

EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BASE
TEOS-GPTMS MODIFICADOS CON SALES DE CALCIO Y MAGNESIO SOBRE
LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ELEKTRON 21

KEITH STHEFANY DURÁN ARGUELLO

NATALI HERNÁNDEZ PARADA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BASE
TEOS-GPTMS MODIFICADOS CON SALES DE CALCIO Y MAGNESIO SOBRE
LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ELEKTRON 21

KEITH STHEFANY DURÁN ARGUELLO

NATALI HERNÁNDEZ PARADA

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Química

Director:

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Escuela de Ingeniería Química

Co-directores:

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

MSc. LAURA MARCELA RUEDA REYES

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

Este logro se lo dedico principalmente a Dios, porque gracias a él tuve la suficiente fortaleza física y mental para cumplir cada una de mis metas en el camino a ser una profesional.

A mis padres Giovanni Durán y Johanna Argüello, por sus valiosos consejos y enseñanzas, por exigirme cada día ser mejor, y especialmente, por sus sacrificios hechos día a día para brindarme siempre lo mejor.

A mi abuela Norma Yaneth porque ha sido mi segunda madre, mi amiga y fiel compañía durante toda mi vida.

A mi tío Juan Carlos Argüello, porque en vida soñaba que su sobrina fuera una gran ingeniera.

A Camilo Lizarazo por ser esa persona en la que siempre podré confiar por regalarme su tiempo y llenar mi vida de cariño y sonrisas, por ser mi alegría.

Finalmente a Natali Hernández por brindarme su amistad incondicional, por su dedicación y compromiso para la realización de este proyecto, y porque juntas lo logramos!

Keith Sthefany Durán Argüello

DEDICATORIA

En primer lugar, quiero dedicar este logro a Dios por darme la fortaleza para seguir adelante durante mi formación profesional, por sus grandes bendiciones, y por la vida y salud que me ha brindado.

A mi madre Olga Parada, por ser el motor de mi vida, por su apoyo incondicional, por sus esfuerzos para ver cumplidas mis metas y por llenar mi vida de alegría con su infinito amor.

A mis hermanos Jackeline Hernández y William Hernández, por brindarme siempre su cariño, por estar siempre acompañándome en los momentos que los necesito, y por ser un ejemplo claro en mi vida de fortaleza, nobleza y sinceridad.

A mi sobrina Katherine Ramírez Hernández, por su cariño, por ser como una segunda hermana para mí, por querer alegrar mis momentos difíciles con su felicidad y por ser mi amiga.

Finalmente, a mi amiga Sthefany Durán, por su sincera amistad, por su paciencia, y dedicación durante esta última etapa universitaria. Gracias!

Natali Hernández Parada

AGRADECIMIENTOS

Las autoras de este proyecto desean expresar sus más sinceros agradecimientos

Al Dr. Fernando Viejo Abrante y a la Dra. Ana Emilse Coy Echeverría, por todo su apoyo y dedicación en todos los aspectos que conllevaron la realización de este proyecto con el cual culminamos nuestra etapa universitaria, siendo de gran gozo transcurrirla en compañía y tutela de grandes personas como ellos.

A la Magíster Laura Rueda por brindarnos su conocimiento, paciencia y tiempo durante gran parte del desarrollo de este proyecto.

Al grupo de investigación en desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), por su cooperación y acompañamiento en diversas pruebas en el laboratorio.

Al grupo de investigación en corrosión GIC, por su colaboración en las pruebas electroquímicas realizadas.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	20
1.1. MATERIAL BASE	21
1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	21
1.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS	21
1.3.1 Preparación de los soles barrera TEOS-GPTMS.....	22
1.3.2 Preparación de los soles dopados con calcio y magnesio.. ..	22
1.3.3 Caracterización de los soles híbridos.. ..	23
1.4 SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA	23
1.4.1 Preparación del sustrato metálico.....	23
1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	24
1.6 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD	24
1.6.1 Ensayos de polarización potenciodinámica.	24
2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	26
2.1 CARACTERIZACIÓN DE ALEACIÓN BASE Y RECUBRIMIENTO SB	26
2.2 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN BASE Y DEL RECUBRIMIENTO SB	27
2.2.1 Polarización potenciodinámica.....	27
2.2.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).....	29
2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOLES SD Y RECUBRIMIENTOS BARRERA- DOPADOS.....	34

2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS SB-SD	36
2.4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).	36
3. CONCLUSIONES	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXOS.....	54

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama del proceso experimental	20
Figura 2. Micrografía óptica de la aleación Elektron 21.	26
Figura 3. Micrografías electrónicas superficiales: a-b) Vista general y detalle de la muestra pretratada con HF 4% vol, 24 h; c-d) Vista general y transversal del recubrimiento SB.	27
Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación base y recubierta con SB después de inmersión en SBF por 1 hora.	28
Figura 5. Diagramas de Bode en función del tiempo de inmersión en solución SBF a 37°C: a-c) Módulo de impedancia; b-d) Ángulo de fase.....	29
Figura 6. Circuitos equivalente utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia: a) Aleación base; Recubrimiento SB con tiempo de inmersión en SBF de: b) 1 hora, c) 3 y 5 horas.	31
Figura 7. Análisis SEM-EDX después de 5 horas de inmersión en solución SBF a 37°C: a-b) Aleación base; c-d) Recubrimiento SB.	33
Figura 8. Micrografías electrónicas de los recubrimientos SB-SD para diferentes concentraciones de sales contra tiempos de envejecimiento.	35
Figura 9. Diagramas de Bode de recubrimientos SB-SD en función del tiempo de inmersión en solución SBF a 37°C.	37
Figura 10. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia de los recubrimientos SB-SD.....	39
Figura 11. Análisis SEM-EDX de recubrimientos SB-SD después de 5 horas de inmersión en solución SBF a 37°C. a) Vista general; b-f) Detalle; g) Análisis EDX	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición nominal de la aleación Elektron 21 (% en peso).	21
Tabla 2. Diseño de experimentos para la síntesis de soles dopados.	22
Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 4.	28
Tabla 4. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base.	32
Tabla 5. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base recubierta SB.	32
Tabla 6. Variación de viscosidad de los soles dopados de los recubrimientos en función de las condiciones de síntesis empleadas.	34
Tabla 7. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para los recubrimientos SB-SD.	39
Tabla 8. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para los recubrimientos SB-SD con 6,75% Ca-0,75% Mg 5 días de envejecimiento.	40

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS MODIFICADOS CON SALES DE CALCIO Y MAGNESIO SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ELEKTRON 21.*

AUTORES: KEITH STEFANY DURÁN ARGUELLO
NATALI HERNÁNDEZ PARADA**

PALABRAS CLAVES: Biomateriales, Aleación de magnesio Elektron 21, Corrosión, Bioactividad.

DESCRIPCIÓN:

En el presente estudio se sintetizaron recubrimientos híbridos barrera-dopados con sales de calcio y magnesio vía sol-gel aplicados en multicapa sobre la aleación de magnesio Elektron 21 para su potencial aplicación como biomaterial en la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal. La síntesis sol-gel se realizó a partir de una mezcla de precursores inorgánicos, TEOS, y orgánicos, GPTMS, en una relación molar 3:1, empleando etanol como solvente y ácido acético como catalizador. Se prepararon soles barrera (soles SB) con el fin de brindar protección al sustrato contra agentes corrosivos, y soles dopados (soles SD), en los cuales se adicionaron sales de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en diferentes proporciones molares con respecto a los precursores, con el propósito de desarrollar recubrimientos bioactivos que fueron aplicados sobre el recubrimiento SB. Además, se establecieron tiempos de envejecimiento desde 1 a 7 días en la síntesis de los soles SD para estudiar su efecto en la morfología y porosidad del recubrimiento. Los resultados del presente trabajo permitieron obtener recubrimientos homogéneos y con morfología porosa. Por otro lado, la adición de nitrato de calcio a los recubrimientos bioactivos y el tiempo de envejecimiento de los soles, favoreció en gran medida la aparición de precipitados ricos en Ca y P en la superficie del recubrimiento tras la inmersión en fluido fisiológico simulado SBF a 37°C, evidenciado que el recubrimiento presenta carácter bioactivo.

*Proyecto de Grado. Modalidad investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. Fernando Viejo Abrante. Codirectores: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría. M.Sc. Laura Marcela Rueda Reyes

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF BIOACTIVITY OF HYBRID COATINGS BASED ON TEOS-GPTMS MODIFIED WITH CALCIUM AND MAGNESIUM SALTS ON ELEKTRON 21 MAGNESIUM ALLOY.*

AUTHORS: KEITH STHEFANY DURÁN ARGUELLO

NATALI HERNÁNDEZ PARADA**

KEYWORDS: Biomaterials, Elektron 21 magnesium alloy, Corrosion, Bioactivity.

CONTENTS:

In this work, hybrid sol-gel barrier-doped coatings with calcium and magnesium salts content were synthesized on the Elektron 21 magnesium alloy for its potential application as a biomaterial in the manufacture of temporary orthopedic implants. The sol-gel synthesis was made from a mixture of inorganic, TEOS, and organic, GPTMS, precursors in a molar ratio of 3:1, using ethanol as solvent and nitric acid as catalyst. Barrier sols were made in order to provide protection to the magnesium alloy against corrosive agents and doped sols were synthesized by adding calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and hexahydrated magnesium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in different molar proportions to precursors, aiming to develop bioactive coatings which were deposited on the barrier coating. This doped sols had an aging time from 1 to 7 days to study its effect on the coating morphology and porosity. It's worth to mention that the results of this work allowed us to obtain homogeneous and porous coatings. On the other hand, increasing sols calcium content and aging time stimulated the formation of calcium and phosphorus precipitates on the coating surface after immersion in simulated biological fluid SBF, proving the bioactive properties of the coatings.

*Degree Project, Researching modality.

**Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School.

Advisor: Dr Fernando Viejo Abrante. Codirectors: Dr Ana Emilse Coy Echeverría. M.Sc. Laura Marcela Rueda Reyes

INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales usados para fabricar dispositivos o implantes que van a estar en contacto íntimo con tejidos vivos durante cierto periodo de tiempo, con el propósito de reparar o reemplazar tejidos u órganos y/o ayudar a mejorar el funcionamiento de éstos, sin afectar el resto del organismo [1,2]. De acuerdo al periodo de tiempo durante el que se mantiene su funcionalidad se clasifican en permanentes (10-15 años) o temporales (1 año) [3].

En el diseño y estudio de biomateriales para la fabricación de implantes ortopédicos temporales se debe considerar que los tejidos óseos son extremadamente complejos y que, generalmente, combinan el soporte estructural con la función biológica [4]. Por lo tanto, para la elección del tipo de material que asegure el soporte durante la reparación de tejido óseo es fundamental que dicho material sea biocompatible, es decir, que el implante sea tolerado por los tejidos circundantes y por el organismo. De esta manera, el biomaterial debe presentar tanto propiedades físico-mecánicas compatibles con su función específica en el cuerpo humano como, resistencia a la corrosión, puesto que se debe evitar la producción de sustancias químicas tóxicas que afecten la salud [5].

Dentro de los materiales que pueden cumplir con dichas funciones se encuentran los de naturaleza metálica, debido a su capacidad de soportar cargas significativas [6]. Entre ellos, son ampliamente usadas las aleaciones de titanio, el acero inoxidable 316L y las aleaciones de Co-Cr; no obstante, estos materiales presentan elevada rigidez ($E=100-200$ GPa) y alta densidad ($\rho=4,4-9,2$ g/cm³) comparados con las estructuras óseas ($E= 3-20$ GPa y $\rho=1,8$ a $2,1$ g/cm³), lo que conlleva a que se genere el efecto “stress shielding” o protección del hueso contra la carga [7]. Este fenómeno ocurre cuando la carga interna es soportada únicamente por el implante, evitando la transferencia de carga al hueso adyacente y, a su vez, impidiendo que reciba los estímulos necesarios para el crecimiento óseo [8]. Tal condición puede dar lugar a consecuencias como la pérdida de masa y densidad ósea alrededor de la zona del implante, además de ser un obstáculo

para la rápida recuperación del paciente [7]. En consecuencia, cualquier reducción en la rigidez del implante mediante el uso de un material con propiedades similares a las del hueso, puede adecuar la redistribución de la carga a los tejidos óseos adyacentes, minimizando la aparición del efecto “stress shielding” permitiendo, así, mejorar la calidad de vida del paciente y la vida útil del dispositivo [9].

Una alternativa prometedora a los materiales utilizados convencionalmente para fabricar implantes ortopédicos son las aleaciones de magnesio, debido a que, el magnesio es un material liviano, con una densidad de 1,74 a 2,0 g/cm³ y módulo de Young entre 41-45 GPa, similares a los presentados para el hueso [10]. Por otro lado, el magnesio como elemento, además de ser biocompatible, es esencial en el metabolismo humano, ya que es el cuarto catión más importante en el cuerpo, con un estimado de 20 g de magnesio almacenado en el cuerpo de un adulto normal de 70 kg, en donde aproximadamente la mitad del magnesio fisiológico se encuentra presente en el tejido óseo [11,12].

No obstante, un aspecto importante a considerar es que, desde el punto de vista de aplicación, no todas las aleaciones de magnesio pueden ser empleadas como biomateriales, ya que es necesario estimar los efectos perjudiciales que se generan al introducir elementos aleantes como metales extraños en el cuerpo humano. Actualmente, los elementos aleantes que se incluyen en el magnesio son Al, Mn, Li, Zn y algunas tierras raras (RE) [13]. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que el Al es neurotóxico puesto que su acumulación en el organismo induce a la demencia y el Alzheimer [14]. De igual forma, el Mn y el Li causan desórdenes neurológicos, psiquiátricos y respiratorios [15]. Por el contrario, la presencia de Zn en las aleaciones es favorable, dado que es un oligoelemento esencial en el cuerpo humano, que participa en el metabolismo óseo, actuando como cofactor de varias metaloenzimas e incrementando los parámetros de formación del hueso [16,17]. De forma similar, las tierras raras no sólo disminuyen la velocidad de oxidación y mejoran las propiedades mecánicas

de la aleación sino que también presentan propiedades anticancerígenas [18]. En este sentido, la aleación Elektron 21(Mg-Zn-Re, Re ≡ Nd, Gd) se presenta como una excelente candidata puesto que ofrece una excelente combinación entre propiedades mecánicas y biocompatibilidad en comparación con otras aleaciones de magnesio disponibles en la actualidad [17].

Otro gran inconveniente relacionado con el uso de aleaciones de magnesio como implantes ortopédicos es su alta velocidad de corrosión en el entorno fisiológico (ver ecuación (1)) [19]:



donde el producto de corrosión principal formado en la superficie de la aleación es el hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que puede proporcionar protección si el pH de la superficie se mantiene por encima de 11, ya que es el valor mínimo requerido para que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sea estable. Por lo tanto, esta película ofrece una protección muy limitada en el entorno fisiológico dado que los valores de pH se encuentran en un rango de 7,4 a 7,6, lo que facilita la corrosión acelerada en la superficie del implante de magnesio en el ambiente fisiológico [13,18]. Paralelamente, se da lugar a la liberación de hidrógeno, cuya presencia es indeseable en el organismo debido a que se puede producir a una velocidad que el cuerpo es incapaz de regular, induciendo su acumulación y la generación de burbujas de gas subcutáneas. Como resultado puede ocurrir la separación de las capas del tejido y el bloqueo del flujo sanguíneo, lo que posibilita la aparición de problemas como la necrosis del tejido circundante [10,13,20]. Se comprende entonces que, con el objeto de evitar efectos secundarios en la salud del paciente además de daños en la integridad mecánica del implante causados por los productos de corrosión, se deben desarrollar recubrimientos con un efecto protector que mejore el comportamiento de las aleaciones de magnesio en el fluido fisiológico [21,22].

Otra dificultad adicional que presentan todos los implantes metálicos es la necesidad de que la superficie sea bioactiva, es decir, que tenga la capacidad de

crear una unión natural con el hueso mineralizado, y permita a las células adherirse y favorecer el crecimiento del nuevo tejido. Esta problemática suele solucionarse con el diseño de recubrimientos cerámicos que presentan similitudes en composición o en superficie con el sistema biológico tales como la hidroxiapatita y los biovidrios. Estos se caracterizan por facilitar la osteointegración, dado que tienen la habilidad de incentivar la formación de una capa de apatita en su superficie tras la inmersión en fluidos fisiológicos y, de esta forma, presentar una reacción bioquímica positiva en la interfase cerámica-hueso [5].

Específicamente, la hidroxiapatita se destaca por sus excelentes propiedades de osteoconductividad y bioactividad debido a que posee una estructura cristalográfica y química similar al hueso, presentando un comportamiento que da lugar a la adsorción de proteínas y adhesión celular [23-25]. Por su parte, los biovidrios se caracterizan por mostrar una excelente biocompatibilidad a causa de su hemocompatibilidad y su fácil adaptación a la composición de la fase mineral del hueso [5]. No obstante, presentan cinéticas de reacción con los fluidos fisiológicos demasiado rápidas, por lo que no garantiza la estabilidad de las apatitas durante el tiempo de crecimiento de hueso nuevo. Sin embargo, el mayor inconveniente de los recubrimientos cerámicos presentados radica en su alta tendencia al agrietamiento y a que requieren de temperaturas elevadas para su síntesis (600°C - 1000°C), factor importante a tener en cuenta en aleaciones con bajo punto de fusión como las aleaciones de magnesio (650°C) [23,26-28].

Con el fin de evitar ambos inconvenientes, aparece como alternativa la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel base sílice TEOS-GPTMS. El TEOS, como precursor inorgánico, permite obtener recubrimientos barrera con alta resistencia a la corrosión y elevado grado de adhesión al sustrato, mientras que el GPTMS, como precursor orgánico, aumenta el grado de entrecruzamiento de la red, y la flexibilidad del recubrimiento, reduciendo la aparición de agrietamiento y permitiendo la obtención de recubrimientos multicapa [29-31]. Además, durante la

síntesis de este tipo de recubrimientos, es posible disminuir la temperatura de curado por debajo de 150°C [3,30].

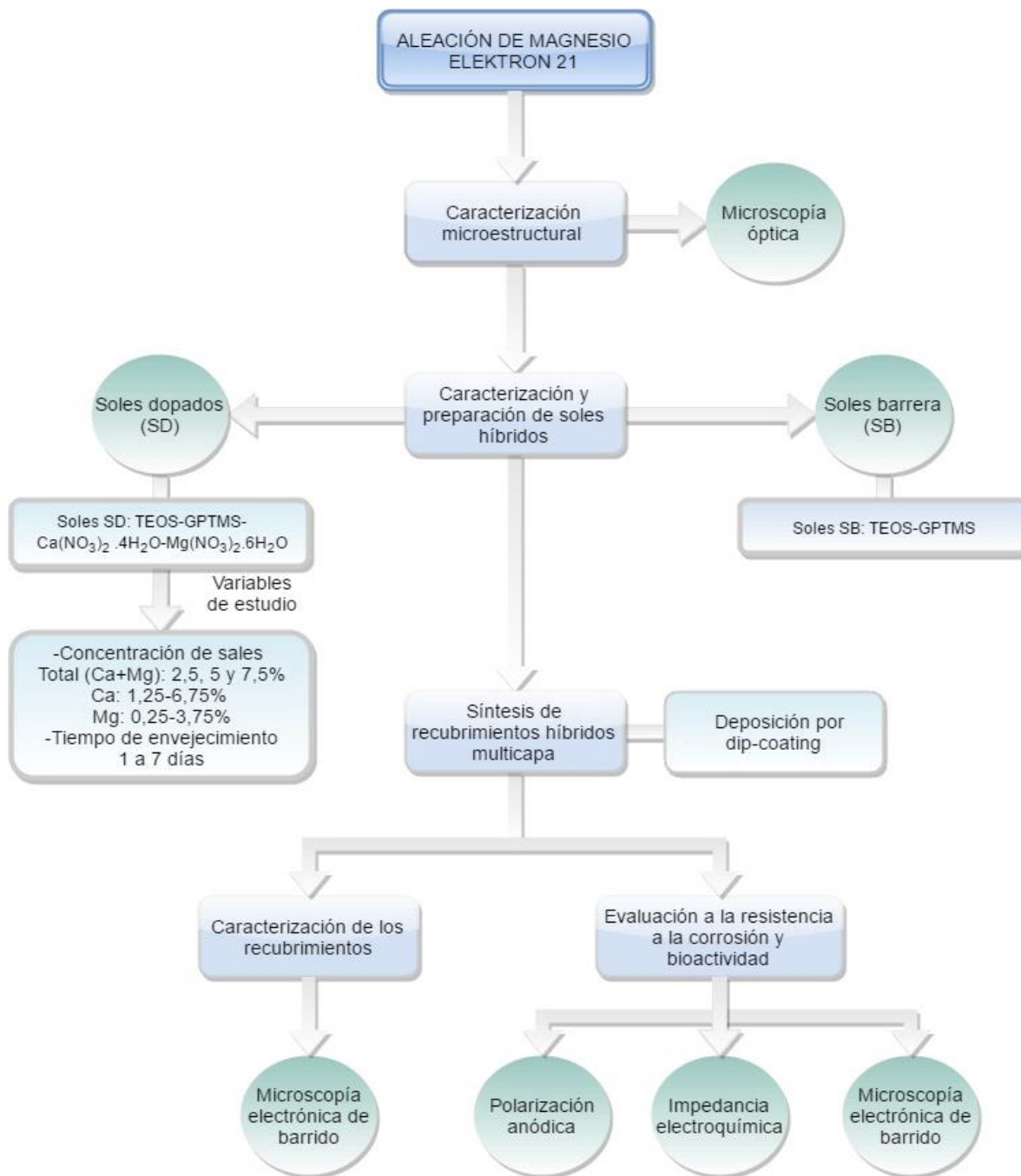
Por otro lado, los sistemas de sílice son adicionalmente la base para la síntesis de recubrimientos bioactivos, donde las cavidades porosas causadas por la presencia del precursor orgánico GPTMS, pueden ser empleadas para adicionar diferentes tipos de especies químicas y así modificar la actividad superficial del recubrimiento [32,33]. En este sentido, en recientes estudios se ha observado que es posible obtener películas híbridas biológicamente activas a través de la incorporación de especies que estimulen el crecimiento del tejido óseo tales como sales de calcio y magnesio. El calcio, mejora la actividad biológica superficial de los recubrimientos, ya que es un elemento crucial involucrado en procesos como la formación y la reparación de tejido óseo, debido a la presencia de grupos OH⁻ sobre la superficie que pueden actuar como sitios activos para estimular la nucleación, el crecimiento y la adhesión de películas de hidroxiapatita sobre el sustrato [25,34]. Por otro lado, el magnesio es necesario para regular el transporte de calcio, con el fin de incorporarlo en el tejido óseo [35,36]; además es importante en el metabolismo de los huesos, dado que estimula la proliferación de los osteoblastos [36].

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente proyecto tiene como objetivo desarrollar recubrimientos híbridos barrera-dopados con sales de calcio y magnesio con base en el sistema TEOS-GPTMS aplicados en multicapa sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de uso potencial en la fabricación de implantes ortopédicos temporales, y evaluar su reactividad química al interaccionar con el medio fisiológico simulado.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del procedimiento experimental que se llevó a cabo para desarrollar el proyecto.

Figura 1. Diagrama del proceso experimental



1.1. MATERIAL BASE

El material base utilizado para llevar a cabo la realización del proyecto fue la aleación de magnesio Elektron 21. La composición nominal de la aleación se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición nominal de la aleación Elektron 21 (% en peso).

Gd	Nd	Zn	Zr	Mg
1,0-1,7	2,6-3,1	0,2-0,5	Saturado	Balance

Fuente: Elektron 21. Datasheet 455.

Esta aleación fue seleccionada debido a que presenta buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y excelente moldeabilidad; además, debido a que su composición está basada en las tierras raras, zinc y zirconio, puede estar en contacto con el cuerpo sin generar efectos adversos [17,18].

1.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

Para la caracterización microestructural de la aleación base se preparó la muestra superficialmente mediante desbaste gradual hasta granulometría P4000, seguido de pulido con pasta de diamante de 3 μm hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, con el fin de relevar su microestructura, la muestra fue atacada con una solución de ácido pícrico (3,3ml ácido acético, 1,5g ácido pícrico, 33,3ml de etanol) y finalmente, se realizó la observación con uso del microscopio óptico OlympusGX71.

1.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS

Los soles híbridos fueron preparados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), que tienen la función de suministrar una estructura

polimérica tridimensional base sílice mediante un proceso de hidrólisis y condensación.

1.3.1. Preparación de los soles barrera TEOS-GPTMS. Se sintetizaron soles barrera (SB) preparando una mezcla de los precursores TEOS (98%vol, ALFA AESAR) y GPTMS (98%vol, ALDRICH CHEMISTRY) en una proporción molar 3:1, empleando etanol como solvente y ácido acético diluido (20%vol.) como catalizador de las reacciones de hidrólisis y condensación. El tiempo de envejecimiento del sol fue de 21 días. Las condiciones de síntesis empleadas derivan de resultados previos obtenidos por el grupo de investigación GIMAT [37].

1.3.2. Preparación de los soles dopados con calcio y magnesio. Los soles híbridos dopados con sales de calcio y magnesio (SD) fueron preparados con iguales condiciones a las descritas para la preparación de los soles SB, con la diferencia de que se adicionó sales de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a la solución de ácido acético. Las sales fueron añadidas en diferentes proporciones molares con respecto a los precursores con el propósito de estudiar su influencia en el carácter bioactivo de los recubrimientos; por otro lado, con el fin de evaluar el efecto del tiempo de envejecimiento en la morfología y porosidad del recubrimiento, se establecieron tiempos de envejecimiento desde 1 a 7 días (ver diseño de experimentos Tabla 2).

Tabla 2. Diseño de experimentos para la síntesis de soles dopados.

				Tiempo de envejecimiento [días]				
Relación molar Ca y Mg	% total	%Ca	%Mg	1	3	5	7	
	2,5	1,25	1,25		✓	✓	✓	✓
		1,75	0,75		✓	✓	✓	✓
		2,25	0,25		✓	✓	✓	✓
	5,0	2,50	2,50		✓	✓	✓	✓
		3,50	1,50		✓	✓	✓	✓
		4,50	0,50		✓	✓	✓	✓
	7,5	3,75	3,75		✓	✓	✓	✓
		5,25	2,25		✓	✓	✓	✓
		6,75	0,75		✓	✓	✓	✓

1.3.3. Caracterización de los soles híbridos. Con objeto de analizar la evolución de la viscosidad de los soles SD en función del tiempo de envejecimiento, se empleó el reómetro digital Brookfield modelo DV.III que opera bajo el software Rheocalc V2.4. Las medidas de viscosidad se realizaron antes de la deposición de los recubrimientos sobre el sustrato metálico.

1.4. SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA

1.4.1. Preparación del sustrato metálico. Previo a la deposición de los soles se llevó a cabo la preparación superficial de las muestras de aleación base Elektron 21. Para ello, se realizó desbaste gradual de las muestras hasta una granulometría de P1200; posteriormente, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. Finalmente, se realizó un pretratamiento mediante la inmersión de las muestras en solución HF al 4%v/v durante 24 horas con el fin de dar lugar a la formación de una película de fluoruro de magnesio que evite la corrosión de la aleación durante la inmersión en el proceso de deposición del sol [38].

1.4.2. Deposición de los recubrimientos. La deposición de los soles sobre las muestras de Elektron 21 se realizó mediante la técnica “dip-coating”. Para la síntesis de los recubrimientos multicapa se depositaron dos capas de sol SB y una capa de sol SD, sobre la aleación base. Las muestras fueron sumergidas verticalmente sobre los soles a velocidad de inmersión-extracción de 2 cm/min para cada una de las capas. El tiempo de inmersión del material sobre los soles fue de 15 segundos y el tiempo de secado entre cada capa de 20 segundos. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de curado durante 4 horas: en las dos primeras horas se fijó una temperatura de 60°C y, transcurrido dicho tiempo, se aumentó la temperatura hasta 120°C durante las 2 horas restantes.

1.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) con el microscopio electrónico Quanta 650 FEG situado en el Edificio de Investigaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG). El microscopio está equipado con detectores para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE) y para el microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).

1.6. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD

La evaluación de la resistencia a la corrosión se realizó mediante ensayos electroquímicos empleando el potencióstato galvanostato AUTOLAB. Se utilizó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue plata cloruro de plata, el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar. Las muestras se sumergieron en solución SBF a 37 °C, que simula los fluidos fisiológicos y cuya composición se muestra en el Anexo A.

1.6.1. Ensayos de polarización potenciodinámica. Para este ensayo se llevó a cabo un barrido de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV, (con respecto al potencial de circuito abierto OCP), con una densidad de corriente límite de 1 mA/cm² y un tiempo de estabilización de 1 hora. Mediante el estudio de las curvas de polarización se determinaron los parámetros de interés para un proceso de corrosión, tales como potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}) y rango de protección ($E_{pic}-E_{corr}$).

1.6.2 Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica. Para este ensayo se seleccionó un rango de frecuencias entre 100 KHz y 0,01 Hz y una amplitud de 10 mV, determinando el OCP entre cada ensayo de impedancia. Los ensayos se midieron a diferentes tiempos de inmersión hasta por 5 horas

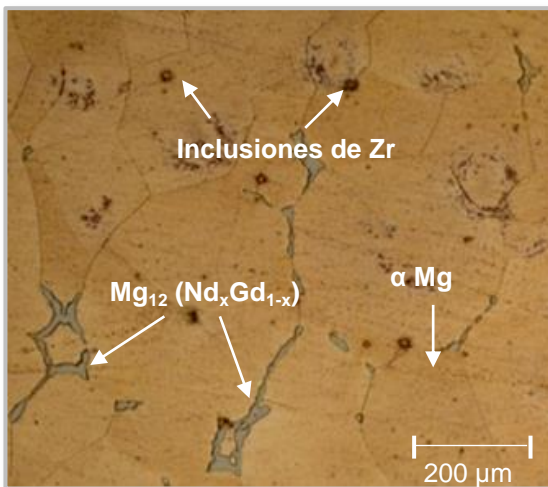
Posteriormente, con objetivo de observar los precipitados superficiales y determinar el carácter bioactivo de los recubrimientos, éstos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX), empleando el mismo equipo utilizado para su caracterización.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. CARACTERIZACIÓN DE ALEACIÓN BASE Y RECUBRIMIENTO SB

La micrografía óptica de la aleación de magnesio Elektron 21 es mostrada en la Figura 2. En ésta se observa la microestructura constituida por la fase α -Mg y la fase intermetálica $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ e inclusiones de Zr. La presencia de este elemento en la aleación contribuye a la obtención de una estructura de grano fino, lo que permite mejorar las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y la resistencia a la corrosión de la aleación [17].

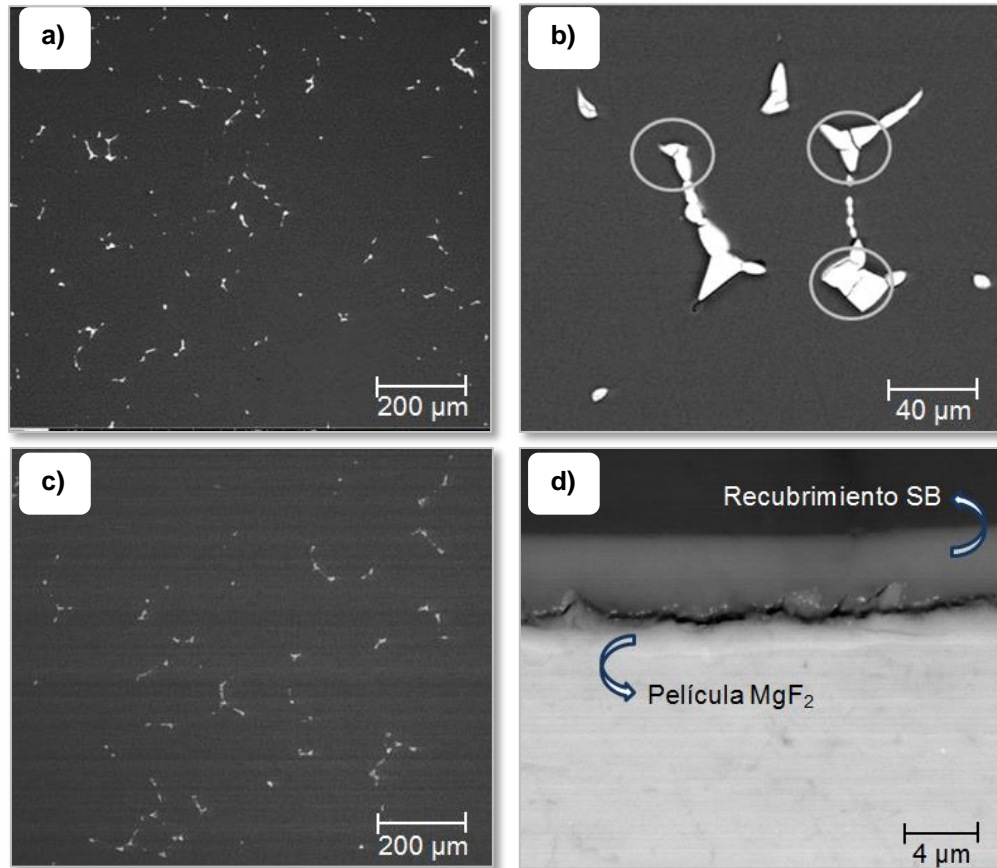
Figura 2. Micrografía óptica de la aleación Elektron 21.



Por otro lado, la Figura 3 presenta las micrografías electrónicas de barrido de las muestras pretratadas con HF 4% vol. por 24 horas. Es posible observar que dicha película es relativamente uniforme (Figura 3(a)); sin embargo, en las fases intermetálicas aparecen grietas que posiblemente fueron producidas por la disolución parcial de la fase en el medio ácido empleado (Figura 3(b)). No obstante, posterior a la deposición del recubrimiento barrera SB, se observa que la película es aparentemente homogénea, sin presencia de discontinuidades, Figura 3(c). Adicionalmente, en el análisis de la sección transversal, Figura 3(d), es posible observar que el recubrimiento barrera bicapa presenta un espesor de 2,5

μm y que la película de fluoruro de magnesio es homogénea con un espesor de alrededor de $1,5 \mu\text{m}$.

Figura 3. Micrografías electrónicas superficiales: a-b) Vista general y detalle de la muestra pretratada con HF 4% vol, 24 h; c-d) Vista general y transversal del recubrimiento SB.



2.2. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN BASE Y DEL RECUBRIMIENTO SB

2.2.1. Polarización potenciodinámica. En la Figura 4 se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y de la aleación con recubrimiento barrera SB.

Se evidencia que en el caso del material base es posible identificar una buena respuesta de pasivación, asociada a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación material. Por otro lado, el recubrimiento SB mejora significativamente el comportamiento electroquímico de la aleación base al disminuir la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) en alrededor de tres órdenes de magnitud. Además, el potencial de corrosión (E_{corr}) se desplaza hacia un valor más positivo, indicando que el recubrimiento hace que la aleación aumente su nobleza superficial. En la Tabla 3 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica.

Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación base y recubierta con SB después de inmersión en SBF por 1 hora.

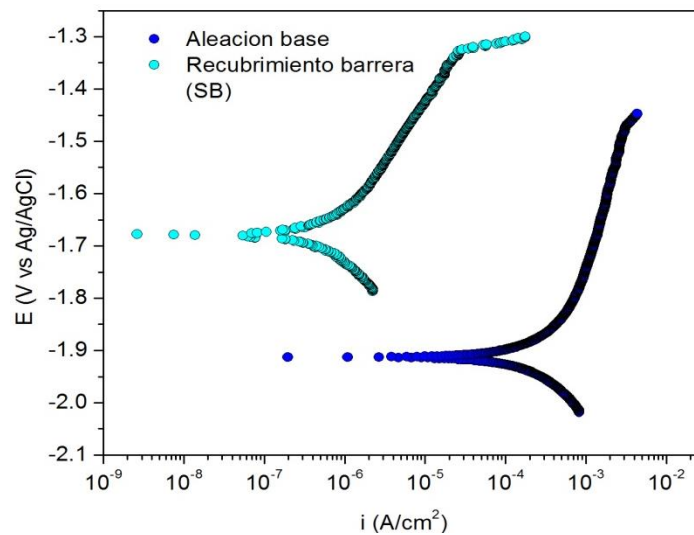
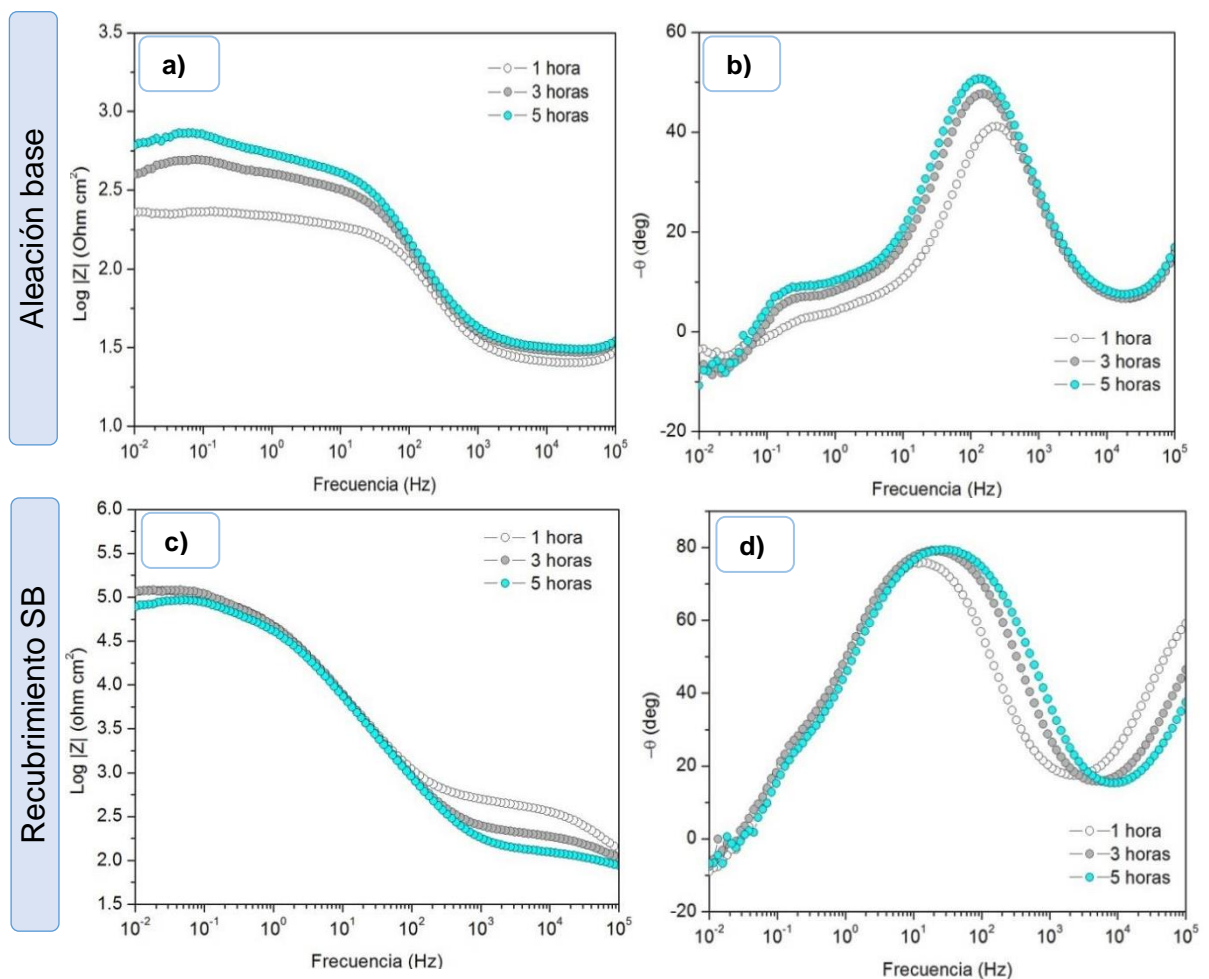


Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 4.

MUESTRA	I_{CORR} (A/cm ²)	E_{CORR} (V vs Ag/AgCl)	E_{PIC} (V vs Ag/AgCl)	$E_{PIC}-E_{CORR}$ (V vs Ag/AgCl)
Elektron 21	2,28 E-04	-1,92	-1,47	0,45
SB bicapa	6,06 E-07	-1,68	-1,32	0,36

2.2.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los diagramas de Bode del material base y del recubrimiento SB en función del tiempo de inmersión en SBF son mostrados en la Figura 5. Con respecto a la aleación base, Figura 5(a), se observa que la impedancia total alcanza valores iniciales inferiores a $2,3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que indica un bajo grado de resistencia a la corrosión. No obstante, es posible apreciar un incremento de los valores de impedancia total, alcanzando un valor de $6,1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de 5 horas de inmersión, comportamiento asociado a la formación de una capa de productos de corrosión de carácter parcialmente protector [39,40].

Figura 5. Diagramas de Bode en función del tiempo de inmersión en solución SBF a 37°C: a-c) Módulo de impedancia; b-d) Ángulo de fase.



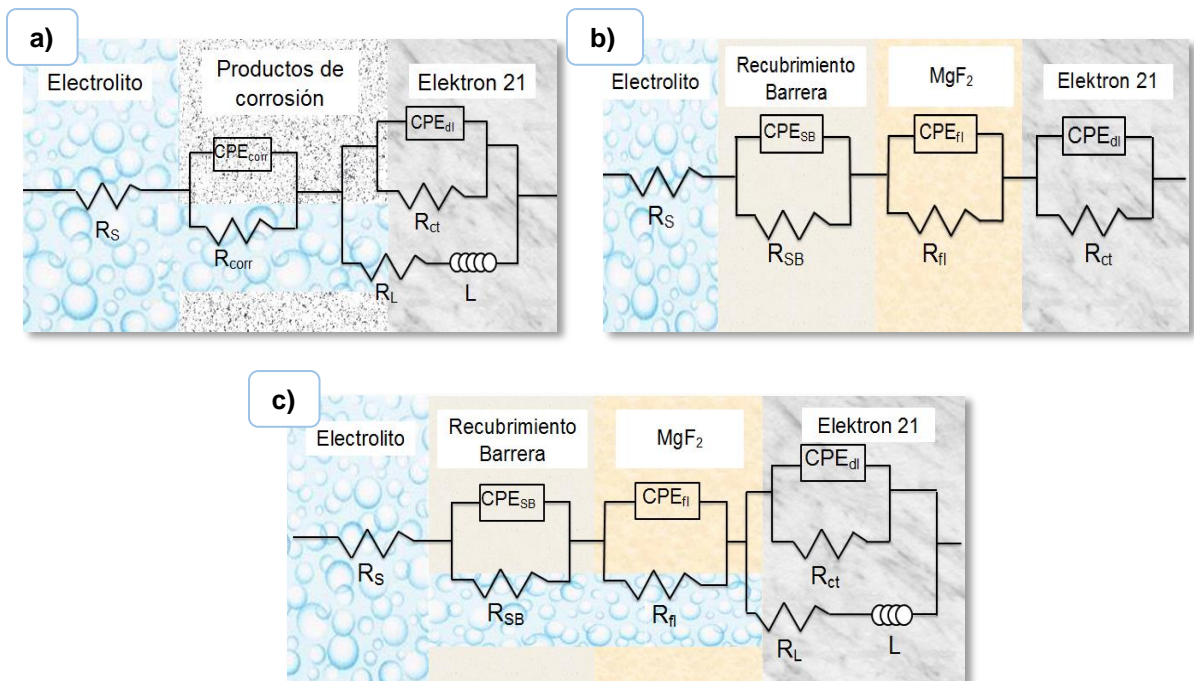
Por otro lado, en el diagrama de Bode para el ángulo de fase, Figura 5(b), se aprecian tres constantes de tiempo que corresponden a tres procesos interfaciales diferentes. La primera constante, situada alrededor de 10^5 Hz, es atribuida al transporte de masa en la fase sólida derivada de la difusión de iones a través de la capa de productos de corrosión [40]; la segunda, alrededor de 100 Hz se asocia con la transferencia de carga y los efectos de la doble capa electroquímica; y la tercera, localizada alrededor de 0,1 Hz, correspondiente al proceso de adsorción y desorción de especies intermedias OH^- y Mg^+ [41].

Con respecto al recubrimiento barrera SB, en la Figura 5(c) se observa que se alcanzan valores de impedancia total de $1,15 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cerca de tres órdenes de magnitud mayores con respecto al material base, evidenciando que el recubrimiento proporciona un notable efecto barrera; sin embargo, la impedancia total decae ligeramente con el tiempo, lo cual puede deberse a la presencia de defectos, ya sea en el recubrimiento barrera o en la película de fluoruro de magnesio generada durante el pretratamiento.

Por otra parte, en el diagrama de ángulo de fase se observan tres constantes de tiempo para todos los tiempos de inmersión en general (Figura 5(d)); la primera aparece a altas frecuencias (10^5 Hz), que puede ser atribuida a la propiedad barrera del recubrimiento SB; en la región de medias frecuencias (10 - 10^2 Hz) se presenta el solapamiento de dos constantes de tiempo relacionadas, en primer lugar, a la película de fluoruro de magnesio presente en la interfase metal/recubrimiento SB y, en segundo lugar, a la transferencia de carga y los efectos de la doble capa electroquímica. Adicionalmente, para el tiempo de inmersión de 3 y 5 horas es posible observar una cuarta constante en el rango de frecuencias de 0,1 Hz–1 Hz, asociada al proceso de adsorción y desorción de especies intermedias.

Con el fin de interpretar los espectros de impedancia electroquímica obtenidos y su relación con el mecanismo de corrosión que se desarrolla en cada sistema, la Figura 6 muestra los modelos de los circuitos equivalentes propuestos, así como sus respectivos parámetros de ajuste en donde para la aleación base, R_S es la resistencia asociada al electrolito, R_{corr} y CPE_{corr} son la resistencia y la capacitancia no ideal referentes a la difusión de especies a través de la película de productos de corrosión [40]; R_{ct} y CPE_{dl} describen la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica establecida en la interfase metal/electrolito [42]; R_L y L indican la resistencia y la inductancia debido a la adsorción de especies intermedias en la superficie de la aleación libre de productos de corrosión [41,42]. Adicionalmente, para el recubrimiento barrera, R_{SB} , CPE_{SB} y R_{fl} , CPE_{fl} son la resistencia y capacitancia no ideal asociadas al recubrimiento barrera y a la película fluoruro de magnesio, respectivamente.

Figura 6. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia: a) Aleación base; Recubrimiento SB con tiempo de inmersión en SBF de: b) 1 hora, c) 3 y 5 horas.



En la Tabla 4 se muestran los respectivos parámetros de ajuste correspondientes al material base, en donde el aumento de la resistencia R_{corr} y la disminución de la capacitancia CPE_{corr} indican la formación de una capa de productos de corrosión cuyas propiedades protectoras incrementan con el tiempo, reduciendo el acceso del electrolito a la superficie de la aleación [41]. Este hecho conlleva a una disminución en la velocidad de producción de especies intermedias adsorbidas, lo cual es evidenciado por el gradual incremento de la resistencia a la inductancia R_L para los tiempos de inmersión de 3 a 5 horas. Cabe resaltar que de 1 hora a 3 horas ocurre una disminución tanto de R_L como de L , posiblemente debido a que la capa de productos de corrosión no es lo suficientemente compacta para obstaculizar la adsorción de especies.

Tabla 4. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base.

t (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{corr} (F/cm^2)	R_{corr} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} (F/cm^2)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	R_L ($\Omega.cm^2$)	L (H/cm^2)	χ^2
1	23,7	1,2E-03	94,8	2,4E-05	116,5	170	5876	1,6E-03
3	27,7	2,6E-03	339,2	2,6E-05	266	54,75	2353	4,5E-04
5	28,8	2,3E-05	346,1	1,7E-03	500,2	299,5	4043	7,7E-04

Tabla 5. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base recubierta con SB.

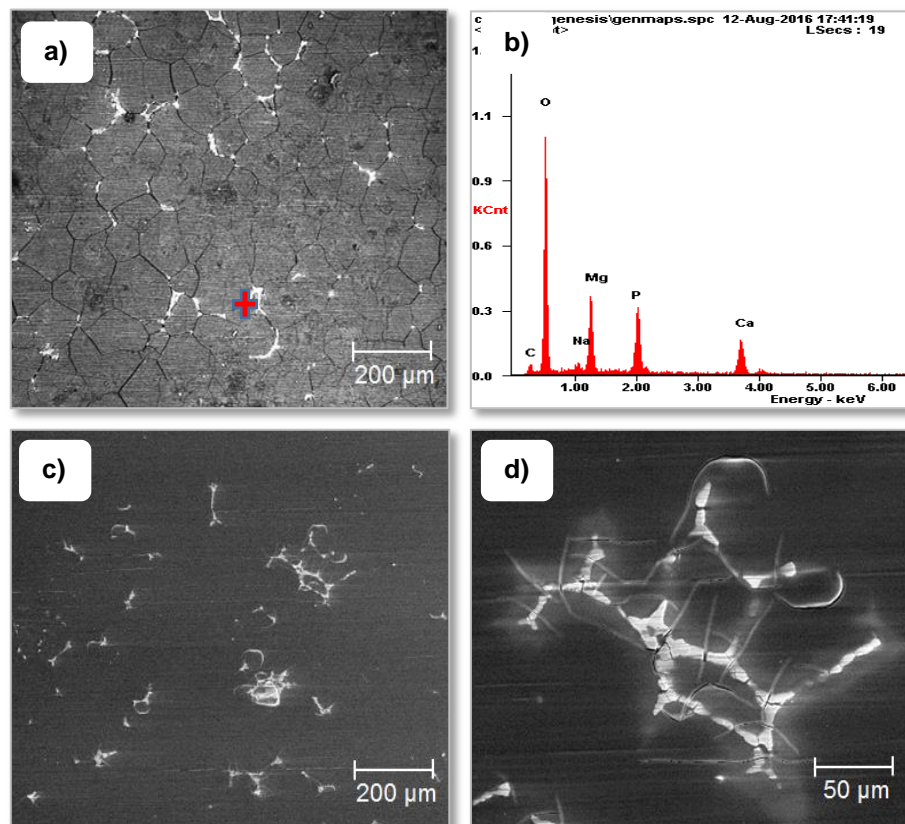
t (h)	CPE_{SB} (F/cm^2)	R_{SB} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{fl} (F/cm^2)	R_{fl} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} (F/cm^2)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	R_L ($\Omega.cm^2$)	L (H/cm^2)	χ^2
1	2,8E-05	40862	2,3E-06	72679	1,5E-07	547	-	-	3,0E-03
3	2,1E-05	39551	2,8E-06	66886	1,5E-06	276,5	577	156,3	2,1E-03
5	2,7E-05	30946	2,9E-06	56395	4,5E-06	233,8	221,4	45,94	3,3E-03

Con respecto al recubrimiento SB, Tabla 5, se observa que la resistencia R_{SB} disminuye y la capacitancia CPE_{SB} aumenta, hecho debido a que, a medida que transcurre el tiempo, las propiedades protectoras del recubrimiento se ven deterioradas, especialmente, después de 3 horas de inmersión en SBF, ya que se incrementa el transporte de iones a través de los defectos, así como la velocidad

de producción de especies intermedias adsorbidas, dando lugar a la aparición de la resistencia a la inductancia R_L y la inductancia L .

En la Figura 7 se presenta el análisis por SEM-EDX del material base y del recubrimiento barrera tras la inmersión en SBF después de 5 horas. En lo que se refiere a la aleación base, se aprecia un ataque localizado con formación de productos de corrosión compuestos principalmente por Mg, P, Ca y O tal como se evidencia en el análisis de EDX mostrado en la Figura 7(b), indicando probablemente la presencia de óxidos e hidróxidos de Mg, así como de fosfatos de calcio.

Figura 7. Análisis SEM-EDX después de 5 horas de inmersión en solución SBF a 37°C:
a-b) Aleación base; c-d) Recubrimiento SB.



En contraste, se observa que el recubrimiento SB proporciona mayor resistencia a la corrosión sin evidencia de formación de productos de corrosión o picaduras

(Figura 7(c)); sin embargo, es posible apreciar la aparición de agrietamiento del recubrimiento alrededor de la fase intermetálica, hecho posiblemente asociado a los defectos generados originalmente por la disolución parcial de la fase durante el pretratamiento de la aleación en HF.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE SOLES SD Y RECUBRIMIENTOS BARRERA-DOPADOS

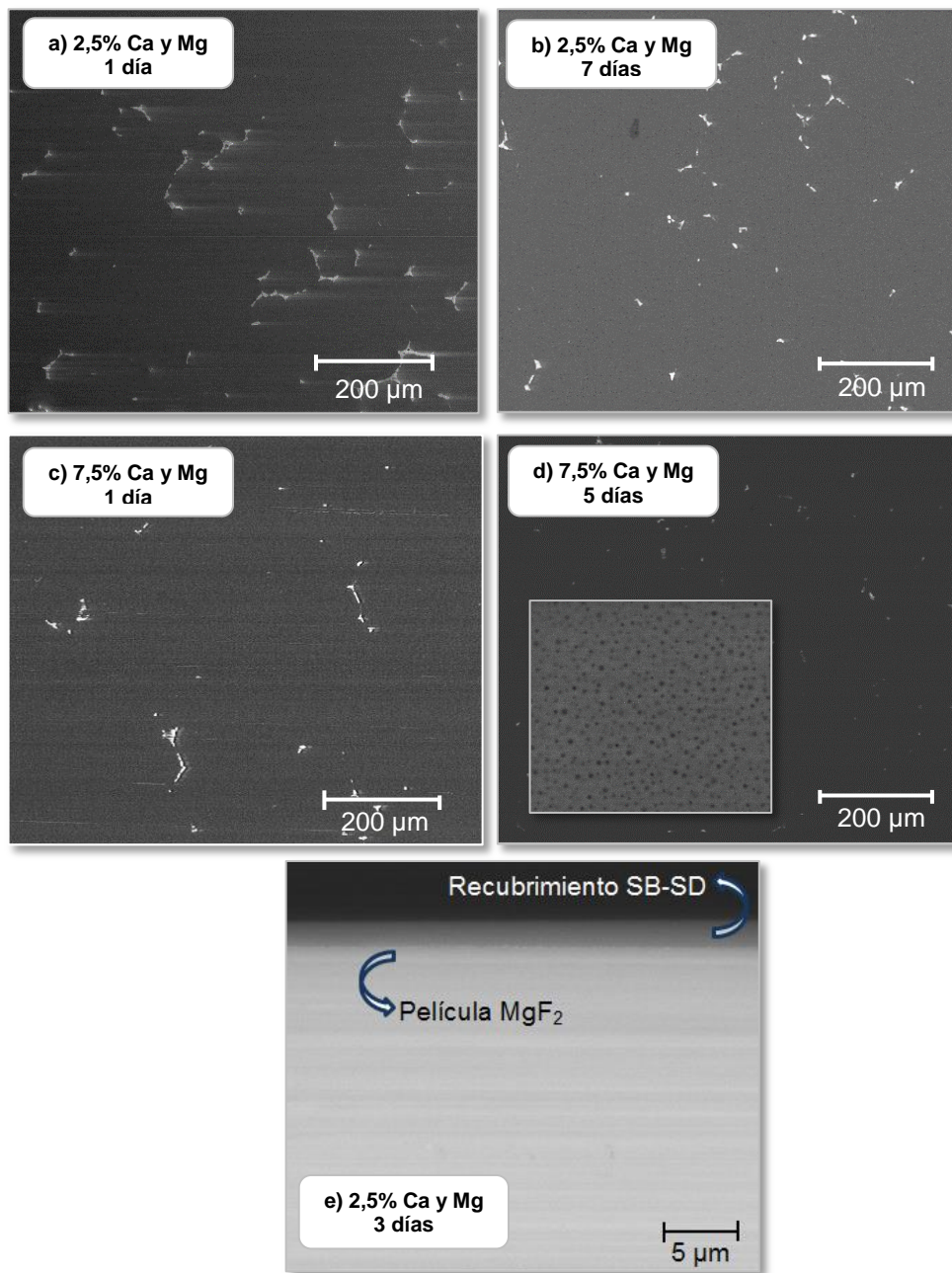
Los valores de viscosidad de los soles dopados antes de su deposición para las diferentes condiciones de síntesis empleadas se resumen en la Tabla 6. En líneas generales, con el tiempo de envejecimiento se favorecen las reacciones de hidrólisis y condensación, generando un incremento en la viscosidad del sol. De igual forma, la adición de sales de Ca y Mg a los soles genera un aumento en la viscosidad debido a que actúan como puntos de nucleación de la red que aceleran la gelificación del sol [37].

Tabla 6. Variación de viscosidad de los soles dopados en función de las condiciones de síntesis empleadas.

				Viscosidad (cP)			
				1 día	4 días	7 días	
Relación molar de Ca y Mg	% total	%Ca	%Mg				
	2,5	2,25	0,25		3,55	4,06	5,08
		1,75	0,75		3,54	4,26	5,28
		1,25	1,25		3,60	4,35	5,20
	5	4,50	0,50		3,77	4,50	4,99
		3,50	1,50		3,80	4,77	5,84
		2,50	2,50		3,79	4,51	5,94
	7,5	6,75	0,75		3,99	4,85	6,13
		5,25	2,25		4,07	4,93	6,18
		3,75	3,75		4,07	4,92	5,97

Por otro lado, en la Figura 8 se muestran las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos SB-SD en función de la concentración de sales añadidas y el tiempo de envejecimiento de los soles; en éstas es posible evidenciar los cambios morfológicos de los recubrimientos.

Figura 8. Micrografías electrónicas de los recubrimientos SB-SD para diferentes concentraciones de sales contra tiempos de envejecimiento.



En general, se observa que los recubrimientos son continuos y que aparecen poros cuyo tamaño se incrementa al aumentar el contenido de sales y el tiempo de

envejecimiento de los soles, este hecho puede ocurrir por la mayor velocidad de gelificación del sol y la apertura de la red provocada por la presencia de sales. En este sentido, para las condiciones de mayor tiempo de envejecimiento y contenido de sales se puede apreciar una porosidad de diámetro de 260-340 nm [45]. Adicionalmente, el análisis de la sección transversal mostró que los recubrimientos SB-SD presentan espesores que se mantienen en el rango de 1,4-1,7 μm , sin mostrar una determinada tendencia con el aumento tanto del contenido de sales como del tiempo de envejecimiento (Figura 8(e)).

2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y BIOACTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS SB-SD

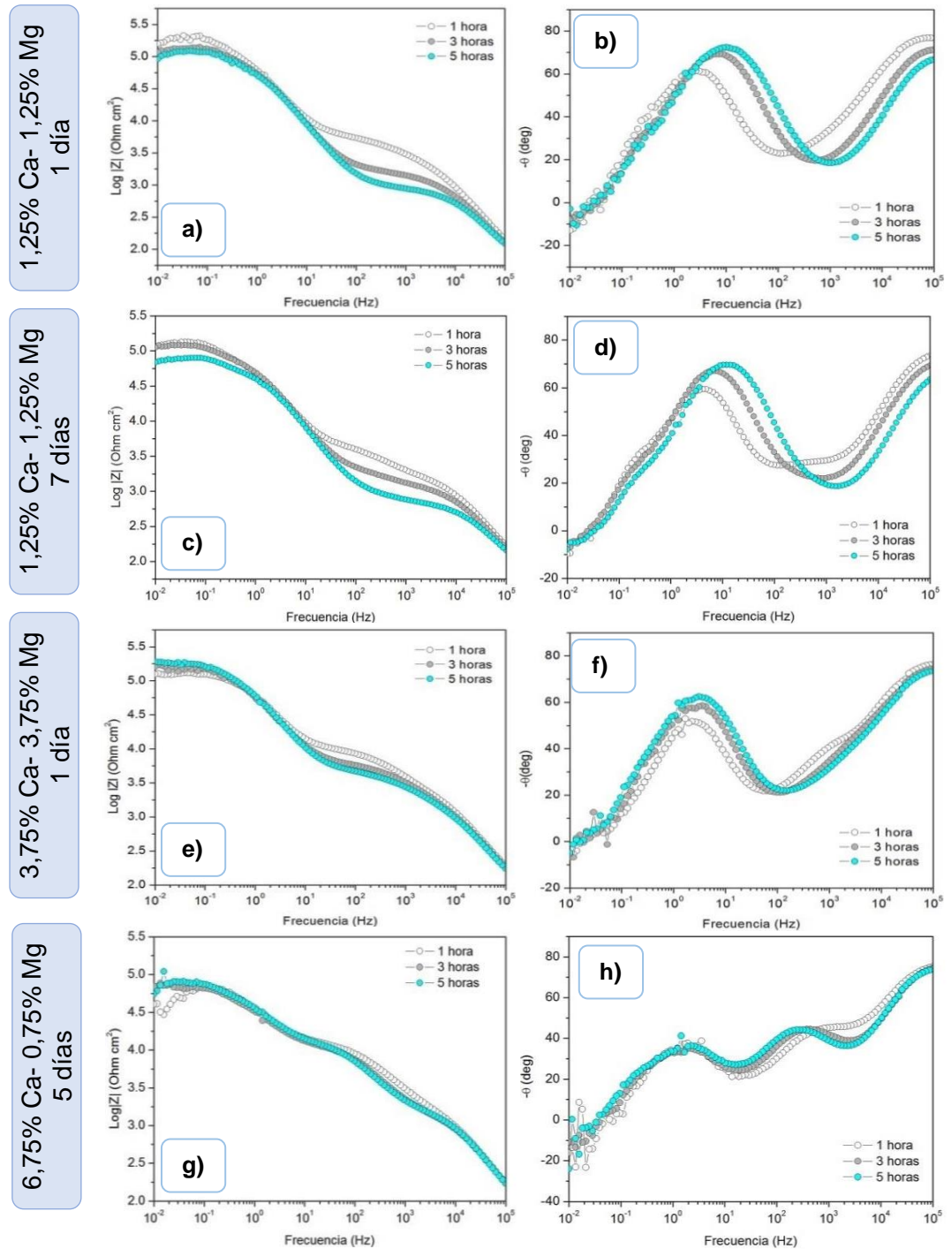
2.4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). Los espectros de impedancia de la aleación con recubrimientos barrera-dopados (SB-SD) después de 5 horas de inmersión en SBF, son presentados en la Figura 9.

Los diagramas de Bode muestran que para recubrimientos SB-SD sintetizados con soles de 1,25%Ca – 1,25%Mg y tiempo de envejecimiento de 1 día, Figura 9(a), se alcanza un valor de impedancia total de $1,60 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ligeramente mayor con respecto a los recubrimientos SB. Sin embargo, para tiempos de envejecimiento de 7 días, Figura 9(c), el valor de impedancia total es de $6,9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que indica que el deterioro de la capa se ve favorecido a mayores tiempos de envejecimiento.

En lo que respecta a los recubrimientos SB-SD sintetizados con soles de mayor contenido total de sales (3,75%Ca – 3,75%Mg) y 1 día de envejecimiento, Figura 9(e), se observa que el valor de impedancia total se mantiene alrededor de valores aproximadamente equivalentes al primer caso mencionado, indicando que para tiempos cortos de envejecimiento, la presencia de una menor o mayor

concentración de sales no afecta significativamente a la resistencia del recubrimiento.

Figura 9. Diagramas de Bode de recubrimientos SB-SD en función del tiempo de inmersión en solución SBF a 37°C.



En el diagrama de ángulo de fase de estos tres sistemas se observan tres constantes de tiempo, Figura 9 (b), (d) y (f), la primera constante aparece a altas frecuencias (10^5 Hz), relacionada con la respuesta a la capa barrera-bioactiva; en la región de medias frecuencias ($1 - 10^2$ Hz), al igual que en los recubrimientos SB, se presenta el solapamiento de dos constantes de tiempo, asociadas a la película de fluoruro y a la transferencia de carga de la doble capa electroquímica. Además, para los recubrimientos SB-SD con 1,25% Ca-1,25% Mg y 7 días de envejecimiento, Figura 9(d), aparece una cuarta constante en la región de bajas frecuencias (0,1-1 Hz), atribuida al proceso de adsorción y desorción de especies intermedias.

Con relación al efecto del calcio, los recubrimientos con mayor contenido de éste elemento y menor cantidad de Mg, Figura 9(g), presentan una impedancia total de $5,48 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo ésta menor comparada con los sistemas anteriores, debido a que la adición de calcio al recubrimiento genera porosidad en el mismo, lo que facilita el acceso del electrolito hacia el sustrato. En el diagrama de ángulo de fase para este sistema, Figura 9(h), se aprecia un cambio significativo con relación a la segunda constante de tiempo, que sufre un desdoblamiento alrededor de 10^3 Hz, relacionada con la formación de una película de productos de corrosión y la difusión de iones a través de ella, resultado de la disolución parcial de la capa de fluoruro de magnesio, indicando que el recubrimiento SB-SD debe presentar algún tipo de degradación para este tiempo de inmersión.

La Figura 10 en conjunto con las Tablas 7 y 8 presentan los modelos de los circuitos equivalentes propuestos en la interpretación de los espectros de impedancia junto con sus respectivos parámetros de ajuste, en donde R_S es la resistencia asociada al electrolito, R_{SB-SD} , CPE_{SB-SD} y R_{fl} , CPE_{fl} son la resistencia y capacitancia no ideal asociadas al recubrimiento barrera-bioactivo (SB-SD) y a la película fluoruro de magnesio, respectivamente; R_{corr} y CPE_{corr} son la resistencia y la capacitancia no ideal referentes a la difusión de especies a través de la película de productos de corrosión [40]; R_{ct} y CPE_{dl} describen la resistencia a la

transferencia de carga y la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica; R_L y L indican la resistencia y la inductancia debido a la adsorción y desorción de especies intermedias.

Figura 10. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia de los recubrimientos SB-SD

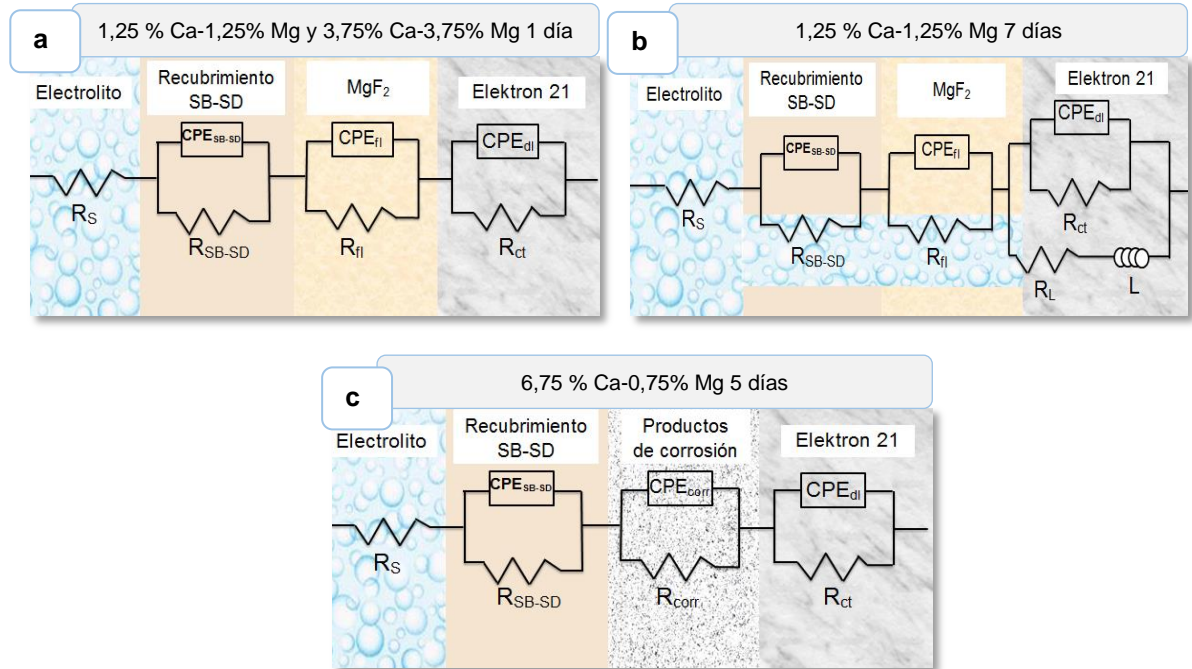


Tabla 7. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para los recubrimientos SB-SD.

t (h)	CPE_{SB-SD} (F/cm^2)	R_{SB-SD} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{fi} (F/cm^2)	R_{fi} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{dl} (F/cm^2)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_L ($\Omega \cdot cm^2$)	L (H/cm^2)	χ^2
1,25% Ca-1,25% Mg 1 día									
1	2,9E-06	126420	1,8E-05	55718	2,7E-07	5125			3,0E-03
3	2,6E-06	91773	2,3E-05	35826	2,4E-07	1625			3,1E-03
5	2,6E-06	84397	2,7E-05	29352	2,2E-07	901,9			3,0E-03
1,25% Ca-1,25% Mg 7 días									
1	1,6E-05	97485	3,4E-06	47838	2,6E-07	1894	1513	7795	3,2E-03
3	5,3E-05	90832	3,2E-06	22957	2,9E-07	1395	799,3	5725	2,4E-03
5	3,4E-05	54739	2,9E-06	20728	5,1E-07	853,1	793	2970	2,2E-03
3,75% Ca-3,75% Mg 1 día									
1	2,9E-06	99353	3,9E-05	40821	5,0E-07	9821			2,5E-03
3	3,0E-06	132610	5,7E-05	17661	4,3E-07	5814			3,0E-03
5	3,0E-06	136460	2,9E-05	16493	4,8E-07	4542			2,2E-03

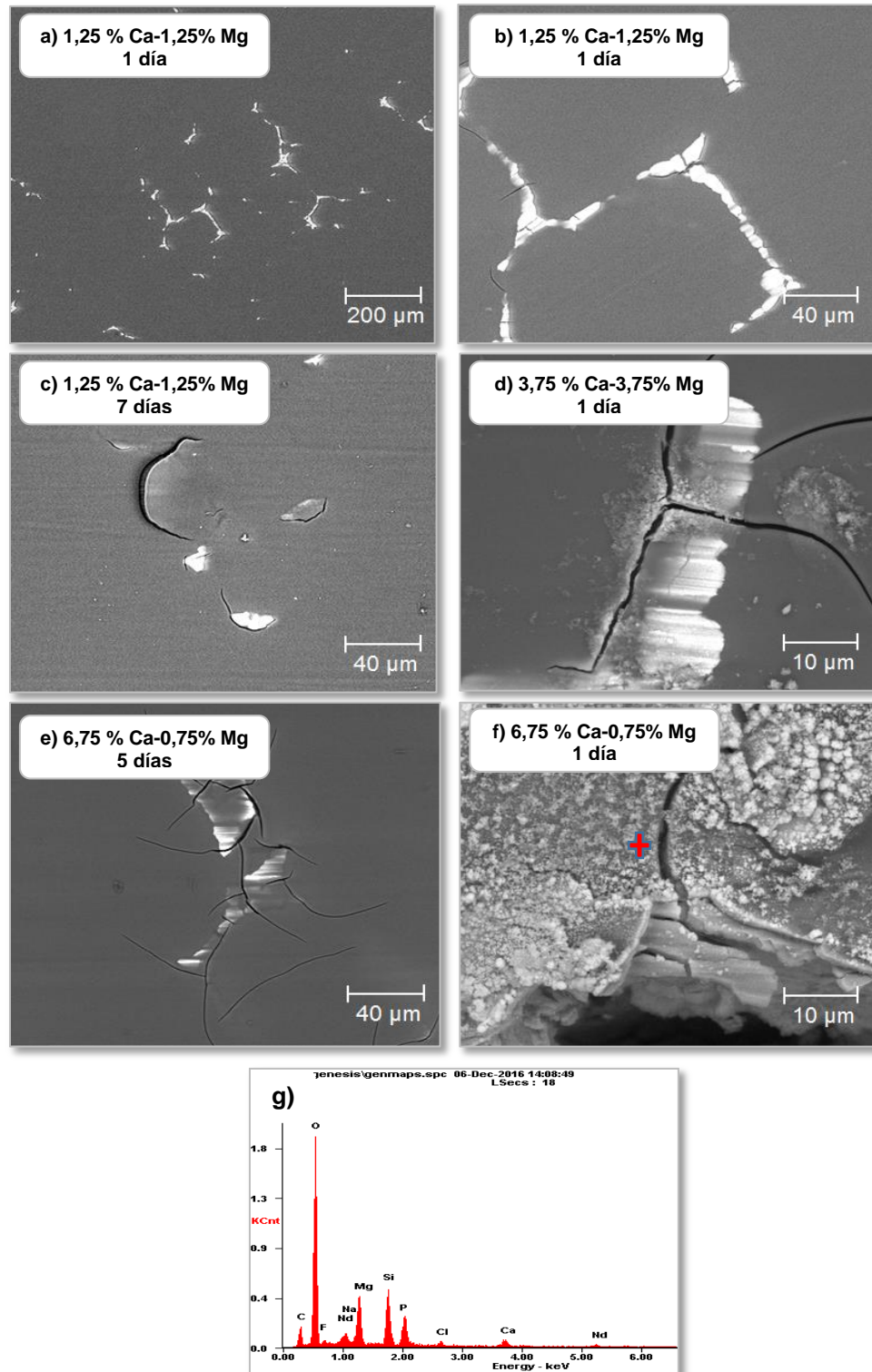
Tabla 8. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para los recubrimientos SB-SD con 6,75% Ca-0,75% Mg 5 días de envejecimiento.

t (h)	CPE _{SB-SD} (F/cm ²)	R _{SB-SD} (Ω.cm ²)	CPE _{corr} (F/cm ²)	R _{corr} (Ω.cm ²)	CPE _{dI} (F/cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	x ²
1	5,6E-06	55170	6,5E-07	12261	5,7E-08	783,3	2,5E-03
3	6,9E-06	58616	7,2E-07	10629	5,7E-08	1031	2,3E-03
5	6,7E-06	69211	7,7E-07	10492	6,6E-08	1219	5,7E-04

En la Figura 11 se presenta el análisis por SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD tras la inmersión en SBF después de 5 horas. Con respecto a los recubrimientos SB-SD con contenido de 1,25 % Ca-1,25% Mg 1 día de envejecimiento, se observa que la película es aparentemente homogénea con presencia de pequeñas grietas alrededor de la fase intermetálica, Figura 11 (a) y (b). La aparición de dichos defectos se hace mayor cuando el tiempo de envejecimiento aumenta, Figura 11 (c), provocando el desprendimiento parcial de la capa. Por otra parte, con el aumento en la concentración de calcio y magnesio en los recubrimientos se comienza a promover la formación de precipitados, Figura 11(d).

Estos, son más evidentes a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento y el contenido de calcio en el recubrimiento, debido a que la tendencia al agrietamiento incrementa, Figura 11(e), y es posible que existan indicios de corrosión causados por la mayor presencia de defectos localizados en los cuales se prolifera la aparición de precipitados, Figura 11(f). Finalmente, el análisis EDX de los recubrimientos con mayor contenido de calcio muestra que existe la formación de precipitados ricos en Ca y P, Figura 11(g), con una relación Ca/P de 0,57 por lo que no se puede descartar que exista un carácter bioactivo del recubrimiento para tiempos más prolongados de inmersión.

Figura 11. Análisis SEM-EDX de recubrimientos SB-SD después de 5 horas de inmersión en solución SBF a 37°C. a) Vista general; b-f) Detalle; g) Análisis EDX



3. CONCLUSIONES

A partir de los resultados mostrados en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los recubrimientos barrera SB proporcionan un notable efecto protector a la aleación Elektron 21 frente al proceso de corrosión, debido a que mejora su comportamiento electroquímico tras la inmersión en fluido fisiológico simulado. No obstante, cuando aumenta el tiempo de exposición en dicho medio, la resistencia a la corrosión del recubrimiento disminuye parcialmente.
- El pretratamiento del sustrato mediante la inmersión en solución de HF promueve la formación de una película de fluoruro de magnesio que permite obtener recubrimientos sol-gel homogéneos y continuos. Sin embargo, la interacción de la solución de HF con la superficie de la aleación genera defectos en la fase intermetálica, dando lugar al agrietamiento y el fallo de los recubrimientos aplicados posteriormente.
- El aumento tanto del contenido de sales de Ca y Mg como del tiempo de envejecimiento en los soles dopados SD, favoreció las reacciones de gelificación del sol, induciendo la aparición de porosidad en la superficie del recubrimiento, lo cual permitió el acceso del electrolito al sustrato y la consecuente reducción en la resistencia a la corrosión en el medio fisiológico. Sin embargo, la formación de precipitados ricos en Ca y P se vio favorecida en recubrimientos SB-SD con alto contenido de Ca, indicando que poseen un potencial carácter bioactivo tras pocas horas de inmersión en SBF.

4. RECOMENDACIONES

Así mismo, se plantean las siguientes recomendaciones:

- Evaluar un pretratamiento diferente buscando reducir el ataque a las fases presentes en la aleación, y así poder evitar, en estas zonas, la aparición de defectos en los recubrimientos.
- Realizar un estudio de bioactividad de los recubrimientos SB-SD con mayor profundidad, desde tiempos de inmersión cortos hasta periodos prolongados en solución SBF con objeto de observar la formación de fosfatos de calcio y su evolución con el tiempo.
- Aumentar el número de capas del recubrimiento barrera con el fin de que la resistencia del recubrimiento no se vea comprometida al incrementar el contenido de dopantes en los soles bioactivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PIÑA, María. Los biomateriales y sus aplicaciones. *Casa del tiempo*. 2010, Vol. 3. p. 55-58.
- [2] CHENA, Fa-Ming & LIU, Xiaohua. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. *Progress in Polymer Science*. 2016, Vol. 53. p. 86-168. ISSN 0079-6700.
- [3] RUEDA, Laura. Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. Trabajo de grado Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2013, p.14. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>
- [4] MANIVASAGAM, Guetha; DHINASEKARAN, Durgalakshmi & RAJAMANICKAM, Asokamani. Biomedical implants: Corrosion and its prevention-a review. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010, Vol. 2. p. 40-54. ISSN 1877-6108.
- [5] PLAZAS, Clara & PERILLA, Jairo. The past, present and near future of materials for use in biodegradable orthopaedic implants. *Ingeniería e Investigación*. 2011, Vol. 31. p. 124-133. ISSN 2248-8723.
- [6] ZAVAGLIA, C. & PRADO DA SILVA, M. Biomaterials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2015, p.1-5. ISSN 2377-2385.
- [7] CHEN, Qizhi & THOUAS, George. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering*. 2015, Vol. 87. p. 1-57. ISSN 0927-796X.
- [8] SALAHSOOR, Meisam & GUO, Yuebin. Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium (MgCa) Alloys processing, and corrosion performance. *Materials*. 2012, Vol. 5. p. 135-155. ISSN 1996-1944.

- [9] HERMAWAN, Hendra; RAMDAN, Dadan & DJUANSJAH, Joy. Metals for Biomedical Applications. En: FAZEL, Reza. *Biomedical Engineering – From Theory to Applications*. Shanghai: INTECH, 2011, p. 411-430. ISBN 978-953-307-637-9.
- [10] RAMAN, Singh; JAFARI, Sajjad & HARANDI, Eslami. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. *Engineering Fracture Mechanics*. 2015, Vol. 137. p. 97-108. ISSN 0013-7944.
- [11] STAIGER, Mark, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*. 2006, Vol. 27. p. 1728–1734. ISSN 1728-1734.
- [12] HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S. & BOCCACCINI, R. Biomedical coatings on magnesium alloys-A review. *Acta Biomaterialia*. 2012, Vol. 8. p. 2442–2455. ISSN 2442-2455.
- [13] KIRKLAND, Nicholas & BIRBILIS, Nick. Magnesium Biocorrosion Experiments. En: *Magnesium Biomaterials: Design, testing, and best practice*. New York: Springer briefs in Materials, 2014, p. 13-21. ISBN 978-3-319-02123-2.
- [14] ZHENG, Yufeng. Design of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications. En: *Magnesium alloys as degradable Biomaterials*. New York: Taylor and Francis Group, 2016, p. 6-9. ISBN 978-1-4665-9806-5.
- [15] AGAR, Sankalp, et al. Biodegradable magnesium alloys: for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering*. 2016, Vol. 68. p. 948-963. ISSN 0928-4931.
- [16] RUBIO, C., et al. El Zinc: Oligoelemento esencial. *Nutrición hospitalaria: Alimentos funcionales*. 2007, Vol. 22. p. 101-107. ISSN 0212-1611.
- [17] KIELBUS A. Microstructure and mechanical properties of Elektron21 alloy after heat treatment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2006, Vol. 20. p. 128-129.

[18] WITTE, F., et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*. 2005, Vol. 26. p. 3557-3563. ISSN 0142-9612.

[19] CHEN, Yongjun, et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia*. 2014, Vol. 10. p. 4561–4573. ISSN 1742-7061.

[20] GU, Xuenan, et al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2009, Vol. 30. p. 484–498. ISSN 0142-9612.

[21] WANG, Duhua & BIERWAGEM, Gordon. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009, Vol. 64. p. 327–338. ISSN 0300-9440.

[22] VILLEGAS, M.A. & FERNANDEZ, N. Preparación de vidrios de silicatos alcalinos por el método sol-gel. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. 1987, Vol. 26. p. 99-108.

[23] S, Ibrahim, et al. Bioactivity studies and adhesion of human osteoblast (hFOB) on silicon-biphasic calcium phosphonate material. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2016, Vol. 23. p. 556-563. ISSN 1319-562X.

[24] P, Lim, et al. Magnesium-calcium/hydroxyapatite (Mg-Ca/HA) composites with enhanced bone differentiation properties for orthopedic applications. *Materials Letters*. 2016, Vol. 172. p. 193-197. ISSN 0167-577X.

[25] VARELA CASELIS, Jenaro; REYES CERVANTES, Eric & RUBIO ROSAS, Efrain. Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA sílice-CaO. *Superficies y vacío*. 2011, Vol. 24. p. 92-95. ISSN 1665-3521.

[26] OWENS, Gareth J, et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*. 2016, Vol. 77. p. 1-79. ISSN 0079-6425.

- [27] SHADANBAZ, Shayli & DIAS, George J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review. *Acta Biomaterialia*. 2014, Vol. 10. p. 2919-2934. ISSN 1742-7061.
- [28] MORENO, Muratore. Biomateriales cerámicos. *Jornadas Canarias de Traumatología y cirugía ortopédica*. 2003, Vol. 17. p. 306.
- [29] HERNÁNDEZ BARRIOS, Carlos Andrés, et al. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2014, Vol. 34. p. 251-261. ISSN 0255-6952.
- [30] RUEDA REYES, Laura Marcela, et al. Desing of TEOS-GPTMS sol-gel coatings on rare earth magnesium alloys employed in the manufacture of orthopaedic implants. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016, Vol. 687. ISSN 1742-6596.
- [31] GUGLIELMI, Massimo. Sol-Gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1997, Vol. 8. p. 443-449. ISSN 0243-6880.
- [32] PROCACCINI, Raul; STUDDERT, Claudia & PELLICE, Sergio. Silver doped silica-methyl hybrid coatings. Structural evolution and antibacterial properties. *Surface & Coatings Technology*. 2014, Vol. 244. p. 92-97. ISSN 0257-8972.
- [33] CONTRERAS GONZALEZ, Geraldine, et al. Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS:GTPMS:APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2015, Vol. 35. p. 222-236. ISSN 2244-7113.
- [34] ANITUA, Eduardo, et al. Effects of Calcium ions on titanium surfaces for bone regeneration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015, Vol. 130. p. 173–181. ISSN 0927-7765.

- [35] WANG, Jingfeng, et al. Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mn-doped Mg–Zn–Ca bulk metallic glass composites. *Materials Science and Engineering*. 2013, Vol. 33. p. 3832–3838. ISSN 0928-4931.
- [36] RITI, P.I.; VULPOIN A; PONTA O; SIMON V. The effect of synthesis route and magnesium addition on structure and bioactivity of sol–gel derived calcium-silicate glasses. *Ceramics International*. 2014, Vol. 40. p. 14741–14748. ISSN 0272-8842.
- [37] RUEDA, Laura. Diseño de recubrimientos Sol-gel híbridos multicapa base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio ZE41 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos. Trabajo de grado Magíster en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2014. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>
- [38] BRUSCIOTTI, Fabiola, et al. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*. 2013, Vol. 67. p. 82-90. ISSN 0010-938X.
- [39] CÓRDOBA, L.C., et al. Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid. *Corrosion Science*. 2016, Vol. 104. p. 152-161. ISSN 0010-938X.
- [40] MOHAMMED IBRAHIM, Jamesh, et al. Effects of zirconium and nitrogen plasma immersion ion implantation on the electrochemical corrosion behavior of Mg-Y-RE alloy in simulated body fluid and cell culture medium. *Corrosion Science*. 2014, Vol. 86. p. 239-251. ISSN 0010-938X.
- [41] ASCENCIO, M; PEKGULERYUZ, M & OMANOVIC, S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid

solution: The influence of immersion time. *Corrosion Science*. 2014, Vol. 87. p. 489-503. ISSN 0010-938X.

[42] SONG, Yingwei, et al. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*. 2009, Vol. 29. p. 1039-1045. ISSN 0928-4931.

[43] ZOMORODIAN, A, et al. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Surface & Coatings Technology*. 2012, Vol. 206. p. 4368-4375. ISSN 0257-8972.

[44] KOKUBO, Tadashi & TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity?. *Biomaterials*. 2006, Vol. 27. p. 2907-2915. ISSN 0142-9612.

[45] RUEDA, Laura, et al. Evaluación de recubrimientos SOL-GEL dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. *Revista Colombiana de Materiales*. 2013, Vol. 5. p. 208-214.

BIBLIOGRAFÍA

AGAR, Sankalp, et al. Biodegradable magnesium alloys: for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering*. 2016, Vol. 68. p. 948-963. ISSN 0928-4931.

ASCENCIO, M; PEKGULERYUZ, M & OMANOVIC, S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. *Corrosion Science*. 2014, Vol. 87. p. 489-503. ISSN 0010-938X.

BRUSCIOTTI, Fabiola, et al. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*. 2013, Vol. 67. p. 82-90. ISSN 0010-938X.

CONTRERAS GONZALEZ, Geraldine, et al. Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS:GTPMS:APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2015, Vol. 35. p. 222-236. ISSN 2244-7113.

HERNÁNDEZ BARRIOS, Carlos Andrés, et al. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2014, Vol. 34. p. 251-261. ISSN 0255-6952.

HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S. & BOCCACCINI, R. Biomedical coatings on magnesium alloys-A review. *Acta Biomaterialia*. 2012, Vol. 8. p. 2442–2455. ISSN 2442-2455.

KIELBUS A. Microstructure and mechanical properties of Elektron21 alloy after heat treatment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2006, Vol. 20. p. 128-129.

KIRKLAND, Nicholas & BIRBILIS, Nick. Magnesium Biocorrosion Experiments. En: *Magnesium Biomaterials: Design, testing, and best practice*. New York: Springer briefs in Materials, 2014, p. 13-21. ISBN 978-3-319-02123-2.

KOKUBO, Tadashi & TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity?. *Biomaterials*. 2006, Vol. 27. p. 2907-2915. ISSN 0142-9612.

OWENS, Gareth J, et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*. 2016, Vol. 77. p. 1-79. ISSN 0079-6425.

PLAZAS, Clara & PERILLA, Jairo. The past, present and near future of materials for use in biodegradable orthopaedic implants. *Ingeniería e Investigación*. 2011, Vol. 31. p. 124-133. ISSN 2248-8723.

RAMAN, Singh; JAFARI, Sajjad & HARANDI, Eslami. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. *Engineering Fracture Mechanics*. 2015, Vol. 137. p. 97-108. ISSN 0013-7944.

RUEDA REYES, Laura Marcela, et al. Desing of TEOS-GPTMS sol-gel coatings on rare earth magnesium alloys employed in the manufacture of orthopaedic implants. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016, Vol. 687. ISSN 1742-6596.

RUEDA, Laura, et al. Evaluación de recubrimientos SOL-GEL dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. *Revista Colombiana de Materiales*. 2013, Vol. 5. p. 208-214.

RUEDA, Laura. Diseño de recubrimientos Sol-gel híbridos multicapa base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio ZE41 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos. Trabajo de grado Magíster en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2014. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>

RUEDA, Laura. Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. Trabajo de grado Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2013, p.14. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>

S, Ibrahim, et al. Bioactivity studies and adhesion of human osteoblast (hFOB) on silicon-biphasic calcium phosphonate material. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2016, Vol. 23. p. 556-563. ISSN 1319-562X.

SHADANBAZ, Shayli & DIAS, George J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review. *Acta Biomaterialia*. 2014, Vol. 10. p. 2919-2934. ISSN 1742-7061.

SONG, Yingwei, et al. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*. 2009, Vol. 29. p. 1039-1045. ISSN 0928-4931.

STAIGER, Mark, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*. 2006, Vol. 27. p. 1728–1734. ISSN 1728-1734.

WANG, Jingfeng, et al. Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mn-doped Mg–Zn–Ca bulk metallic glass composites. *Materials Science and Engineering*. 2013, Vol. 33. p. 3832–3838. ISSN 0928-4931.

WITTE, F., et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*. 2005, Vol. 26. p. 3557-3563. ISSN 0142-9612.

ZHENG, Yufeng. Design of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications. En: *Magnesium alloys as degradable Biomaterials*. New York: Taylor and Francis Group, 2016, p. 6-9. ISBN 978-1-4665-9806-5.

ZOMORODIAN, A, et al. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Surface & Coatings Technology*. 2012, Vol. 206. p. 4368-4375. ISSN 0257-8972.

ANEXOS

ANEXO A

La solución SBF (Simulated Body Fluid) empleada para el desarrollo de este proyecto fue preparada a partir de lo expuesto por Kokubo y colaboradores en el 2006 [42]. Su composición se presenta a continuación:

Reactivo	Cantidad
NaCl	8.035 g
NaHCO ₃	0.355 g
KCl	0.225 g
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.231 g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311 g
1.0M-HCl	39-44 ml
CaCl ₂	0.292 g
Na ₂ SO ₄	0.072 g
Tris	6.118 g