGRAN®.....	33
Figura 11. Imágenes MEB del acero recubierto con biovidrio secado a (a) 37°C, (b) 200°C y (c) 600°C.	34
Figura 12. Espectros EDS de los aceros recubiertos con biovidrio y secados a (a) 37°C, (c) 200°C y (d) 600°C.	35
Figura 13. Comparación entre el espectro FTIR de cada muestra antes y después de ser sumergida en SBF por 7 días. a) Acero ASTM F138 puro y compuestos acero ASTM F138/biovidrio secados a b) 37°C c) 200°C y d) 600°C.....	36
Figura 14. Imágenes MEB del a) del acero puro sumergido en SBF por 7 días. En (b), líneas de composición del acero puro sumergido en SBF por 7 días.....	39

Figura 15. En las imágenes (a), (b) y (c) se ven los aceros recubiertos con biovidrio y secados a 37°C, 200° C y 600°C, respectivamente, después de haber sido sumergidos en SBF por 7 días.40

Figura 16. Línea de composición a la interfaz acero/ recubrimiento secado a 600°C y sumergido en SBF por 7 días.....41

Figura 17. Espectro EDS del acero recubierto con biovidrio, secado a 600°C y sumergido en SBF por 7 días.....42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable ASTM F13 (% masa)	19
Tabla 2. Bandas presentes en la muestra de acero recubierta con biovidrio y secada a 37°C.....	27
Tabla 3. Bandas presentes en la muestra de acero recubierta con biovidrio y secada a 200°C.....	29
Tabla 4. Bandas presentes en la muestra de acero recubierta con biovidrio y secada a 600°C.....	31

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO SOL-GEL	60
ANEXO B. HIDROXIAPATITA.....	63
ANEXO C. SÍNTESIS DEL BIOVIDRIO	65
ANEXO D. SOLUCIÓN SBF.....	66

RESUMEN

TITULO:

DEPOSICIÓN DE BIOVIDRIOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL EN LA SUPERFICIE DEL ACERO INOXIDABLE ASTM F138*

AUTOR:

ANDREA VELASCO CORREDOR**

PALABRAS CLAVE:

Sol-Gel, Biovidrio, Acero inoxidable, Implante, Dipping.

DESCRIPCIÓN:

El aumento en la calidad de vida de las personas ha incentivado la demanda de materiales para la confección de prótesis en sustitución de huesos y tejidos. El acero inoxidable ASTM F138 se presenta como un material alternativo, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, fácil manipulación y menor costo en relación a otros metales; pero tiene el inconveniente de no promover el crecimiento óseo. La solución encontrada ha sido recubrir el acero con biovidrio preparado a través del método sol-gel. Un metal biocompatible como el acero, revestido con cerámica, presenta la resistencia y la flexibilidad del metal, y la habilidad de la cerámica de funcionar en un ambiente biológico.

Fue usado el método de inmersión para realizar los recubrimientos de las piezas de acero con biovidrio. Luego, las muestras fueron secadas a temperaturas de 37°C, 200°C y 600°C. Para evaluar la bioactividad del compuesto obtenido, se realizó la inmersión de las muestras en una solución que simula el fluido corpóreo, SBF (Simulated Body Fluid). Finalmente, para acceder a la naturaleza química del material recubierto, se aplicaron técnicas de análisis de superficie como Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) y Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Fue verificada la densificación de las películas a través de la razón de intensidad de las bandas Si-O-Si/Si-OH obtenidas por la técnica del infrarrojo. Se observó que hubo precipitación de fosfato de calcio en la superficie de las películas obtenidas después de la inmersión en SBF, lo cual es indicativo de la tendencia a la bioactividad a través de la formación de la hidroxiapatita.

*Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Tulio Matencio.

ABSTRACT

TITLE:

DEPOSITION OF BIOGLASSES OBTAINED BY SOL-GEL METHOD ON THE SURFACE OF ASTM F138 STAINLESS STEEL*

AUTHOR:

ANDREA VELASCO CORREDOR**

KEY WORDS: Sol-Gel, Bioglass, Stainless Steel, Implant, Dipping.

DESCRIPTION:

The increase in people's quality of life has fueled the demand for materials to elaborate prosthesis replacing bones and tissues. ASTM F138 stainless steel is presented as an alternative material, due to its excellent mechanical properties, easy handling and lower cost with respect to other metals; nevertheless, it presents the drawback that it is not able to promote bone growth. A solution has been found to coat the steel with bioglass prepared with sol-gel method. A biocompatible metal, such as steel, coated with a ceramic, has the strength and flexibility of the metal, and the ability of the ceramic to operate in a biological environment.

In our study, we used the dipping technique to prepare bioglass coatings on steel samples; then the samples were dried at temperatures of 37 °C, 200 °C and 600 °C. To assess the bioactivity of the obtained compounds, the samples were immersing in a solution that mimics the body fluid, SBF (Simulated Body Fluid). Finally, to examine the chemical nature of the coated material, surface analysis techniques were used, such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Fourier Transformed Infra-red Spectroscopy (FTIR). The film densification was checked through the intensity ratio of the bands of Si-O-Si/Si-OH, obtained by infrared technique. Calcium phosphate precipitation on the surface of the films, after immersion in SBF, was observed, which indicates some bioactivity with the formation of hydroxyapatite.

*Thesis.

** Faculty of Engineering Physic-chemical. School of Chemical Engineering. Directors: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Tulio Matencio.

INTRODUCCION

Según la organización mundial de la salud, se estima que quinientos millones de personas en el mundo, es decir el 10% de la población, tiene algún tipo de discapacidad. De acuerdo con los datos arrojados por el censo general 2010 realizado por el DANE, aproximadamente 2.640.000 presentan en Colombia alguna limitación permanente, lo cual equivale al 6,4% de la población. El número de personas con problemas óseos, ha crecido de forma acentuada, exigiendo cada día un pronto atendimento en la demanda de prótesis e implantes [1].

El aumento en la calidad de vida de las personas ha incentivado la demanda de materiales para la confección de prótesis en sustitución de huesos y tejidos, aliada a la reducción de costo de los materiales empleados. Los materiales metálicos, debido a sus excelentes propiedades mecánicas como resistencia y dureza, han sido utilizados durante muchos años como sustitutos de huesos, pero presentan algunos inconvenientes como es el caso de la formación de una cápsula fibrosa no adherente alrededor del implante y el riesgo de la liberación de iones metálicos en el cuerpo cuando se expone a fluidos corporales, causado por la ruptura de la película pasiva [2]. La consecuencia directa es la necesidad de nuevas cirugías para revisiones o incluso la sustitución del implante, acoplada con la incomodidad y molestia para el paciente, además de costos innecesarios [3].

Por ello se busca la creación de piezas que proporcionen el mínimo estrés fisiológico posible para el sistema óseo, evitando así la realización de un segundo procedimiento quirúrgico para su extracción. Esto puede ser posible mediante el uso de biomateriales [4].

Los biomateriales son por definición compuestos designados para sustituir una parte o una función del cuerpo humano de forma saludable, económica, fisiológica

y estética aceptable [5-6]. Dicho de otra forma, son materiales sintéticos utilizados en la sustitución o reparación de huesos y tejidos, ya que presentan propiedades físicas y biológicas compatibles con los tejidos vivos hospedarios, de forma a estimular una respuesta adecuada de los mismos [7].

Los materiales cerámicos han sido, por décadas, exitosamente usados para recubrir materiales metálicos [8]. Los vidrios, generalmente, son considerados como un subgrupo de los cerámicos aunque tienen la gran particularidad de ser amorfos. Las propiedades de estabilidad térmica y química, elevada resistencia y durabilidad, confieren al material cerámico los pre-requisitos ideales para ser un buen material utilizado en el área de implantes inertes [9-10]. Además, el material cerámico es uno de los pocos materiales durables y estables en ambientes corrosivos, como es el caso de fluidos fisiológicos. A pesar de innumerables propiedades ventajosas, ese material presenta el inconveniente de la fragilidad [6].

Entretanto, una combinación de un material cerámico con un material metálico, o de un material cerámico con otro material cerámico, puede hacer que adquiera otras características importantes, como es el caso de la elasticidad. Un metal biocompatible, como el acero, revestido con cerámica, presenta la resistencia y la flexibilidad del metal, y la habilidad de la cerámica de funcionar en el ambiente del sistema biológico [7, 11-12].

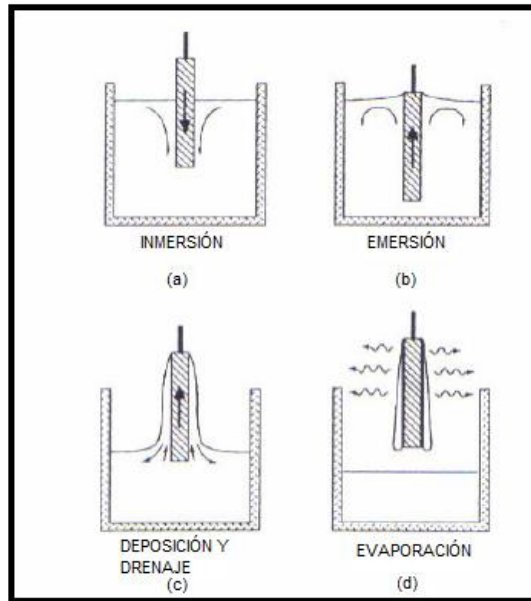
Entre los materiales metálicos investigados y utilizados en la fabricación de estos implantes, los más utilizados son el titanio y aleaciones de cobalto-cromo-molibdeno; sin embargo, para un país como Colombia, tienen la desventaja de ser importados y costosos. Además, estos materiales sufren con el ambiente altamente corrosivo de los fluidos corporales, incluso si han sido diseñados para tales fines [13-14].

El acero inoxidable ASTM F138 se presenta como una alternativa, debido a sus excelentes propiedades mecánicas (resistencia mecánica, ductilidad), fácil manipulación y menor costo en relación a otros metales [15-16], pero al ser un material inerte, no posee la capacidad de promover el crecimiento óseo, además de que induce la formación de una capa fibrosa entorno del implante, lo que impide un enlace químico implante-tejido [17].

La solución encontrada para minimizar o postergar los efectos negativos del uso del acero inoxidable como implante, ha sido recubrirlo con biovidrio [18-20]. Los biovidrios son vidrios inorgánicos que presentan el óxido de silicio como componente principal y, tienen la capacidad de unirse al tejido cuando están en presencia de fluidos fisiológicos, sin que haya la formación de una cápsula de aislamiento del implante. Gracias a su biocompatibilidad, han sido utilizados en prótesis, y presentan excelentes propiedades mecánicas; forman un enlace con el hueso demasiado fuerte que no puede ser removido sin romper el hueso. Los biovidrios no presentan propiedades osteoconductoras, pero promueven la osteogénesis a través de una rápida formación ósea [21].

En el presente trabajo se realizaron recubrimientos con biovidrios, los cuales fueron obtenidos por el método sol gel [22-24] (ver anexo A). El proceso empleado para realizar los recubrimientos fue el de inmersión, donde el sustrato a ser revestido, es decir, el acero inoxidable ASTM F138, fue inmerso en un líquido y, enseguida, retirado del baño, manteniendo una determinada velocidad bajo condiciones controladas de atmósfera y temperatura (ver Figura 1) [25-27].

Figura 1. Etapas del proceso de inmersión



Fuente: Adaptado de Brinker 1990, p.789 [25]

Después de ser recubiertas, las piezas de acero ASTM F138, fueron sometidas a diferentes temperaturas.

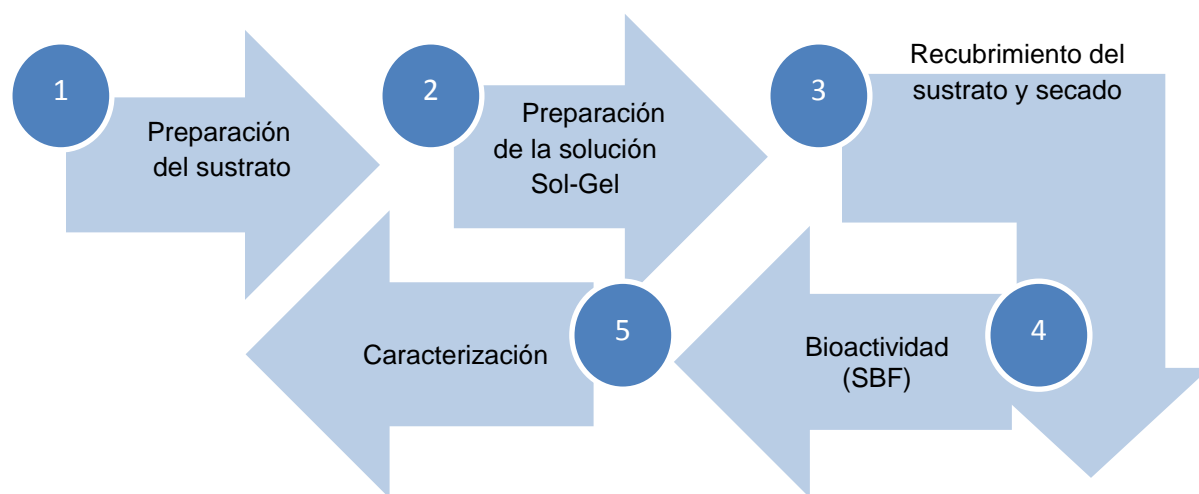
Los recubrimientos deben presentar uniformidad, biocompatibilidad, adherencia y no deben ser tóxicos para el cuerpo humano [28]. Para acceder a la naturaleza química del material recubierto se aplicaron técnicas de análisis de superficie como Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) y Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Además, las muestras fueron sometidas a pruebas *in vitro* para evaluar la bioactividad a través de la formación de hidroxiapatita [29-30] (ver anexo B).

Los avances en el área biomédica y la amplia demanda de materiales para la confección de prótesis que mejoraran la calidad de vida, manteniendo un equilibrio entre costo y calidad, justifican la realización de este trabajo.

1. METODOLOGIA

La metodología empleada en este trabajo para la preparación a través del método sol-gel de las películas delgadas de vidrio bioactivo sobre la superficie de sustrato de acero inoxidable ASTM F138, la caracterización del producto final y su biocompatibilidad, están ilustrados en la Figura 2.

Figura 2. Esquema de la metodología empleada.



1.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

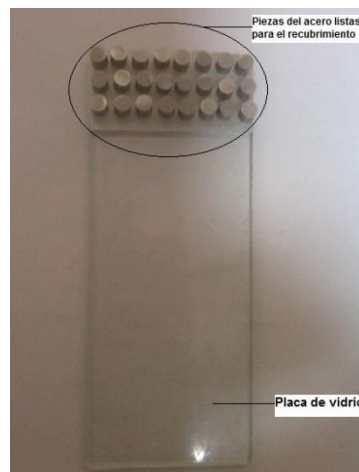
Como sustrato fueron utilizadas muestras de acero inoxidable ASTM F138, las cuales fueron producidas y proporcionadas por SANDINOX Biometais; su composición química es dada en la Tabla 1. Las piezas de acero fueron cortadas en cilindros de 4mm de altura y 3mm de diámetro.

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable ASTM F13 (% masa)

C	Cr	Cu	Mo	Ni	P	S	Si	Mn	Fe
0,012	17,36	0,070	2,78	14,52	0,018	0,001	0,320	1,75	Balance

Las muestras se lavaron con detergente alcalino LK – 148 concentrado y agua caliente para eliminar toda contaminación, y fueron llevadas al ultrasonido por un tiempo de 2 horas. Después, se lavaron con agua destilada, acetona y etanol, y se dejaron por 20 minutos en la cámara de extracción, este proceso se realizó con el fin de eliminar los contaminantes orgánicos de la superficie de las muestras [19, 31]. Finalmente, las piezas preparadas y limpias, fueron conservadas en un recipiente hasta la etapa del recubrimiento, durante la cual fueron colocadas en una placa de vidrio, adheridas por medio de una cinta doble faz (ver Figura 3).

Figura 3. Disposición de las piezas de acero antes del recubrimiento.



1.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN SOL-GEL

Para revestir el sustrato de acero inoxidable, un sol ternario con una composición porcentual molar de 86% SiO₂, 8% CaO y 6% P₂O₅ (Biovidrio) fue preparado.

La obtención de esta película se realizó adicionando cantidades calculadas de HCl (con pH=1,5), etanol y TEOS (Tetraetoxisilano, precursor del óxido de silicio) a un vaso de precipitado con agitación durante 10 minutos. Luego, a la mezcla, se agregó PACK (Triethylphosphate, precursor de fósforo), y se dejó bajo agitación

por 10 minutos más. Finalmente, se adiciono $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor de calcio (ver Anexo C).

El pH de la mezcla fue próximo a 1,5, de modo a favorecer una hidrólisis rápida y, consecuentemente, una condensación más lenta. La condensación lenta permite que las moléculas se reorganicen de modo a formar enlaces Si-O-Si más fuertes, promoviendo una buena adhesión entre la película y el acero (sustrato) [27- 28]. Fue escogido etanol como solvente en la síntesis de la película, porque presenta un elevado punto de ebullición, se evapora lentamente durante la etapa de curado, retardando la difusión de oxígeno y promoviendo un refuerzo a la superficie externa. [20,32].

La obtención del biovidrio fue efectuada a temperatura ambiente, con una humedad relativa de aire debajo de 60% para promover una adecuada densificación de la película sin presencia de defectos en los recubrimientos. La solución obtenida, homogénea, clara y transparente, fue inmediatamente utilizada para el recubrimiento del sustrato metálico.

1.3 RECUBRIMIENTO DEL SUSTRATO Y POSTERIOR SECADO

Fue utilizado el equipo denominado Dip coater TL0.01 del fabricante MTI corporation (Figura 4), ubicado en el Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Este equipo es capaz de mantener constante el ángulo de retirada del sustrato de la solución de recubrimiento y permite que la velocidad de inmersión de retiro de la muestra varíe de 2,0 cm/min hasta 3,0 cm/min.

Figura 4. Equipo Dip coater TL0.01 MTI corporation empleado en el proceso de recubrimiento por inmersión



Se empleó una velocidad de retirada de 2,5 cm/min para obtener una película fina e íntegra. El ángulo de inmersión y retirada fue de 90°.

Las muestras fueron separadas en tres grupos, donde fueron secadas a temperaturas de 37°C, 200°C o 600°C. El objetivo de este tratamiento térmico es permitir la remoción de agua y material orgánico presente en la película, permitiendo su densificación de modo a obtener una película más resistente, adherente al sustrato y sin grietas. De acuerdo con varios autores, el tratamiento térmico después del recubrimiento deja la película más resistente y libre de grietas [10, 25 ,33].

1.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD

La finalidad de este trabajo es el recubrimiento del acero con una película de vidrio bioactivado obtenido por la ruta sol-gel. Con el objetivo principal de su utilización en el cuerpo humano, es imprescindible que sea realizado un ensayo específico para evaluar el nivel de bioactividad del recubrimiento empleado en el sustrato.

Así, la bioactividad del biovidrio ($\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$), fue concertada a través de la inmersión de las muestras en una solución que simula el fluido corpóreo, conocida como SBF (Simulated Body Fluid), la cual presenta una concentración iónica similar al plasma humano; con lo que se desea evaluar la precipitación de fosfato de calcio (Hidroxiapatita) en la superficie de las películas bioactivas.

Para tal propósito, se preparó la solución SBF con las cantidades especificadas correspondientes a condiciones fisiológicas de pH en el rango de 7,2 a 7,4 (ver anexo D) [34].

Después del secado, las muestras recubiertas fueron colocadas en recipientes plásticos, a los que se adicionó la solución SBF (1M). Luego de la inmersión en el fluido, los recipientes se taparon con parafilm, y se llevaron a la estufa a una temperatura de 37°C , en la que permanecieron por un período de 7 días, ya que para analizar la formación de Hidroxiapatita, el tiempo de exposición en el fluido corporal debe ser entre una y tres semanas. El pH del medio se mantuvo aproximadamente $7,2 \pm 0,2$ [35].

Al cumplirse los 7 días, la solución SBF se retiró de los recipientes, y las muestras fueron dejadas en la estufa a 37°C para su posterior secado. Luego de esta etapa, las muestras fueron caracterizadas a través de las técnicas de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

1.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS

Para el análisis de la superficie de los recubrimientos, se utilizó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB o SEM, en inglés). La naturaleza química fue determinada a través de la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), así que espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

1.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). La Microscopia Electrónica de Barrido es utilizada tanto para la evaluación de la superficie de un material como para la determinación del espesor de los filmes. Para el estudio de la morfología de la superficie del biovidrio, se utilizó el MEB FEG-Quanta 200 FEI del Centro de Microscopia de la UFMG, aplicando un voltaje de aceleración de 30 kV. Normalmente, todos los MEB son equipados con detectores de rayos X y la mayoría de ellos emplea un detector de energía dispersiva (EDS). El EDS permite un análisis cuantitativo de la composición química de la muestra, a partir de emisiones de rayos X características de los átomos constitutivos de la muestra.

1.5.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).. La **espectroscopia** por reflectancia en la región del infrarrojo usando una transformada de Fourier (FTIR) es una herramienta importante para la caracterización de estructuras vítreas; permite la determinación de la unidad estructural presente en el vidrio, a través de sus grupos funcionales. Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Alpha Bruker Diffuse, para el cual cada espectro fue obtenido con una resolución de 4 cm^{-1} , una duración de escaneado simple de 32 segundos, y un recorrido en la región de 4000 cm^{-1} a 375 cm^{-1} . En el presente trabajo, la técnica fue utilizada para determinar los grupos funcionales presentes en la superficie de la película formada por el biovidrio.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

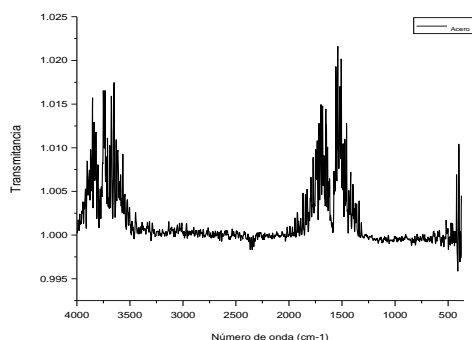
2.1 ACERO SIN RECUBRIMIENTO

A continuación se muestran los resultados de los análisis obtenidos a una muestra de acero puro antes de realizar todos los procesos de recubrimientos.

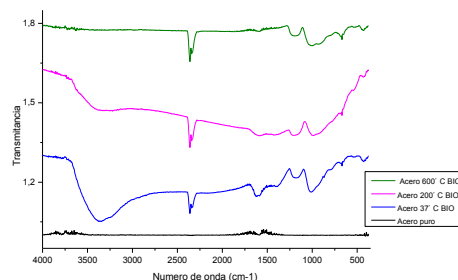
2.1.1 Espectroscopia en la Región del Infrarrojo de la muestra de acero puro.

La figura 5(a) muestra el espectro FTIR del acero puro, como se puede observar, el espectro es relativamente plano y, aparte de un leve ruido, no presenta bandas de absorción, lo cual es coherente ya que no hay película de biovidrio rica en sílice recubriendo a la muestra, por lo tanto, no habrá frecuencia de vibración típicas de enlaces covalentes. A título de comparación, en la figura 5(b) se puede observar el espectro del acero puro en comparación con los espectros del acero recubierto.

Figura 5. (a) Espectro FTIR del acero puro, (b) Espectro FTIR del acero puro en comparación con el acero recubierto



(a)

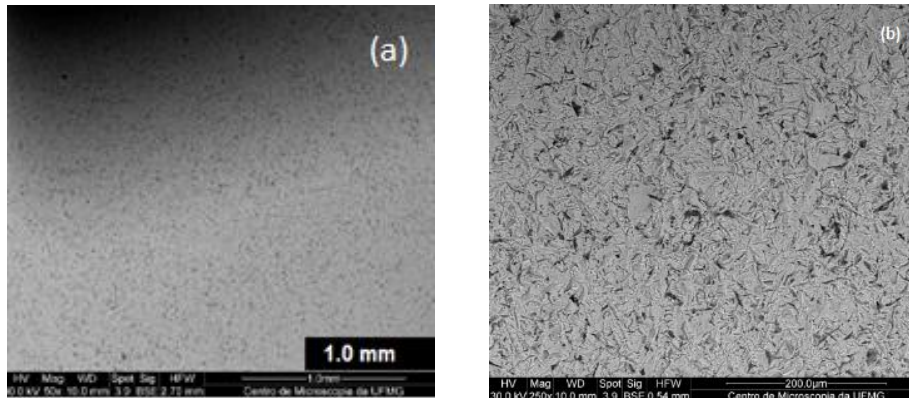


(b)

2.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la muestra de acero puro.

En las Figuras 6(a) y 6(b) se muestran las imágenes MEB del acero puro a diferentes escalas, en las cuales se puede observar una superficie lisa, homogénea y sin grietas, antes de realizar el proceso de recubrimiento.

Figura 6. Imagen MEB del acero puro.



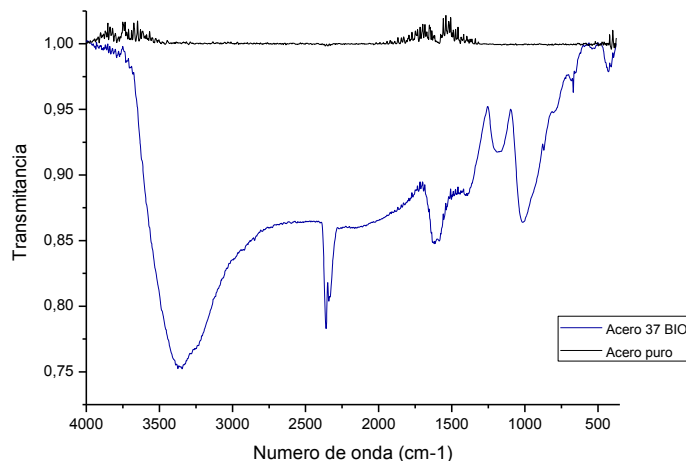
2.2 ACERO RECUBIERTO Y CURADO A DIFERENTES T°

A continuación se presentan los resultados de las técnicas FTIR, MEB y EDS, aplicadas a las muestras del acero recubiertas con una película de biovidrio, y sometidas a diferentes temperaturas de curación.

2.2.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras de acero recubierto y sometido a diferentes T° de curación.

La Figura 7 presenta los espectros FTIR del acero ASTM F138 puro y del compuesto acero-biovidrio secado a 37°C por 10 días en una estufa al vacío. Se puede evidenciar la diferencia de los espectros FTIR entre una pieza de acero pura y una pieza de acero recubierta con biovidrio, ya que, para la pieza de acero recubierta, se observa la aparición de bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en la superficie de la película formada por el biovidrio.

Figura 7. Espectros FTIR del acero puro y del compuesto acero/biovidrio sol-gel secado a 37°C por 10 días en la estufa al vacío.



La Tabla 2 muestra las principales bandas presentes en la Figura 7, con sus respectivas asignaciones y notaciones de intensidad. Donde (+) hace referencia a una banda de alta intensidad, (=) hace referencia a las bandas de intensidad intermedia, y (-) hace referencia a bandas de baja intensidad.

Tabla 2. Bandas presentes en la muestra de acero recubierta con biovidrio y secada a 37°C

Número	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Intensidad
1	3362	Si-OH / Agua molecular	+
2	1607	Agua molecular	+
3	1379	C-H	=
4	1197		=
5	2354		+
6	1200	Si-O-C	=
7	1142		+
8	1016	Estiramiento antisimétrico de átomos de oxígeno	+
9	750	Si-O / P-O	=
10	800		=
11	400		Ca-O

La banda ancha centrada entorno de 3362 cm^{-1} es compleja de analizar, pues es atribuida tanto a la vibración de grupos silanol (Si-OH), cuanto a la presencia de vibraciones de estiramiento originarias del agua molecular adsorbida en la superficie de la película, además de envolver una variedad de enlaces de hidrógeno [36-38]. Una otra banda relacionada al agua molecular es visualizada entorno de 1607 cm^{-1} [39]. Las bandas entorno de 1379 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} , y de 2354 cm^{-1} son asociadas a la presencia de enlaces C-H de los grupos metileno (-CH₂-) y metilo (-CH₃). La formación de los enlaces C-O es producto de la liberación de moléculas de etanol durante las reacciones de hidrólisis y condensación [6,43-44].

La presencia de sílice en la película está caracterizada por diferentes modos de vibración. La región entre 1200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} se caracteriza por la combinación de varios modos de vibración de la red sílice [45]. La banda entorno de 1200 cm^{-1} – 1142 cm^{-1} está relacionada a una superposición de bandas debidos a grupos orgánicos residuales (Si-O-C). Conforme a la literatura, la presencia del enlace Si-O en la red sílica se evidencia por la aparición de una banda localizada debajo de 400 cm^{-1} [47]. La banda de alta frecuencia cerca de 1016 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento antisimétrico de átomos de oxígeno. Las bandas de frecuencias intermedias alrededor de $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas tanto a las vibraciones de tensión simétrica de enlace Si-O como P-O, debido a la similitud de las características vibracionales de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{PO}_4]^{3-}$ [48].

Figura 8. Espectros FTIR del acero ASTM F138 puro y recubierto con biovidrio secado a 200°C.

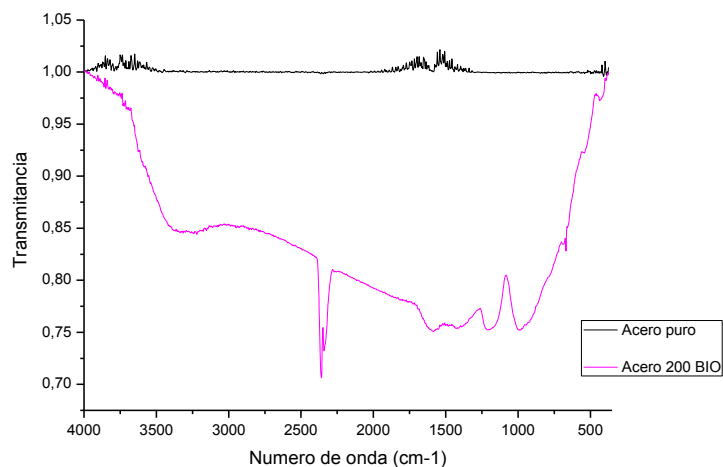


Tabla 3. Bandas presentes en la muestra de acero recubierta con biovidrio y secada a 200°C

Número	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Intensidad
1	3362	Si-OH / Agua molecular	=
2	1626	Agua molecular	=
3	1128	Grupos alcóxidos no hidrolizados	+
4	1052	Estiramiento asimétrico Si-O-Si	+
5	920	SiOH/SiOR	+
6	764	Estiramiento simétrica de Si-O-Si	=
7	436	Deformación angular simétrica de Si-O-Si	-

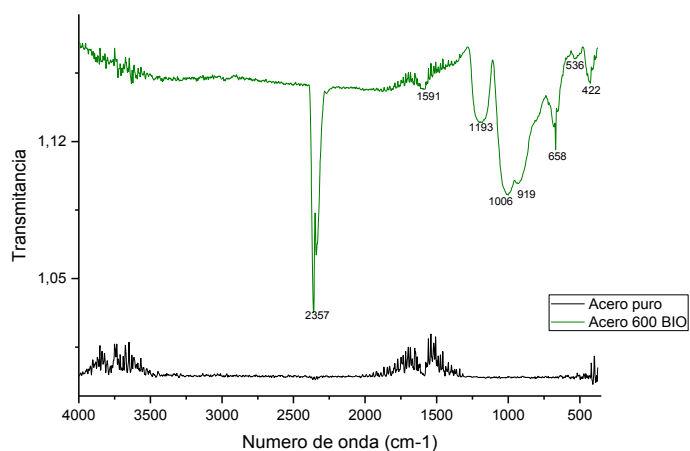
Los espectros FTIR del acero inoxidable ASTM F138 puro y de la película que revistió el acero y fue sometida a tratamiento térmico a 200 °C durante 5 horas están ilustrados en la Figura 8. La Tabla 3 muestra las principales bandas presentes, con sus respectivas asignaciones y las notaciones de intensidad ya anteriormente mencionadas.

Se observa la aparición de bandas en el espectro correspondiente al acero recubierto a 200°C, que evidencian la formación de la película del recubrimiento. Se observa que la etapa de densificación de la película a 200 °C no fue suficiente para eliminar el agua aún presente en su superficie, debido a la intensidad de la banda alrededor de 3362 cm⁻¹, la cual es atribuida a la presencia de vibraciones de estiramiento originarias del agua molecular adsorbida en la superficie de la película, pero con el aumento de la temperatura de curado ocurre la disminución de la intensidad de esta banda con respecto a la Figura 7. El carácter higroscópico de la película de biovidrio secado a 200 °C también se caracteriza a través de la presencia de la banda entorno de 1626 cm⁻¹, correspondiente a la vibración del agua molecular.

También se puede notar que el pico entorno de 1128 cm⁻¹ está asociado a grupos alcóxidos no hidrolizados; la banda en 1052 cm⁻¹ es asociada al modo de vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-Si [48]. La señal en 920 cm⁻¹ está relacionada al modo de vibración de estiramiento de SiOH/SiOR, donde R, en este caso, es el grupo etoxi. La banda entorno de 764 cm⁻¹ es atribuida a la vibración de estiramiento simétrica de Si-O-Si y, finalmente, la banda en 436 cm⁻¹, corresponde a la vibración de deformación angular simétrica de Si-O-Si [48-49].

La Figura 9 presenta los espectros de FTIR característicos del acero puro y del compuesto acero/biovidrio, secado a 600 °C durante 5 horas.

Figura 9. Espectros FTIR del acero puro y compuesto acero/biovidrio sol-gel secado a 600°C por 5 horas.



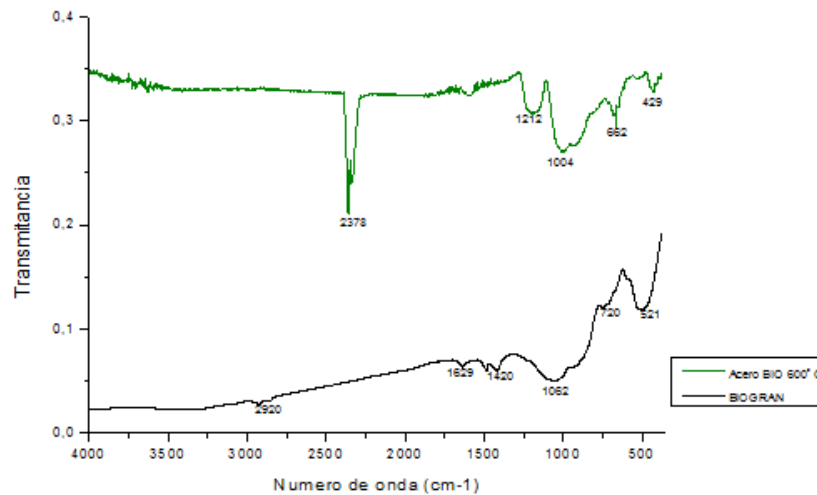
La Tabla 4 muestra las principales bandas presentes en el espectro IR y que hacen referencia a la muestra de acero recubierta con biovidrio, después de un secado a 600°C; (+) hace referencia a una banda de alta intensidad, (=) hace referencia a las bandas de intensidad intermedia, y (-) hace referencia a bandas de baja intensidad.

Tabla 4. Bandas presentes en la muestra de acero recubierta con biovidrio y secada a 600°C.

Número	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Intensidad
1	3300	Agua molecular	-
2	1591	Grupo carbonato	-
3	1193	Si-O-C	=
4	1006	Estiramiento asimétrico Si-O-Si	+
5	422	Deformación angular simétrica de Si-O-Si	-

En comparación con las Figuras 7 y 8, la banda entorno a 3300 cm^{-1} referente al agua molecular ha disminuido hasta hacerse casi nula, debido al aumento de la temperatura de curado. Es notoria la aparición de bandas de absorción, acrecentándose en la región de $2500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al acero recubierto y sometido a una temperatura de curado de 600°C . La banda entorno de 1591 cm^{-1} está relacionada a la vibración de estiramiento del grupo carbonato [3, 6, 44]. La presencia de sílice en la película está caracterizada por diferentes modos de vibración, que pueden variar un poco debido a la interacción de la película con el sustrato. La región entre 1200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} se caracteriza por la combinación de varios modos de vibración de la red sílice. La banda entorno de 1193 cm^{-1} está relacionada a una superposición de bandas de varios picos debidos a grupos orgánicos residuales (Si-O-C) [45]. Por ejemplo, la banda entorno de 1193 cm^{-1} se puede asociar a grupos alcóxidos no hidrolizados; la banda entorno de 1006 cm^{-1} es asociada al modo de vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-Si; la banda en 422 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación angular simétrica de Si-O-Si [45,48-49]. Entretanto, la literatura muestra que existe una similitud en el número de coordinación entre el fosfato y el silicato por presentar una estructura parecida basada en unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{PO}_4]^{3-}$, razón por la cual, la región de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} es compleja de analizar por existir una superposición de las bandas debidas tanto al grupo del fosfato cuanto al del silicato [50-51].

Figura 10. Espectros FTIR del compuesto acero ASTM F138/biovidrio secado a 600°C y del biovidrio comercial BIOGRAN®.

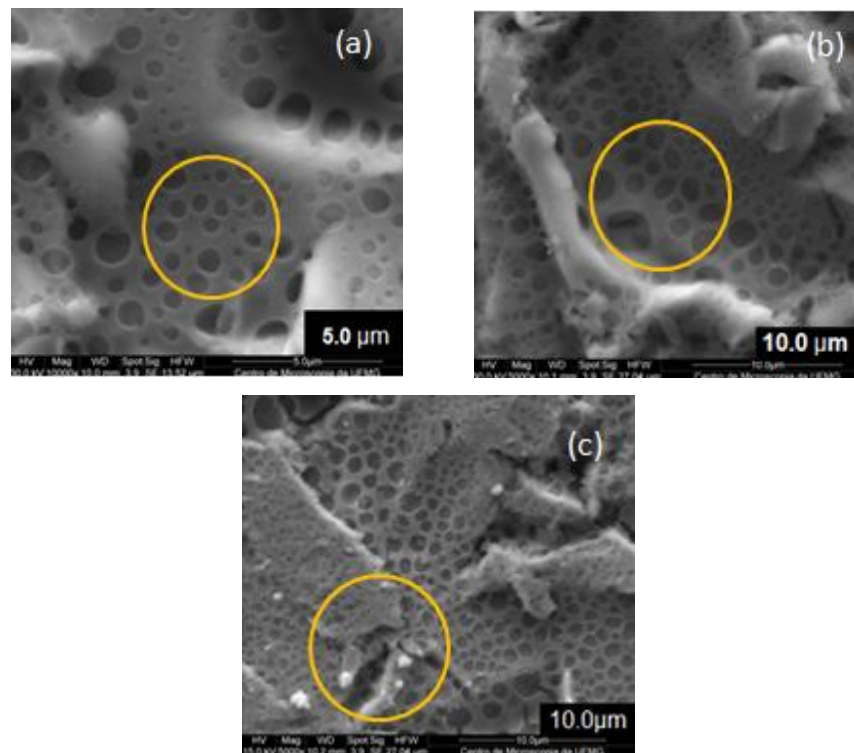


La Figura 10 presenta los espectros de FTIR característicos del compuesto acero/biovidrio secado a 600 °C durante 5 horas en comparación al biovidrio comercial BIOGRAN® que contiene 45 wt.% de SiO₂, 24,5 wt.% de Na₂O, 24,5wt.% de CaO y 6 wt.% de P₂O₅ además de una razón molar entre Ca y P de 5:1. Es posible evidenciar la presencia de bandas comunes entre los dos materiales. En la región entre 4000-3000 cm⁻¹ se observa la presencia de agua molecular en los dos espectros. Otra banda relacionada al agua molecular es visualizada entorno de 1629 cm⁻¹ [39]. Las bandas comunes entorno a la región comprendida entre 1600 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones de estiramiento de carbonatos [40-44]. La presencia de sílice en las películas está caracterizada por diferentes modos de vibración en las bandas alrededor de 1062 y 1004 cm⁻¹ en ambos espectros. Las bandas en 720 cm⁻¹ y 662 cm⁻¹ corresponden a la vibración de deformación angular simétrica de Si-O-Si [49].

En conclusión, luego de analizar las figuras 7, 8 y 9 se observa que a medida que aumenta la temperatura de curado, la banda relacionada al agua molecular disminuye, evidenciando la influencia del tratamiento térmico durante la etapa del secado.

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras de acero recubiertas y sometidas a diferentes T° de curación. En la Figura 11 se presentan las imágenes MEB de las muestras de acero recubiertas con biovidrio y sometidas a las diferentes temperaturas de curación. De las imágenes se puede corroborar la presencia del recubrimiento en la superficie de las muestras a través de la capa porosa visible en las mismas, la cual no existía en la Figura 6, cuando el acero se encontraba sin recubrimiento.

Figura 11. Imágenes MEB del acero recubierto con biovidrio secado a (a) 37°C, (b) 200°C y (c) 600°C.

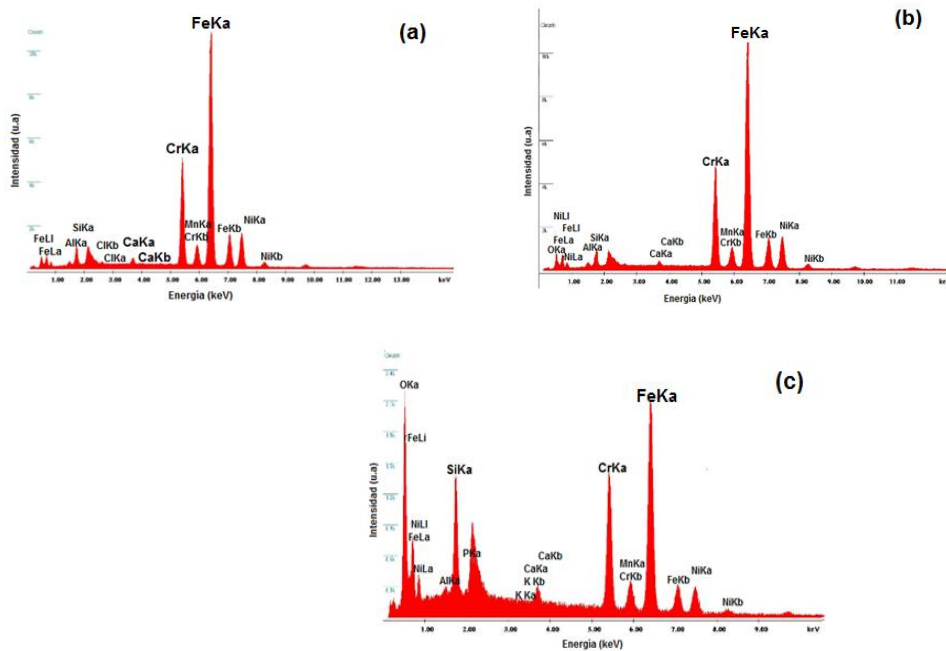


Después del secado, los recubrimientos fueron densificados mediante tratamiento térmico. Se puede observar que las superficies de los recubrimientos secados a las diferentes temperaturas se muestran porosas de textura homogénea, constituida por grandes aglomerados de partículas muy finas. Al aumentar la temperatura, hay un incremento en la distribución de poros en la superficie de la muestra, y se da la remoción de agua y material orgánico presente en la película,

permitiendo una mayor densificación, llevando a la formación de películas más resistentes, adherentes al sustrato.

2.2.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) de las muestras de acero recubierto y sometidas a diferentes T° de curación. En las Figuras 12(a-c) se muestran los espectros EDS de los aceros recubiertos con una película de biovidrio y que fueron secados a diferentes temperaturas, se observa la composición elemental de cada muestra, evidenciada a través de los picos de intensidad correspondientes a cada elemento.

Figura 12. Espectros EDS de los aceros recubiertos con biovidrio y secados a (a) 37°C, (c) 200°C y (d) 600°C.



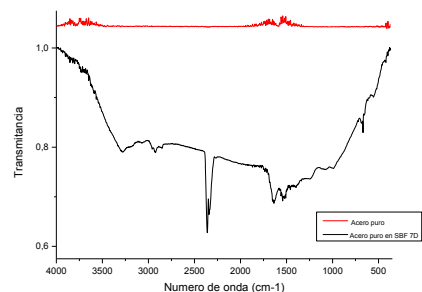
Dejan en evidencia la composición de las muestras, en donde de acuerdo al pico de mayor intensidad, el hierro es el elemento que presenta el mayor porcentaje de composición, seguido del cromo, los cuales son los elementos propios del acero inoxidable. El calcio, elemento de la solución de recubrimiento, se encuentra en una proporción menor con respecto al hierro y cromo.

2.3 ESTUDIO DE BIOCOMPATIBILIDAD POR INMERSIÓN EN LA SOLUCIÓN SBF

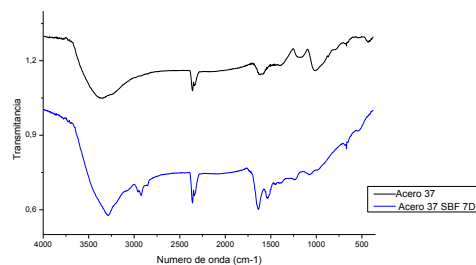
A continuación se muestran los resultados obtenidos para las diferentes técnicas aplicadas luego de la inmersión de las muestras en la solución biológica SBF.

2.3.1 Espectroscopia Infrarojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras inmersas en SBF. El análisis del comportamiento del acero inoxidable ASTM F138 recubierto con biovidrio sometido a temperaturas de 37°C, 200°C y 600°C, y sumergido en la solución SBF por un período de 7 días, se muestra a continuación.

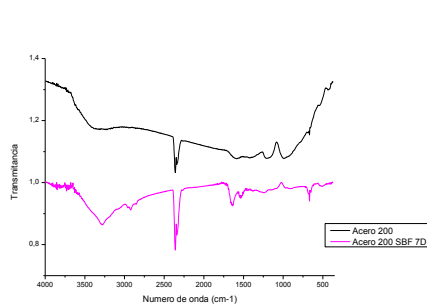
Figura 13. Comparación entre el espectro FTIR de cada muestra antes y después de ser sumergida en SBF por 7 días. a) Acero ASTM F138 puro y compuestos acero ASTM F138/biovidrio secados a b) 37°C c) 200°C y d) 600°C.



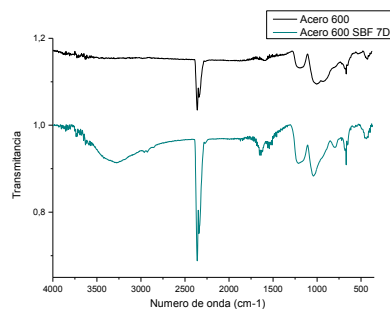
(a)



(b)



(c)



(d)

En la Figura 13 se muestran los espectros FTIR de las muestras obtenidas luego de la inmersión en SBF. Se puede observar la similitud que presentan los espectros hasta aproximadamente la región entre 1200 y 1500 cm^{-1} .

En la región de 1200-400 cm^{-1} , son notorias las variaciones en las bandas correspondientes a las muestras que fueron sumergidas en SBF con respecto a las que no; por ejemplo, los picos centrados en 1050, 900 y 740 cm^{-1} que son atribuidos a enlaces implicando el elemento calcio, son más intensos en los espectros de las muestras inmersas en SBF que en las que no fueron inmersas. Esto se puede explicar por el hecho de que, inmediatamente después de colocar las muestras en la solución fisiológica, comienzan a ocurrir procesos de disolución y precipitación, promoviendo la formación de una capa de fosfato de calcio en la superficie del compuesto [52]. Los componentes que forman parte la solución SBF, están presentes en la muestra, por lo cual la intensidad de las bandas que se encuentran en la región de 1500-400 cm^{-1} aumenta.

Teóricamente, hay cuatro modos de vibración presentes para los iones de fosfato designados ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 . Todos estos modos son detectados por Raman e infrarrojo activo y se observan para todos los espectros de apatita carbonatada y polvos de hidroxiapatita. En los espectros la banda intensa de los fosfatos, ν_3 , está presente en la región próxima a 1046 cm^{-1} , mientras que, en los espectros de hidroxiapatita, la banda ν_3 tiene tres sitios diferentes presentes en las regiones próximas a 1096, 1085 y 1056 cm^{-1} . Se cree que la banda intensa ν_3 es responsable de esconder totalmente las bandas de carbonato, que deberían estar en la región cercana a 1050 cm^{-1} . La banda de fosfato ν_1 está presente en la región cercana a 962 cm^{-1} , la banda de fosfato ν_4 está presente en la región de 660-520 cm^{-1} y es una banda bien definida, observada en las apatitas carbonatadas e hidroxiapatitas. Esta tiene dos sitios en el caso de la apatita carbonatada, centrados en 603 y 567 cm^{-1} y en los espectros de hidroxiapatita se

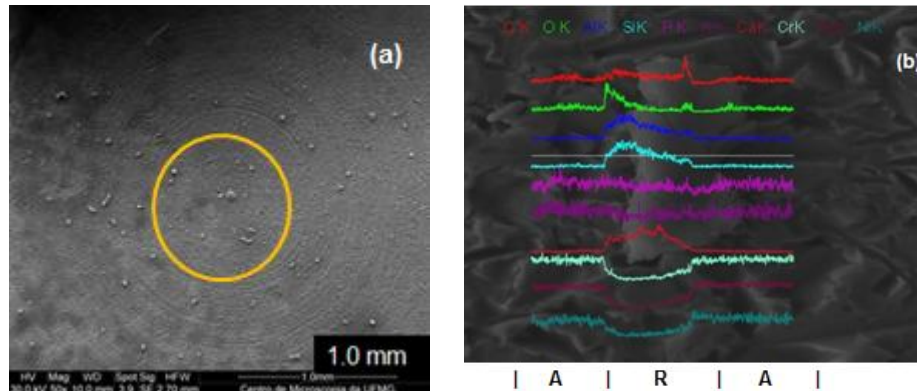
han observado tres sitios en 633, 602 y 566 cm^{-1} . Esta división de la banda de vibración ν_4 indica el sitio de baja simetría de las moléculas y confirman la presencia de más de un sitio distinto para el grupo fosfato [52]. Los modos vibracionales de las bandas correspondientes a los grupos fosfatos [PO_4] dentro del rango comprendido entre 950 y 1100 cm^{-1} , al grupo hidroxilo [OH] en las bandas cercanas a 634 y 3600 cm^{-1} y al grupo carbonato [$(\text{CO}_3)^{3-}$] en señales cercanas a 874 y 1431 cm^{-1} , son característicos de la hidroxiapatita estequiométrica.

Por lo tanto, al comparar los espectros obtenidos luego de la inmersión en la solución SBF con las bandas atribuidas a la hidroxiapatita en la literatura, se encontró la presencia de bandas comunes.

2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) de las muestras inmersas en SBF. La Figura 14(a) muestra que después de sumergir el acero puro por 7 días en la solución SBF, se forman aglomerados de diminutas partículas arredondeadas, posiblemente características del fosfato de calcio, presente en la solución SBF en la cual se encuentra inmerso; eso hace que varíe la morfología de la muestra con respecto a la Figura 6, en donde la superficie del acero era lisa.

El espectro FTIR de la figura 13(a) corrobora la aparición de estas partículas, lo cual se explica por el hecho de que después de la colocación del acero en la solución SBF se dan procesos de disolución y precipitación, que promueven la formación de fosfato de calcio en la superficie del compuesto.

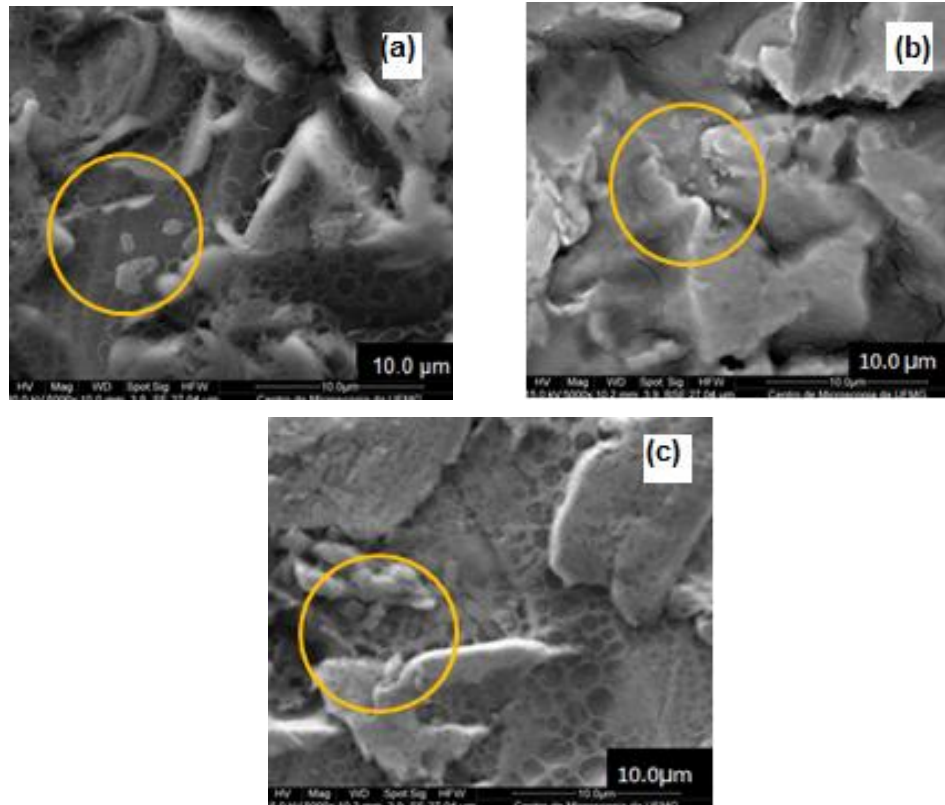
Figura 14. Imágenes MEB del a) del acero puro sumergido en SBF por 7 días. En (b), líneas de composición del acero puro sumergido en SBF por 7 días.



En la figura 14(b) se observa el análisis de la composición en la superficie de la muestra de acero inoxidable pura inmersa en SBF por 7 días a través de análisis MEB y EDS, en donde A hace referencia al acero y R al recubrimiento. La línea de barrido a través de un grano característico de recubrimiento se utilizó para comparar las concentraciones relativas de los elementos C, O, Al, Si, P, K, Ca, Cr, Fe y Ni. Se encontró que Fe y Cr, elementos del sustrato, acero inoxidable, tienen una disminución de concentración desde el sustrato hacia el lado en donde hay presencia de la solución SBF, y existe un aumento considerable en la cantidad de Si, Al y O.

La Figura 15 muestra las imágenes MEB de las muestras de acero recubierto con biovidrio, secadas a diferentes temperaturas, luego de la inmersión en la solución SBF por un período de 7 días.

Figura 15. En las imágenes (a), (b) y (c) se ven los aceros recubiertos con biovidrio y secados a 37°C, 200° C y 600°C, respectivamente, después de haber sido sumergidos en SBF por 7 días.

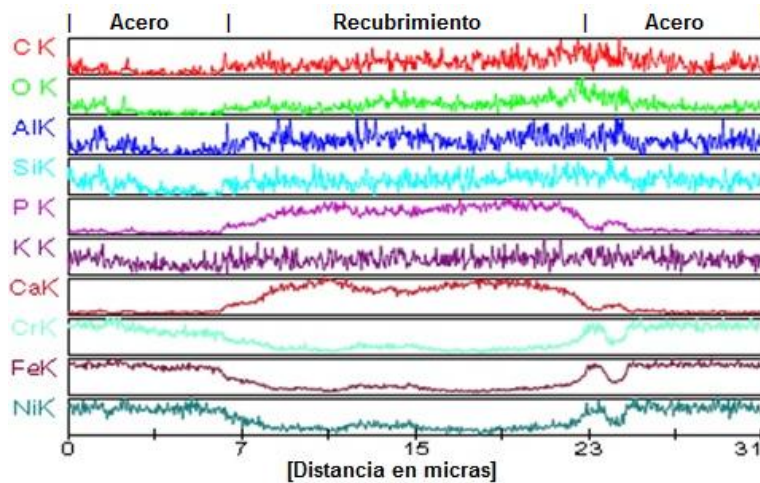


En las imágenes es posible evidenciar la presencia del recubrimiento, a través de la visualización de los poros que se observan en las superficies de las muestras. En comparación con la Figura 11, donde se muestran las mismas muestras antes de la inmersión en la solución SBF, se observa la aparición de aglomerados, que son atribuidos a los fosfatos de calcio, los cuales conducen a la formación del hueso.

En algunos casos, la tensión residual genera algunas microgrietas en el revestimiento. Las tensiones residuales en la interfaz provienen de la expansión térmica diferencial del sustrato y la película [53]. Afortunadamente, los recubrimientos evaluados no mostraron tal comportamiento y el aspecto de la superficie obtenido por la caracterización MEB no presenta ningún tipo de

microporos y grietas en cada una de las muestras. Los revestimientos parecen uniformes y libres de defectos, a excepción de la figura 15(b), en la cual no se alcanza a percibir el recubrimiento, lo cual se puede explicar por el hecho de una disolución parcial del área analizada, relacionada con la pérdida de masa del revestimiento después de su inmersión en SBF. Eso sugiere que la solución fisiológica ejerce una gran influencia en el recubrimiento.

Figura 16. Línea de composición a la interfaz acero/ recubrimiento secado a 600°C y sumergido en SBF por 7 días.



Un análisis de la composición a través de la sección de un grano característico de recubrimiento, se llevó a cabo por SEM-EDS. La línea de barrido a través de la interfaz se utilizó para comparar las concentraciones relativas de los elementos Fe, Cr, Si, Al, O y C de los recubrimientos secados a 600°C. Se encontró que Fe y Cr, elementos del sustrato, tuvieron una disminución de concentración desde el sustrato hacia el lado del recubrimiento, incentivando la formación de una capa de óxido, la cual promueve la unión de la interfaz e inhibe la oxidación adicional del acero. Los elementos P y Ca mostraron un aumento, lo cual es atribuido a la exposición de la muestra de acero en la solución SBF.

en calcio se encuentre el medio fisiológico (SBF), más fácil será la precipitación de hidroxiapatita [49-52].

La precipitación de hidroxiapatita está fuertemente ligada a la cantidad de sílice y calcio presente en el recubrimiento. Los recubrimientos que tienen altas cantidades de sílice son más resistentes a la corrosión, que comienza inmediatamente después de la inmersión del material compuesto en la solución SBF y no forman apatita.

Para que una muestra de acero recubierta con biovidrio sea considerada como bioactiva, es necesaria la formación de hidroxiapatita o de un precursor de hidroxiapatita. Según los resultados analizados en este trabajo, hubo la obtención de hidroxiapatita, una vez que se dio la precipitación de fosfatos de calcio, con lo cual es posible afirmar que el material empleado, recubierto y sumergido en solución SBF fue bioactivo.

3. CONCLUSIONES

El recubrimiento de biovidrio sobre acero obtenido fue poroso y uniforme, mostrando el indicativo de acompañar toda la superficie del sustrato, en el área analizada.

Fue evidente la influencia del tratamiento térmico durante la etapa del secado, ya que a través del análisis de las bandas en los espectros obtenidos de la técnica de FTIR, se observó que a mayor temperatura, hubo mayor remoción de agua y material orgánico presente en la película, por lo tanto hubo una mayor densificación, lo que permite la formación de películas más resistentes.

Los resultados obtenidos a través del test de bioactividad empleando SBF muestran que hubo presencia de fósforo y calcio en la superficie de las películas obtenidas después de la inmersión en la solución que simula el fluido corporal, lo cual puede dar evidencia de una posible obtención de un compuesto bioactivo, sugiriendo la formación de hidroxiapatita.

El acero inoxidable recubierto con una película de cerámica, permite la obtención de un compuesto de gran importancia en el área de implantes.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda emplear piezas de acero inoxidable ASTM F138 de mayor tamaño, ya que reducirá los porcentajes de error en la aplicación de las técnicas de análisis de superficie, permitiendo un mejor estudio del comportamiento y de la composición de los recubrimientos. Al igual, que se recomienda cumplir a cabalidad con el protocolo en la elaboración del sol-gel, teniendo en cuenta que el tiempo empleado en la realización del mismo y de acuerdo a las cantidades indicadas fue de 40 minutos; esto con el fin de prevenir una posible gelificación de la solución antes de ser utilizada en el recubrimiento.

Es imprescindible la realización de un test de corrosión para evaluar el comportamiento del acero recubierto luego de la inmersión en la solución SBF, como también realizar pruebas que corroboren la adherencia de la película de biovidrio al sustrato.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

[1] DANE Departamento Administrativo nacional de Estadística. Estadística de discapacidad 2011. Disponible en: https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/discapacidad/inform_estad.pdf
Acceso: Junio 2014.

[2] ISHIZAKI, K., KOMARNENI, S., NANKO, M. Porous materials: processing technology and applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, Boston, USA, 1998. p. 12–66.

[3] CHEN, Q.Z, THOMPSON, I.D, BOCCACCINI, A.R. 45S5 Bioglass-derived glass–ceramics scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 2006; 27:2414–25.

[4] DIAS, V.M., DE SOUSA, E., CARDOSO, K., Deposição de hidroxiapatita em aço inoxidável. 2011. Disponible en: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2010/anais/arquivos/0010_0463_01.pdf. Acceso: Julio 2014

[5] KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., REIS, R. R., ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, v. 23, n.4, p. 518-522, 2000

[6] CHEN Q.Z., LI Y.A., JIN L.Y., QUINN J.M. A new sol–gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics. *Acta Biomaterial* 2010;6:4143–53

[7] VASCONCELOS, D.C.L. Compósitos de aços silício de grão não-orientado e aços inoxidáveis com filmes de magnésia, alumina, sílica e titânia preparados via

sol-gel. 2003. Tesis de Doctorado en Ingeniería Metalúrgica y de Minas, Escuela de Ingeniería, Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, abril de 2003

[8] HENCH, L.L., VASCONCELOS, W. Gel-Silica Science. Annual Review Materials Science, v. 20, p. 269-98, 1990.

[9] HENCH, L.L., WILSON, J. An introduction to bioceramics. World Scientific. Florida, Estados Unidos. 1993. 386p.

[10] GABBI, G., CACCHIOLI, A., LOCARDI, B., GUADAGNINO, E. Bioactive glass coating: physicochemical aspects and biological findings, Biomaterials 16 (1995) 515.

[11] BALAMURUGAN, S.K., RAJESWARI, S. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications – in vitro study. Trends Biomaterial Artificial Organs, v. 16 (1),p. 18-20, 2002

[12] LIMA, P.T., BERTRAN, C.A., THIM, G.P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. Química Nova, v. 21, n. 5, P.608-613, 1998.

[13] FONSECA, K., PEREIRA, H.,SILVA, S. Avaliação de falhas em implantes metálicos coxo-femoral e joelho retirados de pacientes. Revista Matéria,v. 10, n. 3, p.472-480, 2005.

[14] PAOLINI, J., GREGORUTTI, R. Comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable ASTM F 138 estabilizado con titanio .En: CONAMET/SAM 2006

- [15] PEREDA, M.D., KANG, K.W., BONETTO, R. Impact of surface treatment on the corrosion resistance of ASTM F138-F139 stainless steel for biomedical applications. En: Procedia Materials Science 1, p.446 – 453, 2012
- [16] DE SOUZA, S.D., OLZON, M. Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution. En: Materials characterization, v. 61, p.992– 999, 2010
- [17] KIM, H. Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy. Current Opinion in Solid State and Material Science, v. 7, p. 289-299, 2003
- [18] RIGO, E.C.S., OLIVEIRA, L.C., SANTOS, L.A., BOSH, A.O., CARRODEGUAS, R.G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999
- [19] GALLIANO, P.; DAMBORENEA, J. J.; PASCUAL, M. J.; DURÁN, A. Sol-Gel coating on 316L steel for clinical application. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 13, p. 723-727, 1998.
- [20] ALVES, O.L.; RONCONI, C.M. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. Química Nova, v.25, n.1, p.69-77, 2002.
- [21] GARCIA, C., CERÉ, S., DURÁN, A. Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 348, p. 218-224, 2004.
- [22] RODRIGUEZ, R., ROJAS, G., ESTEVEZ, M., VARGAS, S. Fractal characterization of silica sol prepared by the sol-gel method: from the sol formation to the flocculation process. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 23, p. 99-105, 2002.

- [23]** VAN DE LEEST, R., LUYTEN, J. Sol-Gel modified gel casting of ceramic powders. European Patent EP 1.132.359, 19 Sept. 2001.
- [24]** CORRIU, R. J.P., LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel process. *Angewandte Chemie International*, v. 35, n. 13/14, p. 1420- 1436, 1996.
- [25]** BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-Gel: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, USA, 1990.
- [26]** BRINKER, C.J., HURD, A.J. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Journal de Physique III France* 4 p. 1231-1242, 1994.
- [27]** DUCHEYNE, P., RADIN, S., SANTOS, E. M. Incorporation of biological molecules into bioactive glasses. US Patent 5.874.109, 23 Feb.1999.
- [28]** BHANDARKAR, S., FLEMING, D.A., JONHONSON JR, D.W. Process for fabricating sol-gel article involving low - shrinkage formulation. US Patent 2002/0108399 A1, 15 Aug. 2002.
- [29]** KANNAN, S., BALAMURUGAN, A., RAJESWARI, S. Development of calcium Phosphate coating on type 316L SS and their in vitro response. *Trends Biomaterial Artificial Organs*, v. 16(1), p. 8-11, 2002.
- [30]** JIANG, G., SHI, D. Coating of hydroxyapatite on highly porous Al₂O₃ substrate for bone substitutes. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.43, p. 77–81, 1998
- [31]** DEAN-MO, L., I-WEI, C. Encapsulation of biomaterials in porous glass-like matrices prepared via aqueous colloidal sol-gel process. US Patent 6.303.290, 16 Oct. 2001.

- [32]** TROCZYNSKI, T., YANG, Q. Process for making chemically bonded sol-gel ceramic. US Patent 6.284.682, 04 Sept. 2001.
- [33]** COSTA, V.C., LAMEIRAS, F., SANSVIERO, M.T.C., SIMÕES, A.B., VASCONCELOS, W.L. Preparation of CdS-containing sílica-titania composite by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 348, p. 190-194, 2004.
- [34]** RAMBO, C.R., MÜLLER, F.A., SIEBER, H., HOFMANN, I., GREIL, P. Biomimetic apatite coating on biomorphous alumina. *Materials Science and Engineering C*, v. 26, p. 92-99, 2006.
- [35]** NICOLODI, L., SJOLANDER, E., OLSSON, K., *Biocompatible Ceramics - An Overview of Applications and Novel Materials*, KTH.Course 2B1750-Smart Electronic Materials, p. 4-12, 2004.
- [36]** ZANDI, R., VERBEKEN, K., ADRIAENS, A. Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol-gel coatings on 304L stainless steel. *En: Progress in Organic Coatings*, v. 75, p. 463-473 , 2012.
- [37]** FIDALGO, A.; ILHARCO, L.M. The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 84, p. 229-235, 2005.
- [38]** VIITALA, R.; JOKINEN, M.; MAUNU, S.L.; JALONEN, H.; ROSENHOLM, J.B. Chemical characterization of bioreoresorbable sol-gel derived SiO₂ matrices prepared at protein-compatible pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 3225-3234, 2005.

- [39]** SARAVANAPAVAN, P.; HENCH, L. Low-temperature synthesis, structure, and bioactivity of gel-derived glasses in the binary CaO-SiO₂ system. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 54, p. 608-618, 2001
- [40]** IRISH, D.E.; WALRAFEN, G.E. Raman and infrared spectral studies of aqueous calcium nitrate solutions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 46, n. 1, p. 378-384, January 1967.
- [41]** LAUDISIO, G. Sol-Gel synthesis and crystallization of 3CaO.2SiO₂ glassy powders. *Thermochimica Acta*, v. 370, p. 119-124, 2001.
- [42]** PETROSYAN, H.A.; KARAPETYAN, A.M.; PETROSYAN, A.M. L-Histidine nitrates. *Journal of Molecular Structures*, v. 794, n. 1-3, p. 160-167, 2006.
- [43]** BAYRAKTAR, D.; TAS CÜNEYT, A. Chemical preparation of carbonated calcium hydroxyapatite powders at 37°C in urea-containing synthetic body fluids. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2573-2579, 1999.
- [44]** PÉREZ-ALONSO, M.; CASTRO, K.; ÁLVAREZ, M.; MADARIAGA, J.M. Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the case of Santa Maria Church (Hermo, Asturias, North of Spain). *Analytica Chimica*, v. 524, p.379-389, 2004.
- [45]** HAN, W-T. Synthesis and linear and non-linear optical properties of (0.8PPV + 0.2DMPPV)/silica glass composites by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 259, p. 107-115, 1999.
- [46]** FELICIO-FERNANDES, G.; LARANJEIRA, M.C.M. Calcium phosphate biomaterials from marine algae. Hydrotherman synthesis and characterization. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, p. 441-446, 2000

[47] LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L. Structural evolution of silica sols modified with formamide. *Materials Research*, v. 4, p. 175-179, 2001.

[48] PEREIRA, A., VASCONCELOS, W., ORÉFICE, R.L. Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 104-109, 1999.

[49] JAIN, S., GOOSSENS, H., PICCHIONI, F., MAGUSIN, P., MEZARI, B., DUIN, M. Synthetic aspects and characterization of polypropylene-silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol-gel reactions. En: *Polymer*, v. 46, p. 6666-6681, 2005

[50] CERRUTI, M.; GREENSPAN, D.; POWERS, K. Effect of pH and ionic strength on the reactivity of Bioglass. *Biomaterials*, v. 26, p. 1665-1674, 2005

[51] BORUM, L.; WILSON JR., O.C. Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica. *Biomaterials*, v. 24, p. 3681-3688, 2003.

[52] REHMAN, I.; BONFIELD, W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. En: *Journal of materials science: materials in medicine*, v.8, p.1-4, 1997

[53] ZANDI, R.; VERBEKEN, K.; ADRIAENS, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. En: *Progress in Organic Coatings*, v.72 , p.709 – 715, 2011

BIBLIOGRAFIA

ALVES, O.L.; RONCONI, C.M. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. *Química Nova*, v.25, n.1, p.69-77, 2002.

BALAMURUGAN, S.K., RAJESWARI, S. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications – in vitro study. *Trends Biomaterial Artificial Organs*, v. 16 (1),p. 18-20, 2002

BAYRAKTAR, D.; TAS CÜNEYT, A. Chemical preparation of carbonated calcium hydroxyapatite powders at 37°C in urea-containing synthetic body fluids. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2573-2579, 1999.

BHANDARKAR, S., FLEMING, D.A., JONHONSON JR, D.W. Process for fabricating sol-gel article involving low - shrinkage formulation. US Patent 2002/0108399 A1, 15 Aug. 2002.

BORUM, L.; WILSON JR., O.C. Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica. *Biomaterials*, v. 24, p. 3681-3688, 2003.

BRINKER, C.J., HURD, A.J. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Journal de Physique III France* 4 p. 1231-1242, 1994.

BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-Gel: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, USA, 1990.

CERRUTI, M.; GREENSPAN, D.; POWERS, K. Effect of pH and ionic strength on the reactivity of Bioglass. *Biomaterials*, v. 26, p. 1665-1674, 2005

Chemical characterization of bioresorbable sol-gel derived SiO₂ matrices prepared at protein-compatible pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 3225-3234, 2005.

CHEN Q.Z., LI Y.A., JIN L.Y., QUINN J.M. A new sol-gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics. *Acta Biomaterial* 2010;6:4143–53

CHEN, Q.Z, THOMPSON, I.D, BOCCACCINI, A.R. 45S5 Bioglass-derived glass-ceramics scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 2006; 27:2414–25.

CORRIU, R. J.P., LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel process. *Angewandte Chemie International*, v. 35, n. 13/14, p. 1420- 1436, 1996.

COSTA, V.C., LAMEIRAS, F., SANSEVERO, M.T.C., SIMÕES, A.B., VASCONCELOS, W.L. Preparation of CdS-containing sílica-titania composite by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 348, p. 190-194, 2004.

DANE Departamento Administrativo nacional de Estadística. Estadística de discapacidad 2011. Disponible en: https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/discapacidad/inform_estad.pdf
Acceso: Junio 2014.

DE SOUZA, S.D., OLZON, M. Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution. En: *Materials characterization*, v. 61, p.992– 999, 2010

DEAN-MO, L., I-WEI, C. Encapsulation of biomaterials in porous glass-like matrices prepared via aqueous colloidal sol-gel process. US Patent 6.303.290, 16 Oct. 2001.

DIAS, V.M., DE SOUSA, E., CARDOSO, K., Deposição de hidroxiapatita em aço inoxidável. 2011. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2010/anais/arquivos/0010_0463_01.pdf. Acesso: Julio 2014

DUCHEYNE, P., RADIN, S., SANTOS, E. M. Incorporation of biological molecules into bioactive glasses. US Patent 5.874.109, 23 Feb.1999.

FELICIO-FERNANDES, G.; LARANJEIRA, M.C.M. Calcium phosphate biomaterials from marine algae. Hydrotherman synthesis and characterization. Química Nova, São Paulo, v. 23, p. 441-446, 2000

FIDALGO, A.; ILHARCO, L.M. The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels. Microporous and Mesoporous Materials, v. 84, p. 229-235, 2005.

FONSECA, K., PEREIRA, H., SILVA, S. Avaliação de falhas em implantes metálicos coxo-femoral e joelho retirados de pacientes. Revista Matéria, v. 10, n. 3, p.472-480, 2005.

GABBI, G., CACCHIOLI, A., LOCARDI, B., GUADAGNINO, E. Bioactive glass coating: physicochemical aspects and biological findings, Biomaterials 16 (1995) 515.

GALLIANO, P.; DAMBORENEA, J. J.; PASCUAL, M. J.; DURÁN, A. Sol-Gel coating on 316L steel for clinical application. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 13, p. 723-727, 1998.

GARCIA, C., CERÉ, S., DURÁN, A. Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 348, p. 218-224, 2004.

HAN, W-T. Synthesis and linear and non-linear optical properties of (0.8PPV +

HENCH, L.L., VASCONCELOS, W. Gel-Silica Science. Annual Review Materials Science, v. 20, p. 269-98, 1990.

HENCH, L.L., WILSON, J. An introduction to bioceramics. World Scientific. Florida, Estados unidos. 1993. 386p.

IRISH, D.E.; WALRAFEN, G.E. Raman and infrared spectral studies of aqueous calcium nitrate solutions. The Journal of Chemical Physics, v. 46, n. 1, p. 378-384, January 1967.

ISHIZAKI, K., KOMARNENI, S., NANKO, M. Porous materials: processing technology and applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, Boston, USA, 1998. p. 12–66.

JAIN, S., GOOSSENS, H., PICCHIONI, F., MAGUSIN, P., MEZARI, B., DUIN, M. Synthetic aspects and characterization of polypropylene-silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol-gel reactions. En: Polymer, v. 46, p. 6666-6681, 2005

JIANG, G., SHI, D. Coating of hydroxyapatite on highly porous Al₂O₃ substrate for bone substitutes. Journal of Biomedical Materials Research, v.43, p. 77–81, 1998

KANNAN, S., BALAMURUGAN, A., RAJESWARI, S. Development of calcium

KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., REIS, R. R., ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Química Nova, v. 23, n.4, p. 518-522, 2000

KIM, H. Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, v. 7, p. 289-299, 2003

LAUDISIO, G. Sol-Gel synthesis and crystallization of $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ glassy powders. *Thermochimica Acta*, v. 370, p. 119-124, 2001.

LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L. Structural evolution of silica sols modified with formamide. *Materials Research*, v. 4, p. 175-179, 2001.

LIMA, P.T., BERTRAN, C.A., THIM, G.P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Química Nova*, v. 21, n. 5, P.608-613, 1998.

NICOLODI, L., SJOLANDER, E., OLSSON, K., *Biocompatible Ceramics - An Overview of Applications and Novel Materials*, KTH.Course 2B1750-Smart Electronic Materials, p. 4-12, 2004.

PAOLINI, J., GREGORUTTI, R. Comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable ASTM F 138 estabilizado con titanio .En: CONAMET/SAM 2006

PEREDA, M.D., KANG, K.W., BONETTO, R. Impact of surface treatment on the corrosion resistance of ASTM F138-F139 stainless steel for biomedical applications. En: *Procedia Materials Science* 1, p.446 – 453, 2012

PEREIRA, A., VASCONCELOS, W., ORÉFICE, R.L. Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 104-109,1999.

PÉREZ-ALONSO, M.; CASTRO, K.; ÁLVAREZ, M.; MADARIAGA, J.M. Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the

case of Santa Maria Church (Herme, Asturias, North of Spain). *Analytica Chimica*, v. 524, p.379-389, 2004.

PETROSYAN, H.A.; KARAPETYAN, A.M.; PETROSYAN, A.M. L-Histidine nitrates. *Journal of Molecular Structures*, v. 794, n. 1-3, p. 160-167, 2006.

Phosphate coating on type 316L SS and their in vitro response. *Trends Biomaterial*

RAMBO, C.R., MÜLLER, F.A., SIEBER, H., HOFMANN, I., GREIL, P. Biomimetic apatite coating on biomorphous alumina. *Materials Science and Engineering C*, v. 26, p. 92-99, 2006.

REHMAN, I.; BONFIELD, W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *En: Journal of materials science: materials in medicine*, v.8, p.1-4, 1997

RIGO, E.C.S., OLIVEIRA, L.C., SANTOS, L.A., BOSH, A.O., CARRODEGUAS, R.G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999

RODRIGUEZ, R., ROJAS, G., ESTEVEZ, M., VARGAS, S. Fractal characterization of silica sol prepared by the sol-gel method: from the sol formation to the flocculation process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 23, p. 99-105, 2002.

SARAVANAPAVAN, P.; HENCH, L. Low-temperature synthesis, structure, and bioactivity of gel-derived glasses in the binary CaO-SiO₂ system. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 54, p. 608-618, 2001

TROCZYNSKI, T., YANG, Q. Process for making chemically bonded sol-gel ceramic. US Patent 6.284.682, 04 Sept. 2001.

VAN DE LEEST, R., LUYTEN, J. Sol-Gel modified gel casting of ceramic powders. European Patent EP 1.132.359, 19 Sept. 2001.

VASCONCELOS, D.C.L. Compósitos de aços silício de grão não-orientado e aços inoxidáveis com filmes de magnésia, alumina, sílica e titânia preparados via sol-gel. 2003. Tesis de Doctorado en Ingeniería Metalúrgica y de Minas, Escuela de Ingeniería, Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, abril de 2003

VIITALA, R.; JOKINEN, M.; MAUNU, S.L.; JALONEN, H.; ROSENHOLM, J.B.

ZANDI, R., VERBEKEN, K., ADRIAENS, A. Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol-gel coatings on 304L stainless steel. En: Progress in Organic Coatings, v. 75, p. 463-473 , 2012.

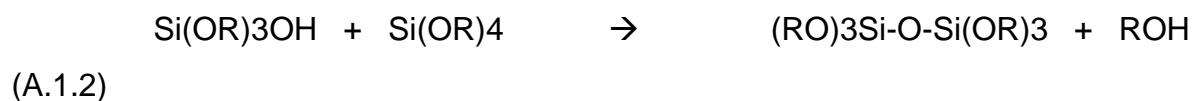
ZANDI, R.; VERBEKEN, K.; ADRIAENS, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. En: Progress in Organic Coatings, v.72 , p.709 – 715, 2011

ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO SOL-GEL

El proceso sol-gel es un método químico para la fabricación a baja temperatura, con elevada pureza y homogeneidad de materiales cerámicos, vidrios ó vidriocerámicos. Una vez que ese proceso es realizado, es posible el control de la morfología del material, sobre todo su porosidad. Gracias a estas y otras características, este proceso es muy utilizado en el área de recubrimientos.

En líneas generales, el proceso sol-gel se refiere a una ruta química que se basa en la transformación de un sol en un material poroso que inmoviliza la fase líquida en los intersticios, conocido como gel. El proceso se fundamenta en las reacciones de hidrólisis (reacción A.1.1) y condensación (alcohólica, reacción A.1.2 y acuosa, reacción A.1.3) mostradas enseguida, donde **R** representa un grupo alquilo (C_nH_{2n+1}), generalmente CH₃, C₂H₅ o C₃H₇; **M** representa un metal como silicio, aluminio o titanio y **M(OR)_z**, el alcóxido metálico, utilizado como precursor, aunque las sales metálicas inorgánicas también se puedan utilizar como precursores.



Durante la reacción de hidrólisis ocurre la sustitución del grupo alcóxido por el grupo hidroxilo (OH). Enseguida, las reacciones de condensación envolviendo el grupo silanol producen enlaces siloxanos (Si-O-Si), además del subproducto alcohol (ROH) o agua.

El sol (una suspensión de partículas sólidas en un líquido en el cual las partículas son tan pequeñas que permanecen suspensas indefinidamente debido a los movimientos brownianos) es obtenido a partir de la mezcla física de los precursores (alcóxidos o sales) como fuente de cationes, en presencia de agua, como agente de hidrólisis, un catalizador (ácido o básico) y, a veces, en la presencia de solventes para la homogeneización en el estado inicial. Los precursores alcóxidos más utilizados son el Tetraetilortosilicato (TEOS) y el Tetrametilortosilicato (TMOS). En la etapa de formación del sol se inician las reacciones de hidrólisis y condensación.

Después de la formación del sol se inicia la etapa conocida como gelación, llevando a la obtención de una estructura sólida tridimensional, conocida como gel, cuyos poros son rellenados con líquido (generalmente agua/solvente). El gel formado es dejado a reaccionar, en la etapa de envejecimiento, llevando a cambios estructurales que acontecen después de la gelación.

La etapa siguiente es la del secado, en la cual el líquido (agua, iones hidroxila, material orgánico contaminante) que aún permanece en los poros de la estructura sólida, es finalmente eliminado, por simple evaporación o transformación hipercrítica, llevando a la formación de un gel estable. Durante el secado, el líquido presente en los poros del gel es transportado para el exterior por difusión. Cuando se emplea condición hipercrítica (ausencia de fuerzas capilares), se obtiene un producto conocido como aerogel, que posee baja densidad y reducidas propiedades mecánicas y un índice de refracción próximo de la unidad. Cuando se utiliza la evaporación a temperatura ambiente en el secado, se obtiene

el xerogel que, al contrario del aerogel, presenta una alta densidad, buenas propiedades mecánicas, es estable y transparente a la luz visible.

Finalmente, sigue la etapa de densificación (sinterización) donde son empleadas altas temperaturas, del orden de 800 °C a 1200 °C. En esta fase, el gel poroso es densificado, obteniéndose un sólido denso y amorfo, en forma de polvos, fibras, monolitos o recubrimientos cerámicos.

La ruta sol—gel se muestra bastante promisorio, considerando que es una ruta procesal bastante atractiva debido a la posibilidad de construir nuevos materiales cerámicos, presentando naturalezas y formas variadas (películas, fibras, monolitos, polvos y granos) con elevadas pureza y homogeneidad, propiedades y características cada vez más innovadoras en aplicaciones potenciales, empleando baja temperatura, además de la facilidad del control del proceso y de las características estructurales. Además a través de esta ruta se obtienen como subproductos agua y alcohol, que no agreden al medio ambiente.

ANEXO B. HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) es el principal componente estructural del hueso natural y se utiliza como un material importante para los implantes de hueso y de dientes en el campo de los biomateriales.

La hidroxiapatita es una cerámica a base de fosfato de calcio y se puede obtener variando la relación de Ca / P. Tiene ventajas y desventajas en relación con su uso como biomaterial. Entre las ventajas se encuentran: a) su alta porosidad, la que aumenta el área de superficie, resultando en una significativa integración entre el tejido vivo y el implante; b) poros interconectados, permitiendo el crecimiento del tejido en su interior, llevando a una fijación segura del implante y permitiendo la organización en canales vasculares que facilitan el suministro de sangre y la nutrición al hueso.

La hidroxiapatita posee una estructura cristalina hexagonal y es la más estable de varias clases de fosfato de calcio, siendo estable en presencia de fluidos fisiológicos; presenta una gran bioactividad debido a su facilidad de reabsorción. Su celda unitaria ($a=b=9,42 \text{ \AA}$ y $c=6,88 \text{ \AA}$) contiene la representación completa del cristal apatita, que consiste en grupos Ca, PO_4 y OH fuertemente enlazados en un arreglo compacto. Se puede sintetizar en la forma densa o porosa con diámetros de poro tan grandes como $500 \mu\text{m}$.

Los pre-requisitos para la obtención de la hidroxiapatita son la presencia de grupos silanol (SiOH), grupo polar, la elevación del área superficial, superficie con carga negativa, poros abierto e interconectados con diámetros del orden de $100 \mu\text{m}$ para garantizar la vascularización del tejido.

Formación de Hidroxiapatita

El mecanismo de unión entre biocerámicas y tejidos vivos ha sido asociado al desarrollo de una capa de hidroxiapatita (similar al hueso humano) en la superficie de los materiales. La primera reacción ocurre en la superficie del vidrio bioactivo que recubre la muestra de acero, después de su inmersión en SBF; se da el intercambio iónico, donde los iones de Ca^{2+} del biovidrio son intercambiados por los iones de H^+ presentes en la solución SBF, aumentando así, la concentración del ion Ca^{2+} en el fluido y creando una capa hidratada de Si-OH (silanol). Ese grupo silanol inicia la policondensación para formar una capa de gel de sílice con elevada área superficial.

Esa capa de gel propicia una gran cantidad de sitios para la precipitación del calcio y del fosfato que son disueltos en el medio circulante, a través de la nucleación y cristalización de una capa de fosfato de calcio amorfo. La hidroxiapatita no precipita inmediatamente en la superficie del sustrato. El aumento de la concentración de calcio provoca la precipitación, inicialmente, de precursores de hidroxiapatita, entre ellos el fosfato de dicalcio di-hidratado (DCPD), fosfato de octacalcio (OCP), fosfato tricalcico (TCP), los cuales, posteriormente, se transformarán en la hidroxiapatita, la forma termodinámica más estable.

ANEXO C. SÍNTESIS DEL BIOVIDRIO

Para realizar la síntesis del Biovidrio empleado se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

Se colocó un vaso de precipitado de 250 mL sobre una placa de agitación y se agregó 7,29 mL de HCl (con pH=1.5), 47,1 mL de etanol y 45 mL de TEOS (Tetraethylorthosilicate); se esperó 10 minutos. Pasado este tiempo, se agregó 3,405 mL de PACK (TriethylPhosphate), esperando otros 10 minutos.

Al cabo de los 10 minutos, se añadió lentamente 5,925 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y con ayuda de una barrita de vidrio, se removió constantemente hasta solubilización. Una vez la mezcla se encuentre solubilizada, se vertió en el recipiente correspondiente para realizar el recubrimiento por dipping en el menor tiempo posible, ya que, debido a su composición, tiende a gelificar rápidamente.

ANEXO D. SOLUCIÓN SBF

Para preparar 2 L de solución SBF (Simulated Body Fluid), se debe poner 1600 mL de agua destilada en un vaso de precipitado, el cual debe estar sobre una placa de agitación magnética, luego pesar y adicionar los siguientes compuestos en el orden indicado:

Compuesto	Cantidad
NaCl	15,992 g
NaHCO ₃	0,7 g
KCl	0,448 g
K ₂ HPO ₄	0,576 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,61 g
HCl (1M)	40 mL
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,7352 g
Na ₂ SO ₄	0,142 g
TRIS (HOCH ₂) ₃ CNH ₂	12,114 g

Luego, agregar otros 40mL de HCl y esperar que la solución tenga una temperatura de 36,5°C, un pH en un rango de 7,2 y 7,4 y se encuentre solubilizada (color claro).

La solución se transfiere a un balón volumétrico de 2 L, y el volumen es completado con agua destilada.