

# Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

---

Directoras: Dra. Josefina Ballarre

Dra. Silvia Ceré

*Sheila A. Omar*

Marzo 2013

PROYECTO FINAL  
Ingeniería en Materiales



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## AGRADECIMIENTOS

Si volviera el tiempo atrás, elegiría otra vez estudiar ingeniería en materiales sin dudar, no sólo por todos los conceptos interesantes que aprendí, sino por aquellas personas que tuve la suerte de cruzarme en el camino. Las siguientes líneas se las dedico a aquellas personas, quienes marcaron estos últimos cinco y fascinantes años de mi vida.

En primer lugar quiero decirle GRACIAS a Josefina Ballarre y Silvia Ceré, no sólo por ser las directoras de este proyecto y excelentes profesionales, sino por su inmensa calidad humana. Gracias por abrirme tantas puertas, incentivarme y apoyarme constantemente y por sobretodo, darme la posibilidad de formar parte del mejor grupo multidisciplinario que existe, aquel que no sólo combina la ingeniería, la medicina y los materiales, sino al que reúne amigas, madres, compartidoras de mate, psicólogas, tenedoras de pañuelo y tantos roles más!

Gracias también a todos aquellos que conforman la División Corrosión, por recibirme con tanta buena onda y amabilidad, soportar mis martillazos y la invasión de mesadas y aún así seguir dándome la oportunidad de conocerlos día a día.

Gracias a la División Cerámicos, ya que mentiría si dijera que no molesté ahí también recubriendo tantas chapas! Especialmente quiero agradecerle a Sergio Pellice, por su calidez y por darme la oportunidad de seguir creciendo.

Gracias a la Fundación Roberto Rocca Hnos. por la ayuda económica de todos estos años, que me permitió estudiar y llevar la carrera al día.

Gracias a mis amigos "LOS ÍNTIMOS" por las cursadas inolvidables y las peñas, la compañía constante, los millones de consejos y tantos mates! Gracias también a los "materialistas", especialmente a Pancho por ser mi amigo y compañero en esta carrera!

Gracias Nahuel Rull por tanto! Por todo! Por estar a mi lado, por desarrollar tanta paciencia y por acompañarme en las buenas y en las malas de manera incondicional. Gracias también a la familia Rull, por su apoyo y contención.

Por último gracias a mi familia, chiquita pero poderosa. Gracias hermanos por ese amor gigante que nos une. Gracias Yami, por leerme tan bien y contactarme con quienes me ofrecieron este proyecto. Y por sobretodo, GRACIAS MÁ! Porque me presionaste para que tuviera una herramienta para el futuro, porque me festejaste los cuatros como si fueran dieces, porque me enseñaste la importancia del esfuerzo y la perseverancia y lo principal, por aceptar nuestras diferencias, querer lo mejor para mí y estar siempre...

**GRACIAS A TODOS !!!!!**

## TABLA DE CONTENIDO

1.	Resumen .....	6
2.	Introducción.....	7
2.1.	Contexto actual.....	7
2.2.	Materiales para Implantes Permanentes .....	7
2.3.	Biocompatibilidad y bioactividad .....	8
2.4.	Recubrimientos Híbridos Producidos por Sol-Gel.....	9
2.4.1	Compuestos Híbridos Orgánico-Inorgánicos .....	9
2.4.2	Ruta Sol-Gel Polimérica .....	10
2.5.	Aplicación de Recubrimientos Vítreos sobre Acero Inoxidable.....	11
2.5.1	Técnica de Dip-Coating o Inmersión-Extracción.....	12
2.6.	Vidrios Bioactivos .....	13
2.6.1	Mecanismos de Degradación de Vidrios Bioactivos.....	14
2.6.2	Modificación del Vidrio Bioactivo con Sr .....	16
2.7.	Corrosión en Implantes.....	17
2.7.1	Ensayos de Corrosión .....	18
3.	Objetivo.....	21
4.	Experimental.....	22
4.1.	Materiales de partida .....	22
4.1.1	Preparación de vidrios bioactivos .....	22
4.1.2	Molienda de los vidrios y tamizado.....	23
4.2.	Recubrimientos .....	23
4.2.1	Sustratos .....	23

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

4.2.2	Preparación del sol.....	24
4.2.3	Preparación de la suspensión .....	24
4.2.4	Dip-Coating .....	25
4.2.5	Tratamiento térmico.....	26
4.2.6	Perfilometría.....	26
4.3.	Inmersión.....	26
4.3.1	Preparación de SBF .....	26
4.3.2	Técnica de inmersión a 30 días.....	27
4.4.	Métodos de caracterización de las condiciones de estudio .....	28
4.4.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	28
4.4.2	Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	28
4.4.3	Difracción de Rayos X (DRX) .....	28
4.4.4	Espectroscopía Raman.....	29
4.4.5	Dureza por Microindentación de los vidrios bioactivos .....	29
4.4.6	Ensayos electroquímicos .....	30
5.	Resultados y Discusión.....	31
5.1.	Caracterización de los vidrios bioactivos .....	31
5.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	31
5.1.2	Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	31
5.1.3	Difracción de Rayos X (DRX) .....	32
5.1.4	Espectroscopía Raman.....	33
5.1.5	Microindentación de los vidrios.....	35
5.2.	Caracterización de las muestras.....	35
5.2.1	Perfilometría Mecánica.....	35

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

5.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	37
5.2.3	Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX) .....	38
5.2.4	Espectroscopía Raman.....	40
5.2.5	Ensayos electroquímicos .....	42
6.	Conclusiones .....	48
7.	Bibliografía.....	50

## 1. RESUMEN

---

Un número creciente de investigaciones en el campo de la ingeniería del tejido óseo ha demostrado que los vidrios bioactivos de silicio o *Bioglass*<sup>®</sup> (BG) resultan exitosos en aplicaciones clínicas por proveer tanto una interface implante-tejido estable, como por presentar un comportamiento mecánico adecuado. La composición química del BG se puede variar para ajustar su velocidad de disolución en el medio ambiente biológico. En el presente proyecto se opta por la sustitución parcial de calcio por estroncio (Sr), la cual genera una liberación local controlada de iones Sr<sup>+2</sup> al medio. Este elemento presenta la particularidad de reducir la resorción ósea (o proceso por el cual los osteoclastos eliminan tejido óseo liberando minerales a la sangre) y estimular la formación ósea (o actividad osteoblástica).

El acero inoxidable se utiliza ampliamente en cirugía ortopédica a pesar de que este material se corroe localizadamente en fluidos fisiológicos si la exposición a los mismos es prolongada. La protección del acero inoxidable AISI 316L utilizado como implante permanente en este proyecto, se obtiene aplicando como recubrimiento un híbrido orgánico-inorgánico producido por el método sol-gel. De esta forma se logra modificar la superficie del metal, donde el recubrimiento actúa como una barrera para la migración de iones.

Este trabajo presenta recubrimientos sol-gel realizados por el método de *dip coating* o inmersión-extracción. El mismo contiene tetraetoxisilano (TEOS), metiltrietoxisilano (MTES) y 10% en moles de nanopartículas de sílice como precursores, en algunos casos funcionalizados ya sea con partículas BG o BGSr (BG modificado con un 2% en moles de Sr) y es aplicado en dos etapas sobre acero inoxidable de calidad quirúrgica. El espesor obtenido luego de aplicado el recubrimiento se mide por perfilometría mecánica.

Los recubrimientos se analizan en base a la integridad y homogeneidad de las superficies de las muestras en condiciones iniciales y luego de treinta días de inmersión en solución fisiológica simulada (SBF, *Simulated Body Fluid*) mediante métodos de espectroscopía, difracción, microscopía y electroquímicos. La presencia de apatita como evidencia de bioactividad de compuestos relacionados, se confirma por Raman, con la detección de picos característicos de los grupos fosfato de estas sustancias a 960 y 1050-70 cm<sup>-1</sup>. La espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas se utilizan con el fin de evaluar el carácter protector de los recubrimientos durante el tiempo de inmersión en SBF. El recubrimiento demuestra en todos los casos una excelente protección del metal base o sustrato, incluso después de 30 días de inmersión, evidenciándose además procesos de disolución y re-precipitación de partículas de BG y BGSr.

## 2. INTRODUCCIÓN

---

### 2.1. Contexto actual

La interacción entre una prótesis ortopédica u odontológica permanente con el tejido vivo es causa de estudios intensivos, ya que del resultado de la misma, dependerán los eventos que culminen en la aceptación o el rechazo del elemento a ser implantado en el cuerpo. En Latinoamérica aún existe un impedimento económico muy fuerte por el cual no toda la población puede acceder a los materiales utilizados en los países más desarrollados para implantes intracorpóreos permanentes (principalmente aleaciones de titanio y de base cobalto), utilizándose entonces acero inoxidable de grado quirúrgico masivamente. La poca adherencia, el aflojamiento o desprendimiento por infección, técnica operatoria errada o corrosión de los materiales utilizados como sustitutos estructurales son las causas de falla más comunes que culminan con la remoción de los mismos (Katti, 2004), (Milosev, 2002), (Doorn P.F., 1998).

### 2.2. Materiales para Implantes Permanentes

Los implantes son dispositivos o tejidos que se colocan dentro o sobre la superficie del cuerpo, siendo muchos de ellos prótesis, al estar destinados a sustituir partes del cuerpo faltantes. Existen además, otro tipo de implantes entre los que se destacan aquellos que pueden: suministrar medicamentos, monitorear las funciones del cuerpo, o sostener a los órganos y tejidos.

A medida que avanza la tecnología, diversos tipos de materiales están siendo considerados para su posible implantación en el cuerpo humano. Para que cualquier material potencial sea utilizado con tal fin, debe ser compatible con el cuerpo de modo de no causar ningún daño adicional. Esta necesidad limita la gama de materiales a un número relativamente pequeño que incluye: implantes hechos de piel, hueso u otros tejidos corporales, metales y sus aleaciones, materiales poliméricos, cerámicos o materiales compuestos. La *Tabla 1* resume algunas de las principales características de estos materiales.

Los implantes pueden ser colocados permanentemente o se pueden extraer una vez que ya no son necesarios. Los riesgos de los implantes médicos incluyen riesgos quirúrgicos durante la colocación o extracción, la infección, o la falla del implante.

En los países en vías de desarrollo como la Argentina, el acero inoxidable 316L o de grado quirúrgico, es ampliamente utilizado en implantes de tipo permanentes. Esta situación conlleva a la búsqueda de mejoras en su performance, poniendo especial énfasis en el comportamiento a la corrosión, la bioactividad y la biocompatibilidad.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

**Tabla 1** – Materiales utilizados en implantes permanentes.

<b>Materiales</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Ejemplos</b>
<u>Polímeros:</u> Silicona, Teflón, Nylon, UHMWPE, PMMA	Elásticos, fáciles de fabricar, baja densidad	Baja resistencia mecánica, degradación	Suturas, arterias, venas, nariz, orejas, mandíbulas, dientes, tendones
<u>Metales:</u> 316, 316L, aleaciones de titanio, aceros de bajo carbono, aleaciones Cr-Co	Resistencia a esfuerzos de alto impacto, alta resistencia al desgaste	En general baja biocompatibilidad, corrosión en medios fisiológicos, alta densidad, pérdida de propiedades mecánicas con tejidos conectivos suaves	Fijación ortopédica: tornillos, clavos, alambres, placas, barras intermedulares, implantes dentales, prótesis de cadera
<u>Cerámicos:</u> Óxidos de aluminio, aluminatos de calcio, óxidos de titanio, carbonatos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inerte	Fractura ante esfuerzos de alto impacto, difícil fabricación, baja resistencia mecánica a la tracción, inelásticos, alta densidad	Prótesis de cadera, dientes, dispositivos transcutáneos
<u>Compuestos:</u> Cerámica-metal Matriz polimérica reforzada con fibras	Buena compatibilidad, inerte, resistencia a la corrosión, alta resistencia a los esfuerzos	Altos costos de materia prima y procesos de fabricación	Válvulas cardíacas, uniones óseas, marcapasos

### 2.3. Biocompatibilidad y bioactividad

Debido a las características del sistema inmunológico, cuando se introduce un cuerpo extraño en el organismo éste tiende a rechazarlo o inclusive a atacarlo, generando una serie de síntomas como inflamación, malformaciones, dolores, fiebre, etc. que pueden obligar a retirar la prótesis colocada. Los rechazos pueden minimizarse seleccionando adecuadamente el material a ser usado de tal forma que sea atóxico e inerte, para alterar lo menos posible el medio donde se coloca el implante. En este contexto se define el concepto de biocompatibilidad. Su significancia ha ido evolucionado en conjunción con el continuo desarrollo de materiales con aplicaciones en biomedicina. Hasta hace muy poco, un material biocompatible se definía como aquel que no "hacía daño", es decir, aquel material con la cualidad de no tener efectos tóxicos o perjudiciales en los sistemas biológicos. Sin embargo, hoy en día se define más exactamente como la capacidad que

## **Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

tiene un material de desarrollar, en condiciones óptimas, la función interna para la cual ha sido diseñado sin provocar una respuesta negativa en el organismo (López, 1993).

Por otra parte, se define bioactividad como la capacidad que puede llegar a presentar cualquier material para interactuar con cualquier tipo de tejido vivo, sin llegar a crear rechazo. Desde el punto de vista de la bioactividad, el grupo de los fosfatos de calcio presentan la propiedad de ser capaces de propiciar o potenciar la regeneración ósea. De hecho, ciertos compuestos de fosfatos de calcio fomentan la deposición en su superficie de nuevo hueso vivo, mediante la acción de las células osteoblásticas, que son aquellas encargadas de generar nuevo hueso humano (López, 1993).

Otro factor a tener en cuenta, es el proceso de la reabsorción de algunos fosfatos de calcio por parte del cuerpo humano, fruto de un lento proceso de disolución en el medio, el cual es función de la concentración de iones y del pH del medio. Estas y otras propiedades de los fosfatos de calcio, hacen que sean propicios para su uso como sustituto de partes dañadas del esqueleto humano, debido a la bioactividad que dichos fosfatos pueden llegar a aportar al organismo.

### **2.4. Recubrimientos Híbridos Producidos por Sol-Gel**

La mejora superficial de materiales metálicos se puede lograr mediante un tratamiento químico o la aplicación de un recubrimiento protector. Este último, genera una nueva superficie que interactuará con el tejido óseo existente si el recubrimiento es funcionalizado.

#### *2.4.1 Compuestos Híbridos Orgánico-Inorgánicos*

Los compuestos híbridos orgánico-inorgánico son una clase de materiales sintéticos muy importantes para la ciencia de los materiales y la ingeniería en general, ya que han atraído la atención del ámbito académico y tecnológico debido a la combinación inusual de propiedades físicas y químicas que son capaces de presentar (Brinker C.J., 1992), (Guglielmi, 1988). Estos materiales híbridos formados por la combinación de estructuras orgánicas e inorgánicas tienen como propósito crear materiales poliméricos de alto rendimiento y/o funcionalidad. Al estar constituidos por dos o más componentes distintos físicamente, pueden presentar propiedades mejoradas en comparación con las obtenidas por sus contrapartes individuales homogéneas. Estas propiedades dependen de la naturaleza y el grado de interacción interfacial entre los componentes.

Las condiciones de síntesis tradicionales de los materiales inorgánicos normalmente involucran altas temperaturas, lo que constituye un gran problema en relación con la estabilidad de las estructuras y propiedades de los compuestos orgánicos. Por esto, el proceso sol-gel se hace cada vez más popular en la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, dadas las condiciones de síntesis accesibles que requiere, destacándose principalmente la baja temperatura, que permite la coexistencia de las fases orgánicas e inorgánicas. La funcionalización orgánica de los silicatos permite el control

## **Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

preciso sobre las propiedades de superficie como son el carácter hidrofílico/hidrofóbico, reactividad de superficie, protección química a ataques de superficie, modificación de propiedades volumétricas, estabilización de los materiales en la hidrólisis, y posibilidad de adaptación eficiente a las irregularidades del sustrato por su carácter plástico, entre otros.

Una de las familias de mayor potencial de desarrollo es la que se deriva de los productos de la condensación hidrolítica de trialcóxidos silanos funcionalizados puros, o enriquecidos con tetraetoxisilano (TEOS) (Pellegrini N., 1994), (Sanchez, 1992) (de Sanctis O., 1990). El material híbrido final se obtiene entrecruzando los grupos orgánicos por polimerización, y/o por condensación de grupos Si-OH (silanoles). Para ello se utiliza principalmente el proceso sol-gel, obteniéndose así piezas monolíticas, fibras y recubrimientos.

### *2.4.2 Ruta Sol-Gel Polimérica*

Como se menciona anteriormente, son precisamente los recubrimientos la aplicación en la que el sol-gel presenta las mejores perspectivas de desarrollo, debido a que posee una serie de características ventajosas comparadas con otras técnicas de deposición: buena adherencia, aplicación sencilla, ausencia de problemas de secado, bajas temperaturas de densificación, y posibilidad de funcionalizar la película mediante el agregado de partículas y/o presencia de grupos orgánicos (Durán A., 2004), (Innocenzi P., 1992), (Brinker C. J., 1990). Esto último, permite añadir a sus propiedades protectoras, la funcionalidad propia de las partículas que son incorporadas al sistema.

Existen dos rutas sol-gel: una basada en la química coloidal en medio acuoso y la otra, relacionada con la química de los precursores organometálicos en disolventes orgánicos. Esta última es la que resulta de interés en el presente proyecto, la cual parte de compuestos organometálicos, normalmente alcóxidos (Benito J.M., 2005).

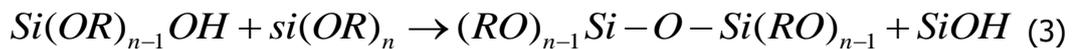
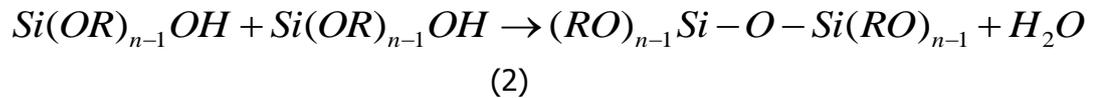
Los alcóxidos silanos son compuestos químicos que constan de un átomo de silicio unido a un grupo orgánico a través de un átomo de oxígeno (Si-OR). Ejemplos típicos son el tetraetoxisilano o TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) y el metiltrietoxisilano o MTES ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) utilizados como precursores en este proyecto. La clasificación de los alcóxidos silanos se basa rigurosamente de acuerdo a si el enlace Si-OR permanece intacto o se hidroliza en la aplicación final (Elía A., 2008). Con el objetivo de reducir la funcionalidad (número de sitios potenciales capaces de formar uniones Si-O-Si) del TEOS, impartir carácter orgánico o derivar la red del siloxano, es que suele agregarse el MTES, el cual contiene un grupo orgánico no hidrolizable como lo es el metilo  $\text{CH}_3$  (Brinker C. J., 1987).

Las reacciones involucradas en el proceso de sol-gel son:

#### Hidrólisis

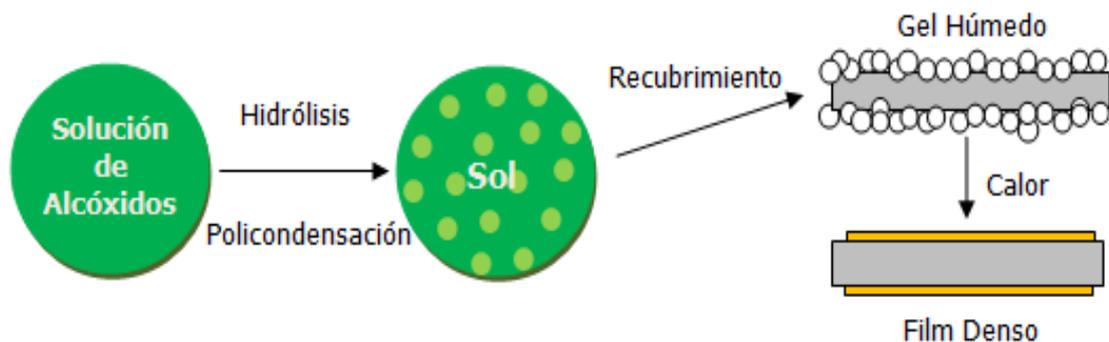


### Policondensación



En la hidrólisis participan ácidos o bases, denominados catalizadores. Se prefiere usar ácidos, como clorhídrico o nítrico, porque estos facilitan la formación de los grupos silanoles (Si-OH) como producto estable de la condensación. Cuanto más completa sea la etapa previa, la gelación resultará mejor. También se utiliza alcohol como agente homogeneizante, el cual facilita la hidrólisis.

La reacción tiene lugar en medio acuoso, por lo que se debe tener especial cuidado en la relación agua/alcóxido. Brinker et. al. proponen que si una reacción contiene una cantidad subestequiométrica de agua, la hidrólisis del alcóxido no es completa y en consecuencia, se obtienen oligómeros lineales en lugar de ramificados. Si la relación H<sub>2</sub>O/alcóxido es mayor que la estequiométrica se observa que la hidrólisis es más eficiente, y los productos son altamente ramificados (Ortiz Islas Q.E.E., 2005).



**Figura 1** – Esquema del proceso de sol-gel.

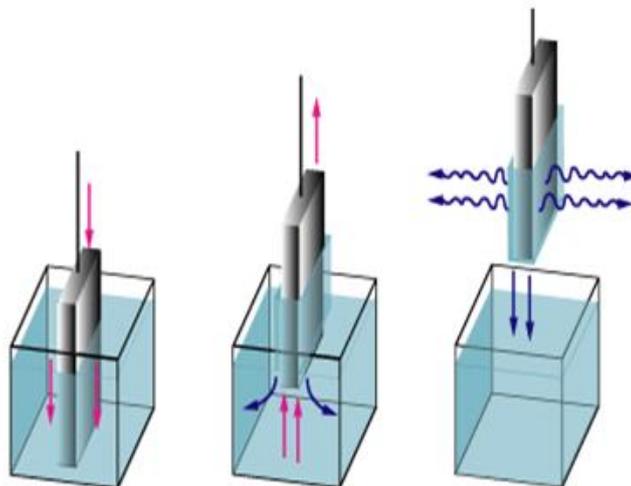
## **2.5. Aplicación de Recubrimientos Vítreos sobre Acero Inoxidable**

La protección de aceros inoxidables mediante recubrimientos sol-gel es una alternativa viable para aplicaciones variadas en cirugía ortopédica. El objetivo es producir recubrimientos de bajo costo, alternativos a los utilizados actualmente en los dispositivos comerciales, y que permitan la utilización de aceros inoxidables con mayor seguridad. Para ello, es necesario otorgar al metal una alta resistencia a la corrosión electroquímica en el medio fisiológico (que sólo puede obtenerse con recubrimientos perfectamente densos y/o sin poros o grietas), minimizar la presencia de iones Fe (inhibidores de la bioactividad) en la superficie del implante, inducir la formación de depósitos de apatita y optimizar la textura superficial del implante.

### 2.5.1 Técnica de Dip-Coating o Inmersión-Extracción

En su forma más simple, la aplicación de recubrimientos vítreos sol-gel mediante la técnica de inmersión-extracción consiste en la inmersión en una batea que contiene el sol y posterior retiro del sustrato metálico. El drenaje del líquido remanente se lleva a cabo por fuerzas gravitacionales y por la evaporación del disolvente, acompañados por reacciones de condensación adicionales, que resultan en la formación de una película sólida. La velocidad de extracción es la variable crítica, debiendo ser constante, a fin de obtener un revestimiento uniforme (Brinker C.J., 1992), libre de fisuras.

La técnica de inmersión-extracción o *dip-coating* se encuentra automatizada completamente por un sistema de control. La amortiguación de vibraciones resulta además de gran importancia, para garantizar que la superficie del líquido se mantenga completamente intacta, otorgando así la homogeneidad del espesor en cada deposición.



**Figura 2** – Esquema de la técnica de deposición por dip-coating. En la etapa final se evidencia el drenaje del líquido remanente y la evaporación del solvente, dando lugar a la creación de gel húmedo.

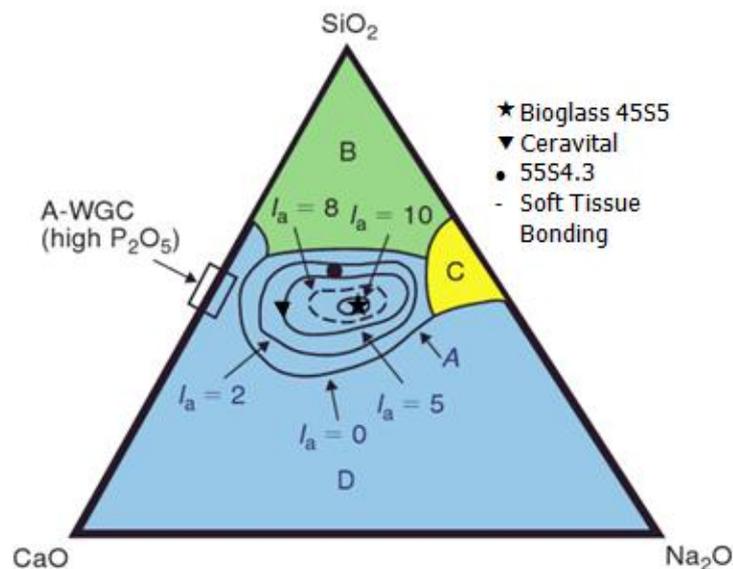
En comparación con los procesos convencionales utilizados en la creación de películas delgadas tales como, deposición química de vapor, evaporación o pulverización catódica, los recubrimientos sol-gel por inmersión requieren un equipo considerablemente menor, resultando potencialmente más económico.

Los recubrimientos híbridos de  $\text{SiO}_2$  producidos a partir de soles de TEOS y MTES y aplicados por la técnica de inmersión-extracción, confieren a los sustratos una alta resistencia a la corrosión en medios fisiológicos e inhiben la difusión de iones Fe hacia la superficie, aunque no muestran signos de bioactividad, (Vázquez Vaamonde A. J., 2000).

## 2.6. Vidrios Bioactivos

Los biocerámicos son producidos en una variedad de formas y fases, y sirven para diferentes funciones de reparación y relleno donde el material natural está en un proceso de restauración en el cuerpo. En otras situaciones, son utilizados como recubrimiento de un sustrato o como segunda fase en un compuesto, combinando las características de ambos en un nuevo material con mejores propiedades mecánicas y bioquímicas (Kokubo, 2005), (Li P., 1993).

Los vidrios bioactivos o *bioactive glasses* (BG) tienen sílice como componente principal y presentan la propiedad intrínseca de lograr muy buena adhesión con el hueso. Como se muestra en la *Figura 3*, los componentes principales son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  en proporciones específicas. Estos componentes forman una red de vidrio en dos dimensiones, en la cual la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) actúa como óxido formador de red y los elementos alcalinos, como por ejemplo Na y K, o los alcalinotérreos, como Ca y Mg, son los modificadores de red, (Van Blitterswijk C.A., 2008).



**Figura 3** - Diagrama ternario  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  (wt%) utilizado en la preparación de los vidrios bioactivos, donde se muestra la dependencia de la composición (en% en peso) de la unión entre el hueso y el tejido blando correspondiente a los vidrios bioactivos, y vitrocerámicos. Todas las composiciones de la región A son bioactivas y presentan unión al hueso. Las composiciones de la región B son bioinertes y conducen a la formación de una cápsula de fibra adherente. Las composiciones en región C son reabsorbibles. La región D está limitada por factores técnicos. La región E (unión del tejido blando) se encuentra dentro de la línea punteada (Hench, LL (1991)).

El cociente entre el formador de red y el modificador de la misma, en la composición del vidrio bioactivo, determina su solubilidad en soluciones fisiológicas, y por lo tanto, su bioactividad y reabsorción. Por ejemplo, el BG 45S5 probado por primera vez presentaba una composición (en porcentaje en peso) de 45% de  $\text{SiO}_2$ , 24.5% de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  24.5% y 6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Este vidrio se estudió por primera vez a fines de 1960 y a principios de 1970 y, aunque los mecanismos no se entendían, se sugirió en aquella época que este tipo de

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

vidrio formaba un enlace químico con el hueso. Posteriormente, se estableció que los vidrios no se unen al hueso si la relación Ca/P resulta sustancialmente menor que 5:1, como se ve en la *Tabla 2*. (Hench L.L., 1993).

**Tabla 2** – Fosfatos de calcio de interés biológico.

Nombre	Fórmula	Sigla	Ca/P
Fosfato de Calcio Anhidro	CaHPO <sub>4</sub>	D CPA	1.00
Fosfato Dicálcico Dihidrato	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	D CPD	1.00
Fosfato Octacálcico	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	O CP	1.33
Fosfato Tricálcico	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	T CP	1.50
Hidroxiapatita	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	H A	1.67

### 2.6.1 Mecanismos de Degradación de Vidrios Bioactivos

#### 2.6.1.1 Degradación Físicoquímica

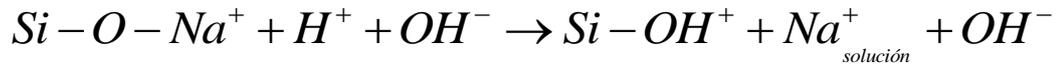
Cuando un vidrio bioactivo se sumerge en una solución acuosa, una serie de reacciones tiene lugar en su superficie. La composición del medio juega un papel importante, ya que la capa de reacción superficial que se forma es dependiente del mismo y a su vez, determina el efecto protector contra la corrosión. Esto se puede generalizar como tres procesos que incluyen la percolación, la disolución y precipitación. Brevemente, en su forma más simple, los iones de sodio son arrastrados de la superficie y reemplazados por iones hidrógeno a través de reacciones de intercambio iónico. Este agotamiento de sodio conduce a la formación de una capa rica en sílice, sobre la cual se forma una capa de fosfato de calcio amorfo. El calcio está presente en el estado sólido, pero igualmente se extrae de solución. En soluciones de electrolitos simples (que no son una buena simulación del comportamiento *in vivo*), la capa amorfa cristaliza para formar hidroxiapatita carbonatada (HCA) con propiedades similares a la fase mineral del hueso.

Diversos factores influyen en el mecanismo y la velocidad de la disolución de los vidrios bioactivos, tales como la composición del vidrio, el tamaño de partícula y el tipo de polvo. Los resultados de los experimentos *in vitro* indican que también son dependientes de pH (se buscan valores entre 7.25 y 7.35) y la fuerza iónica de la solución, así como del tipo de solución y del cociente entre el área superficial del BG y el volumen de la solución (Kokubo T., 2006).

A modo de síntesis, se detallan las etapas que involucran las reacciones que ocurren del lado del implante, en la interface con el vidrio bioactivo (Hench L.L., 1993)

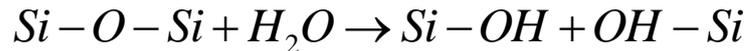
- Etapa 1: Lixiviación y formación de silanoles (SiOH).  
Ocurre un rápido intercambio de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> con H<sup>+</sup> o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de la solución:

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

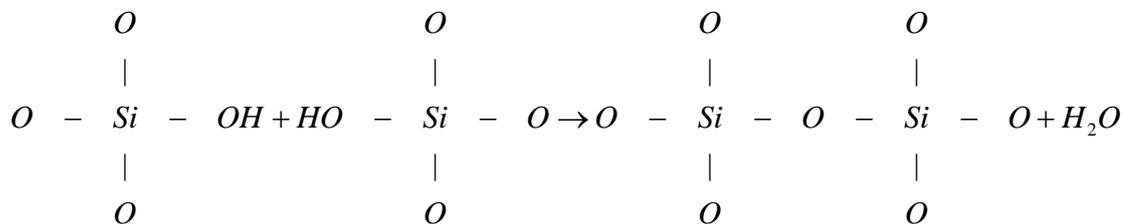


- Etapa 2: Pérdida de sílice soluble y formación de silanoles.

La pérdida de sílice soluble tiene lugar al liberarse  $Si(OH)_4$  a la solución, resultando en la rotura de los enlaces Si-O-Si y la formación de silanoles. La velocidad de disolución de la sílice depende marcadamente de la composición del vidrio bioactivo.



- Etapa 3: Policondensación y repolimerización de silanoles sobre una superficie libre de álcalis y iones alcalinos, para formar un gel de sílice hidratado.



- Etapa 4: Formación de una capa de fosfato de calcio amorfo.

En esta etapa ocurre la migración de los grupos  $Ca^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  a la superficie a través de la capa rica en  $SiO_2$ , formando un film rico en  $CaO-P_2O_5$  en la superficie de dicha capa. Posteriormente, ocurre el crecimiento del film rico en  $CaO-P_2O_5$ , por la incorporación de calcio y fosfato soluble de la solución.

- Etapa 5: Cristalización de una apatita rica en carbonato y agua (HCA).

Ocurre la cristalización del film amorfo de  $CaO-P_2O_5$ , por la incorporación de aniones tales como  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  o  $F^-$  de la solución, para formar la capa de apatita.

Para que ocurra la unión con el hueso, debe formarse una capa biológicamente activa de HCA.

### 2.6.1.2 Degradación Celular

Los efectos de los osteoclastos sobre el vidrio bioactivo no se encuentran bien estudiados. El osteoclasto es una célula multinuclear, responsable de la resorción ósea. Cuando los osteoclastos reabsorben hueso o biomateriales, el pH local se reduce generando un ambiente ácido donde el vidrio bioactivo es capaz de ser disuelto completamente.

### 2.6.1.3 Degradación Mecánica

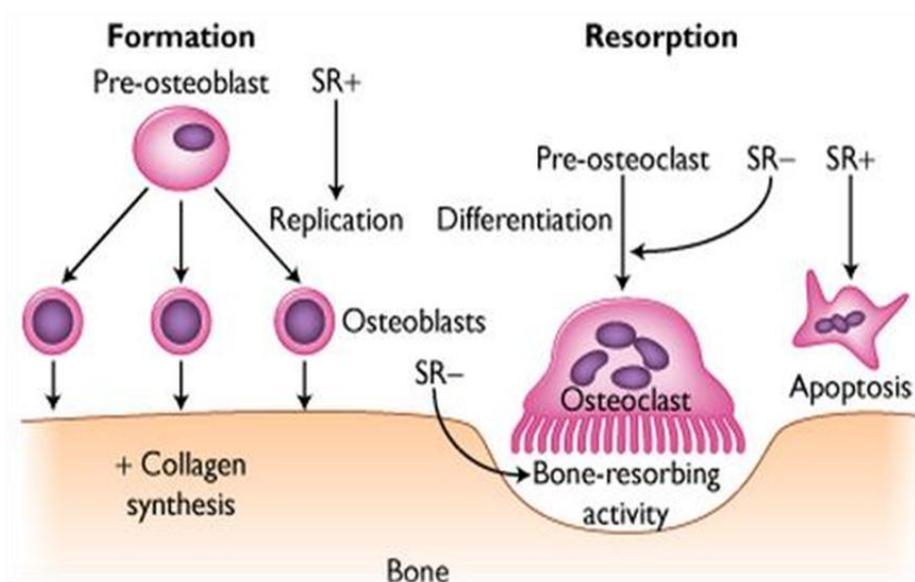
Aunque los vidrios bioactivos pueden formar un enlace fuerte con el hueso, las propiedades mecánicas de los mismos son limitadas. Estudios previos muestran que BG 45S5 no resiste carga cíclica o formación y propagación de grietas. Por lo tanto, el BG por sí mismo sólo puede ser utilizado en los sitios no portantes. (Van Blitterswijk C.A., 2008).

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

Las propiedades mecánicas del vidrio bioactivo se pueden mejorar mediante el aumento de la fase cristalina, el refuerzo con fibras, o la preparación de materiales compuestos poliméricos biocerámicos. Sin embargo, el uso de vidrio bioactivo en sí mismo, se ha restringido principalmente a polvos o gránulos, siendo esta forma particulada la que se utiliza en el presente proyecto final.

### 2.6.2 Modificación del Vidrio Bioactivo con Sr

Gracias a sus efectos positivos en la biología ósea, la incorporación de estroncio (Sr) en cerámicos y cementos de fosfato de calcio para la reparación de tejido óseo ha sido un tema de gran interés en la última década (Gorustovich A.A., 2010), (Kim H.W., 2004) (Panzavolta S., 2007). Se ha demostrado que los cerámicos de fosfato de calcio conteniendo Sr son considerados osteo-precursores debido a que promueven la adhesión y proliferación osteoblástica, sin mostrar deterioro en la adhesión celular, formación de matriz extracelular y mineralización in vitro. A su vez, estudios recientes sostienen que la combinación de Ca y Sr, liberados ambos a una velocidad controlada, presentan una significativa respuesta en su performance biológica (Gentleman E., 2010). Varios estudios mostraron que los cementos óseos de hidroxiapatita con Sr promueven la adhesión osteoblástica y la mineralización in vitro, así como el crecimiento y oseointegración in vivo, (Wong C.T., 2004), (Ni G.X., 2006). Los vidrios bioactivos o los vitro-cerámicos bioactivos han sido ampliamente estudiados como medios para estimular la respuesta ósea, pero los modificados con Sr han sido muy poco probados como refuerzo o parte funcional de un sistema más complejo.



**Figura 4** – El estroncio tiene efectos de anti-resorción y formación ósea que resultan en el aumento de hueso in vivo. (Marie, 2006)

## 2.7. Corrosión en Implantes

La corrosión es el resultado de una reacción electroquímica de un metal con su medio ambiente. El deterioro electroquímico de un metal ocurre debido a la liberación de iones metálicos positivos desde el sitio reactivo (ánodo), mientras que circula una corriente de electrones que balancean eléctricamente la reacción hacia un sitio protegido (cátodo). El flujo electrónico y la pérdida de metal durante este proceso obedecen la ley de Faraday, por lo que se libera un peso equivalente de iones metálicos por cada 96.500 Coulombios de electricidad que circulan.

De tal forma, el avance de este tipo de reacción requiere de dos electrodos conductores, conectados eléctricamente entre sí, inmersos en un electrolito. Los dos electrodos pueden ser metales distintos, o bien pueden ser electrodos virtuales resultantes de las heterogeneidades macroscópicas o microscópicas que presentan diferentes áreas de una misma pieza: defectos, impurezas, fases precipitadas, concentraciones diferenciales de gases o soluciones, o de iones metálicos, etc.

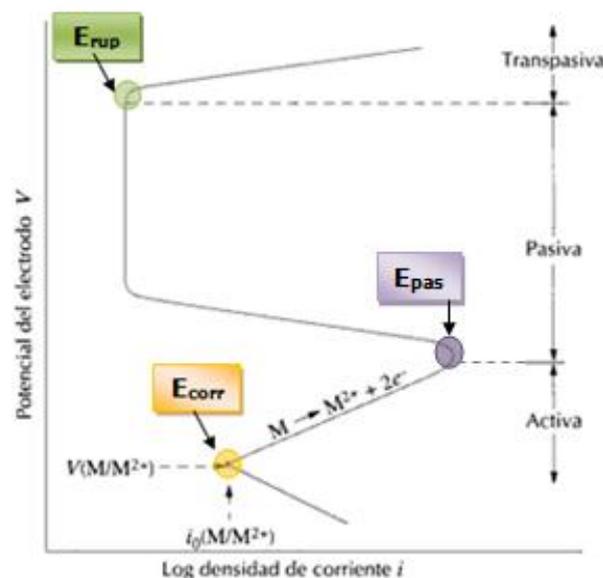
Resulta importante destacar que la determinación termodinámica de la tendencia a la corrosión de un metal en un medio determinado, no siempre es totalmente representativa del comportamiento efectivo en una situación real. En efecto, cinéticamente puede ocurrir que esta reacción avance a una velocidad inicial elevada, para ir desacelerándose hasta ser imperceptible en la práctica cuando, por ejemplo, como consecuencia de la reacción, se forma una película o depósito muy adherente de productos de reacción sobre la superficie del implante. Esta capa, si es suficientemente homogénea, compacta, impermeable y adherente, actúa como una barrera que previene de la prosecución de la reacción de corrosión al evitar el contacto entre el metal y el medio agresor. Este fenómeno se llama pasivación.

Se puede plantear entonces que la corrosión como fenómeno, se incluye como uno de los parámetros básicos para definir la biocompatibilidad de un implante, debido a su rol fundamental en la liberación de iones metálicos hacia el medio ambiente corporal, así como a su influencia sobre la degradación funcional del implante. Se deben realizar mediciones electroquímicas *in vitro* en medios artificiales controlados, ya que éstas técnicas proveen de datos básicos para determinar las reacciones predominantes en las condiciones dadas y, por lo tanto, son útiles para caracterizar y seleccionar materiales para una determinada aplicación quirúrgica. (Lopez, 1993).

Los metales y aleaciones empleados actualmente como implantes, deben su resistencia a la corrosión al crecimiento de una capa superficial protectora, mediante un fenómeno llamado transición activo-pasiva, que puede observarse en la *Figura 5*. Por lo tanto, al momento de su implantación, la capa de óxidos superficiales que recubre el metal base hace que estos implantes resulten altamente resistentes a la corrosión en medios salinos. En este punto, es importante entonces diferenciar:

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

- ▼ el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) de estado estacionario como aquel potencial que adquiere el metal respecto de un electrodo de referencia externo cuando la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo es cero. En el potencial de corrosión se cumple que  $i_{\text{cor}}=i_{\text{an}}=i_{\text{cat}}$ .
- ▼ el potencial de pasivación ( $E_{\text{pas}}$ ): es aquel a partir del cual ocurre el cambio de zona activa a pasiva y la densidad de corriente (igual a al cociente entre la corriente y el área de contacto) disminuye notablemente manteniendo la capa protectora estable.
- ▼ el potencial de ruptura ( $E_{\text{rup}}$ ) o aquel a partir del cual se degrada la capa de óxido protectora y la velocidad de la reacción anódica aumenta y pasa al estado transpasivo o picado.



**Figura 5** – Curva de polarización anódica de un metal que exhibe transición activo-pasiva.

### 2.7.1 Ensayos de Corrosión

Existen varios ensayos que se utilizan para simular los fenómenos de corrosión. En este proyecto se utilizan dos ensayos de ellos, ampliamente estudiados para analizar las propiedades de los sustratos recubiertos y funcionalizados. Estos son: las curvas de polarización y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

#### 2.7.1.1 Curvas de polarización

En esta técnica se aplica un barrido lineal de potencial al electrodo de trabajo (sustrato con o sin recubrimiento) desde un valor inicial hasta un límite predeterminado donde el barrido se invierte. La corriente dependerá tanto del movimiento del material electroactivo a la superficie como de la reacción de transferencia de electrones. En los ensayos presentados en este proyecto final, la difusión es el principal mecanismo presente por el cual el reactante llega a la superficie, debido a la ausencia de agitación.

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

Los datos obtenidos se grafican en Potencial (E) vs el logaritmo de la densidad de corriente  $i$ , como puede apreciarse en la *Figura 5*.

Las curvas de polarización cíclica permiten obtener más información sobre procesos de pasivación, activación, picaduras y estabilidad de la capa pasiva, constituyéndose en una técnica especialmente adecuada para un estudio preliminar.

### 2.7.1.2 Espectroscopía de impedancia Electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna, donde la expresión equivalente a la Ley de Ohm es:

$$E = IZ$$

siendo Z la impedancia del circuito, en unidades de Ohm.

Es necesario destacar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal aplicada. La frecuencia  $f$  de un sistema de CA se expresa en Hertz (Hz) o en número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal del potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancias". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS -no se incluirá en este proyecto: (Orazem M.E., 2008)- permite describir la impedancia de un sistema en términos de una componente real y una componente imaginaria.

Los datos obtenidos en los ensayos de EIS, pueden ser reportados de las siguientes formas:

- a) **Gráfico de Bode:** representa módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) vs el logaritmo de la frecuencia ( $\log f$ ) y el ángulo de fase ( $\theta$ ) vs  $\log(f)$ .
- b) **Gráfico de Nyquist:** es en el plano complejo y corresponde a graficar la opuesta de la componente imaginaria de la impedancia total ( $-Z''$ ) contra la componente real de la impedancia total ( $Z'$ ).

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes", de los cuales se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Dichos valores son utilizados para obtener información tanto de velocidades como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en si mismo deben tener explicación física. Esto es muy importante ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

### **3. OBJETIVO**

---

El objetivo del presente proyecto es la obtención de un material con alta resistencia a la corrosión y poder bioactivo mediante la aplicación de recubrimientos híbridos sol-gel base sílice en dos capas, siendo la segunda funcionalizada con partículas bioactivas de vidrio modificado con estroncio (Sr). Se plantea además, el posterior análisis *in vitro* con el objetivo de caracterizar las muestras obtenidas.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales de partida

#### 4.1.1 Preparación de vidrios bioactivos

Para la síntesis de las partículas vítreas de los recubrimientos se utilizó el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , representado esquemáticamente en la *Figura 3*.

La composición de los vidrios 45S5 (llamado de aquí en adelante BG) y 45S5-Sr2% (BGSr) se detallan en la *Tabla 3*. Se puede apreciar que la denominación BG-Sr2% corresponde a una sustitución del CaO por SrO en un 2 por ciento en moles. Los óxidos presentados en la tabla en wt% corresponden a 100 gramos de muestra.

**Tabla 3** - Composiciones de los vidrios bioactivos

		<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>SrO</b>
45S5 BG	wt%	45.00	24.50	24.50	6.00	0.00
	mol%	46.13	24.35	26.91	2.60	0.00
45S5 BGSr	wt%	44.31	24.12	22.31	5.91	3.34
	mol%	46.13	24.35	24.89	2.60	2.02

Los reactivos de partida utilizados para la síntesis de 10 gramos del denominado vidrio común (BG) y aquellos utilizados para la producción de 20 gramos del vidrio modificado con Sr (BGSr) pueden observarse en la *Tabla 4*. En ambos casos, los reactivos se encuentran expresados en gramos. Cabe destacar que no se parte de óxidos precursores, sino de otros compuestos como carbonatos y fosfatos, por lo que la masa total excede los 10 gramos para BG y 20 gramos para BGSr.

**Tabla 4** - Cantidades de reactivos de partida para la producción de los vidrios bioactivos

		<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)</b>	<b>SrCO<sub>3</sub></b>
45S5 BG	gr.	4.50	4.18	4.38	0.97	0.00
45S5 BGSr	gr.	9.00	8.36	8.10	1.93	0.96

Ambas mezclas fueron colocadas en crisoles de platino. Para la fusión de los reactivos se utilizó un horno Carbolite 1000, programado con una rampa de calentamiento de 10 grados centígrados por minuto hasta la temperatura de fusión estimada de 1550°C. Alcanzada esta temperatura, se mantuvo durante un período de 3 hs, a fin de homogeneizar las mezclas antes de la colada.

Finalizado el ciclo térmico propuesto, se procedió a la colada utilizando un molde de grafito para lograr un fácil despegue de los vidrios una vez fríos. En esta etapa del proceso, fue muy importante realizar la colada velozmente con el objetivo de lograr que ninguna de

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

las mezclas cristalizara, así como evitar la pérdida de material, ya sea por encontrarse pegado al crisol de platino o por dejar trazos sobre el molde de grafito.

### 4.1.2 Molienda de los vidrios y tamizado

Una vez obtenidos ambos vidrios, la molienda de los mismos se dividió en tres etapas generales. La primera de ellas, considerada una molienda gruesa, se realizó mediante impacto de las muestras envueltas en un lienzo, utilizando un martillo. La segunda, fue llevada a cabo en mortero de Ágata. Debido a que el tamaño medio objetivo era de 20  $\mu\text{m}$ , fue necesario una vez alcanzado un polvo fino, continuar la molienda en un molino de bolas. En esta tercera etapa, utilizando recipientes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se aplicaron tres estadios de molienda de 5 minutos cada uno, a mitad de potencia. De esta forma, se evitó en mayor medida una posible contaminación de las muestras por erosión de los recipientes y al moler en paralelo, pudo asegurarse el mismo procesamiento para ambos vidrios.

Se corroboró que los polvos pasaban a través de una tela-tamiz cuya distancia entre fibras era de 20  $\mu\text{m}$ . La misma se encontraba colocada en un bastidor, el cual aseguraba la firmeza de la tela y evitaba el paso de partículas no tamizadas por los bordes. En este proceso fue necesario utilizar un pincel de cerda gruesa y dura para presionar los polvos contra la tela-tamiz y colaborar de esta forma, con el paso de material. El uso de barbijo como medida de seguridad fue necesario, dado que los polvos tan finos resultaban volátiles y por ende, perjudiciales para la salud.

## 4.2. Recubrimientos

### 4.2.1 Sustratos

Para los ensayos *in vitro*, se utilizaron chapas de acero inoxidable AISI 316L. La composición química de las mismas se detalla en la *Tabla 5*.

**Tabla 5** - Composición química del acero inoxidable 316L. Valores máximos dados en % en peso.

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.03	2.00	1.00	0.045	0.03	14.00	18.00	3.00	Balance

Estas muestras fueron cortadas en dos dimensiones aproximadamente constantes: las primeras de 10 x 5 cm de modo de contar con una superficie lo suficientemente amplia para los posteriores ensayos electroquímicos, y las segundas de 2 x 2 cm, para análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía Raman.

En todos los casos, los sustratos fueron lavados con agua jabonosa en una primera instancia y luego con alcohol isopropílico en ultrasonido durante 10 minutos. De esta forma, se aseguraba contar con superficies desengrasadas y limpias.

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

### 4.2.2 Preparación del sol

La suspensión de las partículas vítreas se realizó en un sol formado por los alcóxidos: tetraetoxisileno  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS, Aldrich 99%) y metiltrietoxisileno  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$  (MTES, Aldrich 98%), con una relación molar 40/60 respectivamente, la cual permite la obtención de los mayores espesores críticos del sistema (Gallardo J., 2001), (Brinker C.J., 1992). Se agregó también un 10% en moles de  $\text{SiO}_2$  coloidal (Levasil 200<sup>a</sup>, Bayer), lo que se corresponde con un 40% p/p ( $\Phi=7$  nm). La preparación se realizó en solución acuosa, catálisis ácida y con etanol como solvente. Las relaciones molares fueron:  $\text{H}_2\text{O}/\text{MTES}=1.5$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2$ .

En la *Tabla 6* pueden observarse las cantidades requeridas, así como las marcas de los reactivos utilizados para el sol.

**Tabla 6** - Reactivos utilizados en la producción de 1 L de sol

	TEOS	MTES	$\text{SiO}_2$ Coloidal	$\text{H}_2\text{O}$ deionizada	Etanol	$\text{HNO}_3$
Datos del reactivo	99% Aldrich	98% Aldrich	40% p/p Levasil 200 <sup>a</sup>	-	Pro análisis	0.1 N
Cantidad (mL)	337.8	456.7	48.3	66.3	85.7	5.2

La concentración final de  $[\text{SiO}_2]$  fue de 250 g/L. Resultó de vital importancia una agitación vigorosa y constante durante la mezcla de los reactivos que componen el sol, la cual se logró mediante el uso de agitadores magnéticos. Como se trata de una reacción exotérmica, luego del agregado del ácido nítrico, fue necesario enfriar la mezcla en un recipiente con hielo para cortar la polimerización de los reactivos. El etanol se agregó al final del proceso como disolvente, para llegar a la concentración de sílica deseada.

El sol fue filtrado para eliminar cualquier tipo de impureza indeseada, utilizando un filtro de papel, y conservado en heladera hasta su utilización.

### 4.2.3 Preparación de la suspensión

Una vez listo el sol, se procedió a preparar las suspensiones para dar lugar al sol híbrido, las cuales contaron con un 6% p/p de partículas de vidrio y agitación manual. En ambos casos (BG y BGSr), se utilizaron los reactivos éster fosfato (0.5% p/p) y ácido cítrico (0.1% p/p) para evitar la aglomeración de las partículas vítreas. La agitación manual requerida fue vigorosa durante un tiempo de aproximadamente 10 minutos, con el fin de que no exista decantación visible sobre el fondo del recipiente y de este modo, asegurar recubrimientos más homogéneos. Se debió controlar el pH con cinta, y corroborar que el mismo resultara inferior a 4.

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología



**Figura 6** – Composición del sol híbrido utilizado como recubrimiento.

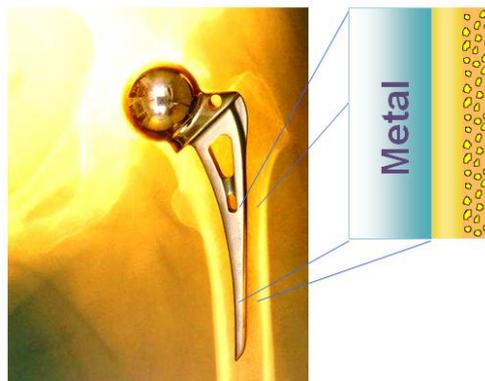
### 4.2.4 Dip-Coating

Con los sustratos limpios, el sol y las suspensiones listas, se dispuso comenzar con los recubrimientos sobre las chapas mediante la técnica de inmersión-extracción. Para ellos se contó con un brazo mecánico conectado a un PLC, el cual permitía el ingreso de las variables necesarias para la deposición. La inmersión y extracción de los sustratos en el sol fue en posición vertical.

Se realizaron tres tipos de recubrimientos distintos, para ser posteriormente comparados entre sí y con la condición desnuda, es decir, SS 316L sin recubrir. Ver *Tabla 7*.

**Tabla 7** - Condiciones de estudio y nomenclatura de las muestras

	SS (s/rec)	TMS	BG	BGSr
Primera capa	-	20 cm/min Sol s/ partículas	20 cm/min Sol s/ partículas	20 cm/min Sol s/ partículas
Segunda capa	-	20 cm/min Sol s/ partículas	12 cm/min Sol c/ part. BG	12 cm/min Sol c/ part. BGSr2%



**Figura 7** – Disposición de la doble capa: 1ª sol únicamente, 2ª sol con partículas.

La selección de la velocidad de extracción (variable crítica), se realizó a partir de una prueba del sol con partículas dispersas, sobre portaobjetos de vidrio. Los mismos fueron limpiados en las mismas condiciones que los sustratos, recubiertos a distintas velocidades y tratados en horno (*Véase: 3.2.5. Tratamiento térmico*). En una posterior observación en microscopio, se determinó que para el caso del sol sin partículas, la velocidad de extracción

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

para la obtención del espesor crítico (mayor grosor posible sin fisuras, ni discontinuidades) era de 20 cm/min, mientras que para el caso de sol con partículas dispersas, la misma era de 12 cm/min.

Luego de la aplicación de la primera capa, y sobre la capa final, se realizó un tratamiento térmico descripto a continuación.

### 4.2.5 Tratamiento térmico

Luego de la aplicación de cada capa de recubrimiento, se realizó un tratamiento térmico en mufla con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 450°C, posterior mantenimiento de 30 minutos y enfriamiento hasta temperatura ambiente, durante aproximadamente 3 horas. El propósito del mismo, fue el de evaporar el solvente remanente y producir la gelación y densificación en la capa obtenida.

### 4.2.6 Perfilometría

Con el fin de averiguar el espesor de las capas sol-gel realizadas por *dip-coating* y tratadas térmicamente, se utilizó el perfilómetro mecánico disponible en la facultad. La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en una punta metálica. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la punta mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que ésta realiza sobre la superficie de la muestra.

El equipo marca KLA Tencor modelo Alpha-Step D-100 utilizado, es originario de Estados Unidos y permite escanear hasta 30 mm de longitud y detectar cambios en la posición vertical "Z" de hasta 1.2 mm. Cuenta con una cámara integrada que permite observar el desplazamiento que realiza la punta y la superficie de la muestra.

## 4.3. Inmersión

### 4.3.1 Preparación de SBF

El SBF (*Simulated Body Fluid*, solución fisiológica simulada en español) es utilizado para la simulación del comportamiento de los materiales estudiados en condiciones *in vitro*. Esta solución simula el contenido de iones inorgánicos, pH y temperatura del plasma sanguíneo (Kokubo T., 2006), como puede verse en la *Tabla 8*.

**Tabla 8** - Concentración de iones de SBF en mM.

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0
Plasma Humano	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

Los reactivos utilizados en la preparación del SBF mencionado y sus cantidades respectivas para la obtención de 1 L de solución se detallan en la *Tabla 9*. Se utilizó agua deionizada Millipore como solvente y el pH se ajustó mediante el agregado de gotas de HCl concentrado, hasta obtener un valor de  $7.30 \pm 0.05$ .

**Tabla 9** - SBF volumen final 1L. Cantidades en gramos

NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	TRIS*
8.053	0.224	0.278	0.305	0.174	0.353	6.057

\* TRIS hidroximetil aminometano (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>

### 4.3.2 Técnica de inmersión a 30 días

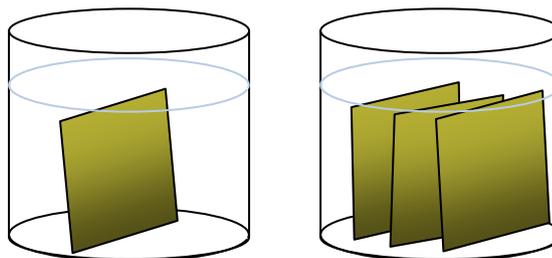
Para la inmersión de las muestras de las cuatro condiciones (SS, TMS, BG y BGSr), se utilizaron las chapas de menores dimensiones (2 x 2 cm) siguiendo los lineamientos propuestos por Kokubo y norma ISO 23317 (2007). Los mismos consisten en medir el área de las muestras en mm<sup>2</sup> y determinar el volumen de inmersión en ml o cm<sup>3</sup>.

A los fines prácticos, debió cumplirse la siguiente relación:

$$\frac{A_{muestra}}{V_{SBF}} = 10 \quad (4)$$

Las muestras de menores dimensiones fueron colocadas individualmente en recipientes plásticos tapados, y colocados en estufa a 37 °C, con el fin de simular las condiciones del cuerpo humano, durante 30 días. Se tuvo especial cuidado en colocar la chapa en posición lo más vertical posible, para permitir el acceso del SBF en ambas caras de la misma.

Las chapas de mayores dimensiones (10 x 5 cm) se pusieron en inmersión con menores cantidades de SBF y fueron colocadas verticalmente de a tres, evitando el roce de las mismas y buscando cubrirlas totalmente de solución. Los frascos en estos casos eran de vidrio y se encontraban tapados. La disposición de las chapas grandes y chicas utilizadas se muestra en la *Figura 8*.



**Figura 8** - Ubicación óptima de las chapas en inmersión. Izq: chapas de 2 x 2 cm. Der: chapas de 10 x 5 cm.

## **Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

Las muestras fueron colocadas en estufa a 37°C de modo que cumplieran su plazo de 30 días de inmersión espaciadas temporalmente. Esto permitió realizar los distintos ensayos de caracterización adecuadamente, ya que los mismos debían realizarse en forma inmediatamente posterior a la salida de las muestras de la estufa.

### **4.4. Métodos de caracterización de las condiciones de estudio**

#### *4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

El análisis por microscopía electrónica de barrido, se constituye en una herramienta indispensable para la caracterización de superficies. Consiste en la aceleración de un haz de electrones procedentes de un filamento, el cual es localizado mediante lentes electromagnéticas hacia una muestra. Debido a la interacción que sufren estos electrones con el objeto de estudio, se produce una serie de señales que recogidas y amplificadas permiten obtener información de la muestra, tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química. (Vázquez Vaamonde A. J., 2000).

Para el análisis de las superficies estudiadas, se utilizó en microscopio electrónico de barrido SEM Jeol 6460, fabricado en Japón.

#### *4.4.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)*

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo (según la longitud de onda de los rayos X secundarios) como cuantitativo (según la intensidad de dichos rayos), de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas. Cualitativamente, la técnica tiene una elevadísima sensibilidad. Los análisis cuantitativos resultan, sin embargo, menos precisos y más laboriosos por lo que no se realizan en el presente proyecto final.

Para los ensayos de caracterización de FRX se empleó el equipo PANalytical MiniPal 2 fabricado en los Países Bajos, con voltaje 20 kV y corriente 20  $\mu$ A. La radiación empleada fue de Cr K $\alpha$  ( $\lambda=0,2291$  nm).

#### *4.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)*

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que es posible utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura de los compuestos.

Un experimento de difracción consiste en la irradiación de materiales cristalinos con rayos X. Éstos son dispersados por los cristales sólo en direcciones determinadas, con intensidades que dependen de cómo se ordenan los átomos a nivel microscópico. Con esta

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

información, dirección e intensidad de cada rayo, es posible obtener la estructura molecular del compuesto.

Para los ensayos de DRX, se contó con el equipo PANalytical X'Pert PRO aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Se utilizó radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm).

### 4.4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en los cambios de frecuencia que ocurren para cualquier longitud de onda de la luz incidente. Puede realizarse en el rango más conveniente del espectro electromagnético, que habitualmente es el visible. Los cambios de frecuencia de la luz esparcida son iguales a las frecuencias de vibración moleculares. Con esta técnica óptica, por ende, se estudian de forma no destructiva compuestos en estado gaseoso, líquido o sólido (A. J. Vázquez Vaamonde, 2000). En el presente proyecto, se emplea principalmente para caracterizar recubrimientos y diversos tipos de depósitos sobre la superficie metálica del sustrato.

Se utilizó el espectrómetro confocal Invia Reflex (Renishaw RM 2000, Gran Bretaña), conectado a un microscopio Leica con un objetivo de 50x o 100x. El láser utilizado fue de 785 nm. Tanto a tiempo cero como a treinta días de inmersión para las cuatro condiciones de estudio, la potencia se mantuvo al 100% y la única diferencia radicó en la utilización de un objetivo de larga distancia (LD) para las muestras de treinta días, ya que las mismas fueron ensayadas húmedas, inmediatamente después de la inmersión.

El barrido de longitudes de onda se realizó en la mayoría de los casos, desde 400 hasta 1400 cm<sup>-1</sup> en 10 segundos, tomando 5 adquisiciones a fin de minimizar el ruido.

Esta técnica también fue utilizada para la caracterización de los polvos de vidrio común (BG) y vidrio modificado con Sr en un 2% en moles (BGSr). Además, se obtuvo la curva correspondiente a la hidroxiapatita (HA) con fines comparativos.

### 4.4.5 Dureza por Microindentación de los vidrios bioactivos

La medición de dureza por microindentación Vickers se caracteriza por ser una manera simple, rápida y económica de evaluar las propiedades mecánicas de determinadas muestras, requiriendo únicamente de un pequeño espécimen. Esta técnica permite, entre otras cosas, medir la tenacidad a la fractura, el módulo de Young y la densificación y tensiones residuales inducidas en superficies vítreas. (Daguano J.K.M.F., 2011).

La dureza de los vidrios bioactivos utilizados en el presente proyecto, fue medida por esta técnica mediante el medidor de dureza ISO TEST (serie N° 0570, modelo PMH1000) de origen nacional. La preparación de las muestras implicó la inclusión de una porción de cada tipo de vidrio (BG y BGSr) en resina poliéster, y su posterior desbastado y pulido. Se aplicaron las siguientes cargas crecientes en Newton: 0.98 – 1.96 – 2.94 – 4.9 N y se tomaron 8 indentaciones bajo cada valor de carga, por motivos estadísticos.

#### 4.4.6 Ensayos electroquímicos

Buscando comparar las propiedades frente a la corrosión de los distintos materiales estudiados, se realizaron ensayos acelerados de degradación, con el objetivo de evaluar la respuesta de los sustratos a largo plazo, y determinar entonces, la estabilidad e integridad de los mismos.

Estos ensayos fueron realizados a tiempo cero y treinta días (inmediatamente después de la inmersión) por cuadruplicado, de modo de garantizar reproducibilidad. En todos los casos se utilizó la misma celda electroquímica, que expone un área de 3.54 cm<sup>2</sup> del electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Calomel saturado (E.C.S, Radiometer), un contraelectrodo de platino de área suficientemente grande comparada con la del electrodo de trabajo y los distintos sustratos estudiados como electrodos de trabajo. Antes de iniciar cada ensayo, se colocaban aproximadamente 10 mL de SBF a 37°C en la celda, con el objetivo de simular las condiciones *in vitro*.

Para la realización de estos ensayos se utilizó una unidad de medición electroquímica Reference 600 (Gamry Inc. Estados Unidos). En primer lugar, se midió el potencial de corrosión hasta su estabilización, luego se realizó la espectroscopía de impedancia electroquímica dado su carácter no destructivo y, a continuación, una curva de polarización en cada muestra.

##### 4.4.6.1 Polarización cíclica.

Para la obtención de las curvas de polarización se empleó una velocidad de barrido de 2 mV/s, considerando como inicio el potencial de corrosión de la muestra. El fin del barrido se estableció en una densidad de corriente de 1mA/cm<sup>2</sup> o hasta alcanzar un potencial de 1.2 V donde el barrido de potenciales se invertía hasta alcanzar nuevamente el potencial de partida.

##### 4.4.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S)

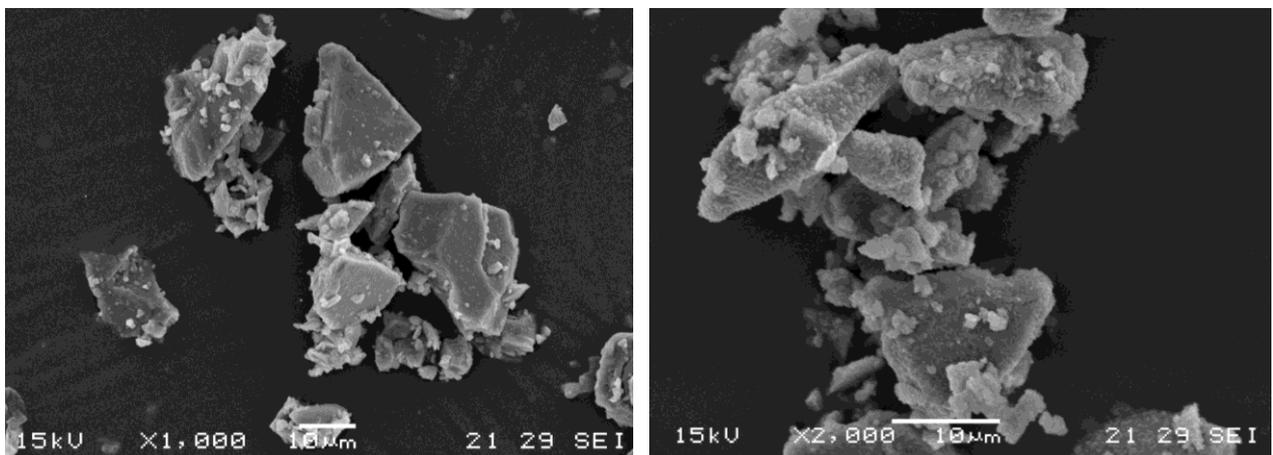
El barrido de frecuencias utilizado para la E.I.S fue de 50kHz a 0.01 Hz, modulando el potencial  $\pm 10$  mV (rms) en torno al potencial de corrosión. Las curvas obtenidas fueron modeladas con circuitos equivalentes mediante el software Zplot, (SAI).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización de los vidrios bioactivos

#### 5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para determinar la eficiencia del proceso de molienda y posterior tamizado (Véase sección 3.1.2), se presenta la *Figura 9* donde se puede apreciar la distribución de tamaño de partículas utilizadas en la funcionalización de la segunda capa de los recubrimientos.



**Figura 9** – Imágenes SEM de los vidrios bioactivos molidos y tamizados. A la izquierda Bioactive glass o 45S5 (BG). A la derecha Bioactive glass modificado con un Sr 2% en moles (BGSr).

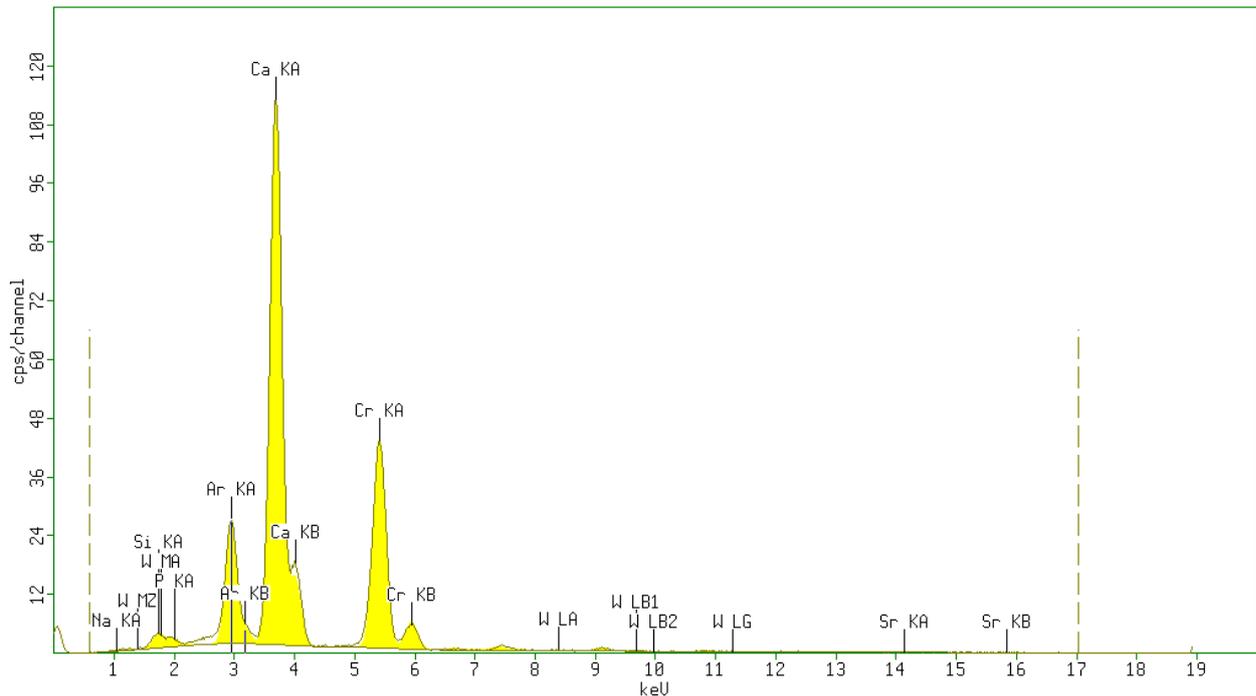
Observando las imágenes SEM, se encuentra que en todos los casos existen partículas con al menos una de sus dimensiones iguales o menores a 20  $\mu\text{m}$ , lo que hizo posible su paso a través de la tela tamiz.

#### 5.1.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

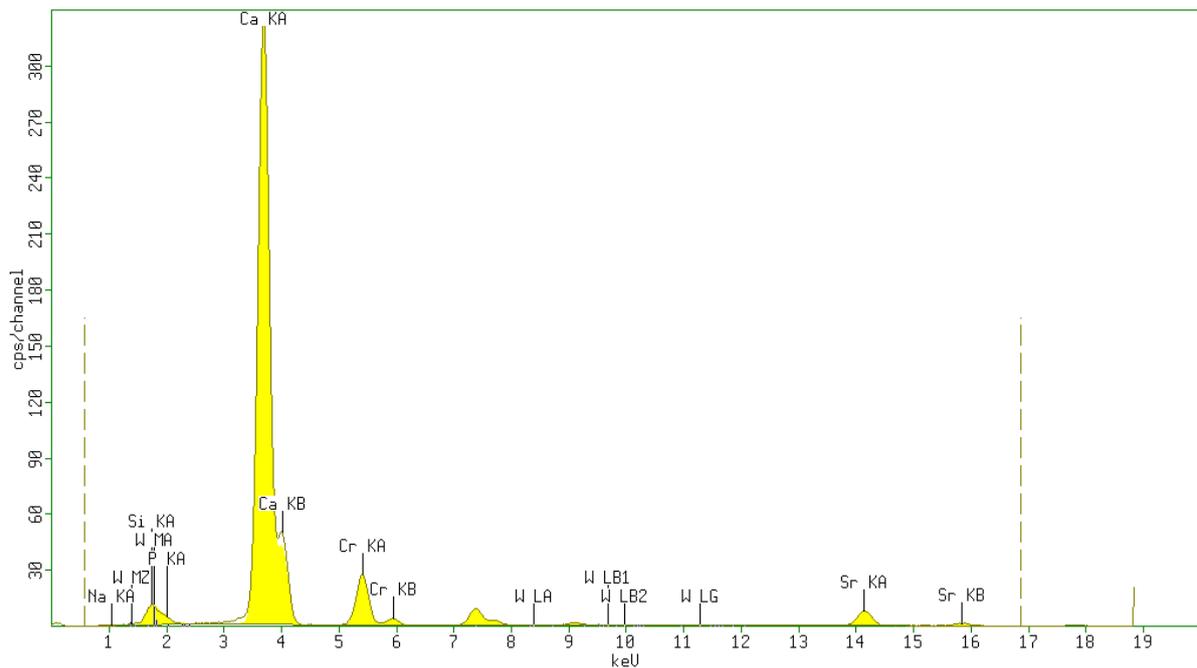
Con el fin de realizar un análisis elemental de los vidrios utilizados en el proyecto luego de sus respectivas coladas, se obtienen las *Figuras 10* y *11*, las cuales representan curvas cualitativas obtenidas por FRX. Dicha técnica de caracterización, permite detectar concentraciones de elementos presentes a partir de un 1% en moles. Las líneas punteadas que se aprecian en los espectros indican el rango de energías en el cual fueron detectados elementos.

Como era de esperarse, ambas curvas evidencian la existencia de elementos típicamente presentes en vidrios, tales como silicio (Si), sodio (Na) y calcio (Ca). La aparición de un pico de cromo (Cr) se debe al tipo de monocromador utilizado y nada tiene que ver con la estructura de los vidrios analizados, al igual que la presencia de Ar, gas utilizado en las mediciones como atmósfera. La diferencia primordial entre las dos muestras es la presencia de estroncio (Sr), presente sólo en el vidrio modificado con este elemento en un 2 % en moles (*Figura 11*).

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología



**Figura 10** – Espectro de FRX del vidrio bioactivo (BG) o 45S5.



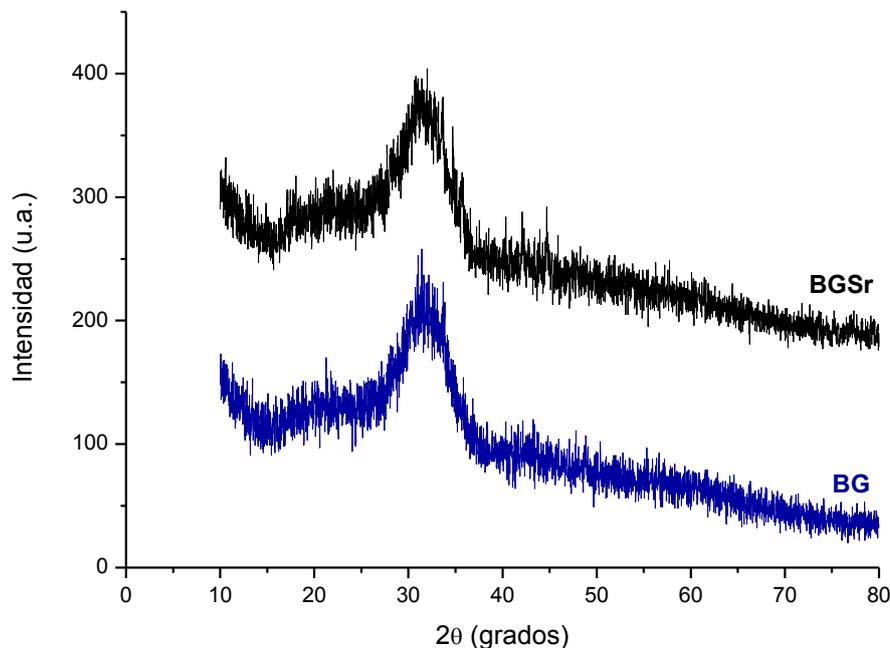
**Figura 11** – Espectro de FRX del vidrio bioactivo modificado con Sr en un 2% en moles (BGSr).

### 5.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Como se aprecia en la *Figura 12*, el análisis de los polvos bioactivos por DRX corrobora el carácter vítreo de los mismos y por ende no muestra ningún pico en el espectro barrido confirmando la ausencia de fases cristalinas determinadas. La única

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

discontinuidad observada a  $\sim 30^\circ$  refiere a que los vidrios presentan orden estructural de corto alcance.



**Figura 12** – Difracción de rayos X de los polvos bioactivos estudiados.

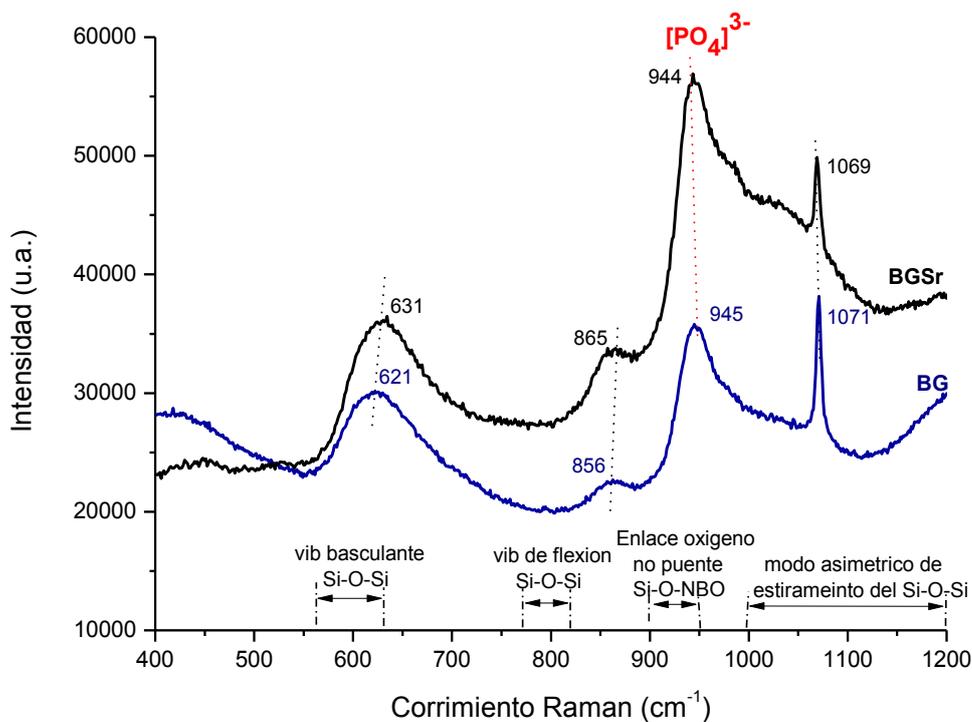
### 5.1.4 Espectroscopía Raman

En la *Figura 13* se presentan las curvas obtenidas por espectroscopía Raman de los vidrios luego de ser sometidos al proceso de molienda. Como se puede apreciar, los resultados obtenidos para el vidrio con y sin estroncio son prácticamente idénticos, ya que la sustitución del vidrio bioactivo BG en un 2% en moles de Sr no genera cambios significativos. La asignación de los picos presentes en las curvas se corresponde con bibliografía existente, (O'Donnell M.D., 2010), (Liste S., 2003).

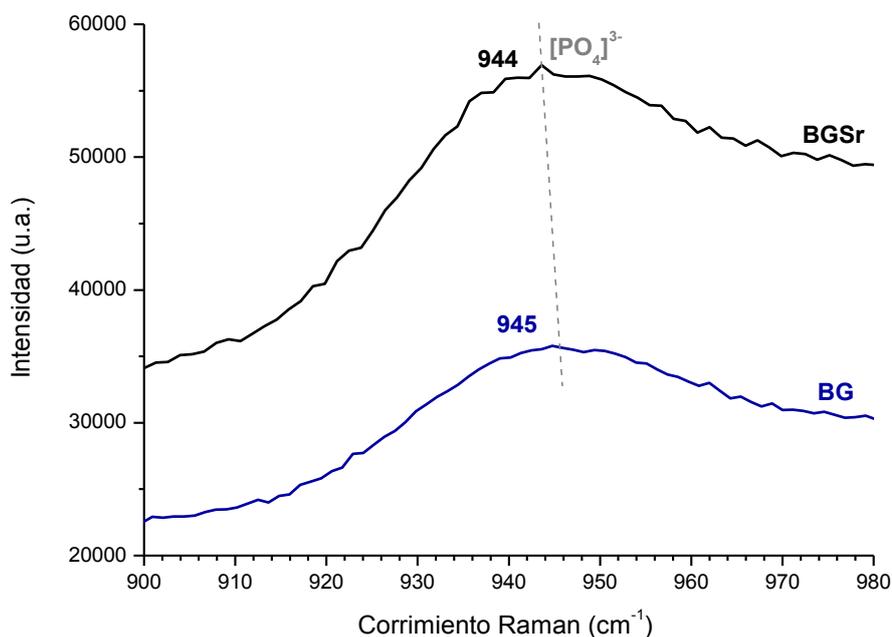
Si observamos la *Figura 14*, la cual se constituye en una zona ampliada del mismo espectro mostrado en la *Figura 13*, se logra detectar un corrimiento del pico correspondiente al modo vibracional no degenerativo del  $[\text{PO}_4]^{3-}$  hacia menores número de onda para el vidrio bioactivo modificado. Si bien este corrimiento de  $1 \text{ cm}^{-1}$  de magnitud podría estar dentro de la incerteza de medición del equipo, puede atribuirse a la adición del estroncio en un 2% en moles, ya que existe bibliografía que propone que la presencia de Sr afecta la estructura del vidrio, expandiendo la red y distorsionando los ángulos y las longitudes de los enlaces fosfato, acentuándose dicho efecto con el aumento en la concentración de este elemento (O'Donnell M.D., 2010). Cabe destacar que no se observa la presencia de ningún pico relacionado con grupos fosfato presentes en la apatita

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

(específicamente:  $960\text{ cm}^{-1}$ ) en ninguna de las figuras que caracterizan los polvos bioactivos, (Notinger I., 2003).



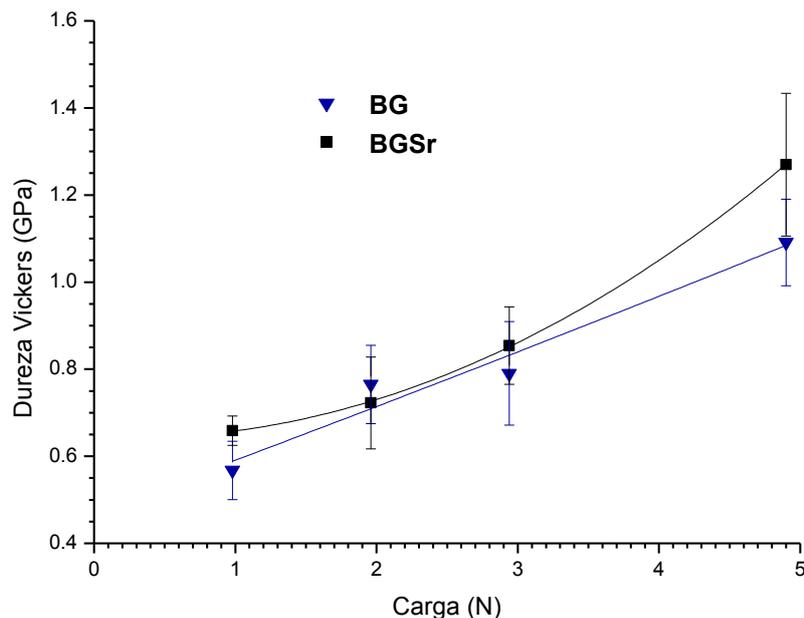
**Figura 13** – Espectro Raman de los vidrios bioactivos mostrando bandas vibracionales de silicatos y fosfatos.



**Figura 14** – Corrimiento del pico fosfato con la adición de 2% en moles de Sr.

### 5.1.5 Microindentación de los vidrios

Se presentan en la *Figura 15* los resultados obtenidos por microindentación de los vidrios analizados. Se aprecia que la tendencia es muy similar a cargas crecientes tanto en BG como en BGSr. En todos los casos las barras de error se superponen, por lo que no se puede inferir ningún efecto en la dureza por la adición de un 2% en moles de Sr.



**Figura 15** – Dureza por microindentación de los vidrios bioactivos utilizados.

## 5.2. Caracterización de las muestras

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por distintas técnicas de caracterización para las cuatro condiciones de análisis: acero inoxidable 316L desnudo (**SS**) y sus versiones recubiertas doble capa: ambas TEOS-MTES-SiO<sub>2</sub>10% (**TMS**); primera TEOS-MTES-SiO<sub>2</sub>10% y segunda sol con partículas de vidrio bioactivo 45S5 (**BG**); primera TEOS-MTES-SiO<sub>2</sub>10% y segunda sol con partículas de vidrio bioactivo modificado en un 2% en moles con estroncio (**BGSr**). Dependiendo del ensayo se muestran resultados en condiciones iniciales de análisis, es decir a tiempo cero, y pasados treinta días de inmersión en SBF.

### 5.2.1 Perfilometría Mecánica

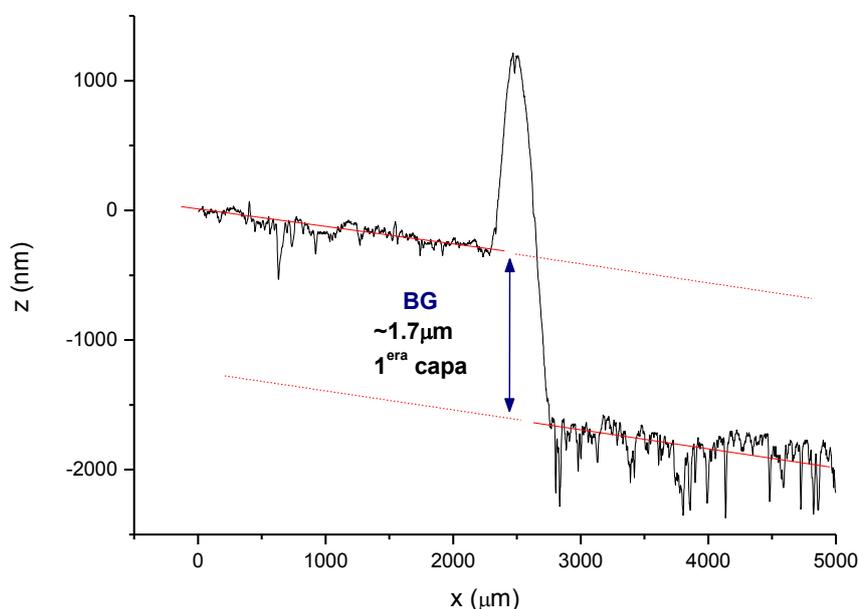
Se muestran a continuación resultados obtenidos en la medición de los espesores de las condiciones recubiertas a tiempo cero, por perfilometría mecánica. En la *Figura 16*, se aprecia el espectro obtenido en la medición de la primera capa sin partículas de la

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

condición BG, donde se ve claramente el salto existente entre el óxido térmico que se forma cuando la muestra se trata en el horno y la primera capa de recubrimiento híbrido. Calculando un promedio de todas las mediciones de las tres condiciones recubiertas TMS, BG y BGSr, se obtiene que el espesor medio de una capa sin partículas es de  $2.1 \pm 0.4 \mu\text{m}$ .

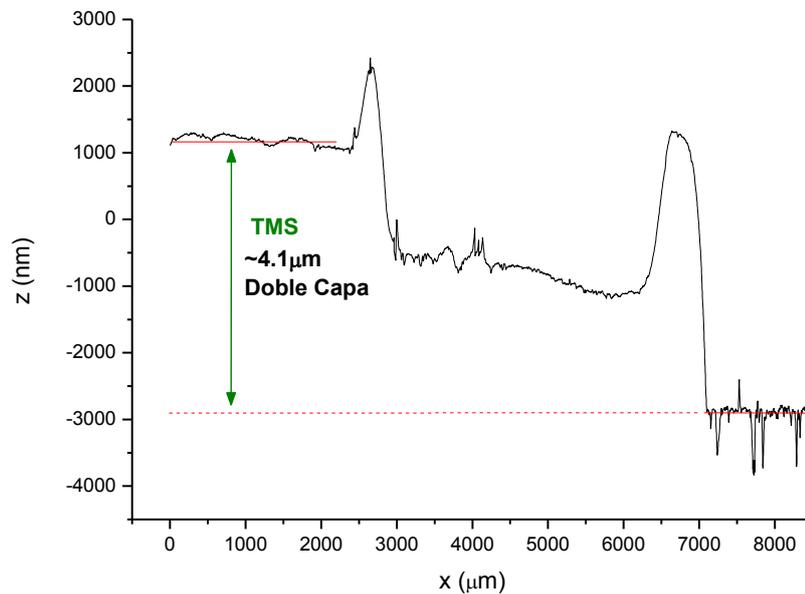
Cabe destacar en este punto, que resulta de elevada complejidad la medición de los espesores de capas sol-gel modificadas con partículas, ya que los espectros son ruidosos por la presencia de las mismas y no muestran un indicio claro que permita asegurar un espesor dado. Por este motivo es que se mide únicamente la primera capa para muestras como BG y BGSr (*Figura 16*), y la doble capa recubierta sólo en la condición TMS como se puede ver en la *Figura 17*.

En ambos casos se observan picos donde ocurre el salto entre capa y capa. Este se debe a que ocurre acumulación de material, ya que las muestras ingresaron al horno para su tratamiento térmico en posición opuesta a como fueron recubiertas, ocurriendo por efecto de la gravedad la formación de una especie de gota en el límite de la capa aplicada. Las zonas ruidosas pueden deberse la presencia de alguna fisura o discontinuidad que se haya generado en caso de que la acumulación de material haya superado el espesor crítico del recubrimiento.



**Figura 16** – Curva perfilométrica obtenida de la primera capa recubierta para la condición BG.

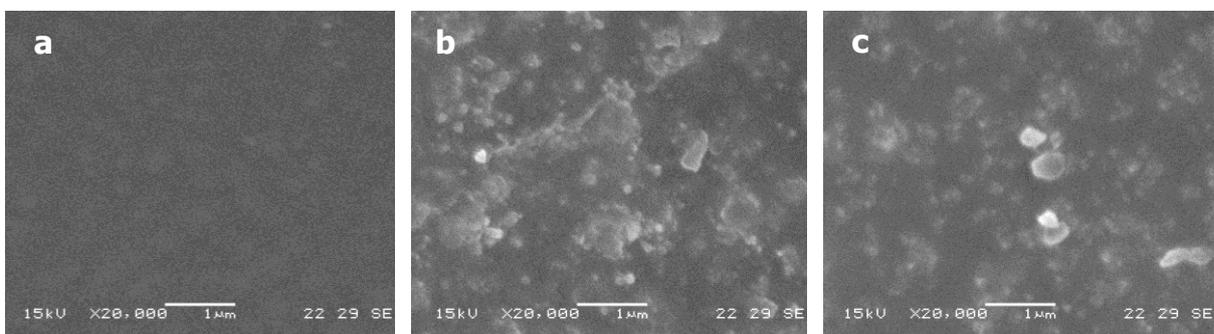
## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología



**Figura 17** – Curva perfilométrica de la doble capa recubierta para la condición TMS.

### 5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La *Figura 18* resume los resultados obtenidos por SEM para las tres condiciones de recubrimiento en condiciones iniciales. En todos los casos se evidencian superficies homogéneas e íntegras, sin presencia de fisuras. Al agregar partículas bioactivas (b y c), se aprecia buena dispersión de las mismas y un tamaño de partículas menor al esperado en ambos casos, lo que puede deberse a una posible decantación de las partículas más grandes al momento de aplicar el recubrimiento por *dip-coating*, dejando sólo a las más pequeñas dispersas con posibilidad de adherirse junto con el sol. En ninguno de los casos se encuentran partículas al descubierto, por lo que se infiere que el sol y posterior gel vítreo, las recubre.

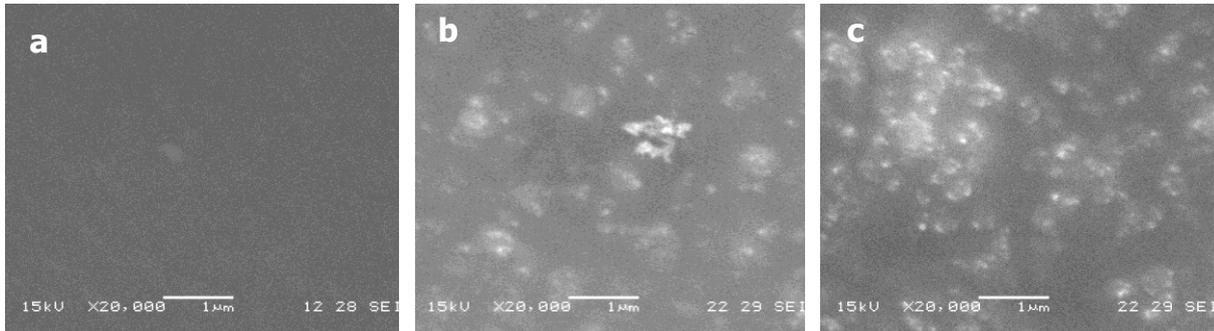


**Figura 18** – Imágenes SEM de los recubrimientos doble capa sobre los sustratos metálicos a tiempo cero días. (a) TMS. (b) BG. (c) BGSr.

Pasados los treinta días de inmersión en solución fisiológica simulada a 37 °C, todavía existe un alto grado de integridad en las muestras y gran cantidad de partículas pequeñas

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

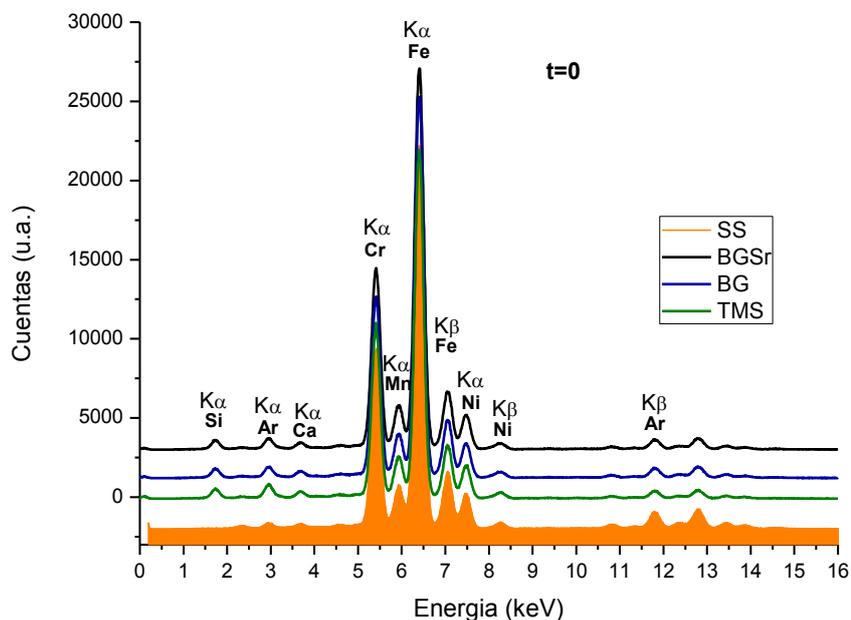
en el interior de recubrimiento, como se puede ver en la *Figura 19*. No se evidencian fisuras, ni grandes indicios de degradación del film. Tampoco se detecta de forma óptica apatita en cualquiera de sus formas, por lo que se empleará más adelante espectroscopía Raman para averiguar si está presente en las muestras.



**Figura 19** – Imágenes SEM de los recubrimientos doble capa sobre los sustratos metálicos luego de treinta días de inmersión. (a) TMS. (b) BG. (c) BGSr.

### 5.2.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX)

La *Figura 20* muestra los resultados de los ensayos de fluorescencia de rayos X, donde se observa que los picos característicos del recubrimiento se ven enmascarados por el acero inoxidable 316L de base. El único elemento que se puede distinguir con seguridad estando ausente en el acero inoxidable desnudo es el silicio, el cual se encuentra en alta proporción siendo el elemento principal de los recubrimientos. El resto de los picos se corresponden con el patrón del grado de acero inoxidable empleado y existe un leve indicio de presencia de calcio, (Khalid A., 2011). Las muestras a 30 días muestran idénticos resultados, impidiendo detectar por esta técnica indicios de bioactividad.

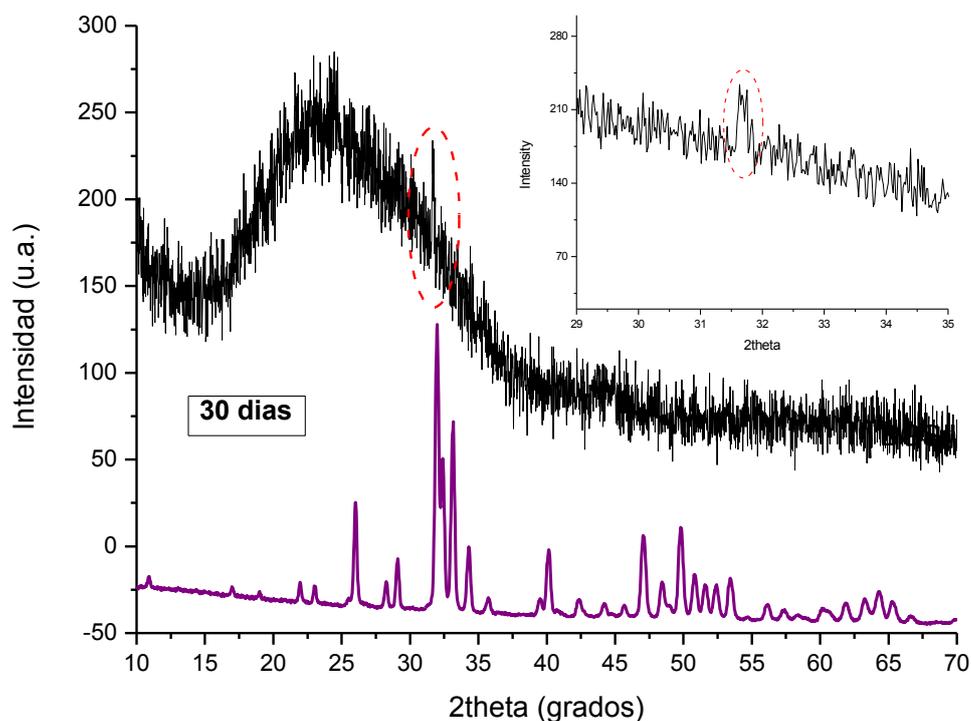


**Figura 20** – FRX a tiempo cero para las cuatro condiciones de análisis.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

La difracción por rayos X, en el caso de utilizarse para muestras con recubrimientos vítreos y un sustrato metálico de base presenta ciertas limitantes. A pesar de utilizar ángulos bajos de incidencia en todos los casos de análisis, el espectro obtenido resulta idéntico al de un acero inoxidable 316L con una elevación inicial propia de la parte amorfa correspondiente al recubrimiento. La presencia de un metal base de gran fluorescencia dificulta la detección de depósitos presentes en pequeñas cantidades, como los de hidroxiapatita (HA) que podrían existir superados los treinta días de inmersión. Esta desventaja sólo podría superarse si el equipo utilizado contara con porta-muestras sin señal que permitan el filtrado del sustrato.

Con el fin de sobrellevar las dificultades anteriormente descriptas, se realizó el raspado de la superficie de los recubrimientos que contienen las partículas bioactivas buscando detectar trazas de HA. En la *Figura 21* se muestra el espectro obtenido por DRX del polvo del recubrimiento para la condición BGSr, donde se destaca sólo un pequeño pico característico de la HA a  $\sim 32^\circ$  impidiendo entonces asegurar la presencia de la misma. En principio, podría tratarse de algún fosfato de calcio relacionado con el compuesto en cuestión, pero para asegurarlo se necesitan detectar, al menos, tres picos característicos del compuesto dado. Se muestra además, la superposición del espectro obtenido de raspar el recubrimiento con el de la hidroxiapatita comercial, corroborándose gráficamente la cercanía en la posición del pico a  $\sim 32^\circ$ . Dadas estas limitantes, resulta necesario el empleo de otra técnica para asegurar la presencia de algún compuesto relacionado con la HA.

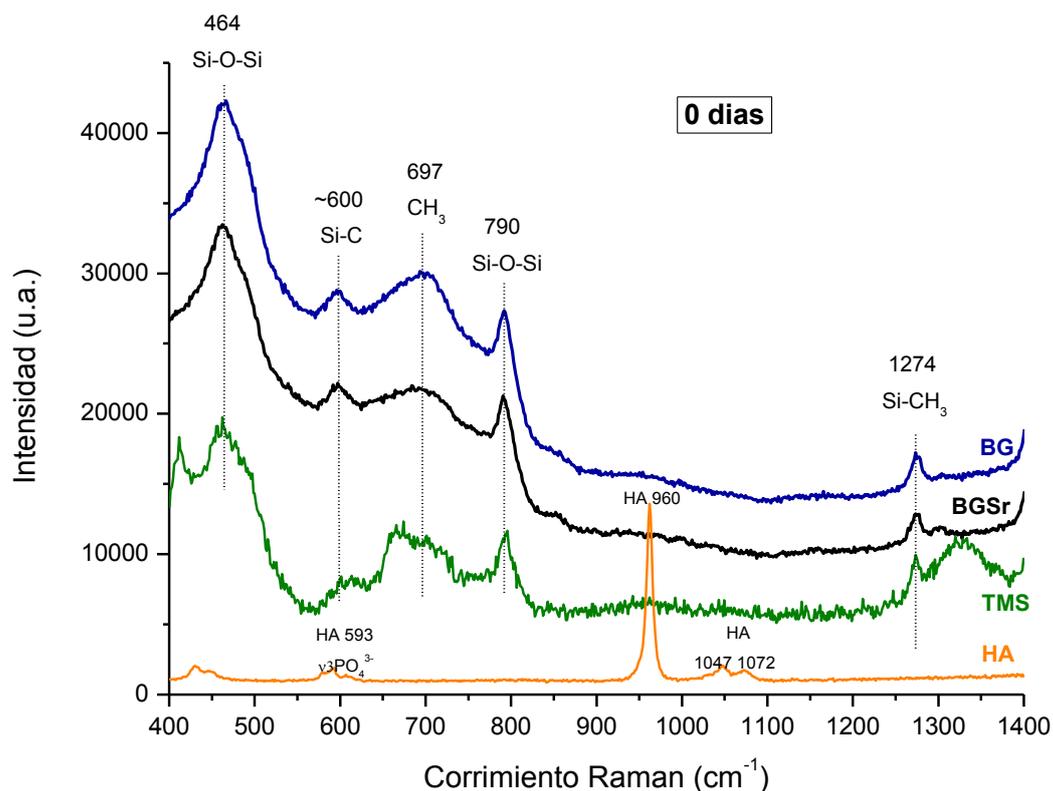


**Figura 21** – Superposición de espectros DRX luego de 30 días de inmersión en SBF para BG modificado con Sr en un 2% en moles y HA comercial.

### 5.2.4 Espectroscopía Raman

El análisis de la composición superficial del sistema metal-recubrimiento-partícula en condiciones iniciales y luego de la inmersión de 30 días en SBF se realiza mediante la técnica de espectroscopía microRaman. En ambos casos, se emplea el espectro de la hidroxiapatita como patrón de comparación.

Como era de esperarse según la *Figura 22*, a tiempo cero no existe presencia de ningún pico relacionado con la apatita en las muestras BG o BGSr. Sin embargo, tampoco se observan picos correspondientes a las partículas bioactivas empleadas en la segunda capa de los recubrimientos. Esto se atribuye al tamaño de las mismas, considerando que sólo las partículas más pequeñas de la distribución fueron las que quedaron adheridas en la capa de sol-gel aplicada al sustrato de acero inoxidable y, a su vez, las mismas se encuentran todavía recubiertas por una fina capa de TEOS-MTES-SiO<sub>2</sub>10% que impide su detección debido a la baja profundidad del haz del análisis Raman.



**Figura 22** – Espectroscopía Raman en condiciones iniciales sin inmersión.

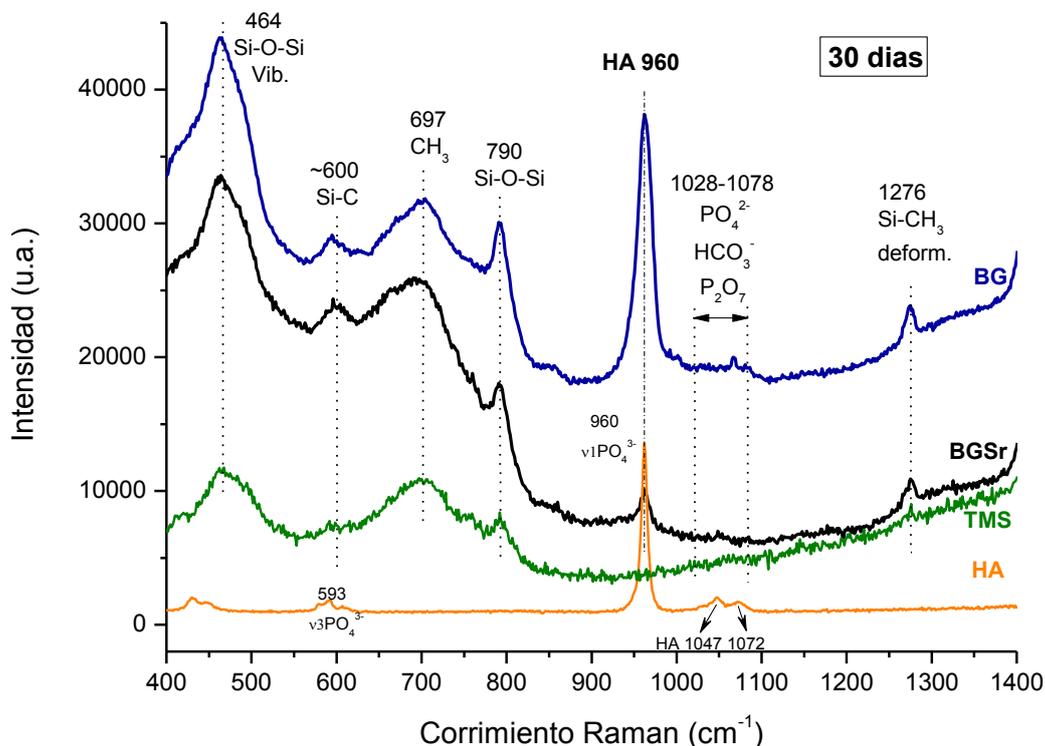
La asignación de los picos obtenidos en los espectros para cero días fue apoyada por bibliografía existente. Mientras que los picos a 464 y 790 cm<sup>-1</sup> corresponden a modos vibracionales de Si-O-Si, el pico a ~600 cm<sup>-1</sup> se relaciona con las uniones Si-C y aquel ubicado en 1274 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración Si-CH<sub>3</sub>, presente en este tipo de sistemas sometidos a un tratamiento térmico por debajo de los 600 °C (Yang J., 2009). También hay

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

evidencia de la presencia de una banda vibracional de grupos metilo entre 665 y 707  $\text{cm}^{-1}$  (Depla A., 2011) por lo que el pico ubicado en 697  $\text{cm}^{-1}$  fue asignado a ese evento.

Después de 30 días de inmersión en SBF, se detecta a partir de la *Figura 23*, que la superficie se encuentra aún cubierta con TEOS-MTES- $\text{SiO}_2$ 10%, al encontrarse los mismos picos que en las muestras sin inmersión (*Figura 22*). Sin embargo, picos relativos a la hidroxiapatita (HA) aparecen pasados los 30 días en las muestras de BG y BGSr2% en sus posiciones típicas: a 960  $\text{cm}^{-1}$ , el cual corresponde al primer modo vibracional del grupo fosfato  $\nu_1[\text{PO}_4]^{3-}$  y a 593  $\text{cm}^{-1}$ , representando en este caso el tercer modo vibracional del mismo grupo  $\nu_3[\text{PO}_4]^{3-}$ , encontrándose enmascarado por la banda correspondiente a Si-C a  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ .

Durante la reacción de partículas bioactivas en SBF se forma una banda más amplia ubicada entre 1028-1078  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se relaciona con los modos vibracionales de carbonatos, fosfatos y pirofosfatos de la hidroxiapatita carbonada (HCA), fase que aparece previa formación de hidroxiapatita (HA), (Cerruti M., 2005).



**Figura 23** – Espectroscopía Raman luego de 30 días de inmersión.

A modo de resumen, se presenta la *Tabla 10*, en la cual se indica la posición del pico encontrado con su correspondiente asignación y la bibliografía hallada que la sustenta.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

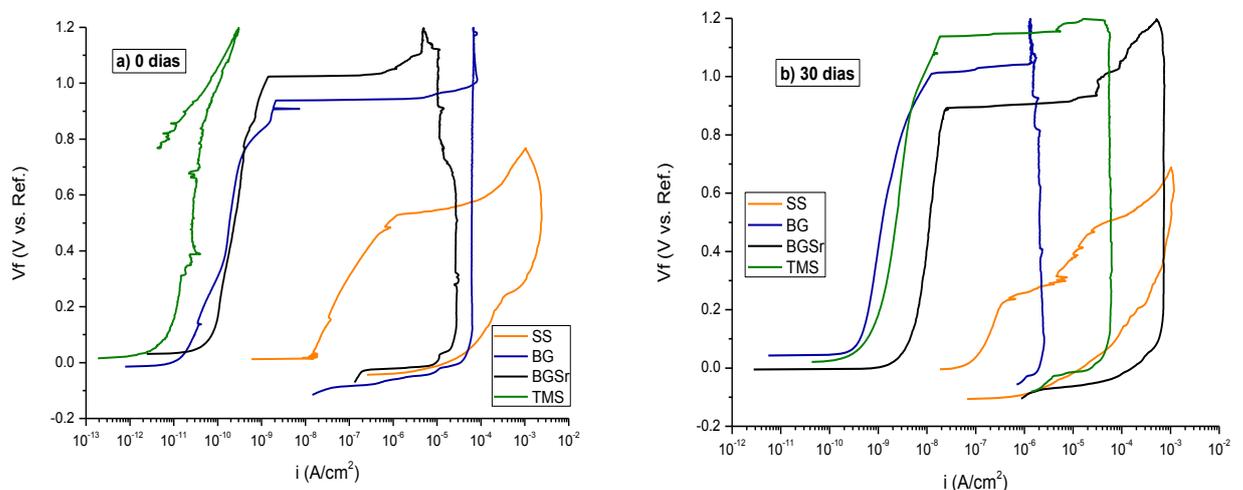
**Tabla 10** – Asignación de los picos hallados por Microscopía Raman en las muestras estudiadas.

Posición de picos [cm <sup>-1</sup> ]	Asignado a	Referencias
464	Modo vibracional Si-O-Si	
593	Tercera banda de vibración del PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Yang, 2009.
600	Rotación del Si-C	
697	Hidrólisis de grupos metoxi	Depla, 2011.
790	Modo estiramiento Si-O-Si	Yang, 2009.
960	Primera banda vibracional de PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	O'Donnell, 2008. Notingher, 2003.
1030-1085	Modos vibracionales de carbonatos, pirofosfatos y fosfatos de HCA	O'Donnell 2008.
1274	Vibración/deformación del Si-CH <sub>3</sub>	Yang, 2009.

### 5.2.5 Ensayos electroquímicos

#### 5.2.5.1 Curvas de Polarización

Observando la *Figura 24*, se pueden apreciar las curvas potencial vs. densidad de corriente para las condiciones de estudio, a cero y treinta días de inmersión en SBF. En el caso de las muestras sin inmersión, las densidades de corriente para las chapas recubiertas resultan de al menos tres décadas menores que para el acero descubierto. Se observa también una zona de pasividad amplia en potencial e inexistencia potencial de rotura para el caso de las muestras doble capa TMS, evidenciando una vez más, la integridad y homogeneidad de las mismas. Pasados los treinta días de inmersión en solución fisiológica simulada, las densidades de corriente resultan nuevamente menores a las correspondientes para acero inoxidable descubierto, con una diferencia de al menos dos décadas.



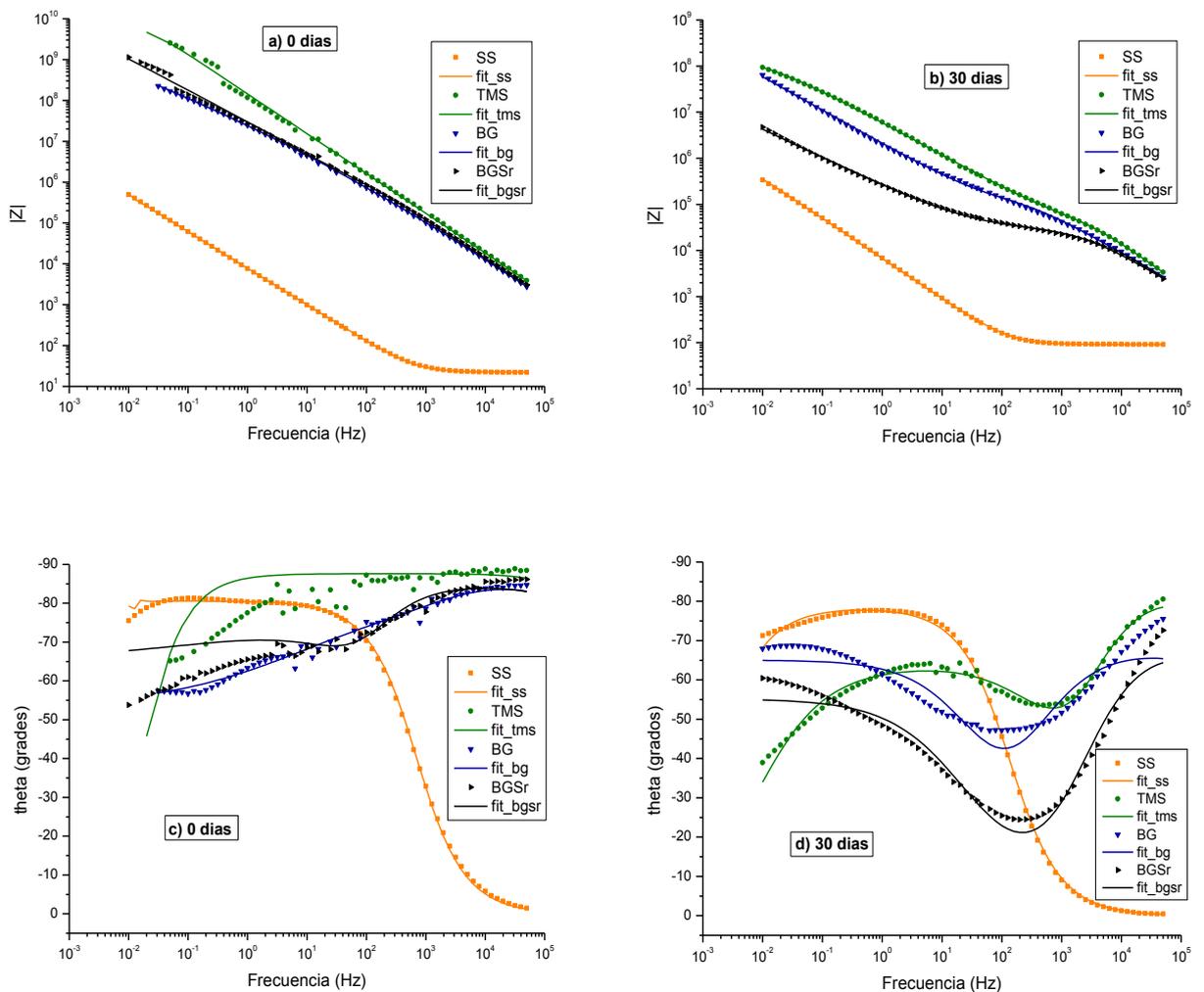
**Figura 24** – Curvas de polarización potenciodinámicas para todas las condiciones: a) 0 días y b) 30 días en SBF.

## Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología

En todos los casos recubiertos existe una marcada zona de pasividad y ocurre rotura de las capas. Esto se atribuye a la degradación de los films pasados los treinta días de inmersión, debido a la disolución y posterior liberación de partículas vítreas al medio y a la presencia de fisuras. Estos sitios defectuosos resultarán lugares preferenciales para el depósito de compuestos relacionados con la apatita.

### 5.2.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S)

Las representaciones Bode de la *Figura 25*, que corresponden a las muestras estudiadas a tiempo cero y luego de 30 días de inmersión en solución fisiológica simulada, confirman la mejora del sustrato con los recubrimientos aplicados con respecto a la resistencia a la corrosión.



**Figura 25** – Representaciones Bode de la magnitud de la impedancia  $|Z|$  a) condiciones iniciales y b) luego de 30 días de inmersión en SBF (37 °C). Representaciones Bode del ángulo de fase para c) 0 días y d) 30 días de inmersión.

A tiempo cero, la resistencia total de las muestras leída en el gráfico (a) de  $|Z|$  vs.  $f$ , muestra que las condiciones recubiertas presentan un aumento de al menos tres órdenes

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

de magnitud a bajas frecuencias (extrapolando a frecuencia cero) comparando con el acero inoxidable desnudo. Si ahora reparamos en el gráfico (b), logrado a partir de la inmersión a 30 días en SBF, esta alta resistencia total del sistema observada a tiempo cero se mantiene, aunque se observa algún grado de deterioro con una disminución de la misma comparando con el material desnudo. El caso más notable es el del recubrimiento con partículas de Sr, ya que es el que presenta el deterioro más evidente con una disminución de la resistencia total comparado con sus valores a tiempo cero, probablemente debido a tener la mayor velocidad de reacción de las partículas bioactivas con el entorno fisiológico al que fue expuesto.

En todos los casos estudiados, se presenta un ajuste matemático o simulación de los resultados obtenidos durante los ensayos, el cual se logra a partir de la utilización de circuitos eléctricos equivalentes que permiten modelar el proceso de deterioro o corrosión sufrido por las muestras y posteriormente correlacionarlos con los fenómenos físicos que pudieran existir. Cabe destacar que el modelado y caracterización de los recubrimientos a tiempo corto de inmersión resulta una labor difícil ya que al ser tan íntegros y uniformes, se impide el pasaje de corriente a través de las capas y a frecuencias bajas se torna compleja la toma de datos.

De forma general para el modelado del sistema recubierto se utilizó el circuito compuesto por dos resistencias (la resistencia a la transferencia de carga en algunos de los casos es infinito) y dos elementos de fase constante en paralelo. Se utilizaron elementos de fase constante (*CPE*) en vez de capacitores ideales, cuando el ángulo de fase del capacitor es distinto de  $-90^\circ$ . En el caso del recubrimiento de TMS a tiempo cero, el modelo circuital fue reducido a un circuito Randles con un *CPE* en lugar de un capacitor. Para todos los casos, el  $Q_{rec}$  y  $Q_{dc}$  representan la pseudocapacitancia del recubrimiento, ya sea con o sin partículas y la pseudocapacitancia de la doble-capa electroquímica.  $\alpha$  es un coeficiente asociado a la homogeneidad del sistema. Si  $\alpha$  es 1, se trata de un capacitor ideal.  $R_{sol}$ ,  $R_{tc}$  y  $R_{rec}$  representan la resistencia de la solución, la resistencia a la transferencia de carga en la superficie del metal y la de los recubrimientos respectivamente. Para el modelado de los datos correspondientes al metal desnudo se utilizaron dos circuitos equivalentes: para tiempo inicial de inmersión se modeló con un elemento difusivo llamado impedancia de Warburg ( $W_o$ ). Esta se puede asociar al paso de los iones a través de la capa porosa de óxido, donde la conductividad iónica es creciente debido al proceso de corrosión que ocurre dentro de los poros, y al incremento de difusividad dentro de ellos. Si el material es delgado, las bajas frecuencias penetrarán todo el espesor, creando un elemento de Warburg de longitud finita (Ec. 5) (Zplot for Windows, 1998).

$$Z_w = \frac{R}{(jT\omega)^n} \tanh(jT\omega)^n \quad (5)$$

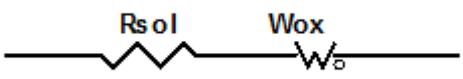
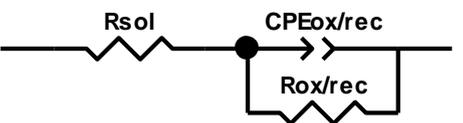
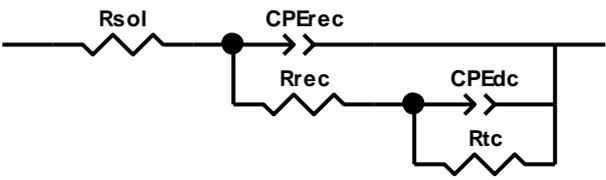
En esta ecuación, R está asociada con la difusión en estado sólido y T está relacionada con el coeficiente de difusión y la longitud de los poros.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

Asimismo, para el caso del metal desnudo a 30 días de inmersión se utilizó un circuito Randles con un CPE, donde  $Q_{ox}$  representa la pseudocapacitancia del óxido nativo y  $n$  es el coeficiente asociado a la homogeneidad del sistema.

Los circuitos utilizados para el análisis y modelado de las impedancias electroquímicas anteriormente mostradas, se presentan en la *Tabla 11*. A pesar de las diferencias presentes en los circuitos, los elementos resultan comparables entre sí.

**Tabla 11** - Circuitos eléctricos empleados para el modelado de las impedancias

Circuitos Utilizados	Condiciones Modeladas
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SS 0 días</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SS 30 días (ox)</li> <li>• TMS 0 días (rec)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TMS 30 días</li> <li>• BG 0 y 30 días (<math>R_{tc}</math> infinita)</li> <li>• BGSr 0 y 30 días (<math>R_{tc}</math> infinita)</li> </ul>

El comportamiento de un elemento de fase constante o CPE es generalmente atribuido a una distribución de la reactividad superficial, inhomogeneidades, rugosidad, porosidad del electrodo, y distribuciones de corriente y potencial asociadas a la geometría del electrodo (Jorcin J.B., 2006). Resulta claro que el parámetro  $Q$  del CPE no puede representar la capacitancia cuando  $\alpha < 1$  en la Ec. 6. La pseudocapacitancia ( $Q$ ) puede ser relacionada con la capacidad efectiva ( $C_{eff}$ ) del recubrimiento analizado, aplicando una distribución superficial de los elementos, la cual conlleva al cálculo de la  $C_{eff}$  como (Hirschorn B., 2010):

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} \left( \frac{R_{sol} \cdot R_{rec}}{R_{sol} + R_{rec}} \right)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (6)$$

Cuando  $R_{rec}$  tiende a infinito, la Ec. 6 queda:

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} R_{sol}^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (7)$$

Esta ecuación es equivalente a la presentada por Brug et.al. (Brug G.J., 1984) para un electrodo bloqueador. En el presente trabajo, la  $C_{eff}$  fue calculada para el primer CPE del modelo de circuito eléctrico, el cual intenta representar la pseudocapacidad del

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

recubrimiento. La  $C_{eff}$  puede ser relacionada con el espesor del film, las propiedades dieléctricas y el área expuesta:

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 A}{d} \quad (8)$$

En esta ecuación,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del recubrimiento,  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío,  $A$  el área de ensayo y  $d$  el espesor del recubrimiento.

A continuación se presentan los resultados para cada condición de estudio organizados en la *Tabla 12*, de modo de facilitar su comprensión. Los valores reportados de cada uno de los elementos que componen el circuito dado, corresponden al cálculo de la media que involucra todas las repeticiones realizadas para la condición, dando errores menores al 15% en todos los casos. En el caso de la capacidad efectiva ( $C_{eff}$ ), con el objetivo de minimizar la propagación de errores, se calcula para cada repetición. El valor reportado corresponde a la media de las mismas, con su desviación estándar.

**Tabla 12** – Resultados obtenidos del modelado de los circuitos eléctricos empleados para las condiciones de estudio.

Cond	Rsol ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPErec/ox		Rrec/ox ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPEdc		Rtc ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Wox			Ceff (Fcm <sup>2</sup> )		
		Q ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$		Q ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$		R ( $\Omega\text{cm}^2$ )	T (s)	$\alpha$	Media	DesvEst.	
<b>SS</b>													
0	80							3.54E+06	151.9	0.88	-	-	
30	80	3.40E-05	0.85	9.65E+07							1.26E-05	1.68E-06	
<b>TMS</b>													
0	80	1.28E-09	0.96	6.36E+09							6.53E-10	5.95E-11	
30	80	4.46E-09	0.84	8.08E+05	3.99E-07	0.61	1.13E+08				7.08E-10	2.42E-11	
<b>BG</b>													
0	80	2.18E-09	0.94	1.08E+07	1.24E-08	0.59	inf				8.63E-10	1.63E-10	
30	80	3.85E-08	0.76	1.10E+05	1.95E-07	0.68	inf				4.88E-10	3.76E-11	
<b>BGSr</b>													
0	80	2.22E-09	0.95	5.74E+06	9.46E-09	0.58	inf				8.91E-10	8.14E-11	
30	80	2.19E-08	0.78	4.75E+04	1.07E-06	0.61	inf				5.19E-10	8.57E-11	

Observando los valores de la tabla, se puede decir que todos los materiales recubiertos a tiempo cero poseen características de capacitor ideal ( $\alpha$  cercano a 1). Y a medida que pasa el tiempo las capas se van deteriorando, perdiendo la capacidad de acumular carga con alta eficiencia. Sin embargo en todos los materiales recubiertos, con y sin partículas bioactivas, la  $C_{eff}$  se mantiene muy pequeña lo que, en concordancia con las curvas de polarización, está asociada a una alta integridad de los recubrimientos.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

Para todas las muestras recubiertas antes y después de la inmersión prolongada en SBF se presentan aumentos de más de 4 órdenes de magnitud en la capacidad efectiva  $C_{eff}$  con respecto al material desnudo ( $1.3E-5$  vs  $4.8E-10$ ). Esto se debe claramente a la presencia del recubrimiento protector de TEOS-MTES-SiO<sub>2</sub>10% -un cambio en  $d$  de entre 5 y 10 (óxido del SS) a 4000 nm (recubrimiento)-, por no encontrarse las capas deterioradas por la inmersión en el tiempo o por ataque o incorporación del electrolito dentro de las mismas, o quizás por compensación de disolución y redeposición de compuestos relacionados con la apatita en las zonas con defectos ( $A$  se mantiene casi inalterado), y debido a que las constantes dieléctricas de los óxidos de hierro y cromo (5-13) (Tanaka Y., 2008) y las de los materiales híbridos con base óxido de silicio (alrededor de 5) (Kim C.S., 2008) no sufren cambios significativos en el tiempo.

Si se analiza también la resistencia del recubrimiento ( $R_{rec}$ ) vemos una disminución de la misma en las muestras con partículas bioactivas luego de 30 días de inmersión, lo que estaría relacionado con un cambio en el área expuesta de las muestras, encontrándose más defectos por la disolución de las partículas y mostrando un leve deterioro de las películas con el tiempo. Para las muestras conteniendo partículas de vidrio dopado con Sr, la resistencia encontrada es menor que la de las muestras con vidrio común. Esto puede correlacionarse con el hecho de que al sustituirse en la red del vidrio el Ca por el Sr en un porcentaje en moles (2%), aumenta la disolución de las partículas. Por esta razón, se esperaría que la respuesta bioactiva mejorara, debido al hecho de que este elemento es ligeramente mayor en tamaño que el Ca, expandiendo la red e incrementando la tasa de disolución del ion (O'Donnell M.D., 2008), (O'Donnell M.D., 2010), y a su vez al efecto biológico que se reporta que el Sr tiene en la inhibición de la resorción ósea y en favorecer la multiplicación de las células óseas (Caverzasio J., 2008).

## 6. CONCLUSIONES

---

A partir de la realización del presente proyecto, el cual se basa en el análisis *in vitro* de muestras de acero inoxidable de grado quirúrgico recubiertas, se pueden resumir los siguientes resultados más relevantes:

- La modificación en la composición del vidrio bioactivo 45S5 en un 2% en moles con Sr no genera cambios radicales detectables por las técnicas de análisis empleadas en los polvos de vidrio.
- La molienda de los vidrios genera una amplia distribución de tamaños evidenciada por microscopía electrónica de barrido. Sin embargo, al momento de recubrir las muestras, sólo las más pequeñas logran adherirse a las capas con los dispersantes y la agitación utilizadas en este trabajo.
- Los recubrimientos (con y sin partículas) aplicados demuestran por microscopía electrónica de barrido ser homogéneos y libres de defectos, hecho que se correlaciona directamente con la velocidad de extracción durante la realización del *dip-coating*, ya que en ningún momento se alcanza el espesor crítico.
- Debido a la presencia de un sustrato metálico de base como lo es el acero inoxidable 316L empleado en este proyecto, las técnicas de FRX y DRX presentan limitantes cuando se trata de caracterizar las condiciones recubiertas. Indicios de la presencia de hidroxiapatita sólo fueron detectados por microscopía Raman en las muestras BG y BGSr, al corroborarse la presencia de los picos característicos. El análisis de las muestras por ésta técnica indica que, aún superados los treinta días de inmersión, las partículas bioactivas de BG y BGSr permanecen cubiertas por TEOS-MTES-SiO<sub>2</sub>10%, como consecuencia de su bajo tamaño.
- A partir de las curvas de polarización realizadas, se puede observar que la resistencia a la corrosión de las muestras recubiertas es ampliamente superior si se compara con el del metal desnudo. Esto se ve traducido en las bajas densidades de corriente obtenidas como indicio de la velocidad de corrosión y los altos intervalos de pasividad.
- Los recubrimientos bicapa, demuestran elevada integridad y homogeneidad incluso superados los treinta días de inmersión, hecho que se correlaciona con la complejidad del modelado circuital de las impedancias, el cual evidencia el carácter altamente capacitivo de las muestras. Incluso en los casos de las muestras modificadas con partículas bioactivas, la integridad de las condiciones BG y BGSr es notable, presentando leves diferencias entre las mismas. La condición BGSr demuestra condiciones levemente inferiores tanto en las curvas de polarización como en las impedancias. Esto puede correlacionarse con el hecho de que al sustituirse en la red del vidrio el Ca por el Sr en un porcentaje en moles (2%), aumenta la disolución de las partículas.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

Con base en los resultados obtenidos se concluye que resulta factible el análisis *in vivo* de las condiciones BG y BGSr estudiadas, con el fin de evaluar la respuesta de un organismo vivo y analizar si la presencia del Sr efectivamente acelera los procesos de regeneración ósea.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

---

**Benito J.M. , Conesa A., Rodríguez M.A.** Membranas cerámicas. Tipos, Métodos de Obtención y Caracterización [Publicación periódica] // J. Eur. Ceram. Soc. 25. - 2005. - págs. 1895-1903.

**Brinker C. J. , Hurd A.J.,Ward K.J.** Fundamentals of sol-gel thin film formations [Libro]. - New York : Wiley, 1987. - Vol. 3rd.

**Brinker C. J. , Scherer G. W.** Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing [Libro]. - San Diego : Academic Press, 1990.

**Brinker C.J. , Hurd A.J., Schunk P.R., Frye G.C., Ashley C.S.** Review of sol-gel thin film formation [Publicación periódica] // Journal of Non-Crystalline Solids 147-148. - 1992. - págs. 424-436.

**Brug G.J. , van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.** [Publicación periódica]. - [s.l.] : Electroanal. Chem., 1984. - Vol. 176; 275.

**Caverzasio J.** Strontium ranelate promotes osteoblastic cell replication through at least two different mechanisms [Publicación periódica]. - [s.l.] : Bone, 2008. - Vols. 42; págs: 1131–1136.

**Cerruti M. , Bianchi C. L., Bonino F., Damin A., Perardi A., Morterra C.** Surface Modifications of Bioglass Immersed in TRIS-Buffered Solution. A Multitechnical Spectroscopic Study [Publicación periódica] // J. Phys. Chem. B 109. - 2005. - págs. 14496-14505.

**Daguano J.K.M.F. , Suzuki P.A., Strecker K., Fernandes H.F.V., Santos C.** Evaluation of the micro-hardness and fracture toughness of amorphous and partially crystallized 3CaO.P2O5-SiO2-MgO bioglasses [Publicación periódica] // Materials Science & Engineering A 533. - 2011. - págs. 26-32.

**de Sanctis O. , Gomez L., Pellegrini N., Parodi C., Marajofsky A., Duran A.** Protective glass coatings on metallic substrates [Publicación periódica] // Journal of Non-Crystalline Solids, 121. - 1990. - págs. 338-343.

**Depla A. , Verheyen E., Veyfeyken A., Van Houteghem M., Houthoofd K., Van Speybroeck V., Waroquier M., Kirschhock C. E. A., Martens J. A.** UV-Raman and <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy Investigation of the Nature of Silicate Oligomers Formed by Acid Catalyzed Hydrolysis and Polycondensation of Tetramethylorthosilicate [Publicación periódica] // Journal Phys. Chem. C 115. - 2011. - págs. 11077–11088.

**Doorn P.F. , Campbell P.A., Worrall J., Benya P.D., MacKellop H.A., Amstutz H.C.** Metal wear particle characterization from metal on metal total hip replacements:

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

transmission electron microscopy study of periprosthetic and isolated particles [Publicación periódica] // J. Biomed Mater Res 42. - 1998. - págs. 103-111..

**Durán A. , Conde A., Gomez Coedo A., Dorado T.,García C. ,Ceré S. M.** Sol Gel coatings for protective and bioactive functionalisation of metals used in orthopaedic devices [Publicación periódica] // Journal of Material Chemistry 14 . - 2004. - pág. 2282.

**Elía A. , Martín-Aispuro P., Musante L., Martín-Martinez J.M., Vázquez P.** Variables en la Obtención de Nanosílices Mediante Sol-Gel [Publicación periódica] // CONAMET/SAM. - 2008.

**Gallardo J. , Durán A., Galliano P., de Damborenea J.J.** Electrochemical and physiological behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel [Publicación periódica] // Materials and Corrosion Science. - 2001.

**Gentleman E. , Fredholm Y.C., Jell G., Lotfibakhshaiesh N., O'Donnell M.D., Hill R.G., Stevens M.M.** The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro [Publicación periódica] // Biomaterials 31. - 2010. - págs. 3949-3956.

**Gorustovich A.A. , Steimetz T., Cabrini R.L., Porto Lopez J.M.** Osteoconductivity of strontium-doped bioactive glass particles: A histomorphometric study in rats [Publicación periódica] // Journal of Biomedical Materials Research. - 2010. - págs. Part A 92, 232-237..

**Guglielmi M.** Rivestimenti sottili mediante dip coating con metodo sol-gel [Publicación periódica] // Revista Della Staz. Sper. 4. - 1988. - págs. 197-199.

**Hench L.L. , Wilson J.** An Introduction to Bioceramics [Libro]. - [s.l.] : World Scientific, 1993. - Vol. Advanced Series in Ceramics Vol I.

**Hirschorn B. , Orazem M. E. , Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M.** Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. [Publicación periódica]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2010. - Vols. 55; 6218–6227.

**Hirschorn B. , Orazem M. E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M.** Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters [Publicación periódica] // Electrochimica Acta 55. - 2010. - págs. 6218-6227.

**Innocenzi P. , Guglielmi M., Gobbin M., Colombo P.** Coating of metals by the sol gel dip-coating method [Publicación periódica] // Journal of the European Ceramic Society 10. - 1992. - págs. 431-436.

International Standard ISO 23317:2007(E) // Implants for surgery: In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. - 2007.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

**Jorcín J.B. , Orazem M. E., Pébère N., Tribollet B.** CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy [Publicación periódica]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2006. - Vols. 51; 1473–1479.

**Katti K.S.** Biomaterials in total Joint Replacement, Colloids and Surfaces [Sección del libro]. - 2004.

**Khalid A. , Khan A. T. , Anwar M. S.** X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry for materials analysis and "discovering" the atomic number. [Publicación periódica] // LUMS School of Science and Engineering. - June 28, 2011.

**Kim C.S. , Jeong H.D.** What Originates the Dielectric Permittivity of Silicate-Silsesquioxane Hybrid Thin Films? [Publicación periódica]. - [s.l.] : J. Phys. Chem. B, 2008. - 51 : Vols. 112; 16257-60.

**Kim H.W. , Koh Y.H., Kong Y.M., Kang J.G., Kim H.E.** Strontium substituted calcium phosphate biphasic ceramics obtained by powder precipitation method [Publicación periódica] // J Mater Sci Mater Med 15. - 2004. - págs. 1129-1134.

**Kokubo T. , Takadama H.** How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? [Publicación periódica] // Biomaterials 27, Elsevier. - 2006. - págs. 2907-2915.

**Kokubo T.** Design of bioactive bone substitutes based on biomineralization process [Publicación periódica] // Materials science & engineering C 25. - 2005. - págs. 97 - 104.

Laboratorio de nanotecnología UAM, México DF [En línea] // Proceso sol-gel. - 2010. - www.uam.com.

**Li P. , de Groot K.** Calcium phosphate formation within sol-gel prepared titania in vitro and in vivo [Publicación periódica] // Journal of biomedical materials research 27. - 1993. - págs. 1495 - 1500.

**Liste S. , González P., Serra J., Chiussi S., León B., Pérez-Amor A.** Raman spectroscopic and bioactivity studies on silicate glasses [Publicación periódica] // Journal of Non-Crystalline Solids 320 . - 2003. - págs. 92–99.

**López G. D.** Biodeterioro y corrosión de implantes y prótesis metálicas. [Publicación periódica]. - Buenos Aires : Revista Medicina, 1993. - 260-274 : Vol. 53.

**Lopez G. D.** Revista medicina [Publicación periódica]. - Buenos Aires : Fundación Revista Medicina, 1993. - 260-274 : Vol. 53.

**Marie P.J.** Strontium ranelate: A physiological approach for optimizing bone formation and resorption [Publicación periódica]. - INSERM U606 and University Paris 7, Lariboisière Hospital, 2 rue Ambroise Paré, 75475 Paris cedex 10, France : Elsevier, 2006. - Vols. Bone 38 S10–S14.

**Milosev I.** Effect of complexing agents on the electrochemical behavior of orthopaedic stainless steel in physiological solution [Publicación periódica]. - [s.l.] : Journal of Applied Electrochemistry, 2002. - 32 (311-320).

**Ni G.X. , Lu W.W., Xu B., Chiu K.Y., Yang C., Li Z.Y., Lam W.M., Luk K.D.** Interfacial behaviour of strontium-containing hydroxyapatite cement with cancellous and cortical bone [Publicación periódica] // Biomaterials 27. - 2006. - págs. 5127-5133.

**Notingher I. , Jones J.R., Verrier S., Bisson I., Embanga P., Edwards P., Polak J.M., Hench L.L.** Application of FTIR and Raman spectroscopy to characterisation of bioactive materials and living cells [Publicación periódica] // Spectroscopy 17 . - 2003. - págs. 275–288.

**O'Donnell M.D. , Candarlioglu P.L., Miller C.A., Gentleman E., Stevens M.M.** Materials characterisation and cytotoxic assessment of strontium-substituted bioactive glasses for bone regeneration [Publicación periódica] // Journal of Materials Chemistry. - 2010.

**O'Donnell M.D. , et al.** Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites [Publicación periódica]. - [s.l.] : Acta Biomaterialia, 2008. - Vols. 4; pags: 1455–64.

**O'Donnell M.D. , Hill R.G.** Influence of strontium and the importance of glass chemistry and structure when designing bioactive glasses for bone regeneration [Publicación periódica]. - [s.l.] : Acta Biomaterialia, 2010. - Vols. 6; págs: 2382–2385.

**Orazem M.E. , Tribollet B.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. [Libro]. - New Jersey : Wiley & Sons., 2008.

**Ortiz Islas Q.E.E. , López Goerne T.M.** Síntesis y estudio de nuevos materiales preparados por el proceso de sol-gel de titanía modificada con diferentes iones [Informe]. - Ciudad de México : [s.n.], 2005.

**Panzavolta S. , Torricelli P., Sturba L., Bracci B., Giardino R., Bigi A.** Setting properties and in vitro bioactivity of strontium-enriched gelatin-calcium phosphate bone cements [Publicación periódica] // J. Biomed Mater Res A 84. - 2007. - págs. 965-972.

**Pellegrini N. , Sanctis O., Durán A.** Preparation and microstructure study of borosilicate coatings produced by sol-gel [Publicación periódica] // Journal of Sol-Gel Science and Technology 2. - 1994. - págs. 519-523.

**S.A.I** Advanced Products for Electrochemical Research, ZPlot® and ZView™ for Windows..

**Sanchez C.** Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels [Publicación periódica] // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1992. - págs. 147-148, 1-12.

**Protección y bioactividad de recubrimientos híbridos sol gel funcionalizados con vidrio con Sr sobre acero inoxidable de uso en implantología**

**Tanaka Y. , Saito H., Tsutsumi Y., Doi H., Imai H., Hanawa T.** Active Hydroxyl Groups on Surface Oxide Film of Titanium, 316L Stainless Steel, and Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy and Its Effect on the Immobilization of Poly(Ethylene Glycol) [Publicación periódica]. - [s.l.] : Materials Transactions, 2008. - 4 : Vol. 49; 805 to 811.

**Van Blitterswijk C.A. , Thomsen P.** Tissue Engineering [Libro]. - [s.l.] : Elsevier, 2008.

**Vázquez Vaamonde A. J. , Damborenea González J. J.** Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos [Libro]. - Madrid : CSIC, 2000.

**Wong C.T. , Chen Q.Z. , Lu W.W., Leong J.C., Chan W.K., Cheung K.M., Luk K.D.** Ultrastructural study of mineralization of a strontium-containing hydroxyapatite (Sr-HA) cement in vivo [Publicación periódica] // J. Biomed Mater Res A 70. - 2004. - págs. 428-435.

**Yang J. , Chen J., Song J.** Studies of the surface wettability and hydrothermal stability of methyl-modified silica films by FT-IR and Raman spectra [Publicación periódica] // Vibrational Spectroscopy 50. - 2009. - págs. 178–184.

**Zplot for Windows Electrochem.** Impedance Software Operating Manual [Libro]. - Southern Pines, NC : Part 1 Scribner Ass. Inc., 1998.