

**ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL BIOSISTEMA COMPUESTO POR Ti6AL4V –
BIOVIDRIO/TiO₂ – SOLUCIÓN SBF**

DIEGO FERNANDO HERNÁNDEZ PARDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL BIOSISTEMA COMPUESTO POR Ti6AL4V –
BIOVIDRIO/TiO₂ – SOLUCIÓN SBF**

DIEGO FERNANDO HERNÁNDEZ PARDO

**Trabajo de investigación para optar el título de:
Magíster en Ingeniería de Materiales**

Directora:

Ph. D. Elcy María Córdoba Tuta

Codirector:

Ph. D. Jaime Enrique Meneses Fonseca

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A Dios y en honor a mi madre Lucia Pardo.

"Madre gracias por tanta dedicación, paciencia y amor que me entregaste en vida, se que Dios con su infinito amor te tiene gozando en sus brazos porque fuiste un excelente ser humano"

AGRADECIMIENTOS

Como autor de este trabajo de investigación expreso mis más sinceros agradecimientos a:

La Profesora Elcy María Córdoba Tuta directora del proyecto, por su paciencia, dedicación, guía y entrega en esta investigación, gracias profesora por sus consejos que indudablemente me han ayudado a ser una mejor persona. Nuevamente reitero mi admiración hacia usted, un ejemplo a seguir.

Al profesor Jaime Enrique Meneses Fonseca codirector del proyecto por su colaboración en el montaje óptico.

A la vicerrectoría de investigación y extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de este trabajo de investigación, a través del proyecto 5441 titulado “OBTENCIÓN POR SOL – GEL DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO REFORZADO CON Al_2O_3 Y TiO_2 SOBRE Ti_6Al_4V Y ACERO INOXIDABLE AISI 316L PARA SU USO EN IMPLANTES ORTOPÉDICOS”.

Al Doctor Prospero Acevedo, por su valiosa ayuda en el desarrollo y análisis del estudio electroquímico.

A la Profesora Ana Emilse Coy, por sus consejos y apoyo durante el proyecto.

A la Doctora Nelly Cecilia Alba de Sánchez de la Universidad Autónoma del Occidente (Cali-Colombia), por su colaboración y disposición para el desarrollo de las pruebas de adherencia en los recubrimientos.

A los Ingenieros Sadae Quiroga, Fabián Durán y Yasmín Vega, porque a través de sus investigaciones se pudo plantear y direccionar en gran medida este trabajo.

A Leidy Hernández, profesional de la coordinación de posgrado por su colaboración en todos los trámites académicos.

A Silvia Serrano, secretaria del posgrado en ingeniería de materiales por su ayuda en todas las diligencias administrativas y académicas.

A los profesores y técnicos que de una u otra manera tuvieron que ver con este trabajo y me colaboran con toda la disposición.

CONTENIDO

	PÁG
INTRODUCCIÓN.....	20
1. OBJETIVOS	24
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
2. ANTECEDENTES.....	25
3. MARCO TEÓRICO	32
3.1 BIOMATERIALES.....	32
3.1.1 Biometales.....	32
3.1.2 Biocerámicos.....	35
3.2 PROCESO SOL –GEL.....	39
3.3 TÉCNICA DIP – COATING.....	41
3.4 PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS SUPERFICIALES	42
3.4.1 Mojabilidad y ángulo de contacto	42
3.4.1.1 Determinación del ángulo de contacto (θ) por el método de la gota adyacente.....	44
3.4.1.2 Determinación de la tensión superficial del líquido (γ_{lv}) por el método de la gota pendiente	44
3.4.1.3 Determinación de la energía superficial del sólido y la tensión interfacial sólido – líquido a través del método de Owens, Wendt, Rubel y Kaelble (OWRK).....	47
3.4.2 Determinación del trabajo de adhesión.....	49
3.5 ELECTROQUÍMICA DE SISTEMAS CORROSIVOS.....	51

3.5.1 Polarización Potenciodinámica	51
3.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	54
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	59
4.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOLES Y POLVOS DE BIOVIDRIO, TiO ₂ Y BIOVIDRIO/TiO ₂	59
4.1.1 Preparación del sol de Biovidrio.....	59
4.1.2 Preparación del sol de TiO ₂	60
4.1.3 Preparación de los soles mixtos de Biovidrio/TiO ₂	60
4.1.4 Caracterización de los soles	60
4.1.5 Preparación y caracterización de los polvos de Biovidrio, TiO ₂ y Biovidrio/TiO ₂	61
4.2 ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL SISTEMA INTERFACIAL ALEACIÓN DE Ti6Al4V – SOLES DE BIOVIDRIO/TiO ₂	61
4.2.1 Preparación de los sustratos metálicos de Ti6Al4V con diferentes rugosidades	61
4.2.2 Determinación de las características fisicoquímicas entre la aleación Ti6Al4V y los soles Biovidrio/TiO ₂	62
4.2.2.1 Angulo de contacto formado entre el sustrato Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO ₂	62
4.2.2.2 Tensión superficial de los soles de Biovidrio/TiO ₂ y energía superficial del Ti6Al4V.	64
4.2.2.3 Trabajo de adhesión sustrato Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO ₂ (WaSL)..	65
4.2.3 Evaluación de las características físicas de los recubrimientos	65
4.3 ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL SISTEMA INTERFACIAL RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO ₂ - FLUIDO CORPORAL SIMULADO....	66
4.3.1 Obtención de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂	67
4.3.2 Determinación de las características fisicoquímicas del sistema interfacial recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ – fluido corporal simulado (SBF).	67

4.3.3 Evaluación de la bioactividad in vitro en SBF de los recubrimientos de biovidrio/TiO ₂	68
4.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS DE Ti6Al4V CON Y SIN LOS RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO ₂	69
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	71
5.1 CARACTERIZACIÓN DE SOLES Y POLVOS DE BIOVIDRIO/TiO ₂ OBTENIDOS A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.	71
5.1.1 Caracterización de soles.....	71
5.1.1.1 Espectros de infrarrojos	71
5.1.1.2 Curvas de gelificación de los soles	73
5.1.2 Caracterización de los polvos cerámicos de Biovidrio/TiO ₂	75
5.1.2.1 Difractogramas de rayos X.....	75
5.1.2.2 Espectros de Infrarrojos	77
5.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA SUPERFICIAL DEL SISTEMA SOLES DE BIOVIDRIO/TiO ₂ – SUSTRATO Ti6Al4V.....	79
5.2.1 Preparación de los sustratos de Ti6Al4V y medida de su rugosidad	79
5.2.2 Parámetros fisicoquímicos para el sistema soles de Biovidrio/TiO ₂ – sustrato de Ti6Al4V	81
5.2.2.1 Tensión superficial de los soles de biovidrio/TiO ₂ (γ_{LV}).....	82
5.2.2.2 Ángulo de contacto soles/Ti6Al4V (θ)	83
5.2.2.3 Energía superficial del sustrato de Ti6Al4V (γ_{SV})	90
5.2.2.4 Tensión interfacial (γ_{SL}) y trabajo de adhesión (W_{aSL}) para el sistema Ti6Al4V – soles de biovidrio/TiO ₂	92
5.2.3 Conformación y caracterización física de los recubrimientos de biovidrio/tio ₂	94
5.2.3.1 Caracterización de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ antes de calcinación (secados a temperatura ambiente).....	95
Figura 23. Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ antes de calcinación: a) B1T0, b) B1T1 y c) B0T1.....	96

5.2.3.2 Caracterización de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ después de calcinación.....	101
5.3 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL SISTEMA INTERFACIAL RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO ₂ – FLUIDO CORPORAL SIMULADO (SBF).....	111
5.3.1 Ángulo de contacto (θ), tensión superficial (γ_l), energía superficial (γ_{sv}), tensión interfacial γ_{sl} y trabajo de adhesión (W_{aSL}) de los sistemas recubrimientos de biovidrio/TiO ₂ – SBF.....	111
5.3.2 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos	114
5.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS BIOVIDRIO/TiO ₂ ANTES Y DESPUÉS DE INMERSIÓN EN SBF.	128
5.4.1 Potencial a Circuito Abierto (OCP).....	128
5.4.2. Resistencia a la polarización lineal (RPL)	130
5.4.3 Curvas de Polarización Potenciodinámica	132
5.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	135
6. CONCLUSIONES	142
7. RECOMENDACIONES.....	144
REFERENCIAS	145
BIBLIOGRAFÍA.....	161
ANEXOS	177

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación gráfica de (a) red cristalina de SiO ₂ , (b) red de SiO ₂ vítrea y (c) red de sílice con modificadores de red.	36
Figura 2. Etapas de la técnica Dip-Coating.	42
Figura 3. Esquema del ángulo de contacto.	43
Figura 4. Sistema óptico para medición del ángulo de contacto en superficies sólidas y tensiones superficiales de líquidos.	45
Figura 5. Imagen ilustrativa del método de la gota pendiente, indicando los parámetros Ds y DE.	46
Figura 6. Imagen gráfica para definir el trabajo de adhesión.	50
Figura 7. Esquema de las curvas de Tafel.	52
Figura 8. Representación de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrodo/solución.	54
Figura 9. Diagrama de Nyquist.	56
Figura 10. Diagrama de Bode, Z vs f.	57
Figura 11. Diagrama de Bode, θ vs f.	57
Figura 12. Montaje óptico para la medición de ángulo de contacto.	63
Figura 13. Gota depositada sobre Ti6Al4V.	64
Figura 14. Montaje óptico para la determinación de la tensión superficial.	65
Figura 15. Espectros FTIR de los soles con diferentes relaciones molares Biovidrio/TiO ₂	72
Figura 16. Curvas de viscosidad vs tiempo. a) sol de biovidrio puro (B1T0), b) sol de TiO ₂ (B0T1) y c) sol de Biovidrio/TiO ₂ (B1T1).	75
Figura 17. Difractogramas de los composites Biovidrio/TiO ₂ calcinados a 700 °C.	77
Figura 18. Espectros FT-IR de los composites Biovidrio/TiO ₂	78

Figura 19. Imágenes en 2D y 3D obtenidos por AFM y MOC del sustrato Ti6Al4V desbastado con lijas números 120 (a y b), 600 (c y d) y 1200 (e y f).	81
Figura 20. Variación de γ_{LV} de los soles Biovidrio/TiO ₂ con respecto a la viscosidad.....	83
Figura 21. Vista superior de las gotas del sol de Biovidrio con diferentes viscosidades, depositados sobre sustratos de Ti6Al4V con diferentes rugosidades.	87
Figura 22. Representación gráfica para la obtención de la energía superficial (γ_{SV}).....	91
Figura 23. Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ antes de calcinación: a) B1T0, b) B1T1 y c) B0T1.....	96
Figura 24. Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ calcinados a 700 °C durante 1 hora.	103
Figura 25. Comportamiento del Coeficiente de fricción y la Fuerza de indentación con respecto al desplazamiento en el eje x del indentador para la película B1T0 obtenida con viscosidad de 3,5 cP, sustrato desbastado con lija 600 y calcinación.	108
Figura 26. Diferencia entre las energías superficiales e interfaciales de los recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ en contacto con SBF.	114
Figura 27. Concentración de Ca en la solución SBF vs Tiempo de inmersión. ...	115
Figura 28. Concentración de P en la solución SBF vs Tiempo de inmersión.	116
Figura 29. Variación de pH con respecto al tiempo de inmersión en SBF.....	117
Figura 30. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos Biovidrio sintetizados a viscosidades de 3,5 y 6,5 cP antes y después de 14 días en inmersión en SBF.	120
Figura 31. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos con relaciones molares Biovidrio/TiO ₂ de 9:1 (a), 1:1(b), 1:9 (c) y 0:1 (d).	123
Figura 32. Espectros FTIR de los biocerámicos Biovidrio/TiO ₂ antes y después de 14 días de inmersión en SBF.....	127

Figura 33. Potencial de circuito abierto de los recubrimientos Biovidrio/TiO ₂ a 0 días de inmersión en SBF.....	129
Figura 34. Potencial de circuito abierto de los recubrimientos Biovidrio/TiO ₂ a 7 días de inmersión en SBF.....	130
Figura 35. Curvas de resistencia a la polarización lineal de los recubrimientos biovidrio/TiO ₂ . a) 0 días de inmersión. b) 7 días de inmersión.....	131
Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de biovidrio/TiO ₂ a 0 días de inmersión.	133
Figura 37. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de biovidrio/TiO ₂ a 7 días de inmersión.	134
Figura 38. Diagramas de las Z Vs frecuencia de las probetas antes (a) y después (b) de su inmersión en SBF durante 7 días.	136
Figura 39. Diagramas de Bode para las probetas antes y después de su inmersión en SBF durante 7 días.....	138

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades mecánicas del Ti6Al4V (ASTM F136) para su uso como biomaterial.	33
Tabla 2. Composición química de la aleación Ti6Al4V.....	34
Tabla 3. Propiedades mecánicas del hueso cortical, biovidrio, hidroxiapatita y vitrocerámico.	38
Tabla 4. Diseño experimental del estudio fisicoquímico del sistema interfacial recubrimientos de biovidrio/TiO ₂ – fluido fisiológico simulado (SBF).	67
Tabla 5. Comparación de las composiciones del fluido corporal simulado de Kokubo y del plasma humano.	68
Tabla 6. Rugosidad de los sustratos de Ti6Al4V desbastados con lija número de grano 120, 600 y 1200.	80
Tabla 7. Ángulos de contacto experimental y teórico formado entre sustratos metálicos y glicerina.	84
Tabla 8. Valores de ángulo de contacto para el sistema Ti6Al4V – soles de Biovidrio.....	85
Tabla 9. Valores de ángulo de contacto para el sistema Ti6Al4V – soles de TiO ₂	88
Tabla 10. Valores de ángulo de contacto para el sistema Ti6Al4V – soles de biovidrio/TiO ₂ (B1T1).....	89
Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos utilizados para la determinación de la energía superficial de la aleación Ti6Al4V (γ_{SV}).....	91
Tabla 12. Energía superficial (γ_{SV}) del sustrato de Ti6Al4V.	92
Tabla 13. Valores de tensión interfacial γ_{SL} y trabajo de adhesión (W_{SL}^a) para los sistemas Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO ₂	92

Tabla 14. Espesores calculados para los recubrimientos Biovidrio/TiO ₂ antes de calcinación.	100
Tabla 15. Resultados de las pruebas de adherencia de los sistemas Biovidrio/TiO ₂ estudiados.	108
Tabla 16. Espesores de los recubrimientos calcinados a 700°C.	110
Tabla 17. Parámetros fisicoquímicos superficiales de los sistemas recubrimientos de Biovidrio/TiO ₂ –SBF.	112
Tabla 18. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos biovidrio/TiO ₂ a 0 días de inmersión.	134
Tabla 19. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos biovidrio/TiO ₂ a 7 días de inmersión.	135

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS	177
ANEXO B. ESTABILIDAD DE LOS SOLES	178
ANEXO C. PERFILES DE GOTAS DE SBF DEPOSITADAS SOBRE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO ₂	179
ANEXO D. MICROGRAFÍAS DE LOS SISTEMAS BIOVIDRIO/TiO ₂ SIN CALCINAR	185
ANEXO E. MICROGRAFÍAS DE LOS SISTEMAS BIOVIDRIO/TiO ₂ CALCINADAS A 700°C	188
ANEXO F. IMÁGENES SEM DE LOS ESPESORES DE LAS PELÍCULAS	192

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO FISCOQUÍMICO DEL BIOSISTEMA COMPUESTO POR Ti6Al4V – BIOVIDRIO/TiO₂ – SOLUCIÓN SBF*

AUTOR: HERNÁNDEZ PARDO, Diego Fernando **

PALABRAS CLAVE: Biovidrio, TiO₂, sol-gel, SBF, biorecubrimientos, ángulo de contacto, tensión superficial, tensión interfacial y energía superficial.

DESCRIPCIÓN

Se evaluó el efecto de las características fisicoquímicas de los sistemas Ti6Al4V–soles de biovidrio/TiO₂ y Ti6Al4V recubierto con biovidrio/TiO₂–SBF, sobre la homogeneidad, adherencia y bioactividad de los recubrimientos obtenidos por sol-gel. A partir de los soles estables de TiO₂ y biovidrio, se obtuvieron soles con diferentes relaciones molares de biovidrio/TiO₂, a los cuales se les realizaron las medidas de ángulo de contacto, tensión superficial y tensión interfacial con el sustrato de Ti6Al4V, considerando como variables la rugosidad del sustrato y la viscosidad de los soles. Los sistemas presentaron comportamiento hidrofílico, el cual disminuye cuando la viscosidad es igual o superior a 16,5cP para el caso del biovidrio puro y 13cP para los soles de TiO₂ y la mezcla 50%biovidrio-50%TiO₂, pues se observa la formación de un ángulo aparente sobre la superficie del sustrato, el cual es modificado por la rugosidad del sustrato ya que a altas rugosidades (29,034µm) los canales formados anclan el sol aumentando la medida del ángulo. Una vez calcinados los recubrimientos a 700°C, aquellos desarrollados a 6,5 cP y rugosidad del sustrato de 0,47µm mostraron la mejor calidad, por lo que se escogieron como referencia para evaluar las características fisicoquímicas superficiales con respecto al fluido fisiológico simulado (SBF). Los recubrimientos de biovidrio presentaron las condiciones superficiales más favorables para la interacción con el SBF ($\gamma_{SL}=-1,38\text{mJ/m}^2$ y $\gamma_{SV}=52,07\text{mJ/m}^2$), hecho que fue corroborado con la exposición de los mismos al SBF durante 14 días, luego de los cuales el análisis SEM-EDS evidenció la formación de apatitas sobre tal recubrimiento. Finalmente se evaluó el carácter protector de los recubrimientos, mediante las técnicas de polarización potenciodinámica, RPL y EIS, las cuales indicaron que el recubrimiento más bioactivo (el biovidrio), es el que ofrece menor protección a la corrosión del sustrato por su exposición al SBF.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director PhD. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector Ph.D. Jaime Enrique Meneses Fonseca.

ABSTRACT

TITLE: Physicochemical study about the composed biosystem of Ti6AL4V – Bioactive glass /TiO₂ – SBF solution .

AUTHOR: HERNÁNDEZ PARDO, Diego Fernando **

KEYWORDS: Bioactive glass, TiO₂, sol-gel, SBF, biorecovery, contact angle, surface tension, interfacial tension, surface energy.

DESCRIPTION

The effect of the physicochemical properties of the Ti6Al4V-biovidrio/TiO₂ sols and Ti6Al4V coated-SBF systems was evaluated considering the homogeneity, adhesion and bioactivity of the coatings obtained by sol-gel. From the stable sols of TiO₂ and bioglass, it was possible to obtain sols with different molar ratio of bioglass/TiO₂, which were characterized according to their contact angle, surface tension and interfacial tension with the Ti6Al4V substrate taking into account as variables substrate roughness and sols viscosity. The systems presented a hydrophilic behavior which decreases when the viscosity is the same or higher than 16,5cP for the pure bioglass and 13cP for TiO₂ and mixture 50% bioglass - 50%TiO₂ sols, due to that it was observed a contact angle on the substrate surface which is modified by the substrate roughness considering that at high roughness (29,034μm) the substrate channels retain the sol, which increases the measure of contact angle. After calcination of the coatings at 700 °C, those developed at 6,5cP with a substrate roughness of 0,47μm showed better quality. For this reason, they were chosen as reference to assess the superficial physicochemical features with the simulated body fluid (SBF). The bioactive glass coatings showed superficial conditions more favorable for the interaction with the SBF ($\gamma_{SL}=1,38\text{mJ/m}^2$ and $\gamma_{SV}=52,07\text{mJ/m}^2$). Which was confirmed by exposure of this coating to the SBF during 14 days. After this time, the SEM-EDS analysis showed the formation of apatites over the coating. Finally, the coating protective nature was evaluated by potentiodynamic polarization, LPR and EIS techniques, which indicated that the most bioactive coating (bioglass) is the least protects the substrate by its exposure to SBF.

* Final project

** Physicochemical engineering faculty. Metallurgical engineering and materials science school. Magister in materials engineering. Director PhD. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector Ph.D. Jaime Enrique Meneses Fonseca.

INTRODUCCIÓN

Uno de los implantes ortopédicos más comunes es el de cadera, el cual consta básicamente de tres componentes articulares: cotilo (esfera que reemplaza la cabeza femoral) fabricada de cerámicos bioinertes, dado que debe ser resistente al desgaste por fricción con el interior del acetábulo, el cual está fabricado en su interior de polietileno, mientras que su exterior es metálico al igual que el vástago, ya que debe resistir las altas cargas a las que está expuesto el hueso femoral ^[1].

Un aspecto crítico en el funcionamiento de estos implantes es la fijación del vástago metálico al hueso. La forma más sencilla de fijación es mediante el empleo de un cemento polimérico (polimetilmetacrilato), que viene preparado para su utilización *in situ*, y que polimeriza durante la intervención quirúrgica fijando muy rápidamente el implante al hueso.

Sin embargo, a veces la reacción de polimerización no es completa, lo que conlleva a que una cantidad apreciable del monómero de partida pueda quedar en forma de monómero libre, sin polimerizar, dentro de la masa de cemento ^[2]. Este monómero libre puede ser extraído y así entrar en la corriente sanguínea o interactuar con los tejidos vecinos; pudiéndose desarrollar muchas reacciones alérgicas como consecuencia de esta liberación.

Además, la polimerización es una reacción fuertemente exotérmica, por lo que el tejido óseo de la interfase que está en contacto directo con el cemento puede calentarse hasta alcanzar los 70°C o más. La exposición del tejido óseo a tales temperaturas produce la muerte celular y finalmente su necrosis. Las células muertas serán entonces atacadas por los medios disponibles del sistema inmunológico, tales como los macrófagos, y en su substitución hay aposición de

células de tipo fibroblástico originándose así un tejido de tipo fibroso, que encapsula la prótesis sin darle estabilidad mecánica en la interfase, pues este tejido es blando. Ésto produce una deficiente fijación de la prótesis y de movimiento en torno a la localización normal, produciéndose dolor agudo, por lo que al final es necesaria una nueva intervención quirúrgica de revisión muy invasiva ^[2].

Para sobrepasar los problemas asociados a las prótesis cementadas, se han planteado métodos alternativos de fijación del implante al tejido óseo, entre los que se destaca el recubrimiento del implante metálico con cerámicos bioactivos ^[3, 4, 5]. Los cerámicos bioactivos tienen la capacidad de unirse directamente al hueso a través de una capa de carbohidroxiapatito (CHA), biológicamente activa, que proporciona la unión interfacial con el tejido y crea las condiciones adecuadas para el posterior crecimiento de hueso nuevo. Entre los cerámicos bioactivos que podrían usarse como recubrimientos de las prótesis óseas se destacan el fosfato tricálcico (TCP), la hidroxiapatita (HA) y los biovidrios ^[9].

Aunque el fosfato tricálcico es bien tolerado por el cuerpo humano, su reacción con los tejidos y fluidos del organismo es muy rápida, de tal forma que no garantiza la estabilidad del implante durante el tiempo de crecimiento de nuevo hueso. La hidroxiapatita sintética, pura y cristalina, es reactiva, pero presenta una cinética de disolución muy retardada bajo condiciones fisiológicas normales ^[2], por lo que tampoco garantiza la fijación del implante, específicamente en las etapas iniciales del proceso de recuperación del paciente. Los vidrios bioactivos también podrían usarse como materiales de adhesión al hueso, pero presentan el mismo problema del TCP, es decir se disuelven muy rápidamente en el organismo.

Lo anterior deja de manifiesto que para sistematizar y masificar el uso de recubrimientos de cerámicos bioactivos, para la fijación de las prótesis metálicas, se debe primero desarrollar un material que garantice un equilibrio entre las

cinéticas de su disolución y de formación de hueso nuevo; de tal forma que se asegure la estabilidad del sistema a corto, mediano y largo plazo.

En este sentido, la combinación de un cerámico bioactivo (como el biovidrio) con uno bioinerte (como el dióxido de titanio) podría tener una alta efectividad como recubrimiento de implantes óseos; dado que tal *composite* proveería un alto grado de bioactividad (debida al biovidrio), junto con una buena resistencia mecánica (proporcionada por el TiO_2), garantizándose así la estabilidad del implante en todo momento.

Aunque ya se han realizado algunos estudios al respecto ^[6, 7, 8], la totalidad de ellos se han centrado en la síntesis y caracterización química de biocomposites. En la mayoría de tales investigaciones, la bioactividad del material se ha estudiado desde un punto de vista netamente químico, sin tener en cuenta la fisicoquímica del sistema, lo cual ha dejado vacíos en el estado del conocimiento sobre los mecanismos involucrados en la bioactividad de los biomateriales.

Por tal motivo, en el presente proyecto se abordó el tema de la bioactividad *in vitro* de recubrimientos mixtos (biovidrio/ TiO_2) a partir de su caracterización fisicoquímica y de la influencia que ésta ejerce sobre la respuesta bioactiva de los mismos.

Dado que las características superficiales de los recubrimientos son influenciados por el método y condiciones de síntesis, el estudio fisicoquímico abarcó también el sistema sustrato (Ti6Al4V) – soles de biovidrio/ TiO_2 . Por tanto, en esta parte de la investigación se evaluó la influencia de variables tales como rugosidad del sustrato, composición y viscosidad del sol sobre las características fisicoquímicas del sistema, así como el efecto de tales características en la homogeneidad y fuerza de adhesión de los recubrimientos

Por último, con el ánimo de evaluar el carácter protector que ejercen los recubrimientos con diferentes composiciones de biovidrio/TiO₂ a la corrosión del sustrato metálico de Ti6Al4V, se incluyó un estudio electroquímico de los diferentes sistemas de películas en fluido corporal simulado, por técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización (RPL) y espectroscopía de impedancia compleja (EIS).

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar los efectos que tienen las características fisicoquímicas de los sistemas Ti6Al4V – soles de biovidrio/TiO₂ y Ti6Al4V recubierto con biovidrio/TiO₂ – solución SBF sobre la homogeneidad, adherencia y bioactividad de los recubrimientos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto de las características fisicoquímicas del sistema aleación Ti6Al4V – soles mixtos de biovidrio/TiO₂ sobre la homogeneidad y fuerza de adhesión de los recubrimientos obtenidos a partir de tal sistema.
- Determinar la influencia de las propiedades fisicoquímicas del sistema compuesto por recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ sobre Ti6Al4V y fluido fisiológico simulado en la bioactividad *in vitro* de tales recubrimientos.
- Evaluar el comportamiento electroquímico del biosistema aleación de Ti6Al4V – recubrimientos de biovidrio/TiO₂ – solución SBF mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámicas.

2. ANTECEDENTES

La evolución con el tiempo de los biomateriales se puede dividir en cuatro generaciones diferentes ^[9]:

La primera generación de materiales usados en medicina (suturas, prótesis, implantes) fueron los materiales metálicos (acero y platino) y polímeros sintéticos (nylon, celofán, poliestireno), seleccionados principalmente por su resistencia mecánica y mínima inducción de reacciones tisulares ^[10]. Sin embargo, la persistencia de estos materiales en los tejidos por largo tiempo, producían una reacción inflamatoria crónica que causaba problemas debido a degradación del implante, contractura de la capsula fibrosa, infección o cáncer ^[11].

Ya en los años cincuenta se comenzó a producir una segunda generación de materiales basados principalmente en titanio y sus aleaciones, específicamente diseñados para aplicaciones biomédicas concretas (implantes de cadera, dentales, miembros inferiores y superiores), debido a que tales materiales eran tolerados por el organismo y no reaccionaban al contacto con el medio biológico. Estos materiales junto con otros, como los polímeros termoplásticos, dominan hoy en día el mercado de prótesis óseas y dispositivos implantables.

En la década de los ochenta, la sociedad científica que trabajaba en biomateriales cambia su concepción negativa sobre las reacciones químicas entre los implantes y los tejidos vivos ^[12]. Es entonces, cuando se comienza a desarrollar, diseñar y comercializar la tercera generación de biomateriales al acuñarse el término de bioactividad ^[13], propiedad de un material implantado de interactuar con el tejido vivo. Estos nuevos materiales bioactivos presentan características, e incluso composiciones, semejantes a aquellas encontradas en sistemas biológicos. Los

ejemplos más claros de este tipo de materiales los constituyen los biovidrios, la hidroxiapatita y la wollastonita para la reparación ósea ^[14].

Finalmente, la cuarta generación de biomateriales es aquella que hoy en día se encuentra en fase de desarrollo, constituida por los llamados materiales inteligentes o multifuncionales, capaces de responder de modo reversible y controlable ante diferentes estímulos físicos o químicos externos modificando alguna de sus propiedades. Por ejemplo, en la actualidad pequeños tubos de acople hechos de metal, llamados “stents”, están siendo implantados en arterias para reforzarlas y prevenir bloqueos posteriores. Los científicos predicen que los “stents” del futuro serán inteligentes, se inyectarán directamente en las venas, utilizando sólo procedimientos médicos sencillos, y adquirirán la forma deseada en la arteria afectada, ampliando y mejorando la circulación sanguínea ^[15].

De la misma forma que los biomateriales han seguido una evolución de acuerdo a las necesidades surgidas y al desarrollo conjunto de la ciencia de materiales junto con la biomedicina; los biocerámicos, en concreto, han seguido una trayectoria similar, llegándose actualmente a proponer su uso en diversas aplicaciones biomédicas.

La aplicación directa de los biocerámicos se inició con la utilización de los biocerámicos inertes para solucionar ciertos inconvenientes de movilidad que ocurrían en las prótesis metálicas de cadera, con cuerpo y cabeza de acero inoxidable que se apoyaba sobre una copa de polietileno (acetábulo) que va pegada al hueso, donde se presentaba un coeficiente de fricción que aumentaba con el tiempo en uso. En principio, tal inconveniente fue solucionado recubriendo la cabeza de la prótesis metálica y el acetábulo de polietileno con un biocerámico (alúmina), lográndose un menor coeficiente de fricción con el tiempo en uso.

No obstante, tal solución generó un nuevo problema: el encapsulamiento del biomaterial debido a su naturaleza inerte. Ésto hizo que la mirada de los investigadores se enfocara en los cerámicos bioactivos en búsqueda de una unión directa entre el biomaterial y el tejido ^[16].

En 1967, Hench propone al Grupo de Investigación Médica del Ejército y Comando de Materiales de Estados Unidos, USAMRMC, una investigación encaminada a modificar la composición química de los vidrios para que pudiesen reaccionar con el sistema fisiológico y, de esta forma, generar unión química entre el tejido vivo y la superficie del implante. De esta manera, en 1971, *Hench y col.* ^[14] muestran por primera vez que un material hecho por el hombre puede unirse al hueso directamente. Dicho material fue un vidrio, al que se le denominó “BIOGLASS”, y cuya composición química era 45% SiO₂, 24,4% CaO, 24,5%Na₂O y 6% P₂O₅.

A partir del descubrimiento realizado por Hench, los biovidrios bioactivos fueron usados en diferentes aplicaciones médicas, tales como implantes de mantenimiento de la cadena alveolar, reemplazo total o parcial de la cadena osicular del oído medio, relleno de defectos óseos, entre otras. En dicha época los estudios se centraron en el desarrollo de biovidrios con diferentes composiciones.

En las etapas iniciales del desarrollo de los biovidrios, se creía que la presencia de P₂O₅ en la composición era esencial para que el vidrio fuera bioactivo. Sin embargo, en 1991, *Li y col.* ^[17] demostraron que los vidrios del sistemas SiO – CaO – Na₂O, exentos de iones fosfato y obtenidos por el método sol – gel, eran bioactivos, incluso aquellos con composiciones de hasta 85% molar de SiO₂. Igualmente, en 1992, *Ohura y col.* ^[18] demostraron que un vidrio binario con composición molar de 48,3% CaO y 51,7% SiO₂ formaba con el tejido óseo una unión estable.

Posteriormente, entre 1994 y 1999, *De Aza y col.* ^[19-22] demostraron por primera vez que un compuesto cristalino diferente de la hidroxiapatita y exento de fosfato, tal como la wollastonita (CaSiO_3), presentaba no sólo una adecuada bioactividad, tanto en suero fisiológico artificial como en saliva humana parótida, sino que además se unía igualmente al tejido óseo.

Por otro lado, a pesar de las favorables propiedades bioactivas que ofrecen los biovidrios, es bien conocido que éstos no pueden ser sometidos a aplicaciones donde tengan que soportar carga, motivo por el cual se recurre a las aleaciones metálicas, como las aleaciones de Ti, para tal aplicación. No obstante, y teniendo en cuenta sus importantes características bioactivas, *Jones* en 1992 ^[23] planteó que una de las principales aplicaciones del biovidrio podría ser como recubrimientos en los implantes metálicos. De tal forma que este material podría a la vez cumplir con dos propósitos: mejorar la osteointegración de los implantes, así como proteger al metal de la corrosión por los fluidos corporales y a los tejidos de los productos de corrosión de las aleaciones.

En cuanto al proceso de obtención de los biorecubrimientos, en 1998, *Oliva y col* ^[24], desarrollaron recubrimientos de biovidrio sobre sustratos de Ti6Al4V por medio de la técnica plasma spray, y demostraron que los recubrimientos de biovidrio eran efectivos en la estimulación del crecimiento y diferenciación de los osteoblastos.

No obstante, *Lacefield* en 1998 ^[25] y *Aksakal* en 2004 ^[26], señalaron que los recubrimientos obtenidos por plasma spray presentaban inhomogeneidades físicas importantes, incluyendo la presencia de grietas. Además, a causa de las altas temperaturas utilizadas por esta técnica, los recubrimientos presentaban estados intermedios con regiones cristalinas y regiones amorfas.

En este sentido diversos autores, *Fathy y Mohammadi* ^[27], *Villamizar y col.* ^[28], etc, han demostrado que a través del proceso sol – gel se obtienen recubrimientos

más homogéneos, de alta pureza y pueden emplearse bajas temperaturas de sinterización, gracias a la alta reactividad del gel obtenido. Con lo cual se obtienen películas de composición controlada, de poco espesor y más homogéneas ^[29, 30].

A pesar de la gran cantidad de investigaciones sobre la obtención de recubrimientos de biovidrio sobre sustratos metálicos, son pocas las que se han enfocado en el estudio de las propiedades superficiales de estos materiales ^[31]. Sin embargo, partiendo de tales investigaciones se ha puesto de manifiesto que las características fisicoquímicas de los biorecubrimientos determinan en gran medida el carácter bioactivo de los mismos al estar en contacto con fluidos corporales.

En este sentido, *Davis J.E* ^[6] demostró que los parámetros superficiales relacionados con la química, física y termodinámica superficial de los biorecubrimientos al estar en contacto con fluidos fisiológicos son fenómenos muy relevantes que influyen en el proceso de adhesión, proliferación y diferenciación de las células sobre el material implantado, lo que determina posteriormente el éxito o fracaso del implante.

En el 2001, *Hallab y col.* ^[7] realizaron un estudio de las características superficiales de energía y rugosidad de biomateriales metálicos y poliméricos con el fin de determinar cuál de estas dos características tenía más influencia en la adhesión y proliferación celular. Los resultados obtenidos mostraron que materiales de baja energía superficial, tal como el politetrafluoroetileno (16.95 ergs/cm²), presentan un incremento en las fuerzas de adhesión celular con el incremento de la rugosidad superficial. Mientras que materiales de alta energía superficial como el acero AISI 316L (129.65 ergs/cm²) y la aleación Ti6Al4V (118.49 ergs/cm²) muestran pequeños cambios en la fuerza de adhesión con el incremento de la rugosidad superficial. Los autores concluyeron que la energía

superficial ejerce una mayor influencia en la fuerza de adhesión y proliferación de las células que la rugosidad superficial.

En el 2002, *Amaral y col.* [8] evaluaron propiedades superficiales, tales como la mojabilidad y la carga superficial del sistema compuesto por el biocomposite biovidrio – Si₃N₄ en contacto con líquidos fisiológicos simulados. Los autores encontraron que el biocompuesto tenía un carácter hidrofílico ($\theta=26.6^{\circ}\text{C}$) y un alto trabajo de adhesión ($96,4 \text{ mJm}^{-2}$) en presencia de una mezcla de un fluido corporal simulado y albumina de suero bovino. De acuerdo con los autores, tales condiciones superficiales favorecen la interacción, crecimiento y diferenciación de las células al estar en contacto con fluidos corporales.

En el 2003, *Ponsonnet y col.* [32] evaluaron la relación existente entre las propiedades superficiales (rugosidad y mojabilidad) de aleaciones de Ti y el comportamiento de adhesión de las células. Parámetros como la hidrofobicidad superficial del sustrato, energía libre superficial, energía libre interfacial y rugosidad del sustrato fueron estudiados para estimar el grado de influencia de éstos sobre la adhesión y diferenciación de los fibroblastos. De este estudio, los investigadores encontraron una relación entre la diferenciación de las células y el componente polar de la energía libre superficial. Específicamente concluyeron que un componente polar pequeño favorece la proliferación de los fibroblastos sobre el implante. Los resultados obtenidos también revelaron que solamente superficies suaves (rugosidades menores a $1\mu\text{m}$) mostraban una significativa proliferación celular, y que puede existir un umbral de rugosidad (entre 0.08 y $1\mu\text{m}$) sobre el cual la proliferación celular comienza a dificultarse debido al aumento de la energía libre superficial del sustrato.

De las investigaciones anteriormente mencionadas, se puede concluir que son tres los factores más relevantes en la bioactividad de un biocerámico: composición del

recubrimiento, la técnica de obtención de éste y sus propiedades fisicoquímicas superficiales.

En el presente proyecto se pretenden realizar dos estudios fisicoquímicos, en los cuales se involucran sistemas sólido – líquido, relacionados específicamente con la calidad (homogeneidad y adherencia) de biorecubrimientos obtenidos por el método sol – gel, así como con el carácter bioactivo de los mismos. Como se mencionó antes, estudios similares son escasos, por lo que con este proyecto se espera hacer un aporte al estado del arte del tema de la bioactividad de los recubrimientos.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 BIOMATERIALES

Los biomateriales se han diseñado para cumplir funciones mecánicas (prótesis articulares), eléctricas (marcapasos), o químico-biológicas (membranas para diálisis), entre otras, en función o reemplazo de alguna parte del cuerpo que no esté cumpliendo su función de manera adecuada. De acuerdo con la función que desarrollen, los biomateriales se pueden clasificar en ^[33]: substitutos de tejidos blandos, suturas, mallas quirúrgicas, adhesivos, implantes percutáneos y de piel, implantes maxilofaciales, implantes articulares, implantes en contacto con la sangre (stents), sustitución o soporte de tejido óseo, implantes dentales y sistemas para fijación interna u osteosíntesis.

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

A continuación se presentan algunos conceptos básicos sobre los dos primeros tipos de biomateriales, teniendo en cuenta que son los involucrados en el presente proyecto.

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

Estos materiales metálicos presentan valores en sus propiedades mecánicas (como modulo elástico, resistencia a la fluencia y tensión, tenacidad, etc.) mayores

y más cercanas a las del hueso, respecto a otros materiales como son los cerámicos y polímeros. Lo que los constituye como los más adecuados para aplicaciones estructurales, como pueden ser las prótesis articulares, placas de osteosíntesis, tornillos de fijación, implantes dentales, etc.

Entre los requisitos que deben cumplir las aleaciones metálicas para su uso como implantes, se destacan: la biocompatibilidad, es decir que sean tolerados por el organismo, por lo que es muy importante la cantidad de metal que puedan liberar a los tejidos vivos ^[34]. Otro requisito también imprescindible es que tengan una buena resistencia a la corrosión. La corrosión es un problema general de los metales más aún si están inmersos en un medio tan hostil como es el organismo humano y a temperaturas del orden de 37⁰C.

- **Aleación de Ti6Al4V**

La aleación de Ti6Al4V es la más ampliamente utilizada dentro de los materiales metálicos para aplicaciones biomédicas, como son las prótesis de cadera, rodilla, hombro, muñeca, entre otras, ya que presenta excelentes propiedades mecánicas (ver tabla 1) ^[34], resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y permite la modificación de sus propiedades mediante tratamiento térmico ^[34].

Tabla 1. Propiedades mecánicas del Ti6Al4V (ASTM F136) para su uso como biomaterial.

Módulo de elasticidad. (GPa)	Límite de fluencia. (MPa)	Tensión de rotura. (MPa)	Límite de fatiga para 10 ⁷ ciclos
116	1034	1103	620 - 689

La composición química de esta aleación está regulada por la norma ASTM F136 (ver tabla 2) ^[34]. Tal aleación sufre una transformación alotrópica a 882^o C, presentando fase α con estructura hexagonal compacta (hcp) por debajo de esta

temperatura y fase β , con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), por encima de dicha temperatura. Sus principales elementos aleantes son el aluminio, que tiende a estabilizar la fase α , incrementando la temperatura de transición y el vanadio, que tiende a estabilizar la fase β , disminuyendo así dicha temperatura. Ésto hace la existencia de una mezcla de fases ($\alpha + \beta$) que mejora significativamente la conformación por deformación plástica de los diferentes tipos de prótesis articulares.

Tabla 2. Composición química de la aleación Ti6Al4V

Elemento	Composición química (%)
C	$\leq 0,08$
Fe	$\leq 0,25$
N	$\leq 0,05$
O	$\leq 0,13$
Al	5,5 – 6,5
V	3,5 – 4,5
H	$\leq 0,0125$
Ti	88,3 – 90,8

Es ampliamente conocido que la alta biocompatibilidad de la aleación de Ti6Al4V es debida a que en presencia de fluidos biológicos ésta se pasiva, formando espontáneamente una delgada (3 – 6nm) capa de dióxido de titanio (TiO_2) en su superficie, lo que le confiere resistencia a la corrosión al contacto con los fluidos corporales ^[35].

Por otra parte, los fluidos corporales al ser un medio fuertemente agresivo pueden inducir el agrietamiento de la película pasiva formada e inducir corrosión localizada. En este sentido, se han propuesto numerosos tratamientos dirigidos a producir modificaciones en la superficie de las aleaciones de Ti6Al4V que superen este inconveniente y a la vez confieran bioactividad al material, permitiendo la osteointegración del implante con el tejido circundante. Un ejemplo de ésto es el recubrimiento de la superficie de la aleación con cerámicos bioactivos.

3.1.2 Biocerámicos. Los cerámicos presentan varias características favorables para su uso como biomateriales, entre las que se destaca su dureza, estabilidad química, resistencia a la compresión, resistencia térmica y resistencia a la corrosión. Sin embargo, son frágiles, motivo por el cual no son usados en aplicaciones donde se necesite resistencia a altos esfuerzos ^[10, 36].

Teniendo en cuenta su reactividad química, los biocerámicos se pueden clasificar de la siguiente forma ^[36]:

- a) **Bioinertes:** son aquellos biocerámicos estables que no se unen química o biológicamente con el tejido y forman una capa fibrosa alrededor del implante. Alúminas y circonias son ejemplo de este tipo de biomateriales.
- b) **Bioactivos:** se caracterizan porque se unen directamente al hueso, sin formación de tejido conectivo en medio. El ejemplo típico y único que se une directamente al hueso es la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = \text{HA}$), compuesto similar a la fase mineral del hueso. El resto de los materiales bioactivos se unen al hueso a través de la formación previa de una capa de HA sobre su superficie. Dentro de este grupo de biocerámicos están los biovidrios y los vitrocerámicos bioactivos.
- c) **Biodegradables o reabsorbibles:** son los biomateriales cerámicos que al ser implantados se disuelven con el tiempo y son reemplazados gradualmente por el tejido natural. Una de las pocas biocerámicas que cumplen parcialmente estos requisitos es el fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = \text{TCP}$) ^[32].

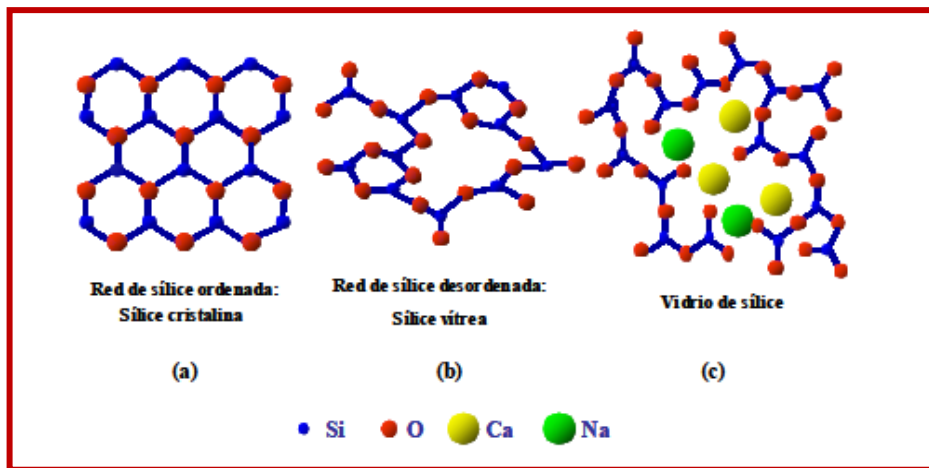
- **Biovidrios**

Los biovidrios son materiales de carácter amorfo que contienen un elemento con estado de oxidación elevado, capaz de formar una red tridimensional infinita, que recibe el nombre de formador de red, siendo el silicio el más común. La estructura de los biovidrios de silicato está formada por tetraedros de SiO_4 unidos por los vértices.

Mientras que la sílice cristalina presenta una disposición uniforme de estos tetraedros (figura 1a), la sílice amorfa no muestra la misma disposición señalando una formación mas desordenada (figura 1b) [37].

Una característica común tanto a las estructuras cristalinas como a las amorfas es que cada oxígeno une dos tetraedros, aunque formando una disposición más abierta en la sílice amorfa. Tal estructura abierta facilita la inclusión de cationes conocidos como modificadores de red, y esta característica permite obtener un amplio margen de composiciones de vidrios (figura 1c) [37].

Figura 1. Representación gráfica de (a) red cristalina de SiO₂, (b) red de SiO₂ vítrea y (c) red de sílice con modificadores de red.



Fuente: Ana Isabel Martin Barral [37]

La presencia de cationes como Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ causa una discontinuidad en la red del vidrio a través de la ruptura de algunos enlaces siloxano (Si-O-Si) y como consecuencia de ello, se forman oxígenos no enlazantes, que permiten al fundido solidificar con un mayor grado de desorden [38], lo que origina la alta reactividad de estos vidrios en medios acuosos. Dicha reactividad (o bioactividad) es la causa de sus aplicaciones en la reparación periodontal y el relleno óseo, ya que los productos obtenidos por la reacción de estos vidrios con los fluidos fisiológicos dan

lugar a la formación en su superficie de hidroxiapatita carbonatada, similar al componente inorgánico de los huesos de especies vertebradas ^[39, 40].

Los primeros vidrios bioactivos, que se prepararon por enfriamiento rápido de fundidos, contenían SiO_2 y P_2O_5 , como formadores de red, y CaO y Na_2O , como modificadores de red ^[41]. Este método ha sido utilizado desde entonces (1971) para la síntesis de vidrios bioactivos ^[42,43]. Sin embargo, a principios de los 90 se propuso el proceso sol – gel para la síntesis de vidrios bioactivos. Este proceso, que utiliza temperaturas mucho más bajas que el método de fusión, permite obtener vidrios de mayor pureza y homogeneidad, expandir el rango de composiciones bioactivas y mejorar las propiedades texturales (superficie específica y porosidad).

Los vidrios sol-gel no requieren Na_2O , cuyo principal papel en los vidrios fundidos es disminuir la temperatura de fusión de la mezcla, por ello los primeros vidrios sol-gel bioactivos se prepararon en el sistema ternario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. No obstante, el método sol-gel ha permitido simplificar el sistema ternario, eliminando el P_2O_5 , y obtener vidrios binarios CaO-SiO_2 , con características bioactivas en un amplio intervalo de composiciones ^[44]. Hay que tener en cuenta que por fusión sólo se pueden preparar vidrios CaO-SiO_2 con un máximo de 65 %mol de SiO_2 , dado que contenidos superiores generan separación de fases. Sin embargo, por sol-gel se pueden preparar vidrios binarios hasta con un 90 % molar de SiO_2 sin dicho problema.

Las principales características de los biovidrios en comparación con otros biocerámicos como la hidroxiapatita y los vitrocerámicos, es su alta reactividad, unión con el tejido vivo en menos tiempo y propiedades mecánicas más cercanas al hueso (ver tabla 3), lo que les permite ser utilizados en diferentes aplicaciones de reparación y relleno óseo ^[45].

Tabla 3. Propiedades mecánicas del hueso cortical, biovidrio, hidroxiapatita y vitrocerámico.

Propiedades	Hueso cortical	Biovidrio (45S5)	Hidroxiapatita	Vitrocerámico
Resistencia a la compresión (MPa)	100 - 230	500	500 – 1000	1060
Resistencia a la flexión (MPa)	70 - 150	42	40	215
Coefficiente de elasticidad (GPa)	12 - 18	35	80 – 100	118
Dureza (Hv)	-----	458	600	680
Densidad (g/cm ³)	1,6 – 2,1	2,66	3,16	3,07

- **Óxido de titanio (TiO₂)**

El óxido de titanio es uno de los materiales cerámicos más estudiados y con mayor número de aplicaciones en áreas del conocimiento, tales como catálisis, producción de pinturas, plásticos, papeles, tintas de impresión, etc. Este material generalmente no aparece en las clasificaciones que describen los biocerámicos [32, 46], aunque indirectamente se ha utilizado en ingeniería biomédica desde los años ochenta [47, 48].

El TiO₂ adopta tres formas cristalográficas fundamentales: brookita (rhomboédrica), anatasa (tetragonal) y rutilo (tetragonal). La transformación de fase entre anatasa y rutilo suele tener lugar entre 475 y 484⁰C [49].

El TiO₂, tanto en forma de películas delgadas como en su forma monolítica, presenta propiedades eléctricas explotables para el diseño y producción de materiales electroactivos. Quizás, lo fundamental es que el TiO₂ es intrínsecamente un semiconductor tipo n, que inmerso en un fluido electrolítico, puede regular su concentración de defectos electrónicos, lo que permite considerar cada partícula o superficie como una celda electroquímica a escala atómica, propiedad que permite ser explotada en el campo de la biomedicina [50].

La interacción del TiO_2 con el medio biológico ha sido siempre explicada a partir de estudios realizados en las prótesis de Ti metálico. Considerando la superficie de éste compuesta, a priori, por dióxido de titanio (TiO_2), ya sea por oxidación directa al exponer la superficie metálica al ambiente o bien mediante la pasivación de la misma de forma controlada. Cuando esta capa de TiO_2 , formada sobre la superficie de Ti metálico, está en contacto con el medio acuoso similar al biológico se observan diferentes fenómenos que tienen lugar en la interfase líquido / óxido. Primero, cuando la hidratación de la capa de óxido tiene lugar, se produce la formación de hidróxidos en su superficie. Estos grupos OH sufren reacciones tipo ácido – base con el medio, responsables de que existan cargas eléctricas en la interfase. Los OH ácidos, se encuentran unidos a dos átomos de Ti (coordinación tipo puente), mientras que los básicos se coordinan a un único átomo de Ti. En contacto con el agua, $\text{pH} = 7$, existe una ligera carga negativa debido a la desprotonación de grupos OH unidos a puntos ácidos. Esta carga superficial de la interfase es la responsable de la interacción primero con los iones inorgánicos que se encuentran en los fluidos, y después con macromoléculas como proteínas, lípidos y polisacáridos ^[35].

La interacción del calcio y el fosfato con la superficie es de particular relevancia para el uso de este material en implantes óseos. La unión de iones Ca^{2+} tiene lugar, probablemente debido a la interacción electrostática con la carga superficial negativa ^[51] y no requiere de la presencia de fosfato para ser absorbido en la superficie.

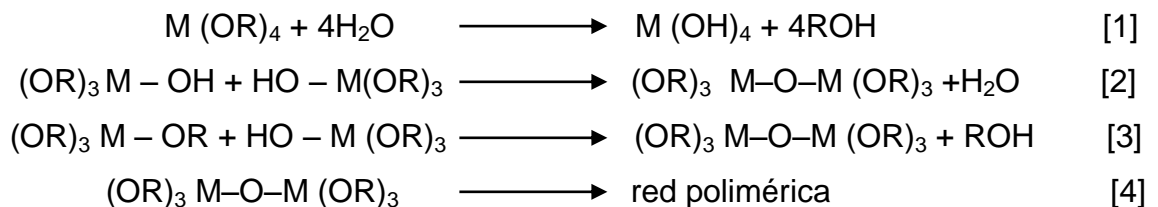
3.2 PROCESO SOL –GEL

Esta técnica se basa en la creación de un enrejado tridimensional, conocido como gel, a partir de una suspensión de partículas coloidales muy pequeñas, llamada sol. El primer paso de este método consiste en el mezclado de los precursores

para formar el sol de baja viscosidad. En calidad de precursores generalmente se usan alcóxidos que se disuelven en solventes orgánicos y a esta solución se añade agua para hidrolizar el alcóxido y formar el sol. Entre las partículas del sol comienzan a desarrollarse enlaces que conducen a la formación de un enrejado tridimensional y al aumento de la viscosidad, es decir la gelificación del sistema [52].

Los alcóxidos metálicos son los precursores más comunes para la preparación de soles, los cuales tienen la fórmula general $[M (OR)_x]$, donde M representa el metal, R es el grupo alquil y x es el estado de valencia del metal [53, 54].

Dependiendo de la cantidad de agua, la hidrólisis puede ser completa cuando los grupos OR son reemplazados por grupos OH (reacción [1]), en los casos donde la hidrólisis es parcial, se producen reacciones de condensación donde se libera una molécula de agua o alcohol (reacciones [2] y [3]). Este tipo de reacciones pueden continuar hasta formar grandes redes de moléculas por el proceso de polimerización (reacción [4]), dando lugar a partículas con formas específicas de acuerdo a la velocidad de hidrólisis y/o condensación que se lleva a cabo [53].



El gel después de secado (xerogel) puede ser el producto final o también puede ser sometido a un proceso de calcinación o sinterización. Durante el calentamiento el gel se transforma en vidrio o cerámica con formas predeterminadas [52].

Mediante la técnica sol-gel se obtienen materiales con alta homogeneidad y pureza y pueden emplearse bajas temperaturas de sinterización, gracias a la alta

reactividad del gel obtenido. Además de poder conformar cuerpos sólidos, tanto densos como porosos, se pueden obtener fibras, recubrimientos y polvos ultrafinos [29].

Entre las desventajas se pueden citar el alto costo y toxicidad de algunos precursores, la baja productividad del método y un tiempo de procesamiento relativamente largo.

3.3 TÉCNICA DIP – COATING

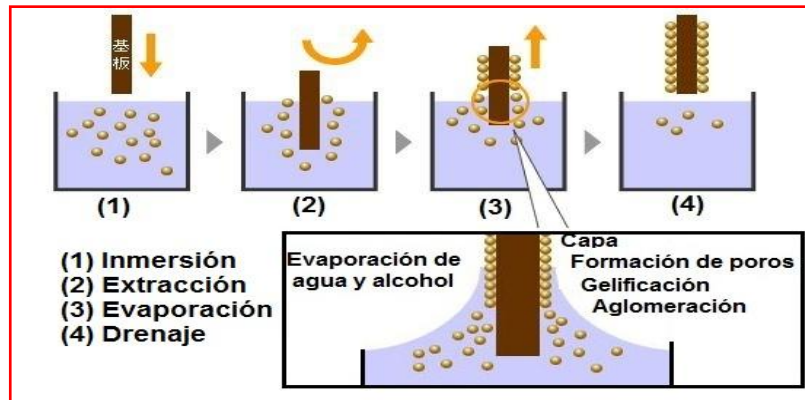
Una de las más importantes ventajas del método sol – gel es la posibilidad de obtener recubrimientos cerámicos mediante operaciones sencillas, tal como la técnica de inmersión – extracción denominada comúnmente “dip – coating”.

El proceso consiste en sumergir y extraer el sustrato en la suspensión (sol) a velocidad controlada y condiciones atmosféricas [55], formándose una capa de líquido sobre la superficie del sustrato, que cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue el sustrato y otra que vuelve al baño (ver figura 2).

La etapa de extracción del sustrato es una de las más importantes dentro del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde intervienen la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes, esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas: la velocidad de arrastre, la gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo.

Figura 2. Etapas de la técnica Dip-Coating.



Fuente: Asumi Giken, Limited.

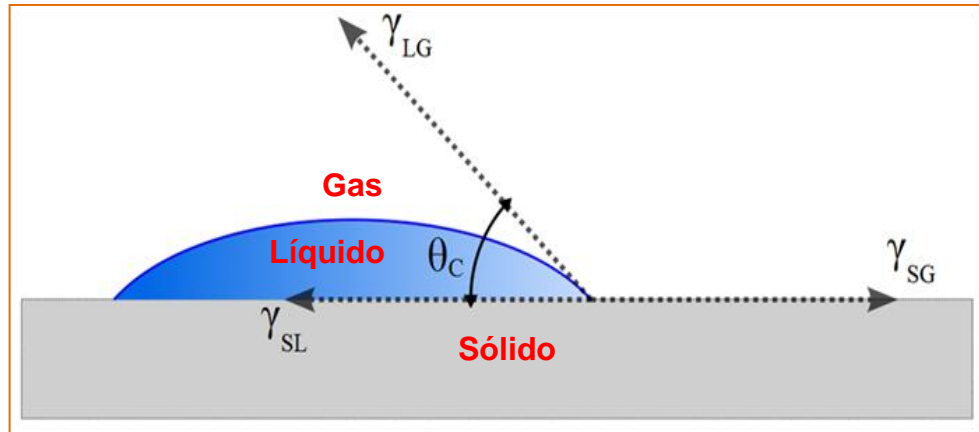
Finalmente, la película cerámica adquiere sus propiedades con la calcinación. En esta etapa las partículas se adhieren formando una estructura coherente y predominantemente sólida.

3.4 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS SUPERFICIALES

Como en cualquier interacción sólido- líquido que implique una reacción química, la reactividad de los biocerámicos (como los biovidrios) con los fluidos fisiológicos es influenciada por las características fisicoquímicas de las superficies, tales como la mojabilidad y las energías superficiales. A continuación se definen dichos parámetros.

3.4.1 Mojabilidad y ángulo de contacto La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido. La magnitud física, accesible experimentalmente, relacionada con la mojabilidad es el ángulo de contacto (θ), el cual es definido como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido (figura 3).

Figura 3. Esquema del ángulo de contacto.



Fuente: www.esacademic.com

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de humectación es menor de 90° , dando como resultado que el líquido moja la superficie. En caso contrario, es decir cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido sean muy pequeñas en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de humectación será mayor de 90° y la superficie del líquido no moja la superficie.

La ecuación de Young relaciona dicho ángulo de contacto con las tensiones interfaciales del sistema y se expresa como:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad [5]$$

Donde,

γ_{lv} = Tensión interfacial del líquido con el vapor

γ_{sv} = Tensión interfacial del sólido con el vapor

γ_{sl} = Tensión interfacial del sólido con el líquido

θ = Ángulo de contacto

De los parámetros relacionados en la ecuación [5], sólo θ y γ_{lv} pueden ser obtenidos directamente por métodos experimentales.

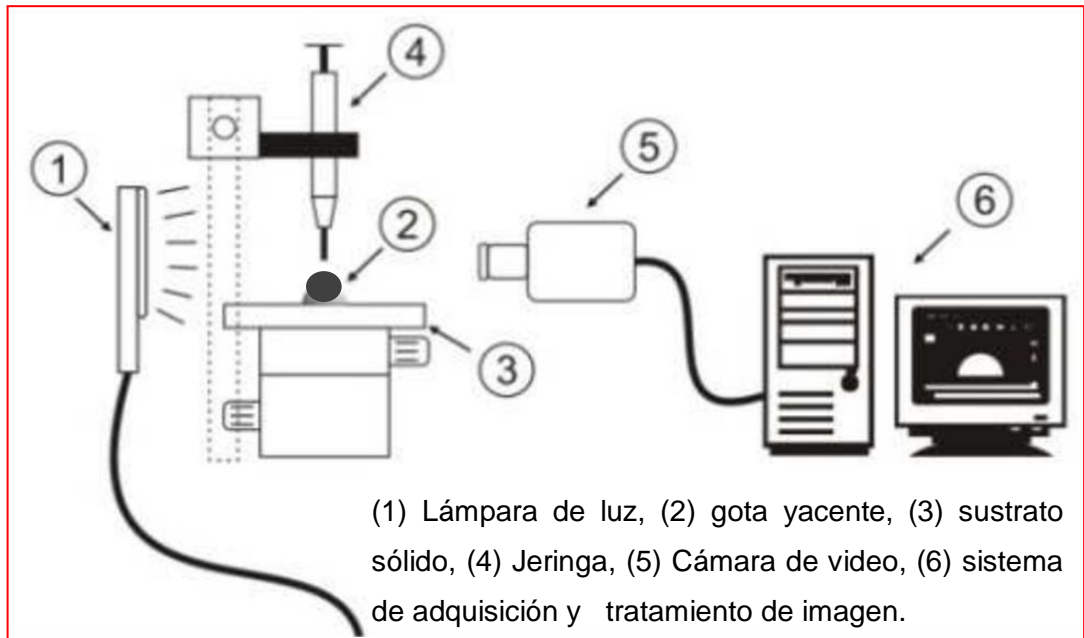
Las tensiones interfaciales sólido – vapor y sólido – líquido no pueden ser medidos directamente, pero pueden ser determinados indirectamente por medio de una nueva ecuación que surge de los planteamientos realizados por Owens y Wendt [59].

A continuación se detallan los métodos comúnmente utilizados para determinar los parámetros antes mencionados.

3.4.1.1 Determinación del ángulo de contacto (θ) por el método de la gota adyacente La técnica de la gota adyacente es el método más comúnmente empleado para la medición del ángulo de contacto, ésta consiste en depositar una gota de líquido sobre la superficie del sólido y mediante un sistema óptico (cámara y lentes) se captura la imagen, se digitaliza y, mediante tratamiento de imagen con un software especializado, se modela la imagen de la gota (figura 4). Para el tratamiento de imagen se parte de la suposición de que la gota adopta una forma Laplaciana [57, 58].

3.4.1.2 Determinación de la tensión superficial del líquido (γ_{lv}) por el método de la gota pendiente. Para la medición de la tensión superficial de un líquido se emplean diferentes métodos como el de la placa de Whihelmy, el anillo de Nouy, ascenso capilar, presión de burbuja, gota adyacente y el más utilizado: el de la gota pendiente [57, 58].

Figura 4. Sistema óptico para medición del ángulo de contacto en superficies sólidas y tensiones superficiales de líquidos.



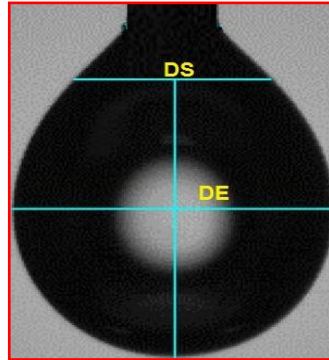
Fuente: J. Solano Pérez. Memorias del XV Congreso Internacional Anual de la SOMIN. Tensiómetro digital para medir ángulos de contacto líquido-Sólido.

- Método de la gota pendiente

Es el método más comúnmente empleado para la medición de la tensión superficial del líquido. No obstante a su sencillez, este método presenta una buena precisión en las medidas si se cuenta con un excelente equipo óptico.

El método consiste en dejar colgar una gota de líquido de un capilar, produciéndose una geometría de equilibrio entre la fuerza de la gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que es opuesta a la gravedad y que tiende a encogerla (ver figura 5).

Figura 5. Imagen ilustrativa del método de la gota pendiente, indicando los parámetros Ds y DE.



Fuente: El autor

El cálculo de la tensión superficial esta descrito por medio de la ecuación diferencial ordinaria de segunda orden no lineal, conocida como la ecuación de Young – Laplace (ecuación [6a]), cuya solución (ecuación [6b]) fue obtenida por los profesores Hansen y Roasrud (1990). En esta ecuación, la tensión superficial del líquido (γ_{lv}) se correlaciona con el factor de forma β , el cual incluye al término ζ (ecuación [7])^[59], que es la relación entre los diámetros mayor y menor de la gota colgante ($\zeta=D_s/D_E$). De acuerdo con la figura 5, el diámetro D_E corresponde al diámetro máximo de la gota, mientras que el diámetro D_s corresponde al ancho de la gota medido a una altura D_E desde la base de la gota.

$$\Delta P = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [6a]$$

$$\gamma_{lv} = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot R_o^2}{\beta} \quad [6b]$$

$$\beta = 0,12836 - 0,75776\zeta + 1,7713\zeta^2 - 0,5426 \zeta^3 \quad [7]$$

Donde,

ΔP = Diferencia de presión entre la interfase del líquido y los alrededores

- γ_{lv} = Tensión superficial del líquido de estudio
- R1 = Radio de curvatura de la gota Principal
- R2 = Radio de curvatura de la gota secundario
- $\Delta\rho$ = Diferencia de densidad entre la gota y el alrededor
- G = aceleración de la gravedad
- R0 = radio de curvatura de la base de la gota
- β = factor de forma

3.4.1.3 Determinación de la energía superficial del sólido y la tensión interfacial sólido – líquido a través del método de Owens, Wendt, Rubel y Kaelble (OWRK). El método de análisis de OWRK ^[57] permite determinar la energía libre superficial de un sólido (γ_{SV}) a partir de mediciones de ángulo de contacto. Para lo cual, se requiere de dos líquidos patrón con parámetros de energía superficial conocidos.

Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK) desarrollaron la idea de que la tensión interfacial puede ser separada de acuerdo a las interacciones subyacentes entre las moléculas. Ellos distinguieron entre interacciones de dispersión e interacciones polares, donde las interacciones dispersivas son debidas a la presencia de cargas eléctricas asimétricas alrededor de los átomos o con respecto al centro de gravedad de las moléculas, existiendo en todas las moléculas. Por otro lado, las interacciones polares son debidas a fuerzas de coulomb y solo existen entre ciertas moléculas ^[57].

De lo anterior, se puede definir que la energía superficial de un sólido y la tensión superficial de un líquido, son determinadas por la sumatoria de sus componentes energéticas polares y dispersas:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p \quad [8]$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad [9]$$

Donde, γ_{LV}^d y γ_{LV}^P representan las partes dispersivas y polares de la tensión superficial del líquido, mientras γ_{SV}^d y γ_{SV}^P corresponden a las respectivas contribuciones de la energía superficial del sólido.

Según el método OWRK, la energía interfacial sólido-líquido (γ_{SL}) puede ser calculada a partir de las contribuciones del líquido y el sólido para formar la media geométrica.

Para γ_{SL} se obtiene,

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \cdot \gamma_{LV}^P} \quad [10]$$

Sustituyendo en la ecuación [10] el valor de γ_{SV} dado en la ecuación [5] se obtiene,

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{LV} - 2 \sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \cdot \gamma_{LV}^P} \quad [11]$$

$$0 = \gamma_{LV} \cos \theta + 1 - 2 \sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \cdot \gamma_{LV}^P} \quad [12]$$

$$\frac{\gamma_{LV} \cos \theta + 1}{2} = \sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \cdot \gamma_{LV}^P} \quad [13]$$

Dividiendo la ecuación [13] en $\sqrt{\gamma_{LV}^d}$ se obtiene:

$$\frac{\gamma_{LV} \cos \theta + 1}{2 \sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \frac{\sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} + \frac{\sqrt{\gamma_{SV}^P \cdot \gamma_{LV}^P}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \quad [14]$$

$$\frac{\gamma_{LV} \cos \theta + 1}{2 \sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^P} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^P}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \quad [15]$$

La ecuación [15] puede resolverse gráficamente para encontrar las constantes dispersiva y polar del sólido, ajustando los datos experimentales a la ecuación de una línea recta ($y=mx+b$), donde:

$$m = \overline{\gamma_{SV}^p} \quad b = \overline{\gamma_{SV}^d}$$

De aquí se calcula γ_{SV}^p a partir de la pendiente de la recta (m) y γ_{SV}^d a partir del punto de intersección con el eje vertical. Para lograr esto, debe determinarse el ángulo de contacto entre el sólido problema y al menos dos líquidos, a los cuales se les conocen sus tensiones superficiales dispersas y polares. Con tales resultados y a partir de la ecuación [15] se obtiene la energía superficial (γ_{SV}) del sólido.

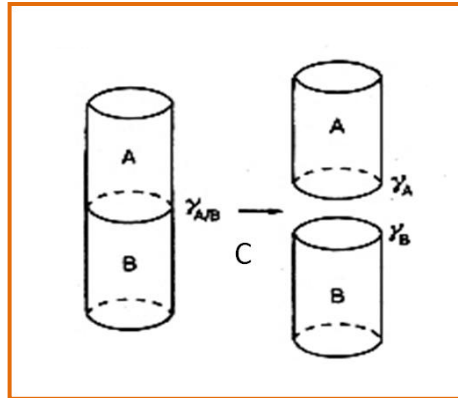
Por su parte, la tensión interfacial sólido – líquido (γ_{SL}) se calcula mediante la ecuación [5], una vez hallados los valores de θ , γ_{LV} y γ_{SV} .

3.4.2 Determinación del trabajo de adhesión El trabajo de adhesión (por unidad de área) se define como el trabajo necesario para separar dos fases A y B en presencia de una tercera C (figura 6).

Al separar las dos fases se crean dos nuevas interfaces AC – BC, a la vez que se elimina la interfase AB. De manera que el balance energético por unidad de área puede expresarse como ^[60]:

$$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} \quad [16]$$

Figura 6. Imagen gráfica para definir el trabajo de adhesión.



Fuente: www.apuntescientificos.org

Para el caso del sistema de una interfase sólida - líquido el trabajo de adhesión se define como el trabajo necesario para separar la fase líquida de la fase sólida, por lo que en este caso la ecuación [16] puede expresarse como:

$$W_a^{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad [17]$$

Al reemplazar la ecuación de Young (ecuación [5]) en la del trabajo de adhesión (ecuación [16]), se obtiene otra forma de expresar el trabajo de adhesión, en función del ángulo de contacto.

$$W_a^{SL} = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) \quad [18]$$

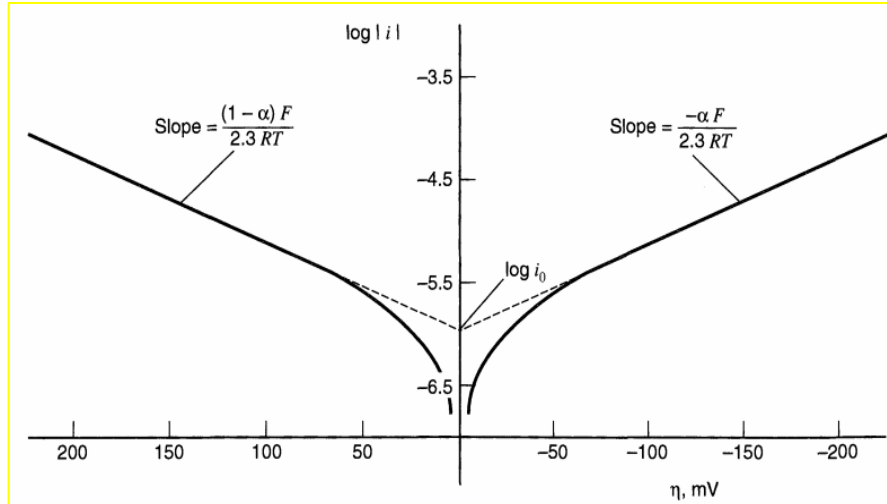
De la ecuación [18], se puede observar claramente, que el trabajo de adhesión está relacionado directamente con la tensión interfacial del líquido e inversamente con el ángulo de contacto formado entre el líquido y el sólido.

3.5 ELECTROQUÍMICA DE SISTEMAS CORROSIVOS

Las aleaciones metálicas actualmente usadas para la producción de implantes temporales o permanentes experimentan, en mayor o menor medida, problemas de corrosión, los cuales ocasionan que estos implantes disminuyan su tiempo de vida útil o en casos más críticos no hagan viable su implantación en organismos vivos. Por esta razón muchos trabajos ^[27, 64, 108] se han centrado en el estudio de los mecanismos de corrosión, así como en la búsqueda de herramientas de control de estos procesos de corrosión. Con el fin de evaluar las velocidades de corrosión de metales para implantes en ambientes fisiológicos, es común el uso de técnicas tales como curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica ^[61, 62]. Adicional a los estudios fisicoquímicos, en el presente proyecto se llevó a cabo un estudio electroquímico, con el fin de evaluar el efecto que tiene los cambios químicos y/o físicos de los biorecubrimientos (al estar expuestos en SBF) sobre la resistencia a la corrosión del sustrato metálico. Por tal motivo, a continuación se describen brevemente las dos técnicas electroquímicas utilizadas en el desarrollo del presente proyecto.

3.5.1 Polarización Potenciodinámica Esta técnica básicamente consta de hacer un barrido de potencial catódico y anódico con respecto al potencial de circuito abierto estabilizado (OCP) (ver figura 7), para determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) como parámetro cinético y la resistencia a la polarización (R_p) como parámetro termodinámico.

Figura 7. Esquema de las curvas de Tafel.



Fuente: Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 1980.

Para realizar esta valoración del sistema material – electrolito, se utiliza la ecuación de Stern - Geary^[63-64]:

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad [19]$$

Donde:

$$B = (\beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)]) \quad [20]$$

β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel que se obtienen de las tangentes trazadas a las curvas anódica y catódica obtenidas. Con esta expresión (ecuación [19]) queda explícita la manera de relacionar la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización.

Esta técnica se puede aplicar casi sin restricción, siempre y cuando los materiales a evaluar estén inmersos en electrolitos conductores, libres de partículas resistivas.

Para sistemas en donde la difusión es la variable controladora, la corriente catódica se verá limitada por el transporte de masa a través del electrolito. Cuando efectivamente el proceso es difusivo, se concluye que la pendiente catódica es tendiente a infinito y por tanto la ecuación de Stern-Geary queda reducida a la ecuación [21] indicada a continuación ^[63, 64]:

$$i_{\text{corr}} = \beta a / (2.303R_p) \quad [21]$$

Las reacciones electroquímicas ocurren cuando se presenta la transferencia de cargas entre un electrolito y el material conductor o electrodo. Ellas envuelven el cambio de valencia de las especies que se oxidan o se reducen y además la transferencia de electrones, dando origen a las reacciones relacionadas en las ecuaciones [22 y 23]:

Reacción catódica,



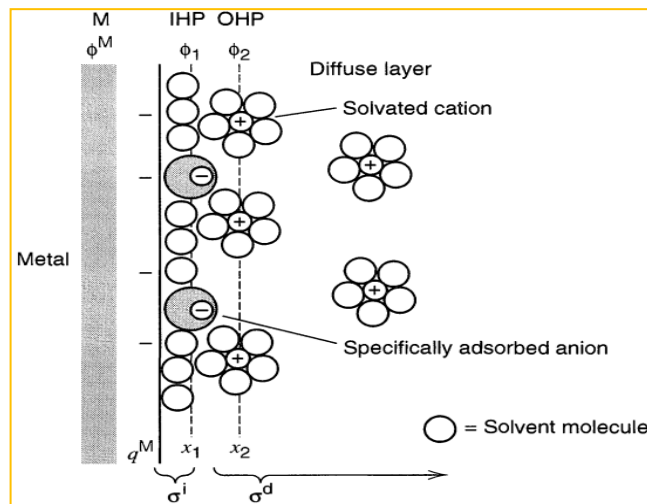
Reacción anódica,



En la región más cercana al electrodo metálico, la corrosión en sistemas acuosos envuelve la reacción entre especies disueltas del metal y la superficie del electrodo metálico. Cuando la solución electrolítica contiene agua como solvente principal, estas moléculas polares se afectan por la generación del campo eléctrico en la interfase (metal-solución) debido al carácter polar que tienen dichas moléculas. Además, estas moléculas de agua por tener este carácter polar generan la solvatación de los iones en la interfase lo que crea una región conocida como la doble capa eléctrica, formada entre el electrodo y el plano de Helmholtz.

La doble capa (ver figura 8) se comporta como una región dieléctrica, con una zona 1 constituida por cargas netamente positivas y una zona 2 en donde aparte de iones positivos hay presencia de iones negativos, que dificulta la difusión de iones ^[61, 62].

Figura 8. Representación de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrodo/solución.



Fuente: Bard, A.J. and L.R. Fualkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 1980.

3.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) La Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia, a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores.

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida ^[110]. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z).

Los datos obtenidos en los ensayos de EIS, son reportados generalmente de dos formas:

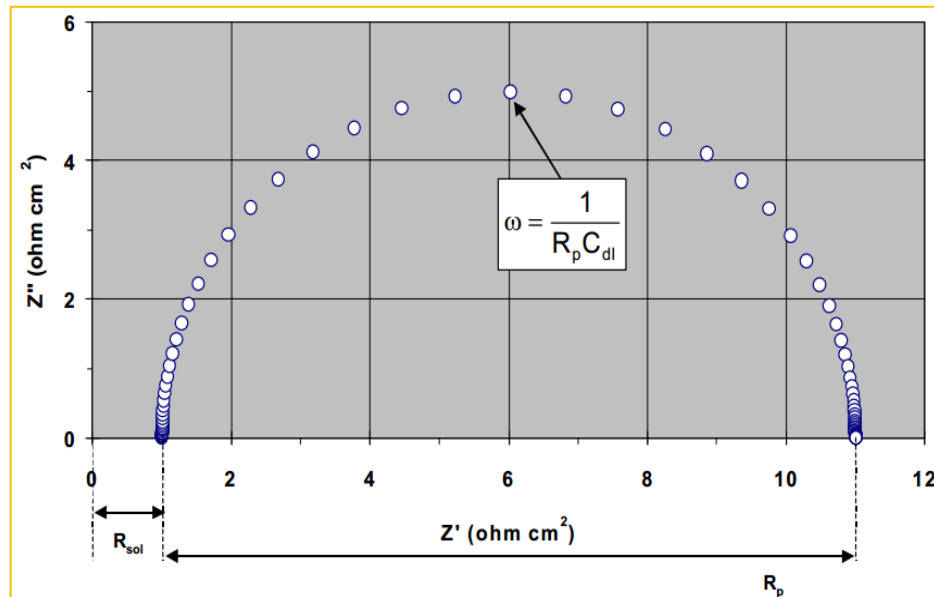
1. Diagrama de Nyquist, que relaciona el componente real de la impedancia total (Z') vs componente imaginaria de la impedancia total (Z'') (ver figura 9).

A partir de este diagrama es posible estimar el valor de la resistencia de la solución (R_{sol}), como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la resistencia a la polarización (R_p) y R_{sol} , es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p .

2. Diagrama de Bode, que relaciona diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

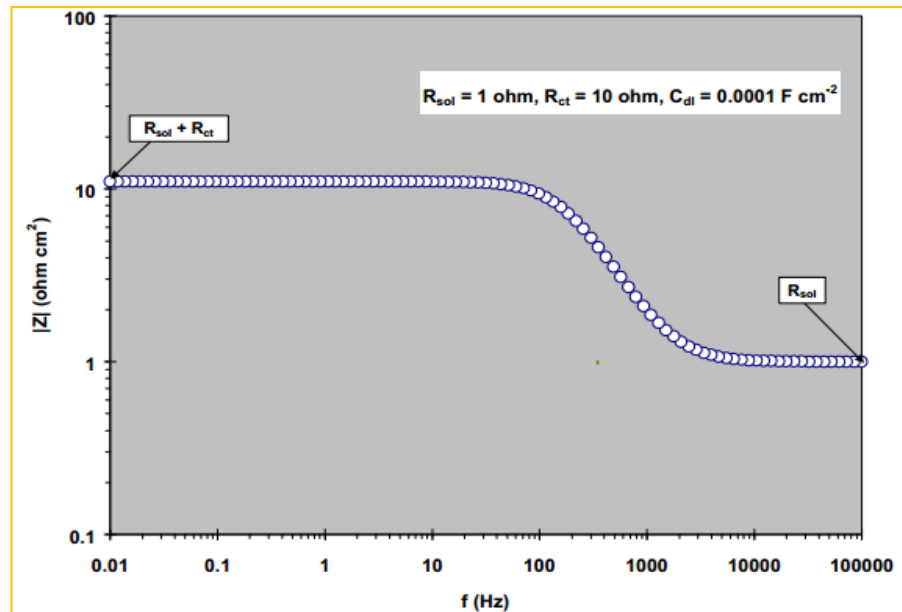
- a) Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (ver figura 10).
- b) Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (ver figura 11).

Figura 9. Diagrama de Nyquist.



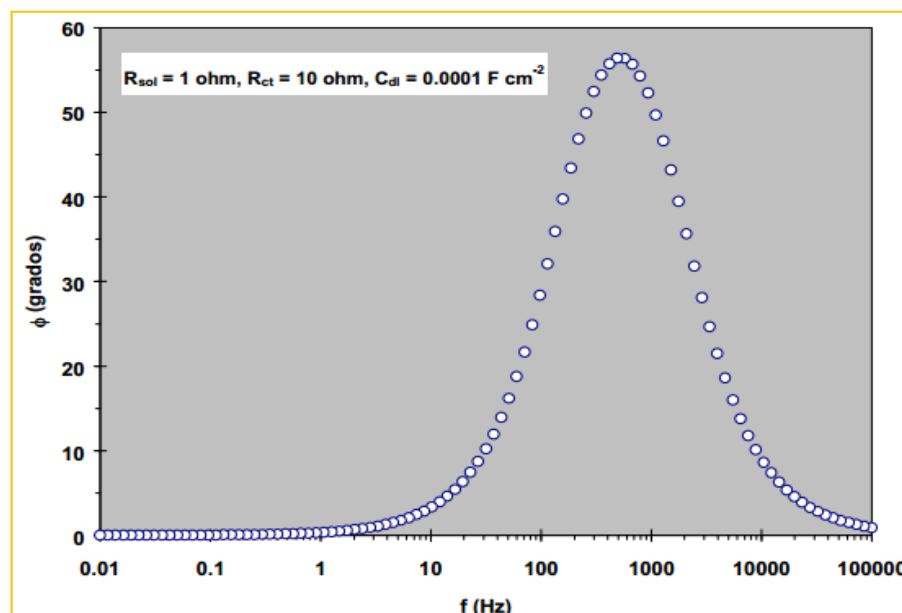
Fuente: Mendoza, J. Duran, Romero. Genescá, Joan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del petróleo.

Figura 10. Diagrama de Bode, $|Z|$ vs f .



Fuente: Mendoza, J. Duran, Romero. Genescá, Joan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del petróleo.

Figura 11. Diagrama de Bode, θ vs f .



Fuente: Mendoza, J. Duran, Romero. Genescá, Joan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del petróleo.

A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. De estos diagramas se pueden estudiar los procesos resistivos del material al estar en contacto con la solución, la formación de precipitados en la superficie del material, así como los fenómenos de transporte de masa que se pueden dar producto de las reacciones electroquímicas.

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (θ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad [24]$$

$$\tan \theta = Z'' / Z' \quad [25]$$

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad [26]$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad [27]$$

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de esta investigación se llevó a cabo en 4 etapas que permitieron cumplir con los objetivos planteados. A continuación, se describe cada una de estas etapas. En el anexo A se detallan los reactivos utilizados en el presente proyecto.

4.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOLES Y POLVOS DE BIOVIDRIO, TiO_2 Y BIOVIDRIO/ TiO_2 .

4.1.1 Preparación del sol de Biovidrio. El biovidrio sintetizado para esta investigación tiene una composición de 64% SiO_2 , 31% CaO , y 5% P_2O_5 , el cual es reconocido por su alta bioactividad ^[65].

El sol de biovidrio se obtuvo de acuerdo a la siguiente metodología ^[27]: inicialmente se mezclaron bajo agitación 10,22 mL de Etanol con 9,78 mL de Tetraetil Ortosilicato (TEOS), posteriormente se agregó 9,28 mL de H_2O a goteo lento para promover la hidrólisis y 0,34 mL de HNO_3 para acelerar y completar la hidrólisis del sol de sílice. Luego fueron agregados 4,91 g de Nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 1,20 mL de Trietil Fosfito como precursores de calcio y fósforo respectivamente, obteniéndose un sol de biovidrio con concentración 2M, al cual se le adicionó etanol para disminuir su concentración a 1,45M. El pH final del sol estuvo entre 2.5 y 3. Tal solución se mantuvo bajo agitación durante un tiempo de 12 horas para asegurar su homogenización. Posteriormente, el sol se calentó en baño María a una temperatura de 50 °C, durante un tiempo de 1 hora, para aumentar su viscosidad; transcurrido este tiempo se suspendió el calentamiento y cuando se alcanzó la temperatura

ambiente se iniciaron las medidas de viscosidad del sol en agitación, a diferentes tiempos, hasta su gelificación (6 horas aproximadamente). De estas medidas de viscosidad con respecto al tiempo, se escogieron 3 valores de viscosidad (6.5, 13 y 16.5 cP) con los cuales se evaluó el efecto de esta variable en las propiedades físico-químicas del sistema Aleación de Ti6Al4V-soles de biovidrio/TiO₂.

4.1.2 Preparación del sol de TiO₂. Para la obtención del sol de TiO₂, se mezcló bajo agitación 5,16 mL de Isopropanol y 6,95 mL de Acetil Acetona, luego se adicionó como precursor de titanio 13,19 mL de Tetraisopropóxido de Titanio IV. Posteriormente y para promover y completar el proceso de hidrólisis del precursor, se agregó 4,86 mL de H₂O a goteo lento y 1 mL de HNO₃ respectivamente, obteniéndose un sol estable con concentración de 1,45 M y pH entre 1,5 y 2. Este procedimiento fue desarrollado con base en un trabajo de investigación anterior [100].

4.1.3 Preparación de los soles mixtos de Biovidrio/TiO₂ Para la obtención de los soles mixtos se partió de los soles puros de Biovidrio y TiO₂, ambos con concentración 1,45 M. Los soles mixtos se prepararon con las relaciones molares de Biovidrio/TiO₂ de 9/1, 1/1, y 1/9. Estos soles fueron utilizados según la pertinencia de estudio en cada una de las etapas que se describen más adelante.

4.1.4 Caracterización de los soles Una vez finalizada la preparación de los soles, estos fueron analizados, por Espectroscopia de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR), para lo cual se utilizó el espectrómetro Bruker Tensor 27 de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Con estos análisis se determinaron los enlaces y el acomplejamiento formado entre los precursores de los soles.

Con ayuda de un viscosímetro rotativo *Brookfield DV-II + PRO* se obtuvieron las curvas de gelificación de los diferentes soles. A partir de tales curvas se determinaron los tiempos de añejamiento de los soles, necesarios para alcanzar los niveles de viscosidad para los estudios fisicoquímicos, es decir 6.5, 13 y 16.5. Todas las medidas de viscosidad se hicieron a temperatura ambiente, una vez finalizada la preparación de los soles, tal como se describió anteriormente.

4.1.5 Preparación y caracterización de los polvos de Biovidrio, TiO_2 y Biovidrio/ TiO_2 . Para la obtención de los polvos cerámicos se partió de los soles con las diferentes relaciones molares, los cuales fueron secados a 100 °C formándose xerogeles, que posteriormente fueron calcinados a 700 °C, a una velocidad de calentamiento 5 °C/min y tiempo de permanencia de 1 hora. Los polvos así obtenidos fueron caracterizados por análisis químico y cristalográfico, mediante las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX), respectivamente. Los análisis FTIR se realizaron con ayuda del equipo mencionado en el numeral anterior, mientras que los análisis DRX se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 advanced con geometría da vinci.

4.2 ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL SISTEMA INTERFACIAL ALEACIÓN DE $Ti6Al4V$ – SOLES DE BIOVIDRIO/ TiO_2 .

4.2.1 Preparación de los sustratos metálicos de $Ti6Al4V$ con diferentes rugosidades. Las probetas de $Ti6Al4V$ utilizadas en esta etapa de la investigación fueron suministradas en calidad de donación para la investigación por la empresa *Carpenter Technology Corporation*. Las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 2,5 x 2,5 x 0,5 cm, las cuales se sometieron a desbaste mecánico con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente, siguiendo la secuencia 120, 240, 400, 600 y 1200, donde se escogieron los niveles de rugosidad

adquiridos en las lijas 120, 600 y 1200. Para evitar la oxidación de las probetas durante el desbaste, se empleó etanol como líquido lubricante. Posteriormente las probetas fueron limpiadas con etanol y acetona en un baño de ultrasonido por tiempos de 20 minutos. Una vez terminada la limpieza, las probetas fueron secadas en flujo de aire caliente. La rugosidad de las probetas luego de su desbaste fue medida con la ayuda de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en el microscopio VEECO modelo SPM DICP II, perteneciente al Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales de la Universidad Industrial de Santander.

4.2.2 Determinación de las características fisicoquímicas entre la aleación Ti6Al4V y los soles Biovidrio/TiO₂. Para determinar las características fisicoquímicas (ángulo de contacto, tensión superficial de los soles, energía superficial del Ti6Al4V y trabajo de adhesión Ti6Al4V –soles de Biovidrio/TiO₂) del sistema Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO₂, se realizó un montaje óptico con una cámara de alta resolución y lentes telecéntricos, que permitió capturar las imágenes formadas antes, durante y después de la deposición de la gota de sol sobre el sustrato. Posteriormente, mediante un tratamiento de imágenes con ayuda del software ImajeJ se hizo la medición de ángulo de contacto y de tensión superficial de los soles, estas pruebas fueron realizadas a una temperatura aproximada de 20 °C. A continuación se explica más detalladamente los componentes del montaje realizado para estas mediciones.

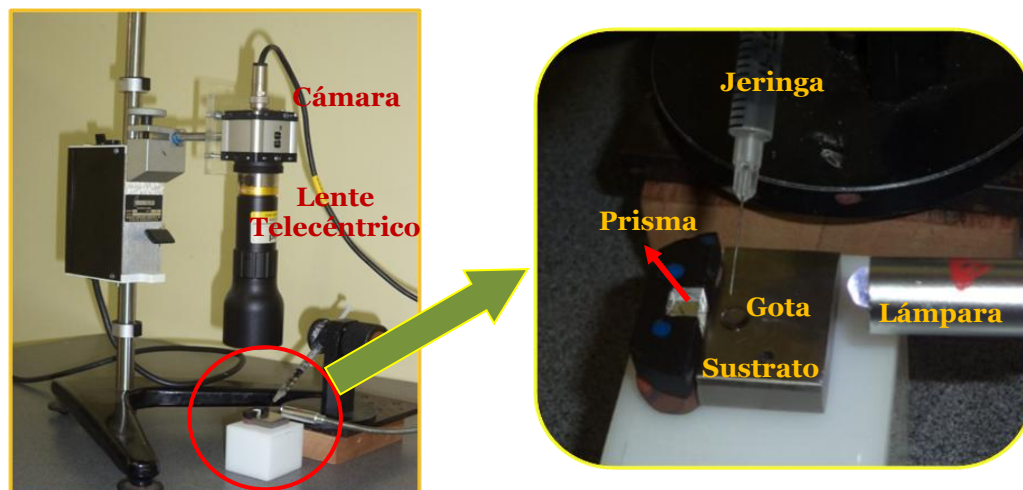
4.2.2.1 Angulo de contacto formado entre el sustrato Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO₂. El ángulo de contacto (θ) formado entre el sustrato y los soles, se mide con el método de la gota adyacente y mediante el montaje óptico mostrado en la figura 12, el cual está constituido por:

- a) Cámara EO–5012M de alta resolución con un área de detección (H x V): 5,6 x 4,2 mm y salida de video USB 2.0, que permitió hacer un video de las

imágenes formadas en la superficie del sustrato antes durante y después de la deposición de la gota de fluido líquido (soles).

- b) Lente telecéntrico EO-2,0X TML de alta magnificación, con un campo de vista de 3,2 mm que permitió ver la imagen sin distorsiones ópticas, dando lugar a que la cámara capturara un video de imágenes sin penumbra y por ende de mejor calidad.
- c) Prisma reflector que permitió desviar 90° la imagen de la gota de sol que fue depositado sobre el sustrato, para poder ser vista por el lente y capturada por la cámara, debido a que la cámara y el lente estaban ubicadas por encima de la gota depositada.
- d) Jeringa de insulina que permitió depositar la gota en el sustrato.
- e) Lámpara de luz blanca que permitió enfocar la gota depositada y darle el contraste para que pudiera ser detectada por el sistema (lente – cámara), esta lámpara está ubicada horizontalmente al frente del prisma reflector después de la gota analizada.

Figura 12. Montaje óptico para la medición de ángulo de contacto.

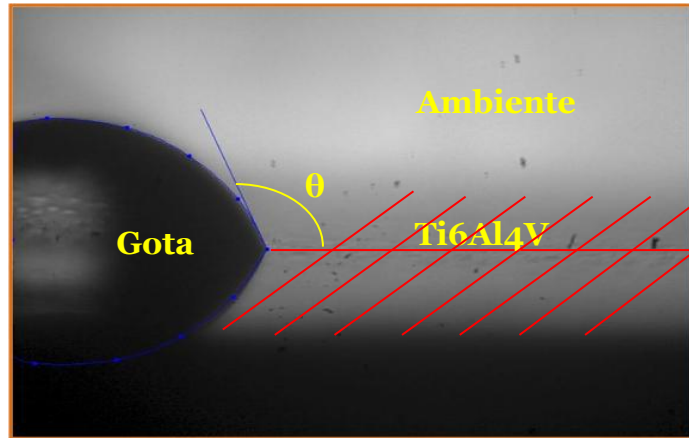


Fuente: El autor

La validación del montaje para la medida del ángulo de contacto, fue realizada depositando agua y glicerina sobre sustratos de vidrio, Ti6Al4V y acero AISI 316L

y midiendo el ángulo de contacto formado sobre él, tal como se muestra en la figura 13. Posteriormente, se compararon los valores experimentales obtenidos con los reportados teóricamente en la literatura y de dicha comparación se determinó cual es la diferencia entre los dos valores, el experimental y el teórico.

Figura 13. Gota depositada sobre Ti6Al4V.

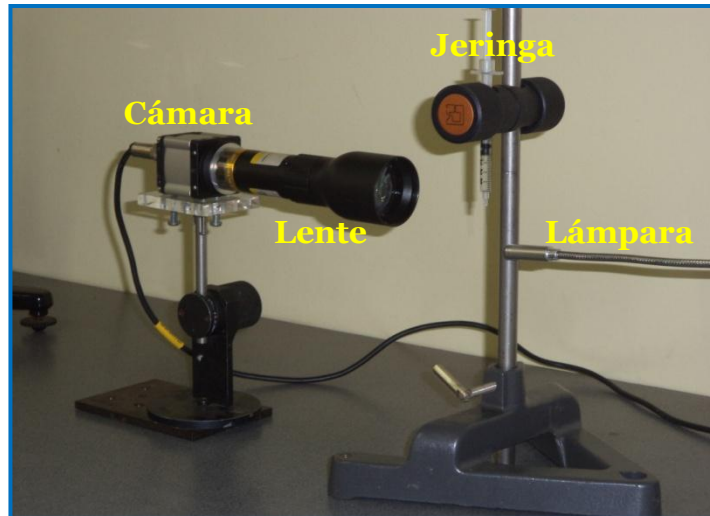


Fuente: El autor

4.2.2.2 Tensión superficial de los soles de Biovidrio/TiO₂ y energía superficial del Ti6Al4V. La determinación de la tensión superficial (γ_{LV}) de los soles de Biovidrio/TiO₂, se realizó bajo el método de la gota colgante y con el montaje mostrado en la figura 14, el cual consta de una cámara y un lente telecéntrico EO-0.4X TML, que permitieron tomar las imágenes de las gotas desprendidas de la jeringa. El procesamiento de la imágenes se realizó con los programas uEye Cockpit y uEye player y las mediciones del los diámetros de la gota (D_e y D_s) ilustrado en la figura 5, se realizó con el programa imajeJ.

La validación de este montaje para la medida de tensión superficial de los soles, se realizó por comparación con dos líquidos puros (agua y glicerina) de los cuales se conocía su tensión superficial.

Figura 14. Montaje óptico para la determinación de la tensión superficial.



Fuente: El autor

La determinación de la energía superficial del sustrato Ti6Al4V (γ_{SV}), se realizó utilizando los montajes mostrados anteriormente en las figuras 12 y 14 y mediante el modelo teórico OWRK, el cual establece que la energía superficial de un material está compuesta por un componente de tensión dispersivo y otro polar, que es determinado mediante la medida del ángulo de contacto, sobre el sustrato, de dos líquidos puros (agua y glicerina) con tensión superficial conocida.

4.2.2.3 Trabajo de adhesión sustrato Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO₂ (W_a^{SL})

El trabajo de adhesión (W_a) fue calculado por medio de la ecuación de Young – Dupre (ver ecuación [17]), la cual relaciona el trabajo de adhesión con la tensión superficial del Ti6Al4V, la tensión superficial de los soles y la tensión interfacial Ti6Al4V – soles.

4.2.3 Evaluación de las características físicas de los recubrimientos

Con ayuda de un inmersor de velocidad variable se conformaron los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ sobre Ti6Al4V, teniendo en cuenta las variables de rugosidad del sustrato, viscosidad y concentración de los soles estudiadas anteriormente, dichos

recubrimientos se desarrollaron a una velocidad de inmersión - extracción de 6 cm/min, velocidad de calentamiento de 5 °C/min, temperatura de calcinación y tiempo de sostenimientos de 700°C y 1 hora, respectivamente.

La morfología de los recubrimientos se evaluó en el microscopio óptico confocal HIROX *modelo KH-7700* y en el microscopio electrónico de barrido FEI *modelo FEG 650*.

La determinación de la fuerza de adhesión de los recubrimientos se realizó mediante el método de rayado, según norma ASTM C1624 – 05 [84] en la Facultad de Mecánica de la Universidad Autónoma del Occidente – Cali. El equipo utilizado para realizar dicha prueba fue un Microtest *modelo MTR2/200-200/NI*. Las condiciones para el desarrollo de la prueba de rayado fueron:

- Fuerza de indentación (N): 90
- Velocidad de indentación (N/S): 1
- Distancia de rayado en el eje X (mm): 6
- Velocidad de desplazamiento en el eje X (mm/min): 4

El espesor de los recubrimientos se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Una vez concluida esta etapa de la investigación, se escogieron los recubrimientos con mejor apariencia física y adherencia para continuar con la investigación.

4.3 ESTUDIO FISCOQUÍMICO DEL SISTEMA INTERFACIAL RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO₂ - FLUIDO CORPORAL SIMULADO.

En esta etapa de la investigación se evaluó la influencia que tiene la composición en las características fisicoquímicas del sistema interfacial recubrimiento – fluido

fisiológico simulado, así como la influencia de tales características fisicoquímicas y del espesor de los recubrimientos sobre la bioactividad de éstos.

4.3.1 Obtención de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂. A partir de los soles estabilizados de Biovidrio/TiO₂ anteriormente obtenidos y bajo las mejores condiciones experimentales de viscosidad y rugosidad escogidos en la etapa anterior, se desarrollaron los recubrimientos con diferentes composiciones, siguiendo el diseño de experimentos indicado en la tabla 4.

En esta etapa de la investigación, fueron incluidos dos nuevos niveles de estudio de composición de los recubrimientos Biovidrio/TiO₂: 9/1 y 1/9, debido a que de acuerdo con resultados previos ^[100], las adiciones de pequeñas cantidades de un material en otro producen el dopaje del compuesto mayoritario, lo cual afecta el comportamiento bioactivo del mismo.

Tabla 4. Diseño experimental del estudio fisicoquímico del sistema interfacial recubrimientos de biovidrio/TiO₂ – fluido fisiológico simulado (SBF).

Variable independiente	Niveles de estudio					Variables respuesta
Composición de los recubrimientos (Relación molar biovidrio/TiO ₂)	0/1	1/9	1/1	9/1	1/0	<ul style="list-style-type: none"> • Ángulo de contacto • Tensión interfacial recubrimiento – SBF • Trabajo de adhesión

4.3.2 Determinación de las características fisicoquímicas del sistema interfacial recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ – fluido corporal simulado (SBF).

La metodología empleada para la determinación de las características superficiales del sistema de estudio recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ – SBF, fue la misma que se empleo en el apartado 4.2.2. Nuevamente las características evaluadas fueron: ángulo de contacto, tensión superficial y trabajo de adhesión entre el recubrimiento y el fluido fisiológico simulado.

4.3.3 Evaluación de la bioactividad in vitro en SBF de los recubrimientos de biovidrio/TiO₂. La bioactividad de los recubrimientos fue evaluada mediante la capacidad de los recubrimientos para producir apatitas, en contacto con fluido fisiológico simulado acelular (SBF). Para estos experimentos se utilizó el SBF propuesto por KOKUBO [66], cuya composición es similar a la del plasma humano, tal como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Comparación de las composiciones del fluido corporal simulado de Kokubo y del plasma humano.

Ion	Concentración (mmol/dm ³)	
	Fluido corporal simulado (SBF)	Plasma humano
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

Las probetas de Ti6Al4V con y sin recubrimientos de dimensiones de 2.5 x 2.5 cm, se sumergieron en 100 mL de fluido fisiológico simulado, durante tiempos de inmersión de 0 y 14 días, a una temperatura de 36.5°C en un baño termostático, durante los cuales se realizó seguimiento del pH y de las concentraciones de Ca y P en el SBF, con ayuda de las técnicas de espectroscopia de absorción atómica y colorimétrica por osel método del ácido vanadomolibdofosfórico, respectivamente.

Adicionalmente, los recubrimientos expuestos a SBF durante diversos tiempos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la técnica auxiliar de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), para corroborar el carácter bioactivo de los mismos, es decir la formación o no de apatitas.

4.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS DE Ti6Al4V CON Y SIN LOS RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO₂.

Para conocer el comportamiento del material frente a la resistencia a la transferencia de carga y por ende a la corrosión de la muestra de trabajo con y sin recubrimiento, se evaluó su respuesta electroquímica, realizando curvas de polarización potenciodinámicas y ensayos de espectroscopia de impedancia compleja (EIS). Los ensayos fueron llevados a cabo en una unidad de medida electroquímica GAMRY 600, utilizando una celda de tres electrodos. Como electrolito, se utilizó fluido fisiológico simulado (SBF) a pH de 7,2. El electrodo de trabajo estaba constituido por la muestra de Ti6Al4V con y sin recubrimiento, el electrodo de referencia fue de Calomelano Saturado (ECS), y el electrodo auxiliar una barra de grafito.

Las medidas de impedancia se tomaron con un barrido de frecuencia comprendido entre 100.000 Hz hasta 0.005 Hz, y con una amplitud de la señal de perturbación de 10 mV para las muestras desnudas y recubiertas, expuestas a 0 días y 7 días de inmersión en el electrolito.

Las curvas de polarización potenciodinámicas se obtuvieron con probetas con un área de exposición de 1cm²; los tiempos de estabilización del potencial de circuito abierto (OCP) se alcanzaron luego de 1 a 2 horas de inmersión en el electrolito. Posteriormente se realizó un barrido de potencial de 0,334 mV/s con respecto al OCP desde -100 mV hasta 250 mV para obtener las curvas de polarización catódica y anódica respectivamente, de las muestras expuestas a 0 y 7 días de inmersión en SBF.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas como: Resistencia a la polarización (Rp), Velocidad de corrosión (V_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), para cada uno de los

sistemas fueron calculados teniendo en cuenta las ecuaciones establecidas en la norma ASTM G102-89^[67].

El análisis de las gráficas y datos obtenidos de las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se realizaron bajo la norma ASTM G3-89^[68].

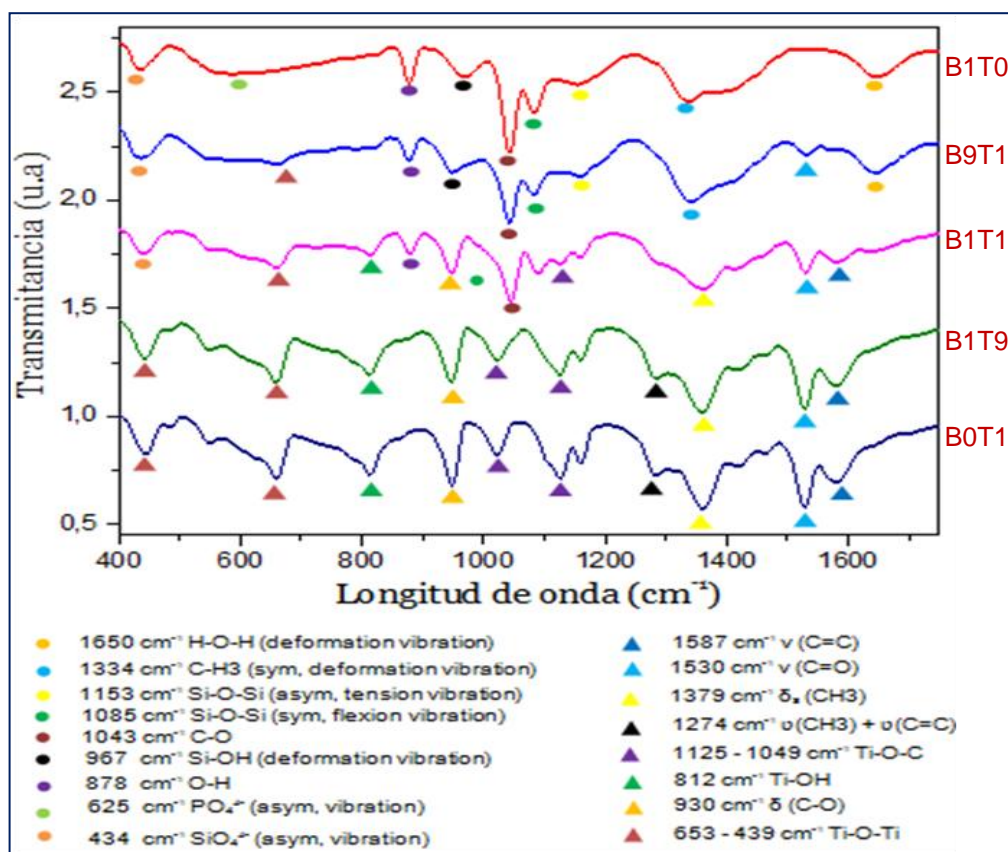
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN DE SOLES Y POLVOS DE BIOVIDRIO/TiO₂ OBTENIDOS A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.

5.1.1 Caracterización de soles A partir de los soles puros de Biovidrio (B1T0) y TiO₂ (B0T1), se prepararon los soles mixtos con diferentes relaciones molares de Biovidrio/TiO₂: 9:1 (B9T1), 1:1 (B1T1) y 1:9 (B1T9), los cuales fueron estables y traslucidos (Ver anexo B). A continuación se presentan los resultados de su caracterización por espectroscopía FT-IR y la variación de su viscosidad.

5.1.1.1 Espectros de infrarrojos En la figura 15 se presentan los espectros FT-IR de los soles. En el espectro del sol de biovidrio puro (B1T0), las bandas a 1650 cm⁻¹ y 1334 cm⁻¹ [101] corresponden a los modos de vibración de los enlaces H-O-H y $\delta_{\text{SC-H}}$ en C-H₃ debidos, respectivamente a la presencia de agua y etanol en el sol. Las bandas situadas a 1153 y 1085 cm⁻¹ hacen referencia a las vibraciones de tensión y flexión asimétricas, por la formación de enlaces Si-O-Si producto de la hidrólisis del TEOS (precursor de sílice) [101-104]. Por su parte, la banda ubicada a 1043 cm⁻¹ corresponde al enlace C-O, debido tanto al etanol adicionado con el agua de hidrólisis, como al producido por la hidrólisis del TEOS (reacción 1) [103]. La banda que se presenta a 967 cm⁻¹ es atribuida a la formación tensionada de Si-OH típica de la estructura sol-gel [104]. La banda situada a 878 cm⁻¹ es atribuida al etanol presente en el sol, mientras que las bandas que se presentan a los 625 cm⁻¹ y 434 cm⁻¹ corresponde a los modos de vibración asimétrica de PO₄³⁻ y SiO₄⁴⁻ por la presencia de los precursores de fósforo (trietil fosfito) y de sílice (TEOS), respectivamente [101-104].

Figura 15. Espectros FTIR de los soles con diferentes relaciones molares Biovidrio/TiO₂.



Por su parte, para el espectro FTIR del sol de TiO₂ (B0T1), las bandas situadas a 1587 y 1531 cm⁻¹ se pueden asignar a los modos de vibración ν(C=O) y ν(C-C), que indican la formación del complejo titanio-Acac (acetilacetona) altamente estable, producto de la reacción entre el alcóxido de titanio y el Acac^[105]. La banda intensa a 1379 cm⁻¹ puede asociarse a las vibraciones de tensión de los grupos alifáticos CH₂ y CH₃ del precursor de titanio y al etanol presente en el sistema. Por otro lado, las bandas entre 1125 y 1049 cm⁻¹ hacen referencia a los enlaces tipo puente Ti-O-C, que indican la hidrólisis del precursor de titanio. Las bandas a 1274 y 930 cm⁻¹, se pueden asociar también al complejo titanio – Acac, específicamente a los modos de vibración combinado ν(C-CH₃) + ν(C=C) y ν(C-O)-ν(C-C), respectivamente^[105-107]. La banda de flexión mostrada a 812 cm⁻¹ asociada al

grupo funcional Ti-OH, hace referencia al producto de los procesos de policondensación que se están llevando a cabo en el sistema, al igual que las mostradas a 653 y 439 cm^{-1} , que están relacionados a los enlaces tipo puente Ti-O-Ti [105-107].

Por otro lado, en los espectros de los soles mixtos (B9T1, B1T1 y B1T9) se observan las bandas características de los soles de TiO_2 y de biovidrio, y no se observa la formación de alguna banda nueva como podría ser Ti-O-Si que indique la unión química entre el biovidrio y el TiO_2 .

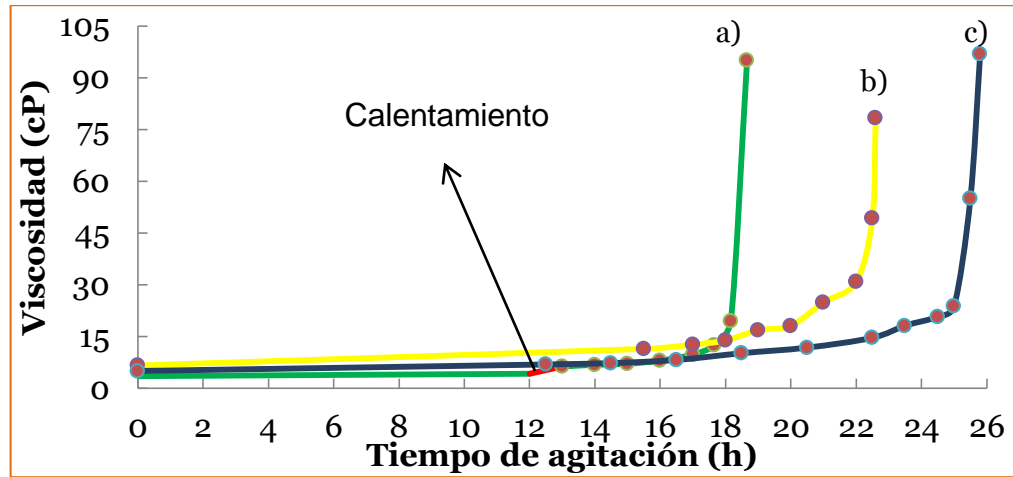
5.1.1.2 Curvas de gelificación de los soles Las curvas de gelificación de los soles de biovidrio, TiO_2 y el mixto B1T1 se obtuvieron con el objetivo de seleccionar tres valores de viscosidad diferentes, con los cuales se llevaría a cabo el estudio fisicoquímico del sistema sustrato metálico/ soles de Biovidrio/ TiO_2 .

Para la obtención de las curvas para los soles de TiO_2 y de Biovidrio/ TiO_2 , se midió la viscosidad de los mismos cada cierto tiempo, manteniendo el sol bajo agitación y a temperatura ambiente. Para estos ensayos el tiempo cero corresponde a la finalización de la preparación del sol, de acuerdo a los procedimientos especificados en el apartado metodológico. Por su parte, el procedimiento utilizado para la obtención de la curva de gelificación del sol de Biovidrio requirió una modificación, el calentamiento del sol, dada la alta estabilidad de este, que se reflejó en el mantenimiento de bajas viscosidades (3,5 a 4 cP) durante 3 días. Por tanto, una vez preparado el sol, tal como se detalló en el apartado metodológico, este se mantuvo bajo agitación durante 12 horas para completar los procesos de disolución e hidrólisis y posteriormente se realizó un calentamiento a 50°C en baño María durante 1 hora, donde se aceleró la cinética de polimerización del sol. Luego de esto, el sol se mantuvo a temperatura ambiente hasta su gelificación.

Los resultados así obtenidos se presentan en la figura 16. Como se puede observar en dicha figura, después del tratamiento térmico a 50 °C el sol de biovidrio puro (B1T0) alcanza el punto de gel al cabo de 18 horas y 15 minutos, tiempo en el cual se completan los procesos de policondensación, pasando el sol de un estado líquido a un estado semisólido casi instantáneamente, donde no es posible determinar el cambio de viscosidad. Por su parte, los soles de TiO₂ puro (B0T1) y mezcla biovidrio/TiO₂, alcanzaron el punto de gel aproximadamente a tiempos de 22 y 25 horas, respectivamente, indicando una menor velocidad de hidrólisis y mayor estabilización de dichos soles en comparación con el B1T0. Una vez obtenidas y comparadas las curvas de gelificación de cada uno de los soles, se establecieron las viscosidades de estudio de 6,5, 13 y 16.5 cP, correspondientes a niveles de viscosidad de los soles bajo, medio y alto, los cuales permitieron obtener diferentes espesores y calidades de recubrimientos, que se relacionaron con las propiedades fisicoquímicas superficiales entre el sustrato de Ti6Al4V y los sistemas biovidrio – TiO₂ (ver apartado 5.2).

Adicionalmente, para el sol de biovidrio puro (B1T0), se decidió escoger una cuarta viscosidad de estudio (3,5 cP), debido a que en ensayos preliminares del estudio de bioactividad, se determinó que la viscosidad de este sol influía en el carácter bioactivo de los recubrimientos, tal como se discutirá más adelante.

Figura 16. Curvas de viscosidad vs tiempo. a) sol de biovidrio puro (B1T0), b) sol de TiO₂ (B0T1) y c) sol de Biovidrio/TiO₂ (B1T1).



5.1.2 Caracterización de los polvos cerámicos de Biovidrio/TiO₂. Los polvos obtenidos por calcinación de los xerogeles a 700°C se caracterizaron por DRX y FTIR. A continuación se presentan tales resultados.

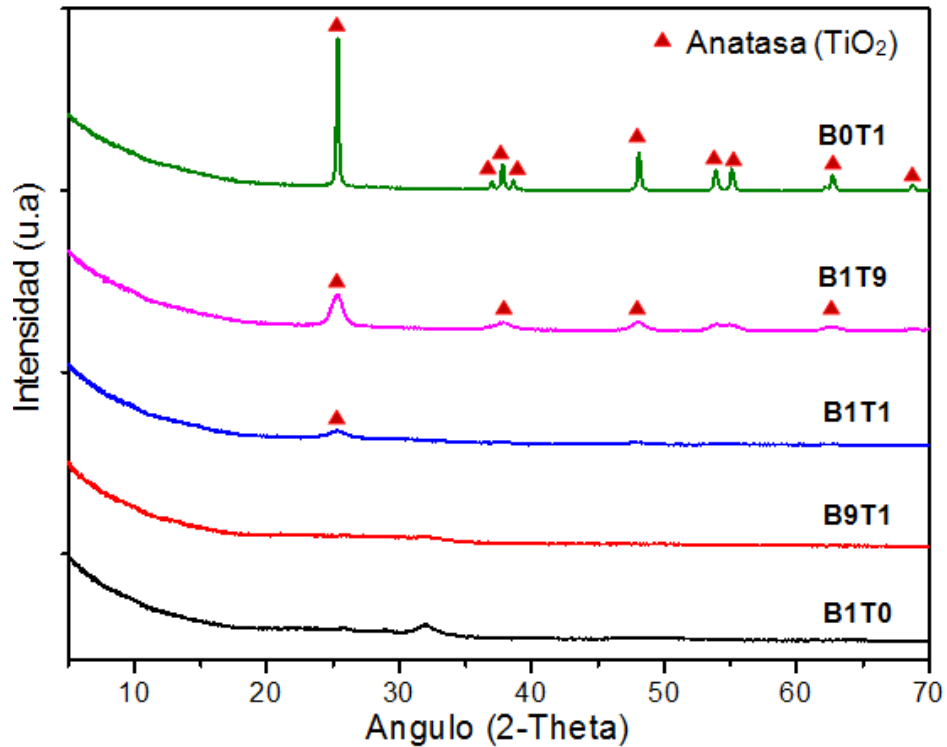
5.1.2.1 Difractogramas de rayos X. En la figura 17 se comparan los difractogramas de los polvos de Biovidrio/TiO₂. Como se puede observar es evidente la amorficidad del Biovidrio puro (B1T0), debido a la ausencia de picos claros en el difractograma, hecho que favorece el carácter bioactivo del biovidrio, pues es bien sabido que esta estructura desordenada y abierta, facilita la inclusión de modificadores de red como Ca y Si, confiriéndole al material una mayor reactividad en medios acuosos como el SBF, en comparación con los biovidrios que presentan fases cristalinas como la Pseudowollastonita (CaSiO₃) y Wollastonita (β-CaSiO₃), pues al ser estructuras más compactas, estos silicatos de calcio disminuyen y en algunos casos inhiben la reactividad (o bioactividad) del biovidrio^[39,40,99].

Por su parte el difractograma del TiO₂ (B0T1) evidencia la presencia de una sola fase cristalina, anatasa. La ausencia de la fase rutilo, cuya formación ocurre

teóricamente entre 475 y 484°C ^[35], puede ser explicada por el hecho de que la transición anatasa-rutilo no depende solamente de la temperatura de tratamiento térmico del material, sino también de los reactivos, condiciones de síntesis (como tiempo de preparación y pH del medio), forma y tamaño de las partículas ^[111, 112]. En este sentido, algunas investigaciones han mostrado que la fase rutilo es más estable en tamaño microscópico, mientras que la estructura de la anatasa es termodinámicamente más estable cuando el tamaño de cristal es menor a 14nm; además cuando se utiliza acetilacetona como acomplejante del TiO₂, durante su síntesis por sol-gel, se favorece la formación de partículas menores a 20 nm, lo cual podría explicar la ausencia de fase rutilo a 700°C en los polvos de B0T1 ^[106, 111].

Por otro lado, en los composites Biovidrio/TiO₂ se podría decir que el biovidrio tiende a inhibir o ralentizar la cristalización de la Anatasa, dado que solo en el compuesto por 90% de TiO₂ y 10% de biovidrio se observan pequeños y anchos picos correspondientes a dicha fase, mientras que ellos están prácticamente ausentes en las muestras con mayor contenido de biovidrio (B1T1 y B9T1).

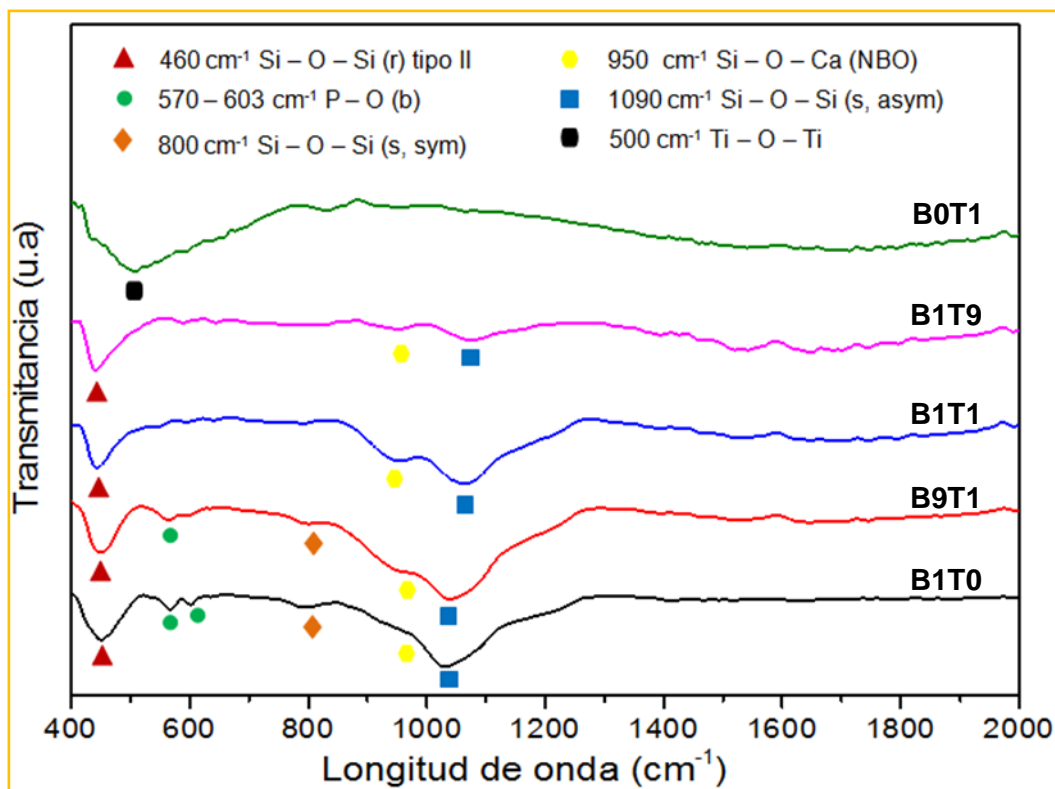
Figura 17. Difractogramas de los composites Biovidrio/TiO₂ calcinados a 700 °C.



5.1.2.2 Espectros de Infrarrojos En la figura 18 se presentan los espectros FT-IR de los composites de Biovidrio/TiO₂. El espectro de los polvos de Biovidrio (B1T0) muestra las bandas típicas de dicho material, incluyendo las tres bandas de absorción características del grupo Si-O [27]. La banda a 1090 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración asimétrico Si-O-Si (s, asym), la banda a 800 cm⁻¹ está asociada al modo de vibración simétrica Si-O-Si (s, sym) y la banda a 460 cm⁻¹ se identifica como una vibración de balanceo Si-O-Si (r) [27]. Por otro lado, la banda a 950 cm⁻¹ está relacionada con los grupos de oxígeno no enlazante Si-O-Ca (NBO) [27]. Las bandas correspondientes a los picos entre 570 y 603 cm⁻¹ se le asignan a las vibraciones de flexión de los grupos P-O correspondiente a la presencia de fósforo en el cerámico [27,69].

Para la muestra de TiO_2 puro (B0T1), el espectro permite identificar a 500 cm^{-1} la banda de absorción característica al enlace Ti-O-Ti [70,71], el cual está relacionado con la formación de anatasa.

Figura 18. Espectros FT-IR de los composites Biovidrio/ TiO_2 .



Para el composite B9T1, el espectro mostró las bandas características del componente mayoritario (biovidrio), pero observándose la desaparición de la banda a 603 cm^{-1} a la cual se le asigna el modo de vibración de flexión de los grupos P-O. De aquí se puede inferir que la presencia de cantidades aproximadas al 10% de TiO_2 , produce un efecto modificador de los iones Ti^{4+} en el arreglo atómico del biovidrio, rompiendo los enlaces fósforo - oxígeno, y por ende impidiendo la formación de los grupos fosfatos [72-74]. Esto se puede entender más claramente, si se tiene en cuenta que el ion titanio tiene la capacidad de entrar al arreglo vítreo y colocarse dentro de las cadenas y anillos de fosfato, creando de

esta manera el rompimiento de los enlaces entre dichos iones y los tetraedros de fosfato, debido a que el ion titanio (Ti^{4+}) tiene un radio atómico pequeño y una alta carga eléctrica [75].

En los espectros de las muestras B1T1 y B1T9 se observa la desaparición de las bandas características correspondientes a los modos de vibración de flexión de los grupos P-O ubicadas entre 570 y 603 cm^{-1} y de la banda a 800 cm^{-1} asociada al modo de vibración simétrica Si-O-Si (s, sym), por efecto del ion titanio Ti^{4+} como modificador de la red vítrea del composite, además se puede observar que el espectro para la muestra B1T9 presenta un ensanchamiento notorio de la banda a 1090 cm^{-1} corresponde al modo de vibración asimétrico Si-O-Si (s, asym), lo cual se puede deber a la interacción con otras moléculas.

5.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA SUPERFICIAL DEL SISTEMA SOLES DE BIOVIDRIO/ TiO_2 – SUSTRATO $Ti6Al4V$.

El objetivo de esta parte de la investigación fue evaluar el efecto que tienen las características fisicoquímicas del sistema sustrato $Ti6Al4V$ - soles de Biovidrio/ TiO_2 en algunas características físicas de los recubrimientos obtenidos, tales como homogeneidad, espesor y fuerza de adhesión.

5.2.1 Preparación de los sustratos de $Ti6Al4V$ y medida de su rugosidad Tal como se detalló en la metodología experimental, los niveles de rugosidad seleccionados para su estudio en esta investigación se establecieron mediante desbaste mecánico de los sustratos metálicos con lijas de SiC con número de grano 120, 600 y 1200. La determinación cuantitativa de la rugosidad para cada uno de estos sustratos, se realizó mediante las técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Microscopía Óptica Cofocal (MOC).

Por MFA se determinó la rugosidad del sustrato desbastado con las lijas números 600 y 1200. No obstante, debido a que esta técnica es muy sensible a la condición superficial del sistema analizado, no pudo ser utilizada para la determinación de la rugosidad obtenida por el desbaste basto con lija 120, dado que los canales profundos formados por dicho desbaste chocaban con la punta del *cantiléver* utilizado para hacer el barrido superficial de la muestra. Por tanto, la determinación de la rugosidad del sustrato con desbaste de lija 120, se hizo por medio de la técnica MOC, realizando una reconstrucción 3D a partir de la toma de 20 imágenes de barrido, desde el punto inferior hasta el punto superior desfocalizado de la imagen, con aumento de 240X.

En la figura 19 se presentan las imágenes topográficas obtenidas de los sustratos en dos dimensiones y las reconstrucciones tridimensionales, obtenidas por MFA (desbaste a 600 y 1200) y por MOC (desbaste a 120). Como se puede observar en los perfiles de rugosidad 3D obtenidos por MFA, los puntos máximos de rugosidad no superan los $0,7\mu\text{m}$ y $0,5\mu\text{m}$ para las muestras desbastadas con lija tamaño de grano 600 y 1200, indicando un grado de rugosidad bastante bajo en comparación con el sustrato desbastado con la lija de tamaño de grano 120, cuya rugosidad promedio fue de $29\mu\text{m}$ (ver tabla 6). Los sustratos desbastados con lijas 600 y 1200, muestran valores muy cercanos de rugosidad, debido a que los tamaños de grano entre estas dos lijas no dista mucho, encontrándose entre un rango de 3 a $8\mu\text{m}$; mientras que la lija 120 tiene un tamaño de grano de aproximadamente $109\mu\text{m}$ ^[113].

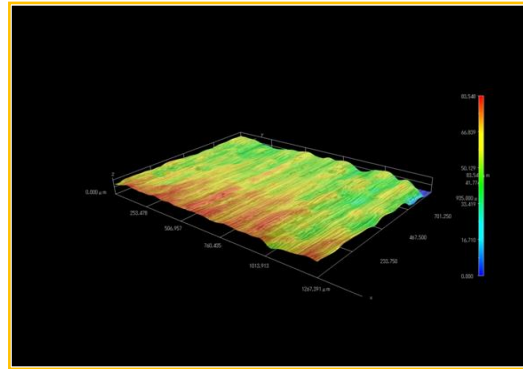
Tabla 6. Rugosidad de los sustratos de Ti6Al4V desbastados con lija número de grano 120, 600 y 1200.

Lija número de grano	Rugosidad (μm)
120	$29,034 \pm 4,419$
600	$0,62 \pm 0,011$
1200	$0,47 \pm 0,005$

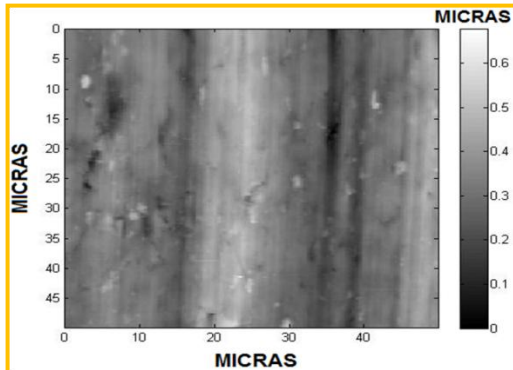
Figura 19. Imágenes en 2D y 3D obtenidos por AFM y MOC del sustrato Ti6Al4V desbastado con lijas números 120 (a y b), 600 (c y d) y 1200 (e y f).



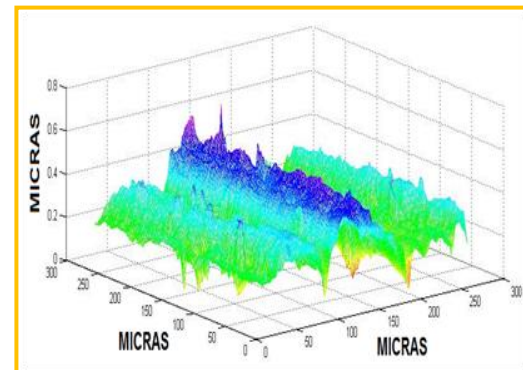
(a) Desbaste a 120
Imagen 2D



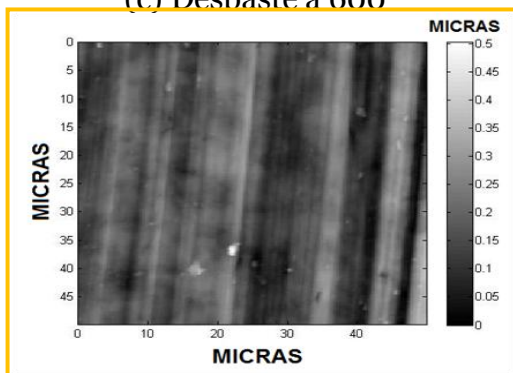
(b) Desbaste a 120
Imagen 3D



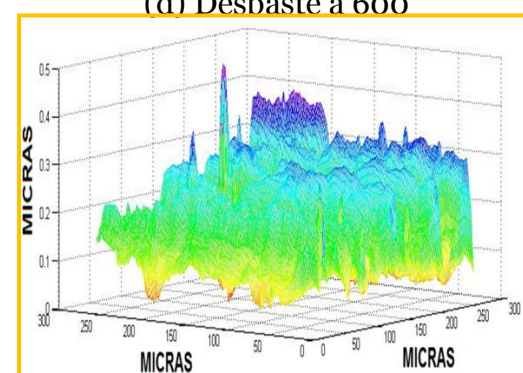
(c) Desbaste a 600



(d) Desbaste a 600



(e) Desbaste a 1200
Imagen 2D



(f) Desbaste a 1200
Imagen 3D

5.2.2 Parámetros fisicoquímicos para el sistema soles de Biovidrio/TiO₂ – sustrato de Ti6Al4V. Para la caracterización fisicoquímica de este sistema, se

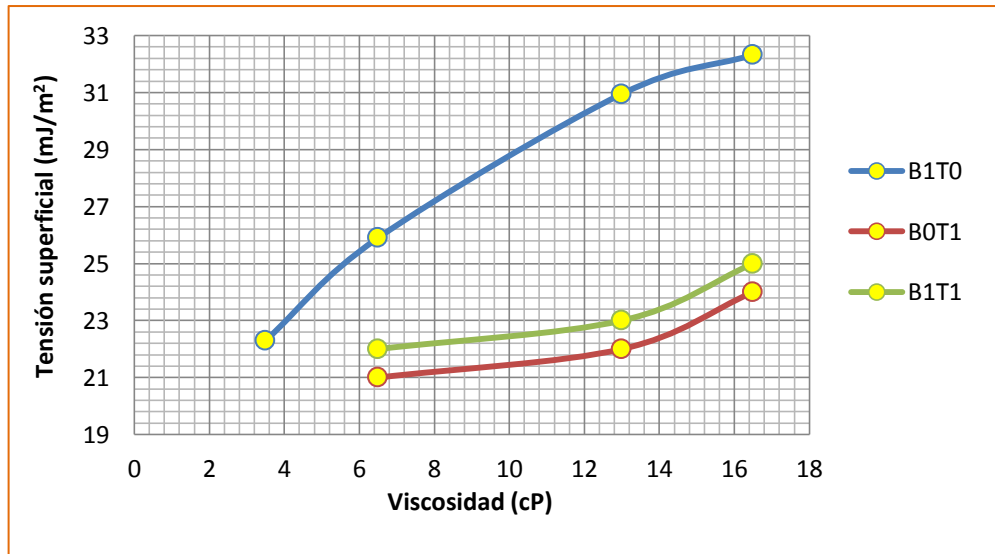
determinaron los siguientes parámetros: Tensión superficial de los soles (γ_{LV}), ángulo de contacto entre los soles y el sustrato de Ti6Al4V (θ), energía superficial del sustrato de Ti6Al4V (γ_{SV}), tensión interfacial (γ_{SL}) y trabajo de adhesión (W_a^{SL}) para el sistema Ti6Al4V-soles.

5.2.2.1 Tensión superficial de los soles de biovidrio/TiO₂ (γ_{LV}) En la figura 20 se presenta la variación de la tensión superficial (γ_{LV}) de los soles de Biovidrio/TiO₂ en función de su viscosidad. Tal como se esperaba, al aumentar la viscosidad se aumentó la tensión superficial de los soles, comportamiento que es explicado teniendo en cuenta, que la evaporación de los solventes y las reacciones de policondensación que se dan en el sol con el tiempo^[80], conllevan a aumentos progresivos de viscosidad o de la resistencia del sol al flujo^[79,80], adicionalmente cuando el fluido se opone al flujo, indica un aumento de las fuerzas intermoleculares cohesivas en el sol, que se traduce en una mayor energía por unidad de área necesaria para aumentar su superficie, es decir un incremento en la tensión superficial del sol^[77-80].

También se observa que los soles B0T1 (100%TiO₂) y B1T1 (50% Biovidrio – 50% TiO₂) presentan una menor tensión superficial en comparación con el sol B1T0 (100% Biovidrio). Los altos valores de tensión superficial del biovidrio (32,32 mJ/m² para una viscosidad de 16,5 cP), son originados por las grandes pérdidas de solvente que sufre el sol en el tiempo (ya que las bases de disolución e hidrólisis de los precursores son mayoritariamente etanol y en menor proporción agua)^[29,80]. Teniendo en cuenta que todos los valores de tensión superficial de los soles biovidrio/TiO₂ están por debajo del valor crítico de 50 mJ/m²^[122], se puede predecir la alta mojabilidad de los soles. No obstante es posible que la calidad y homogeneidad de los recubrimientos de biovidrio sobre el sustrato de Ti6Al4V sean menores que las de TiO₂ o Biovidrio/TiO₂, debido a que termodinámicamente es entendido que un líquido con menor tensión superficial (B1T1 y B0T1) tiene mejor comportamiento de mojabilidad en la superficie de un sustrato, en

comparación con otro fluido líquido que presente una mayor tensión superficial (B1T0), debido a que los aumentos de tensión superficial se relacionan con mayores fuerzas cohesivas en el sol [77-78].

Figura 20. Variación de γ_{LV} de los soles Biovidrio/TiO₂ con respecto a la viscosidad.



5.2.2.2 Ángulo de contacto soles/Ti6Al4V (θ) La validación del montaje para la medida del ángulo de contacto, fue realizada depositando glicerina sobre vidrio y sustratos metálicos de Ti6Al4V y acero AISI 316L pulidos hasta paño fino. Posteriormente los valores experimentales obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura [7, 32], tal como se observa en la tabla 7.

Tabla 7. Ángulos de contacto experimental y teórico formado entre sustratos metálicos y glicerina.

SUSTRATO	ÁNGULO DE CONTACTO		ERROR EXPERIMENTAL PORCENTUAL (E%)
	EXPERIMENTAL	TEÓRICO	
Aleación Ti6Al4V	51,8 ± 1,4*	50,0 ± 2,9 ^[7,32]	3,60
Acero AISI 316L	55,16 ± 1,9*	55,2 ± 2,3 ^[7,32]	0,07
vidrio	48,3 ± 4,3*	46,2 ± 8,3 ^[7,32]	4,55

* Desviación estándar

Se observa que los valores experimentales del ángulo de contacto presentan desviaciones estándar bajas con respecto a la media aritmética, relacionados con la poca dispersión y la alta reproducibilidad entre las medidas de ángulo de contacto realizadas; además se puede observar que el valor experimental porcentual es también bajo, indicando buena precisión del sistema óptico diseñado y empleado en esta investigación, y validando así las medidas realizadas con el mismo.

En el anexo C, se comparan las imágenes capturadas con el montaje óptico, para los diferentes soles y sustratos de Ti6Al4V. Como se mencionó en el apartado metodológico, se utilizó el software ImajeJ para la medida de los ángulos de contacto a partir de las imágenes obtenidas.

En la tabla 8 se presentan los valores de ángulo de contacto aparente, correspondientes a la dirección perpendicular (\perp) y paralela (\parallel) del desbaste, formados por el sistema Ti6Al4V – sol de Biovidrio (B1T0), con las variaciones de rugosidad del sustrato metálico y de viscosidad del sol (μ). Como se puede observar, para las viscosidades del sol de 3.5, 6.5 y 13 cP no se registraron ángulos de contacto aparente debido a que se presentó mojabilidad total (MT) del

sol sobre el sustrato; esta valoración de MT se realizó teniendo en cuenta la limitación del montaje óptico para medir ángulos menores a 5 grados.

Tabla 8. Valores de ángulo de contacto para el sistema Ti6Al4V – soles de Biovidrio.

μ (cP)	(γ_{LV}) (mJ/m ²)	Rugosidad (Lija # grano)	Dirección* de desbaste	θ_a + final
3,5	23,30	120	-----	MT
		600		
		1200		
6,5	25,90	120	-----	MT
		600		
		1200		
13	30,95	120	-----	MT
		600		
		1200		
16,5	32,32	120		24,19±0,988
			⊥	11,46±0,283
		600		21,25±2,324
			⊥	11,27±0,374
		1200		16,51±0,727
			⊥	8,34±1,348

+ θ_a : ángulo de contacto aparente, definido como el ángulo que se mide sobre superficies rugosas homogéneas, pero donde se considera la superficie como totalmente horizontal, debido a que no se tiene acceso a la posible inclinación local microscópica que presente el punto observado^[60,117].


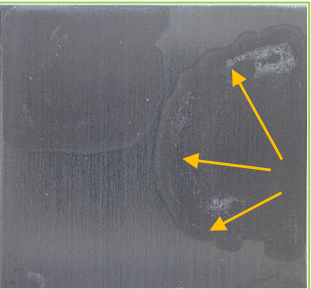
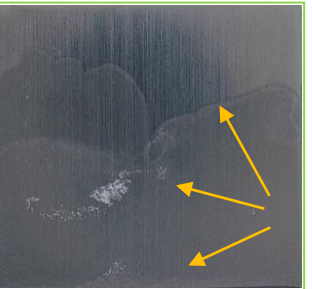



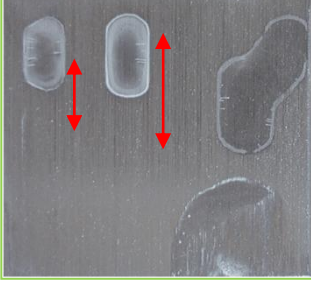
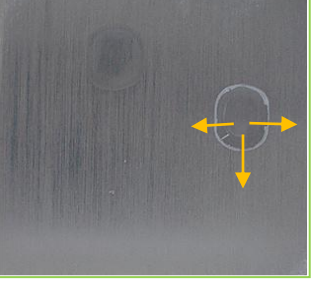
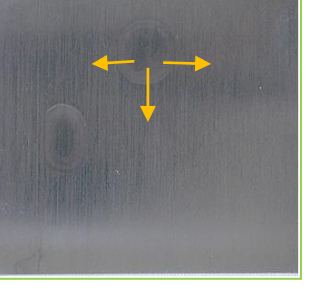
* La medida del ángulo de contacto se realizó en dos direcciones: en paralelo y en perpendicular con respecto a las líneas de desbaste.

Por su parte, para el sol de biovidrio con viscosidad de 16,5 cP se registró la formación de un ángulo de contacto aparente con el sustrato metálico, debido a una mayor tensión superficial del sol, producto de los procesos de condensación y polimerización, que conllevan a un aumento de las interacciones intermoleculares y por tanto un aumento en el trabajo necesario para transportar las moléculas desde el interior del líquido a su superficie, que no permite que este moje totalmente el sustrato^[77,78]. También se pudo evidenciar, el efecto que causa la rugosidad del sustrato metálico, sobre la medida del ángulo de contacto aparente, pues al aumentar la rugosidad con la lija número de grano 120, se observó que los ángulos aparentes medidos, tuvieron valores mayores que los ángulos aparentes medidos con los sustratos de menor rugosidad (lija 600 y 1200), fenómeno que puede ser explicado por el hecho de que los canales profundos formados por un desbaste basto con lija 120, causan un anclaje mecánico de la gota al sustrato, impidiendo el esparcimiento libre de la gota en cualquiera de las direcciones de desbaste^[76]. Dicha oposición al esparcimiento de la gota, disminuye conforme se va suavizando la superficie con las lijas número de grano 600 y 1200, pues se reportan valores de ángulos aparentes menores. En cuanto al efecto que ejerce la dirección del desbaste en función del esparcimiento del sol, se puede evidenciar que cuando se observa la gota perpendicular a las líneas de desbaste, los ángulos de contacto son menores a los que se obtienen cuando la gota se analiza paralelamente, pues los canales formados actúan direccionando el sol, promoviendo el esparcimiento de éste por el sustrato, caso contrario a lo sucedido cuando la gota es analizada paralelamente, pues se reportan ángulos mayores, debido a que los surcos formados anclan el sol, impidiendo el desplazamiento de este^[76].

En la figura 21, se presentan las imágenes de la vista superior de las gotas del sol de Biovidrio (B1T0) depositadas sobre Ti6Al4V, donde se puede observar el efecto que tiene la rugosidad del sustrato y la tensión superficial del sol sobre la mojabilidad del sistema. Para el desbaste basto con lija 120 y las diferentes

viscosidades de estudio, el mojado del sol fue dirigido por los canales de rugosidad; pero al disminuir la rugosidad del Ti6Al4V con las lijas 600 y 1200, el mojado del sol se realizó en todas las direcciones de la superficie del sustrato, independientemente de las líneas de desbaste y la mojabilidad fue controlada mayoritariamente por la afinidad fisicoquímica entre la energía superficial del sustrato y la tensión superficial del sol.

Figura 21. Vista superior de las gotas del sol de Biovidrio con diferentes viscosidades, depositados sobre sustratos de Ti6Al4V con diferentes rugosidades.

Viscosidad γ_{LV} del sol	Rugosidad		
	Lija 120	Lija 600	Lija 1200
6,5 cP 25,90 mJ/m ²			
13 cP 30,95 mJ/m ²			
16,5 cP 32,32 mJ/m ²			

En las tablas 9 y 10 se muestran los resultados de las medidas de ángulo de contacto aparente (θ_a) obtenidos con los sistemas sustratos de Ti6Al4V y soles de TiO₂ puro (B0T1) y de la mezcla biovidrio/TiO₂ (B1T1).

Como se puede observar, los soles B0T1 y B1T1 con la menor viscosidad (6,5 cP) y menor tensión superficial (20,79 y 22,13 mJ/m², respectivamente) presentaron mojabilidad total (MT) en la superficie del Ti6Al4V, independientemente de la rugosidad de éste, pero una vez se aumentó la viscosidad del sol a 13 y 16,5 cP, la mojabilidad disminuyó presentándose la formación de un ángulo de contacto aparente cada vez mayor sobre la superficie de Ti6Al4V, debido al aumento de la tensión superficial del sol depositado. En cuanto al efecto de la rugosidad sobre la formación del ángulo de contacto aparente, se pudo observar que este último, aumentó a medida que se incrementó la rugosidad del Ti6Al4V, debido al efecto de anclaje mecánico que ejercen los canales de rugosidad sobre la gota depositada ^[76]. Para estos soles también se observa que la dirección de los canales de rugosidad no ejerce una influencia apreciable sobre el valor del ángulo de contacto aparente formado.

Tabla 9. Valores de ángulo de contacto para el sistema Ti6Al4V – soles de TiO₂.

μ (cP)	γ_{LV} (mJ/m ²)	Rugosidad (Lija No grano)	Dirección De desbaste	θ_a final	θ_a promedio
6.5	20,79	120	-----	MT	MT
		600			
		1200			
13	21,86	120	∥	25,68±1,51 4	25,85
			⊥	26,02±0,39 6	
		600	∥	23,45±0,16 6	23.68
			⊥	23,90±1,78	

μ (cP)	γ_{LV} (mJ/m ²)	Rugosidad (Lija No grano)	Dirección De desbaste	θ_a final	θ_a promedio
		1200		17,22±1,09 2	17.33
			⊥	17,45±0,13 0	
		120		25,65±1,27 6	25.89
			⊥	26,12±1,48 6	
16. 5	23,52	600		24,92±2,32 6	24.92
			⊥	24,91±1,96 0	
		1200		17,88±0,81 1	17.88
			⊥	17,88±0,17 8	

Tabla 10. Valores de ángulo de contacto para el sistema Ti6Al4V – soles de biovidrio/TiO2 (B1T1).

μ (cP)	γ_{LV} (mJ/m ²)	Rugosidad (Lija No grano)	Dirección De desbaste	θ_a final	θ_a promedio
6.5	22,13	120	-----	MT	MT
		600			
		1200			
13	22,21	120		23,87±0,24 1	23.92
			⊥	23,97±0,39 2	
		600		22,96±0,41 6	22.59
			⊥	22,21±0,98 5	
		1200		13,75±0,87 0	13.75

μ (cP)	γ_{LV} (mJ/m ²)	Rugosidad (Lija No grano)	Dirección De desbaste	θ_a final	θ_a promedio
			⊥	17,74±0,71 6	
16. 5	25,22	120	∥	46,63±0,42 6	46.29
			⊥	45,94±0,87 1	
		600	∥	46,22±2,39 4	46.07
			⊥	45,92±0,19 6	
		1200	∥	37,75±0,11 2	38.64
			⊥	39,53±0,48 6	

5.2.2.3 Energía superficial del sustrato de Ti6Al4V (γ_{SV}) Como se indicó en el apartado metodológico, la determinación de la energía superficial del sustrato (γ_{SV}), se realizó utilizando el método indirecto OWRK. El cálculo consistió en medir el ángulo de contacto formado por dos líquidos puros (agua y glicerina) sobre probetas de Ti6Al4V pulido hasta paño fino y, mediante los parámetros relacionados en la ecuación [28] surgida del método OWRK^[57], se hallaron las contribuciones de energía superficial polar y dispersiva del sustrato, cuya suma corresponde a la energía superficial total del sustrato.

$$\frac{\gamma_{LV} \cos\theta + 1}{2 \gamma_{LV}^d} = \overline{\gamma_{SV}^d} + \frac{\overline{\gamma_{SV}^p}}{\overline{\gamma_{LV}^d}} \cdot \frac{\overline{\gamma_{LV}^p}}{\overline{\gamma_{LV}^d}} \quad [28]$$

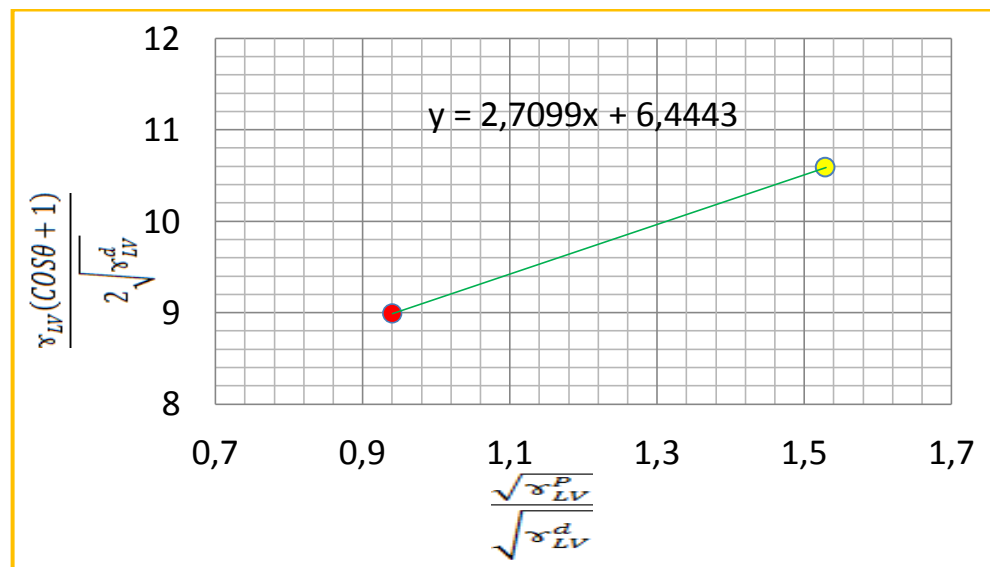
En la tabla 11, se muestran los componentes polares y dispersivos de tensión superficial del agua y glicerina, así como los ángulos de contacto formados sobre el Ti6Al4V, los cuales fueron empleados para el cálculo indirecto de la energía superficial del sustrato (γ_{SV}).

Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos utilizados para la determinación de la energía superficial de la aleación Ti6Al4V (γ_{SV}).

Líquido	Tensión superficial dispersiva (γ_L^d)	Tensión superficial polar (γ_L^p)	Tensión superficial (γ_{LV})	Ángulo de contacto
	(mJ/m ²)			θ
Agua	21.80	51	72.8	69.01±0,126
Glicerina	33.60	29.70	63.30	49.69±0,275

A partir de la ecuación [28] se relacionaron los parámetros descritos en la tabla 11, obteniéndose la gráfica mostrada en la figura 22, que dio lugar a la ecuación lineal [29].

Figura 22. Representación gráfica para la obtención de la energía superficial (γ_{SG}) del Ti6Al4V.



$$Y = 6,4443 + 2,7099X \quad [29]$$

Realizando una analogía entre las ecuaciones [28] y [29], se pudo deducir la energía superficial total del sustrato de Ti6Al4V (γ_{SV}) utilizado en esta

investigación, cuyo valor (48,87mJ/m²) es bastante cercano a los reportados en la literatura [32, 118], tal como se muestra en la tabla 12. La energía superficial del sustrato se obtuvo a partir de la suma de sus componentes polar y dispersivo, tal como se muestra a continuación.

$$\overline{\gamma_{SV}^d} = 6,4443 \longrightarrow (\overline{\gamma_{SV}^d})^2 = 41,529 \text{ mJ/m}^2$$

$$\overline{\gamma_{SV}^p} = 2,7099 \longrightarrow (\overline{\gamma_{SV}^p})^2 = 7,3435 \text{ mJ/m}^2$$

$$\overline{\gamma_{SV}} = 41,529 + 7,3435 = 48,87 \text{ mJ/m}^2$$

Tabla 12. Energía superficial (γ_{SV}) del sustrato de Ti6Al4V.

Sustrato	γ_{SV}^d	γ_{SV}^p	γ_{SV} experimental	γ_{SV} Teórico [32, 118]
	(mJ/m ²)			
Ti6Al4V	41,529	7,3435	48,87	49,97

5.2.2.4 Tensión interfacial (γ_{SL}) y trabajo de adhesión (W_a^{SL}) para el sistema Ti6Al4V – soles de biovidrio/TiO₂. Estos parámetros se determinaron a partir de las ecuaciones [5] y [17], las cuales lo relacionan con aquellos hallados anteriormente (γ_{LV} , γ_{SV} y θ) mostrados en las tablas 8, 9, 10, y 12. En la tabla 13 se muestran los valores obtenidos de γ_{SL} y W_a^{SL} para cada uno de los sistemas, junto con los parámetros experimentales requeridos para su cálculo.

Tabla 13. Valores de tensión interfacial (γ_{SL}) y trabajo de adhesión (W_a^{SL}) para los sistemas Ti6Al4V – soles de Biovidrio/TiO₂.

Relación molar Biovidrio/TiO ₂	Viscosidad (cP)	Lija de desbaste	θ	γ_{LV}	γ_{SV}	γ_{SL}	W_a^{SL}
				(mJ/m ²)			
B1T0 (100% Biovidrio)	3,5	120	MT	23,30	48,87	---	---
		600					
		1200					

Relación molar Biovidrio/TiO ₂	Viscosidad (cP)	Lija de desbaste		θ	γ_{lv}	γ_{sv}	γ_{sl}	W_a^{SL}
					(mJ/m ²)			
	6,5	120		MT	25,90	48,87	---	---
		600						
		1200						
	13	120		MT	30,95		---	---
		600						
		1200						
	16,5	120	*	24,19	32,32		19,38	62,80
			⊥**	11,46			17,19	63,99
		600		21,25			18,74	62,44
			⊥	11,27			17,17	64,01
		1200		16,51			17,88	63,30
			⊥	8,34			16,89	64,29
B1T1 (50% Biovidrio – 50% TiO ₂)	6,5	120		MT	20,79	48,87	---	---
		600						
		1200						
	13	120		23,92	21,86		28,88	41,84
		600		22,59			28,68	42,04
		1200		13,75			27,63	43,09
	16,5	120		46,29	23,52		32,62	39,77
		600		46,07			32,55	39,84
		1200		38,64			30,50	41,89
B0T1 (100% TiO ₂)	6,5	120		MT	22,13	48,87	---	---
		600						
		1200						
	13	120		25,85	22,21		28,88	42,19
		600		23,68			28,53	42,55
		1200		17,33			27,66	43,41
	16,5	120		25,89	25,22		26,18	47,90
		600		24,92			25,99	48,09
		1200		17,88			24,86	49,22

* Medida del ángulo de contacto en la dirección paralela a las líneas de desbaste

** Medida del ángulo de contacto en la dirección perpendicular a las líneas de desbaste.

Como se puede observar en la tabla 13, el sol de de biovidrio puro (B1T0) mostró una mojabilidad total ($\theta \approx 0$) en la superficie del Ti6Al4V para las viscosidades entre

3,5 y 13 cP, indicando que el trabajo de adhesión entre el Ti6Al4V y el sol de B1T0 (W_a^{SL}) es igual al trabajo de cohesión del sol B1T0 (W_c^L) y que este puede extenderse indefinidamente sobre la superficie del Ti6Al4V, ya que energéticamente para el sistema es indiferente si el líquido se encuentra en contacto consigo mismo o con el sólido ^[79]. La anterior situación también fue observada para el sol de TiO₂ puro (B0T1) y la mezcla molar de Biovidrio/TiO₂ (B1T1) a la menor viscosidad (6,5 cP).

Cuando el sol de Biovidrio (B1T0) alcanzó una viscosidad de 16,5 cP, éste no se extendió totalmente sobre la superficie del Ti6Al4V, formando un ángulo de contacto con la superficie del sólido, que permitió determinar la tensión interfacial y el trabajo de adhesión generado por la unión de las dos superficies. Para el caso del sol de TiO₂ puro (B0T1) y la mezcla Biovidrio/TiO₂ (B1T1), el fenómeno anterior se experimentó para las viscosidades 13 y 16,5 cP. De los anteriores cálculos energéticos se pudo determinar que el sol B1T0 presentó una mayor afinidad con el sustrato de Ti6Al4V, traducido en una menor tensión interfacial sólido-líquido (17 a 19 mJ/m²) y un mayor trabajo de adhesión (62 a 64 mJ/m²) en comparación con los soles B0T1 y B1T1, cuyos valores de γ_{SL} y W_a^{SL} estuvieron entre 25 y 33 mJ/m² y 40 y 49 mJ/m² respectivamente.

Lo anterior permite prever que los recubrimientos de Biovidrio puro (B1T0) serán más homogéneos y adherentes. No obstante en esta deducción, se debe tener en cuenta que la homogeneidad de los recubrimientos obtenidos por el método *sol-gel* no depende solamente de los fenómenos fisicoquímicos superficiales, sino también de las reacciones de polimerización-condensación causantes de las pérdidas bruscas de solvente que sufre el sol en su transición a gel sobre la superficie del sustrato ^[80].

5.2.3 Conformación y caracterización física de los recubrimientos de biovidrio/tio₂. A partir de los soles con diferentes viscosidades, los recubrimientos

fueron conformados sobre los sustratos metálicos de Ti6Al4V con diferentes rugosidades, mediante la técnica de inmersión – extracción (*dip-coating*). A continuación se presentan los resultados de la caracterización física de los recubrimientos de biovidrio/TiO₂ antes y después de calcinación.






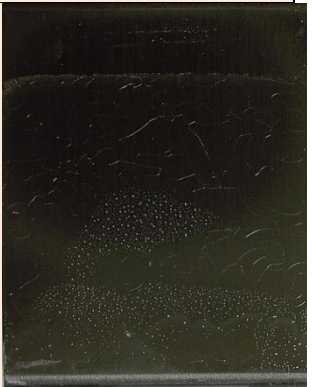


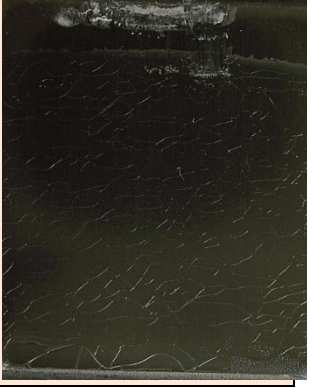
5.2.3.1 Caracterización de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ antes de calcinación (secados a temperatura ambiente).

- Morfología de los recubrimientos en verde

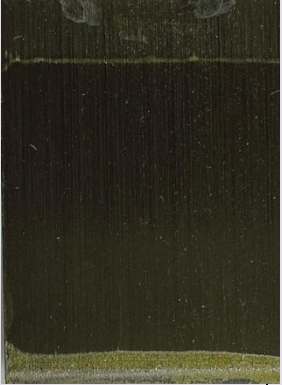
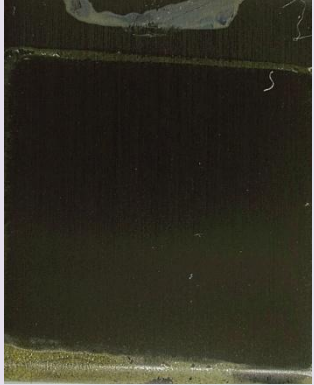


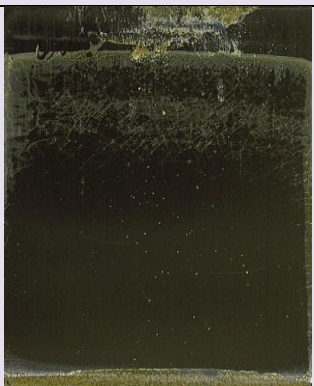

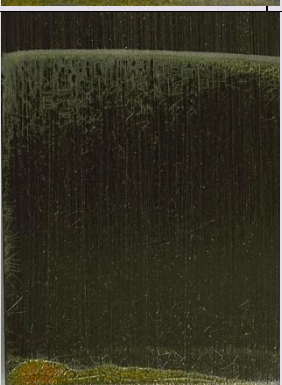
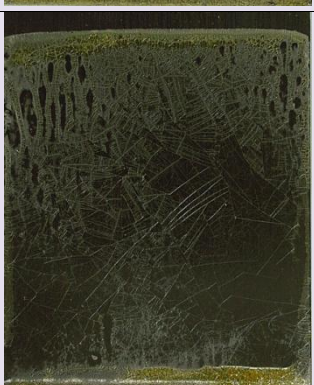

En la figura 23, se presentan las imágenes macroscópicas de los recubrimientos antes de calcinación. Como se puede observar en la figura 23(a), las películas en verde de biovidrio puro (B1T0) obtenidas a partir del sol con viscosidad de 6,5 cP, presentan una distribución homogénea de la película depositada sobre el sustrato metálico, lo cual está en concordancia con la mojabilidad total entre este sol y el sustrato (ver tablas 9 y 12). Pero cuando los recubrimientos son conformados a viscosidades de 13 y 16,5 cP, se puede observar un agrietamiento total de la película depositada, atribuible a las contracciones no homogéneas causadas por la eliminación brusca de los solventes durante los procesos de polimerización-condensación, que se llevan a cabo en la película de sol depositada ^[80]. En el anexo D, se muestran las micrografías de cada una de las películas, donde se puede observar con mayor detalle el agrietamiento ocurrido en cada uno de los recubrimientos en verde.

Figura 23. Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ antes de calcinación: a) B1T0, b) B1T1 y c) B0T1.





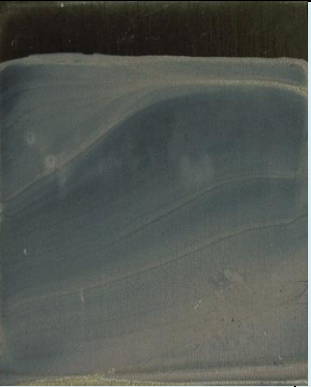

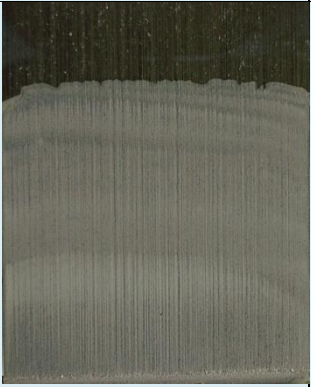


a) B1T0 (100% Biovidrio)

Desbaste del sustrato (N° lija)			
Viscosidad del sol (cP)	120	600	1200
6,5			
13			
16,5			

b) B0T1 (100%TiO₂)

Desbaste del sustrato (N° lija)			
Viscosidad del sol (cP)	120	600	1200
6,5			
13			
16,5			

c) B1T1 (50%Biovidrio-50%TiO₂)

Desbaste del sustrato (N° lija)			
Viscosidad del sol (cP)	120	600	1200
6,5			
13			
16,5			

En La figura 23(b) se comparan las fotografías de los recubrimientos de TiO₂ (B0T1) en verde, se observa que las películas conformadas con el sol con viscosidad de 6,5 cP presenta una homogeneidad total sobre el sustrato, sin presencia de grietas, hecho que corrobora los análisis encontrados de mojabilidad

total en la sección anterior. Pero cuando la viscosidad de los soles aumentó a 13 y 16,5 cP, se hizo evidente la presencia de grietas distribuidas por toda la película, siendo más apreciables en los recubrimientos obtenidos con el sol con viscosidad de 16,5 cP, debido a los fenómenos de polimerización del sol descrito anteriormente para el caso del biovidrio puro.

Finalmente, en la figura 23(c) se muestran las fotografías de los recubrimientos en verde del sistema B1T1 correspondiente a la relación molar de Biovidrio:TiO₂ 1:1. Las macrografías no evidencian la presencia de agrietamiento de la película en verde; las micrografías ópticas de estas películas presentadas en el anexo D, corroboran el buen acabado de tales recubrimientos. Lo anterior puede explicarse teniendo en cuenta que el sol B1T1 presentó mayores tiempos de gelificación en comparación con los soles B1T0 y B0T1, tal como se muestra en la figura 15, lo que implica que los procesos de policondensación y las pérdidas de solvente, durante el secado, fueran más lentos que con los soles puros, disminuyéndose así las contracciones generadas y llevando a una mayor uniformidad del recubrimiento en verde. Lo anterior permite predecir un mejor acabado de este recubrimiento después del tratamiento térmico a 700°C.

De lo anterior, se puede inferir que la obtención de recubrimientos homogéneos y con una posible mayor adherencia después de calcinación, no solo depende de la temperatura de tratamiento térmico de la muestra (sustrato-recubrimiento), sino también de las condiciones físicas del recubrimiento antes de calcinación (o en verde). Por tanto se decidió realizar la predicción teórica del espesor de las películas en verde, a partir de parámetros propios del fluido hallados experimentalmente, con el fin de determinar un espesor crítico por debajo del cual se obtienen recubrimientos con alta homogeneidad y sin grietas apreciables antes del tratamiento térmico.

- Predicción del espesor de los recubrimientos en verde

Para la predicción del espesor (H) de los recubrimientos en verde, se utilizó la ecuación de Landau-Levich-Derjaguin (LLD) ^[81], que relaciona dicho parámetro con la tensión superficial (γ_{LV}), densidad (ρ) y viscosidad del sol (μ), así como con la velocidad de inmersión-extracción de los sustratos en el sol (V) y la aceleración gravitacional (g):

$$H = 0,94 \frac{(\mu.V)^{2/3}}{(\gamma_{LV})^{1/6} . (\rho.g)^{1/2}} \quad [30]$$

En la tabla 14, se muestran los parámetros relacionados en la ecuación [30] para las tres relaciones biovidrio/TiO₂ en estudio, así como el valor de los espesores calculados a partir de dicha ecuación. Se observa que los espesores de los recubrimientos en verde para cada sistema biovidrio/TiO₂, se encuentran en el mismo orden de magnitud, teniendo como referencia la viscosidad de cada sol. Al comparar los espesores obtenidos con las imágenes mostradas en la figura 22, se deduce que los recubrimientos en verde, homogéneos y sin presencia de grietas se obtienen a una viscosidad de los soles de 6,5 cP, con un espesor de las películas de aproximadamente 6 μm.

Tabla 14. Espesores calculados para los recubrimientos Biovidrio/TiO₂ antes de calcinación.

Biovidrio/TiO ₂	μ (Pa.s)	γ_{LV} (J/m ²)	ρ (Kg/m ³)	V (m/s)	g (m/s ²)	H (μm)				
B1T0	3,5x10 ⁻³	23,3x10 ⁻³	958,51	1x10 ⁻³	9,8	4,18				
	6,5x10 ⁻³	25,9x10 ⁻³	1081,14			5,85				
	13x10 ⁻³	30,95x10 ⁻³	1178,13			8,63				
	19,5x10 ⁻³	32,32x10 ⁻³	1274,49			10,79				
B1T1	6,5x10 ⁻³	20,79x10 ⁻³	1043,15			1x10 ⁻³	9,8	6,18		
	13x10 ⁻³	21,86x10 ⁻³	1126,24					9,36		
	19,5x10 ⁻³	23,52x10 ⁻³	1158,81					11,94		
B0T1	6,5x10 ⁻³	22,13x10 ⁻³	1023,80					1x10 ⁻³	9,8	6,17
	13x10 ⁻³	22,21x10 ⁻³	1096,66							9,46
	19,5x10 ⁻³	25,22x10 ⁻³	1157,90							11,80

Los aumentos de viscosidad del sol, generan películas más gruesas que tienden a agrietarse, debido a los grandes cambios de volumen que sufre el recubrimiento debido a las reacciones de policondensación y a la evaporación brusca de los solventes (agua y alcohol) durante el secado de los recubrimientos a temperatura ambiente ^[80-83].

5.2.3.2 Caracterización de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ después de calcinación.

- **Morfología de los recubrimientos calcinados**

En la figura 24 se presentan las imágenes macroscópicas de los recubrimientos calcinados a 700°C durante 1 hora, para las tres composiciones de estudio: biovidrio puro (B1T0), mezcla biovidrio/TiO₂ (B1T1) y dióxido de titanio puro (B0T1).

Al comparar las imágenes de los recubrimientos calcinados del biovidrio puro (B1T0), ver figura 24 (a), es evidente que aquel obtenido con viscosidad del sol de 3,5 cP es traslucido y homogéneo (no presenta zonas descubiertas); al aumentar la viscosidad a 6.5, 13 y 19.5 cP las películas se tornan cada vez más opacas (blancas), debido al incremento de su espesor. Por efecto de la contracción de las películas cerámicas durante la sinterización, las grietas formadas en la etapa de secado se hacen más evidentes, las cuales pueden ser observadas más claramente en las imágenes micrográficas obtenidas por microscopía óptica confocal (MOC) mostradas en el anexo E. El aumento del espesor de las películas genera su desprendimiento parcial, debido a la diferencia existente entre los coeficientes de expansión térmica entre la capa cerámica de biovidrio puro y el sustrato de Ti6Al4V, que causan tensiones a tracción que conllevan a los problemas de estabilidad física del recubrimiento cerámico ^[82,83]. Tales defectos se resaltan en las imágenes con un círculo rojo.

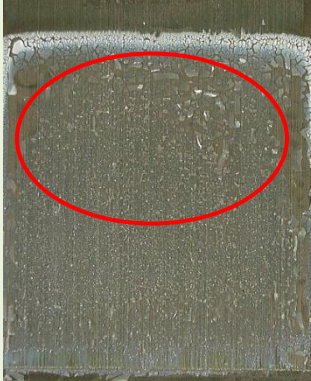


La figura 24 (b) muestra las películas calcinadas de los recubrimientos de dióxido de titanio (B0T1), donde se puede observar que dichos recubrimientos presentan una mejor apariencia física en comparación con los recubrimientos de biovidrio puro (B1T0), pues no existen zonas donde haya deslaminación de la película, ni cambios de coloración con el incremento de la viscosidad, lo que indica la estabilidad física de los recubrimientos después de la calcinación, lo cual es posiblemente debido a que la diferencia de expansión térmica entre el recubrimiento B0T1 y el sustrato de Ti6Al4V no es tan grande, que causen tensiones a tracción que promuevan el agrietamiento de los recubrimientos.

Por su parte, las macrografías de las películas calcinadas del sistema B1T1 (figura 24 (c)), no señalan la presencia de agrietamiento, ni de deslaminación de la película después del tratamiento térmico a 700°C, hecho que es corroborado al observar las imágenes obtenidas por MOC mostradas en el anexo E. Lo anterior está en concordancia con lo discutido para las películas del mismo sistema en verde (sin calcinación) en el numeral anterior, pues el hecho de que las velocidades de gelificación del sol mixto fueran más lentas, implica que la evaporación de los solventes también lo fuera y, por ende, que los cambios volumétricos que sufre el recubrimiento con respecto al sustrato de Ti6Al4V no sean tan grandes, lo que permitió que durante el secado a temperatura ambiente y el tratamiento térmico a 700 °C, no se originaran grietas ni deslaminaciones considerables en el área recubierta por el cerámico ^[80-83].







Figura 24. Fotografías de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ calcinados a 700 °C durante 1 hora.



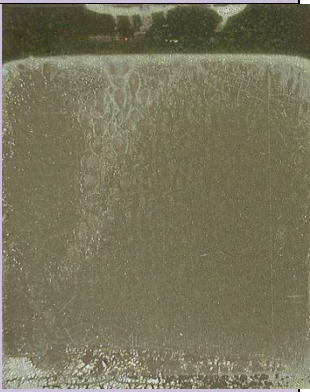
a) B1T0 (100%Biovidrio)

Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (N° lija)		
	120	600	1200
3,5			
6,5			
13			







Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (N° lija)		
	120	600	1200
16,5			




b) B0T1 (100%TiO₂)

Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (N° lija)		
	120	600	1200
6,5			
13			

Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (N° lija)		
	120	600	1200
16,5			

c) B1T1 (50%Biovidrio-50%TiO₂)

Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (N° lija)		
	120	600	1200
6,5			
13			

Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (N° lija)		
	120	600	1200
16,5			

Los anteriores resultados permiten concluir que en cuanto a la homogeneidad y la estabilidad física de los tres tipos de recubrimientos, los obtenidos con viscosidades de los soles de 6,5 cP muestran un mejor comportamiento físico en comparación con los desarrollados con mayores viscosidades del sol.

Estos resultados concuerdan en gran medida con el estudio previo de ángulo de contacto, que señala mojabilidad total de los soles al sustrato metálico de Ti6Al4V, bajo tal condición de viscosidad.

- Adherencia de los recubrimientos calcinados

La determinación cuantitativa de la fuerza de adhesión de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ se realizó mediante el ensayo de rayado, según la norma ASTM C1624-05 ^[84].

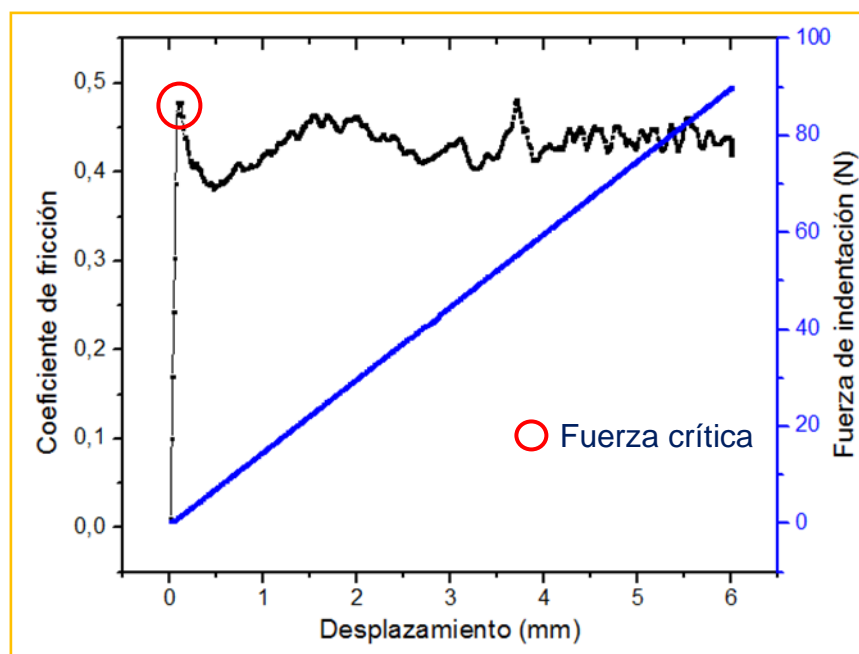
Para conocer la adhesión de los recubrimientos Biovidrio/TiO₂, se determinó la carga que produce una falla durante la prueba de rayado; la cual se denominó carga crítica para el sistema recubrimiento – sustrato. A partir de los datos suministrados por el sistema de medida (coeficiente de fricción vs. Desplazamiento), se determinó el momento en que el recubrimiento falló, el cual está relacionado con un cambio abrupto o descenso de dicho coeficiente debido al

desprendimiento de la película o la formación de un canal por la remoción del recubrimiento por parte del indentador.

En los sistemas Biovidrio/TiO₂ evaluados solo se distinguió el tipo de falla adhesivo que está relacionado directamente con las propiedades del conjunto recubrimiento – sustrato y que hace referencia a la remoción total del recubrimiento en la zona que es indentada ^[85].

En la figura 25, a modo de ejemplo, se presenta gráficamente el comportamiento del coeficiente de fricción y la fuerza de indentación con respecto al desplazamiento del indentador sobre el eje horizontal del sustrato con recubrimiento, donde se señala la fuerza crítica de falla para el recubrimiento B1T0 obtenido con viscosidad del sol de 3,5 cP, desbaste del sustrato con lija 600 y calcinación a 700°C.

Figura 25. Comportamiento del Coeficiente de fricción y la Fuerza de indentación con respecto al desplazamiento en el eje x del indentador para la película B1T0 obtenida con viscosidad de 3,5 cP, sustrato desbastado con lija 600 y calcinación.



En la tabla 15 se presentan los resultados obtenidos por la prueba de *scratch* de los recubrimientos B1T0, B0T1 y B1T1, bajo las diferentes condiciones de viscosidad del sol y rugosidad del sustrato.

Tabla 15. Resultados de las pruebas de adherencia de los sistemas Biovidrio/TiO₂ estudiados.

Sistema Biovidrio/TiO ₂	Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (# lija)	Carga crítica (N)
B1T0	3,5	120	2,1559
		600	2,2528
		1200	2,5029
	6,5	120	1,1151
		600	1,8565

Sistema Biovidrio/TiO ₂	Viscosidad del sol (cP)	Desbaste del sustrato (# lija)	Carga crítica (N)	
	13	1200	1,0227	
		120	1,0494	
		600	1,7334	
	16,5	1200	1,7082	
		120	1,1295	
		600	0,6462	
	B0T1	6,5	1200	1,1421
			120	1,2968
			600	1,3070
13		1200	1,0452	
		120	1,1117	
		600	0,8259	
16,5		1200	0,8894	
		120	0,8945	
		600	0,7114	
B1T1	6,5	1200	0,9771	
		120	3,2688	
		600	1,6120	
	13	1200	1,0841	
		120	1,0307	
		600	0,9722	
	16,5	1200	1,2091	
		120	1,1004	
		600	0,8594	
		1200	0,7831	

Como se puede observar en la tabla 15, la fuerza de falla o de adherencia de los recubrimientos aumenta al disminuir la viscosidad de los soles precursores de los mismos, lo cual se relaciona con el aumento de espesor y de defectos (grietas y deslaminaciones) en las películas al incrementar la viscosidad del sol. En lo referente a la rugosidad del sustrato, los resultados no muestran un efecto claro de esta variable sobre la adherencia de los recubrimientos; no obstante es de esperarse que sí exista una tendencia, tal como lo han reportado algunos autores

[119,120], pero su evaluación requiere de un estudio estadístico en el que se incluya un número amplio de repeticiones de las medidas para cada tipo de película.

De lo anterior y resumiendo todos los resultados analizados anteriormente de la caracterización fisicoquímica y de conformación física de las películas del sistema Biovidrio/ TiO₂, se seleccionan como las condiciones adecuadas para la obtención de recubrimientos homogéneos y adherentes al sustrato: baja viscosidad de los soles (3,5 y 6,5 cP) y desbaste del sustrato con lija 600.

El espesor de los recubrimientos desarrollados bajo tales condiciones de viscosidad y rugosidad y calcinados a 700°C, fueron determinados mediante su medición en imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), además se incluyen las medidas de espesor de dos películas adicionales, correspondientes a las composiciones 90% biovidrio – 10% TiO₂ (B9T1) y 10%TiO₂ – 90% biovidrio (B1T9), que son de interés para el estudio de bioactividad que se presenta en el siguiente apartado. Los valores promedio de los espesores se muestran en la tabla 16 y las imágenes SEM en el anexo F.

Tabla 16. Espesores de los recubrimientos calcinados a 700°C.

Muestra	Espesor (µm)
B1T0 3,5 cP	0,801±0,105
B1T0 6,5 cP	1,563±0,116
B9T1 6,5 cP	2,015±0,128
B1T1 6,5 cP	3,103±0,213
B1T9 6,5 cP	1,323±0,065
B0T1 6,5 cP	1,170±0,359

En las mediciones obtenidas de los espesores de las películas cerámicas obtenidas bajo la misma viscosidad del sol (6,5 cP), se puede observar que sus valores oscilan entre un rango aproximado de 1 a 3 µm y que los recubrimientos

que tienen igual o mayor relación molar de biovidrio con respecto al TiO_2 , tienen mayor espesor que en el caso cuando el contenido de biovidrio es menor, hecho que se puede deber a la formación de una red tridimensional más compleja y densa entre el biovidrio y el TiO_2 . Por otro lado, es evidente el efecto que tiene la viscosidad del sol de biovidrio en el espesor del recubrimiento obtenido, pasando de 801 nm para una viscosidad de 3,5 cP a 1,56 μm para la viscosidad del sol de 6,5 cP. Como se mostrará más adelante esta diferencia afecta el carácter bioactivo del recubrimiento.

5.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SISTEMA INTERFACIAL RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/ TiO_2 – FLUIDO CORPORAL SIMULADO (SBF).

En este apartado se incluyen los resultados correspondientes a la determinación de los parámetros fisicoquímicos, ángulo de contacto recubrimientos –SBF (θ), tensión superficial del SBF (γ_{LV}), energía superficial de los recubrimientos (γ_{SV}), energía interfacial (γ_{SL}) y trabajo de adhesión (W_a^{SL}) entre los recubrimientos y el SBF. Finalmente se relacionan tales características con el carácter bioactivo de los recubrimientos.

5.3.1 Ángulo de contacto (θ), tensión superficial (γ_l), energía superficial (γ_{sv}), tensión interfacial γ_{sl} y trabajo de adhesión (W_a^{SL}) de los sistemas recubrimientos de biovidrio/ TiO_2 – SBF. En la tabla 17, se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros estudiados en esta etapa. La determinación de la tensión superficial del fluido fisiológico simulado desarrollado por Kokubo (SBF) [66], se realizó mediante la técnica de la gota colgante obteniendo un valor de $71,36 \text{ mJ/m}^2$, valor muy cercano al reportado en la literatura por diferentes investigadores ($72,53 \text{ mJ/m}^2$) [8].

Tabla 17. Parámetros fisicoquímicos superficiales de los sistemas recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ –SBF.

Recubrimiento Biovidrio/TiO ₂	μ	θ	γ_{lv}	γ_{SV}^d	γ_{SV}^p	γ_{SV}	γ_{sl}	W_a^{SL}
	cP	°	(mJ/m ²)					
B1T0	3,5	42,53	71,36	8,14	43,47	51,61	-0,97	123,95
B1T0	6,5	41,50		6,79	45,28	52,07	-1,38	122,05
B9T1		30,22		7,14	56,38	63,52	1,85	133,03
B1T1		25,61		13,17	54,36	67,53	3,18	135,71
B1T9		9,57		0,012	101,02	101,03	30,66	141,73
B0T1		8,88		10,84	62,92	73,76	3,25	141,87

Como se puede observar en la tabla 17, todos los recubrimientos de los sistemas biovidrio/TiO₂ presentaron una superficie hidrofílica una vez entraron en contacto con el SBF, ya que según Vogler ^[87-89] se habla de hidrofiliidad en una superficie sólida cuando se forman ángulos menores a 65°. Este criterio cuantitativo que coloca un límite entre una superficie hidrofílica e hidrofóbica, es explicado por el hecho de que cuando un líquido (como el agua) es colocado sobre una superficie sólida, las fuerzas de atracción-repulsión que se dan en el seno del líquido sufren una alteración, de tal manera que las fuerzas atractivas de largo alcance del líquido en la superficie del sólido, solamente pueden ser detectadas cuando se forma un ángulo de contacto mayor a 65° (clasificando la superficie como hidrofóbica), para el caso contrario cuando el ángulo es menor, únicamente se pueden pensar las fuerzas repulsivas del líquido, permitiendo clasificar la superficie como hidrofílica ^[87].

No obstante, es evidente que el carácter hidrofílico de las películas aumenta (disminuye θ), al aumentar el contenido de TiO₂ y disminuir el de biovidrio, pasándose de un ángulo de contacto de 41.5° para el recubrimiento de 100% biovidrio a 8.88° para el de 100% TiO₂. Este comportamiento puede explicarse fácilmente si se tiene en cuenta que la fase cristalina formada en el TiO₂ es

Anatasa, la cual es altamente hidroxilada ^[123,124], y que las superficies hidroxiladas se combinan fácilmente con las moléculas de agua para formar puentes de hidrógeno, dando como resultado alta mojabilidad.

En la figura 26 se puede apreciar la variación de energía superficial (γ_{SV}) y tensión interfacial (γ_{SL}) para los recubrimientos del sistema Biovidrio/TiO₂ analizados en esta etapa de la investigación.

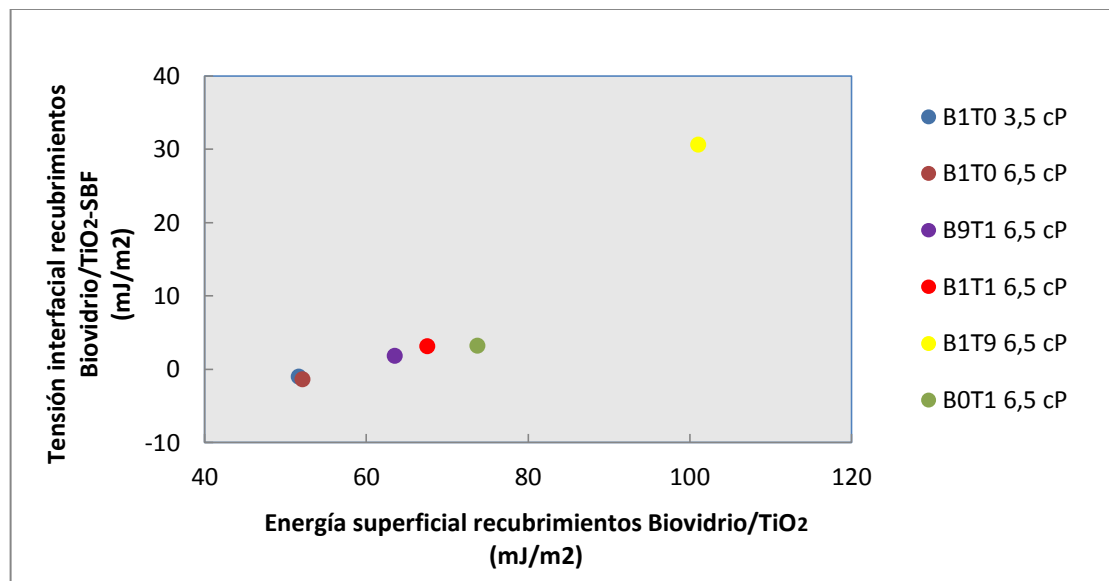
Como se puede observar, los recubrimientos B1T0 sintetizados con soles con viscosidades de 3,5 cP y 6,5 cP, no muestran una diferencia notoria en la energía superficial, siendo tales valores 51,61 y 52,07 mJ/m² respectivamente. Este comportamiento permitiría inferir que las dos películas, tienen condiciones superficiales favorables para la interacción con el fluido puesto en contacto (SBF), si se tiene en cuenta que estudios de diferentes investigadores han demostrado que una superficie sólida se puede definir como hidrofílica cuando su valor es igual o superior a la energía crítica de hidrofobicidad ($\gamma_C = 50 \text{ mJ/m}^2$) ^[88,89,122]. Además la tensión interfacial sólido – líquido (γ_{SL}) que se crea para las dos superficies presentan una magnitud menor y negativa en comparación con sus energías superficiales (γ_{SV}), lo cual indica que las moléculas de los recubrimientos B1T0 atraen las del SBF más que las del SBF entre sí, y por tanto la fuerza de adherencia que se generan entre el sólido y el líquido, es mayor a las fuerzas de cohesión líquido-líquido ^[32,86].

Por otro lado, si bien es cierto que los recubrimientos B9T1, B1T1, B1T9 y B0T1 correspondientes a las diferentes relaciones molares biovidrio/TiO₂, tienen energías superficiales (γ_{SV}) mayores a la γ_C (lo cual las hace superficies altamente hidrofílicas), la tensión interfacial sólido-líquido (γ_{SL}) presentan mayores valores y con magnitud positiva, a los encontrados para los recubrimientos de biovidrio. Por tanto se puede inferir que si bien estos recubrimientos tienen alta mojabilidad, las fuerzas de cohesión del líquido son mayores a las fuerzas de unión sólido-líquido.

En este sentido, es importante aclarar que los valores de trabajo de adhesión (W_a^{SL}) calculados por el método teórico de OWRK, en la realidad son afectados por la reactividad o afinidad química entre el sólido y el líquido, por lo que para el caso de los biorecubrimientos no puede usarse como parámetro de comparación [125].

Lo anterior permite inferir que los recubrimientos de biovidrio B1T0 sintetizados a las viscosidades de 3,5cP y 6,5 cP, cuenta con condiciones energéticas para la interacción con el SBF, si se tiene en cuenta en general que dichas películas presentaron tensiones interfaciales sólido – líquido menores, y negativas, a las demás relaciones molares de biovidrio/TiO₂.

Figura 26. Diferencia entre las energías superficiales e interfaciales de los recubrimientos de Biovidrio/TiO₂ en contacto con SBF.

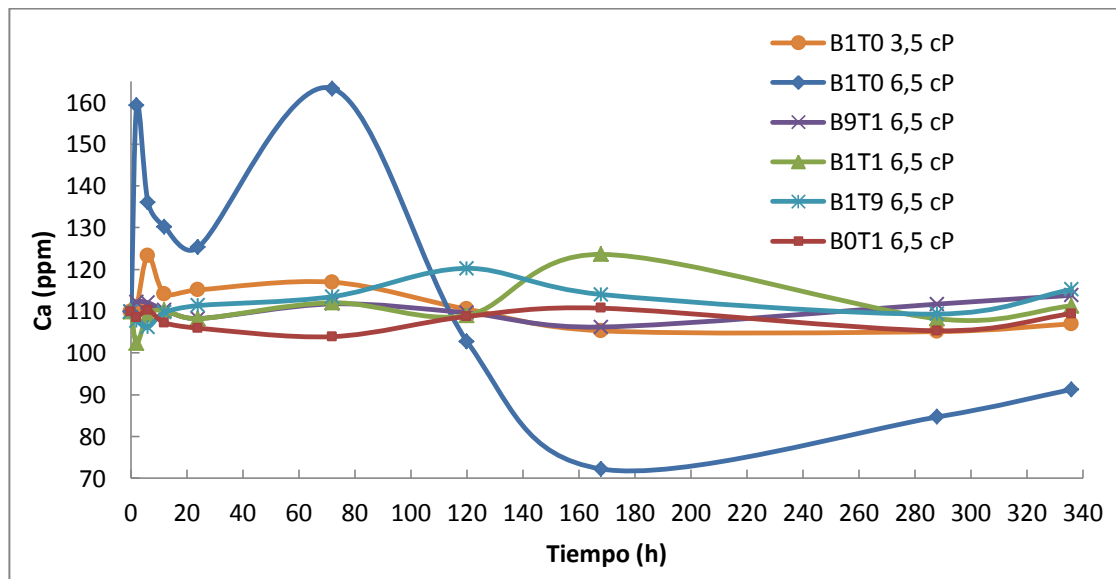


5.3.2 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos La prueba *in vitro* ha sido reconocida por la comunidad científica internacional como el método de referencia para evaluar el carácter bioactivo de los biomateriales [66,90], el cual se define como la habilidad de un material para formar apatitas en su superficie cuando es sumergido en fluido corporal simulado (SBF). Este procedimiento

consiste en sumergir un material en SBF por algunos periodos de tiempo y determinar la formación de la capa de apatitas en la superficie del material, mediante técnicas de análisis superficiales y de concentración de iones Ca y P en solución. La evaluación de la bioactividad fue realizada a cada una de las muestras del sistema biovidrio/TiO₂ estudiadas en el numeral anterior.

En las figuras 27 y 28, se presentan, respectivamente, las curvas de variación de Ca y P en el SBF con respecto al tiempo de inmersión de los recubrimientos, en estas figuras se puede observar la gran reactividad que presenta el recubrimiento B1T0 sintetizado a una viscosidad de 6,5 cP, en comparación con el resto de películas de Biovidrio/TiO₂, debido a los incrementos y descensos sustanciales que hay de iones Ca⁺² y PO₄³⁻ en el SBF, producto de los fenómenos de disolución precipitación que se dan entre el recubrimiento y el SBF.

Figura 27. Concentración de Ca en la solución SBF vs Tiempo de inmersión.



Como se puede observar, la notoria etapa de disolución de calcio y fósforo del recubrimiento B1T0 6,5 cP, que se presenta durante las primeras 2 horas, con concentraciones aproximadas de 159 ppm y 51 ppm, respectivamente, son

debidas al intercambio rápido de iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} con los iones H^+ o H_3O^+ al entrar en contacto con el fluido fisiológico simulado (SBF), tal como lo representan la reacción 31.

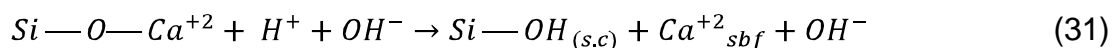
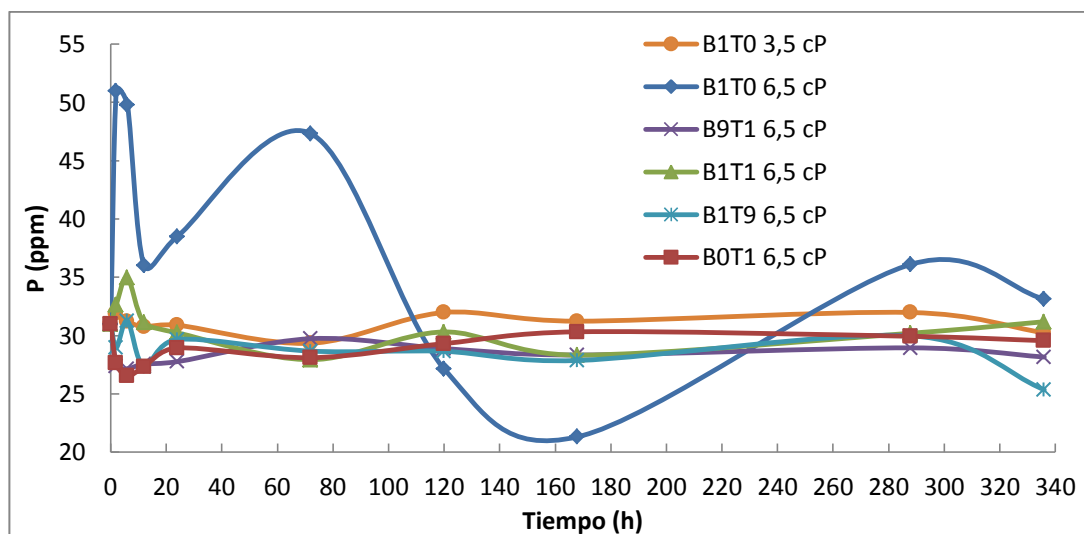
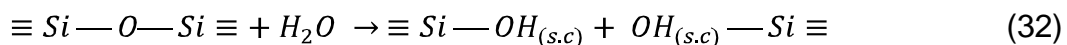


Figura 28. Concentración de P en la solución SBF vs Tiempo de inmersión.

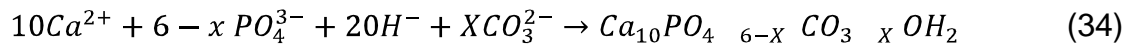
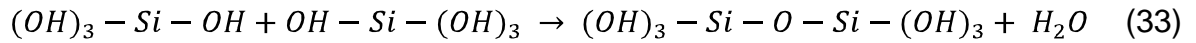


Además, durante la ocurrencia de estos procesos de intercambio catiónico (etapa de disolución), se incrementa la concentración de iones hidroxilo elevando el pH de la solución (ver figura 29); ocasionando una pérdida de sílice soluble ($Si(OH)_4$) que pasa a la solución (ver reacción 32).



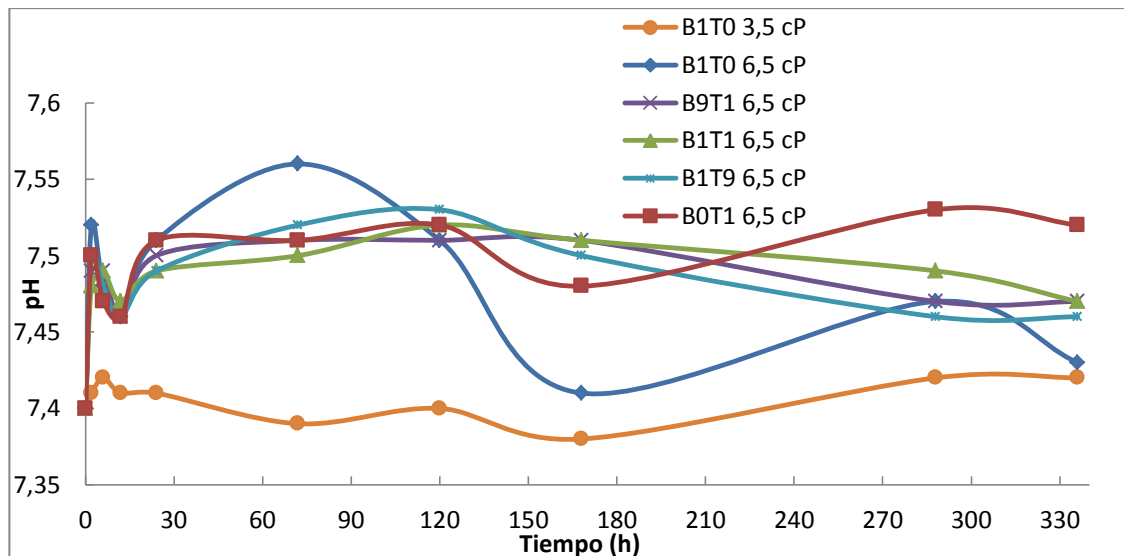
Posteriormente a la reacción 32, ocurre la repolimerización de $Si(OH)_4$ que conduce a la condensación de una capa rica de SiO_2 hidratada, amorfa y de gran área superficial que se extiende en la película biocerámica, (según el mecanismo descrito por la reacción 33) y casi instantáneamente a esta etapa de formación, y entre las 2 y 12 horas de inmersión, ocurre la precipitación de los grupos Ca^{+2} y

PO_4^{3-} a través de dicha capa, junto con una disminución del pH de la solución, que promueven el crecimiento de una película amorfa rica en $CaO - P_2O_5$ por la incorporación de calcio y fosfatos solubles de la solución, la cual posteriormente cristaliza y crece por la interacción con aniones como OH^- y CO_3^{2-} de la solución, para formar una película de apatitas hidroxí-carbonatadas (ver reacción 34).



Los procesos de disolución – precipitación, que se presentan a tiempos posteriores a las 12 horas de inmersión de los recubrimientos en SBF, son explicados por los mismos mecanismos descritos por las reacciones anteriormente mencionadas, procesos que se repiten hasta que la solución sufre una desaturación de iones Ca^{+2} y PO_4^{3-} , debido a que el sistema alcanza el equilibrio por la formación de la capa estable de apatitas.

Figura 29. Variación de pH con respecto al tiempo de inmersión en SBF.



Por su parte, el recubrimiento de biovidrio puro sintetizado a 3,5 cP no presentó etapas de disolución y precipitación de iones de Ca^{+2} y PO_4^{3-} , lo que puede ser un indicativo de no bioactividad del recubrimiento al ser expuesto a SBF. En el mismo sentido, las soluciones de los ensayos con recubrimientos mixtos (Biovidrio/ TiO_2) y de TiO_2 puro exhibieron pocas variaciones en cuanto a la concentración de los iones, lo cual puede indicar poca o nula bioactividad de estos recubrimientos.

En la figura 30 se comparan las micrografías SEM y los espectros EDX de las películas de biovidrio puro sintetizadas a viscosidades de 3,5 y 6,5 cP antes y después de 14 días de inmersión en SBF. La micrografía (figura 30 (a)) para el recubrimiento de biovidrio sintetizado a 3,5 cP (B1T0 3,5 cP) antes de inmersión evidencia una película homogénea, delgada y traslúcida (apreciándose las líneas de desbaste) enriquecida en silicio con respecto al calcio, según la relación molar dada por el análisis EDX, Ca:Si 1:3,77, además no es detectable el pico de intensidad del fósforo indicando que su existencia en el recubrimiento está en muy baja proporción. Luego de 14 días de inmersión hay un cambio sustancial en la morfología del recubrimiento, observándose la formación de un precipitado globular, con tamaño menor a $1\mu m$, y enriquecido en calcio (Ca:Si 1:2,12) con respecto a la composición original de la película.

La presencia de este precipitado globular indica reactividad del recubrimiento al ser expuesto al SBF pero no carácter bioactivo, pues en su composición no revela la presencia de fósforo, elemento necesario para la formación de apatitas. La ausencia de apatitas está en concordancia con las curvas de variación de Ca y P en el SBF (figura 27 y 28), en el sentido de que no ocurrió la sobresaturación del SBF en iones calcio y fósforo que promoviera la precipitación de fosfatos de calcio.

Por otro lado, la micrografía del recubrimiento de biovidrio sintetizado a 6,5 cP (B1T0 6,5 cP ver figura 30 (b)), muestra antes de inmersión una película más gruesa y/o menos traslúcida que la obtenida a 3,5 cP, ya que no permite apreciar

las líneas de desgaste; además es altamente agrietada y con relación molar Ca:Si de 1:1,07. Según el análisis EDX realizado, nuevamente el contenido de fósforo es tan bajo que no pudo ser cuantificado por la técnica. Luego de su inmersión en SBF durante 14 días, se produjeron importantes cambios en la morfología superficial y la composición química del recubrimiento, debido a la formación de una capa gruesa, porosa y enriquecida en fósforo en comparación con la original. El análisis EDX pone de manifiesto que se trata de un fosfato de calcio con relación molar Ca/P de 1,34, la cual es bastante menor a la de la hidroxiapatita cristalina (1,67) por lo que posiblemente corresponda a apatitas amorfas ^[96-97] .

Las características bioactivas de este recubrimiento demostradas con los análisis SEM-EDS están en concordancia con las variaciones de calcio y fósforo en el SBF, según las cuales ocurrieron las etapas de disolución del recubrimiento y la posterior precipitación de apatitas, previa la saturación de la solución en Ca y P ^[4, 54] .

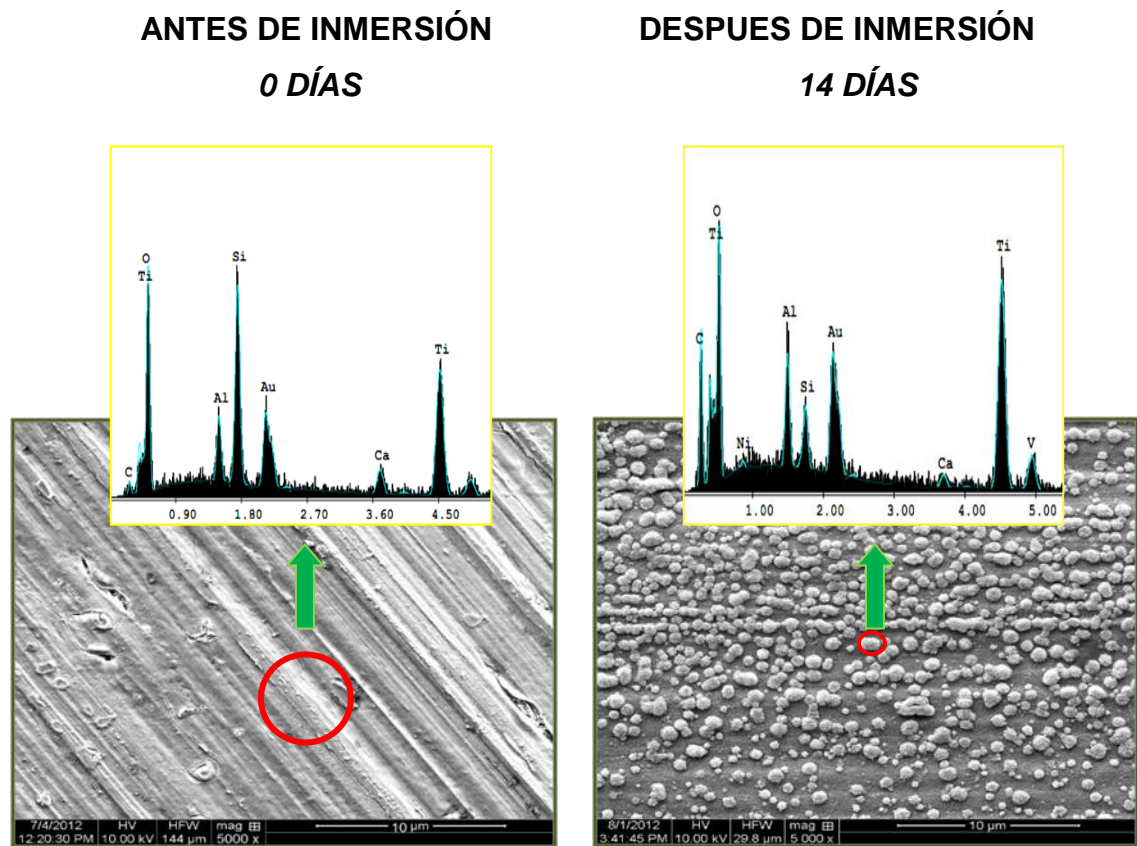
El carácter bioactivo revelado por el recubrimiento de biovidrio puro sintetizado a 6,5 cP en comparación con el de 3,5 cP (que presentó reactividad pero no bioactividad), está en concordancia con los resultados encontrados en el análisis fisicoquímico realizado entre dichos recubrimientos y el SBF, pues ellos revelaron que el recubrimiento de 6,5 cP es un recubrimiento de menor tensión interfacial sólido-líquido en comparación con el biovidrio sintetizado a 3,5 cP y en general con el resto de recubrimientos estudiados en esta investigación, lo que hace que esta película cuente con mejores condiciones superficiales para su interacción con SBF.

Teniendo en cuenta que al aumentar la viscosidad del sol se obtienen recubrimientos más gruesos (ver tabla 16), se puede inferir que la mayor bioactividad del recubrimiento B1T0 6,5 cP se debe a que en él, el área de contacto con el SBF es mucho mayor que para el recubrimiento B1T0 3,5 cP, dado

que en estos recubrimientos se tienen poros abiertos que permiten la penetración del líquido hacia su interior. De esta forma con el recubrimiento más grueso se libera mayor cantidad de calcio y fósforo por su contacto con el SBF, lográndose la saturación de la solución y la precipitación de las apatitas.

Figura 30. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos Biovidrio sintetizados a viscosidades de 3,5 y 6,5 cP antes y después de 14 días en inmersión en SBF.

(a) B1T0 3,5 cP



(b)

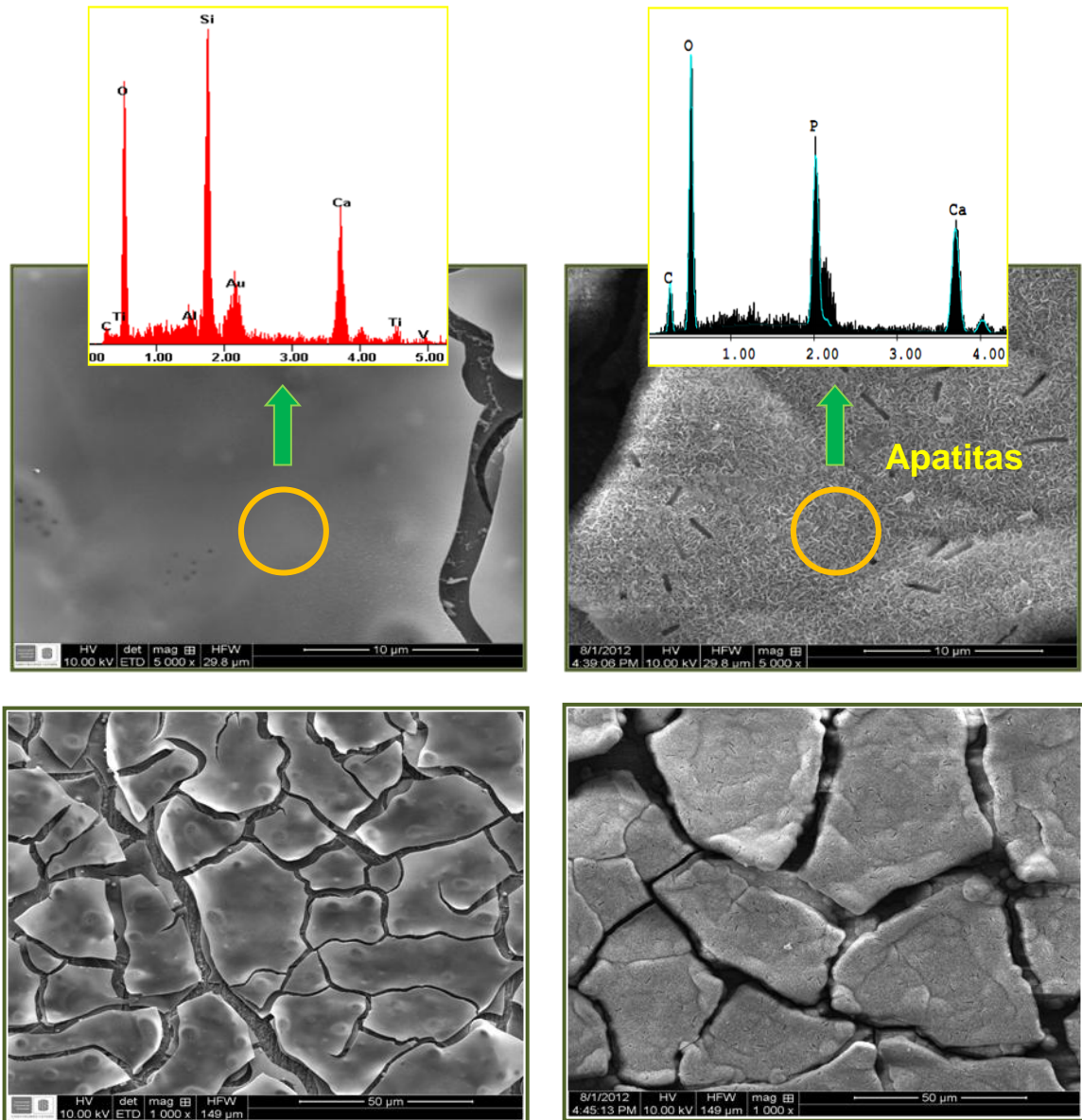
B1T0 6,5 cP

ANTES DE INMERSIÓN

0 DÍAS

DESPUES DE INMERSIÓN

14 DÍAS



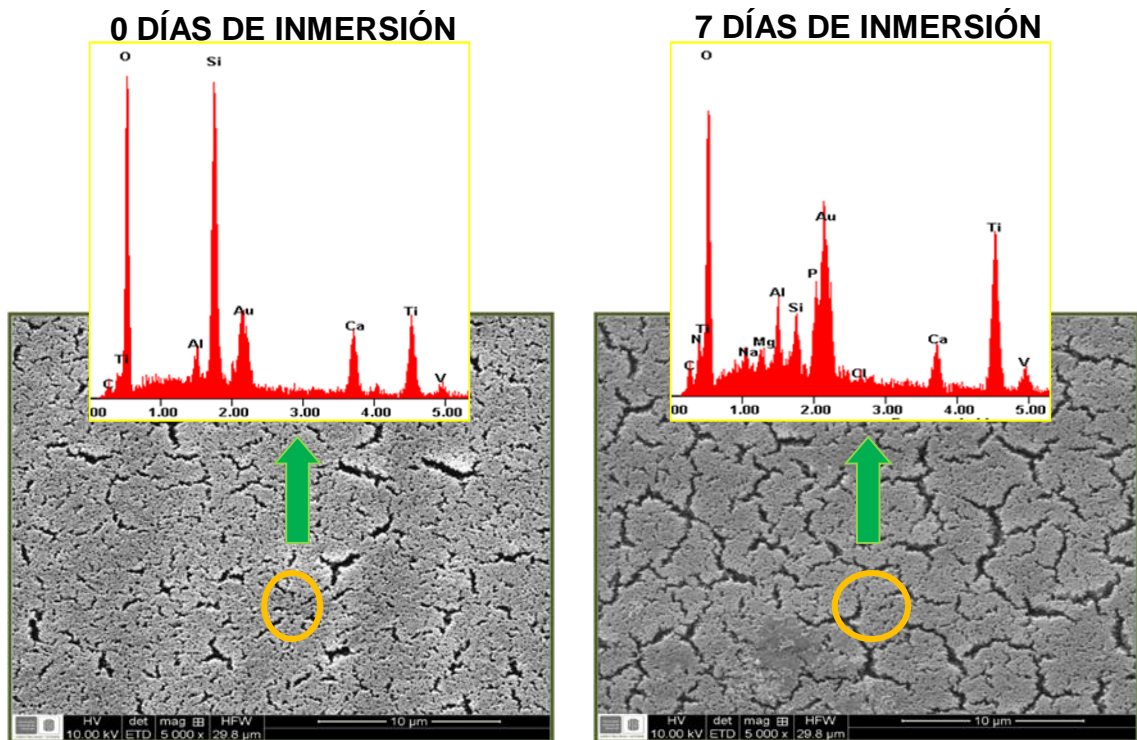
En la figura 31 se comparan las micrografías SEM y los espectros EDX de las películas de las mezclas biovidrio/TiO₂, sintetizadas a viscosidad de 6,5 cP, antes y después de 14 días de inmersión en SBF. En la micrografía 31 (a)

correspondiente a la película 90% biovidrio-10%TiO₂ (B9T1), no se observan cambios morfológicos sustanciales en el recubrimiento que indiquen una reactividad del mismo con el SBF, lo cual permite inferir su carácter bioinerte. Por su parte, las micrografías mostradas en la figura 31 (b), correspondientes a la película 50% biovidrio-50% TiO₂ (B1T1), no sufre transformaciones morfológicas sustanciales con el aumento de exposición en SBF de 0 a 14 días, pero los análisis EDX indican que a los 0 días, la película muestra una relación molar Ca/P de 2,38 y Ca/Si de 0,61, que varían después de 14 días presentándose una disminución en el contenido de fósforo y un aumento en el contenido de silicio según las relaciones molares Ca/P de 3,27 y Ca/Si de 0,43. Estos cambios composicionales pueden indicar que el fósforo y el calcio en la película sí se disuelven, aunque preferencialmente el primero; no obstante las cinéticas de disolución son muy lentas, lo que impide que la solución llegue a su saturación y se promueva así la formación de apatitas.

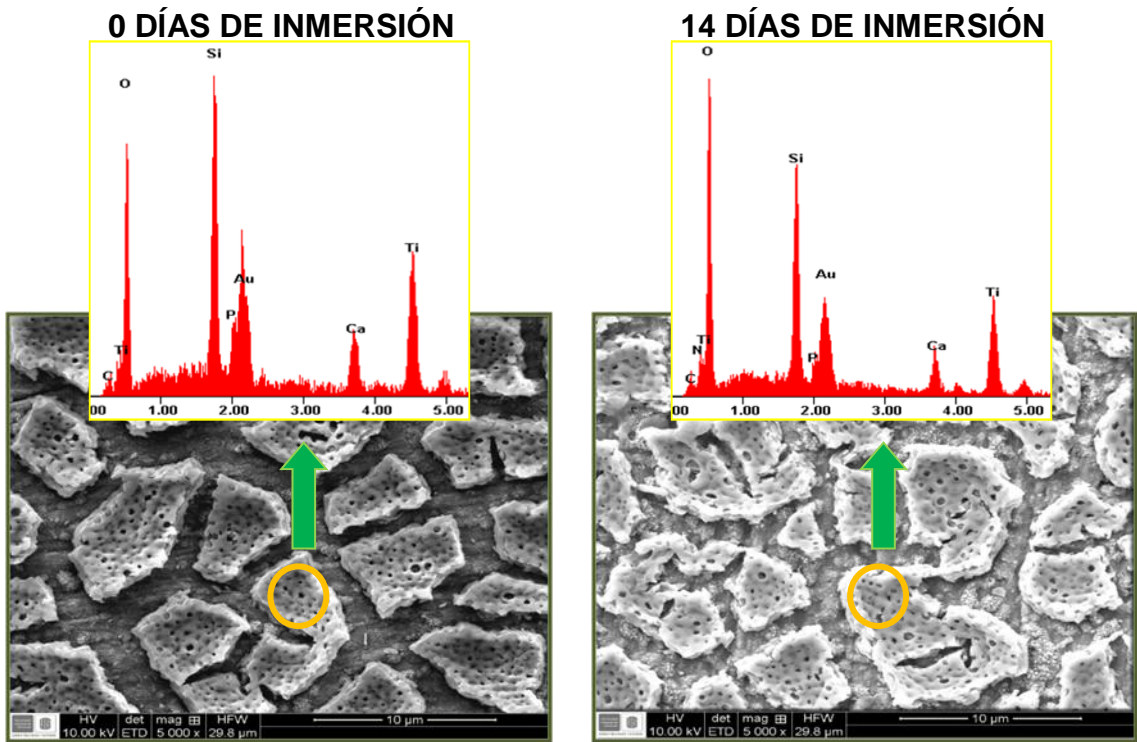
Por su parte, las micrografías para las películas con relaciones 10% biovidrio-90%TiO₂ (B1T9) y 100% TiO₂ (B0T1), mostrados en las figuras 31 (c) y 31 (d), no presentan cambios morfológicos ni composicionales importantes luego de su inmersión en SBF, indicando un comportamiento de poca (o casi nula) reactividad, hecho que concuerda con lo observado en las curvas de concentración de Ca y P vs Tiempo (figuras 27 y 28), según las cuales las etapas de disolución y precipitación de tales recubrimientos estuvieron ausentes.

Figura 31. Micrografías SEM y espectros EDX de los recubrimientos con relaciones molares Biovidrio/TiO₂ de 9:1 (a), 1:1(b), 1:9 (c) y 0:1 (d).

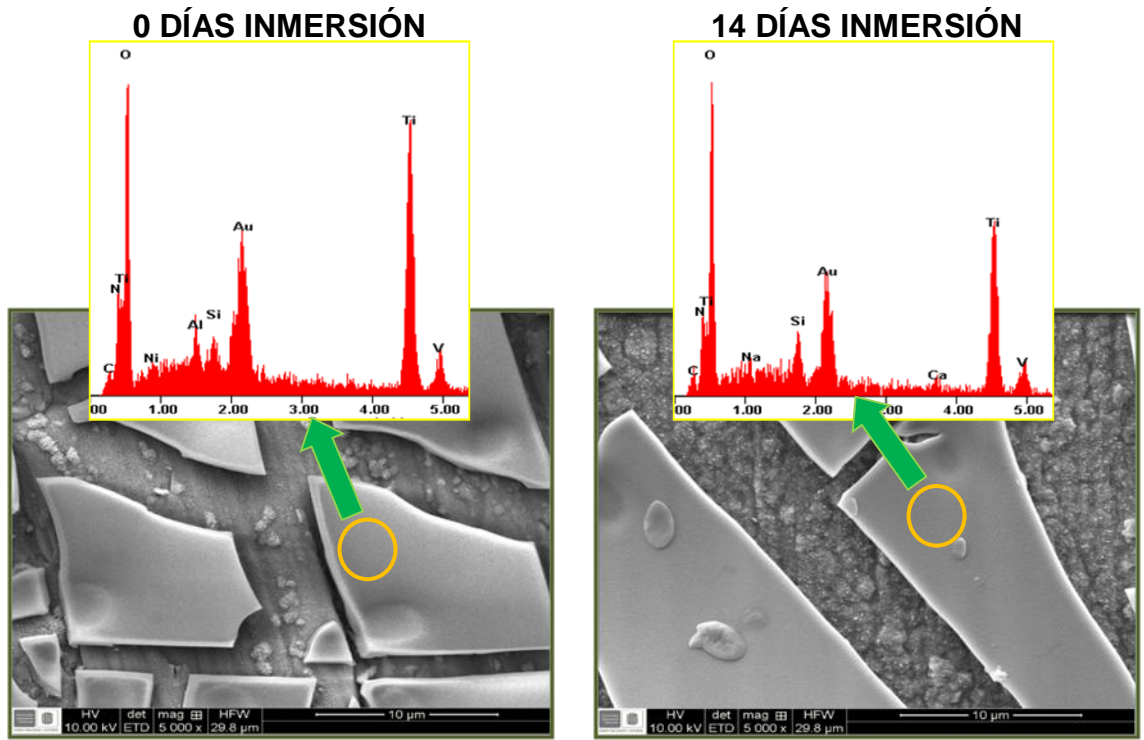
(a) B9T1 6,5 cP



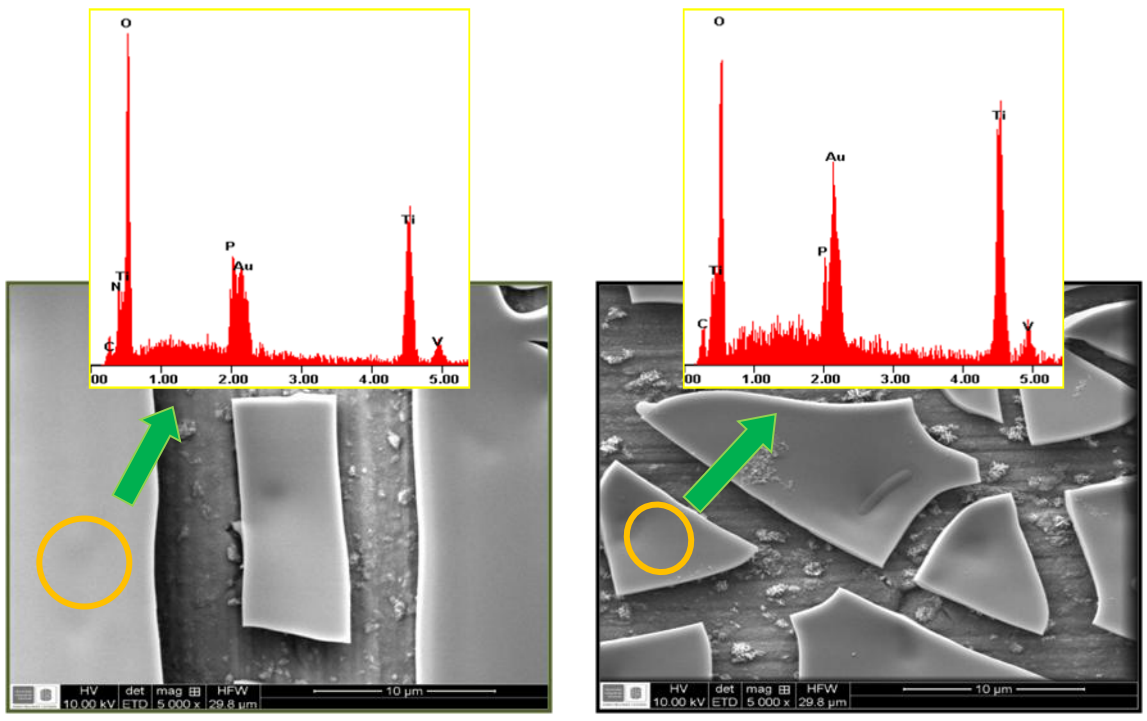
(b) B1T1 6,5 cP



(c) B1T9 6,5 cP



(d) B0T1 6,5 cP

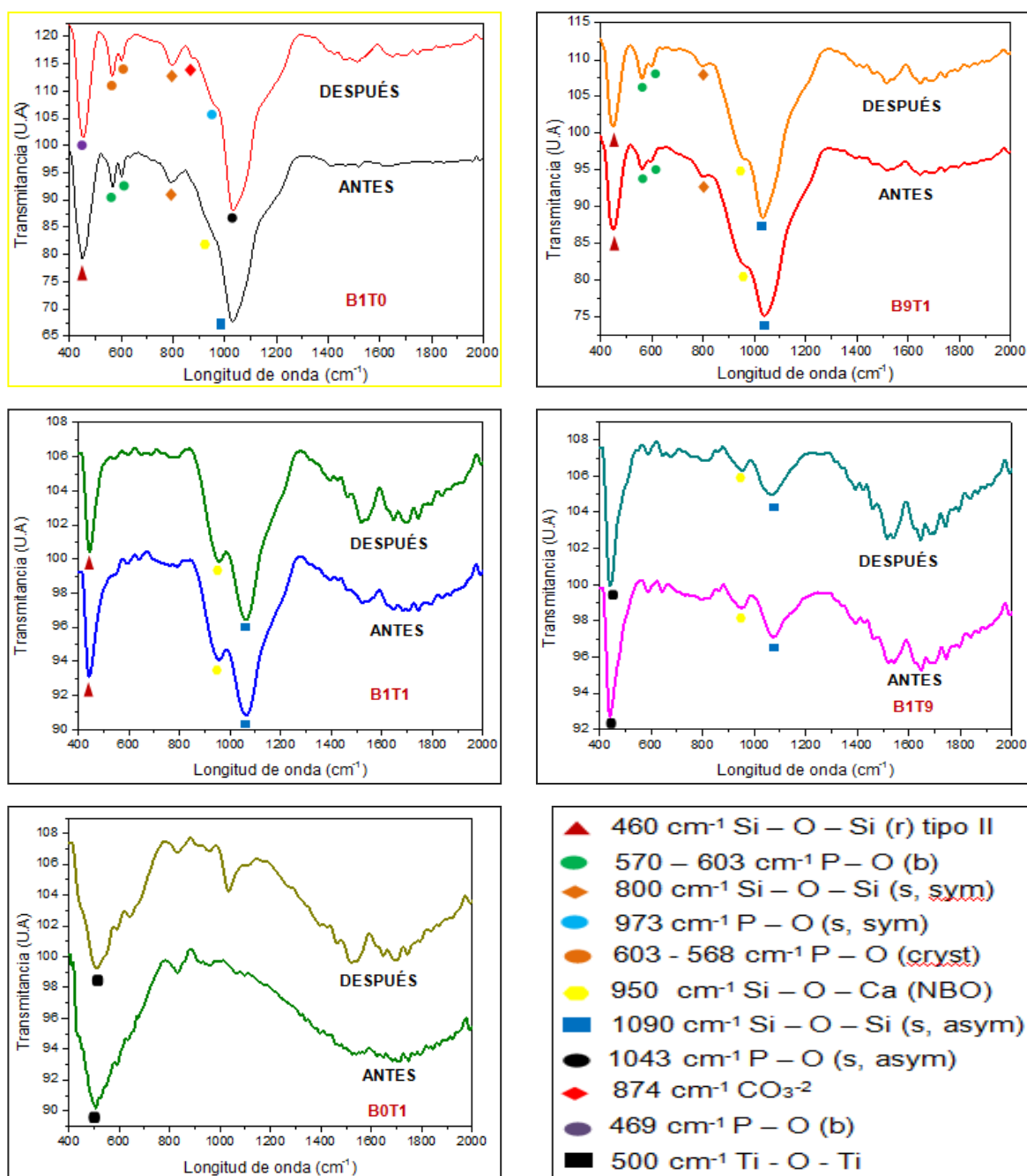


Con el fin de corroborar los cambios químicos de los biomateriales, se realizó el análisis de espectroscopia FT-IR a los polvos de cada composite luego de su inmersión en SBF durante 14 días. En la figura 32 se comparan los espectros de cada muestra antes y después del ensayo de bioactividad.

En los espectros FT-IR de la muestra 100% biovidrio (B1T0) expuesta al SBF, se observan nuevas bandas de absorción correspondientes a grupos fosfatos en 1043, 603, 568 y 469 cm^{-1} , donde los picos a 603 y 568 cm^{-1} corresponden a enlaces dobles de los grupos fosfato [99], las cuales reemplazaron las bandas correspondientes a los grupos Si-O-Si (1090, 460 cm^{-1}) y Si-O-Ca (950 cm^{-1}) en los espectros de la muestra antes de inmersión. Adicionalmente se observa la formación de la banda a 874 cm^{-1} debido al modo vibracional C-O, indicando la bioactividad del material debido a la formación y crecimiento de una capa de hidroxiapatita carbonatada [69,99-100].

En el caso de los espectros correspondientes a las muestras 90% Biovidrio-10%TiO₂ (B9T1), 50%Biovidrio-50%TiO₂ (B1T1), 10%Biovidrio – 90%TiO₂ (B1T9), y 100% TiO₂ (B0T1), no se observaron diferencias significativas en las bandas de absorción antes y después de inmersión. Estos resultados corroboran el carácter no bioactivo de tales materiales, y reafirman lo observado en las figuras 26 y 27, donde no se observó la disolución y precipitación marcada de fosforo y calcio, como indicio de la reactividad de los cerámicos.

Figura 32. Espectros FTIR de los biocerámicos Biovidrio/TiO₂ antes y después de 14 días de inmersión en SBF.



Los resultados obtenidos en esta etapa de la investigación, están en concordancia con los resultados obtenidos en el estudio fisicoquímico superficial recubrimiento-

SBF, pues se puede ver claramente que el recubrimiento B1T0 6,5 cP que presento una tensión interfacial sólido-líquido de magnitud menor y negativa, en comparación con las demás relaciones molares de biovidrio/TiO₂ (B9T1, B1T1, B1T9 y B0T1), presento alta reactividad y bioactividad, que fue demostrada morfológica y químicamente por SEM-EDX y FTIR. Por tanto, este parámetro de tensión interfacial sólido-líquido (γ_{SL}), puede ser correlacionado con el carácter reactivo de un biocerámico al ser expuesto en SBF.

5.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS BIOVIDRIO/TiO₂ ANTES Y DESPUÉS DE INMERSIÓN EN SBF.

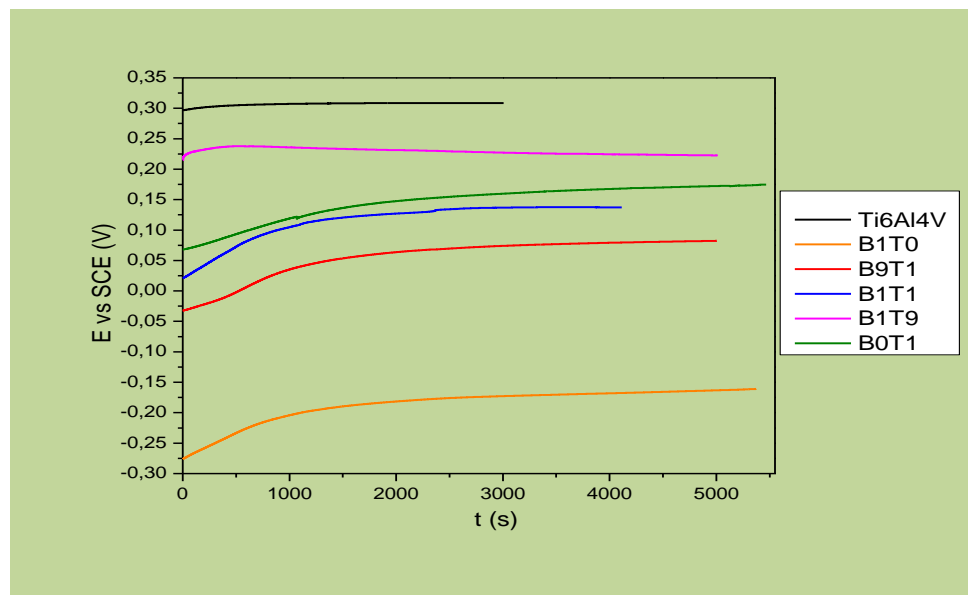
El objetivo de esta última etapa de investigación fue obtener mayor información sobre la interacción entre las películas obtenidas y el SBF, incluyendo la evaluación del grado de protección a la corrosión del sustrato que ofrecen las películas y el efecto en éste, que tiene la formación de apatitas sobre los recubrimientos.

A continuación se presentan los resultados del estudio electroquímico realizado a los recubrimientos B1T0, B9T1, B1T1, B1T9 y B0T1 expuestos al fluido fisiológico simulado (SBF de Kokubo) durante tiempos cortos (1 hora) y 7 días. El estudio incluye las medidas de Potencial de Circuito Abierto (OCP), Resistencia a la Polarización Lineal (Rp), Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica(EIS) para cada uno de los sistemas recubrimiento – SBF.

5.4.1 Potencial a Circuito Abierto (OCP) En la figura 33, se muestran los resultados de las medidas de Potencial de Circuito Abierto (OCP) correspondientes a los recubrimientos sin previa inmersión en SBF. Como se puede observar, todos los recubrimientos del sistema biovidrio/TiO₂ presentaron

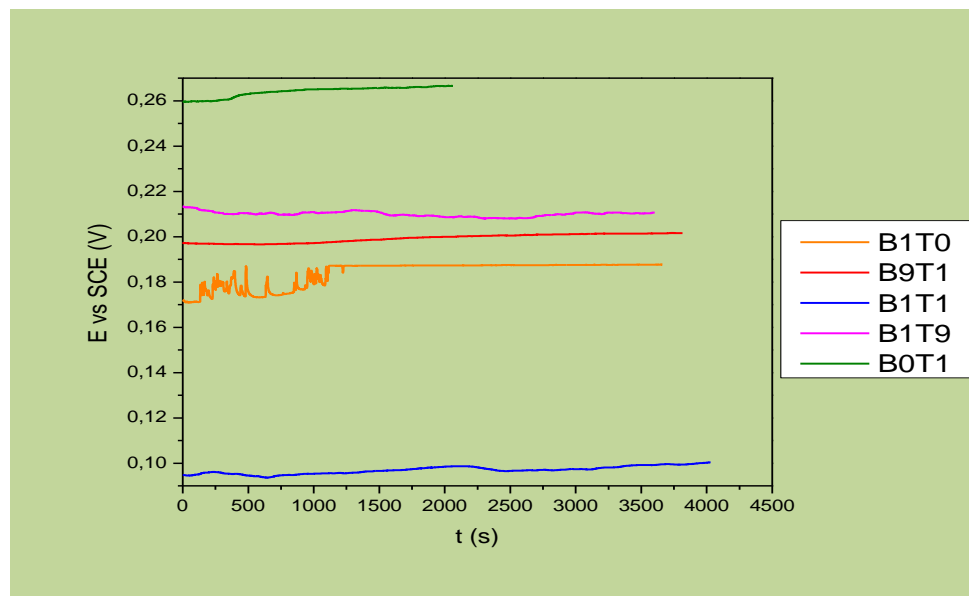
valores de OCP más activos (es decir valores de potencial menores) en comparación con el material base, el cual fue sometido al mismo tratamiento térmico de las probetas recubiertas, es decir calcinación a 700°C a una velocidad de 10°C/min. El comportamiento más noble del sustrato en comparación con aquellos recubiertos indica que la película de óxido de titanio (TiO_2) formada sobre el Ti6Al4V durante el tratamiento térmico tiene una naturaleza más aislante (menos reactiva, menos porosa y/o agrietada) que los recubrimientos de biovidrio/ TiO_2 . En este mismo sentido, se puede apreciar que el recubrimiento 100% biovidrio (B1T0), el cual presentó las mayores cinéticas de disolución de calcio y fósforo (ver figura 27 y 28) en el estudio de bioactividad, fue el sistema que mostró un OCP más activo en comparación con el resto de recubrimientos; además a medida que se va aumentando el contenido de dióxido de titanio (TiO_2) los OCP de los recubrimientos (B9T1, B1T1, B1T9 y B0T1) tienden a ser más positivos y cercanos al del material base, indicando que los aumentos de TiO_2 en los recubrimientos de biovidrio incrementan el carácter aislante del recubrimiento.

Figura 33. Potencial de circuito abierto de los recubrimientos Biovidrio/ TiO_2 a 0 días de inmersión en SBF.



Después de 7 días de inmersión de los recubrimientos en SBF, fue medido el potencial de circuito abierto (OCP) para cada sistema, tal como se indica en la figura 34. Se observa que los mayores cambios en los valores de OCP se presentaron para los recubrimientos de alto contenido de Biovidrio (B9T1 y B1T0) y en especial el de 100% biovidrio, el cual paso de -0,17 a 0,19 V. El carácter más noble del recubrimiento de biovidrio luego de su inmersión en SBF durante 7 días, puede deberse principalmente dos hechos: la formación de la capa compacta de apatitas (ver figura 30 (b)) luego de la etapa de disolución del recubrimiento y de la saturación de la solución en calcio y fósforo, y a los productos de corrosión del sustrato.

Figura 34. Potencial de circuito abierto de los recubrimientos Biovidrio/TiO₂ a 7 días de inmersión en SBF.

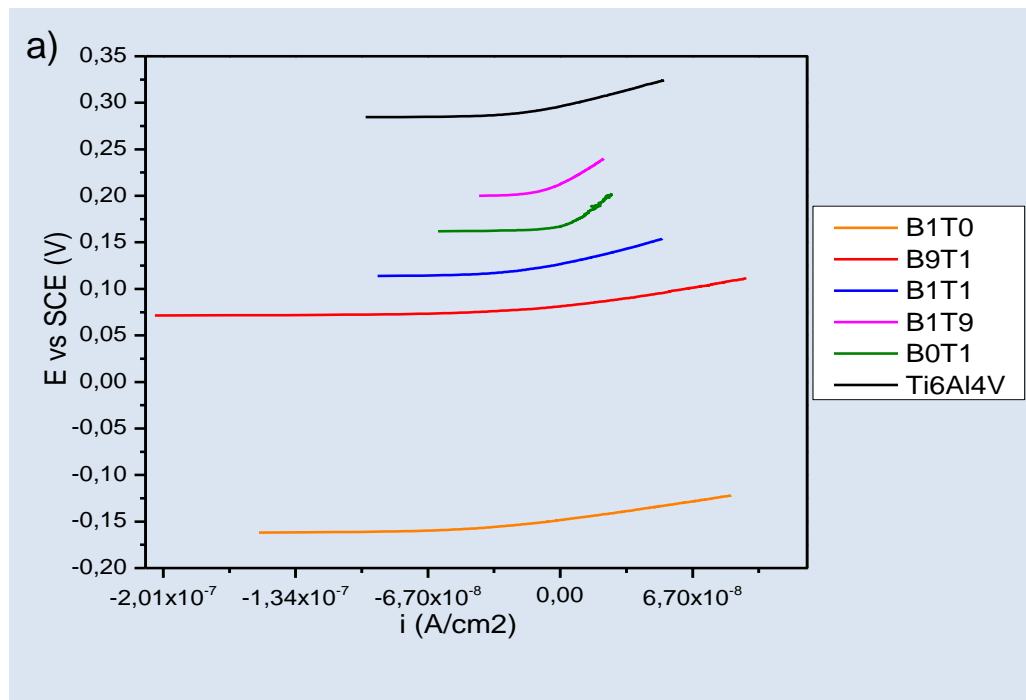


5.4.2. Resistencia a la polarización lineal (RPL) En las figuras 35 (a) y 35 (b) se presentan las curvas RPL de los recubrimientos a 0 y 7 días de inmersión, respectivamente. En cuanto a los recubrimientos originales (0 días de inmersión), las películas B1T0 y B9T1, presentaron menores pendientes o valores de resistencia a la polarización con respecto al sustrato metálico de Ti6Al4V (blanco)

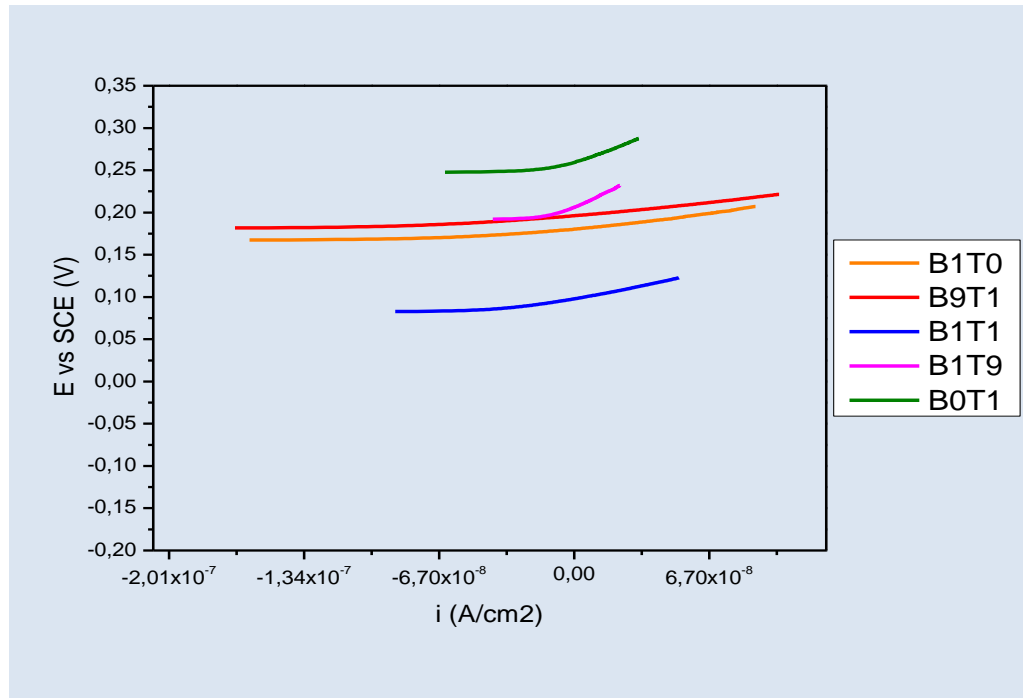
y a los recubrimientos B1T1, B1T9 y B0T1. Este comportamiento de baja resistencia a la polarización, presumiblemente es atribuido a la alta reactividad de los recubrimientos con alto contenido de biovidrio al entrar en contacto con el SBF, que liberan una gran cantidad de iones en la interfase recubrimiento/electrolito despolarizando la reacción anódica, lo que se refleja en un incremento de la corriente del proceso de corrosión del sustrato metálico [108].

En cuanto a los recubrimientos expuestos al SBF durante 7 días, las curvas RPL (figura 35(b)) parecen indicar que el único cambio en las películas en comparación a las de 0 días, fue el OCP de la película B1T0 (correspondiente a 100% biovidrio), que presentó un desplazamiento hacia una zona más noble o un valor más positivo, debido a la formación de una capa de apatitas sobre la superficie del recubrimiento (figura 30 (b)).

Figura 35. Curvas de resistencia a la polarización lineal de los recubrimientos biovidrio/TiO₂. a) 0 días de inmersión. b) 7 días de inmersión.



b)



5.4.3 Curvas de Polarización Potenciodinámica En la figura 36, se presentan las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para las películas de biovidrio/TiO₂ a 0 días de exposición en SBF. Así mismo, en la tabla 18, se resumen los parámetros electroquímicos hallados a partir de tales curvas y en función de las normas ASTM G102-89 y ASTM G3-89 ^[67,68].

Los resultados ratifican las observaciones hechas con base en las curvas RPL para las películas antes de inmersión, es decir que el recubrimiento B1T0 presentó un potencial de corrosión más activo y un incremento en la corriente de corrosión (i_{corr}) con respecto a los demás recubrimientos, lo cual se puede asociar a que los fenómenos de disolución de calcio y fósforo que ocurren en el recubrimiento de biovidrio puro por el contacto con el SBF, incrementan la fuerza iónica interfase película-solución y dejan al Ti6Al4V desprotegido, lo que genera un el aumento de la velocidad de corrosión del sustrato en comparación a los demás sistemas.

También se puede observar en la tabla 18, que a medida que se incrementa el contenido de dióxido de titanio (TiO_2), las corrientes de corrosión (i_{corr}) en comparación a la película de biovidrio puro (B1T0), van disminuyendo ordenadamente en función de los aumentos en composición de TiO_2 , comportamiento que también fue observado en los ensayos de resistencia a la polarización lineal mostrados anteriormente, pues las películas con mayor contenido de TiO_2 presentaron mayor resistencia a la polarización, fenómeno que puede estar asociado a que estas películas no presentan las etapas de disolución de calcio y fósforo, es decir tienen baja reactividad química, actuando como una barrera que protege al sustrato de la corrosión, permitiendo obtener menores corrientes y velocidades de corrosión de estas películas con respecto a la película de biovidrio puro.

Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de biovidrio/ TiO_2 a 0 días de inmersión.

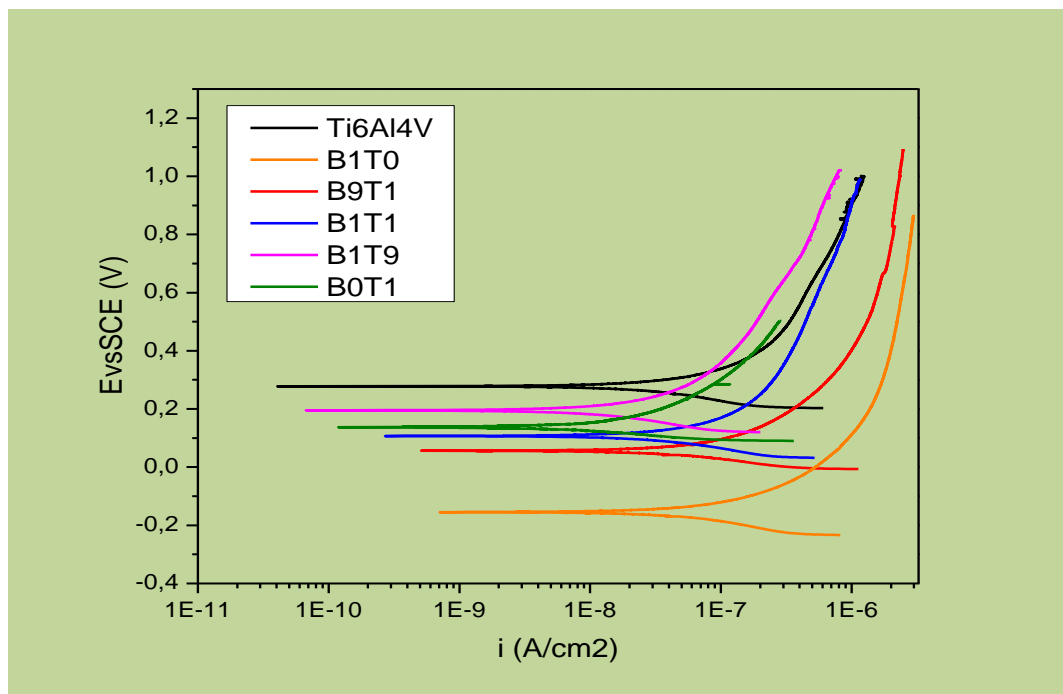
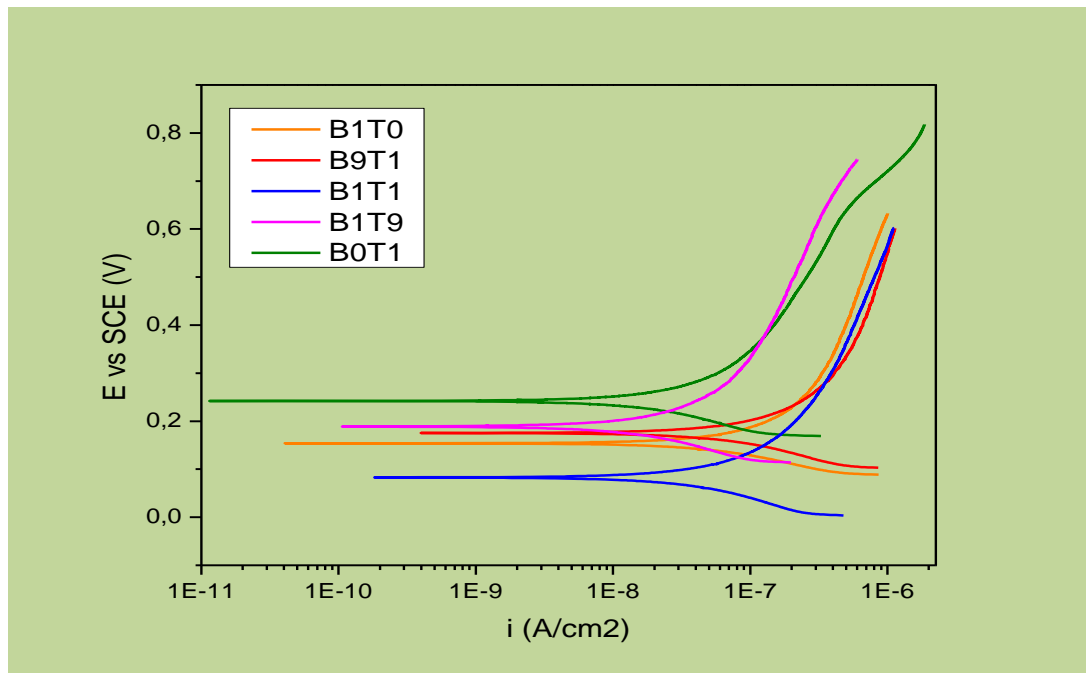


Tabla 18. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos biovidrio/TiO₂ a 0 días de inmersión.

Muestra	E _{corr} (V)	β _a	β _c	i _{corr} (A/cm ²)	V _{corr} (mpy)	R _p (ohm-cm ²)
B1T0	-0,1544	0,0803	-0,0737	3,55E-08	4,06E-04	2,46E+05
B9T1	0,054	0,0899	-0,0553	3,29E-08	3,77E-04	1,99E+05
B1T1	0,11	0,0904	-0,0669	2,29E-08	2,62E-04	3,88E+05
Ti6Al4V	0,275	0,0842	-0,0687	2,00E-08	2,28E-04	4,02E+05
B1T9	0,195	0,0854	-0,0681	8,41E-09	9,63E-05	9,01E+05
B0T1	0,125	0,0862	-0,0190	5,25E-09	6,01E-05	6,30E+05

Las curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de biovidrio/TiO₂ expuestos a 7 días de inmersión, son presentadas en la figura 37 y los parámetros hallados a partir de dichas curvas se pueden observar en la tabla 19.

Figura 37. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos de biovidrio/TiO₂ a 7 días de inmersión.



De los resultados obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos expuestos a 7 días, se puede observar que no hubo variaciones considerables en la i_{corr} y R_p , con respecto a los recubrimientos expuestos a 0 días en SBF, hecho que se puede deber a la estabilidad del óxido de titanio que se formó durante el tratamiento térmico de las muestras. Lo anterior permite concluir que el óxido de titanio formado producto de la calcinación a 700 °C, aumenta el carácter protector sobre el material base.

Con respecto a los demás recubrimientos (B9T1, B1T1, B1T9 y B0T1) y al comparar los parámetros electroquímicos de las tablas 18 y 19, no se encontró una variación significativa de estos. Permitiendo corroborar, lo encontrado en el análisis morfológico por SEM, en el cual no se observaron cambios morfológicos apreciables en las películas a 0 y 7 días de inmersión, debido a la baja reactividad de los recubrimientos al ser expuestos al fluido fisiológico simulado (SBF).

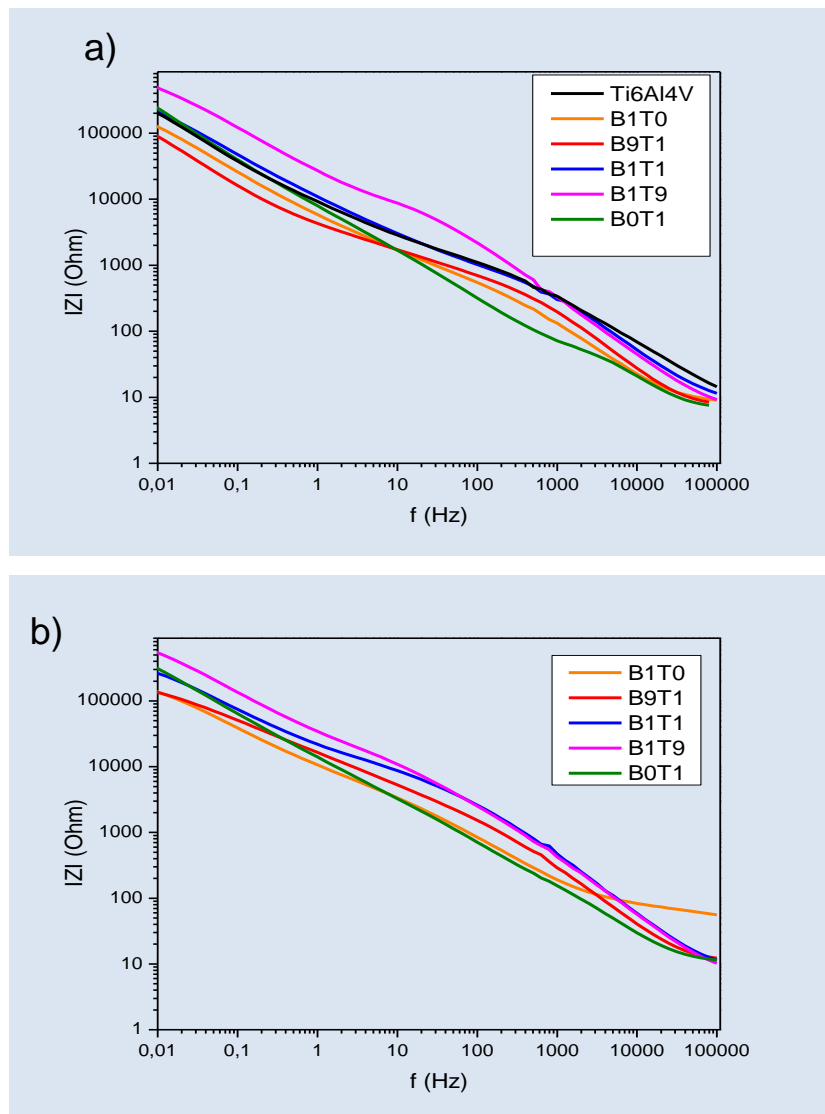
Tabla 19. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos biovidrio/TiO₂ a 7 días de inmersión.

Muestra	E_{corr} (V)	Ba	β_c	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)	RPL (ohm-cm ²)
		(V/década)				
B1T0	0,1524	0,0949	-0,0592	1,32E-08	4,66E-04	2,73E+05
B9T1	0,1742	0,0881	-0,0674	4,79E-08	5,48E-04	1,96E+05
B1T1	0,0822	0,0839	-0,0707	2,39E-08	2,74E-04	3,97E+05
B1T9	0,187	0,0908	-0,0693	1,02E-08	1,17E-04	9,14E+05
B0T1	0,24	0,0935	-0,0653	1,32E-08	1,51E-04	6,25E+05

5.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) A diferencia de las técnicas de corriente directa, EIS cuenta con una variable adicional que es la frecuencia, lo que permite evaluar cada uno de los procesos involucrados debido a que ocurren a diferentes velocidades; por lo que es posible obtener información sobre variaciones morfológicas que modifican el transporte de los iones en la interfase y la transferencia de carga asociada con la corrosión del sustrato, entre

otras. En la figura 38 se presentan los diagramas de las $|Z|$ vs. Frecuencia para todos los recubrimientos antes y después de exposición al SBF durante 7 días a una temperatura de 37 °C. Los valores de impedancia mostrados en esta figura son empleados para describir el comportamiento protector de los recubrimientos.

Figura 38. Diagramas de las $|Z|$ Vs frecuencia de las probetas antes (a) y después (b) de su inmersión en SBF durante 7 días.

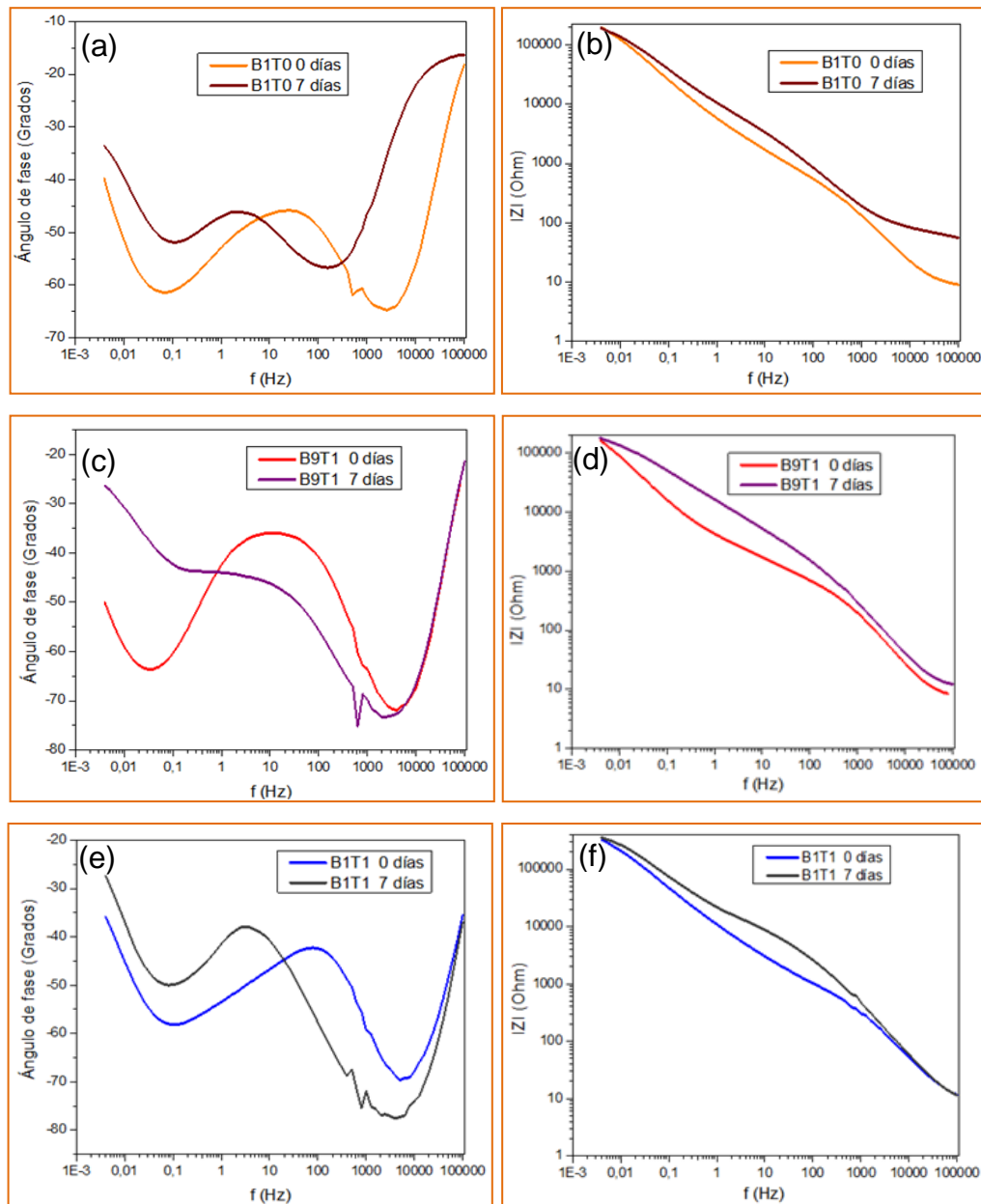


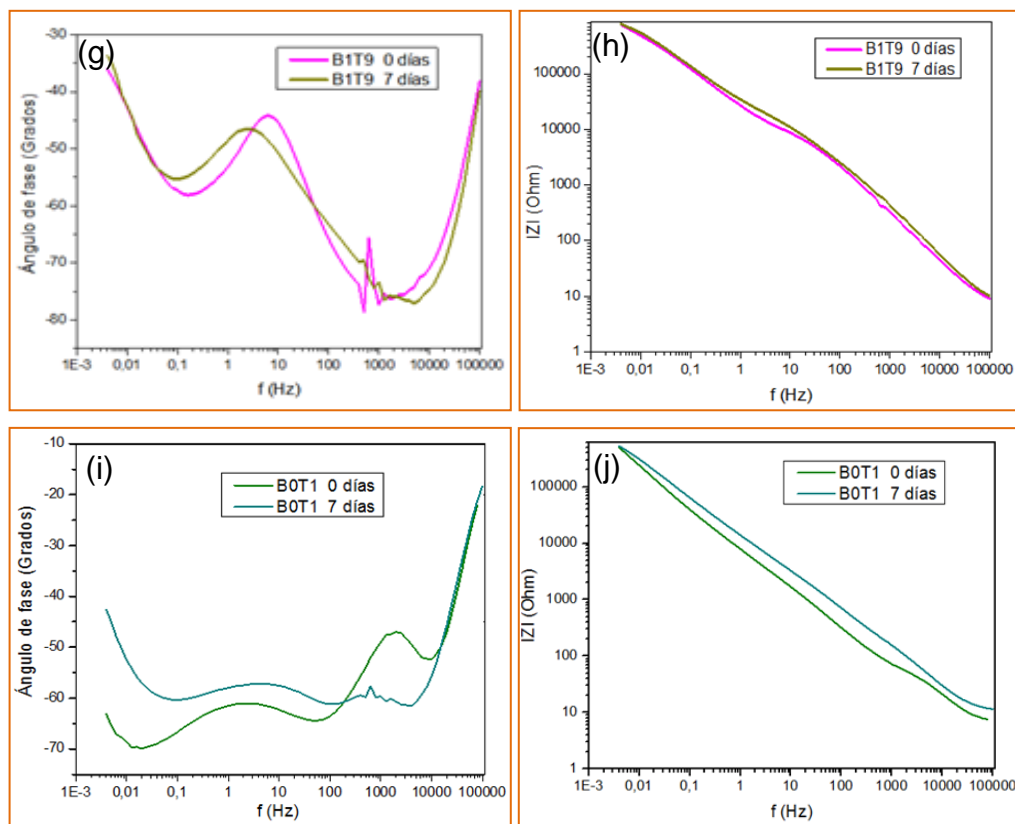
Los resultados indican que los recubrimientos con los mayores contenidos de TiO_2 (B1T1, B1T9 y B0T1) aumentan la resistencia a la corrosión del sustrato metálico, obteniéndose para ellos mayores valores de impedancia a bajas frecuencias en comparación con el material base (ver figura 38 (a)). Por el contrario las películas con mayores contenidos de biovidrio (B1T0 y B9T1) presentan valores de impedancia menores (menores resistencias) con respecto al material base, en el rango de bajas frecuencias (0,01 – 1 Hz), hecho que es atribuible a la alta reactividad del material con el fluido fisiológico simulado (SBF), que favorece el deterioro del metal.

Por otro lado, las películas expuestas a 7 días de inmersión en SBF (ver figura 38 (b)), no muestran cambios significativos en cuanto su impedancia a bajas frecuencias en comparación con las muestras iniciales; el efecto más notorio se puede observar a frecuencias intermedias, donde el aumento de la impedancia a los 7 días en esa zona, se asocia a la resistencia al transporte de iones a través de los poros.

En la figura 39, se presentan los diagramas de Bode comparativos (las impedancias Vs frecuencia y ángulo de fase Vs frecuencia) de los recubrimientos expuestos a 0 y 7 días de inmersión. Es característico de estos diagramas la presencia de dos constantes de tiempo relacionadas con la resistencia a la transferencia de carga, una de ellas es empleada para conocer la degradación del metal y la formación de la capa pasiva de dióxido de titanio en el sustrato de Ti6Al4V , mientras que la segunda constante se relaciona con la porosidad de las películas y el comportamiento bioactivo de los recubrimientos ^[121].

Figura 39. Diagramas de Bode para las probetas antes y después de su inmersión en SBF durante 7 días.





Para la película original de biovidrio (B1T0), ver figura 39 (a), se presentaron dos constantes de tiempo, una asociada al primer domo formado a bajas frecuencias (0.01-1Hz), la cual indica alta resistencia a la transferencia de carga en el corto tiempo de exposición, demostrando que hay protección de la aleación por parte del recubrimiento. La segunda constante de tiempo se asocia al segundo domo, formado entre los 10 - 10000Hz, e indica que el recubrimiento es denso o poco poroso, teniendo en cuenta su alto ángulo de fase (-68°). Luego de 7 días de inmersión en SBF, se observa un cambio importante en el intervalo de frecuencias intermedias, donde se ve un aumento en la impedancia con respecto a la muestra de 0 días (figura 40 (b)), la cual se relaciona con la resistencia al transporte de iones a través de los poros, por la formación de la hidroxiapatita, además también se observa una disminución del ángulo de fase y un desplazamiento hacia menores frecuencias que no se observa en el resto de películas, lo cual es asociado a la degradación de la película y a que los proceso de transferencia

iónica se están haciendo más lentos. En este sentido se puede inferir, que el proceso de corrosión de la aleación de Ti6Al4V ocurre por los poros o defectos del recubrimiento, lo que puede dar origen a una respuesta controlada por difusión debido al bloqueo de los movimientos de las especies entre el SBF y el metal base [109].

Por su parte, los diagramas correspondientes a las películas B9T1 (figuras 40 (c) y (d)), B1T1 (figuras 40 (e) y 40 (f)) y B1T9 (figuras 40 (g) y 40 (h)), también muestran dos constantes de tiempo a bajas y altas frecuencias, la primera entre 0,01 y 1 Hz, que indica la alta resistencia que ejercen los recubrimientos a la transferencia de carga, retardando la formación de la capa pasiva de dióxido de titanio sobre el sustrato de Ti6Al4V en los primeros tiempos de inmersión en SBF. El segundo domo observado a frecuencias entre 100 y 100000 Hz, señala recubrimientos más densos que el de biovidrio puro (B1T0), dado que los ángulos de fase de estos (-70° a -75°) son mayores a los encontrados para la película de biovidrio (-69°). Posteriormente, al evaluar los mismos recubrimientos después de 7 días de inmersión, se pudo observar que las películas B9T1 y B1T1 presenta un aumento de la impedancia a frecuencias intermedias (0.1 – 80 Hz), indicando que hay una resistencia al transporte de iones a través de los poros, por cambios morfológicos producto de la disolución – precipitación en algunas zonas preferenciales del recubrimiento, que se evidencia con una disminución del ángulo de fase a valores aproximados a 45° para la película B9T1 y a 50° para la película B1T1. La película B1T9 no mostró cambios notorios en los diagramas de Bode, indicando el carácter bioinerte de dichos recubrimientos al ser expuestos a fluidos corporales simulados; este hecho corrobora lo anteriormente observado por SEM - EDS, que mostro que después de varios días de exposición, morfológica y composicionalmente los recubrimientos no sufren cambios significativos.

Por último la película correspondiente a TiO₂ puro (B0T1), muestra la existencia de tres regiones, las cuales se manifiestan por tres mínimos en la gráfica de desfase,

las cuales se interpretan como dos constantes de tiempo en las zonas de frecuencias altas y medias y un aporte difusivo en la zona de bajas frecuencias (figura 40 (i)). La primera constante de tiempo está asociada a la capacitancia de la doble capa del recubrimiento en combinación con la resistencia del poro, la segunda constante de tiempo está relacionada con la resistencia a la transferencia de carga y la formación de la doble capa eléctrica en el interior del poro, y la última se asocia con la difusión de iones dentro de dicho poro ^[109]. Después de 7 días de inmersión, se observó un incremento del ángulo de fase y la impedancia en el intervalo de frecuencias altas e intermedias, lo cual evidencia el carácter protector que tiene el recubrimiento de TiO₂ sobre el sustrato de Ti6Al4V.

6. CONCLUSIONES

- Del estudio fisicoquímico superficial realizado entre el sustrato metálico y los soles de los sistemas de biovidrio/TiO₂, se demostró que la calidad de los recubrimientos disminuye (poca homogeneidad, agrietamiento y deslaminación), cuando la viscosidad de los soles se incrementa por encima de 6,5 cP, debido a una disminución de la mojabilidad de los soles en el sustrato y al aumento de la tensión superficial de los soles.
- Con el estudio fisicoquímico superficial de los sistemas biorecubrimientos-SBF se demostró la relación existente entre la tensión interfacial sólido-líquido con la reactividad de los recubrimientos, en el sentido que una baja tensión interfacial es un indicativo de la reactividad y posible formación de apatitas sobre la superficie del biocerámico; pues los análisis SEM y EDX mostraron que los recubrimientos de los soles de biovidrio sintetizados a viscosidades de 3,5 cP y 6,5 cP, y con menores tensiones interfaciales con respecto a los demás recubrimientos de biovidrio/TiO₂, fueron reactivos y en el caso del recubrimiento desarrollado a 6,5 cP formo hidroxiapatita carbonatada.
- Se encontró que la bioactividad de los recubrimientos 100% biovidrio (B1T0), se ve afectada por la viscosidad del sol precursor, debido a la relación de ésta con el espesor del recubrimiento. Un sol con baja viscosidad (3,5 cP) genera películas muy delgadas (nanométricas) que se disuelven al estar en contacto con el SBF, sin generar la saturación del medio en calcio y fósforo y, por tanto, no conllevan a la formación de apatitas.
- El estudio electroquímico realizado a las películas de las diferentes relaciones molares biovidrio/TiO₂ antes de inmersión, permite concluir que los

recubrimientos con alto contenido de biovidrio (B1T0 y B9T1) no ofrecen protección a la corrosión del sustrato, hecho que puede ser atribuido a la alta reactividad del biovidrio con el SBF, la cual conlleva al incremento de la fuerza iónica en la interfase película – solución, lo que genera un aumento de la velocidad de corrosión del sustrato. Por el contrario, los recubrimientos con altos contenidos de TiO₂ (B1T1, B1T9 y B0T1), y con poca reactividad química, aumentan la resistencia a la corrosión del Ti6Al4V.

- Finalmente, las pruebas electroquímicas realizadas en los recubrimientos expuestos al SBF durante 7 días, indican que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos no cambia significativamente, lo cual es posiblemente debido a la estabilidad del óxido de titanio que se forma durante el tratamiento térmico a 700°C de las probetas, y que promueve el carácter protector sobre el material base.

7. RECOMENDACIONES

- Para futuras investigaciones, se recomienda para el estudio de las propiedades fisicoquímicas superficiales tanto de los sistemas, sustrato-soles y recubrimientos - SBF, controlar la atmosfera de realización de las pruebas para disminuir el efecto de evaporación de los solventes y así poder tener valores más fiables de las propiedades medidas.
- Realizar un estudio electroquímico a diferentes tiempos, sobre todo a las primeras horas de interacción de los recubrimientos con el SBF, para poder establecer un mecanismo de formación de las apatitas y de los cambios morfológicos sufridos por las películas.
- Realizar un estudio donde se agregue un tensoactivo a los soles de biovidrio con el fin de aumentar la adherencia de dichos recubrimientos, sin que se afecte sustancialmente la bioactividad de estos.
- Llevar a cabo el estudio de adherencia por rayado de los recubrimientos a menores cargas que la utilizada en este estudio, para determinar apropiadamente la carga crítica donde hay daño y desprendimiento del recubrimiento, complementado con un estudio morfológico por SEM de la huella.

REFERENCIAS

- [1] Richerson, D W. (2006). *Modern ceramic engineering*. Boca Raton: Editado por Taylor & Francis.
- [2] Sastre, R., De Aza, S., San Román, J. (2004). *Biomateriales*. Faenza, Italia: editado por Faenza Editrice Iberica S.L.
- [3] Sing. B., Annergren. I y col. 2005. Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. *Biomaterials*. 26(10): 1087-1095.
- [4] Saiz. E., Goldman. M y col. 2002. In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V. *Biomaterials*. 23(17): 3749-3756.
- [5] Gan.L., Wang. J., Pilliar. R. 2005. Evaluating interface strength of calcium phosphate sol-gel-derived thin films to Ti6Al4 V substrate. *Biomaterials*. 26(2): 189-196.
- [6] Davies. JE. 1998. The importance and measurement of surface charge species in cell behaviour at the biomaterial interface. In: Ratner, editor. Surface characterization of biomaterials, Progress in Biomedical Engineering. *Elsevier*. vol. 6: 219 – 234.
- [7] N. Hallab., K. Bundy y col. 2001. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Engineering*. 7(1): 55–71.

- [8] Amaral. M., Lopes. M A., 2002. Wettability and surface charge of Si₃N₄ – bioglass composites in contact with simulated physiological liquids. *Biomaterials*. 23: 4123 – 4129.
- [9] Hench. L L., Polak. J M. 2002. Third – generation Biomedical Materials, *Science*. 295 (5557): 1014 – 1017.
- [10] Clavijo. D., Orjuela. J. 2010. Hacia una nueva generación de biomateriales: primera parte. Departamento de morfología, Facultad de medicina, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
- [11] Mejia. S., Moreno. F y col. 2002. Materiales Proinflamatorios. Una alternativa en Medicina Reparativa y Preventiva. *CES medicina*. 16 (2): 51 – 55
- [12] Vallet. M. 2010. Tendencias en biomateriales. *EIDON* (plataforma de debate). N° 33
- [13] L.L.Hench. 1998. Bioactive ceramics, in *Bioceramics: Materials Characteristics Versus in Vivo Behavior*, Eds. P. Ducheyne and J.E. Lemons, *Annals of New York Academy of Science*, New York, 523 (54).
- [14] L.L. Hench., Splinter. R J y col. 1971. Bonding Mechanism at the interface of ceramic prosthetic materials, *J. Biomed. Mat. Res. Symp.* 2 (1) 117 – 41.
- [15]
http://www.tudiscovery.com/guia_tecnologia/materiales_basicos/materiales_inteligentes/index.shtml (online)

- [16] C. Volzone, CETMIC, Facultad ingeniería UNLP. 2008. Biocerámicos utilizados en aplicaciones médicas y odontológicas, Resumen exposición Jornada técnica en la Asociación Técnica Argentina de Cerámica. Argentina.
- [17] Li, R., Clark, A E y Hench, L L. 1991. An investigation of bioactive glass powders by sol – gel processing. *J. Appl. Biomaterials*. 2 (4): 231 – 239.
- [18] Ohura, K., Nakamura, T y col. 1992. Bioactivity of CaOSiO₂ glasses added with various ions. *J. Mater. Sci. Med.* 3(4) 95 – 100
- [19] De Aza, P N., Guitian, F y col. 1994. Bioactivity of wollastonite ceramics: in vitro evaluation. *Scripta Metall Mater.* 31: 1001- 1005.
- [20] P.N. De Aza, F. Guitian,, S. De Aza. 1995. Polycrystalline wollastonite ceramics. Biomaterials free of P₂O₅. En: Vincenzini P, editor. Advance in Science and Technology, 12. Materials in Clinical Application. Techna Srl.. pág. 19 – 27.
- [21] P.N. De Aza Z.B Luklinska, M.R., Anseau, F. Guitian y S. De Aza. 1996. Morphological studies of pseudowollastonite for medical application. *Journal of Microscopy*. 182: 24 – 31.
- [22] P.N. De Aza Z.B Luklinska, M.R., Anseau, F. Guitian y S. De Aza. 1999. Bioactivity of pseudowollastonite in human saliva. *J. Dent.* 27: 107 – 113.
- [23] Jones, D.A., 1992. Principles and Prevention of Corrosion. MacMillan Publishing Company, Singapore.
- [24] Oliva, A., Salerno, A., Locardi, B., Riccio, V., Della Ragione, F., Iardino, P., Zappia, V. 1998. Behaviour of human osteoblasts cultured on bioactive glass coatings. *Biomaterial* 19: 1019-1025.

- [25] Lacefield WR, *Implant Dent*, 1998. Vol. 7 (4): 315 – 322
- [26] Aksakal B, *J Int Med res*, 2003; Sep – oct. 35 (5) : 418 - 421.
- [27] Fathi, M.H., Mohammadi, A., 2007. Preparation and characterization of sol – gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. *Materials Science Engineering A* 474:128 – 133.
- [28] Villamizar Gonzales. J., Fraga. R., Leon. R. 1996. La protesis de cadera con recubrimiento de vidrio. Primeros resultados con 2 años de evolución. *Rev Esp Cir Osteoart* 31: 211-215.
- [29] Brinker, C. J.; Scherrer, G. W. 1990. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic Press, Inc.*, Boston.
- [30] Zelinsky, B. J. J.; Uhlmann, D. R. 1990. Gel Technology in Ceramics, *Academic Press, Inc.*
- [31] Von Recum AF. 1999. Handbook of biomaterials evaluation: scientific, technical, and clinical testing of implant materials, 2nd. Ed. Hemisphere pub.
- [32] Ponsonnet, L., Reybier, K., 2003. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior. *Materials Science Engineering. C* 23: 551 – 560.
- [33] Gil, F. J., Ginebra, M. P. y Planell, J. A. 2002. Descriptiva de materiales. Materiales en el proceso de diseño. Biomateriales. [En línea] ELISAVA TdD. http://tdd.elisava.net/coleccion/20/gil_ginebra_planell-es.

- [34] G. Duffo. 2005. Biomateriales: una mejor calidad de vida, 1^a ed, Editado por Eudeba., Argentina – Bueno aires.
- [35] Moreno, B., Carballo, M y col. 2009. Una revisión del uso de TiO₂ en terapias en ingeniería tisular, bol. Soc. Esp. Ceram. 48(6): 321 – 328.
- [36] C. Volzone, CETMIC, Facultad ingeniería UNLP. 2008. Biocerámicos utilizados en aplicaciones médicas y odontológicas, Resumen exposición Jornada técnica en la Asociación Técnica Argentina de Cerámica. Argentina.
- [37] A.I. Martín. Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol – gel con contenido constante en CaO, Universidad complutense de Madrid, 2004.
- [38] M. Vallet-Regí, C. V. Ragel, A. J. Salinas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1029, 2003.
- [39] C. G. Pantano, A. E. Clark, L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 57: 412, 1974.
- [40] T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohsuki, S. Sakka, T. Yamamura, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 3: 79, 1992.
- [41] M. Vallet-Regí, C. V. Ragel, A. J. Salinas, *Eur. J. Inorg. Chem:* 1029, (2003).
- [42] L. L. Hench, E. C. Ethridge, en *Biomaterials, An Interfacial Approach*, Academic Press, New York, 1982, pp. 139, 221.
- [43] R. D. Rawlings, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 1340, 1992.
- [44] A. Martínez, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, 12, 3080, 2000.

- [45] V. J. Shirliff, L. L. Hench, J. Mater. Sci., 38, 4697, 2003.
- [46] P.N. de Aza, A.H. de Aza, S. De Aza, Crystalline bioceramics materials, bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44 (3) 135 – 145, 2005.
- [47] D.M. Brunnette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2001.
- [48] P.I Branemark, R. Adell, T. Albrektsson, U. Lekholm, S. Lundkvist, B. Rockler. 1983. Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of endentulosness, Biomaterials 4 25.
- [49] F.A. Grant, Properties of Rutile (Titanium Dioxide). Rev. Mod. Phys. 31, 646, 1959.
- [50] J.R. Jurado, E. Chinarro, M.T. Colomer. 2000. Ceramic conductors for electrochemical cell application: new perspectives in materials and synthesis, Solid State Ionics 135: 365 – 372.
- [51] J.E. Ellingsen. 1991. A study on the mechanism of protein adsorption to TiO₂, Biomaterials 12(6): 593 – 596.
- [52] A. Alujas, E. Peláez, R. Quintana, Recubrimientos cerámicos bioactivos sobre superficies metálicas en implantes. Actualidad y perspectiva. Centro de biomateriales (Universidad de la Habana), Centro de investigaciones de soldadura (UCLV).
- [53] Brinker C. J.; Scherrer G. W. Sol-Gel Science. 1990. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., Boston.

- [54] Gupta, R., Kumar, A. 2008. Bioactive materials for biomedical applications using sol – gel technology. *Biomedical materials*. 3: 15.
- [55] A. Mazolli, G. Moriconi, O. Favoni, A. Montero, A. Alfieri. “Thin films of calcium phosphate on titanium implants: Sol –gel route versus pulsed laser deposition” 19th European conference on biomaterials (ESB 2005), Sorrento 11 – 15, septiembre 2005.
- [56] C. Legrand – Buceman, C. Malibert, S. Bach. 2002. Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol – gel process. *Thin solid films*. 418 (2): 79 – 84.
- [57] A.G. Rodríguez. 2009. Estudio de la interacción de bacterias implicadas en la formación de placa dento – bacterina con superficies de titanio comercialmente puro in vitro y su asociación con la peri – implantitis. Universidad Politécnica de Cataluña.
- [58] J.L. Salager, R. Antol. 2005. *Metodos de la tensión superficial o interfacial*. Universidad de los Andes, Venezuela – Merida.
- [59] J. Fuentes, A.L. Loópez de ramos. 2001. Nuevo método para medir la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante. *Información tecnológica*. CTI. 12(12).
- [60] F.J. Montes. 2009. Efecto de la rugosidad y la heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Universidad de Granda, España.
- [61] Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 1980, Canada: John wiley & Sons.

[62] Stephen, D., S. Cramer, and S. Bernard, Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. 15ed. Vol.13A. 2003, New York: ASM INTERNATIONAL.

[63] Sasha Omanovic, S.G.R., Interfacial Behavior of B-Lactoglobulin at a Stainless Steel Surface: An electrochemical Impedance Spectroscopy Study. *Journal of colloid and Interface Science*, 2000. 227: p. 452-460.

[64] Josefina Ballarre, D.A.L., Nataly C. Rosero, Alicia Durán, Mario Aparicio, Silvia M. Ceré, Electrochemical evaluation of multilayer silica–metacrylate hybrid sol–gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 2008. 203: p. 80–86.

[65] Ravarian, R., Moztafzadeh, F. 2010. Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite. *Ceramics International* .36: 291 – 297.

[66] Kokubo. T., Takadama. H. How useful is SBF in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*. 27: 2907 – 2015.

[67] Norma ASTM G102-89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

[68] Norma ASTM G3-89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

[69] ElBatal. H.A., Azooz. M.A. Characterization of some bioglass – ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 80: 599 – 609.

- [70] Julija Sabataityte; Ilona Oja; Frank Lenzmann; Olga Volobujeva; Malle Krunks. Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol-gel method. C. R. Chimie 9 (2006) 708-712.
- [71] M. A. Ahmed, M. F. Abdel-Messih. Structural and nano-composite features of TiO₂ – Al₂O₃ powders prepared by sol – gel method. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2154 – 2159.
- [72] Cartmell SH, Doherty PJ, Rhodes NP, Hunt JA, Healy DM, Gilchrist T. Haemocompatibility of controlled release glass. Journal of Materials Science-Materials in Medicine 1998; 9(1):1-7.
- [73] Allen WM, Sansom BF, Gleed PT, Mallinson CB, Drake CF. Boluses of Controlled Release Glass for Supplementing Ruminants with Copper. Veterinary Record 1984; 115(3):55-57.
- [74] Hoppe U. A structural model for phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 1996; 195:138.
- [75] Melba Eugenia Navarro Toro. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. Abril 2005.
- [76] A. Guerrero, J. Puerta y J. Lira. Estudio experimental de la adhesión interfacial del sistema Sn/Pb - Al₂O₃ asistido con laser. Revista mexicana de física S 52 (3) 48–50. Octubre 2004.
- [77] M. Katz. Unidad V Físicoquímica de Superficies. Cátedra de química física. Universidad Nacional de Tucuman (Argentina).

- [78] M. C. Schmidt, M. Muller, C. Ohler. Influence of semi-solid fluid's surface tension and rheological properties on the residues at packaging materials. *Journal of Food Engineering* 108 (2011): 211 - 215.
- [79] M. W. Castellan. *Fisicoquímica* 2da edición (1987). Mexico. Adisson Wesley Longman de México S.A.
- [80] N. Gomez. Tesis doctoral: Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO_2 – anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Universidad autónoma de Madrid (2012).
- [81] J. Chengbin, Z. Xiujian, T. Haizheng. An approach to predict the solid film thickness possibly yielded from an alumina sol-gel liquid film. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2655-2661.
- [82] C. E. Yáñez Zamora. Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema $\text{ZrO}_2:8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ mediante la técnica sol – gel. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira del IPN. México (2008).
- [83] M. Aparicio, A. Duran. Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte II: sistemas de protección contra la oxidación. *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio* (2001): 40 (1) 7-15.
- [84] Norma ASTM C1624 – 05. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramics Coatings by Quantitative Single point Scratch Testing.
- [85] M. A. Gómez, G. Bejarano, J. Osorio. Mejoramiento de propiedades mecánicas y tribológicas en herramientas industriales mediante aplicación de

recubrimientos multicapa de TiN/ZrN. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 54 9 (2010). pp. 91-100.

[86] J. Sánchez. El surfactante colónico y la hidrofobicidad de superficie. Papel en la barrera del colon. Universidad Autónoma de Barcelona, departamento de cirugía. 2002.

[87] Vogler E.A. "Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, 74:69-117 (1998).

[88] Haynes C.A., Norde W. "Globular proteins at solid/liquid interfaces", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2:517-566 (1994).

[89] A. Michiardi. Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro. Tesis Doctoral. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona Universitat Politècnica de Catalunya. Diciembre 2005.

[90] J. Loff, F. Svahn, T. Jarmar. A comparative study of the bioactivity of three materials for dental applications. *Dental Materials* 24 (2008) 653-659.

[91] Q. Zhang; J. Chen; J. Feng. Dissolution and mineralization behaviors of HA coatings. *Bioamaterials* 24 (2003) 4741-4748.

[92] Mohammadi; A. Ziaei-Moayyed; A. Mesgar. Analytically modeling of in vitro calcium dissolution of Plasma Sprayed Hydroxyapatite coatings. *Iranian Journal of Pharmaceuticla Science*, summer 2008: 4(3) 209-216.

- [93] F. Xin; C. Jian peng; W. Quian. Bone – like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. Transactions of Nonferrous Metals Society of china 19 (2009) 347-352.
- [94] H. Kin; T. Himeno; T. Kokubo, T. Nakamura. Process and Kinetics of bone-like apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid. Biomaterials 26 (2005) 4366-4373.
- [95] Marta giulia Cerruti. Characterization of bioactive glass. Effect of the immersion in solutions that simulate body fluids. Ph.D. thesis. University of Turin. Department of chemistry IFM. 2004.
- [96] L. Verestiuc, C. Morosanu. Chemical growth of calcium phosphate layers of magnetron sputtered HA films. Journal of Crystal Growth 264 (2004) 483-491.
- [97] Sonia J. Flores G., Silvia C. Pardo M. Síntesis de recubrimientos biocerámicos de HA reforzada con TiO_2 sobre acero quirúrgico 316L. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2009.
- [98] Ensayya a. abou neel, Wojciech chrzanowski, luke a. o'dell, Doping of a high calcium oxide metaphosphate glass with titanium dioxide, Journal of Non-Crystalline Solids 355 2009.
- [99] J.Ma, C.Z. Chen, D.G. Wang. Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived $SiO_2 - CaO - P_2O_5$ bioglass. Ceramics International 36 (2010) 1911-1916.
- [100] S. Quiroga. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de Biovidrio/ TiO_2 en sus características bioactivas. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander (2011).

- [101] N.Sooraj, M. Lopez, D. Santos. A comparative study of CaO-P₂O₅-SiO₂ gels prepared by a sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 5-8.
- [102] R. Pruthikul, P. Liewchirakorn. Correlation between siloxane bond formation and oxygen transmission rate in TEOS Xerogel. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.18 No.2 pp.63-66, 2008.
- [103] L. Téllez, F. Rubio, R. Peña, J. Rubio. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 883-890 (2004).
- [104] J. Limpo, J. Rubio, J. L. Oteo. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 32, 1, 31-35 (1998).
- [105] A.M. Guzmán, A.M. Fernández, Y. Franco, J.H. Bautista, & J.E. Rodríguez Páez. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.: Volumen XXXI, número 121-Diciembre de 2007*.
- [106] Y. Ochoa, Y. Ortigón, J.E. Rodríguez. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 52 pp. 29-40. Marzo, 2010*.
- [107] J. E. Rodríguez, A. Mafla, G. Andrade, A. Durán. Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice – titania: Uso de acetilacetona. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [1] 53-55 (2004).

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

[109] VESGA, Yuly Katherine. Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Medellín, 2010. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Facultad de Minas. Escuela de Materiales y Procesos.

[110] Macdonald, J.R.; Johnson, W.B.: *Fundamentals of impedance spectroscopy*. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.

[111] Torres, L.M; Ruiz Gomez, Miguel A. Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO_2 dopado con indio y níquel. Departamento de ecomateriales y energía, de la facultad de ingeniería civil, instituto de ingeniería civil, Instituto de Ingeniería Civil, UANL. Vol. IV, No 53., 201, pp. 23-34.

[112] Gonzales Reyes, L. Síntesis sonoquímica de TiO_2 y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis doctoral. Instituto politécnico nacional. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. Mexico, D.F., 2009.

[113] www.fepa-abrasives.org (online).

[114] J.O.Galante, W.Rostoker. Wear in total hip prostheses. *Acta Orthop.Scand. Suppl.145* (1973), 1 46.

- [115] R.M.Streicher, R.Schoen. Tribology in medicine. Proceedings of the 1st implant Material Congress. Frankfurt (1989).
- [116] F.J.Gil, A.Crespo, J.M.Manero, D.Rofriguez. Mejora de la resistencia al desgaste de titanio y sus aleaciones utilizados para prótesis articulares. Biomecánica, 10 (2), 2002, pp. 20-37.
- [117] R. Shuttleworth, G.L.J. Bailey, The spreading of a liquid over a rough solid, Discussions of the Faraday Society 3 (1948) 16-22.
- [118] M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, A.P. Serro, B. Saramago, I.R. Gibson, J.D. Santos. Effect of chemical composition on hydrophobicity and zeta potential of plasma sprayed HA/CaO-P₂O₅ glass coatings. Biomaterials 22 (2001) 3105 – 3112.
- [119] E. Leitao, M.A. Barbosa. Influence of substrate material and surface finishing on the morphology of the calcium-phosphate coating. Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 36, 85-90 (1997).
- [120] M. Lampin, R. Warocquier-Clerout, C. Legris. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesión, and cell migration. Journal of Biomedical Materials Research.
- [121] Cárdenas. D, AcevedoP, Cordoba. E. síntesis y caracterización de compuestos hidroxiapatita/TiO₂ para aplicaciones biomédicas. Rev. LatinAm. Metal. Mat.2013; 33(2): 214-224.
- [122] N.A. Ivanova, V.M. Starov. Wetting of low free energy surfaces by aqueous surfactant solutions. Current Opinion in Colloid & Interface Science 16 (2011) 285–29.

[123] V. Anand, A. Sreekumaran, Hemant Kumar Raut, Timothy Michael Walsh and Seeram Ramakrishna. Photocatalytic superhydrophilic TiO₂ coating on glass by electrospinning. The Royal Society of Chemistry 2012, 2, 2067–2072.

[124] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. Thin Solid Films 1999, 351 260 – 263.

[125] M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, A.P. Serro, B. Saramago, I.R. Gibson, J.D. Santos. Effect of chemical composition on hydrophobicity and zeta potential of plasma sprayed HA/CaO-P₂O₅ glass coatings. Biomaterials 22 (2001) 3105 - 3112.

BIBLIOGRAFÍA

A. Alujas, E. Peláez, R. Quintana, Recubrimientos cerámicos bioactivos sobre superficies metálicas en implantes. Actualidad y perspectiva. Centro de biomateriales (Universidad de la Habana), Centro de investigaciones de soldadura (UCLV).

A. Guerrero, J. Puerta y J. Lira. Estudio experimental de la adhesión interfacial del sistema $Sn/Pb - Al_2O_3$ asistido con laser. Revista mexicana de física S 52 (3) 48–50. Octubre 2004.

A. Martínez, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, 12, 3080, 2000.

A. Mazolli, G. Moriconi, O. Favoni, A. Montero, A. Alfieri. “Thin films of calcium phosphate on titanium implants: Sol –gel rute versus pulsed laser deposition” 19th European conference on biomaterials (ESB 2005), Sorrento 11 – 15, septiembre 2005.

A. Michiardi. Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro. Tesis Doctoral. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona Universitat Politècnica de Catalunya. Diciembre 2005.

A.G. Rodríguez. 2009. Estudio de la interacción de bacterias implicadas en la formación de placa dento – bacterina con superficies de titanio comercialmente puro in vitro y su asociación con la peri – implantitis. Universidad Politécnica de Cataluña.

A.I. Martín. Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol – gel con contenido constante en CaO, Universidad Complutense de Madrid, 2004.

A.M. Guzmán, A.M. Fernández, Y. Franco, J.H. Bautista, & J.E. Rodríguez Páez. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.:* Volumen XXXI, número 121-Diciembre de 2007.

Aksakal B, *J Int Med res*, 2003; Sep – oct. 35 (5) : 418 - 421.

Allen WM, Sansom BF, Gleed PT, Mallinson CB, Drake CF. Boluses of Controlled Release Glass for Supplementing Ruminants with Copper. *Veterinary Record* 1984; 115(3):55-57.

Amaral. M., Lopes. M A., 2002. Wettability and surface charge of Si₃N₄ – bioglass composites in contact with simulated physiological liquids. *Biomaterials*. 23: 4123 – 4129.

Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 1980, Canada: John Wiley & Sons.

Brinker C. J.; Scherrer G. W. *Sol-Gel Science*. 1990. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., Boston.

Brinker, C. J.; Scherrer, G. W. 1990. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Boston.

C. E. Yáñez Zamora. Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO₂:8% Y₂O₃ mediante la técnica sol – gel. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira del IPN. México (2008).

C. G. Pantano, A. E. Clark, L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 57: 412, 1974.

C. Legrand – Buceman, C. Malibert, S. Bach. 2002. Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol – gel process. *Thin solid films.* 418 (2): 79 – 84.

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

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

Cárdenas. D, AcevedoP, Cordoba. E. síntesis y caracterización de compuestos hidroxiapatita/TiO₂ para aplicaciones biomédicas. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*2013; 33(2): 214-224.

Cartmell SH, Doherty PJ, Rhodes NP, Hunt JA, Healy DM, Gilchrist T. Haemocompatibility of controlled release glass. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 1998; 9(1):1-7.

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

D.M. Brunnette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine*, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2001.

Davies. JE. 1998. The importance and measurement of surface charge species in cell behaviour at the biomaterial interface. In: Ratner, editor. Surface characterization of biomaterials, Progress in Biomedical Engineering. *Elsevier*. vol. 6: 219 – 234.

De Aza, P N., Guitian, F y col. 1994. Bioactivity of wollastonite ceramics: in vitro evaluation. *Scripta Metall Mater*. 31: 1001- 1005.

E. Leitao, M.A. Barbosa. Influence of substrate material and surface finishing on the morphology of the calcium-phosphate coating. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 36, 85-90 (1997).

EIBatal. H.A., Azooz. M.A. Characterization of some bioglass – ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 80: 599 – 609.

Ensanya a. abou neel, Wojciech chrzanowski, luke a. o'dell, Doping of a high calcium oxide metaphosphate glass with titanium dioxide, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 2009.

F. Xin; C. Jian peng; W. Quian. Bone – like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of china* 19 (2009) 347-352.

F.A. Grant, Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Rev. Mod. Phys.* 31, 646, 1959.

F.J. Montes. 2009. Efecto de la rugosidad y la heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Universidad de Granda, España.

F.J.Gil, A.Crespo, J.M.Manero, D.Rofriguez. Mejora de la resistencia al desgaste de titanio y sus aleaciones utilizados para prótesis articulares. *Biomecánica*, 10 (2), 2002, pp. 20-37.

Fathi, M.H., Mohammadi, A., 2007. Preparation and characterization of sol – gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. *Materials Science Engineering A* 474:128 – 133.

G. Duffo. 2005. Biomateriales: una mejor calidad de vida, 1^a ed, Editado por Eudeba., Argentina – Buenos Aires.

Gan.L., Wang. J., Pilliar. R. 2005. Evaluating interface strength of calcium phosphate sol–gel-derived thin films to Ti6Al4 V substrate. *Biomaterials*. 26(2): 189-196.

Gil, F. J., Ginebra, M. P. y Planell, J. A. 2002. Descriptiva de materiales. Materiales en el proceso de diseño. Biomateriales. [En línea] ELISAVA TdD. http://tdd.elisava.net/coleccion/20/gil_ginebra_planell-es.

Gonzales Reyes, L. Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis doctoral. Instituto politécnico nacional. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. Mexico, D.F., 2009.

Gupta, R., Kumar, A. 2008. Bioactive materials for biomedical applications using sol – gel technology. *Biomedical materials*. 3: 15.

H. Kin; T. Himeno; T. Kokubo, T. Nakamura. Process and Kinetics of bone-like apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid. *Biomaterials* 26 (2005) 4366-4373.

Haynes C.A., Norde W. "Globular proteins at solid/liquid interfaces", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2:517-566 (1994).

Hench. L L., Polak. J M. 2002. Third – generation Biomedical Materials, *Science*. 295 (5557): 1014 – 1017.

Hoppe U. A structural model for phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1996; 195:138.

http://www.tudiscovery.com/guia_tecnologia/materiales_basicos/materiales_inteligentes/index.shtml (online)

J. Chengbin, Z. Xiujian, T. Haizheng. An approach to predict the solid film thickness possibly yielded from an alumina sol-gel liquid film. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2655-2661.

J. E. Rodríguez, A. Mafla, G. Andrade, A. Durán. Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice – titania: Uso de acetilacetona. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [1] 53-55 (2004).

J. Fuentes, A.L. Loópez de ramos. 2001. Nuevo método para medir la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante. *Información tecnológica. CTI*. 12(12).

J. Limpo, J. Rubio, J. L. Oteo. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 32, 1, 31-35 (1998).

J. Loff, F. Svahn, T. Jarmar. A comparative study of the bioactivity of three materials for dental applications. *Dental Materials* 24 (2008) 653-659.

J. Sánchez. El surfactante colónico y la hidrofobicidad de superficie. Papel en la barrera del colon. Universidad Autónoma de Barcelona, departamento de cirugía. 2002.

J.E. Ellingsen. 1991. A study on the mechanism of protein adsorption to TiO_2 , *Biomaterials* 12(6): 593 – 596.

J.L. Salager, R. Antol. 2005. *Metodos de la tensión superficial o interfacial*. Universidad de los Andes, Venezuela – Merida.

J.Ma, C.Z. Chen, D.G. Wang. Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ bioglass. *Ceramics International* 36 (2010) 1911-1916.

J.O.Galante, W.Rostoker. Wear in total hip prostheses. *Acta Orthop.Scand. Suppl.*145 (1973), 1 46.

J.R. Jurado, E. Chinarro, M.T. Colomer. 2000. Ceramic conductors for electrochemical cell application: new perspectives in materials and synthesis, *Solid State Ionics* 135: 365 – 372.

Jones, D.A., 1992. *Principles and Prevention of Corrosion*. MacMillan Publishing Company, Singapore.

Josefina Ballarre, D.A.L., Nataly C. Rosero, Alicia Durán, Mario Aparicio, Silvia M. Ceré, Electrochemical evaluation of multilayer silica–metacrylate hybrid sol–gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 2008. 203: p. 80–86.

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

Kokubo. T., Takadama. H. How useful is SBF in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*. 27: 2907 – 2015.

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

L. Téllez, F. Rubio, R. Peña, J. Rubio. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43, 883-890 (2004).

L. Verestiuc, C. Morosanu. Chemical growth of calcium phosphate layers of magnetron sputtered HA films. *Journal of Crystal Growth* 264 (2004) 483-491.

L.L. Hench., Splinter. R J y col. 1971. Bonding Mechanism at the interface of ceramic prosthetic materials, *J. Biomed. Mat. Res. Symp.* 2 (1) 117 – 41.

L.L.Hench. 1998. Bioactive ceramics, in *Bioceramics: Materials Characteristics Versus in Vivo Behavior*, Eds. P. Ducheyne and J.E. Lemons, Annals of New York Academy of Science, New York, 523 (54).

Lacefield WR, *Implant Dent*, 1998. Vol. 7 (4): 315 – 322

Li, R., Clark, A E y Hench, L L. 1991. An investigation of bioactive glass powders by sol – gel processing. *J. Appl. Biomaterials*. 2 (4): 231 – 239.

M. A. Ahmed, M. F. Abdel-Messih. Structural and nano-composite features of TiO_2 – Al_2O_3 powders prepared by sol – gel method. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2154 – 2159.

M. A. Gómez, G. Bejarano, J. Osorio. Mejoramiento de propiedades mecánicas y tribológicas en herramientas industriales mediante aplicación de recubrimientos multicapa de TiN/ZrN. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 54 9 (2010). pp. 91-100.

M. Aparicio, A. Duran. Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte II: sistemas de protección contra la oxidación. *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio* (2001): 40 (1) 7-15.

M. C. Schmidt, M. Muller, C. Ohler. Influence of semi-solid fluid's surface tension and rheological properties on the residues at packaging materials. *Journal of Food Engineering* 108 (2011): 211 - 215.

M. Katz. Unidad V Fisicoquímica de Superficies. Cátedra de química física. Universidad Nacional de Tucuman (Argentina).

M. Lampin, R. Warocquier-Clerout, C. Legris. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration. *Journal of Biomedical Materials Research*.

M. Vallet-Regí, C. V. Ragel, A. J. Salinas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1029, 2003.

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

M. W. Castellan. Fisicoquímica 2da edición (1987). Mexico. Adisson Wesley Longman de México S.A.

M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, A.P. Serro, B. Saramago, I.R. Gibson, J.D. Santos. Effect of chemical composition on hydrophobicity and zeta potential of plasma sprayed HA/CaO-P₂O₅ glass coatings. *Biomaterials* 22 (2001) 3105 – 3112.

M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, A.P. Serro, B. Saramago, I.R. Gibson, J.D. Santos. Effect of chemical composition on hydrophobicity and zeta potential of plasma sprayed HA/CaO-P₂O₅ glass coatings. *Biomaterials* 22 (2001) 3105 - 3112.

Macdonald, J.R.; Johnson, W.B.: Fundamentals of impedance spectroscopy. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, 2^a Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.

Marta giulia Cerruti. Characterization of bioactive glass. Effect of the immersion in solutions that simulate body fluids. Ph.D. thesis. University of Turin. Department of chemistry IFM. 2004.

Mejia. S., Moreno. F y col. 2002. Materiales Proinflamatorios. Una alternativa en Medicina Reparativa y Preventiva. *CES medicina*. 16 (2): 51 – 55

Melba Eugenia Navarro Toro. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. Abril 2005.

Mohammadi; A. Ziaei-Moayyed; A. Mesgar. Analytically modeling of in vitro calcium dissolution of Plasma Sprayed Hydroxyapatite coatings. *Iranian Journal of Pharmaceuticla Science*, summer 2008: 4(3) 209-216.

Moreno, B., Carballo, M y col. 2009. Una revisión del uso de TiO₂ en terapias en ingeniería tisular, *bol. Soc. Esp. Ceram.* 48(6): 321 – 328.

N. Gomez. Tesis doctoral: Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO_2 – anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Universidad autónoma de Madrid (2012).

N. Hallab., K. Bundy y col. 2001. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Engineering*. 7(1): 55–71.

N.A. Ivanova, V.M. Starov. Wetting of low free energy surfaces by aqueous surfactant solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16 (2011) 285–29.

N.Sooraj, M. Lopez, D. Santos. A comparative study of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ gels prepared by a sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 5-8.

Norma ASTM C1624 – 05. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramics Coatings by Quantitative Single point Scratch Testing.

Norma ASTM G102-89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

Norma ASTM G3-89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

Ohura, K., Nakamura, T y col. 1992. Bioactivity of CaOSiO_2 glasses added with various ions. *J. Mater. Sci. Med.* 3(4) 95 – 100

Oliva, A., Salerno, A., Locardi, B., Riccio, V., Della Ragione, F., Iardino, P., Zappia, V. 1998. Behaviour of human osteoblasts cultured on bioactive glass coatings. *Biomaterial* 19: 1019-1025.

P.I Branemark, R. Adell, T. Albrektsson, U. Lekholm, S. Lundkvist, B. Rockler. 1983. Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness, *Biomaterials* 4 25.

P.N. De Aza Z.B Luklinska, M.R., Anseau, F. Guitian y S. De Aza. 1996. Morphological studies of pseudowollastonite for medical application. *Journal of Microscopy*. 182: 24 – 31.

P.N. De Aza Z.B Luklinska, M.R., Anseau, F. Guitian y S. De Aza. 1999. Bioactivity of pseudowollastonite in human saliva. *J. Dent.* 27: 107 – 113.

P.N. de Aza, A.H. de Aza, S. De Aza, Crystalline bioceramics materials, bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44 (3) 135 – 145, 2005.

P.N. De Aza, F. Guitian,, S. De Aza. 1995. Polycrystalline wollastonite ceramics. Biomaterials free of P2O5. En: Vincenzini P, editor. Advance in Science and Technology, 12. Materials in Clinical Application. Techna Srl.. pág. 19 – 27.

Ponsonnet, L., Reybier, K., 2003. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior. *Materials Science Engineering. C* 23: 551 – 560.

Q. Zhang; J. Chen; J. Feng. Dissolution and mineralization behaviors of HA coatings. *Bioamaterials* 24 (2003) 4741-4748.

R. D. Rawlings, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 1340, 1992.

R. Pruthikul, P. Liewchirakorn. Correlation between siloxane bond formation and oxygen transmission rate in TEOS Xerogel. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.18 No.2 pp.63-66, 2008.

R. Shuttleworth, G.L.J. Bailey, The spreading of a liquid over a rough solid, *Discussions of the Faraday Society* 3 (1948) 16-22.

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

R.M.Streicher, R.Schoen. Tribology in medicine. Proceedings of the 1st implant Material Congress. Frankfurt (1989).

Ravarian, R., Moztarzadeh, F. 2010. Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite. *Ceramics International* .36: 291 – 297.

Richerson, D W. (2006). *Modern ceramic engineering*. Boca Raton: Editado por Taylor & Francis.

S. Quiroga. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de Biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander (2011).

Saiz. E., Goldman. M y col. 2002. In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V. *Biomaterials*. 23(17): 3749-3756.

Sasha Omanovic, S.G.R., Interfacial Behavior of B-Lactoglobulin at a Stainless Steel Surface: An electrochemical Impedance Spectroscopy Study. *Journal of colloid and Interface Science*, 2000. 227: p. 452-460.

Sastre, R., De Aza, S., San Román, J. (2004). *Biomateriales*. Faenza, Italia: editado por Faenza Editrice Iberica S.L.

Sing. B., Annergren. I y col. 2005. Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. *Biomaterials*. 26(10): 1087-1095.

Sonia J. Flores G., Silvia C. Pardo M. Síntesis de recubrimientos biocerámicos de HA reforzada con TiO₂ sobre acero quirúrgico 316L. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2009.

Stephen, D., S. Cramer, and S. Bernard, *Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 15ed. Vol.13A. 2003, New York: ASM INTERNATIONAL.

T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohsuki, S. Sakka, T. Yamamura, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 3: 79, 1992.

T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium

Torres, L.M; Ruiz Gomez, Miguel A. Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel. Departamento de ecomateriales y energía, de la facultad de ingeniería civil, instituto de ingeniería civil, Instituto de Ingeniería Civil, UANL. Vol. IV, No 53., 201, pp. 23-34.

V. Anand, A. Sreekumaran, Hemant Kumar Raut, Timothy Michael Walsh and Seeram Ramakrishna. Photocatalytic superhydrophilic TiO₂ coating on glass by electrospinning. *The Royal Society of Chemistry* 2012, 2, 2067–2072.

V. J. Shirliff, L. L. Hench, *J. Mater. Sci.*, 38, 4697, 2003.

Vallet. M. 2010. Tendencias en biomateriales. *EIDON* (plataforma de debate). N° 33

VESGA, Yuly Katherine. Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Medellín, 2010. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Facultad de Minas. Escuela de Materiales y Procesos.

Villamizar Gonzales. J., Fraga. R., Leon. R. 1996. La prótesis de cadera con recubrimiento de vidrio. Primeros resultados con 2 años de evolución. *Rev Esp Cir Osteoart* 31: 211-215.

Vogler E.A. "Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, 74:69-117 (1998).

Von Recum AF. 1999. *Handbook of biomaterials evaluation: scientific, technical, and clinical testing of implant materials*, 2nd. Ed. Hemisphere pub.

www.fepa-abrasives.org (online).

Y. Ochoa, Y. Ortegón, J.E. Rodríguez. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 52 pp. 29-40. Marzo, 2010.

Zelinsky, B. J. J.; Uhlmann, D. R. 1990. Gel Technology in Ceramics, *Academic Press*, Inc.

ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS

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

ANEXO B.
ESTABILIDAD DE LOS SOLES

R1T0



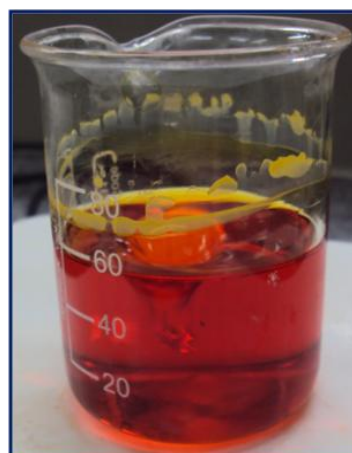
R0T1



R9T1



R1T1



R1T9



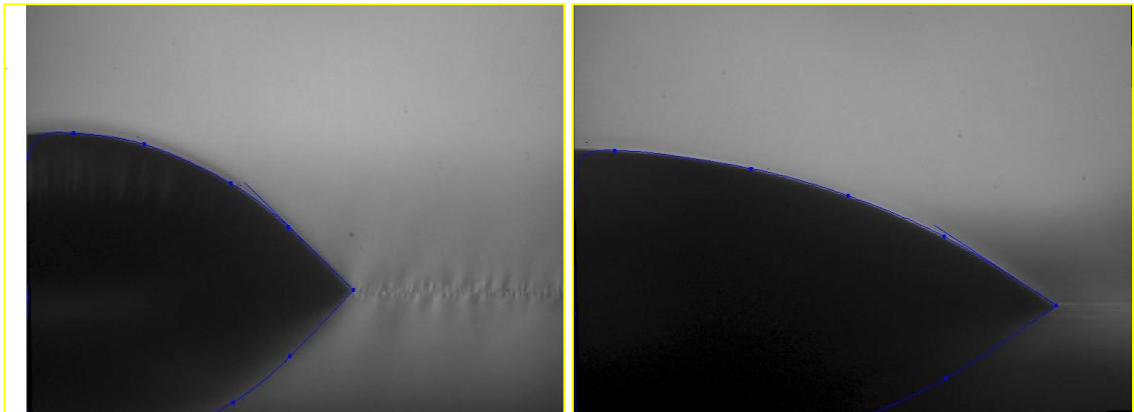
**ANEXO C. PERFILES DE GOTAS DE SBF DEPOSITADAS SOBRE
RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/TiO₂**

A) B1T0 (16,5 cP)

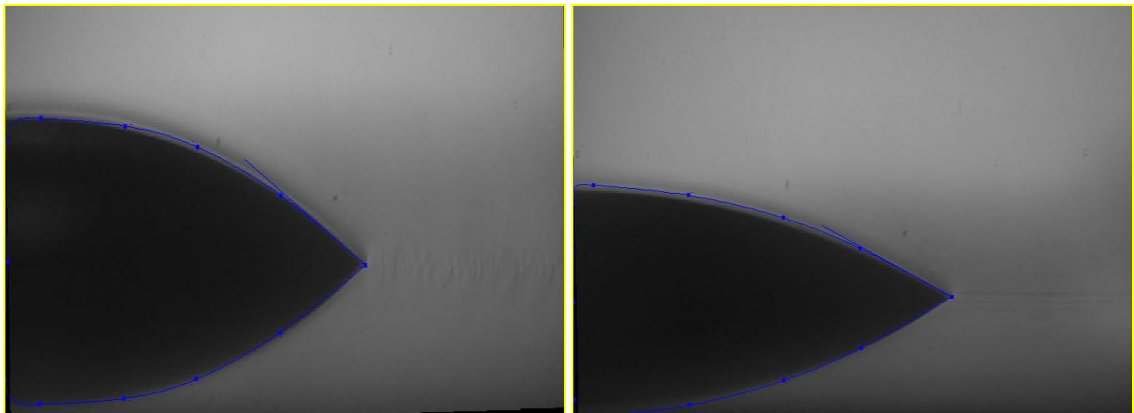
Paralelo

Perpendicular

Lija 120



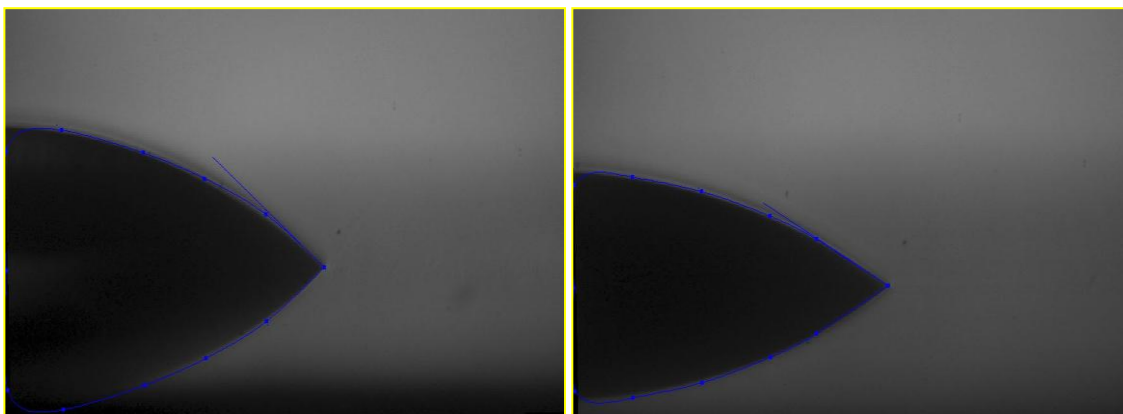
Lija 600



Paralelo

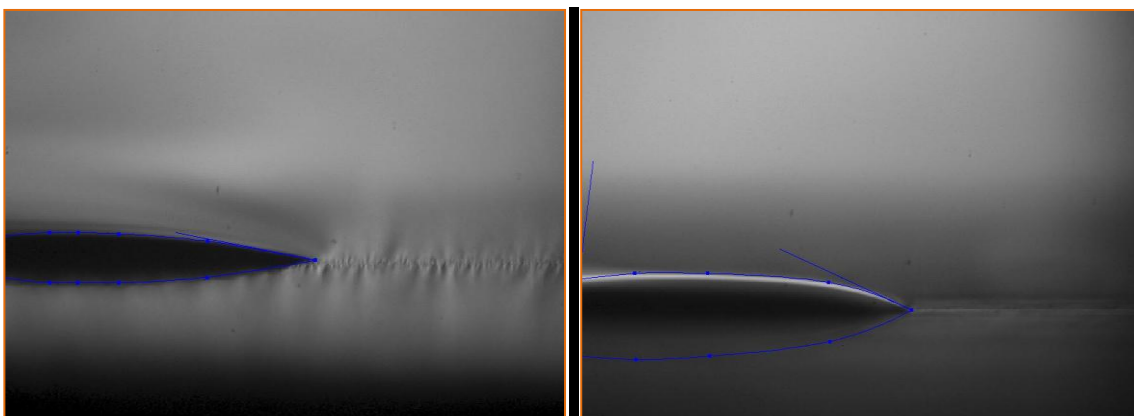
Perpendicular

Lija 1200

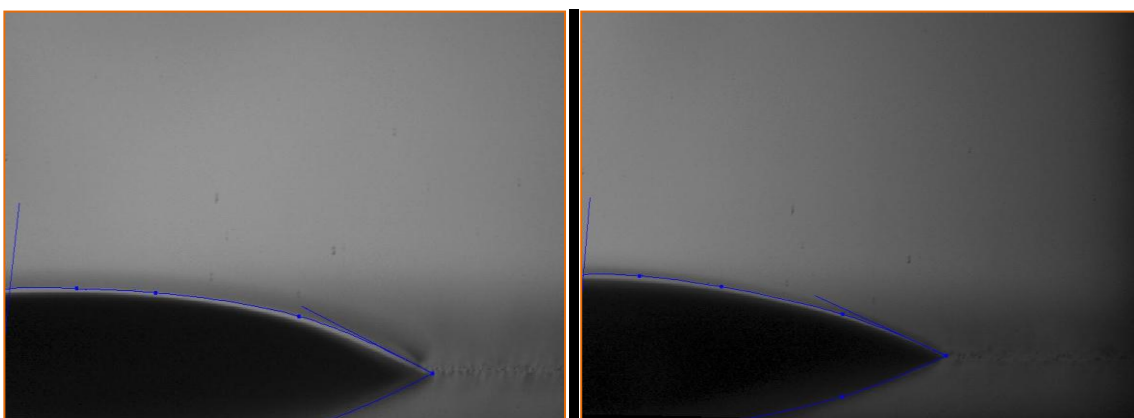


B) B1T1 (13 cP)

Lija 120



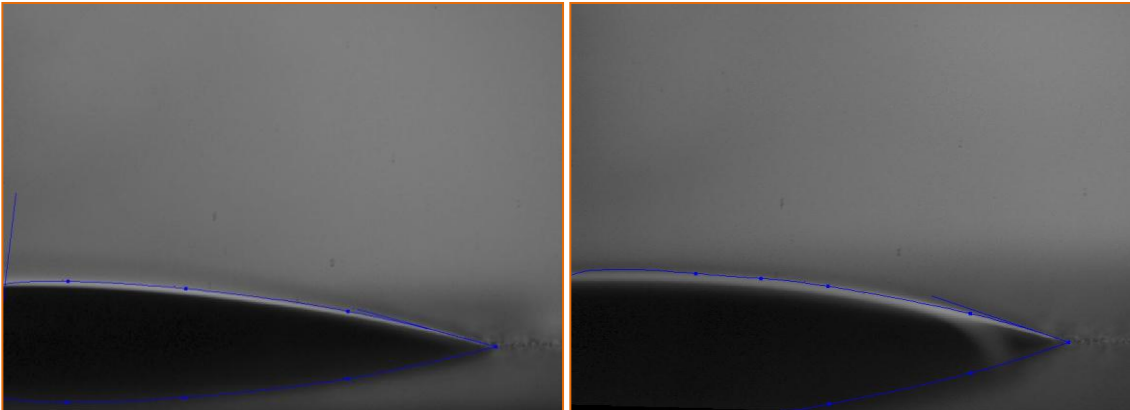
Lija 600



Paralelo

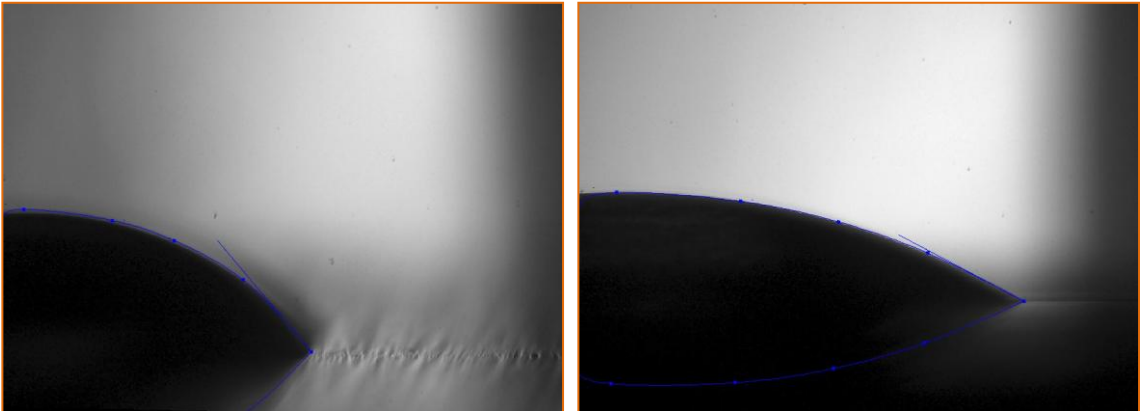
Perpendicular

Lija 1200



B1T1 (16,5 cP)

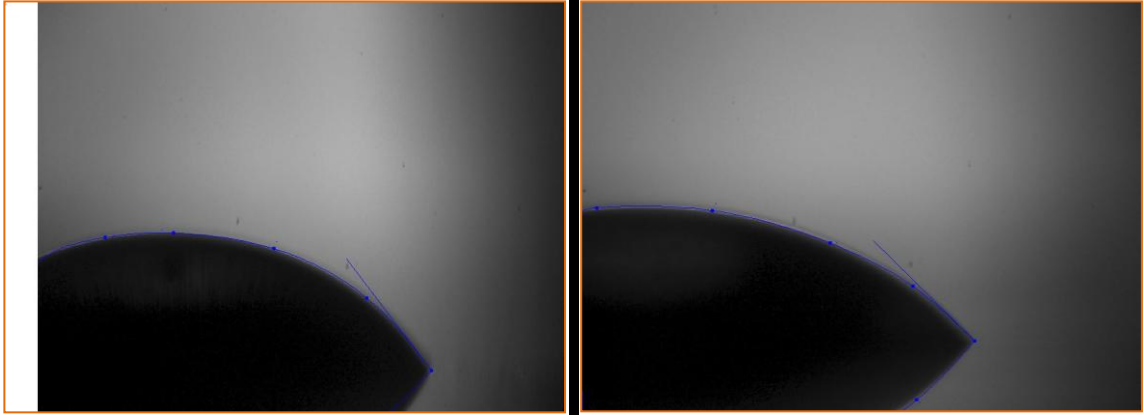
Lija 120



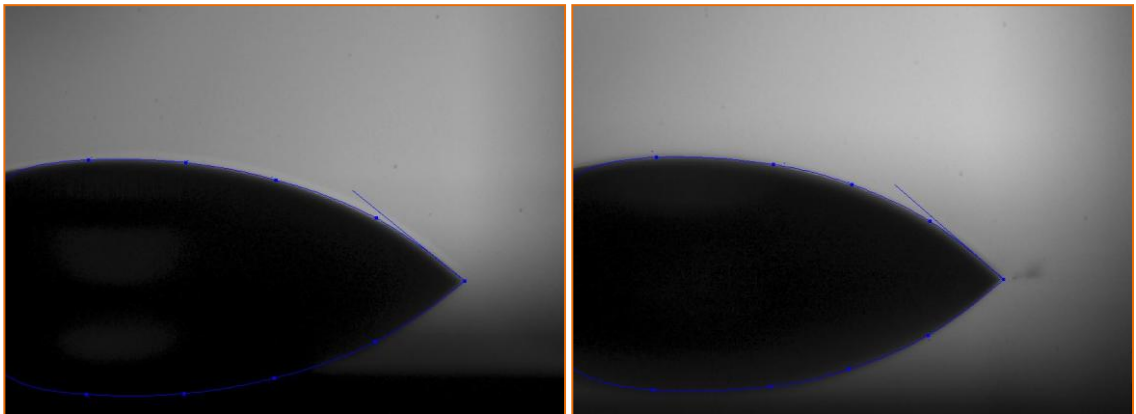
Paralelo

Perpendicular

Lija 600



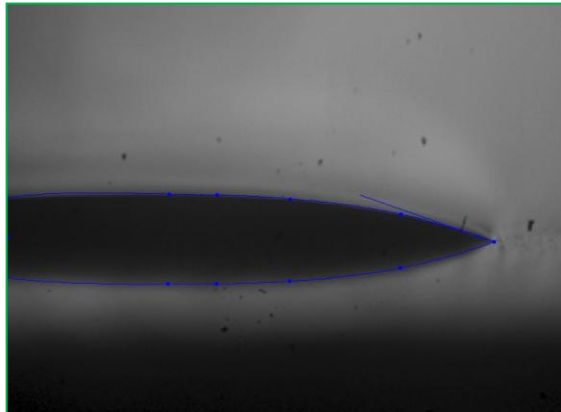
Lija 1200



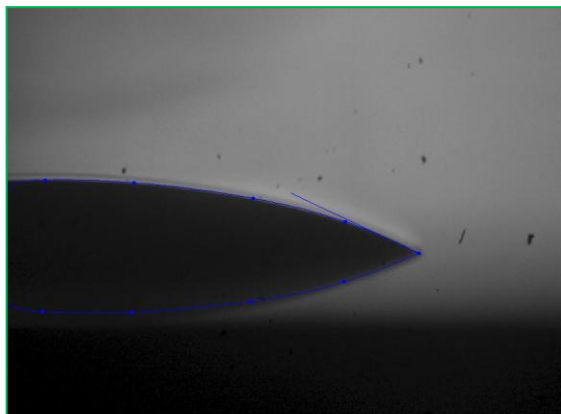
C) B0T1 (13 cP)

Paralelo

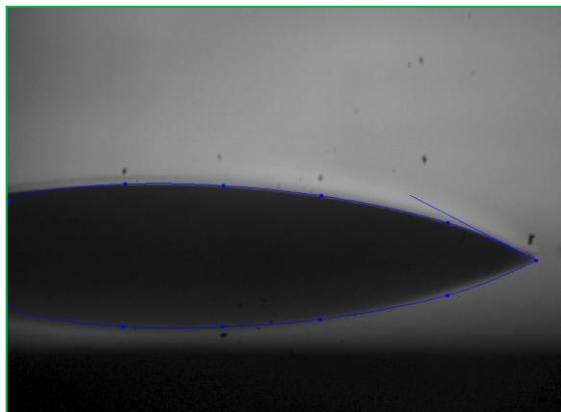
Lija 120



Lija 600

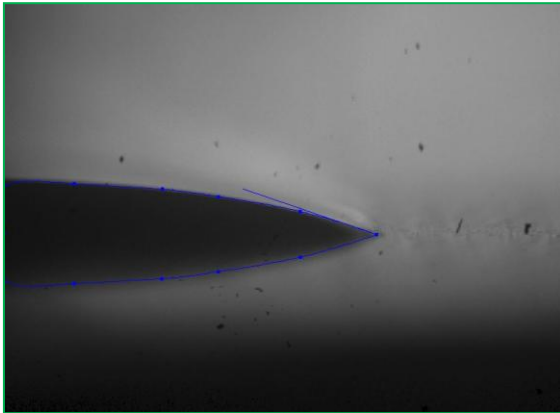


Lija 1200

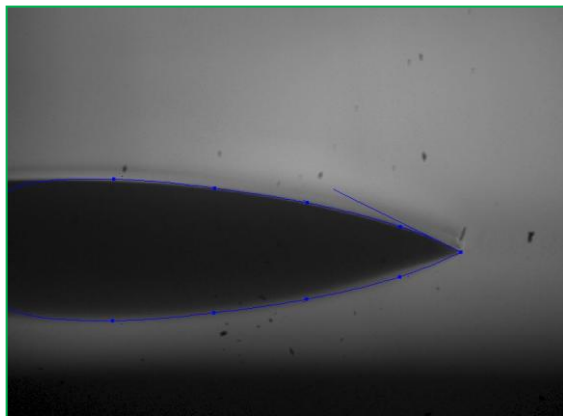


B0T1 (16,5 cP)

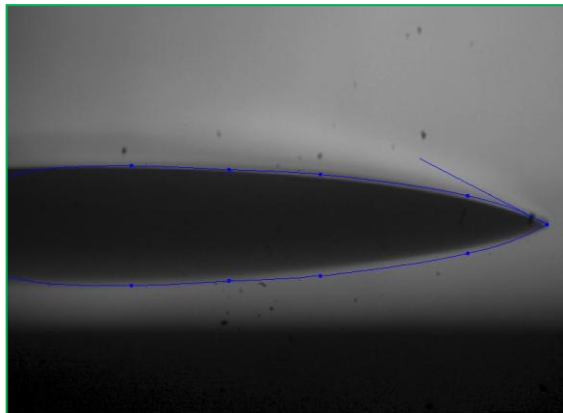
Lija 120



Lija 600

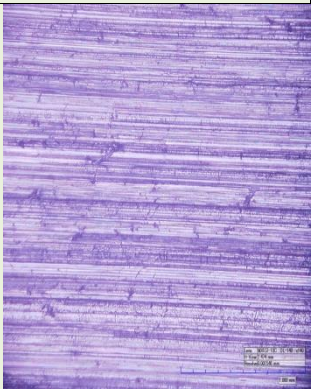
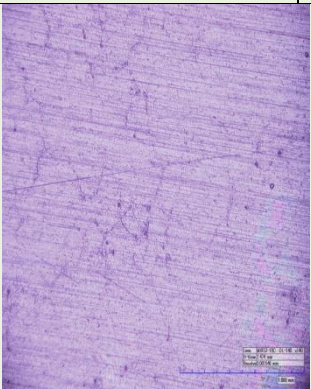
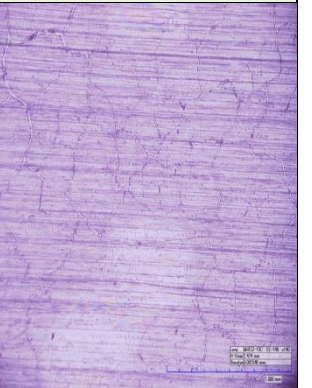
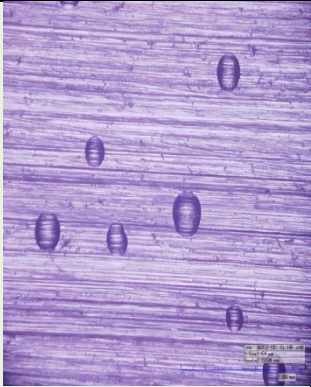
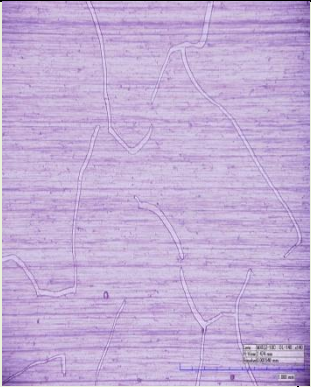
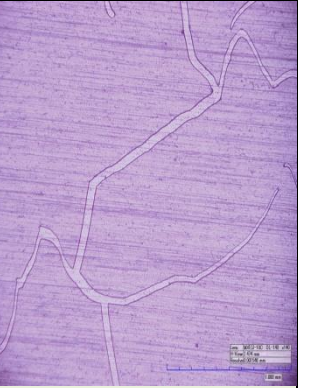
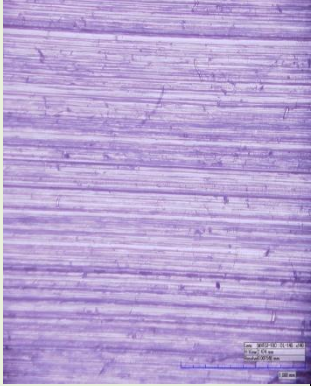
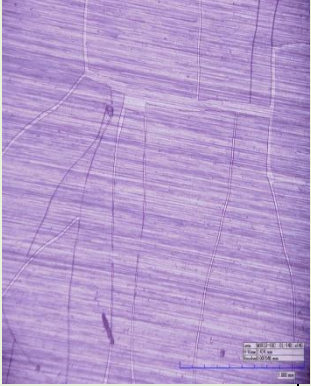
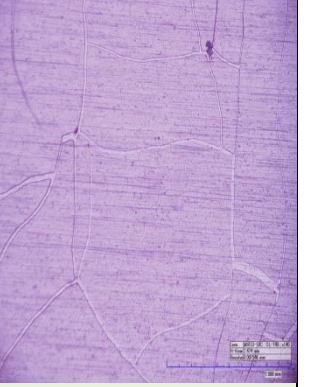


Lija 1200


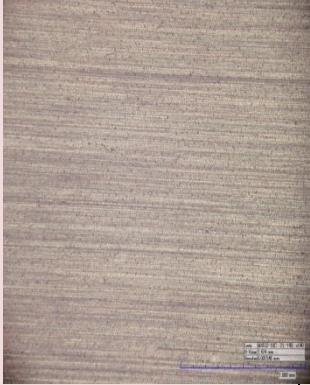

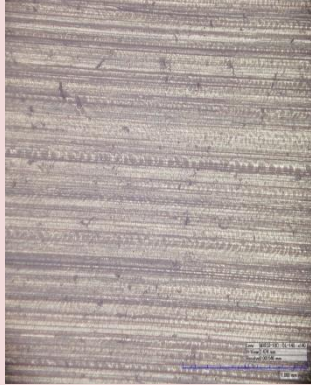



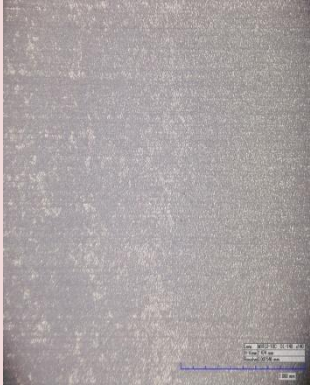



**ANEXO D. MICROGRAFÍAS DE LOS SISTEMAS BIOVIDRIO/TiO₂ SIN
CALCINAR**

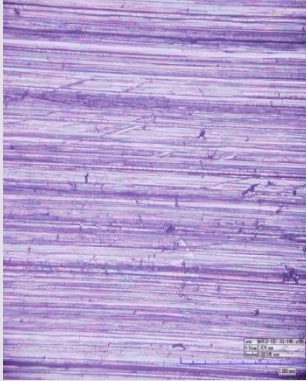
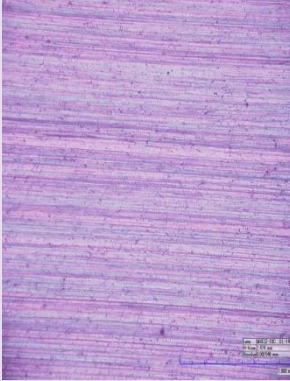
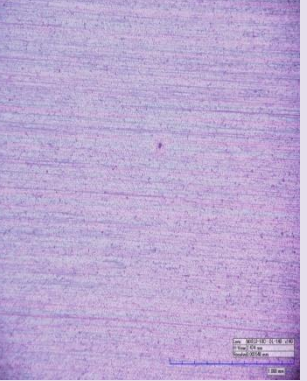
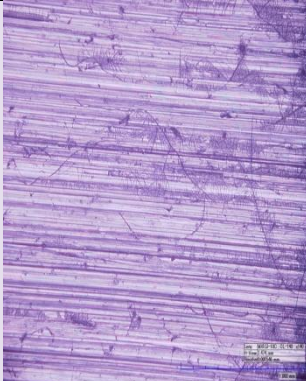
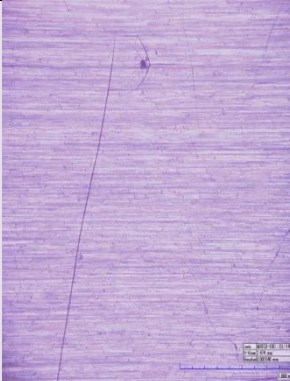
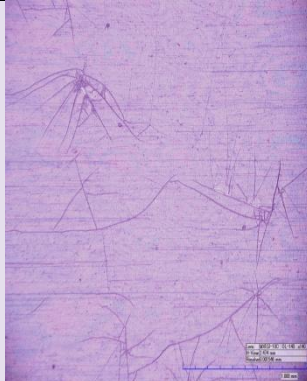

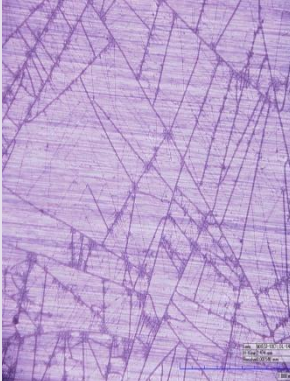

A) B1T0

Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
6,5			
13			
19,5			

B) B1T1




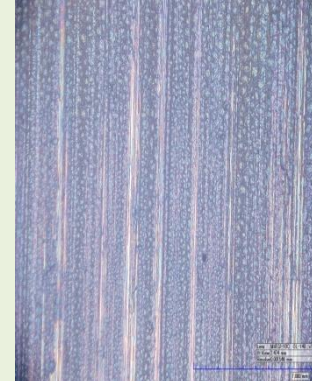

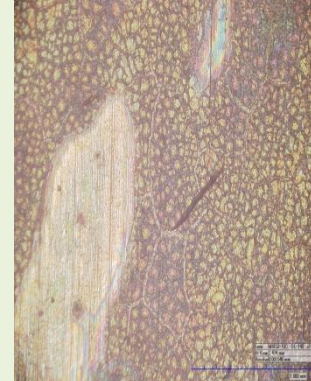



Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
6,5			
13			
19,5			


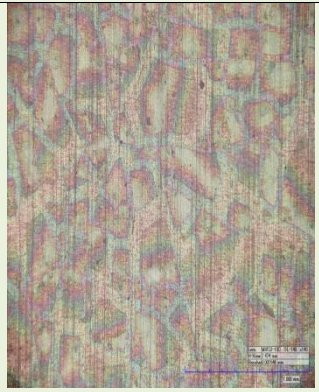
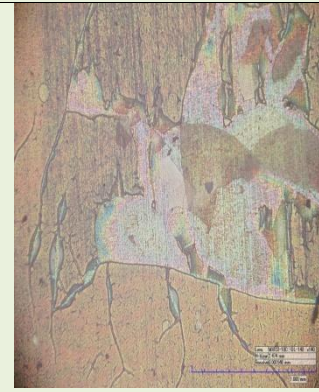
C) B0T1

Desbaste Viscosidad (cP)	120	600	1200
			
13			
19,5			






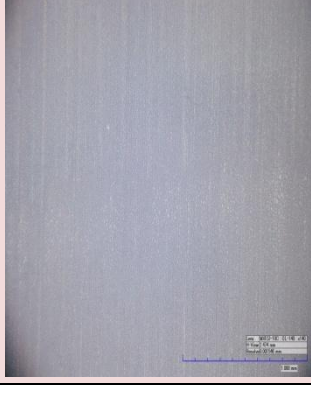
**ANEXO E. MICROGRAFÍAS DE LOS SISTEMAS BIOVIDRIO/TiO₂
CALCINADAS A 700°C**


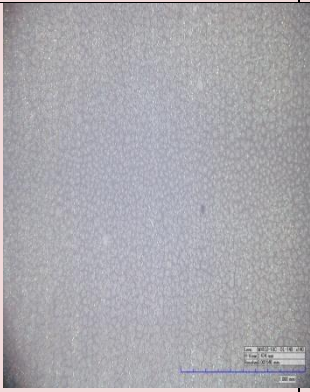

A) B1T0

Desbaste Viscosidad (cP)	120	600	1200
3,5			
6,5			
13			







Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
19,5			


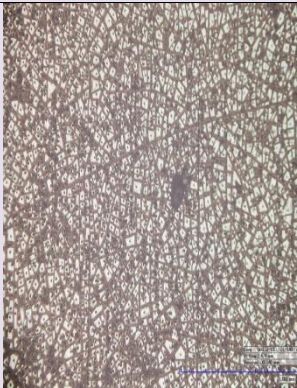

B) B1T1

Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
6,5			
13			

Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
19,5			

C) B0T1

Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
6,5			
13			

Desbaste			
Viscosidad (cP)	120	600	1200
19,5			

ANEXO F. IMÁGENES SEM DE LOS ESPESORES DE LAS PELÍCULAS

