



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**RECUBRIMIENTOS VÍTREOS
SILÍCEOS CON PARTÍCULAS
BIOACTIVAS DE WOLLASTONITA Y
NANOTUBOS DE CARBONO
OBTENIDOS POR LA TÉCNICA SOL-
GEL Y DEPOSITADOS SOBRE
ACERO INOXIDABLE 316L**

SAUDITH PATRICIA ÁLVAREZ ESCOBAR

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Física
Medellín, Colombia
2017

RECUBRIMIENTOS VÍTREOS SILÍCEOS CON PARTÍCULAS BIOACTIVAS DE WOLLASTONITA Y NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS POR LA TÉCNICA SOL- GEL Y DEPOSITADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE 316L

SAUDITH PATRICIA ÁLVAREZ ESCOBAR

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ciencias: Física

Director

PhD. Claudia Patricia García García

Codirector:

PhD. Germán Sierra Gallego

Línea de Investigación:

Recubrimientos, Biomateriales

Grupo de Investigación:

Cerámicos y Vítreos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Física
Medellín, Colombia
2017

*Al Dios del cielo por haber creído en mí mucho
antes que yo.*

A la memoria de mi padre.

A mi familia razón de mi esfuerzo.

A mis amigos por acompañarme a soñar.

Agradecimientos

A mí amado JESÚS que me ha sostenido con su amor y bondad durante cada etapa de mi vida.

Agradecimiento especial a mi madre por ser mi apoyo espiritual y moral, a mi familia por su amor incondicional, a Jeisson Pabón por su confianza en mí.

A la profesora Claudia García García, por su invaluable comprensión y colaboración, a la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín y al grupo de investigación Cerámicos y Vítreos por esta gran oportunidad.

A cada persona que directa o indirectamente contribuyó al desarrollo de este trabajo y a mi formación académica.

Resumen

En este trabajo se modificaron superficialmente probetas de acero 316L con fines biomédicos, depositando recubrimientos de sílice obtenidos por sol gel con adición de partículas bioactivas y reforzados con nanotubos de carbono (CNT). La bioactividad *in vitro* de los recubrimientos y el comportamiento frente a la corrosión del sustrato desnudo y recubierto, se estudiaron sumergiéndolos en fluido fisiológico simulado, y observando las fases apatíticas que se formaron en la superficie. Se obtuvieron valores de adherencia de cada tipo de recubrimiento. Se encontró que la inclusión de los CNT previamente purificados y funcionalizados no inhiben la bioactividad de los recubrimientos. Cuando los NTC son depositados junto con las partículas bioactivas contribuyen a la protección del sustrato frente al ataque del medio, y disminuyen el coeficiente de fricción de la superficie del recubrimiento; cuando los CNT son depositados como interfase entre el sustrato y las partículas bioactivas contribuyen al aumento de la adherencia del recubrimiento puesto que actúan como anclaje entre las partículas bioactivas y el sustrato.

Palabras clave: Nanotubos de carbono, acero inoxidable 316L, recubrimientos bioactivos

Abstract

In this work, 316L specimens were modified, depositing silica coatings obtained by sol gel with addition of bioactive particles and reinforced with carbon nanotubes (CNT). *In vitro* bioactivity of the coatings and the corrosion behavior of the substrate were tested by soaking in simulated body fluid and examination the apatite phases formed on the surface. Adherence of every coating was evaluated. The addition of CNT previously purified and functionalized doesn't inhibit the bioactivity of the coatings. When the CNT were deposited together with bioactive particles, the passivity of the substrate increases and the friction coefficient of the surface coating decreases. When CNT were deposited as an interface between the substrate and the bioactive particles, they contributed to increase adhesion since they act as anchor between bioactive particles and substrate.

Keywords: Carbon nanotubes, Bioactive coating, stainless steel 316L

Contenido

	Pag
Resumen.....	VIII
Contenido	IX
Lista de figuras	XI
Abreviaturas.....	XIII
Lista de tablas	XIV
Introducción.....	1
1 Marco Teórico.....	4
1.1 El Acero Inoxidable	4
1.2 Acero Inoxidable Austenítico	7
1.3 Elementos Básicos Del Proceso Sol-Gel	11
1.4 Recubrimientos Bioactivos Mediante La Técnica Sol-Gel.....	15
1.5 1.5 Nanotubos De Carbono (NTC).....	18
1.6 Métodos De Síntesis De Nanotubos De Carbono.....	20
1.6.1 Método De Descarga De Arco	20
1.6.2 Método De Vaporización Laser.....	21
1.6.3 Deposición Química De Vapor (CVD), Pirolisis De Hidrocarburos.	21
1.7 Algunas Aplicaciones Biomédicas De Los NTC.....	25
1.8 Uso De Los Nanotubos De Carbono Como Material De Refuerzo.....	28
1.9 Nanotubos De Carbono: ¿Citotóxicos o Biocompatibles?	30
2 Metodología Experimental.....	32
2.1 Procedimiento Experimental.....	32
2.2 Adecuación Del Sustrato.....	33
2.3 Material Particulado.....	33
2.3.1. Nanotubos De Carbono (NTC).....	33
2.3.2. Partículas De Wollastonita.....	35
2.4 Obtención Del Sol De Sílice.....	35
2.5 Obtención De Las Suspensiones	36
2.5.1 Suspensión NTC-Tritón En El Sol De Sílice.....	36
2.5.2 Suspensión De Wollastonita En El Sol.....	37
2.5.3 Suspensión De NTC-Tritón y Wollastonita En El Sol De Sílice	37
2.5.4 Medición de la viscosidad de las suspensiones.....	37
2.6 Obtención De Los Recubrimientos.....	38
2.6.1 Espesor De Los Recubrimientos.....	41
2.6.2 Adherencia de los recubrimientos al sustrato.....	42
2.6.3 Evaluación De La Bioactividad In Vitro.....	44
2.6.4. Resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos.....	46

3	Resultados	49
3.1	Caracterización Del Sustrato.....	49
3.2	Material Particulado.....	50
3.2.1	Nanotubos De Carbono	50
3.2.2	Partículas De Wollastonita.....	53
3.3	Caracterización De Las Suspensiones.....	55
3.3.1	Medida de la viscosidad de las suspensiones.....	56
3.4	Caracterización De Recubrimientos.....	58
3.4.1	Estimación del Contenido Porcentual De Partículas Adheridas En El Recubrimiento	62
3.4.2	Bioactividad In Vitro.....	63
3.4.3	Espesor De Los Recubrimientos.....	75
3.4.4	Adherencia De Los Recubrimientos.....	79
3.4.4.1	Adherencia del Recubrimiento Tipo I.....	80
3.4.4.2	Adherencia del Recubrimiento Tipo II.....	81
3.4.4.3	Adherencia del Recubrimiento Tipo III.....	82
3.4.4.4	Adherencia de Recubrimiento con Wollastonita.....	83
3.4.5	Caracterización Electroquímica.....	86
4	Conclusiones Y Recomendaciones.....	97
4.1	Conclusiones.....	97
4.2	Recomendaciones.....	98
5	Bibliografía.....	100

Lista de figuras

	Pag
Figura 1. Diagrama de formación de las fases Austenita, Ferrita y Martensita para variados contenidos de Níquel y Cromo.	7
Figura 2. Curvas de formación de carburos durante tratamientos térmicos para aceros inoxidables 304, 304L, 316, y 316L	8
Figura 3. Esquema donde se muestran dos ejemplos de síntesis por el método sol-gel (a) películas de un sol coloidal (b) polvo a partir de un sol coloidal transformado en un gel.....	15
Figura 4. Hoja de Grafeno desenrollada, al plegarse de tal forma que los puntos O y O' queden uno sobre otro se generan estructuras de NTC.....	19
Figura 5. Hoja de grafeno desenrollada, los segmentos OB y OA definen los vectores quiral Ch y traslacional T del nanotubo respectivamente, el rectángulo OAB'B define la celda unitaria del nanotubo, R corresponde a un vector de simetría, la figura corresponde a $Ch = (4,2)$, $T=(4, -5)$, $N = 28$, $R = (1, -1)$	19
Figura 6. Morfología de los NTC según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafito. (a) Enrollamiento con morfología tipo zigzag, (b) quiral, y (c) sillón.....	20
Figura 7. Esquema demostrativo del método CVD (a) horno horizontal, (b) horno vertical, (c) Reactor de lecho fluidizado	22
Figura 8. Representación esquemática del mecanismo por el cual el surfactante ayuda a dispersar los NTC. (a) NTC encapsulado en una cilíndrica micela surfactante (ambos sección transversal y vista de lado), (b) absorción hemicelar de moléculas surfactantes sobre un NTC, (c) absorción aleatoria de moléculas de surfactante sobre un NTC de capa simple	24
Figura 9. Esquema de la metodología experimental llevada a cabo en el presente trabajo	32
Figura 10. Estructura del Tritón X-100, muestra sus dos colas con características hidrófilas e hidrófobas [1]	34
Figura 11. Montaje realizado para la obtención del sol de Sílice	36
Figura 12. Reómetro utilizado en la medición de la viscosidad de las suspensiones....	38
Figura 13. Montaje para la depositación de los recubrimientos	39
Figura 14. Esquema de los recubrimientos depositados (A) tipo I, (B) tipo II, (C) Tipo III	40
Figura 15. Probeta y Montaje realizado para medir el espesor de los recubrimientos ...	41
Figura 16. Área de la sección de semiesfera del indentador en contacto con la muestra	43
Figura 17. Esquema y parámetros del ensayo de adherencia	43
Figura 18. Montaje realizado para hacer ensayos de adherencia	44
Figura 19. Montaje realizado para la inmersión en SBF de las probetas recubiertas	45

Figura 20. Formas posibles que puede tomar la curva de polarización anódica	46
Figura 21. Esquema del montaje para obtener curvas de polarización cíclicas	47
Figura 22. Celda electroquímica usada para el ensayo de polarización cíclica	48
Figura 23. Comparación de difractogramas para AISI 316L sin tratamiento térmico y tratado termicamente a 950°C por dos horas	49
Figura 24. Espectro Ramman del recubrimiento de vidrio de sílice con inclusión de NTC-Tritón	52
Figura 25. (A) Aspecto de la Suspensión de NTC-Tritón en el sol de sílice después de 45 minutos de reposo. (B) Probetas cubiertas con la dispersión NTC-Tritón en el sol de sílice y con el sol de sílice sin NTC-Tritón	53
Figura 26. SEM de las partículas de wollastonita NYDA1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante	53
Figura 27. Distribución de tamaño de partículas de Wollastonita Distribución, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.....	54
Figura 28. Aspecto de la suspensión NTC-Tritón y Wollastonita en la matriz de sol gel luego de 15 minutos de obtener la suspensión	56
Figura 29. Tendencia del valor de viscosidad para la suspensión de sol y NTC, luego de 48 horas de realizada la suspensión	57
Figura 30. Tendencia del valor de viscosidad para la suspensión de sol, NTC y Wollastonita, luego de 48 horas de realizada la suspensión.....	57
Figura 31. Tendencia del valor de viscosidad para la suspensión de sol y Wollastonita, luego de 48 horas de realizada la suspensión	58
Figura 32. Imagen de los recubrimientos vistas al microscopio óptico, magnificación 200X; (a) Tipo I, (b) tipo II, (c) tipo III	60
Figura 33. Fotomicrografías de los recubrimientos sin exponer a SBF; (a) tipo I, (b) tipo II, (c) tipo III	61
Figura 34. Aproximación hecha por el software Image processing Lab sobre la fotomicrografía de un recubrimiento tipo II	62
Figura 35. Fotomicrografía del recubrimiento tipo I a 24 horas de inmersión en SBF ...	63
Figura 36. Fotomicrografías del recubrimiento tipo I a 7 días de inmersión en SBF ...	64
Figura 37. Análisis composicional de la fase formada en el recubrimiento tipo I	65
Figura 38. Fotomicrografía del recubrimiento tipo I a 40 días de inmersión en SBF....	65
Figura 39. Análisis composicional de las fases precipitadas en el recubrimiento tipo I a 40 días de inmersión en SBF	66
Figura 40. Fotomicrografía del recubrimiento tipo II a 24 horas de inmersión en SBF ...	67
Figura 41. Superficie del recubrimiento tipo II a 7 días de inmersión en SBF	67
Figura 42. Composición de la fase precipitada sobre la superficie del recubrimiento tipo II a 7 días de inmersión en SBF	68
Figura 43. Precipitación de apatita sobre la superficie del recubrimiento tipo II a 40 días de inmersión en SBF.....	68
Figura 44. Análisis composicional de las fases precipitadas sobre el recubrimiento tipo II a 40 días de inmersión	69
Figura 45. Superficie del recubrimiento tipo III a 24 horas de inmersión en SBF.....	70
Figura 46 Superficie del recubrimiento tipo III a siete días de inmersión en SBF.....	71
Figura 47. Análisis composicional de la superficie del recubrimiento tipo III a 7 días de inmersión en SBF.....	71
Figura 48. Superficie del recubrimiento Tipo III a 40 días de inmersión en SBF	72
Figura 49. Análisis composicional sobre varios puntos de la superficie del recubrimiento tipo III a 40 días de inmersión en SBF.....	72

Figura 50. Comparación entre los sistemas (A) de García [2] ,(B) de Mendoza [3] y los recubrimientos (C) tipo I, (D) tipo II y (E) tipo III del presente trabajo. Luego de 33 días de inmersión en SBF.....	74
Figura 51. Análisis EDS de los recubrimientos de (A) Mendoza [3], (B) tipo I (C) tipo II, (C) tipo III; luego de 33 días de exposición en SBF.....	74
Figura 52. Perfil de relieve para recubrimientos tipo I (a) sobre el acero 316L (b) sobre vidrio	75
Figura 53. Perfil de relieve de recubrimientos tipo II (a) sobre acero 316L (b) sobre vidrio	76
Figura 54. Perfil de relieve de recubrimientos tipo III, (a) sobre acero 316L (b) sobre vidrio	77
Figura 55. Huella del ensayo de indentación sobre recubrimiento tipo I. magnificación x 20X.....	80
Figura 56. Huella del ensayo de micro indentación sobre recubrimiento tipo II; magnificación x20	81
Figura 57. Huella de indentación sobre el recubrimiento tipo III. Magnificación x20.....	82
Figura 58. Huella de indentación sobre recubrimiento con Wollastonita. Magnificación x20.....	83
Figura 59. Curvas de polarización para el Acero desnudo a varios tiempos de inmersión en SBF; 24 horas, 7 días y 40 días	87
Figura 60. Curvas de polarización para recubrimiento tipo I y acero 316L desnudo a 24 horas, 7 días y 40 días de inmersión en SBF	88
Figura 61. Curvas de polarización para recubrimiento tipo II y acero 316L desnudo a 24 horas, 7 días y 40 días de inmersión en SBF	90
Figura 62. Curvas de polarización para el sustrato con recubrimiento tipo III a varios tiempos de inmersión en SBF	92
Figura 63. Curvas de polarización para recubrimientos tipo I, tipo II, tipo III y acero desnudo a 40 días de inmersión en SBF	94

Lista de tablas

	Pag
Tabla 1. Composición química del acero inoxidable Austenítico 316L (UNS S31603)	9
Tabla 2. Resumen del tipo de morfología del nanotubo de carbono según los valores de m, n, y el ángulo quiral θ	20
Tabla 3. Resumen de las capas depositadas en los recubrimientos Tipo I, Tipo II, Tipo III y la de sol con Wollastonita	41
Tabla 4. Composición del SBF usado en las pruebas <i>in vitro</i>	44
Tabla 5. Ficha técnica de los NTC (suministrado por el fabricante)	50
Tabla 6. Composición química e impurezas de la wollastonita (CaSiO ₃), NYDA1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante	54
Tabla 7. Estimación porcentual de partículas adheridas a la superficie de los recubrimientos tipo I, tipo II y tipo III	62
Tabla 8. Espesor de los recubrimientos obtenidos y comparado con el de sol-wollastonita reportado en la bibliografía	78
Tabla 9. Resumen de los valores promedio tomados del ensayo de adherencia para distancia de ruptura, carga crítica, coeficiente de fricción y adherencia de los recubrimientos tipo I, tipo II, tipo III y de sol con Wollastonita	84
Tabla 10. Porcentaje de aumento o disminución del valor de adherencia para recubrimientos tipo I, tipo II y tipo III con relación al recubrimiento sol-wollastonita	86
Tabla 11. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el acero desnudo a varios tiempos de inmersión en SBF	88
Tabla 12. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el recubrimiento tipo I a varios tiempos de inmersión en SBF	89
Tabla 13. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el recubrimiento tipo II a varios tiempos de inmersión en SBF	91
Tabla 14. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el recubrimiento tipo III a varios tiempos de inmersión en SBF	93
Tabla 15. Valores de voltaje de picado para recubrimientos tipo I, tipo II, tipo III y acero desnudo a 40 días de inmersión en SBF	95

Abreviatura Término

<i>SBF</i>	Fluido fisiológico simulado
<i>NTC</i>	Nanotubos de carbono
<i>MWNTC</i>	Nanotubos de carbono de capa múltiple
<i>SWNTC</i>	Nanotubos de carbono de capa simple
<i>E_{pic}</i>	Voltaje de picado
<i>E_{pas}</i>	Voltaje de pasivación
<i>E_{corr}</i>	Potencial de corrosión
<i>I_{pas}</i>	Corriente de pasivación

Introducción

Los biomateriales se pueden definir como materiales biológicos, naturales o sintéticos tales como piel, madera, metal o cualquier elemento cuyo objetivo es reemplazar funciones de los tejidos u órganos vivos. En otras palabras, un biomaterial es una sustancia farmacológicamente inerte diseñada para ser implantada o incorporada dentro del sistema vivo.

Como los biomateriales se implantan con el objeto de reemplazar y/o restaurar tejidos vivos o sus funciones; es inherente que estén expuestos de manera temporal o permanente a fluidos corporales, por tal razón uno de los requisitos de los biomateriales es que sean resistentes al ataque de los fluidos fisiológicos del cuerpo, que sean químicamente inertes, con buenas propiedades mecánicas y físicas entre otras.

Los metales, dadas sus prestaciones mecánicas, son materiales muy apropiados para el reemplazamiento de piezas óseas. Es así como existen algunos metales y aleaciones metálicas que han sido usadas como biomateriales para el reemplazamiento de piezas dentales y prótesis tales como las aleaciones de titanio y las de cromo, ya que presentan estabilidad química, baja densidad, resistencia a la corrosión y resistencia mecánica. Sin embargo, la posibilidad de liberación de iones metálicos como resultado de la interacción con el medio fisiológico circundante, aparte de su relativo alto costo, limita su uso.

Las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y 316LVM son los biomateriales más utilizados en nuestro medio para la fabricación de implantes y piezas de reemplazamiento debido a su relativo bajo costo comparado con los de las aleaciones de titanio y cromo, pero estas aleaciones tienen limitaciones a largo plazo, debido a la liberación de iones metálicos que tiene lugar durante la interacción de estos aceros con los fluidos fisiológicos. Una estrategia para minimizar la liberación de iones además de promover la bioactividad y ofrecer resistencia a la corrosión, es la modificación superficial de los implantes metálicos, por medio de recubrimientos inorgánicos cerámicos o vítreos.

Depositar un recubrimiento sobre su superficie es una posible solución para el problema, sin embargo, la mayoría de las técnicas de depositación involucran altas temperaturas que son perjudiciales para la aleación metálica.

La técnica sol gel para la depositación de recubrimientos resulta ser muy apropiada, puesto que no involucra altas temperaturas perjudiciales para el sustrato, además de ofrecer otras ventajas como estabilidad química de las capas, permite la obtención de recubrimientos híbridos con inclusión de otra clase de partículas para promover la bioactividad.

A la fecha, se han depositado recubrimientos obtenidos por la técnica sol gel que han promovido la bioactividad del implante *in vivo* e *in vitro*. Sin embargo, la adherencia de este tipo de recubrimientos es pobre, limitando la vida útil del implante y aumentando los riesgos para el paciente que los use. Se hace necesario entonces incluir algún tipo de refuerzo que mejore la adherencia del recubrimiento al sustrato.

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC), ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías debido a que poseen propiedades estructurales, físicas, eléctricas y mecánicas extraordinarias.

Dadas sus propiedades, es posible pensar en la inclusión de nanotubos de carbono (NTC) como fase de refuerzo en recubrimientos bioactivos, lo cual puede constituir una alternativa de modificación superficial de biomateriales metálicos que resulten en recubrimientos bioactivos con buenas propiedades mecánicas y resistentes a la corrosión.

Para realizar el presente estudio se tuvo en cuenta las siguientes hipótesis previas y objetivos

Hipótesis previas

- La inclusión de nanotubos de carbono multicapa previamente refinados y funcionalizados en un recubrimiento vítreo silíceo con partículas de wollastonita no inhibe la bioactividad *in vitro* de dicho recubrimiento.

- La inclusión de nanotubos de carbono multicapa previamente refinados y funcionalizados en un recubrimiento vítreo silíceo con partículas de wollastonita mejora la adherencia y la resistencia a la corrosión de dicho recubrimiento en fluido simulado.

Objetivo General

Desarrollar, mediante la técnica Sol-Gel, recubrimientos vítreos sobre acero inoxidable 316L, que contengan partículas de wollastonita y nanotubos de carbono, con el fin de estudiar su bioactividad, su resistencia a la corrosión en fluidos fisiológicos simulados y su propiedad mecánica de adherencia

Objetivos Específicos

- Desarrollar conocimientos y destrezas necesarias para la obtención de recubrimientos bioactivos, resistentes mecánicamente y a la corrosión sobre acero inoxidable 316L.
- Obtener una suspensión homogénea de los Nanotubos de Carbono y de las partículas bioactivas en un sol de sílice
- Estudiar la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos de sílice que contienen nanotubos de carbono y wollastonita, en fluido fisiológico simulado (SBF)
- Establecer y efectuar una batería de pruebas que permitan caracterizar los recubrimientos obtenidos en cuanto a su resistencia a la corrosión en SBF y propiedades mecánicas, de acuerdo a las técnicas disponibles en el medio.
- Determinar espesores de los recubrimientos depositados por técnica dip-coating sobre probetas de acero inoxidable 316L
- Determinar valores de adherencia de los recubrimientos de sol y material particulado depositados sobre un sustrato de acero inoxidable 316L mediante la técnica de rayado por microindentación

1. MARCO TEÓRICO

1.1 El Acero Inoxidable

Los aceros inoxidable son aleaciones mayoritariamente de Fe-C-Ni, aunque pueden contener elementos minoritarios como cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Manganeseo (Mn), Silicio (Si), y Cobre (Cu) entre otros. Los aceros inoxidable más simples consisten en aleaciones de hierro-cromo, sin embargo, el sistema hierro-cromo binario puede dar lugar a una amplia variedad de microestructuras con diferentes propiedades mecánicas. El diagrama de equilibrio Fe-Cr, muestra dos rasgos característicos de dicha aleación: por un lado, la presencia de la fase sigma alrededor del 50% de contenido de Cromo y por otro lado el restringido campo de la fase Austenita a menudo llamado bucle Gamma. (Figura 1).

Los aceros inoxidable se clasifican en cuatro grandes grupos, según la estructura cristalina y mecanismo de endurecimiento utilizado en tres de aceros inoxidable, ferríticos, martensíticos, Austenítico y Austenoferríticos.

Los aceros inoxidable ferríticos son esencialmente aleaciones binarias hierro-cromo que contienen de un 12 a un 30% de Cr (figura 1) y contenido de carbono hasta 0.08%. Se denominan ferríticos ya que ésta es su fase predominante, con una estructura cúbica centrada en el cuerpo correspondiente al Fe (alfa α); el cromo tiene la misma estructura cristalina que el hierro, extendiendo la región de fase alfa (α) y suprimiendo la región de fase gamma (γ). Como resultado se forma un bucle de austenita que a partir del 12% de Cr desaparece completamente (figura 1). Estos aceros inoxidable son magnéticos, presentan buena resistencia mecánica y moderada ductilidad derivada del endurecimiento por solución sólida y por deformación. No obstante, la presencia de carburos precipitados en estos aceros disminuye en alguna medida su resistencia a corrosión.

Los aceros inoxidable martensíticos son igualmente aleaciones que contienen del 12 al 17% de Cr, pero en este caso con suficiente carbono, del 0.15 al 1.2%, que le permite obtener estructura martensítica; la cual tiene explicación en las bajas o moderadas

velocidades de enfriamiento, en la cual los átomos de Carbono pueden difundirse hacia afuera de la estructura austenítica. De este modo, los átomos de hierro se mueven ligeramente para convertir su estructura en una tipo BCC. Esta transformación gamma-alfa tiene lugar mediante un proceso de nucleación y crecimiento dependiente del tiempo (si aumentamos la velocidad de enfriamiento no habrá tiempo suficiente para que el carbono se difunda en la solución y, aunque tiene lugar algún movimiento local de los átomos de Fe, la estructura resultante no podrá llegar a ser BCC, ya que el carbono está “atrapado” en la solución). La estructura resultante denominada martensita, es una solución sólida sobresaturada de carbono atrapado en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Esta estructura reticular altamente distorsionada es la principal razón para la alta dureza de la martensita, ya que como los átomos en la martensita están empaquetados con una densidad menor que en la austenita, entonces durante la transformación (que lleva a la martensita) ocurre una expansión que produce altos esfuerzos localizados que dan como resultado la deformación plástica de la matriz. Puesto que la composición de los aceros inoxidable martensíticos al enfriarlos desde el estado Austenítico se ajusta para optimizar la resistencia y dureza, la resistencia a la corrosión es relativamente pobre comparada con los aceros de los otros grupos. [4]

Los aceros inoxidables austeníticos son esencialmente aleaciones ternarias Fe-Cr-Ni que contienen entre un 16 y un 25% de Cr y desde un 7 a un 20% de Ni. Estas aleaciones se denominan austeníticas debido a que su estructura CCC corresponde a la de la austenita del acero que la estabiliza el contenido en níquel. Esta estructura permite la elevada conformabilidad que poseen estos aceros. Los aceros inoxidables austeníticos tienen normalmente mejor resistencia a la corrosión que los ferríticos y martensíticos, ya que se evita la formación de carburos precipitados. Sin embargo, si estos aceros son calentados o enfriados lentamente desde altas temperaturas, a través del rango de 900 a 500°C, se produce una difusión de carbono hacia borde de grano que, al combinarse con el cromo de las inmediaciones para formar carburos, disminuye el contenido de cromo en una estrecha franja inmediata al borde de grano produciendo una susceptibilidad a la corrosión intergranular. Esta dificultad puede evitarse descendiendo al máximo el contenido en carbono, por debajo del 0.03%, lo que reduce la migración del mismo al borde de grano, y añadiendo elementos como el Vanadio, Titanio o Niobio, formadores preferenciales de carburos, que impidan la combinación del cromo con el carbono[4]. Estos aceros se tratarán posteriormente con más detalle.

Los aceros inoxidables Austenoferríticos o Duplex son aquellos cuyo contenido de cromo varía entre 18 y 36%, Níquel de más de 4.5%; puede adicionarse Nitrógeno, Cobre, Molibdeno, Silicio y Tungsteno para controlar el balance de la configuración metalográfica y dar ciertas características a la resistencia a la corrosión. Son aceros magnéticos, no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, tienen buena soldabilidad, la estructura

dúplex mejora la resistencia a la corrosión de fractura bajo tensiones en presencia de ambientes con iones de cloruro.

En la figura 1 se aprecia la formación de las distintas fases del acero inoxidable con la variación en el contenido de níquel y cromo; se observa que a mayores contenidos de níquel por encima de 12% y con la adecuada adición de cromo se favorece la formación de Austenita. La fase ferrita se ve favorecida en porcentajes de cromo mayores del 12% y menores del 10% de níquel, y la fase Martensita para porcentajes de níquel de menos del 18% y cromo menos del 15%.

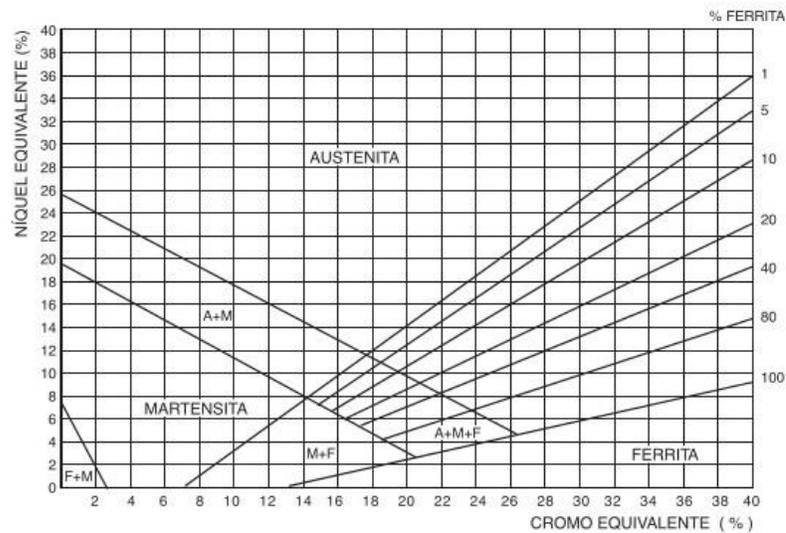


Figura 1. Diagrama de formación de las fases Austenita, Ferrita y Martensita para variados contenidos de Níquel y Cromo. [5]

1.2 Acero Inoxidable Austenítico

Son aceros esencialmente terciarios, (Fe, Cr, Ni); contienen entre 16 y 25% de Cr, 7 y 20% de Ni, y 0.03 y 0.08% de C. Se denominan Austeníticos debido a su estructura FCC, propia del hierro γ ; esta estructura la proporciona el níquel. Su presencia, como así también manganeso, carbono y nitrógeno, es necesaria para bajar la temperatura del intervalo γ y evitar la transformación alotrópica $\gamma - \alpha$. Estos aceros normalmente tienen mayor resistencia a la corrosión que los ferríticos y martensíticos [6]. La adición de cromo a dichas aleaciones hace que su resistencia a la corrosión aumente progresivamente debido a la formación de una película de Cr_2O_3 llamada capa pasiva; con una adición de aproximadamente 12% de cromo el material se hace resistente aún en atmósferas

corrosivas. Cuando el acero es sometido por algún tiempo a temperaturas entre los 450 y 850°C precipitan carburos de cromo en bordes de grano dejando pobre en Cromo la zona vecina al borde, lo que facilita el fenómeno denominado “corrosión intergranular” [5](figura 2). Una alternativa para disminuir la precipitación de carburos de cromo es disminuir el contenido de carbono a un nivel más bajo (0.03 %), o bien agregar niobio o titanio; estos elementos tienen mayor tendencia a formar carburos que el Cr, permitiéndole a este último permanecer en solución sólida en el hierro y así mantener su capacidad de resistencia a la corrosión.[6]

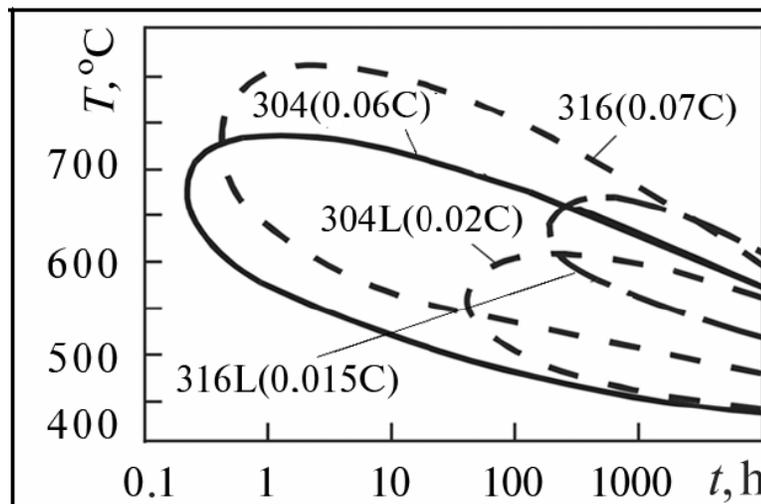


Figura 2. Curvas de formación de carburos durante tratamientos térmicos para aceros inoxidables 304, 304L, 316, y 316L[6]

Dentro de la gama de los aceros Austeníticos de la serie 300 se tienen el acero 303(18% Cr, 9% Ni, 0.15% S) al cual se le agrega azufre para mejorar la maquinabilidad. Se usa en conectores, cerraduras, tuercas, tornillos, partes maquinadas, y partes para bombas[6]. El acero 304 (0.03%C, 18% Cr, 9% Ni), el cual es ampliamente usado en aplicaciones que necesitan resistencia al ataque intergranular, como equipos de procesos químicos, manejo de alimentos y equipos para hospitales. El acero 304L (18% Cr, 8% Ni, menos del 0.03%C) tiene el mínimo riesgo de corrosión intergranular en los procesos de soldadura. Los aceros 309 (0.2%C y el 309S con 0.08%C) y 309S (23%Cr, 13%Ni) se usan en calentadores de aire y en equipos para tratamientos térmicos del acero. El tipo 310 (25% Cr, 20% Ni) representa la composición más altamente aleada en el rango de los aceros Austeníticos, proporciona gran resistencia a la corrosión y oxidación. Los tipos 201 y 202 (0.1% C) se caracterizan por tener alta resistencia a la tracción, poseen bajo contenido de níquel, en lugar ello tiene otros elementos como Si, Mn y N que ayudan a estabilizar la fase austenita. Los tipos 301 (17% Cr, 7% Ni) y 302 (18% Cr, 8% Ni) en los cuales la reducción de níquel ha sido reemplazada por adiciones de Manganeso y Nitrógeno, han sido ampliamente

usados en la construcción de vagones de ferrocarril[5]. Al 316 (18%Cr, 12%Ni, 2.5Mo, 0.08%C) se le agrega Mo para mejorar la resistencia a la tracción a altas temperaturas, se usa en equipos para el procesamiento de alimentos, farmacéutico, fotográfico y textil.[5]

Dentro de la familia de los aceros 316, el Acero inoxidable 316L (18%Cr, 12%Ni, 2.5%Mo) es la versión con más bajo contenido de carbono, menos del 0.03% en peso (tabla 1). Esto lo hace inmune a la sensibilización (precipitación de carburo en los límites de grano). Este acero es más resistente a la corrosión que el 304 aún en ambientes con presencia de iones cloruro (ambientes marinos o fluidos fisiológicos), y no es generalmente soldable usando métodos de soldadura de oxiacetileno. El acero 316L puede ser trabajado utilizando las técnicas de trabajo en caliente más comunes. La temperatura óptima de trabajo de forjado en caliente debe estar entre 1150 y 1260°C y no debe ser inferior a 930°C. Posteriormente se debe someter a trabajo de recocido para proporcionarle máxima resistencia a la corrosión entre 420 y 815° C durante 2 horas y enfriarse lentamente sin el peligro de precipitación intergranular, pero de todas maneras si los tiempos a esa temperatura son prolongados, no son totalmente inmunes a la formación de carburos que deterioren la resistencia a la corrosión. No requieren, como los aceros inestabilizados, enfriarse en agua luego del proceso de recocido.[7] Entre las aplicaciones más comunes para el acero 316L se cuentan equipos de fabricación de alimentos especialmente en presencia de cloruros, farmacéuticas, aplicaciones marinas, aplicaciones arquitectónicas, correderas y en aplicaciones Biomédicas incluyendo clavos, tornillos e implantes totales de cadera y rodilla.[7]

Grado		C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Fe
316L	%Min	-	-	-	-	-	16.0	2.0	10.0	-	Balance
	%Max	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	18.0	3.0	14.0	0.1	

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable Austenítico 316L (UNS S31603)

El acero inoxidable Austenítico 316L (AISI 316L) ha sido ampliamente usado en implantes biomédicos ortopédicos[8-10]; el éxito de estos implantes en el cuerpo humano depende de su bioseguridad, Biocompatibilidad y biofuncionalidad en el entorno donde el implante sea colocado. Pero el ambiente del cuerpo humano es agresivo puesto que el plasma humano es rico en sales como el cloruro de sodio de modo que puede generar la corrosión de los implantes, provocando la liberación de partículas del material del implante en el tejido circundante causando una reacción negativa del cuerpo hacia el mismo. [11]

Modificar superficialmente el acero 316L depositando un recubrimiento sobre el mismo puede ser una alternativa de solución al problema de la corrosión en medios fisiológicos [12-14]. Es así como se han depositado recubrimientos por diferentes técnicas y de diferentes composiciones. Se ha usado electroforesis para depositar capas de wollastonita sobre acero inoxidable 316L, las cuales resultaron ser bioactivas después de un estudio *in vitro* [15], Mediante la técnica de Sputtering se depositó un recubrimiento de CuAlO_2 sobre acero inoxidable 316L con fines biomédicos. Los ensayos de nanoindentación revelaron que la dureza de la superficie del acero aumentó notablemente luego de la depositación de la película de CuAlO_2 . Los ensayos electroquímicos realizados sobre el material recubierto, revelaron que las propiedades anticorrosivas del acero mejoran considerablemente con la deposición de CuAlO_2 [16]. Se han depositado capas de Hidroxiapatita (HAP) sobre acero inoxidable 316L demostrando no solo su bioactividad sino también su resistencia a la corrosión [17]. Se modificó la superficie de implantes de acero 316L usando un proceso de fabricación comercial conocido como LENSTM (Laser-engineered net shaping) como técnica de depositación de Hidroxiapatita. Las superficies modificadas se caracterizaron en términos de dureza, microestructura y capacidad de formación de apatita. Los resultados mostraron que controlando parámetros como la potencia del láser se puede controlar el espesor del recubrimiento, sin embargo, la dureza del mismo no mejoró notablemente. Después de sumergir por tres días en SBF, las muestras modificadas superficialmente mostraron que la formación de apatita mejoró significativamente comparado con las muestras de acero o modificadas [18]. Se han depositado capas de fluorapatita con sustituciones de Mg sobre la superficie del acero inoxidable 316L mediante la técnica sol-gel usando Dip-coating y aplicando tratamiento térmico a 600°C. El recubrimiento obtenido estuvo completamente libre de grietas, y mejoró su resistencia a la corrosión en solución Ringer y en solución salina; se logró optimizar la cantidad de Mg de manera que se observó que el acero recubierto con sustituciones de Mg liberó menos cantidad de iones metálicos al hacer el test de curvas de polarización potenciodinámicas comparado con el acero desnudo [14]. Se han realizado deposiciones de biovidrio 45S5 sobre acero inoxidable 316L por la técnica sol-gel con el fin no sólo de bioactivar la superficie del acero sino también de mejorar su resistencia a la corrosión[19]. Las inclusiones de polvos bioactivos en los recubrimientos sobre acero inoxidable también son usadas con frecuencia para mejorar las propiedades bioactivas del sustrato. La obtención de un recubrimiento silíceo por la vía sol gel con adición de un polvo bioactivo de composición 57.44% CaO, 35.42% SiO_2 y 7.15% P_2O_5 , depositado sobre acero inoxidable 316L potenció la bioactividad *in vitro* del mismo y además comprobó que es posible obtener Biocompatibilidad y unión espontánea del implante al hueso simultáneamente.[20]

Por otra parte la deposición de un recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre un implante metálico de acero inoxidable 316L mediante la técnica sol gel, promovió la unión entre el hueso y los materiales del implante y mejoró la resistencia a la corrosión del sustrato inmerso en fluido corporal simulado (SBF) por 30 días, en comparación con el acero desnudo[19].

Se ha comprobado que es posible considerar la modificación superficial del acero inoxidable 316L mediante la deposición de recubrimientos como una alternativa de solución a los problemas de corrosión en ambientes fisiológicos, aparte de que la inclusión de recubrimientos puede mejorar la bioactividad del sustrato contribuyendo a la unión del implante con el hueso. Dentro de las técnicas más asequibles en nuestro medio por la sencillez en el método de síntesis y relativo bajo costo se cuenta la técnica sol-gel como método de obtención de capas para realizar la modificación superficial del sustrato de acero 316L.

1.3 Elementos Básicos Del Proceso Sol-Gel

El proceso sol gel llamado también “química suave” permite elaborar un material sólido a partir de una solución usando un sol o gel como paso intermedio (figura 3) y con temperaturas mucho menores de lo que es posible con métodos tradicionales de preparación. Permite el procesamiento de polvos de vidrios, cerámicos y películas delgadas o fibras. La síntesis de materiales sólidos por la ruta sol-gel con frecuencia implica reacciones de química húmeda, basada en la transformación molecular de precursores en red de óxidos por medio de las reacciones de hidrólisis y condensación [21].

En el proceso sol-gel se llevan a cabo tres procesos principalmente: La preparación del sol, la gelación del mismo y la eliminación del solvente. Los precursores (materiales de partida) para la preparación de un coloide consiste de un elemento metal o metaloide rodeado por varios enlaces; un ejemplo de estos son los precursores comunes de óxido de aluminio incluidas las sales inorgánicas como $Al(NO_3)_3$ y compuestos orgánicos como $Al(OC_4H_9)_3$ [22].

El primer paso es la mezcla; este es uno de los aspectos más importantes del proceso sol-gel; ya que éste ofrece la posibilidad de diseñar materiales únicos; especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metalorgánico para formar un gel polimérico.

1

2

La clave consiste en diseñar el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M. Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ - donde M es el metal y R un radical alquilo; los cuales cumplen este requisito. Los más comúnmente utilizados para la preparación de geles basados en sílice son tetrametoxisilano - $Si(OCH_3)_4$ - y tetraetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$, conocidos respectivamente por MTOS y TEOS respectivamente.[23]

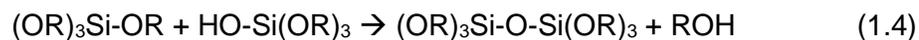
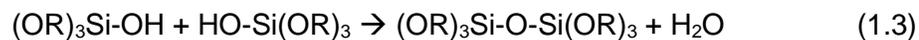
El precursor de alcóxido de sílice líquido $Si(OR)_4$ reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y policondensación, En esta reacción un ion hidroxilo se une a un átomo de metal, como se muestra en la reacción 1.1.



Donde la R representa un protón, OR un grupo alquilo y ROH un alcohol; dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes se puede completar la hidrólisis es decir que todos los grupos OR sean reemplazados por OH (Reacción 1.2)



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse y dar paso a la reacción de condensación tal como se muestra en la reacción 1.3 ó 1.4



Los pasos de Hidrólisis y la poli condensación pueden ser acelerados o ralentizados utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajos; las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH altos; las partículas aumentan su tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. En el caso de que se utilicen diversos cationes para formar redes de óxidos mezclados, es

necesario un paso inicial para formar el complejo mixto. Después de la compleja operación de polimerización, formación del sol, y gelificación, se forma un gel micro poroso de alta superficie específica constituido por partículas muy pequeñas (aprox. 2nm) con una fórmula aproximada por: $(MO)_x(m'O)_x'(OH)_y(OR)_z$. Lo que pre configura la red del óxido correspondiente.[23]

En la condensación se libera una pequeña molécula de agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para formar una larga cadena con moléculas de silicio por el proceso de polimerización.[22].

Con el paso del tiempo, la poli condensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan entre sí para formar una estructura tridimensional. Este paso es conocido como gelificación. Durante este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, que influye directamente en la velocidad del proceso de poli condensación. Así, por ejemplo, a bajos valores de pH, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar entre sí y agregarse formando cadenas, originando así un gel polimérico. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílice, a $pH=1.7$, donde la carga superficial es nula. En el caso contrario, para altos valores de pH, donde la solubilidad es mayor, las partículas aumentan de tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes. En este caso, se origina la formación de un gel coloidal.[23]

Tras la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración. La polimerización de los grupos hidroxilo que no habían reaccionado aumenta la conectividad de la red; este proceso sucede a la vez que se da un cierto encogimiento de la misma. La sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada, debido a la expulsión del líquido de los poros.[23]

Finalmente, la maduración se refiere al proceso de disolución y reprecipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red, pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad, como la temperatura, el pH, la concentración y el tipo de disolvente.

Posteriormente se inicia el proceso de secado; en el cual uno de los principales problemas a la hora de preparar materiales masivos (monolíticos) es evitar la fractura del gel durante

el mismo, dichas fracturas se presentan debido a las tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a la interfase líquido-vapor. Las grietas comienzan si estas diferencias de presión son mayores que el módulo elástico del material.

La solución directa es hacer que el líquido se evapore a una velocidad muy reducida. Esta técnica, aunque es efectiva, resulta poco práctica debido a los tiempos de secado son excesivamente largos; tarda semanas, incluso meses formar un gel seco monolítico “xerogel”. Una alternativa para acelerar el proceso de secado es añadir aditivos químicos controladores del secado DCCAs (drying control chemical additives), los cuales modifican la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los residuos no deseados. Los DCCAs se incorporan a la mezcla inicial antes de la gelificación, y tras un tratamiento calorífico, se obtiene un xerogel sin fracturas.[23]

Finalmente se da el paso de la sinterización; el cual es un proceso de densificación de la red conducido por la energía interfacial. La red sólida se mueve por flujo viscoso o por difusión para eliminar la porosidad; en geles con gran superficie porosa, la fuerza que gobierna este proceso es suficientemente grande como para producir el sinterizado a temperaturas excepcionalmente bajas, donde los procesos de transporte son relativamente lentos. De hecho, la cinética de la densificación en los geles no es sencilla debido a los procesos de deshidroxilación y de relajación estructural. Por debajo de 700°C el sinterizado ocurre por procesos de difusión debido a reacciones químicas, mientras que por encima de 750°C el mecanismo de flujo viscoso empieza, cuya energía de activación depende del contenido en hidroxilos.[23]

Por su versatilidad y fácil manejo, mediante la técnica sol-gel ha sido posible obtener membranas porosas[24], nanocompuestos[25], películas delgadas[26], nanopartículas[27], fibras[28], materiales híbridos[29] y vidrios bioactivos[30].

Se puede considerar la utilización de la técnica sol gel como una alternativa acertada para depositar recubrimientos sobre acero inoxidable ya que no involucra altas temperaturas superiores a los 550°C, ni largos tiempos de exposición que puedan afectar negativamente el sustrato de acero 316L promoviendo la precipitación de carburos de cromo en el proceso de densificación de las capas depositadas [19, 31-33]

En la figura 3 se esquematiza el método sol-gel para la obtención de capas sobre un sustrato determinado

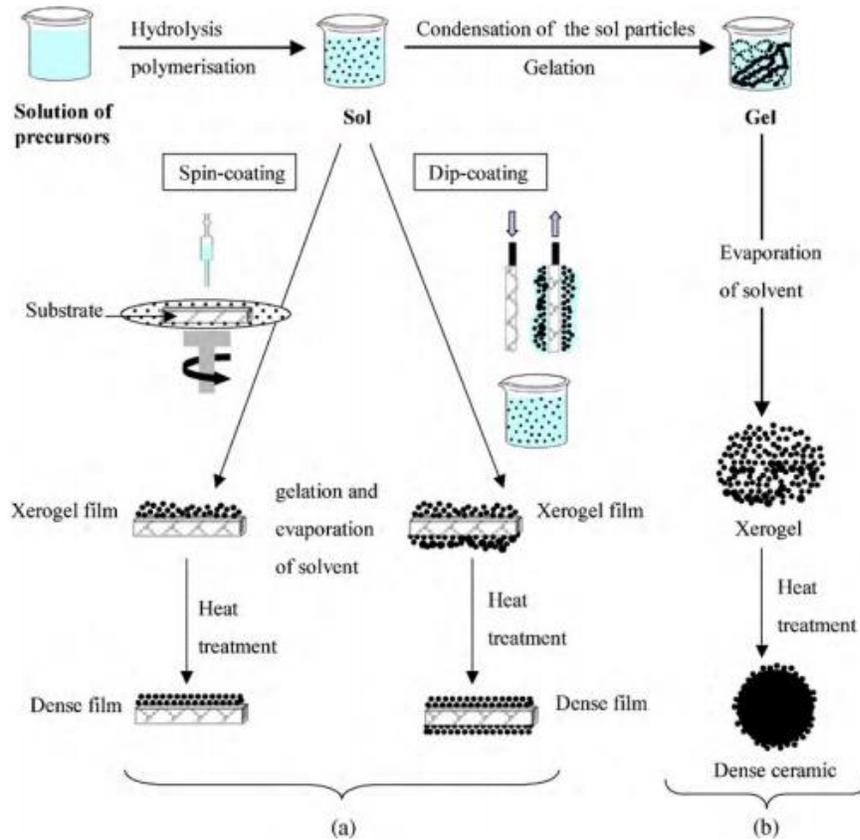


Figura 3. Esquema donde se muestran dos ejemplos de síntesis por el método sol-gel (a) películas de un sol coloidal (b) polvo a partir de un sol coloidal transformado en un gel.[21]

1.4 Recubrimientos Bioactivos Mediante La Técnica Sol-Gel

Debido a la capacidad de los vidrios bioactivos para formar enlaces químicos y biológicos con el hueso [34] y la necesidad de mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316L en ambientes fisiológicos, se han producido diversos recubrimientos que combinan estas propiedades para darle un mayor valor agregado al sustrato para desempeñarse en ambientes fisiológicos.

Algunos recubrimientos bioactivos obtenidos por medio de la técnica sol gel y depositados sobre el acero 316L por medio de inmersión; luego de ser expuestos a solución de Ringer en algún período de tiempo; han revelado un aumento en el potencial de picadura y una disminución de la corriente de pasivación comparado con el sustrato desnudo; lo que da cuenta de un comportamiento mejorado contra la corrosión por parte del revestimiento.[35]

Se obtuvo un recubrimiento de vidrio bioactivo de composición (57,44% de CaO, 35,42% de SiO₂ y 7,15% de P₂O₅) mediante la técnica de sol-gel, el cual fue depositado por Dip-Coating y tratado a 300°C por 5 horas, para la mejora de la Biocompatibilidad de los implantes de acero inoxidable 316L utilizados en odontología y cirugía ortopédica. El recubrimiento se mostró libre de grietas y homogéneo, la formación de una capa de composición apatítica confirmó la bioactividad del polvo de biovidrio al ser sumergido en fluidos fisiológicos a 37°C de temperatura. El recubrimiento de biovidrio también mejoró la resistencia a la corrosión de los sustratos de Acero Inoxidable 316L recubiertos en comparación con los no recubiertos[33]. Recubrimientos bioactivos de Fluorapatita modificada con Magnesio fueron obtenidos mediante la técnica sol-gel a partir de precursores como pentóxido de fósforo P₂O₅, Nitrato de Calcio Ca(NO₃)₂·4H₂O y Nitrato de Magnesio Mg(NO₃)₂·6H₂O y posteriormente depositados por Dip-Coating sobre acero inoxidable, proporcionando al acero Biocompatibilidad y resistencia a la corrosión en una solución Ringer, a temperatura y pH fisiológicos. Sin embargo estos recubrimientos no mostraron Bioactividad [36]. Se ha recubierto Acero inoxidable AISI 316L depositando dos tipos de capas híbridas sol-gel, la inferior usando TEOS y MTES y la superior usando γ MPS(3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane) y HEMA (hydroxyethyl methacrylate). Se comprobó que la capa superior mostró bioactividad in vitro al ser inmersa en SBF por 30 días usando partículas bioactivas de composición SiO₂-CaO-P₂O₅ con tamaños de partícula menos de 20 micras mientras que la inferior actuó como barrera anticorrosión para el sustrato[37]

Recubrimientos bioactivos a partir de TEOS, MTES, catalizado con ácido nítrico (0.1 mol/l) y con adición de partículas bioactivas de composición CaO 47.29%, SiO₂ 35.69% y P₂O₅ 17.01%; han sido obtenidos por la técnica sol-gel y depositados sobre acero 316L mediante Dip-Coating; los ensayos in vitro sumergiéndolo en Fluido Fisiológico Simulado (SBF) revelaron que el recubrimiento promueve la bioactividad de la superficie del acero. Las pruebas in vivo evidenciaron la formación de tejido nuevo al rededor del implante y además se comprobó que el recubrimiento actúa como una barrera que evita la migración de iones metálicos del sustrato hacia el tejido circundante.[31]

Un revestimiento silíceo obtenido por sol-gel con contenido de hidroxiapatita, vidrio bioactivo y partículas de vitrocerámico se depositaron sobre acero inoxidable 316L; las muestras revestidas se probaron adicionalmente in vitro para estudiar sus propiedades electroquímicas y la respuesta bioactiva. Las propiedades electroquímicas fueron evaluadas por medio de ensayos de polarización potencio dinámicas utilizando fluido corporal simulado (SBF) como electrolito, las pruebas in vitro de bioactividad se realizaron sumergiendo las muestras recubiertas en SBF a 37 ° C con una relación de área / volumen de 0.35cm/ml para diferentes períodos. Los revestimientos mejoraron la resistencia a la corrosión del sustrato de acero y en pruebas in vitro revelaron que todas las películas muestran signos de bioactividad. [38]

Un Recubrimiento doble capa obtenido por sol-gel a partir de TEOS y MTES fue depositado por Dip-Coating, la primera capa del mismo a base de TEOS-MTES y el segundo TEOS-MTES y 10% de partículas Wollastonita; los recubrimientos fueron sometidos a tratamiento térmico por 0.5 horas a 450°C y sumergido en SBF por 60 días, lo que reveló la bioactividad in vitro. Las pruebas in vivo realizadas en hueso fémur de ratas permitió verificar la formación de tejido en la periferia del implante, tanto en contacto con el hueso viejo (zona de remodelación) y la médula (hueso nuevo); Los resultados no mostraron presencia de iones nocivos o partículas metálicas en los tejidos circundantes.[39]

Se hizo la bioactivación de un recubrimiento de sílice obtenido por la técnica sol-gel y se depositó sobre acero inoxidable 316L, a través de la incorporación de partículas de wollastonita homogéneamente distribuidas en la matriz de sílice, dichas partículas de wollastonita actuaron como puntos de nucleación y crecimiento de las fases bioactivas a partir de 5 días de inmersión en SBF y se completa la formación de dichas fases bioactivas a los 33 días de inmersión, logrando crecer homogéneamente sobre el sustrato recubierto.[32]

Se ha conseguido bioactivar recubrimientos sobre el acero inoxidable 316L, con lo cual se ha podido mejorar el comportamiento corrosivo de los implantes al estar sumergidos por períodos de tiempo en soluciones con contenido de sales que se asemejen al pH de los fluidos corporales empleando la técnica sol gel en la depositación de los recubrimientos. Por otra parte, es acertado pensar en la inclusión de una fase de refuerzo para los ya obtenidos recubrimientos bioactivos que apunte hacia la mejora de propiedades mecánicas.

1.5 Nanotubos De Carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono (NTC) son cilindros huecos que consisten en hojas de grafeno individuales o múltiples enrolladas sobre un cilindro como se ilustra en la figura 6. Su estructura consta de enlaces puros de carbono unidos entre sí por un enlace covalente híbrido sp_2 . Los nanotubos tienen extraordinarias propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas que derivan de las especiales propiedades de los enlaces de carbono, su naturaleza única cuasi-unidimensional, y su simetría cilíndrica; por otra parte la red de grafito sobre la que se basa la estructura del nanotubo es bien conocida por su resistencia y elasticidad, proporcionando de esta manera inigualable resistencia mecánica[40].

El diámetro de un nanotubo es de tamaño nanométrico, su longitud puede ser mayor que $1 \mu\text{m}$ hasta el orden de algunos cientos de micras, se denominan nanotubos de carbono de capa simple(SWNTC) a aquellos que constan de una sola hoja de grafeno enrollada sobre sí misma, y nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT) a aquellos conformados por varias hojas de grafeno enrolladas sobre sí mismas.[41].

La estructura del nanotubo de carbono está especificada por el vector (OA) en la figura 4, el cual corresponde a una sección del nanotubo perpendicular al eje del nanotubo (se le llamará línea ecuatorial del nanotubo), en la figura 4 se muestra la hoja de grafeno desenrollada. En donde la dirección del segmento OB corresponde con la dirección del eje del nanotubo, y la dirección OA corresponde al ecuador. Al tener en cuenta los sitios cristalográficamente equivalentes O, A, B y B' y enrollando la hoja de grafeno de modo que los puntos O y A coincidan (y los puntos B y B' coincidan). Los vectores **OA** y **OB** definen el vector quiral **Ch** y vector traslacional **T** respectivamente. El vector quiral puede ser expresado por los vectores unitarios del espacio real \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 como se expresa en la ecuación (2)[41]

$$Ch = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (n, m \text{ enteros } 0 \leq |m| \leq n) \quad \text{Ec (2) [41]}$$

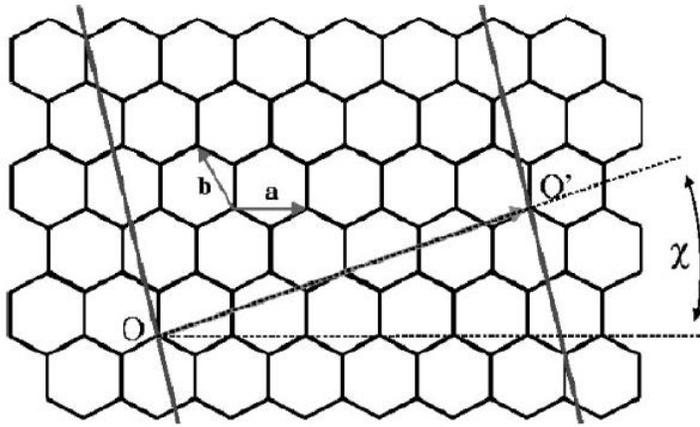


Figura 4. Hoja de Grafeno desenrollada, al plegarse de tal forma que los puntos O y O' queden uno sobre otro se generan estructuras de NTC[40, 42]

La morfología del nanotubo está determinada por el vector quiral, es decir por los valores m y n , así si $n=m$ la morfología del nanotubo es de tipo sillón, esto es $Ch=(n,n)$, un nanotubo tipo zigzag corresponde a $m=0$ o $Ch=(n,0)$, y por último si $n \neq m$, es un nanotubo de tipo quiral es decir $Ch=(n,m)$ (figura 4). El ángulo θ de la figura 5, recibe el nombre de ángulo quiral y se define como el ángulo entre los vectores Ch y a_1 con los valores de θ en el rango $0 < |\theta| < 30^\circ$ debido a la simetría hexagonal de la red de grafeno. El ángulo quiral denota la inclinación de los hexágonos con respecto al eje del nanotubo [41].

En la tabla 2 se encuentran resumidos los valores de n,m y θ en cada tipo de morfología de nanotubos, y en la figura 8 se observa la diferencia morfológica de los nanotubos con la quiralidad del mismo

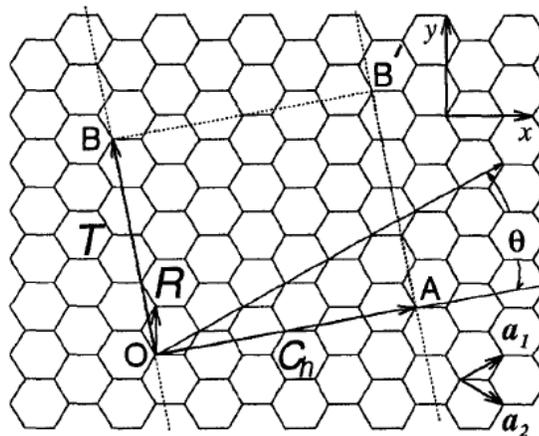


Figura 5. Hoja de grafeno desenrollada, los segmentos **OB** y **OA** definen los vectores quiral Ch y traslacional **T** del nanotubo respectivamente, el rectángulo **OAB'B** define la

celda unitaria del nanotubo, R corresponde a un vector de simetría, la figura corresponde a $Ch = (4,2)$, $T=(4, -5)$, $N = 28$, $R = (1, -1)$. [41]

Tipo	θ°	Ch	Forma de la sección transversal
sillón	30°	(n, n)	Tipo cis 
zigzag	0°	$(n,0)$	Tipo trans 
quiral	$0 < \theta < 30^\circ$	(n, m)	Mezcla entre tipo trans y tipo cis

Tabla 2. Resumen del tipo de morfología del nanotubo de carbono según los valores de m , n , y el ángulo quiral θ . [41]

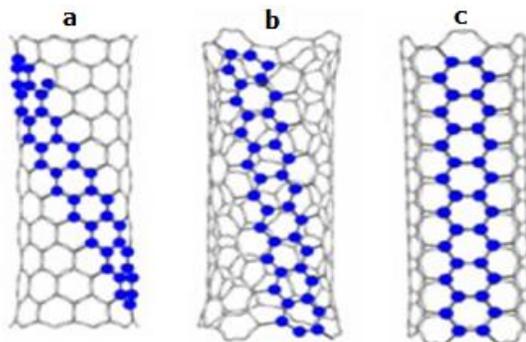


Figura 6. Morfología de los NTC según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafito. (a) Enrollamiento con morfología tipo zigzag, (b) quiral, y (c) sillón. [43]

1.6 Métodos De Síntesis De Nanotubos De Carbono

En la actualidad existen diversos métodos de síntesis de NTC sin embargo se mencionarán a continuación algunos de los más comunes

1.6.1 Método De Descarga De Arco

Se pueden producir NTCPS o NTCPM por medio del método de descarga de arco. Aunque con algunas variantes entre tipos de NTC. El método esencialmente consiste en dejar pasar una corriente directa a través de dos electrodos de grafito de alta pureza en el interior

de una atmósfera de He, lo cual origina un arco. Durante la producción del arco, se forman depósitos sobre el cátodo, mientras que el ánodo se consume. Estos depósitos se cubren con una capa gris dura en la periferia; el centro que se observa oscuro y es blando, contiene nanotubos y partículas de grafeno. Para que se formen los nanotubos de carbono de capa simple (SWNTC), se requiere de un catalizador metálico. Esta técnica es costosa ya que requiere de electrodos de grafito de alta pureza, polvos metálicos, y gases inertes como Ar y He también de alta pureza. Adicionalmente, no hay control sobre las dimensiones de los NTC y además de ellos se forman otras partículas como carbono amorfo y nanopartículas de carbono, por lo que la purificación es un paso adicional en el proceso[44]

1.6.2 Método De Vaporización Laser

Un haz de laser (532nm), es focalizado en un compuesto de metal con grafito que constituye el blanco, este blanco es puesto en horno a alta temperatura (1200°C). El láser barre la sección de superficie del blanco bajo control computacional para mantener una superficie suave y uniforme para la vaporización. El hollín que se produce por la vaporización es arrastrado por un flujo de gas Ar que fluye desde la zona de alta temperatura y es depositado en un colector de cobre refrigerado por agua que se ubica más abajo, justo fuera del horno. Esta técnica favorece el crecimiento de SWNTC. Los MWNTC sólo son generados empleando especiales condiciones de reacción. Entre las desventajas de este método están que se producen un pequeño depósito de carbón, la técnica no resulta económica ya que se usa grafito de alta pureza y los requerimientos de potencia del láser son altos. Además el rendimiento de los NTC producidos no es alto en comparación con otros métodos.[45]

1.6.3 Deposición Química De Vapor (CVD) O Pirolisis De Hidrocarburos

Mientras que el método de descarga de arco es capaz de producir grandes cantidades de nanotubos no purificados, esfuerzo significativo está siendo dirigida hacia los procesos de producción que ofrecen rutas más controlables para la síntesis de nanotubos. Aquí, el catalizador se deposita en un contenedor de cerámica o cuarzo que se pone en un tubo de cuarzo; la mezcla de reacción que contiene una fuente de hidrocarburo y un gas inerte se hace pasar sobre el lecho de catalizador a temperaturas que van desde 500 ° C a 1100 ° C; el sistema se enfría entonces a temperatura ambiente.[45]

En principio, la deposición química de vapor es la descomposición catalítica de hidrocarburos o monóxido de materia prima de carbono con ayuda de soportes catalizadores de metal de transición. En general, el experimento se lleva a cabo en un

2

2

horno de flujo a presión atmosférica; hay dos tipos de modalidad de horno, uno es una configuración horizontal, el segundo es una configuración vertical (Figura 7) . La aplicación de horno horizontal es la más popular, esta es usada más comúnmente y se lleva a cabo tal cual como se describe en el párrafo anterior. La configuración del horno vertical se emplea generalmente para la producción en masa continua de fibras de carbono / nanotubos. Aquí el catalizador y la fuente de carbono se inyectan en la parte superior del horno y los filamentos resultantes crecen durante el vuelo y se recogen en la parte inferior de la cámara; partículas ultra finas metálicas del catalizador se introducen en el reactor ya sea en forma directa o se forman in situ usando precursores tales como metalocenos. Por último, el reactor de lecho fluidizado es una variación del horno vertical, aquí los soportes catalizadores se ponen generalmente dentro del horno y se usa un flujo ascendente de los gases de materia prima de carbono, esta variación del método incluye que los catalizadores permanezcan mucho más tiempo en el horno que en la técnica vertical flotante. En general el mecanismo de crecimiento de nanotubos en el proceso de CVD implica la disociación de las moléculas de hidrocarburos catalizadas por el metal de transición, y la saturación de los átomos de carbono en la nanopartícula metálica. La precipitación de carbono de la partícula metálica conduce a la formación de sólidos de carbono tubulares en una estructura de SP^2 . Las características de los nanotubos de carbono producidos por el método de CVD dependen de las condiciones de trabajo tales como la temperatura y la presión de operación, el tipo, volumen y concentración de hidrocarburos, la naturaleza, el tamaño y el pretratamiento de catalizador metálico, la naturaleza del soporte y el tiempo de reacción.[45]

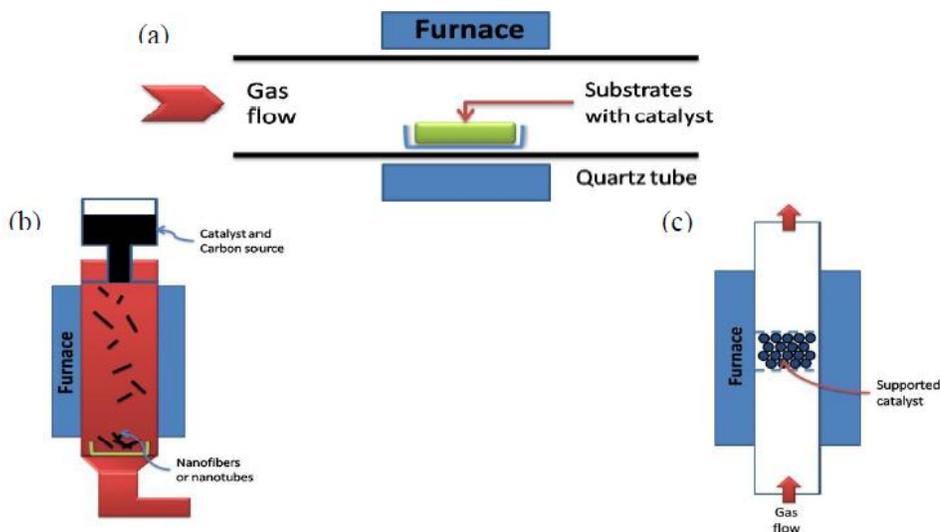


Figura 7. Esquema demostrativo del método CVD (a) horno horizontal, (b) horno vertical, (c) Reactor de lecho fluidizado[45]

El proceso de **purificación o refinamiento** de nanotubos de carbono consiste en aislar a los nanotubos de otras partículas como carbón amorfo, nanopartículas de carbón, ceniza o residuos de catalizadores metálicos como resultado de los métodos de síntesis[41]; los tres métodos que han sido utilizados con limitado éxito para la purificación de nanotubos son fase gas, fase líquida y métodos de intercalación.. Las clásicas técnicas químicas para purificación (tal como filtrado, cromatografía y centrifugación) han sido tratadas, pero no han resultado tan efectivas para eliminar nanopartículas de carbono, carbono amorfo y otras especies indeseadas. El calentamiento disminuye preferencialmente la cantidad de carbono desordenado relativo a los nanotubos de carbono. El calentamiento podría ser utilizado para purificación excepto que podría resultar en un aumento del diámetro de los nanotubos debido a la acumulación de capas epitaxiales de carbono a partir del carbono en la fase de vapor.[41]

El método fase gas remueve nanopartículas de carbono y carbono amorfo en presencia de nanotubos por oxidación y proceso quema-oxidación[46]. Lentamente se remueven capa por capa el carbono amorfo, carbono desordenado o material con defectos pentagonales de las capas cilíndricas del nanotubo, lo que resulta en unas perfectas y estables capas de grafeno. Este método fue usado primero para sintetizar nanotubos de capa simple. La reacción de oxidación para los nanotubos de carbono es activada térmicamente energía de 225kJ/mol en aire. El proceso de purificación fase gas tiende a quemar muchos de los nanotubos[41]; así que los nanotubos de carbono que se obtienen luego de la purificación por este método son generalmente de multicapas con diámetros en el rango de 20-200Å y longitudes entre 10nm-100nm [46] puesto que los de diámetro más pequeño tienden a ser oxidados con las nanopartículas.

El método de fase líquida para la remoción de nanopartículas y otras formas de carbono no deseadas ha sido empleado con algún éxito; aplicando tratamiento con permanganato de potasio KMnO_4 el cual tiende a dar mayor rendimiento que el método en fase gas, pero los resultados en nanotubos de menor longitud[41].

Finalmente, la intercalación de muestras de nanotubos no purificados con $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ resulta en la intercalación nanopartículas y otras especies de carbono, pero no los nanotubos que tienen estructuras cerradas. Así la remoción química de las especies intercaladas puede ser llevadas a cabo[47]

De igual manera posterior a la purificación en ocasiones y dependiendo del uso es necesario incluir un segundo proceso a los nanotubos de carbono para evitar su aglomeración al ser dispersos en otros medios a dicho proceso se le conoce como funcionalización.

La funcionalización de los NTC es básicamente un proceso de modificación superficial que consiste en adherir a la superficie del NTC las moléculas o grupos funcionales de un surfactante, es decir un compuesto polar y apolar a la vez[42], cuya principal característica estructural es su dualidad: una región hidrófila de la molécula también llamada grupo de cabeza polar se adhiere a la solución y la región hidrofóbica o grupo de cola apolar se adhiere a la superficie del NTC [42]; en la figura 8 se aprecia el esquema de este proceso. El proceso de funcionalización mejora la miscibilidad en medios líquidos como agua, alcohol entre otros haciendo posible la dispersión de los NTC sin aglomeración de los mismos y mejora su Biocompatibilidad [48]

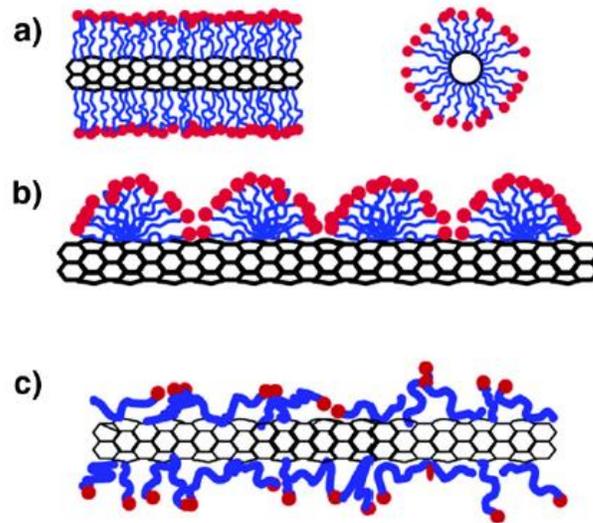


Figura 8. Representación esquemática del mecanismo por el cual el surfactante ayuda a dispersar los NTC. (a) NTC encapsulado en una cilíndrica micela surfactante (ambos sección transversal y vista de lado), (b) absorción hemicelular de moléculas surfactantes sobre un NTC, (c) absorción aleatoria de moléculas de surfactante sobre un NTC de capa simple[42].

Se han usado diversas formas de modificación química de la superficie de los NTC o funcionalización , con el objetivo de lograr una buena dispersión ya que es una manera eficaz de prevenir la agregación de los mismos[49]. Existen dos enfoques de funcionalización de nanotubos, la funcionalización covalente y no covalente

La funcionalización covalente se basa en la unión covalente de grupos funcionales de carbono en los extremos o en las paredes del NTC y se asocia con un cambio de

hibridación sp^2 a sp^3 debido a la reacción de algunas moléculas de alta reactividad química como el flúor [50]. Este tipo de funcionalización mejora la solubilidad y es un método no destructivo de purificación porque incluye en la superficie un grupo aromático o anillo de benceno comúnmente utilizado para disminuir la agregación del CNT en el agua[46]

La funcionalización no covalente es particularmente atractiva puesto que ofrece la posibilidad de absorber varios grupos funcionales sobre la superficie del NTC sin perturbar la hibridación SP^2 de la hoja de grafeno. Este enfoque ha sido el más estudiado en los últimos años, el tratamiento no covalente con surfactantes o polímeros ha sido ampliamente usado en dispersiones en medios acuosos y medios orgánicos para obtener alta dispersión de los NTC[42] .

Muchos autores muestran que al usar surfactantes no iónicos tales como el Cloruro de Sodio Dodecil (SDS), Cloruro de Cetil trimetil Amonio(NaDDBS) y TritónX100 en el proceso de funcionalización de los NTC, aplicados antes de la dispersión en la solución en un polímero compuesto, reducen en gran medida la aglomeración y el entrelazamiento de los nanotubos[42, 51]

Se ha demostrado que la funcionalización de los nanotubos de carbono mediante un tratamiento de reflujo ácido previo facilita la electrodeposición de recubrimientos de Ni - CNT con nanotubos de carbono individuales dispersos homogéneamente en la matriz de níquel y un bajo nivel de porosidad. estos revestimientos exhibieron buena consistencia mecánica con muy poca desviación en valor de dureza medido[52]

El uso del Tritón X100 como agente para funcionalizar NTC en recubrimientos con adición de partículas de bioglass 45S5 sobre acero conduce a la obtención de un recubrimiento homogéneo y denso con partículas de CNT bien dispersos[53]

1.7 Algunas Aplicaciones Biomédicas De Los NTC

Con relación a las aplicaciones biomédicas de los nanotubos hace falta mucha más investigación por tanto se sabe poco de la aplicación y potencial biológico de los NTC debido a su relativo reciente descubrimiento.[54] La principal barrera a vencer en lo que se

refiere a la aplicación biológica de los NTC es su Biocompatibilidad [55] y la solubilidad en soluciones acuosas. Tras la revisión del tema de su citotoxicidad y Biocompatibilidad, se encontraron observaciones respecto a su toxicidad. Algunos aspectos que se destacan son la respuesta inflamatoria que presentan los macrófagos (células del sistema inmunitario) al ser expuestos a los NTC. Además, la modificación química o solubilizarían de los nanotubos reduce su toxicidad[43], sin embargo es imperativo investigar sobre el efecto en vías respiratorias y piel, por ser los principales puntos de exposición al contacto con estos en su manipulación [56]

Respecto a la toxicidad, se resalta que en un trabajo relativamente reciente (2006) se encontró que al administrar a ratones tanto SWNTC como MWNTC dopados con nitrógeno (Cinc), éstos últimos no causaron la muerte de ningún animal, contrario a lo que se encontró cuando se administró MWNTC por las vías nasal, oral, intratraqueal, e intraperitoneal. En este caso se encontró que la inyección intratraqueal causaba la muerte de los ratones por disnea, dependiendo la magnitud del efecto de las dosis empleadas. Al contrario, dosis extremadamente altas de Cinc administradas directamente en la tráquea de los ratones solo indujeron respuestas inflamatorias, mientras que todas las demás rutas de administración no provocaron signos de estrés o cambios en los tejidos de los ratones tratados. Por ello los autores sugieren que en este sentido los Cinc pudiesen tener ventajas en aplicaciones biológicas [57]

En el ámbito de la solubilidad, los NTC naturales son altamente insolubles en medios acuosos y en la mayoría de los solventes comunes; sin embargo, mediante el acoplamiento de grupos químicos en la superficie, en los extremos y en la cavidad interna, pueden volverse solubles en solventes orgánicos y en soluciones acuosas[58]. A este proceso se le llama funcionalización y los NTC funcionalizados pueden ser posteriormente conjugados con aminoácidos, péptidos bioactivos, proteínas y otras moléculas, encontrando así un gran número de aplicaciones biológicas potenciales[59, 60]

Los Nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f) tienen particular potencial en el transporte, liberación y entrega de moléculas biológicamente activas. Se ha demostrado, por ejemplo, que los NTC, funcionalizados con amonio (NTC-f) se asocian con plásmidos a través de interacciones electrostáticas[61]. Estos NTC-f, al interactuar con células de mamífero, penetran las membranas celulares e ingresan a las células, entregando el ADN de manera muy eficiente, ya que se han detectado niveles de expresión genética hasta diez veces mayores que cuando se utiliza ADN solo. Además de ello, los NTC-f mostraron baja toxicidad. Este descubrimiento es muy importante porque establece el potencial de uso de los NTC en sistemas terapéuticos avanzados. Entre estos sistemas terapéuticos sobresalen aquellas relacionadas directamente con enfermedades devastadoras, como el cáncer y el SIDA[62]

En trabajos recientes se logró el transporte y suministro del ARN pequeño de interferencia (siRNA) mediante el uso de NTC[60] al interior de células T(linfocitos) para silenciar la expresión de receptores del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) y reducir la infección causada por este mismo. Sin embargo se encontró que los NTC podrían inducir la apoptosis(muerte celular regulada genéticamente) de los linfocitos T, con dosis altas de NTC[63]. Por otra parte, se ha visto que se puede lograr la destrucción selectiva de células cancerosas HeLa al internalizar NTC funcionalizados con folatos y su activación con radiación infrarroja. También se ha logrado que la superficie de los NTC se asemeje a la superficie de células vivas, conjugándolos con glicopolímeros; se observó que la estabilidad de esos NTC en solución acuosa se extendió por varios meses sin degradación de los polímeros. Una característica muy útil para estudios biológicos es la fluorescencia intrínseca de los NTC en el rango del infrarrojo cercano. Mediante esta propiedad se ha determinado la farmacocinética de internalización de NTC en tejidos animales, con una vida media de aproximadamente una hora[64]

Por otra parte otros estudios revelan que los nanotubos de carbono han demostrado un positivo comportamiento in vivo[65, 66], mientras que la experimentación in vitro ha demostrado que los nanotubos de carbono se pueden utilizar en una variedad de diferentes formas de aumentar tanto la proliferación celular y la diferenciación osteogénica. Estos métodos incluyen el uso de nanotubos de carbono como material conductor para exponer las células a estimulación eléctrica[67, 68] con fines regenerativos del tejido óseo; la adición de nanotubos de carbono con morfologías especificados para controlar arquitectura[69], nanoescala[70] o añadir patrones especificados a un sustrato[71], la creación de materiales compuestos de CNT para mejorar las propiedades mecánicas y / o Biocompatibilidad de dicho material [72, 73], y cambiar el comportamiento químico de un material a través de la adición de nanotubos de carbono con grupos funcionales [74, 75] por otra parte , el uso de nanotubos de carbono en sustratos sintéticos de hueso podrían permitir que los ingenieros de tejidos aprovechen la morfología de los nanotubos de carbono, su afinidad para adsorber una corona compuesta de proteínas que estimula la adhesión celular entre los NTC y la célula.[76]

Se puede entonces pensar en que la inclusión de NTC como material de refuerzo en compuestos y recubrimientos con aplicaciones biomédicas bajo ciertas condiciones como son el previo refinamiento y la funcionalización para ser implantadas ya que de esta manera resultarían ser inofensivos para las células y demás organismos vivos.

1.8 Uso De Los Nanotubos De Carbono Como Material De Refuerzo

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías por la ingeniería debido a que poseen propiedades estructurales, físicas, eléctricas y mecánicas extraordinarias[61]. Es así como los nanotubos de carbono tienen potenciales aplicaciones como, depósitos contenedores de hidrógeno[77-79], supercapacitores[80, 81], almacenamiento de energía electroquímica [82], sensores para detección de gases[83-85], por último como refuerzo para materiales compuestos[86, 87] y recubrimientos[88, 89] entre otras[90, 91].

Debido a los efectos de la mejora de sus propiedades mecánicas y estructura única, los NTC se pueden utilizar para fabricar materiales compuestos y revestimientos con excelente rendimiento tribológico, por ejemplo el revestimiento compuesto de Ni-P-CNT exhibió mejor resistencia al desgaste y menor coeficiente de fricción comparado con un revestimiento compuesto de Ni-P-SiC y uno de Ni-P-grafito; así como también se demostró que una matriz compuesto de CNT/Cu mostró mejor comportamiento tribológico que la de Cobre puro.[92]

Al incluir NTC a un recubrimiento de Hidroxiapatita (HA) sobre titanio se observó que la inclusión de los NTC lideró la formación de un recubrimiento homogéneo y libre de grietas y se pudo comprobar la bioactividad *in vitro* del mismo de igual manera se observó que la inclusión de los NTC en el recubrimiento de HA indujo una mejor proliferación de células comparado con el recubrimiento de Hidroxiapatita puro. [89]

La sinterización y caracterización de híbridos porosos tridimensionales basados en PVA combinados con vidrio bioactivo y reforzados con nanotubos de carbono funcionalizados al ser evaluados mediante ensayos de comprensión axial para ser comparados con el híbrido tridimensional de referencia mostró que el promedio de límite elástico fue (4.4 ± 1.0) MPa para el material reforzado con NTC y (2.3 ± 0.9) MPa para el material de referencia; también se observó que el módulo de Young mejoró en aproximadamente un 30% para los híbridos con NTC modificados superficialmente (CNT-COOH). Por lo tanto en lo que se refiere a propiedades mecánicas, los resultados mostraron claramente la

viabilidad de la utilización de dichos híbridos reforzados con NTC funcionalizados en la reparación de tejido de hueso esponjoso.[93]

Finalmente, la inclusión de grupos funcionales sobre la superficie de los nanotubos de carbono los hace capaces de dispersarse homogéneamente en otro medio orgánico sin el problema de la aglomeración, de tal manera que se pueden aprovechar los nanotubos como medio de refuerzo para ser incluidos en compuestos o recubrimientos.

A escala nanométrica obtener una buena dispersión de los mismos dentro de otras fases como medios acuosos u orgánicos que los contenga es de vital importancia para alcanzar un producto final con las propiedades como resistencia a la tracción y valor del módulo elástico deseados[42], por ello algunos trabajos se han centrado en el desarrollo de surfactantes con el fin de lograr una homogénea dispersión de NTC [47, 94] [95, 96]. Los NTC pueden ser utilizados para mejorar las propiedades tribológicas de compuestos y recubrimientos [92], tales como la codeposición de NTC en un baño de Ni-Co que resultó en un compuesto Ni-Co-CNT con cambios en la estructura que mejoraron el comportamiento tribológico y mecánico de la aleación inicial Ni-Co[47].

Los nanotubos de carbono también usados como material de refuerzo en distintos tipos de recubrimientos con variadas formas de depositación han mostrado un excelente desempeño[47, 92] . Por ejemplo, se han aplicado técnicas convencionales para obtener recubrimientos reforzados con nanotubos de carbón. Deposición Electroforética de bioglass 45s5 sobre acero inoxidable 316 L [5], La deposición de hidroxiapatita con NTC sobre una superficie de Titanio por deposición de aerosol resultó en un denso recubrimiento libre de poros y microgrietas, con resistencia y módulo elástico significativamente mejorado que sin adición de NTC[97]

Por otra parte, se demostró que los recubrimientos de Níquel (Ni – CNT) que contienen nanotubos de carbono funcionalizados mostraron significativamente mayor resistencia al desgaste que el recubrimiento de níquel puro en condiciones de desgaste alternativo seco empleado. Además, se encontró que el aumento de la fracción de volumen de nanotubos de carbono dentro de la matriz de níquel mejora aún más la resistencia al desgaste. Esto se explica por El recubrimiento de Ni-CNT formó y retuvo una capa de transferencia de óxido que cubre la mayoría de la huella de desgaste, mientras que la superficie de la huella de desgaste en el revestimiento de níquel era en gran parte de metal desnudo. Así, se propone que los nanotubos de carbono estimulan la formación de esta capa de transferencia reduciendo la interfase entre el metal y la capa de transferencia, logrando adherir el material suelto a la matriz subyacente impidiendo de este modo la transferencia

de material desgastado de la huella. Este material suelto y oxidado se acumula para formar una capa de transferencia de protección que reduce la resistencia al desgaste[52].

Recientes trabajos demostraron como los nanocompuestos de polímeros y nanotubos ofrecen las ventajas de los polímeros tales como claridad óptica, viscoelasticidad y buenas propiedades de barrera combinadas con la resistencia de los NTC[98].

1.9 Nanotubos De Carbono: ¿Citotóxicos o Biocompatibles?

Si bien existen estudios en los que se afirma la citotoxicidad de los nanotubos de carbono debido a la presencia de residuos metálicos como el cobalto; resultado del proceso de síntesis[99], y en otros estudios in vitro se afirma que aun aplicando el proceso de funcionalización con grupos COOH sobre la superficie de los nanotubos, estos resultan siendo citotóxicos a los tejidos epiteliales de venas humanas[100]; incluso la incompatibilidad de los mismos con la sangre humana[101], sin embargo existe otro tanto en los que se afirma lo contrario; por ejemplo se dice que la modificación superficial de los mismos; con grupos hidroxilo MWCNT-OH, estudiados en líneas de células L02 de hígado humano normal, reveló un aumento de la Biocompatibilidad de estos, comparada con los nanotubos multicapa prístinos pMWNTC[102].

De igual manera otros estudios in vitro demuestran que el diseño de biomateriales tridimensionales micro porosos; al combinar ácido polidiláctico (PDLLA) y un compuesto de nanotubos de carbono con oxido de grafeno (PDLLA/MWNTCO-OG) funcionalizados uniendo grupos que contienen oxígeno en su superficie; muestran no sólo una adhesión celular significativa, además no presentaron efecto citotóxico, al igual que una proliferación bactericida reducida; adicionalmente, produjeron tejidos mineralizados en fluido biológico simulado[103].

-Este tipo de andamios que resultan la combinación de nanotubos de carbono multicapa con polvos de óxido de grafeno (50% p/p) PDLLA / MWCNTO-GO no sólo mostraron su marcada citocompatibilidad; sino que también se observó que no eran citotóxicos; permitiendo además interacciones celulares tipo osteoblasto y la formación de nódulos de matriz mineralizada; promoviendo la regeneración de tejido óseo comparada con los andamios controles PDLLA.[104]

El polvo MWCNTO-GO metálico unido por el polímero PDLLA abre una nueva rama de aplicaciones, incluyendo bioelectroanálisis, sistemas de administración controlada de fármacos, al igual que en la ingeniería de tejidos[103].

Si bien estos estudios parecen contradecirse; lo cierto es que el camino aún sigue abierto para continuar estudiando la citotoxicidad o Biocompatibilidad de los nanotubos de carbono, luego de la adhesión de diferentes grupos funcionales y su estudio in vitro en diferentes condiciones sobre diversas líneas de cultivos celulares.

2.2. Adecuación Del Sustrato

Los sustratos utilizados fueron probetas de Acero inoxidable Austenítico 316L, de dimensiones 0.5cm X 3cm X 4cm, perfectamente pulidas usando lijas de carburo de Silicio de granulometría descendente, es decir, lijas desde número 80 hasta 1000, y brilladas sobre paño usando una suspensión de partículas de Alúmina de tamaño 0,5 micras, hasta obtener una superficie a espejo en ambas caras de la probeta.

Así mismo se utilizaron sustratos de vidrio de dimensiones 0.1cm X 2cm X 6cm que facilitaron la caracterización morfológica y estructural de los recubrimientos.

Tanto los sustratos metálicos como los vidrios fueron cuidadosamente lavados usando detergente alcalino y agua destilada, y fueron sometidos a sonicación en alcohol para garantizar que su superficie se encuentra totalmente libre de grasa.

El sustrato de acero inoxidable 316 L fue sometido a caracterización mediante difracción de rayos X, tal cual llega y luego de tratarlo térmicamente a 950°C durante dos horas con el objetivo de verificar las modificaciones que tienen lugar en el material.

2.3. Material Particulado

2.3.1 Nanotubos De Carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono utilizados son nanotubos de capa múltiple (MWNTC) suministrados comercialmente por la empresa Nanostructured & Amorphous materials Inc. Texas, los cuales se encuentran sin el proceso de purificación ni funcionalización.

Los nanotubos se sometieron a un proceso de purificación el cual consiste en retirar de su superficie impurezas que pueden aparecer tras el proceso de síntesis de los mismos. Estas impurezas pueden ser: carbono amorfo, cenizas y residuos de metales usados como soporte catalítico de la reacción. Los nanotubos de Carbono pueden ser refinados de diversas maneras expuestas en la literatura [105-108]. En el presente trabajo, el refinamiento se llevó a cabo haciendo tratamiento con ácido nítrico concentrado (HNO_3 al 65%).

Inicialmente los NTC se dispersaron en ácido nítrico concentrado en la proporción 20/1 P/P. Esta mezcla fue sometida a agitación a 600 r.p.m. durante 4 horas, luego de lo cual los NTC fueron lavados en agua destilada y filtrados hasta que el líquido que los contiene alcance un valor de pH 6. Finalmente, los NTC se secaron en estufa eléctrica a 70°C durante 12 horas.

3

4

El proceso de funcionalización consiste en adherir a la superficie del NTC las moléculas de un surfactante, es decir un compuesto polar y apolar a la vez [109], cuya principal característica estructural es su dualidad: una región hidrófila de la molécula también llamada grupo de cabeza polar que se adhiere a la solución y una región hidrofóbica o grupo de cola apolar que se adhiere a la superficie del NTC [109]. El proceso de funcionalización mejora la miscibilidad en agua de los NTC y su Biocompatibilidad[48]

El Tritón X-100 es prometedor como surfactante en la funcionalización de NTC ya que es un tensoactivo no iónico de fácil interacción con la superficie de MWCNTs; este tensoactivo interactúa fuertemente con la superficie del grafito por tanto mejora la estabilidad de la suspensión[110, 111]. En este caso las moléculas del tensoactivo son adsorbidas en el exterior de la superficie de los CNTs a lo largo de la longitud axial por sus segmentos hidrófobos, dejando la cola hidrófila dirigida hacia el exterior que finalmente resulta en la repulsión de nanotubos y conduce a una mayor dispersión[111].

La fórmula del Tritón X-100 es $C_{14}H_{22}=(C_2H_4O)_n$ ($n= 9, 10$). La figura 10 muestra la forma de la molécula con la parte hidrófoba en su cola izquierda y su parte hidrófila en el extremo derecho. Los grupos funcionales que se adhieren a las paredes de los NTC son los grupos CH_3 . Este tipo de funcionalización conocida como covalente permite que el carbono del radical alquilo se enlace con el carbono de la hoja de grafeno modificando su hibridación SP_2 a SP_3 por la aparición de un tercer enlace covalente.

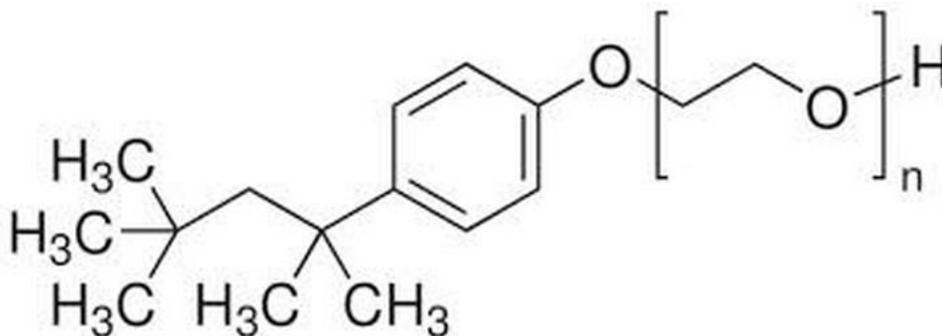


Figura 10. Estructura del Tritón X-100, muestra sus dos colas con características hidrófilas e hidrófobas [1]

En el presente trabajo se realizó funcionalización de los NTC con Tritón X-100. Para ello se preparó una solución acuosa de Tritón X-100 con una concentración del 1%, p/p, la cual se agitó por 30 minutos a 300 r.p.m. para homogeneizar. A esta solución se le agregaron

0.5% p/p de NTC previamente purificados para formar una dispersión que se agitó a 400 r.p.m. durante 1 hora. Posteriormente, los nanotubos se enjuagaron y filtraron hasta eliminar los residuos del surfactante; finalmente se secan en estufa eléctrica a 80°C por 24 horas. Los nanotubos refinados y funcionalizados se denominarán de ahora en adelante como NTC-CH₃. Se hizo posterior caracterización a un recubrimiento con sólo NTC-CH₃ para comprobar la funcionalización de los mismos.

2.3.2 Partículas De Wollastonita

Las partículas de Wollastonita usadas en el presente trabajo fueron suministradas comercialmente por la empresa NYCO Minerals, New York, USA. Su composición mayoritaria es CaO y SiO₃ y su función dentro del recubrimiento es bioactivar la superficie del sustrato [15, 31, 39, 112, 113]. Las partículas de Wollastonita fueron previamente maceradas en mortero de ágata para evitar la presencia de aglomerados, y luego secadas en estufa eléctrica a 70°C durante 6 horas para evitar la inclusión de agua al suspenderlas en el sol.

2.4 Obtención Del Sol De Sílice

El sol de sílice se preparó a partir de una reacción de catálisis ácida, usando Alcoxidos de Silicio. Como precursores de Sílice fueron utilizados Tetraetilortosilicato (TEOS, MERCK) y Metiltrietoxisilano (MTES, Aldrich); ambos al 99% de pureza, en proporción molar 40:60[31], los cuales fueron disueltos en Etanol absoluto (MERCK). La reacción fue catalizada con ácido Nítrico diluido (0.1N) y ácido acético, adicionados mediante goteo constante. Las reacciones de hidrólisis y condensación se llevaron a cabo en un baño termostático a 40°C con un sistema de condensación de gases para evitar la pérdida de compuestos volátiles durante el proceso. Tanto la mezcla de precursores como la reacción estuvieron sometidas a agitación constante de 300 r.p.m. (figura 11)

3

6



Figura 11. Montaje realizado para la obtención del sol de Sílice

El sol se dejó envejecer por 48 horas antes de depositar los recubrimientos.

2.5 Obtención De Las Suspensiones

2.5.1 Suspensión NTC-Tritón En El Sol De Sílice

Para lograr una dispersión estable de los NTC-CH₃ en el sol de sílice, se ensayaron varias sustancias como dispersantes. Se realizaron ensayos con Ester de fosfato, sulfato sódico (SDS) y Policarboxilato modificado (SP-20). La evaluación de la estabilidad de la suspensión con cada uno de los dispersantes se realizó mediante la observación de la sedimentación de la suspensión después de un tiempo determinado, de tal manera que se eligió el dispersante que presentara la mínima sedimentación en el mayor tiempo posible.

Para realizar la suspensión de los NTC-CH₃ en el sol de sílice se agregan 0.5% P/P de NTC-CH₃ en el sol usando un agitador de alta cizalla Silverson L2R.UK, durante tres minutos. Luego se agrega el Dispersante en proporción 0.5% P/P con relación al peso de los NTC y se agita nuevamente con el agitador de alta cizalla por tres minutos más.

2.5.2 Suspensión De Wollastonita En El Sol

Las condiciones para una dispersión óptima de las partículas de wollastonita en el sol de sílice son conocidas gracias al desarrollo de un trabajo previo realizado en el grupo de investigación de cerámicos y vítreos [3]. Siguiendo el protocolo ya conocido, se prepararon suspensiones de 10% p/p de Wollastonita utilizando ester de fosfato como dispersante en una concentración de 3% p/p con respecto a las partículas de wollastonita. Se mezcló el sol con el Dispersante, se sometió a agitación con alta cizalla por tres minutos, luego se agregaron las partículas de wollastonita agitando nuevamente la suspensión por tres minutos más. La evaluación de la estabilidad de esta suspensión obtenida con las condiciones mencionadas es conocida y fue evaluada con anterioridad.[3]

2.5.3 Suspensión De NTC-Tritón y Wollastonita En El Sol De Sílice.

Para obtener esta suspensión se usó como surfactante Policarboxilato modificado (SP-20). Se agregaron los NTC-Tritón en una concentración de 0.5% p/p al sol. Se agitó con alta cizalla durante tres minutos, luego se agregó el dispersante SP-20, y agitación por dos minutos mpas; finalmente se agregaron las partículas de wollastonita en una concentración de 10% p/p, se sometió a agitación de alta cizalla durante tres minutos más. La estabilidad de esta suspensión fue evaluada cualitativamente mediante la observación de la sedimentación de la suspensión después de un tiempo determinado

2.5.4 Medición de la viscosidad de las suspensiones

48 horas luego de preparadas cada suspensión de sol y partículas, se procedió a hacer una medida de viscosidad instantánea. Se utilizó un reómetro marca Bohlin referencia C-VOR 200; antes de realizar la medida se agitó magnéticamente durante cinco minutos cada muestra de dispersión a 400 rpm; posteriormente fueron puestas en el cilindro el cual tiene un vástago que gira con una frecuencia asignada. El valor de frecuencia asignado fue tal de modo que ésta no afectara la dispersión inicial de las partículas en cada tipo de suspensión; la medida se hizo a temperatura ambiente y los valores se tomaron en un intervalo de 20 minutos.

3

8



Figura 12. Reómetro utilizado en la medición de la viscosidad de las suspensiones

2.6 Obtención De Los Recubrimientos

Para depositar los recubrimientos tanto sobre el acero previamente pulido como sobre el vidrio, se utilizó la técnica de Inmersión-Extracción (Dip-Coating), utilizando un ascensor convencional (Figura 13), a una velocidad de ascenso de 4cm/min.

Antes de depositar los recubrimientos, todas las probetas tanto de acero como de vidrio, fueron previamente lavadas con detergente alcalino, sometidas a ultra sonido en un baño en agua destilada y luego en alcohol y finalmente se dejan secar al aire antes de depositar los recubrimientos.

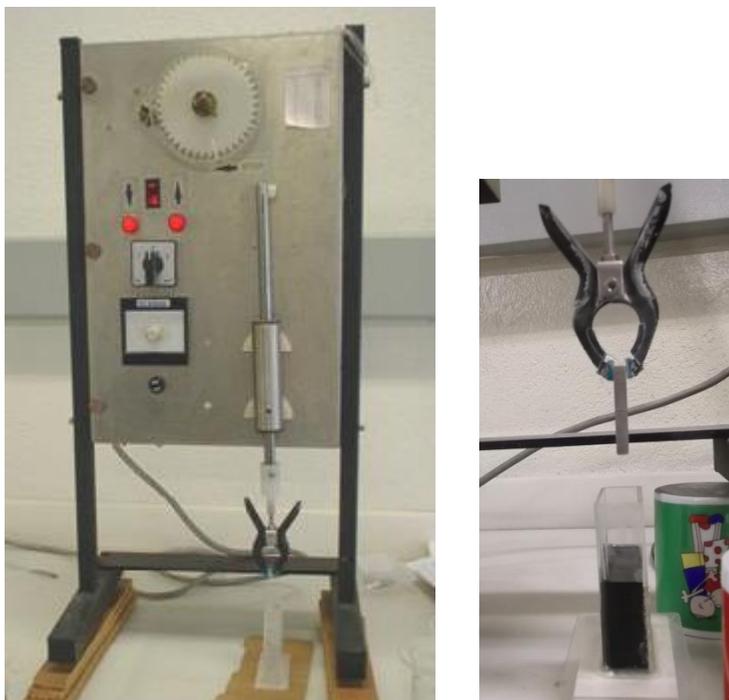


Figura 13. Montaje para la deposición de los recubrimientos

Se obtuvieron tres tipos de recubrimiento: tipo I, tipo II, tipo III como se describen a continuación y son ilustrados en la figura 14

Tipo I: Consiste en la deposición de tres capas. La primera es una capa de sol, que se somete a tratamiento térmico a 450°C por 30 min. La segunda capa es de la suspensión de los NTC-Tritón en el sol, la cual también se trata térmicamente a 450°C durante 30 minutos. Una tercera capa consiste en la deposición de la suspensión de Wollastonita en el sol de sílice, luego de lo cual se realiza un nuevo tratamiento térmico a 450°C durante 30 minutos.

Tipo II: Este tipo de recubrimiento tiene dos capas. Una primera capa de la suspensión de NTC-Tritón en el sol de sílice seguida de un tratamiento térmico a 450°C durante 30 minutos, y una segunda capa de la suspensión de Wollastonita en el sol de sílice seguida también de un tratamiento térmico a 450°C durante 30 minutos.

Tipo III: Consta de dos capas. La primera es una capa de sol de sílice seguida de tratamiento térmico a 450°C durante 30 minutos y una segunda capa de la suspensión conjunta de NTC-Tritón, Wollastonita en el sol de sílice seguida de un segundo tratamiento térmico igual al primero.

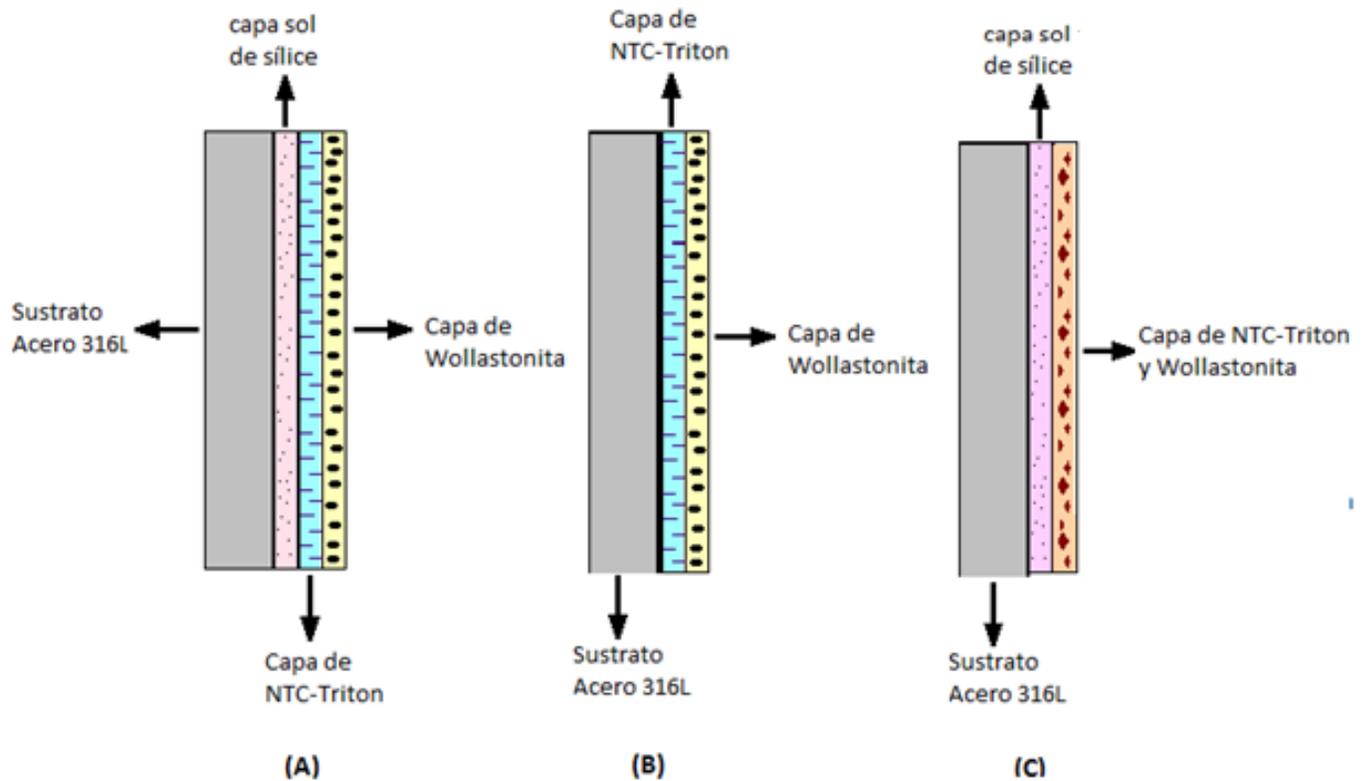


Figura 14. Esquema de los recubrimientos depositados (A) tipo I, (B) tipo II, (C) Tipo III

Con el objetivo de comparar la adherencia entre recubrimientos con y sin adición de NTC se obtuvo un cuarto tipo de recubrimiento en el cual se depositó una primera capa de sol sometida a tratamiento térmico a 450°C por 30 minutos y una segunda capa de la suspensión de wollastonita en el sol, con tratamiento térmico final igual al primero; a este recubrimiento se le denota simplemente como Wollastonita. La tabla 3 resume las características de deposición de los diferentes tipos de recubrimientos realizados.

RECUBRIMIENTO	PRIMERA CAPA	SEGUNDA CAPA	TERCERA CAPA
TIPO I	Sol	NTC-Tritón	Wollastonita
TIPO II	NTC-Tritón	Wollastonita	-----
TIPO III	Sol	NTC-Tritón y Wollastonita	-----
Sol - Wollastonita	Sol	Wollastonita	-----

Tabla 3. Resumen de las capas depositadas en los recubrimientos Tipo I, Tipo II, Tipo III y la de sol con Wollastonita

2.6.1 Espesor De Los Recubrimientos

La integridad y homogeneidad de los recubrimientos obtenidos fue observada mediante microscopía óptica con microscopio Nikon Eclipse LV100 y microscopía electrónica de barrido con equipo JEOL JSM-5910LV. El espesor de los mismos fue medido haciendo un ensayo en el perfilómetro, mediante el uso de una estación de rugosidad modelo SurfTest SV-3000 equipado con el software Surfpak-SV. El principio de operación de este instrumento se basa en una fina punta de diamante que realiza un barrido en línea recta sobre la superficie del metal, a través de la cual analizan las variaciones de la superficie del material que luego son convertidas en señales eléctricas. Estas señales se registran y grafican a través del software. En dichas gráficas de resultados, se observa un perfil donde se detectan las crestas y valles de la superficie. Antes de depositar el recubrimiento sobre el sustrato, se cubrió una fina línea del mismo con una cinta que se retiró después de la depositación del recubrimiento, quedando un escalón cuya diferencia de altura corresponde al espesor del recubrimiento depositado. En el perfil registrado por el equipo se pueden medir las diferencias de altura entre la base y la cresta del escalón. Se realiza la medición en varios puntos del escalón y el software realiza el promedio de las medidas tomadas. En la figura 16 se observa el montaje realizado para medir el espesor del recubrimiento. Y el tipo de escalón construido para llevarlo a cabo

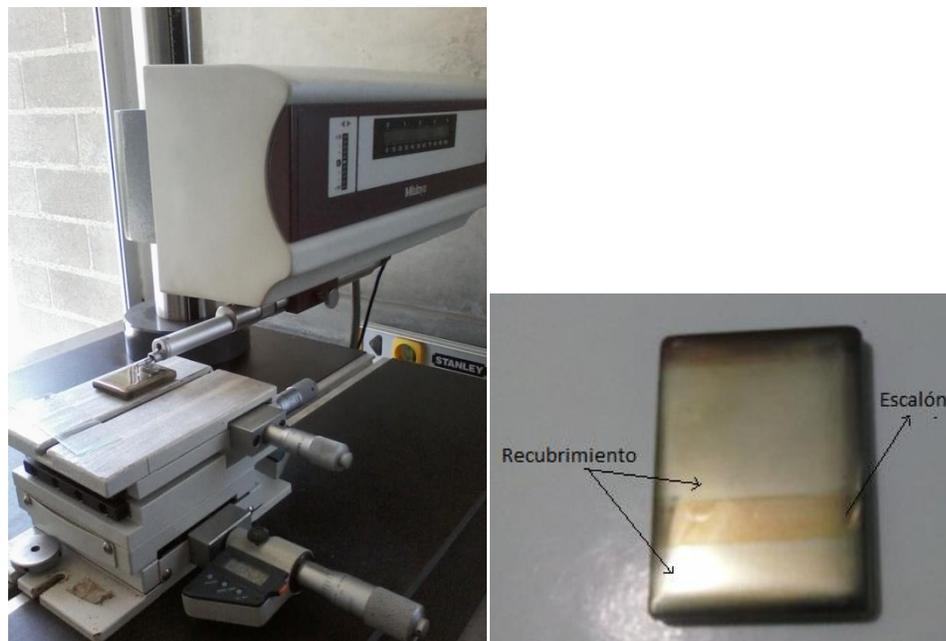


Figura 15. Probeta y Montaje realizado para medir el espesor de los recubrimientos

2.6.2 Adherencia de los recubrimientos al sustrato

La evaluación de la adherencia de los recubrimientos, se hizo de acuerdo con la norma ASTM C1624-05, se usó un equipo de nano y microindentación Fischer Cripps IBIS authority. El ensayo consiste en hacer incidir una carga en aumento constante sobre la muestra recubierta, usando un microindentador de diamante en forma de semiesfera de diámetro conocido. Mientras que la muestra se desplaza horizontalmente perpendicular a la dirección de la fuerza normal que se ejerce sobre la muestra con una razón de aumento constante, el indentador deja una huella de ruptura (rayado) sobre el recubrimiento. El software registra los valores de carga (fuerza normal) en función del desplazamiento horizontal al igual que registra en todo momento el valor del coeficiente de fricción entre el indentador y la superficie rayada. En el momento en que el indentador logra romper el recubrimiento, hace contacto directo con el sustrato de modo que los valores en el coeficiente de fricción deben aumentar mostrando un cambio de pendiente en la gráfica coeficiente de fricción Vs distancia lateral; en los datos registrados se puede verificar la cantidad de desplazamiento y la carga correspondientes al punto de ruptura del recubrimiento. De igual forma, como el ensayo deja una huella, se puede comprobar, por medio de la microscopía óptica la localización del punto exacto en que el indentador hizo contacto con el sustrato. La carga capaz de romper el recubrimiento se denomina carga crítica y es propia de cada recubrimiento. El valor de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento se obtiene calculando el cociente entre el área de contacto del indentador y la carga crítica[114].

El micro indentador no logra penetrar completamente en la muestra de manera que el software proporciona datos de profundidad de penetración en función de la carga, como ya se tiene una distancia promedio de ruptura estimada con la microscopía óptica es posible saber que profundidad alcanzó a penetrar el indentador

El área de contacto se debe calcular conociendo la profundidad de penetración del indentador y teniendo en cuenta que solamente está en contacto una porción de la semiesfera del indentador[115] y geoméricamente se puede estimar el área de contacto. La figura 16 muestra el esquema del área en consideración. Si el indentador logra penetrar todo entonces el área de contacto será toda el área de la semiesfera figura16

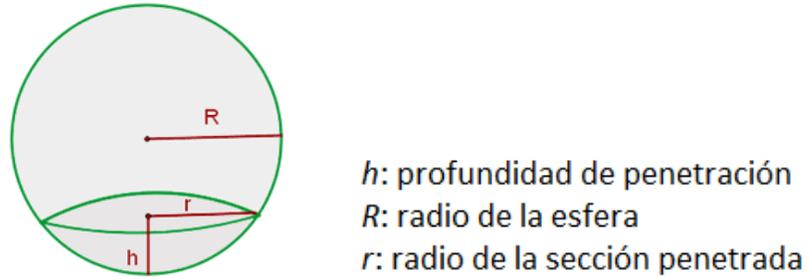


Figura 16. Área de la sección de semiesfera del indentador en contacto con la muestra

El área de contacto real se puede calcular con la ecuación 2.1

$$A = 2\pi Rh \quad \text{Ec. 2.1}$$

Finalmente, la carga por unidad de área que soporta el recubrimiento antes de romperse o también llamada Adherencia, se calcula como el cociente entre la carga crítica y el área real de contacto. Ecuación 2.2

$$\text{Adherencia: } \frac{F_c}{A} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Los ensayos se llevaron a cabo con un indentador de 10 μm de diámetro, una carga en aumento desde 0 hasta 180 mN, y una velocidad de aumento de la carga normal de 3mN/s. Las figuras 17 y 18 muestran el esquema, montaje y los parámetros del ensayo.

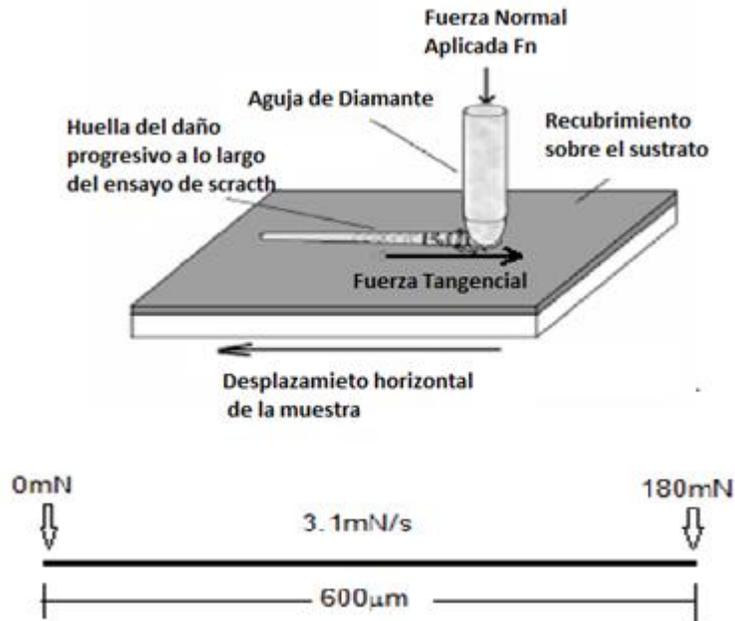


Figura 17. Esquema y parámetros del ensayo de adherencia

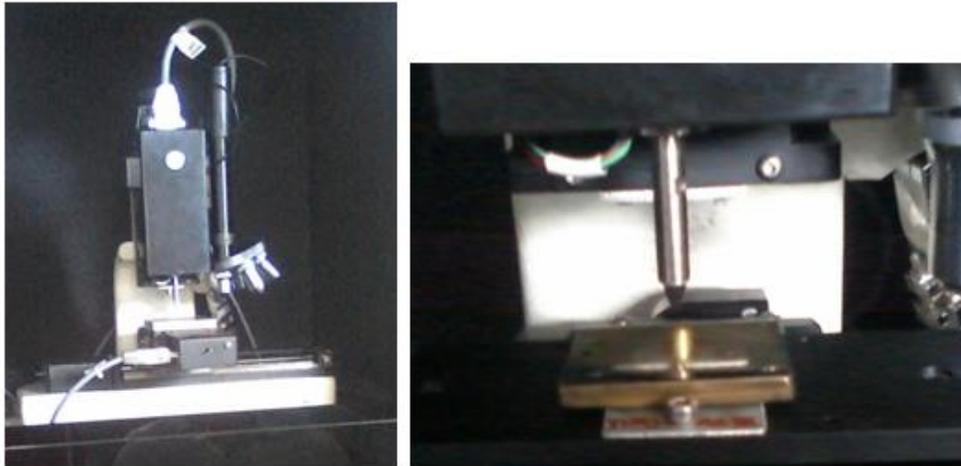


Figura 18. Montaje realizado para hacer ensayos de adherencia

2.6.3 Evaluación De La Bioactividad In Vitro

Para estudiar la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos obtenidos, las probetas recubiertas se sumergieron en Fluido Fisiológico simulado (SBF) [116] por períodos de tiempo de 24 horas, 7 días y 40 días en un baño termostatzado a temperatura constante de 37°C con el objetivo de simular las condiciones reinantes en el cuerpo humano.[20, 112, 117]

La tabla 4 contiene la composición del SBF utilizado[116], el cual es comparable con la del plasma sanguíneo[118].

COMPUESTO	PORCENTAJE EN PESO
NaCl	50.62
KCl	2.379
CaCl ₂	1.448
MgCl ₂	1.946
CaSO ₄	0.434
Na ₂ HPO ₄	2.284
HCO ₃ Na	2.252
Tris (Aldrich) (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	38.64

Tabla 4. Composición del SBF usado en las pruebas *in vitro*. [116] [3, 119]

La inmersión de las probetas en SBF se realizó usando envases plásticos tapados usando una relación de 0.38 cm^2 de área sumergida por ml de solución. Los recipientes conteniendo las probetas fueron puestos en un baño termostático a 37°C con el fin de mantener el ambiente a temperatura constante durante los días de la inmersión (figura 19). Pasado el tiempo de inmersión establecido, las probetas fueron retiradas del baño y lavadas con agua destilada para ser sometidas a caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de evaluar la presencia de fases apatíticas en su superficie [120, 121]. Así mismo, probetas con este tratamiento se sometieron a caracterización Electroquímica por medio de curvas de polarización cíclica.



Figura 19. Montaje realizado para la inmersión en SBF de las probetas recubiertas

2.6.4. Resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos en comparación con la del acero desnudo, se realizó mediante la construcción de curvas de polarización cíclica. Los ensayos electroquímicos se efectuaron después de la inmersión de las probetas en la solución de prueba (SBF) a 37°C durante 24 horas, 7 días y 40 días. Todos los potenciales de estos ensayos se midieron con respecto al electrodo de referencia (Ag/AgCl). Las curvas de polarización se obtuvieron variando el potencial desde el potencial de corrosión (E_{corr}) -0.002V hasta 1.4V con una velocidad de barrido de 0.001V/s . El análisis de las curvas obtenidas, tanto para los materiales recubiertos como desnudos, involucra la identificación de tres parámetros que determinan el comportamiento del material en el fluido: la corriente de pasivación (i_{pas}), el potencial de ruptura (E_{pic}) y la longitud del intervalo de pasivación, que es el intervalo de potenciales para el cual la densidad de corriente permanece constante ($\Delta V = E_{\text{pic}} - E_{\text{pas}}$). Si bien estos parámetros no son propiedades del material, la comparación entre los mismos obtenidos de idéntica manera, en los materiales recubiertos y desnudos permite tener una idea comparativa del carácter protector de los recubrimientos y de la velocidad de corrosión del material. Menores corrientes de pasivación, mayores potenciales de ruptura e intervalos de pasivación más grandes en los materiales recubiertos, indicarían un comportamiento de los recubrimientos más efectivo contra la corrosión.

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (E vs i). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, se repite este proceso para distintos valores de corriente y se mide en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinar la forma en que varía la corriente; en la figura 20 se muestran las formas posibles que puede tomar la curva de polarización anódica.

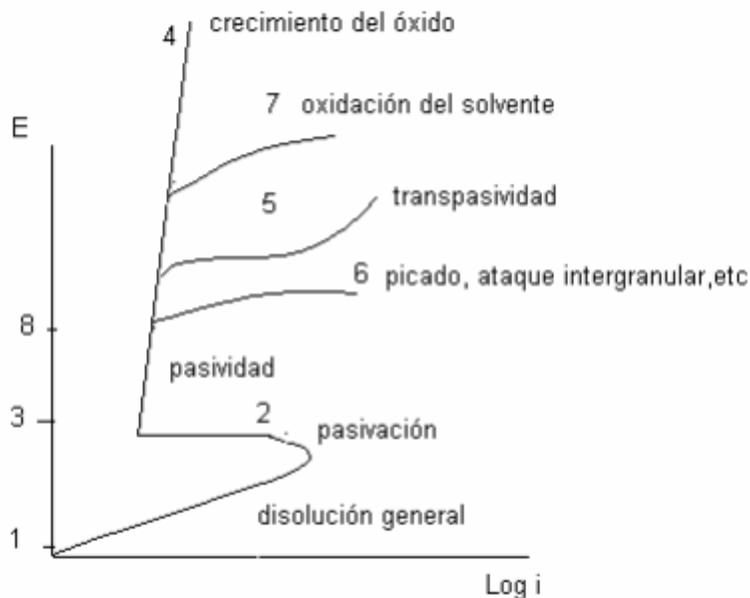


Figura 20. Formas posibles que puede tomar la curva de polarización anódica[122]

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. (por ejemplo: Al, Zr, Te, entre otros). Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7. Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañada por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, lo presentan metales como el hierro, y

romo, En la curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.[122]

El dispositivo experimental (Figura 21) para obtener las curvas de polarización está compuesto básicamente de una celda de tres electrodos que se conecta a un potencióstato, un electrodo de trabajo que es la estructura a proteger, un electrodo de referencia y un contraelectrodo (platino o grafito); en el potencióstato se fija el potencial que se desea alcanzar, se compara este potencial con el medio en el tanque respecto al electrodo de referencia. Si ambos potenciales difieren, se ajusta la corriente que tiene que fluir entre el tanque y el cátodo hasta que la diferencia de potencial es eliminada. El electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por él mismo no circula corriente alguna; su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se esté ensayando (Electrodo de trabajo)

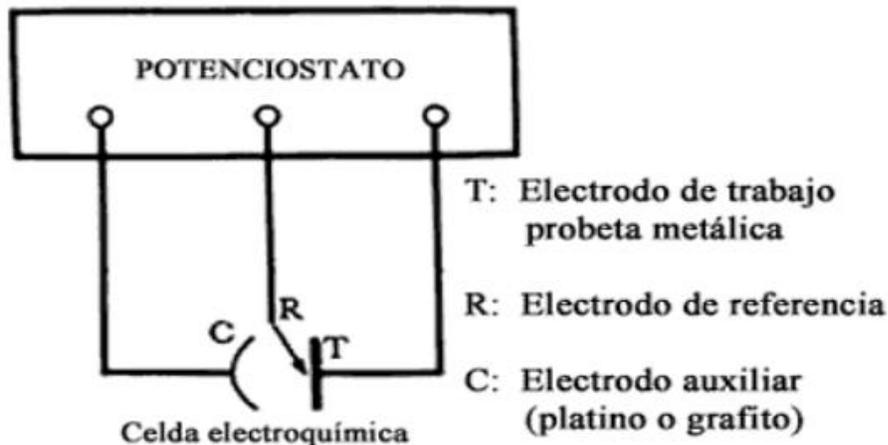


Figura 21. Esquema del montaje para obtener curvas de polarización cíclicas[122]

Para los ensayos realizados en este trabajo, el equipo usado fue una unidad potencióstato/galvanostato/ZRA GAMRY 600; la adquisición de los datos se realizó mediante el software Gamry 600. Durante el desarrollo de la prueba las muestras fueron sumergidas en SBF a temperatura ambiente dentro de una celda electroquímica donde el área expuesta fue 0.85cm^2 . El electrodo de trabajo está constituido por la muestra de acero

4

8

316L recubierta o desnuda según el caso. El electrodo de referencia es Ag/AgCl y como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito. En la figura 22 se aprecia el montaje usado para este ensayo



Figura 22 Celda electroquímica usada para el ensayo de polarización cíclica potenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY 600

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización Del Sustrato

La sinterización de las capas de recubrimiento de sílice implican que el sustrato Acero 316L se someta a tratamiento térmico hasta 450°C por 30 minutos, por tanto para verificar si ocurre algún cambio en su estructura, se hace caracterización por medio de DRX al sustrato desnudo tratado térmicamente a 950°C por dos horas y se compara con la caracterización del sustrato sin tratamiento térmico[123](figura 23) .

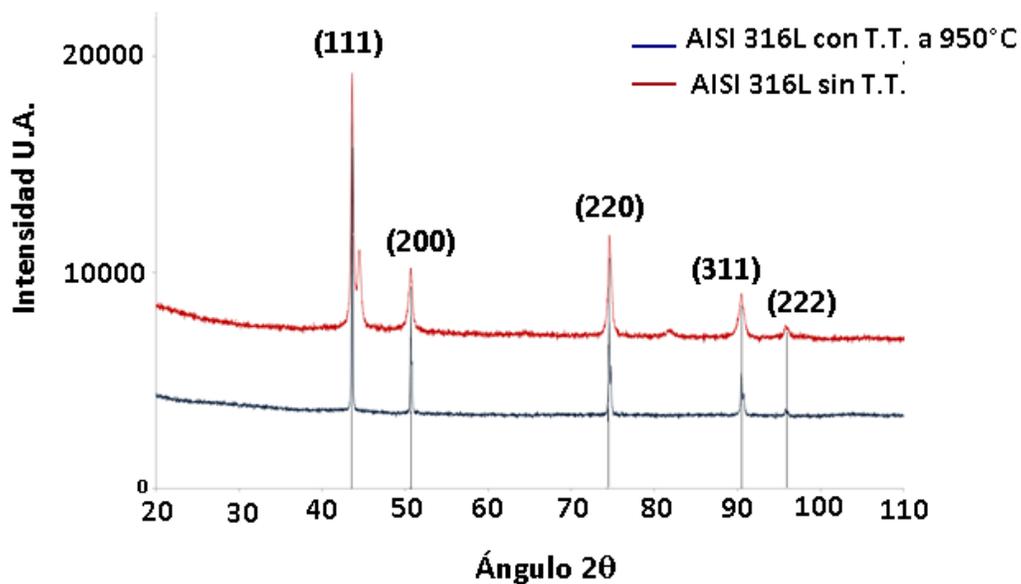


Figura 23. Comparación de difractogramas para AISI 316L sin tratamiento térmico y tratado térmicamente a 950°C por dos horas [123]

Tanto en el difractograma del acero 316L sin previo tratamiento térmico, como en el tratado térmicamente a 900°C, se pueden apreciar los picos de los planos cristalográficos-(111), (200), (220), (311), (222) correspondientes a la fase austenita. No parece haber ningún cambio estructural en el acero a pesar del tratamiento térmico al que fue sometido. Tratar

térmicamente el acero inoxidable 316L a menor temperatura y durante menos tiempo, probablemente no produzca en el sustrato ningún riesgo del fenómeno de sensitización.

Por otra parte es bien conocido por la literatura que la exposición del acero AISI 316L a relativas bajas temperaturas mantiene la fase austenita inmodificable [124-126]

Adicionalmente, estudios recientes han demostrado que al realizar proceso de nitruración del AISI 316L a 450°C, no sólo deja su estructura sin cambios significativos sino que dicho tratamiento a ésta temperatura conduce a menores tasas de corrosión y a mayores resistencias de polarización[127]; por lo cual podemos suponer que al someter el sustrato de acero 316L a tratamientos térmicos hasta 450°C por dos horas, el sustrato no sufrirá ningún cambio de fase

3.2 Material Particulado

3.2.1 Nanotubos De Carbono

Los nanotubos de carbono obtenidos comercialmente son nanotubos multicapa (MWNTC), las especificaciones de los mismos fueron suministradas por el fabricante y se consignan en la tabla 5

PROPIEDAD	
<i>Diámetro</i>	40-60nm
<i>Longitud</i>	1-2 μm
<i>Densidad</i>	1.7-1.9 g/cm ³
<i>Composición</i>	< 2% <i>Carbón amorfo</i> < 0.2% <i>Ceniza</i>
<i>Punto de Fusión</i>	3625 – 3697 °C
<i>Área de Superficie Específica</i>	60-70 m ² /g
<i>Estructura Cristalográfica</i>	<i>Grafítico Cilíndrico</i>
<i>Método de Síntesis</i>	<i>Catalítica CVD</i>

Tabla 5. Ficha técnica de los NTC (suministrado por el fabricante)

En la figura 24 se observan el espectro Ramman de un recubrimiento realizado con una suspensión de nanotubos de carbono en un sol de sílice. En él se observan los picos

característicos de las bandas D, G y G' típicas de los nanotubos de carbono. La primera de ellas es la banda D, a 1350 cm^{-1} la cual da cuenta del nivel de "desorden" (Disorder induced) y hace referencia a la presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de la red, o sea a la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafeno. Esta banda es no permitida en el caso de una lámina perfecta e infinita[128]; en este caso para nuestro espectro aparece esta banda D tan pronunciada debido probablemente al tratamiento con ácido nítrico que se hizo previo a la funcionalización para eliminar residuos del catalizador que produjo algunos defectos en la red.

A 1650 cm^{-1} aproximadamente, hay un pico intenso que representa la vibración fundamental (primer orden) de la elongación tangencial denominada G; esta vibración es propia de la red del grafito y se debe a su alta orientación HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)[129]. La banda G en el espectro de los nanotubos de carbono ha sido atribuida a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} [129]. El origen fenomenológico de esta banda se puede explicar mediante un proceso de dispersión de primer orden, a esta banda suele llamársele la huella del grafeno en un espectro Ramman [130]. La posición de este pico G habitualmente es 1582 cm^{-1} tanto para grafito como para grafeno cuando no contienen impurezas en su estructura [130]. En este caso se observa este pico correspondiente al corrimiento de la banda G alrededor de 1650 cm^{-1} , ya que esta estructura no es libre de impurezas, incluye la cola hidrófoba de un surfactante (Tritón X-100).

El pico que aparece cerca de 3000 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo funcional CH_3 adherido a las paredes de los NTC, lo cual confirma la funcionalización de los mismos mediante el uso de Tritón X-100. Por último otra banda más débil sobre 2650 cm^{-1} , denominada G' correspondiente a un sobretono (vibración de segundo orden)[128].

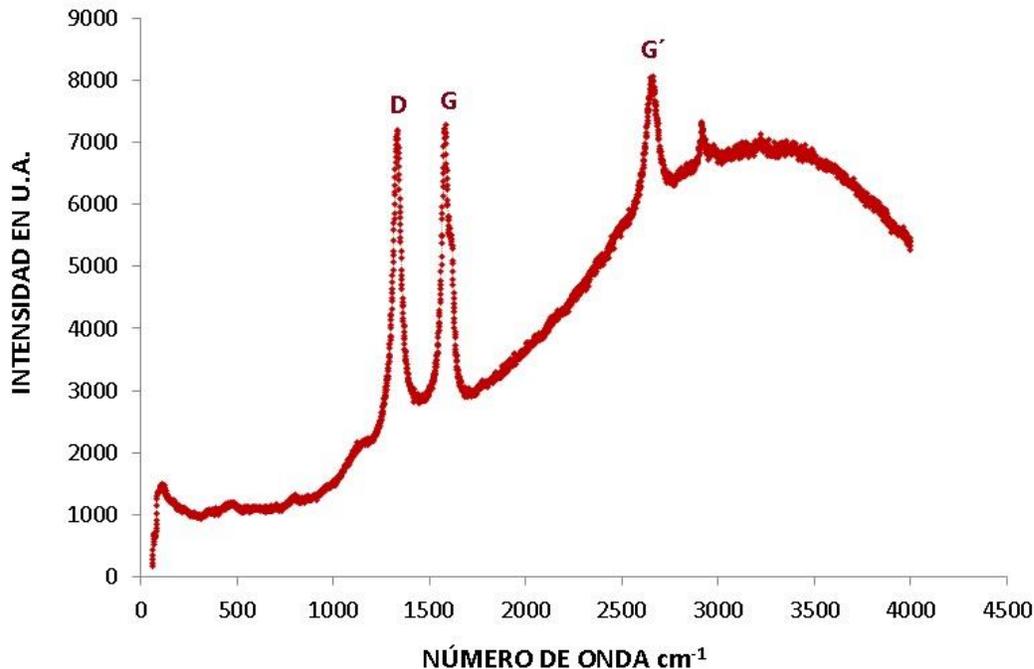


Figura 24. Espectro Raman del recubrimiento de vidrio de sílice con inclusión de NTC-Tritón

De igual manera y de forma incipiente se observa la leve formación de los picos alrededor de 430 cm^{-1} , 600 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} . Estos picos corresponden a los modos vibracionales del enlace Si-O-Si debido al movimiento de los átomos de oxígeno y a la cristalinidad de la sílice respectivamente[131]. La sílice acompaña a los nanotubos de carbono en el recubrimiento depositado sobre vidrio

No se aprecian bandas que se asocien a metales pesados residuos del catalizador lo cual nos permite inferir que el proceso de refinamiento fue efectivo

La evaluación cualitativa de la dispersión NTC-Tritón en el sol, mostró estabilidad en el tiempo, por más de 45 minutos sin mostrar separación de fases. La figura 25 muestra el aspecto de esta dispersión. De igual manera la depositación del recubrimiento sobre vidrio a partir de esta suspensión tenía color grisáceo, lo cual sugiere la presencia de los NTC-CH₃ bien dispersos en la matriz del sol (figura 25).

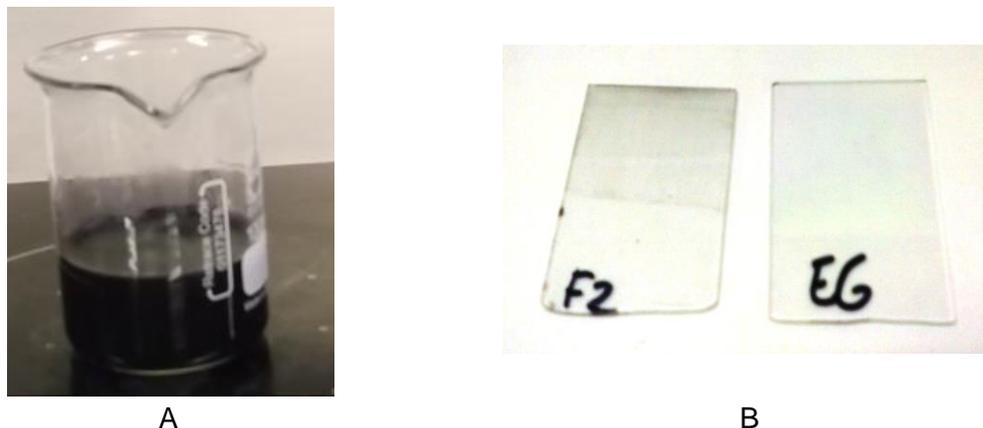


Figura 25. (A) Aspecto de la Suspensión de NTC-Tritón en el sol de sílice después de 45 minutos de reposo. (B) Probetas cubiertas con la dispersión NTC-Tritón en el sol de sílice y con el sol de sílice sin NTC-Tritón

3.2.2 Partículas De Wollastonita

Las características de las partículas de wollastonita fueron extractadas de la ficha técnica aportada por el fabricante.

Las partículas de wollastonita usadas para la preparación de las suspensiones, son comercialmente producidas por la empresa NYCO Minerals, New York, USA. Estas partículas están constituidas en forma mayoritaria por partículas de morfología acicular con una distribución de tamaño de partícula monomodal asimétrica y tamaño de partícula promedio (d50) de 3.5 μm (figuras 26 y 27).

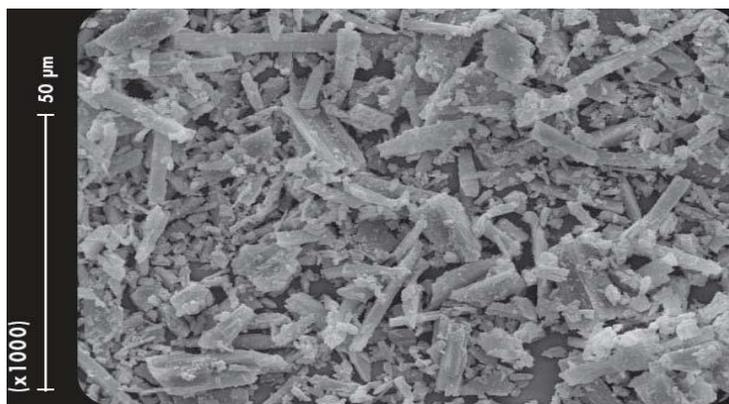


Figura 26. SEM de las partículas de wollastonita NYDA1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.

La composición química de las partículas se muestra en la tabla 6. Como se puede observar, la wollastonita está compuesta en un 97.75% por CaO y SiO₂ y contiene niveles de impurezas relativamente bajos. Dentro de este conjunto de impurezas, la presencia del ion Fe³⁺ es la más crítica pues al difundirse hacia la solución SBF durante la lixiviación de las partículas, puede inhibir la bioactividad[132], pero este porcentaje de hierro en la partículas es bajo, ya que se encuentra solo en un 0.77% y en forma de Fe₂O₃, lo que no representa un aporte significativo de Fe³⁺ durante el proceso de lixiviación

Componente	Porcentaje en peso
CaO	46.15
SiO ₂	51.60
Fe ₂ O ₃	0.77
Al ₂ O ₃	0.34
MnO	0.16
MgO	0.38
TiO ₂	0.05
K ₂ O	0.5

Tabla 6. Composición química e impurezas de la wollastonita (CaSiO₃), NYDA1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.

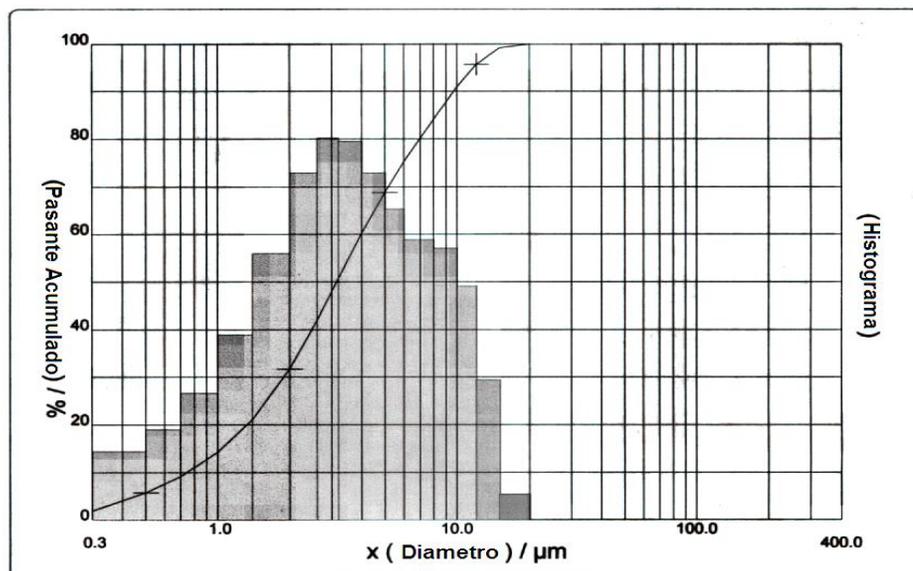


Figura 27. Distribución de tamaño de partículas de Wollastonita Distribución, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante

3.3 Caracterización De Las Suspensiones

Una vez finalizado el tiempo de reacción para la obtención del sol de sílice, tal como se describió en la sección 2.3, se obtuvo un sol de pH 2 que se torna transparente, sin presencia de partículas suspendidas ni grumos, estable en el tiempo, cuya viscosidad es de 2,6 mPas [38, 117]

La inspección visual de la suspensión NTC-CH₃ en el sol de sílice después de 45 minutos de reposo, dio como resultado una suspensión estable en el tiempo sin presencia de separación de fases ni depositación de partículas sólidas en el fondo del contenedor (figura 28)

Los recubrimientos de la suspensión de NTC-CH₃ sobre portaobjetos de vidrio se observaron tanto a simple vista como al microscopio óptico con un color general grisáceo, lo cual sugirió la adhesión de los NTC-Tritón en la matriz de sílice y al sustrato de vidrio.

Se prepararon suspensiones de partículas de Wollastonita en el Sol de sílice con los parámetros ya conocidos y referenciados, es decir, 10% p/p de partículas y 3% p/p de ester fosfato con relación al sólido. Con estos valores se garantiza que esta dispersión alcanza la mínima velocidad de sedimentación en 40 minutos[3]

La suspensión de partículas de wollastonita y NTC-CH₃ en el sol gel de sílice se obtuvo usando Policarboxilato modificado (SP-20) como dispersante en una concentración de 0.5% en peso con relación a los NTC-CH₃. Una inspección visual de esta suspensión mostró su estabilidad durante más de 45 minutos (figura 28). La suspensión se torna de color negro y en ella no se nota una separación de fases ni depositación de sólidos en el fondo del contenedor.



Figura 28. Aspecto de la suspensión NTC-Tritón y Wollastonita en la matriz de sol gel luego de 45 minutos de obtener la suspensión

3.3.1 Medida de la viscosidad de las suspensiones

El sistema realizó medidas del valor de viscosidad cada seis segundos; por veinte minutos; la velocidad de cizalladura tuvo un valor aproximadamente constante de 3 Hz; en las figuras 29, 30 y 31 se muestra la tendencia del valor de viscosidad en función del tiempo; medido en dicho intervalo de tiempo para cada tipo de suspensión.

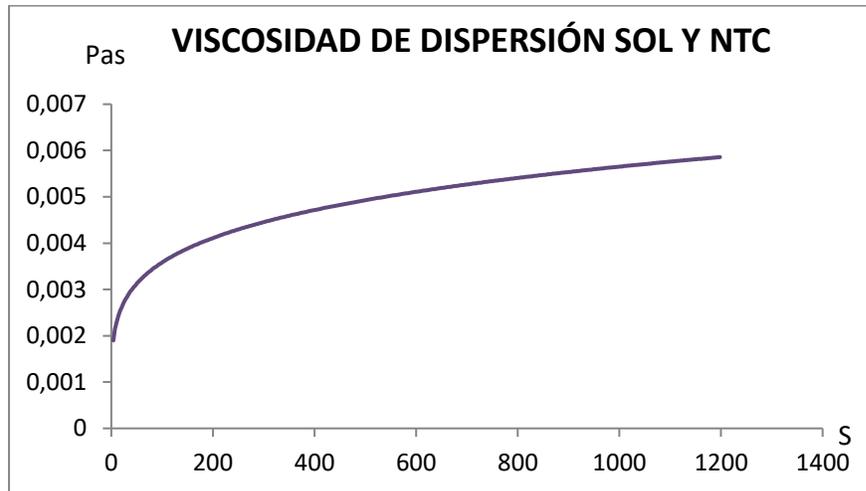


Figura 29. Tendencia del valor de viscosidad para la suspensión de sol y NTC, luego de 6 horas de realizada la suspensión

El valor de viscosidad inicial para esta suspensión de sol y nanotubos de carbono previamente refinados y funcionalizados fue aproximadamente de 1,8 m Pa*s, luego de 20 minutos ese valor aumenta hasta 5,5 mPa.s aproximadamente, no observándose estabilidad en dicha suspensión, lo que sugiere que para mantener una suspensión homogénea al depositar los recubrimientos se debe mantener en agitación previa; y por un tiempo menor a 15 días que garantiza la estabilidad de la matriz sol de sílice según lo reportado por Mendoza [32]

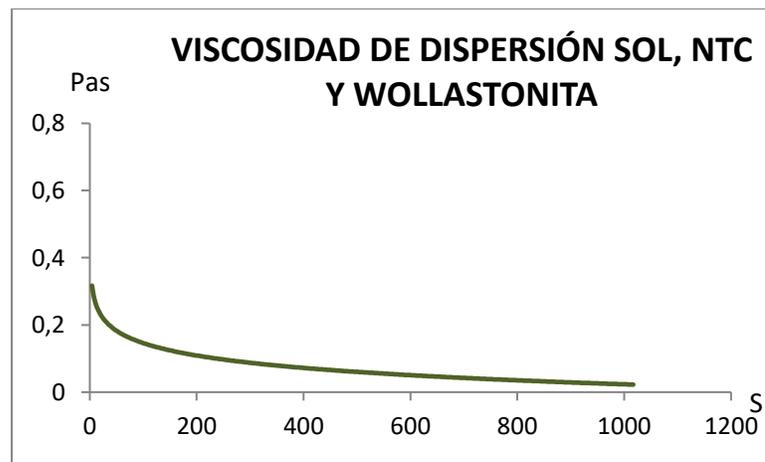


Figura 30. Tendencia del valor de viscosidad para la suspensión de sol, NTC y Wollastonita, luego de 6 horas de realizada la suspensión

El valor inicial de viscosidad para esta suspensión de sol, nanotubos de carbono previamente funcionalizados y partículas de wollastonita fue de 3,3 m Pas; en este valor se evidencia un aumento del valor de viscosidad de la suspensión debido al aumento del porcentaje de partículas[133] [134] y al aumento significativo del tamaño de las mismas [135] y debido a la interacción entre partículas nano y micrométricas se observa una caída rápida del valor de viscosidad hasta los 2mPa*s aproximadamente.

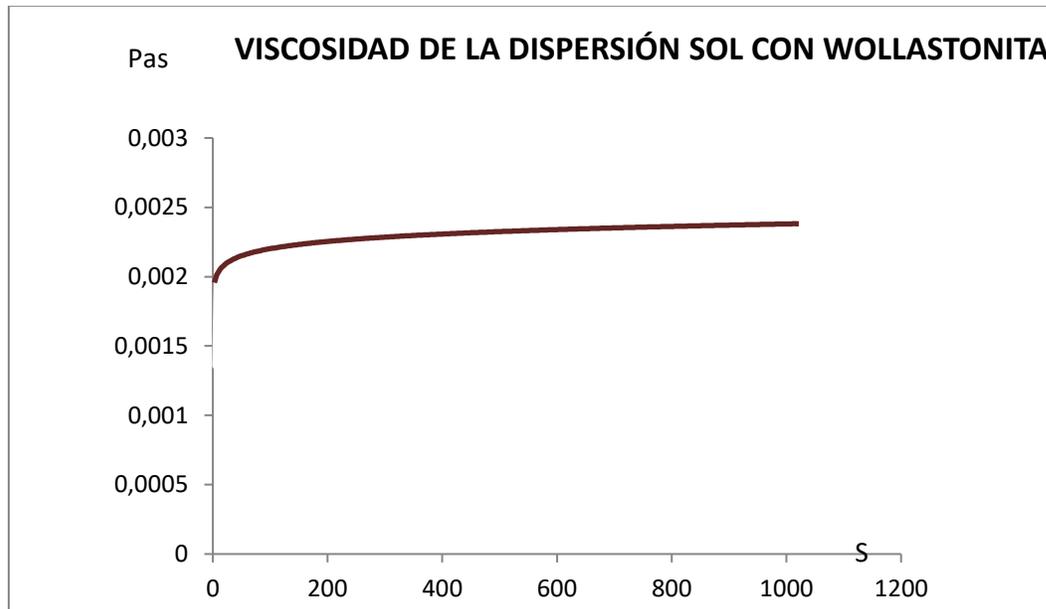


Figura 31. Tendencia del valor de viscosidad para la suspensión de sol y Wollastonita, luego de 6 horas de realizada la suspensión

El valor aproximado de la viscosidad inicial para esta suspensión de sol y partículas de wollastonita fue de 2,2 m Pas; Esta suspensión se observa un poco más estable en el tiempo que la que combina los dos tipos de partículas; nanotubos de carbono y wollastonita; alcanzando un valor máximo de 2,6 mPas; en concordancia con lo reportado en la bibliografía

3.4 Caracterización De Recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos incluyó la evaluación de su homogeneidad e integridad por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). La evaluación de la bioactividad de los recubrimientos se llevó a cabo por medio de la prueba de bioactividad *in vitro*, y la resistencia a la corrosión *in vitro* se realizó mediante la

caracterización electroquímica. Así mismo se hicieron medidas de adherencia y espesor de los recubrimientos.

Todos los recubrimientos se observaron íntegros, sin defectos apreciables ni descascaramientos, con una distribución homogénea de las partículas en los recubrimientos tipo I y tipo II, y menos homogénea en el tipo III. Se aprecia mayor proporción de partículas depositadas en el recubrimiento tipo I, seguido del tipo II y finalmente el que menos exhibe cantidad de partículas bioactivas en su superficie es el tipo III. Este hecho probablemente se deba a que la inclusión de las partículas de wollastonita en una misma suspensión con NTC-CH₃ esté afectando su capacidad de adherirse a la capa de sílice depositada previamente sobre el sustrato, si bien los nanotubos sirven de refuerzo dicho refuerzo actuaría mejor de manera intermedia entre la capa de partículas bioactivas y el sustrato sirviendo como anclaje entre la capa de las partículas de wollastonita y la capa de sol previamente depositada en el recubrimiento. (Figura 32).

Para la evaluación de la integridad y homogeneidad se utilizó la microscopía óptica de reflexión, en un microscopio NIKON Eclipse LV100. Todos los recubrimientos se observaron íntegros, sin defectos apreciables ni descascaramientos, con una distribución homogénea de las partículas en los recubrimientos tipo I y tipo II, y menos homogénea en el tipo III. Se aprecia mayor proporción de partículas depositadas en el recubrimiento tipo I, seguido del tipo II y finalmente el que menos exhibe proporción de partículas bioactivas en su superficie es el tipo III. Este hecho probablemente se deba a la inclusión de los NTC en una misma suspensión con las partículas de wollastonita. Es posible que la presencia de los nanotubos y el dispersante que los mantiene en suspensión, esté afectando la capacidad de las partículas bioactivas de adherirse a la capa de sílice. Si bien los nanotubos por su forma y tamaño deben servir como fase de refuerzo, su presencia probablemente disminuye la cantidad de partículas de wollastonita en el sol de sílice.

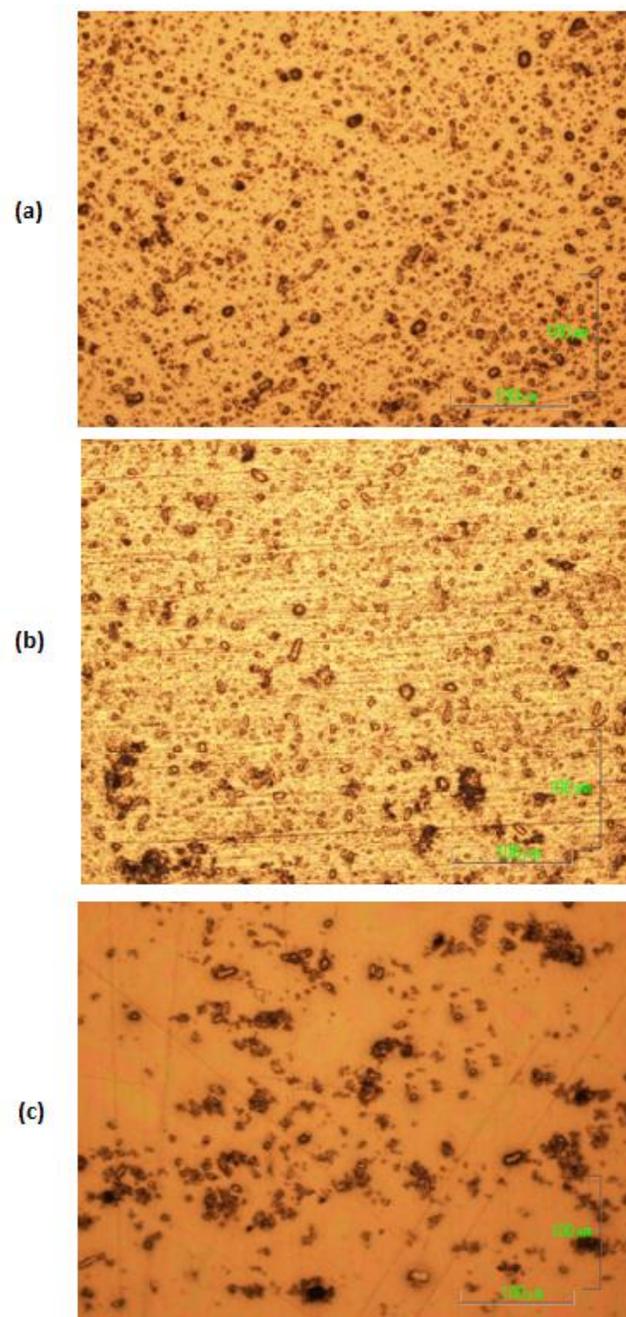


Figura 32. Imagen de los recubrimientos vistas al microscopio óptico, magnificación 200X; (a) Tipo I, (b) tipo II, (c) tipo III

La figura 33 presenta las fotomicrográficas tomadas en el microscopio electrónico de barrido de los recubrimientos obtenidos. En las imágenes es posible apreciar la integridad de los recubrimientos en cada tipo. Se nota una mayor concentración de partículas en los recubrimientos tipo I y tipo II en comparación con las del tipo III.

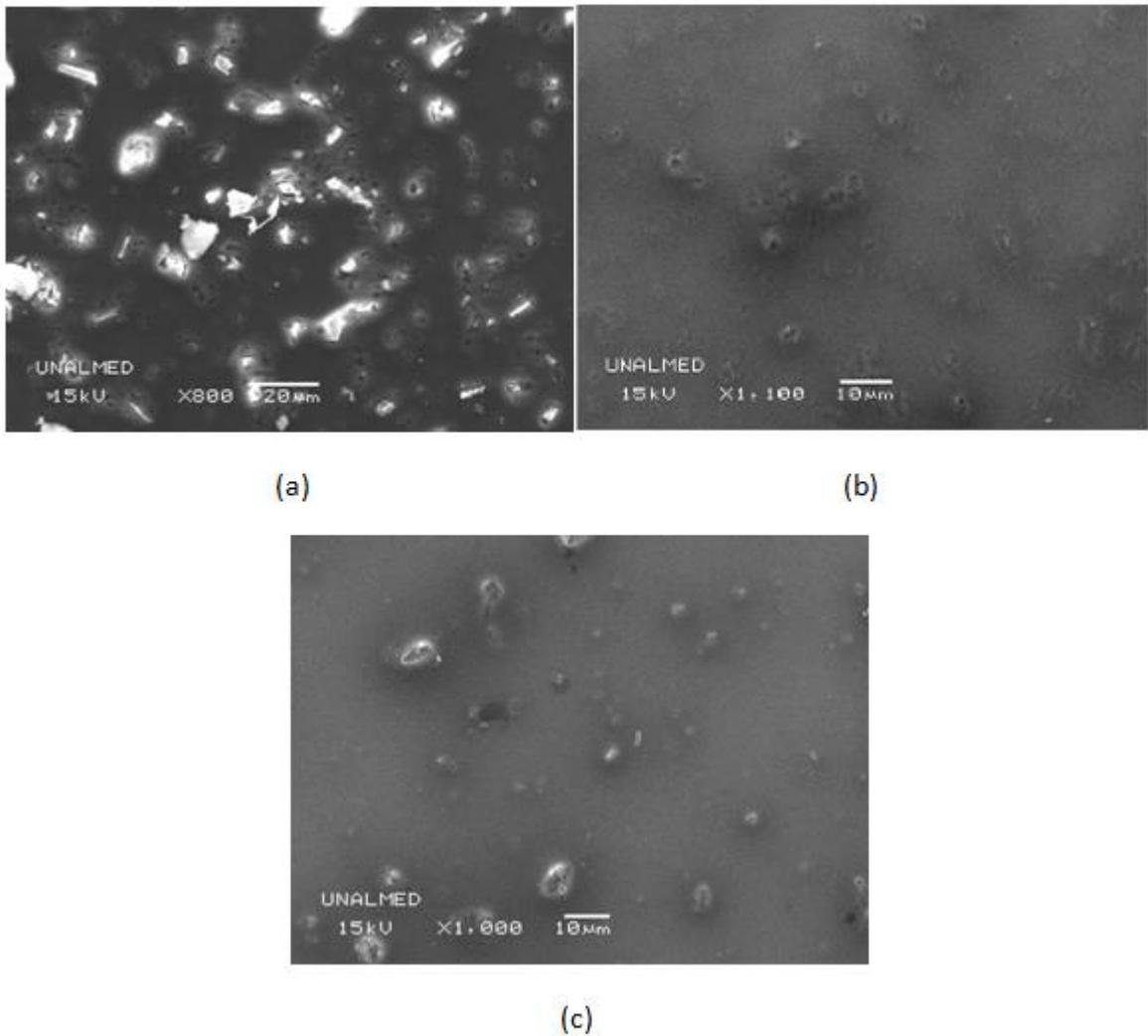


Figura 33. Fotomicrográficas de los recubrimientos sin exponer a SBF; (a) tipo I, (b) tipo II, (c) tipo III

3.4.1 Estimación del Contenido Porcentual De Partículas Adheridas En El Recubrimiento

Para determinar el porcentaje de partículas adheridas en la superficie del sustrato luego de la depositación y sinterización de las capas, se usó el software libre “Image processing Lab”. La estimación se realiza reemplazando los puntos donde hay partículas por zonas oscuras y aquellos libres de partículas por zonas blancas. Luego el software encuentra una proporción de zonas oscuras con respecto a zonas blancas; este proceso se realiza a cinco imágenes distintas de cada tipo de recubrimiento para obtener un valor promedio del porcentaje de superficie cubierta por zonas oscuras. En la figura 34 se muestra una imagen ejemplo de la aproximación por medio de zonas oscuras y claras que hace el software sobre la imagen. En la tabla 7 se resumen los valores de los porcentajes de partículas en el área superficial del recubrimiento.

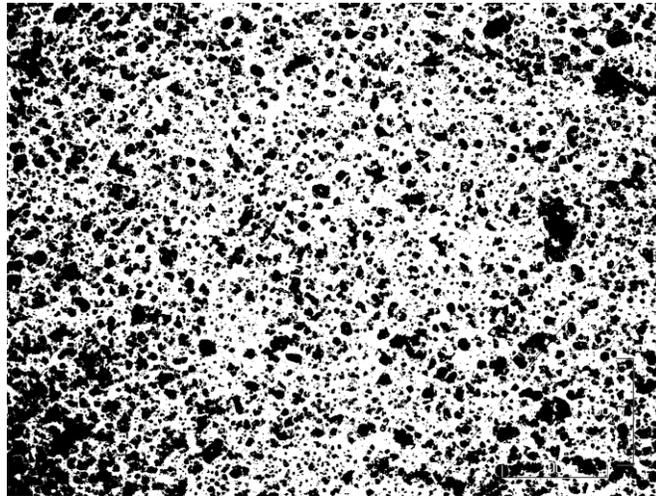


Figura 34. Aproximación hecha por el software Image processing Lab sobre la fotomicrografía de un recubrimiento tipo II.

REUBRIMIENTO	PORCENTAJE DE PARTÍCULAS EN EL ÁREA TOTAL
TIPO I	53%
TIPO II	52%
TIPO III	16%

Tabla 7. Estimación porcentual de partículas adheridas a la superficie de los recubrimientos tipo I, tipo II y tipo III

Nuevamente se confirma lo observado en las figuras 32 y 33. Los recubrimientos tipo I y II tienen en efecto mayor proporción de partículas adheridas a su superficie, que el recubrimiento tipo III. El porcentaje de partículas es muy similar en los dos primeros recubrimientos, mientras que en el tipo III dicho porcentaje es ostensiblemente menor. La dispersión conjunta de NTC-Tritón y wollastonita puede estar afectando la estabilidad de la suspensión, lo cual origina una disminución de partículas adheridas sobre la superficie. Cabe anotar que el tamaño tan pequeño de los nanotubos de carbono no permite visualizarlos con las técnicas de microscopía utilizadas.

3.4.2. Bioactividad In Vitro

El estudio de la bioactividad se hizo sumergiendo los sustratos recubiertos en SBF por períodos de tiempo de 24 horas, 7 días y 40 días, en un baño termostatzado a temperatura constante de 37°C. Al finalizar cada tiempo de inmersión las probetas fueron extraídas del baño, lavadas con agua destilada para eliminar residuos de sales y su superficie se evaluó por medio de microscopía electrónica de barrido con el fin de detectar la presencia de fases apatíticas.

RECUBRIMIENTO TIPO I

La figura 35 muestra el aspecto de una probeta del recubrimiento tipo I después de 24 horas de inmersión en SBF

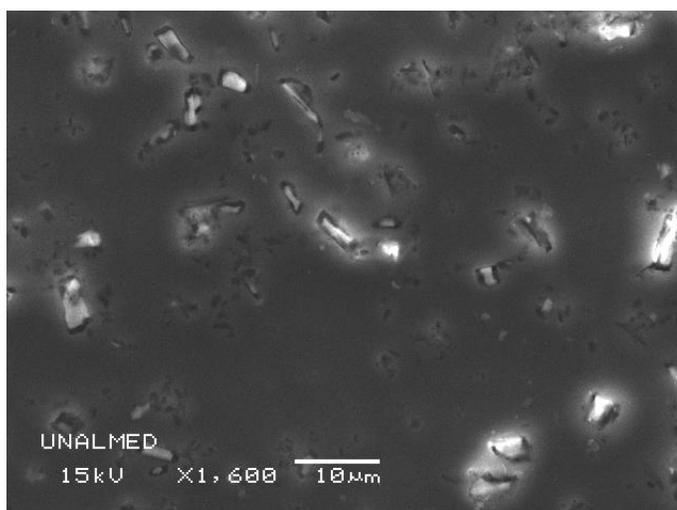


Figura 35. Fotomicrografía del recubrimiento tipo I a 24 horas de inmersión en SBF

En las probetas expuestas al SBF durante 24 horas no se detecta la presencia de fases apatíticas en la superficie del recubrimiento. No se observa diferencia significativa entre la probeta no expuesta al SBF y la expuesta por 24 horas. El tamaño y la distribución de las partículas de wollastonita son similares en ambos tipos de muestras.

La figura 36 muestra el aspecto de las probetas del recubrimiento tipo I después de 7 días de inmersión en SBF

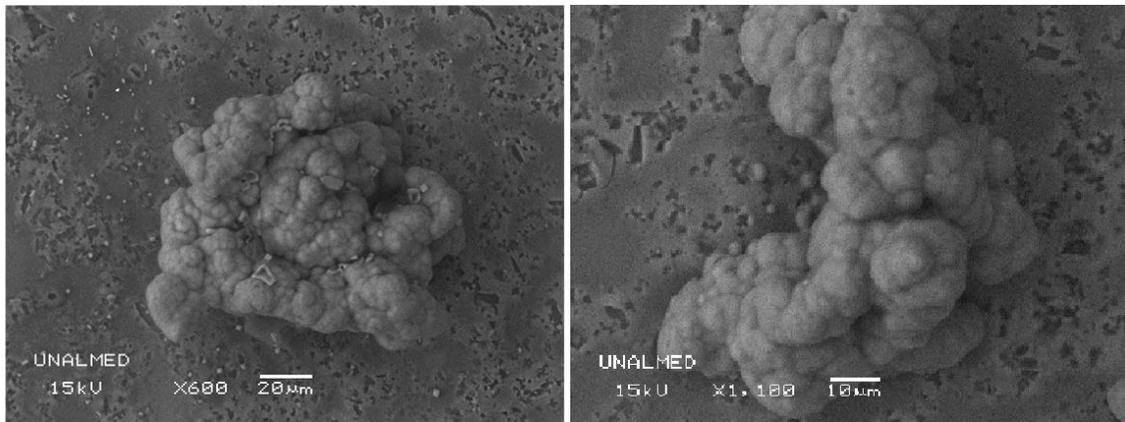


Figura 36. Fotomicrografías del recubrimiento tipo I a 7 días de inmersión en SBF

Luego de siete días de inmersión en SBF, se observa la formación de fases apatíticas sobre la superficie del recubrimiento. Las fases apatíticas se presentan en sitios aislados alrededor de las partículas de Wollastonita y no en toda la superficie de manera uniforme; el análisis de la composición mediante EDS (figura 37) confirma la presencia de fosfatos de calcio en la superficie de los recubrimientos. En este caso la wollastonita que está en la última capa del recubrimiento ha quedado expuesta al SBF y ha empezado a disolverse en el medio, lo cual favorece el intercambio iónico y la precipitación de fases apatíticas.

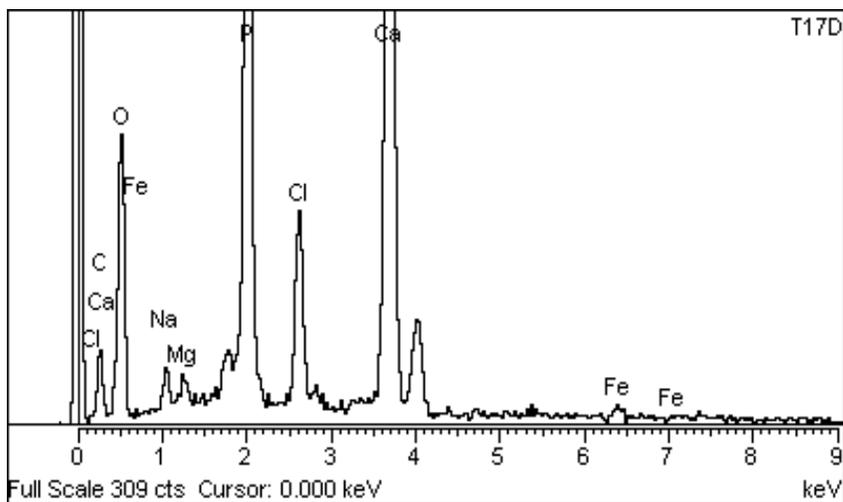


Figura 37. Análisis composicional de la fase formada en el recubrimiento tipo I

La figura 38 exhibe el aspecto de las probetas de los recubrimientos tipo I luego de 40 días de inmersión en SBF

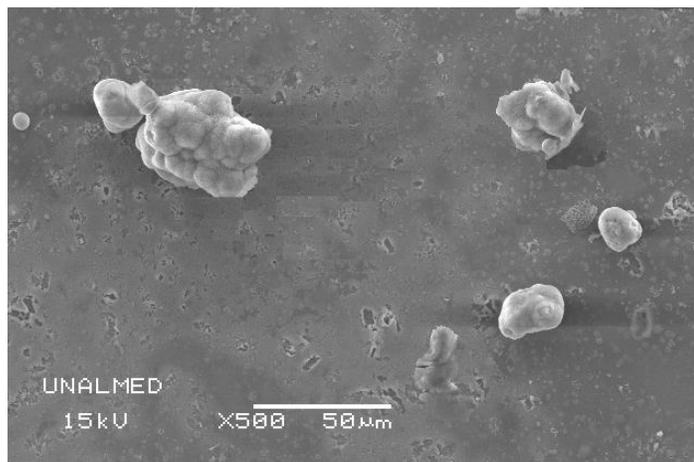


Figura 38. Fotomicrografía del recubrimiento tipo I a 40 días de inmersión en SBF

A los 40 días de exposición al SBF se aprecia la clara formación de fases apatíticas sobre el recubrimiento. La precipitación de apatita se observa más crecida y mejor consolidada sobre la superficie del recubrimiento. Un mayor tiempo de inmersión en el SBF

podría implicar que un mayor número de partículas de wollastonita han reaccionado con el medio. Sin embargo, aún se observan algunas partículas de wollastonita sin reaccionar en la superficie. El análisis composicional (figura 39) confirma la precipitación de apatita. La presencia de fases apatíticas en la superficie del recubrimiento es un indicio de su bioactividad [15, 31, 39, 112].

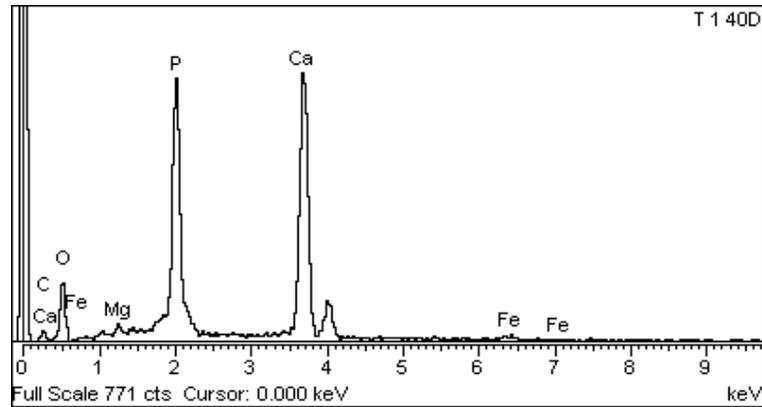


Figura 39. Análisis composicional de las fases precipitadas en el recubrimiento tipo I a 40 días de inmersión en SBF.

RECUBRIMIENTO TIPO II

Al igual que ocurrió con el recubrimiento tipo I, a 24 horas de inmersión en SBF no se comprueba la precipitación de fases apatíticas sobre la superficie del recubrimiento tipo II. Las partículas de wollastonita aún no reaccionan con el medio que las rodea, de manera que no existe diferencia significativa en la probeta inmersa a 24 horas en SBF y la que no ha sido inmersa (Figura 40).

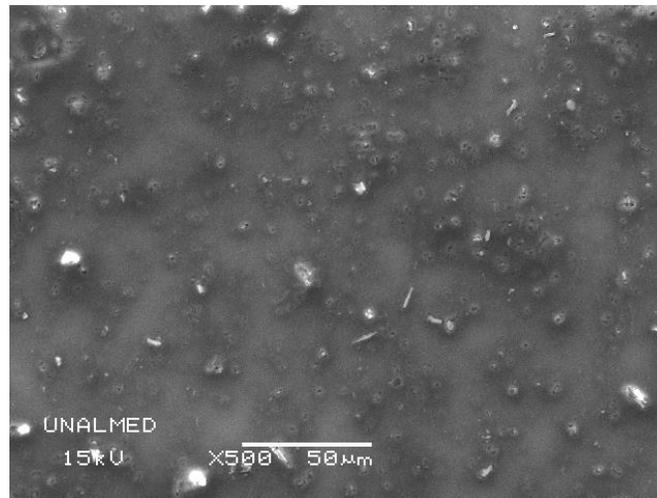


Figura 40. Fotomicrografía del recubrimiento tipo II a 24 horas de inmersión en SBF

Después de 7 días de inmersión de los sustratos recubiertos en SBF, ya se observa la presencia de fases apatíticas en la superficie del recubrimiento. La presencia de estas fases es incipiente y siempre relacionada espacialmente con la presencia de las partículas de wollastonita. La figura 41 muestra la precipitación de dichas fases y el análisis de su composición mediante EDX en la figura 42. La presencia de fases apatíticas después de 7 días de inmersión en SBF alrededor de las partículas de wollastonita indica la reactividad de las partículas de wollastonita en presencia del fluido

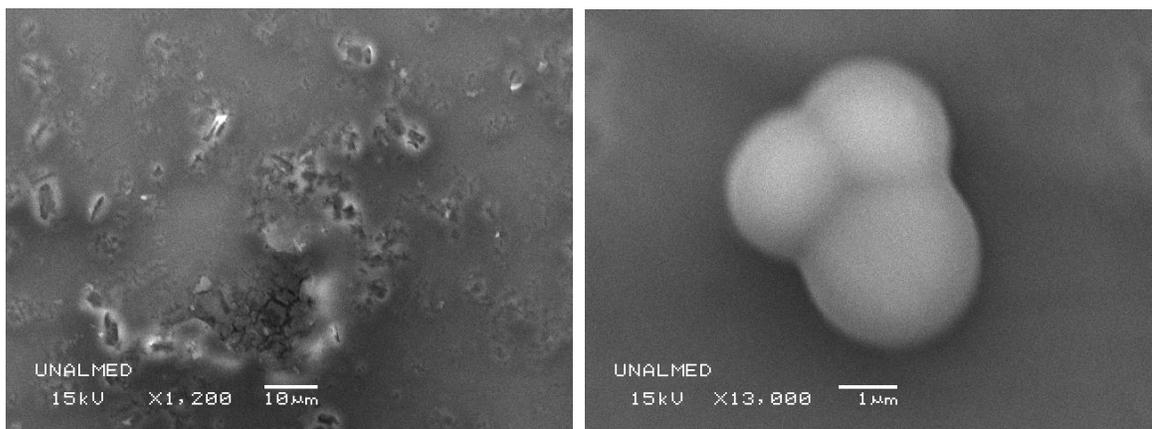


Figura 41. Superficie del recubrimiento tipo II a 7 días de inmersión en SBF

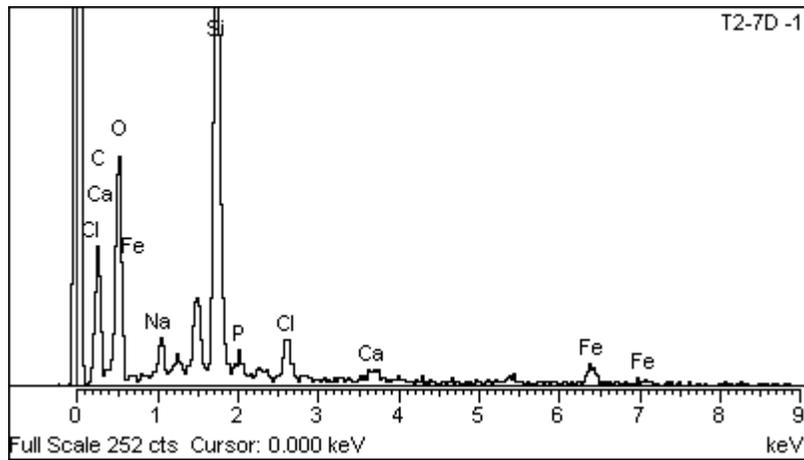


Figura 42. Composición de la fase precipitada sobre la superficie del recubrimiento tipo II a 7 días de inmersión en SBF

A 40 días de inmersión en SBF se aprecia la aparición de formas granulares en más puntos de la superficie del recubrimiento tipo II que a 7 días de inmersión (figura 43), debido a que a más tiempo de exposición al SBF, mas partículas de wollastonita logran disolverse; sin embargo, se puede apreciar que aunque no todas las partículas bioactivas han sido disueltas en el medio las que han logrado hacerlo promueven la formación de dichos gránulos.

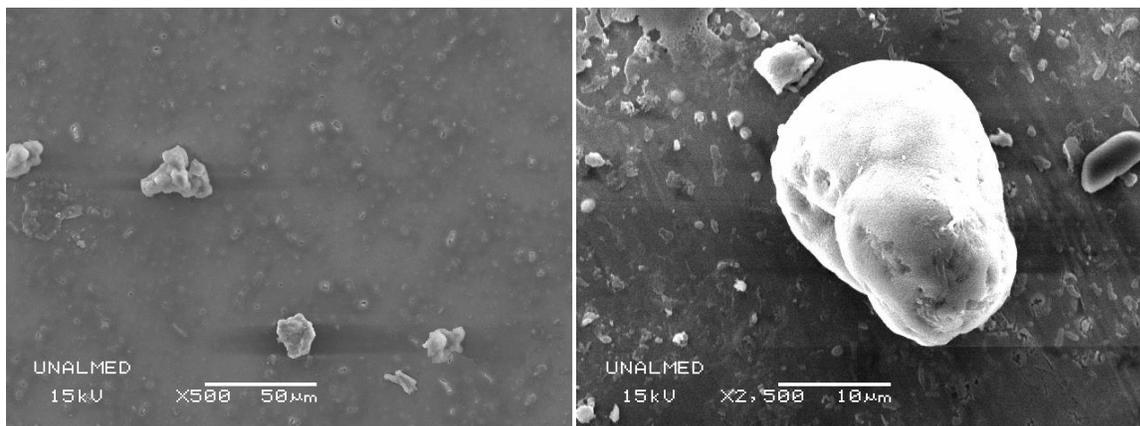


Figura 43. Precipitación de apatita sobre la superficie del recubrimiento tipo II a 40 días de inmersión en SBF

El análisis composicional de la figura 44 confirma la presencia de Ca, P y O de la precipitación de apatita al igual que el C de los nanotubos de carbono presentes en la superficie, también se observan el Fe y Mg de la composición de la wollastonita, la presencia de Fe no inhibe la bioactividad del recubrimiento, con lo cual se asocia nuevamente la formación de fases apatíticas a las partículas de wollastonita.

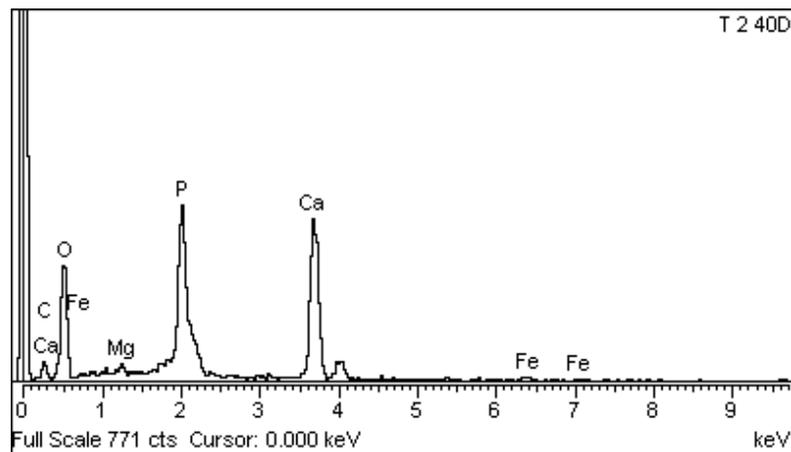
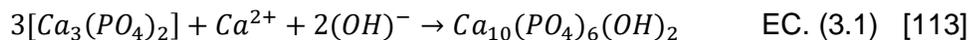
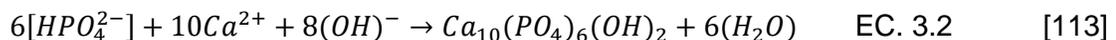


Figura 44. Análisis composicional de las fases precipitadas sobre el recubrimiento tipo II a 40 días de inmersión

El mecanismo de precipitación de apatita inicia cuando la wollastonita reacciona con el SBF disolviendo la fase pseudowollastonita ($CaSiO_3$). Como resultado de esta disolución aparece α -TCP (trifosfato cálcico); ésta fase sufre una transformación pseudomórfica en HA (Hidroxiapatita)[113] de acuerdo a la reacción



Este proceso lidera la formación de una estructura porosa compuesta de HA lamelar que simula el tejido óseo poroso. Durante una segunda etapa se forma una densa película de HA por precipitación del medio sobre la superficie del material de acuerdo a la ecuación



Finalmente se obtiene hidroxiapatita y agua como productos finales de la reacción de las partículas bioactivas (Wollastonita) con el medio (SBF)[113]

RECUBRIMIENTO TIPO III

La fotomicrografía de las probetas después de la inmersión a 24 horas (figura 45) no revela diferencia significativa con aquellas probetas sin inmersión. Se observa nuevamente una cantidad de partículas menor que en los recubrimientos tipo I y II

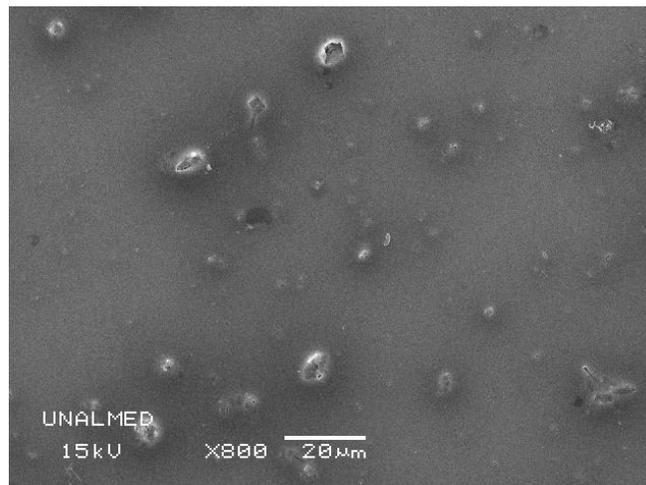


Figura 45. Superficie del recubrimiento tipo III a 24 horas de inmersión en SBF

A siete días de inmersión ya se aprecian las formaciones granulares alrededor de las partículas de wollastonita (figura 46), éstas formaciones ocurren en sitios aislados relacionados con la presencia de las partículas de wollastonita. El análisis de la composición de las formaciones granulares (figura 47) confirma la presencia de Ca, P y O de las fases apatíticas.

Se observa menor proporción de partículas adheridas a la capa posterior al sustrato, posiblemente a la interacción entre los NTC y las partículas bioactivas, lo cual no favorece la adhesión combinada de los dos tipos de partículas

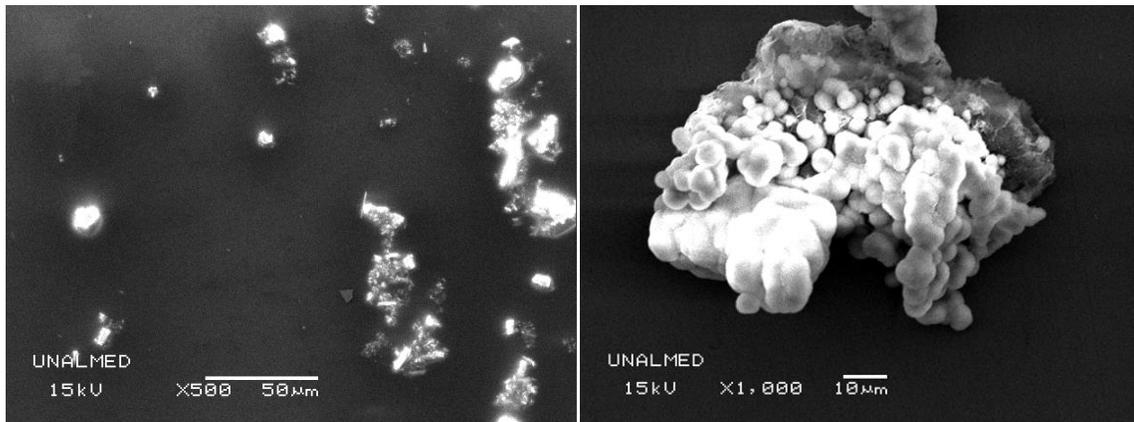


Figura 46 Superficie del recubrimiento tipo III a siete días de inmersión en SBF

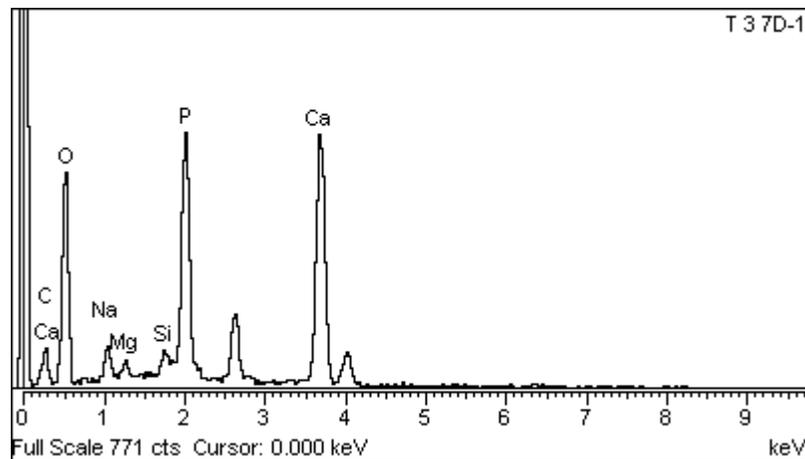


Figura 47. Análisis composicional de la superficie del recubrimiento tipo III a 7 días de inmersión en SBF

A 40 días de inmersión en SBF se observan formaciones granulares y esféricas en algunos sitios sobre la superficie del recubrimiento (figura 48). Estas formaciones no están aún bien definidas como en los casos de los recubrimientos tipo I y II al mismo tiempo de inmersión, sin embargo, se evidencia bioactividad, puesto que al hacer el análisis composicional (figura 49) de las formaciones granulares éstas corresponden a la composición de apatita.

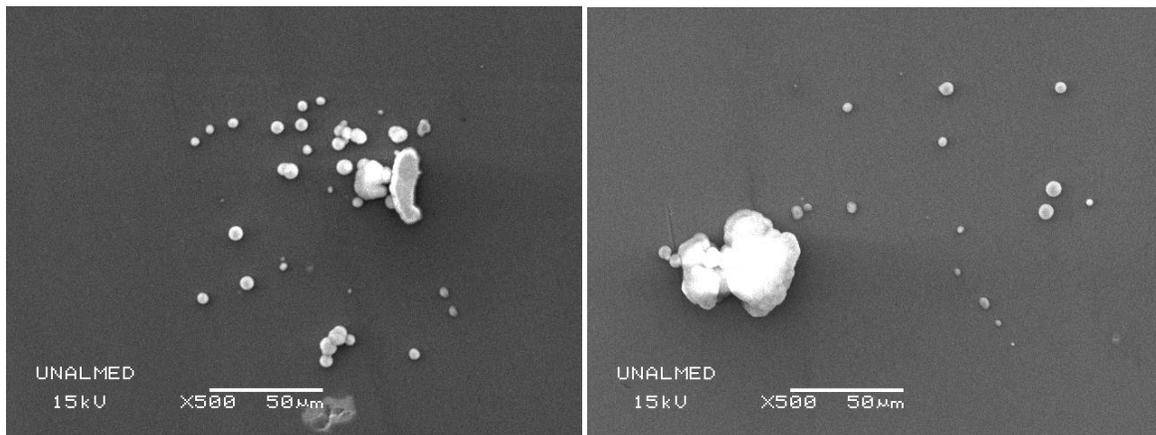


Figura 48. Superficie del recubrimiento Tipo III a 40 días de inmersión en SBF

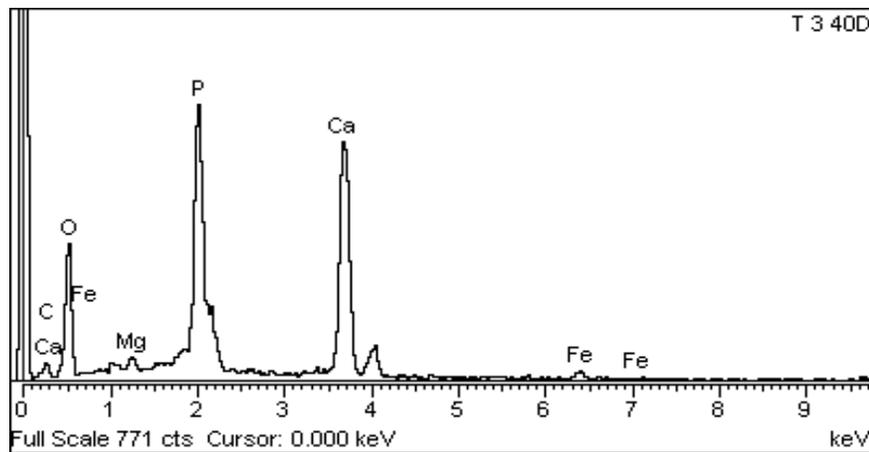


Figura 49. Análisis composicional sobre varios puntos de la superficie del recubrimiento tipo III a 40 días de inmersión en SBF

En el recubrimiento tipo III las partículas de wollastonita quienes aportan el calcio para que se inicie la reacción y formación de la apatita no quedan completamente expuestas al SBF ya que la suspensión conjunta de NTC-Tritón y Wollastonita puede estar incidiendo en que el área superficial de las partículas expuestas al SBF sea menor; a este hecho se suma también que hay menos proporción de partículas bioactivas adheridas al recubrimiento comparada con los recubrimientos tipo I y II, sin embargo, a pesar de estas condiciones si ocurre la precipitación de fosfatos de calcio sobre el recubrimiento tipo III.

Éstas precipitaciones de gránulos de composición apatíticas a partir de los 7 días de inmersión en SBF; confirma la bioactividad de los recubrimientos pese a la inclusión de los nanotubos de carbono, por lo que se puede afirmar que la inclusión de los nanotubos de carbono previamente refinados y funcionalizados no inhiben la bioactividad *in vitro* de las partículas de wollastonita en ninguno de los casos. Cabe destacar que las formaciones granulares de apatita se ven retardadas en el caso en que existe una capa que combina NTC y wollastonita en contacto con el fluido fisiológico; ya que 40 días de inmersión; tales formaciones no se aprecian en la misma proporción que en los recubrimientos tipo I y tipo II para el mismo tiempo de inmersión.

Al realizar la comparación de la presencia de fases apatíticas, entre los sistemas: (A) de García [2] ,(B) de Mendoza [3] y los recubrimientos (C) tipo I, (D) tipo II y (E) tipo III del presente trabajo; luego de 33 días de inmersión en SBF, se observa que en cada caso hay presencia de fases apatíticas; las formaciones de gránulos propios de la aparición de dichas fases son más notorios en aquellos recubrimientos en los cuales las partículas bioactivas de wollastonita, quedan en contacto directo con el fluido fisiológico simulado (SBF); es el caso de (B) Mendoza, (C) tipo I y (D) tipo II. Sugiriendo con ello que las partículas de wollastonita favorecen en mayor medida la bioactividad de los recubrimientos que las partículas de vitrocerámico en presencia de SBF. Ver figura 50

Por otra parte los análisis EDS de la figura 51, de los sistemas de Mendoza y los de este trabajo (los cuales incluyen el mismo tipo de partículas bioactivas) se confirma la formación de fases apatíticas en todos los casos, lo cual evidencia que la presencia de las partículas de wollastonita promueven la bioactividad en contacto directo con SBF; en el caso del recubrimiento tipo III en el cual los nanotubos de carbono quedan en la última capa en conjunto con la wollastonita, se observan que éstos no inhiben la formación de las fases apatíticas.

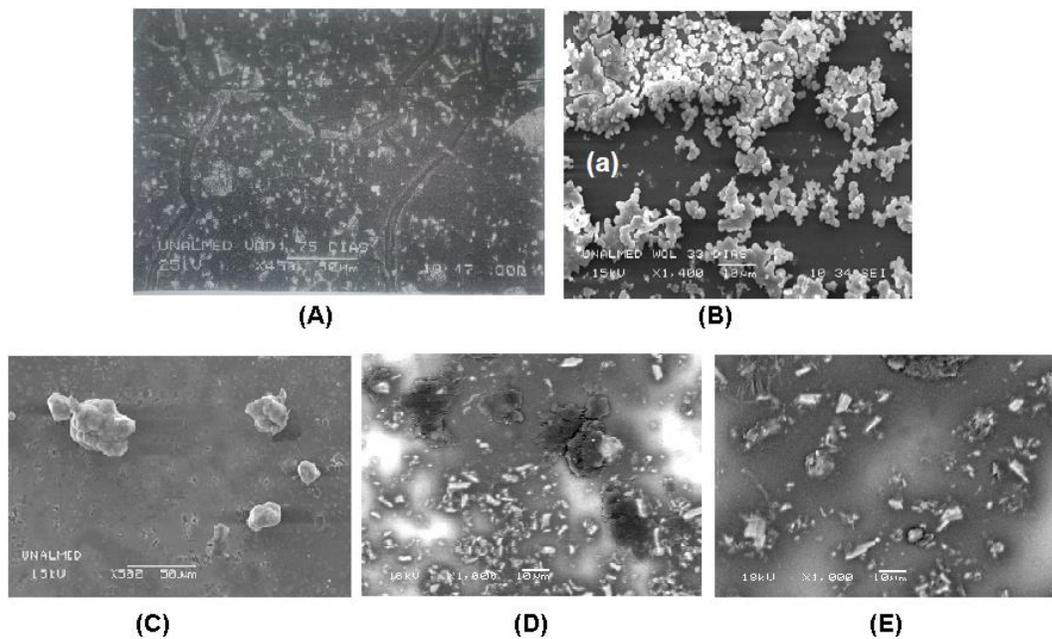


Figura 50. Comparación entre los sistemas (A) de García [2] ,(B) de Mendoza [3] y los recubrimientos (C) tipo I, (D) tipo II y (E) tipo III del presente trabajo. Luego de 33 días de inmersión en SBF

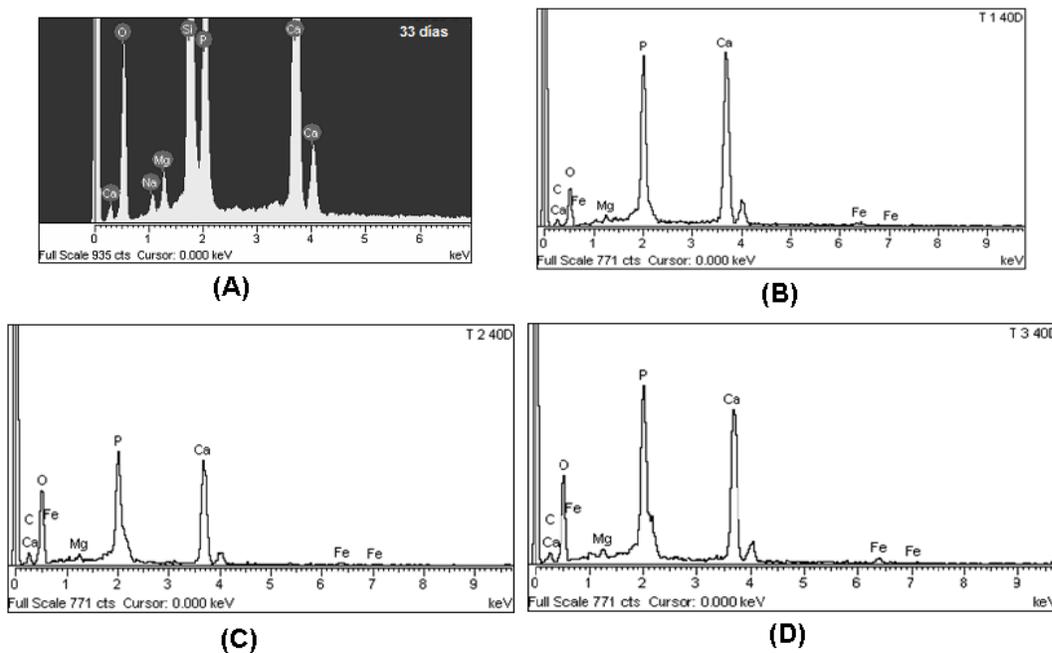


Figura 51. Análisis EDS de los recubrimientos de (A) Mendoza [3], (B) tipo I (C) tipo II, (C) tipo III; luego de 33 días de exposición en SBF

3.4.3. Espesor De Los Recubrimientos

El software Surfpak-SV arrojó tres perfiles del relieve de los recubrimientos mostrando diferencias de altura entre la parte superior recubierta y el escalón realizado hasta la base del recubrimiento, que corresponde a la parte descubierta. Las figuras 52, 53, 54 muestran un perfil de relieve por cada tipo de recubrimiento y el promedio del espesor medido en cada tipo y calculado por el software con una incertidumbre de 0,005 micras.

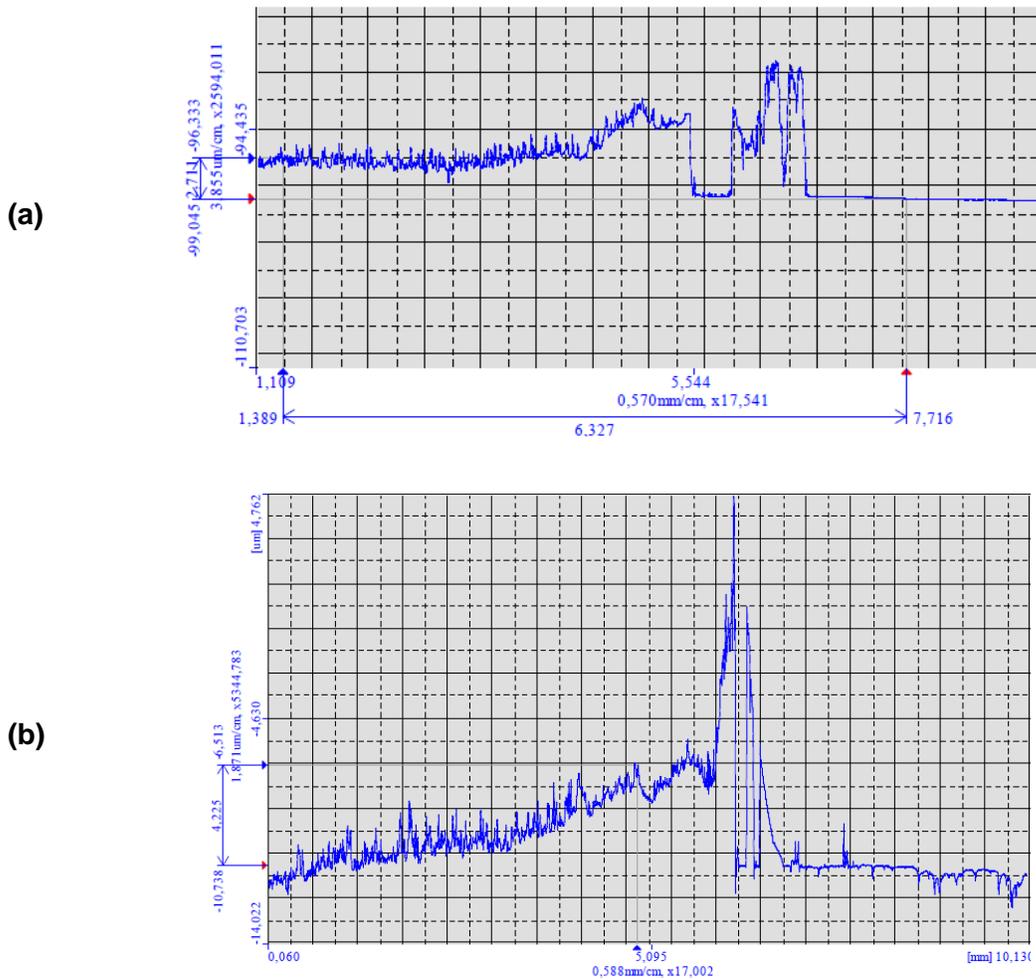
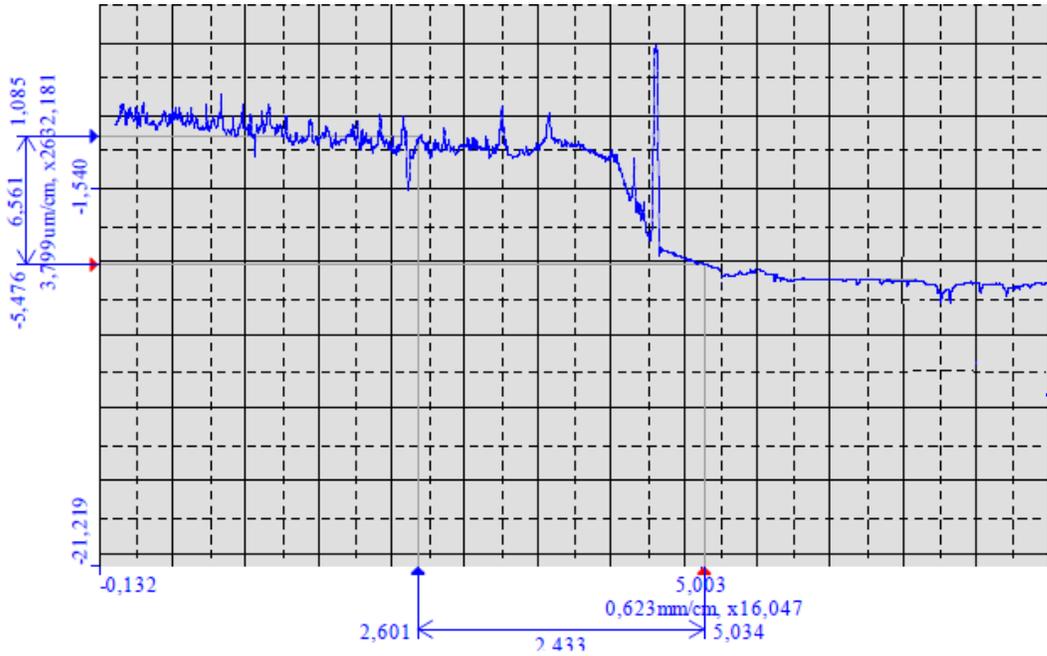
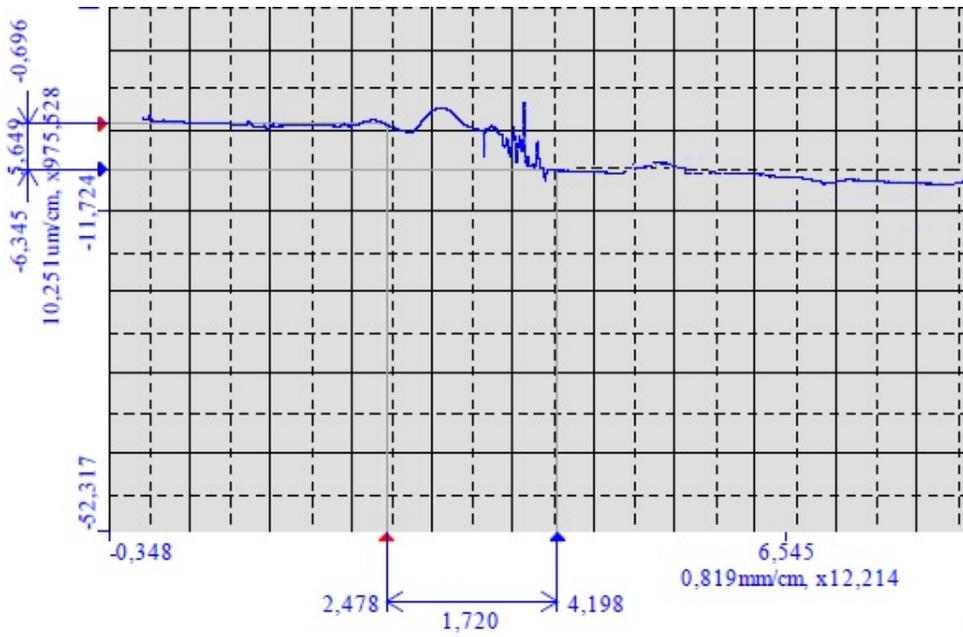


Figura 52. Perfil de relieve para recubrimientos tipo I (a) sobre el acero 316L (b) sobre vidrio



(a)



(b)

Figura 53. Perfil de relieve de recubrimientos tipo II (a) sobre acero 316L (b) sobre vidrio

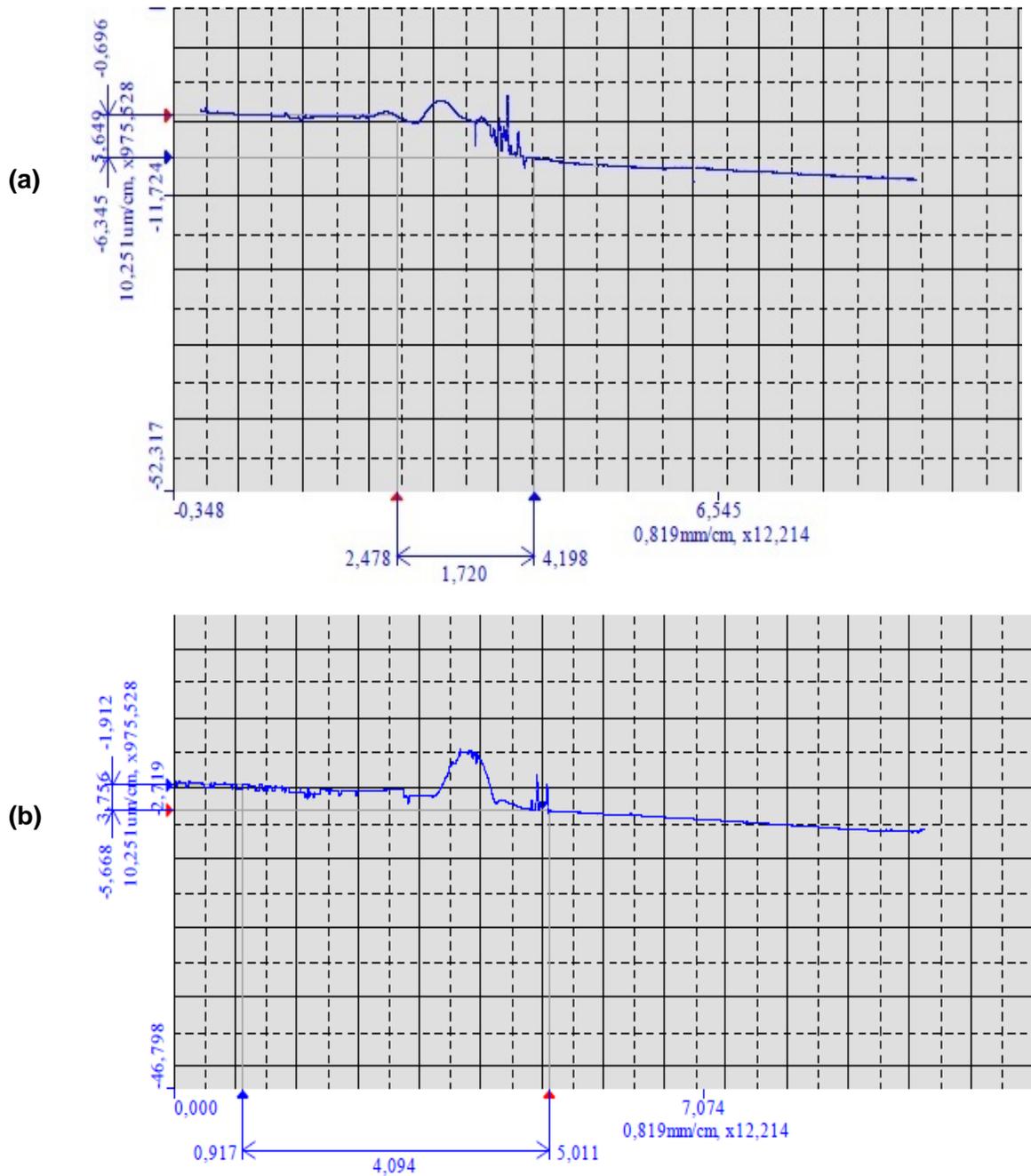


Figura 54. Perfil de relieve de recubrimientos tipo III, (a) sobre acero 316L (b) sobre vidrio

En la tabla 8 se resumen los valores promedio del espesor para cada tipo de recubrimiento; comparado con el espesor de capa para el recubrimiento de Sol con Wollastonita reportado en la bibliografía para la misma velocidad de extracción en la deposición del recubrimiento[2]

RECUBRIMIENTO	ESPESOR (μm)	ESPESOR (μm)
	SOBRE AISI 316L	SOBRE VIDRIO
TIPO I	4.38 ± 0.05	2.68 ± 0.05
TIPO II	6.34 ± 0.05	2.91 ± 0.05
TIPO III	5.20 ± 0.05	3.49 ± 0.05
SOL- WOLLASTONITA	$0,50 \pm 0,02$	----

Tabla 8. Espesor de los recubrimientos obtenidos y comparado con el de sol-wollastonita reportado en la bibliografía [32]

Se observa que hay gran variedad de irregularidades en la superficie de los recubrimientos tipo I y tipo II, lo cual es reflejo de la presencia numerosa de las partículas de wollastonita presentes en la capa más superficial. Las partículas de wollastonita tienen tamaños variados que van desde $0.3 \mu\text{m}$ hasta $10 \mu\text{m}$. Las irregularidades en el recubrimiento tipo III son menos pronunciadas lo cual se justifica por la menor proporción de partículas de wollastonita en la capa superficial del recubrimiento.

En todos los tipos de recubrimientos, tipo I tipo II y tipo III, se encuentra que el espesor sobre vidrio es menor que sobre el acero. Esto se debe probablemente a las diferencias en la rugosidad del sustrato. Cuanta más rugosidad presente el sustrato, mayor es el espesor de los recubrimientos depositados.

En la medida de los espesores era de esperarse que el tipo I, que está compuesto por tres capas tuviese mayor espesor, sin embargo, en ambos sustratos tanto en acero como en vidrio se observa que los recubrimientos tipo I tienen el menor espesor de los tres sistemas. Esto se explica por el hecho de que las tres capas componentes del recubrimiento, están sometidas a tratamientos térmicos individuales lo cual genera una mayor sinterización en cada tratamiento térmico. Cada capa absorbe a la siguiente con tal perfección que el espesor del recubrimiento disminuye al ocurrir una mayor sinterización.

3.4.4. Adherencia De Los Recubrimientos

Este ensayo descrito en la sección experimental fue llevado a cabo usando un indentador en forma cónica que termina en una semiesfera de diamante de 10 micras de diámetro. La distancia promedio de ruptura para cada recubrimiento fue estimada por medio de la microscopía óptica y se realizó el promedio de varias observaciones de la huella de rayado.

Con esta distancia de ruptura se estimó la carga crítica promedio a partir de los datos de Distancia horizontal Vs Carga soportada arrojados por el software FEA, interfaz programada; es decir, para una distancia de ruptura determinada se tuvo un valor de carga crítica por cada ensayo, el promedio de este último fue lo que se tomó como carga crítica en cada tipo de recubrimiento. Cada uno de estos valores se tomó en cuenta para determinar la desviación estándar de la medida.

El área real de contacto del indentador y la muestra fue calculada con la ecuación 2.1; en todos los casos la micro esfera de indentador penetró completamente el recubrimiento; por tanto, se tomó el área como un valor constante; luego se obtuvo el valor de Adherencia del recubrimiento al sustrato como el cociente entre la carga crítica y el área de real de contacto con la ecuación 2.2

La figura 55 muestra la huella de rayado tomada por microscopía óptica, para el recubrimiento tipo I, a partir de la cual se estima el promedio de la distancia de ruptura para este recubrimiento.

3.4.4.1. Adherencia del Recubrimiento Tipo I



Figura 55. Huella del ensayo de indentación sobre recubrimiento tipo I. magnificación x 20X

Se aprecian grietas en forma irregular a ambos lados de la huella del rayado. Dado que la primera capa de este recubrimiento es de sílice sin partículas, es probable que las grietas se expandan desde dicha capa puesto que al generarse una grieta en una capa superior dicha grieta tiende a desplazarse hacia arriba y hacia abajo [136]; las grietas generadas en la superficie se dirigen a la capa inferior sin refuerzo.

La pérdida total de la capa de recubrimiento se evidencia a partir de una distancia promedio de $430,0 \pm 8,3 \mu\text{m}$, lo cual corresponde a una carga crítica promedio de $117,2 \pm 0,69 \text{ mN}$; la profundidad que logra penetrar el indentador fue $31,3 \mu\text{m}$, lo cual corresponde a un valor de adherencia de aproximadamente $3,73 \pm 0,1 \text{ MPa}$ para éste recubrimiento tipo I.

3.4.4.2 Adherencia del Recubrimiento Tipo II

La figura 56 muestra las huellas de rayado dejadas por el indentador en el recubrimiento tipo II.

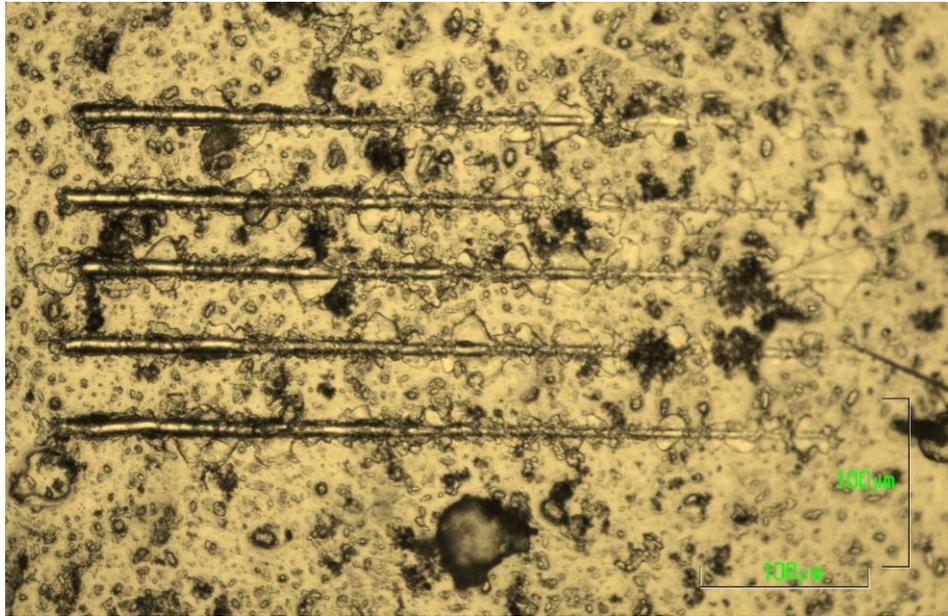


Figura 56. Huella del ensayo de microindentación sobre recubrimiento tipo II; magnificación x20

En este recubrimiento se aprecian menos cantidad de agrietamientos circulares alrededor de la huella del rayado; ya que no posee una capa de sílice sin partículas sobre el sustrato metálico, sino que en lugar de ello, existen nanotubos de carbono en contacto directo con el sustrato, los cuales pueden generar la concentración de esfuerzos [137] y a su vez evitar que las grietas provocadas con el esfuerzo puedan propagarse fácilmente [136].

La distancia promedio de pérdida total de recubrimiento tipo II fue $348,3 \pm 12,6 \mu\text{m}$. La carga crítica promedio fue $92,8 \pm 2,9 \text{ mN}$, la profundidad de penetración del indentador $29,9 \mu\text{m}$, la adherencia para este recubrimiento es aproximadamente $2,9 \pm 0,2 \text{ MPa}$.

3.4.4.3. Adherencia del Recubrimiento Tipo III

La figura 57 muestra la huella de microindentación generada por el desplazamiento del mismo sobre el recubrimiento tipo III.

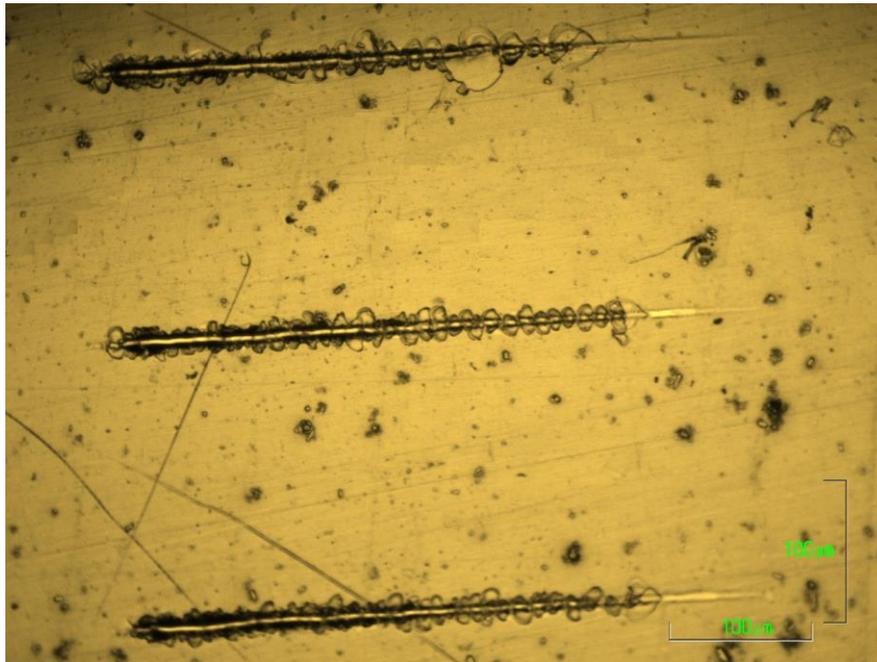


Figura 57. Huella de indentación sobre el recubrimiento tipo III. Magnificación x20

Nuevamente se forman grietas circulares alrededor del rayado pero en este caso se aprecia que son de radio más pequeño que en el recubrimiento tipo I. Posiblemente la presencia de los nanotubos de carbono junto a las partículas de wollastonita en la capa más superficial, concentran los esfuerzos alrededor de las partículas de NTC [137] evitando la propagación a gran escala de estas y generando una disminución del tamaño de las grietas.

La distancia de ruptura promedio de la capa de recubrimiento en este caso fue $254,4 \pm 11,6 \mu\text{m}$, la profundidad de penetración aproximada $25,0 \mu\text{m}$, la carga crítica $69,4 \pm 1,7 \text{ mN}$ y la adherencia aproximadamente $2,2 \pm 0,1 \text{ MPa}$

3.4.4.4. Adherencia de Recubrimiento con Wollastonita

La figura 58 muestra la huella dejada por el indentador sobre recubrimiento de sílice con partículas de Wollastonita

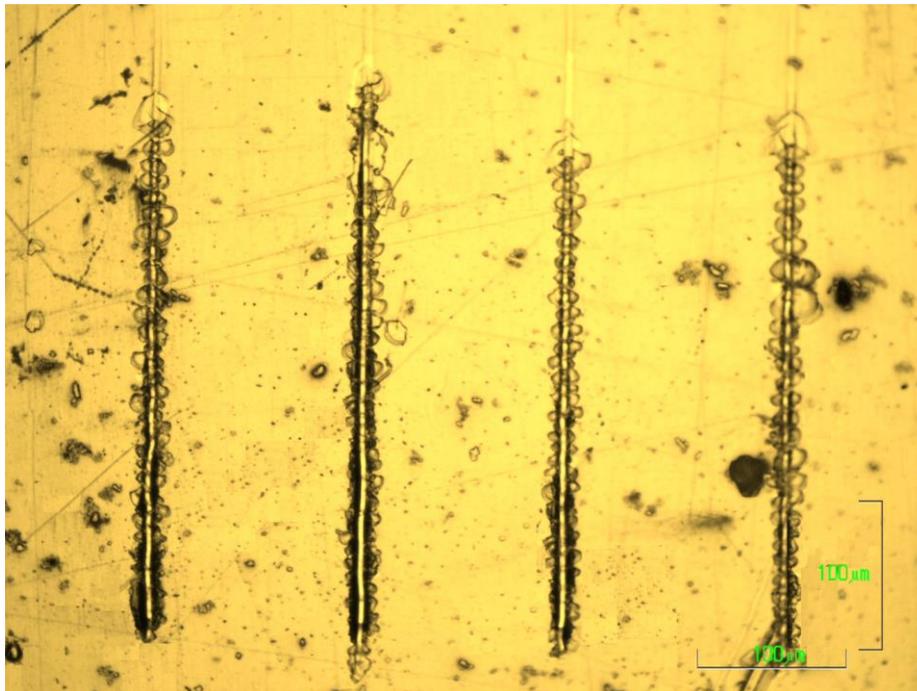


Figura 58. Huella de indentación sobre recubrimiento con Wollastonita. Magnificación x20

En este caso los agrietamientos en forma circular aumentaron el radio en comparación con el recubrimiento tipo III debido a que las partículas de wollastonita tienen tamaños mayores que los NTC y por lo tanto no actúan tanto como concentradores de esfuerzos sino más bien, dado su tamaño y su tendencia a aglomerarse, como contribuyentes a las apariciones de las grietas. Este tipo de recubrimiento presenta una distancia promedio de ruptura de $227,2 \pm 12,8 \mu\text{m}$, la carga crítica $69,7 \pm 1,9 \text{ mN}$, la profundidad de penetración $27,3 \mu\text{m}$ y la adherencia $2,2 \pm 0,1 \text{ MPa}$

El software utilizado para realizar la interfaz con el equipo, también permite visualizar los valores del coeficiente de fricción Vs la distancia lateral, de manera que es posible obtener un valor promedio de coeficiente de fricción para cada recubrimiento.

En la tabla 9 se resumen los parámetros de carga crítica, adherencia y coeficiente de fricción para cada uno de los recubrimientos. En todos los casos se observó que la profundidad de penetración del indentador fue mayor al radio del mismo. Esto es posible puesto que el indentador en la parte superior, al terminar la semiesfera, tiene un vástago en forma de cono circular. Por tanto, en todos los casos, para calcular la adherencia por medio de la ecuación 2.2, se tomará como área de contacto la superficie de la semiesfera de radio 5 μm , y la profundidad de penetración de la misma que es indicada por el software del equipo en cada ensayo.

El coeficiente de fricción fue calculado tal como indica la norma [138] a partir de los valores de la fuerza lateral y la fuerza normal hasta el punto antes de la ruptura del recubrimiento.

Recubrimiento	Profundidad de penetración (μm)	Distancia de Ruptura Promedio (μm)	Carga Crítica Aproximada (mN)	Adherencia (MPa)	Coefficiente de Fricción Promedio
TIPO I	31.3	430,0 \pm 8,3	117,2 \pm 0,7	3,37 \pm 0,1	0.14 \pm 0.06
TIPO II	29,9	348,3 \pm 12,6	92,8 \pm 2,9	2,9 \pm 0,2	0.15 \pm 0.01
TIPO III	25.0	254,4 \pm 11,6	52,0 \pm 2,1	2,2 \pm 0,1	0.10 \pm 0.004
SOL	—	—	—	2,0	—
SOL-WOLLASTONITA	27.3	227,2 \pm 12,8	69,7 \pm 1,9	2,2 \pm 0,1	0,14 \pm 0.004

Tabla 9. Resumen de los valores promedio tomados del ensayo de adherencia para distancia de ruptura, carga crítica, coeficiente de fricción y adherencia de los recubrimientos tipo I, tipo II, tipo III, de sol con Wollastonita y el de sol, de acuerdo con Vargas

El recubrimiento tipo I es el que presenta mayor Adhesión al sustrato, este resultado era de esperarse puesto que es el que posee menor espesor[139] aparte de que cuenta con la adición de una fase de nanotubos de carbono que no sólo funcionan como refuerzo[40]

sino que también sirven como anclaje del recubrimiento al sustrato [140]. Este valor de adherencia se debe a que la capa de sol de sílice se integra muy bien al sustrato, ya que

los silanos presentes de dicha capa reaccionan con el sustrato lo que origina una unión química que a su vez se ve reforzada debido a que la primera capa al no poseer partículas se adapta físicamente bien a la superficie del sustrato y adopta su forma con gran exactitud, acorde con las posibles irregularidades del mismo

El segundo en la escala de mejores valores de adherencia lo posee el recubrimiento tipo II; en el cual el sustrato está en contacto con la capa de sílice que posee los nanotubos de carbono. Esto sugiere que la presencia de los mismos en contacto con el sustrato aumenta la rugosidad entre ambas superficies; pudiendo quedar algunos defectos o espacios vacíos entre el sustrato y la primera capa; es decir que la rugosidad generada por los nanotubos de carbono en la capa de sílice que está en contacto con el sustrato, disminuye la fuerza normal entre el sustrato y todo el recubrimiento.

De igual manera podía predecirse la disminución en el valor de adherencia para el recubrimiento tipo II pese a que contiene la fase de refuerzo de nanotubos de carbono. Este recubrimiento es el que posee el mayor espesor de los tres sistemas con lo cual debe haber una menor resistencia a la carga aplicada[139].

El recubrimiento tipo III es el que tiene menos adherencia en comparación con los demás sistemas, puesto que al contener nanotubos de carbono unidos a las partículas de wollastonita en su capa más externa, provocan concentraciones de esfuerzo originadas por pequeñas aglomeraciones de los NTC con las partículas de wollastonita, que hacen que la adherencia del recubrimiento disminuya [137]. Este valor de adherencia revela que la combinación conjunta de nanotubos de carbono y partículas de wollastonita en una misma suspensión para depositar recubrimiento no resulta benéfica al tratar de mejorar la propiedad de adherencia del mismo.

Los valores del coeficiente de fricción para los recubrimientos tipo I, tipo II, tienen valores muy cercanos, lo cual se basa en el hecho de que contienen como última capa las mismas partículas de tamaños irregulares de wollastonita. Esta irregularidad de tamaño hace que la rugosidad de la superficie aumente contribuyendo al aumento del coeficiente de fricción.

El recubrimiento tipo III presenta el menor valor de coeficiente de fricción pues al contener los nanotubos de carbono en su última capa, éstos sirven como medio lubricante; debido a que la estructura de los nanotubos de carbono consiste básicamente de hojas de grafeno enrolladas y el grafeno en este caso actúa como lubricante[141]. Sin dejar de lado que el tamaño manométrico de los NTC, es de orden inferior al tamaño micrométrico del indentador; con lo cual las rugosidades y defectos serán detectados por éste debido a las aglomeraciones de los mismos y con menos significancia que en el caso de las partículas de wollastonita.

Un implante ortopédico recubierto por una superficie con el menor coeficiente de fricción posible es útil en lugares donde tenga que estar sometido al roce con otras superficies pues de este modo se obtendría una mayor resistencia al desgaste sin embargo esto tendría un costo a disminuir el valor de la adherencia del mismo.

Este análisis nos deja ver que la adición de NTC aumenta el valor de adherencia en cada uno de los casos por encima del valor del recubrimiento que sólo incluyen capas de sol. En la tabla 10 se muestra el porcentaje de aumento o disminución que tuvo el valor de adherencia en cada tipo de recubrimiento comparado con el valor de adherencia para el recubrimiento que sólo incluye sol y partículas de wollastonita

RESPECTO A R. SOL CON WOLLASTONITA		RESPECTO AL R. CON SOL	
Recubrimiento	Adherencia	Recubrimiento	Adherencia
TIPO I	Aumenta 68%	TIPO I	Aumenta 69%
TIPO II	Aumenta 33%	TIPO II	Aumenta 48%
TIPO III	Disminuye 0,5%	TIPO III	Aumenta 10%

Tabla 10. Porcentaje de aumento o disminución del valor de adherencia para recubrimientos tipo I, tipo II y tipo III con relación al recubrimiento sol-wollastonita y el recubrimiento con sol

3.4.5. Caracterización Electroquímica

Las pruebas electroquímicas realizadas fueron curvas de polarización cíclica usando un potencióstato Galvanostato GAMRY 600 y un software con el mismo nombre para el

registro de los datos. Como electrolito se usó SBF cuya composición fue descrita en la tabla 6. La figura 59 muestra las curvas de polarización para el acero desnudo

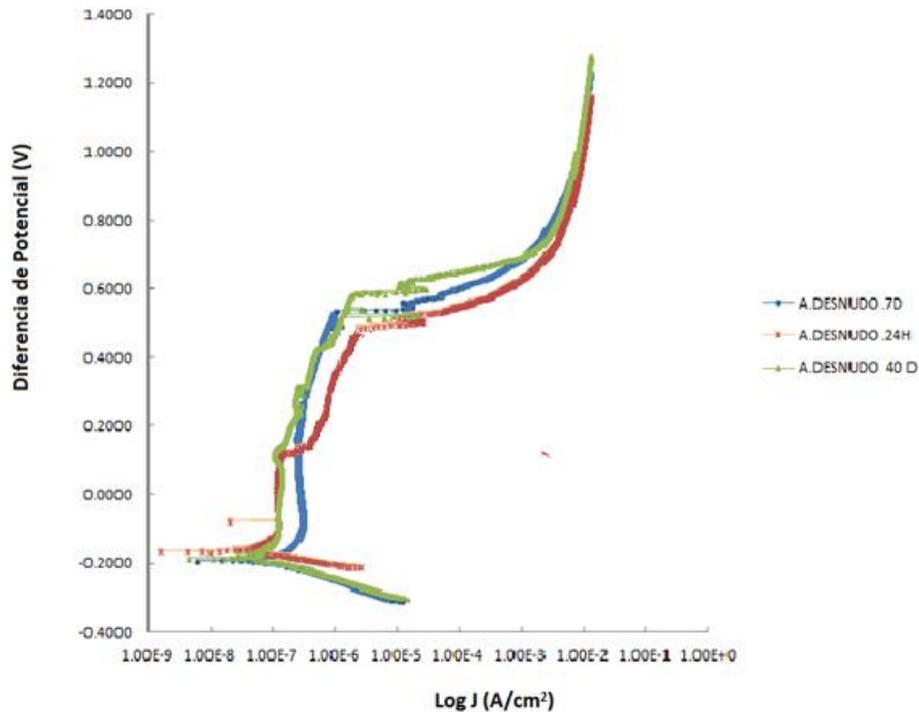


Figura 59. Curvas de polarización para el Acero desnudo a varios tiempos de inmersión en SBF; 24 horas, 7 días y 40 días

No se observa diferencia significativa en el comportamiento en cuanto a su resistencia a la corrosión del acero a 24 horas, 7 días y 40 días. A los tres tiempos de inmersión estudiados, las densidades de corriente de pasivación y los potenciales de ruptura promedio son del mismo orden.

El acero inmerso a 24 horas muestra un pequeño hombro aproximadamente a los 0.11V lo cual indica que el material se empieza a corroer, pero nuevamente se repasiva hasta alcanzar un voltaje de picado similar al de las otras dos. En la tabla 11 se resumen los valores densidad de corriente de pasivación, voltaje de picado y transpasivación para el acero desnudo a distintos tiempos de inmersión en SBF.

Muestra	Densidad de corriente de pasivación Promedio(A/cm ²)	E _{pic} (V)	E _{pic} -E _{pas} (V)	E _{transp} (V)
AISI 316L a 24 horas	8.77 x 10 ⁻⁷	0.47	0.59	0.43
AISI 316L a 7 días	3.61 x 10 ⁻⁷	0.50	0.62	0.47
AISI 316L a 40 días	5.70 x 10 ⁻⁷	0.58	0.69	0.48

Tabla 11. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el acero desnudo a varios tiempos de inmersión en SBF.

No se observan diferencias significativas entre los parámetros extractados de las curvas de polarización para el acero a los tres tiempos de inmersión.

La figura 60 muestra las curvas de polarización correspondientes al recubrimiento tipo I para los tres tiempos de inmersión estudiados, 24 horas, 7 días y 40 días en comparación con el acero desnudo

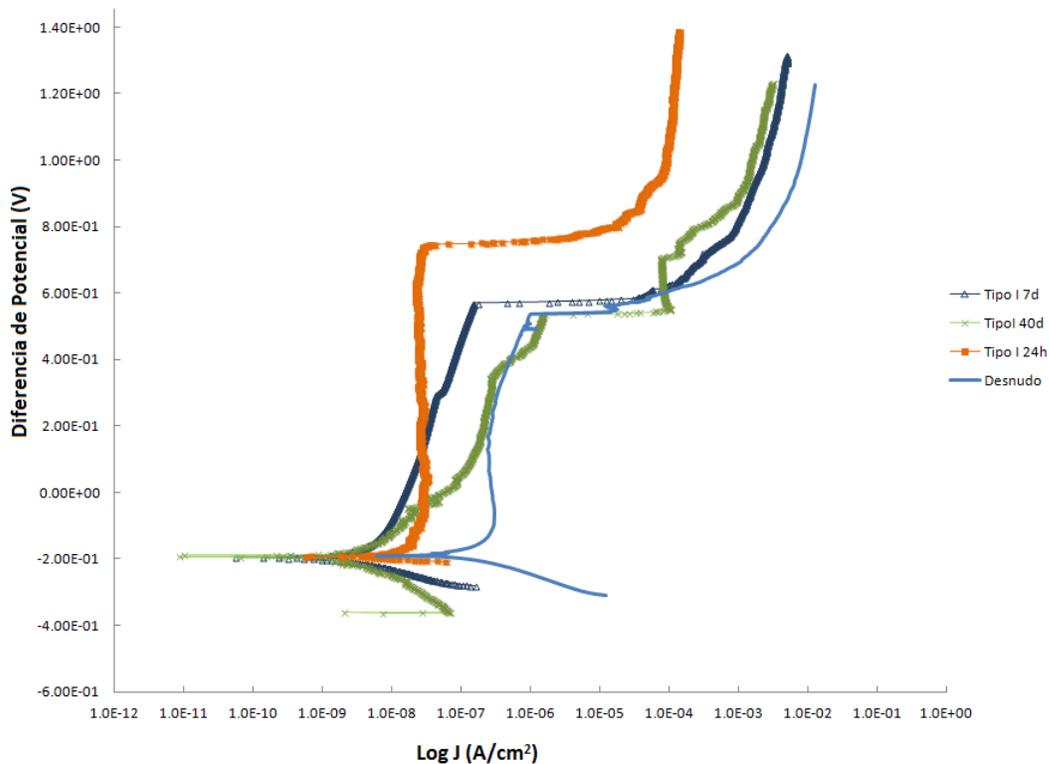


Figura 60. Curvas de polarización para recubrimiento tipo I y acero 316L desnudo a 24 horas, 7 días y 40 días de inmersión en SBF.

Al comparar las curvas se observa que el recubrimiento tipo I está siendo una barrera efectiva para la corrosión pues muestra mejor comportamiento que el acero desnudo. A 24 horas de inmersión el sustrato recubierto se comporta en forma pasiva en todo el intervalo de potenciales del ensayo. Las partículas del recubrimiento no han reaccionado activamente con el medio, por tanto, no existen defectos superficiales que permitan el ingreso del electrolito al sustrato. Después de 7 días de inmersión, el sustrato recubierto con el recubrimiento tipo I muestra un comportamiento ligeramente más activo que a 24 horas, pero mejor que el acero desnudo. Después de 40 días de inmersión, el recubrimiento muestra un comportamiento comparable con el del acero desnudo, sin embargo, aún muestra pasivación. La disminución en el comportamiento pasivo con el tiempo de inmersión se debe a la interacción entre las partículas y el Fluido fisiológico simulado. Las partículas se disuelven paulatinamente en el fluido dando lugar a la aparición de fases apatíticas porosas que no constituyen una fase de protección del sustrato. La tabla 12 resume los parámetros extraídos de las curvas de polarización.

Muestra Tipo I	Densidad de corriente de pasivación Promedio(A/cm ²)	E _{pic} (V)	E _{pic} -E _{pas} (V)	E _{transp} (V)
24 horas	2.57x10 ⁻⁸	0.81	0.83	0.58
7 días	5.27 x 10 ⁻⁸	0.57	0.66	0.67
40 días	4.16 x 10 ⁻⁷	0.26	0.42	0.34
Acero Desnudo	3.61 x 10 ⁻⁷	0.50	0.62	0.47

Tabla 12. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el recubrimiento tipo I a varios tiempos de inmersión en SBF

El recubrimiento tipo I a 24 horas y 7 días de inmersión en SBF presenta un mayor voltaje de picado y también alcanza la pasivación a un menor valor de corriente, que el acero desnudo.

Después de 40 días de inmersión en SBF, el potencial de picado para el recubrimiento tipo I es comparable con el del acero desnudo probablemente por la disolución avanzada de algunas partículas que en su lugar han dejado cabida a la formación de fases apatíticas

porosas que no evitan el ingreso del electrolito a la superficie del sustrato generando corrosión por picado.

La figura 61 muestra las curvas de polarización para el recubrimiento tipo II a varios tiempos de inmersión en SBF

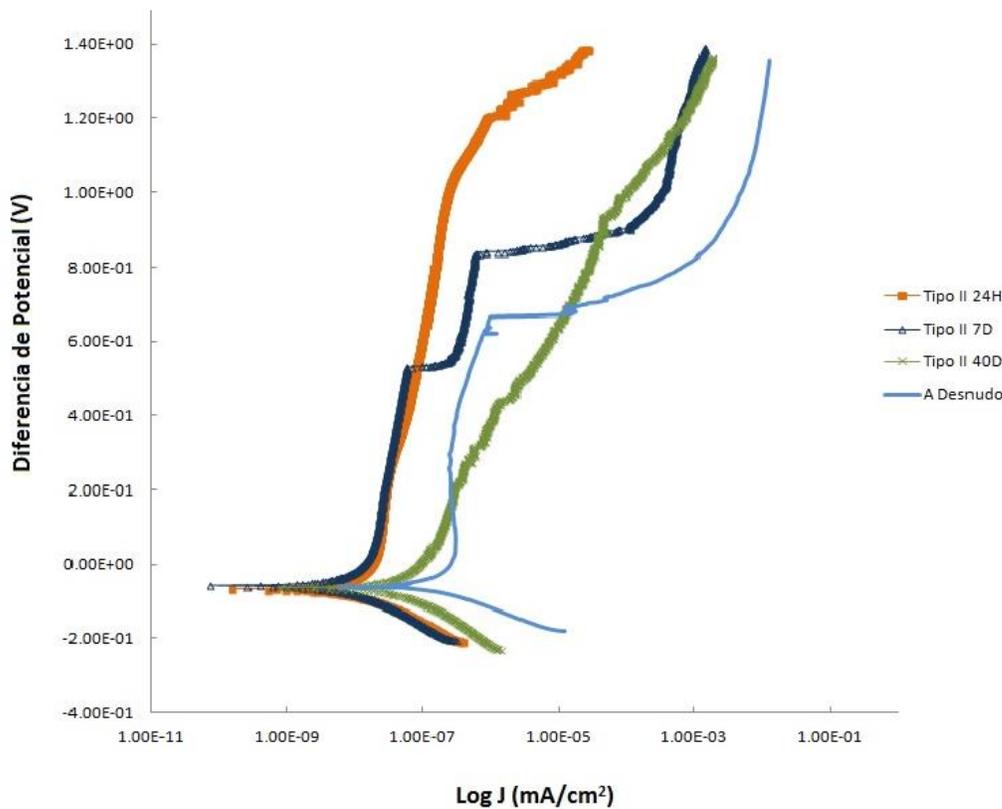


Figura 61. Curvas de polarización para recubrimiento tipo II y acero 316L desnudo a 24 horas, 7 días y 40 días de inmersión en SBF

Las curvas de polarización indican que el recubrimiento tipo II muestra mejor comportamiento frente a la corrosión a 24 horas y 7 días de inmersión que el acero desnudo. A 7 días de inmersión aparece un hombro cerca de los 5.2 V que indica que hay comienzos de disolución del material, sin embargo, el material recupera nuevamente su capa pasiva hasta el potencial de picado que se presenta cerca de los 0.8 V. Para el recubrimiento a 40 días de inmersión, la pasividad es menos notoria que a menores

tiempos de inmersión, sin embargo, se asocian pocas diferencias de corriente con grandes diferencias de potencial, la forma de la curva puede asociarse con la formación de una capa de óxidos a 40 días de inmersión. La tabla 13 resume los valores de voltaje de picado, densidad de corriente de pasivación y voltaje de transpasivación para el recubrimiento tipo II

Muestra Tipo II	Densidad de corriente de pasivación Promedio (A/cm ²)	E _{pic} (V)	E _{pic} -E _{pas} (V)	E _{transp} (V)
24 horas	1.8x10 ⁻⁷	1.20	-4.49 x 10 ⁻²	No presenta
7 días	1.6 x 10 ⁻⁷	0.57	0.66	0.67
40 días	1.99 x 10 ⁻⁴	1.36	1.29	No presenta
Acero Desnudo	3.61 x 10 ⁻⁷	0.50	0.62	0.47

Tabla 13. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el recubrimiento tipo II a varios tiempos de inmersión en SBF

El voltaje de picado para todos los tiempos de inmersión del recubrimiento tipo II resultaron de mayor valor que para el acero desnudo lo cual sugiere que este tipo de recubrimiento ejerce protección frente a la corrosión al acero desnudo. De igual forma los valores de corriente de pasivación de menor valor corresponden a los tiempos de inmersión a 24 horas y 7 días, lo cual es consecuente con el hecho de que a esos tiempos de inmersión las partículas bioactivas aún no han sido disueltas en el medio y constituyen una buena barrera anticorrosiva; por otro lado se observa una desmejora en el comportamiento del acero a 40 días de inmersión, debido probablemente a que a ese tiempo de inmersión algunas partículas han sido completamente disueltas en el medio, dando lugar a la presencia de fases apatíticas porosas que no constituyen barrera contra la corrosión del sustrato.

En la figura 62 se aprecia la comparación de curvas de polarización para el recubrimiento tipo III y acero desnudo a varios tiempos de inmersión en SBF

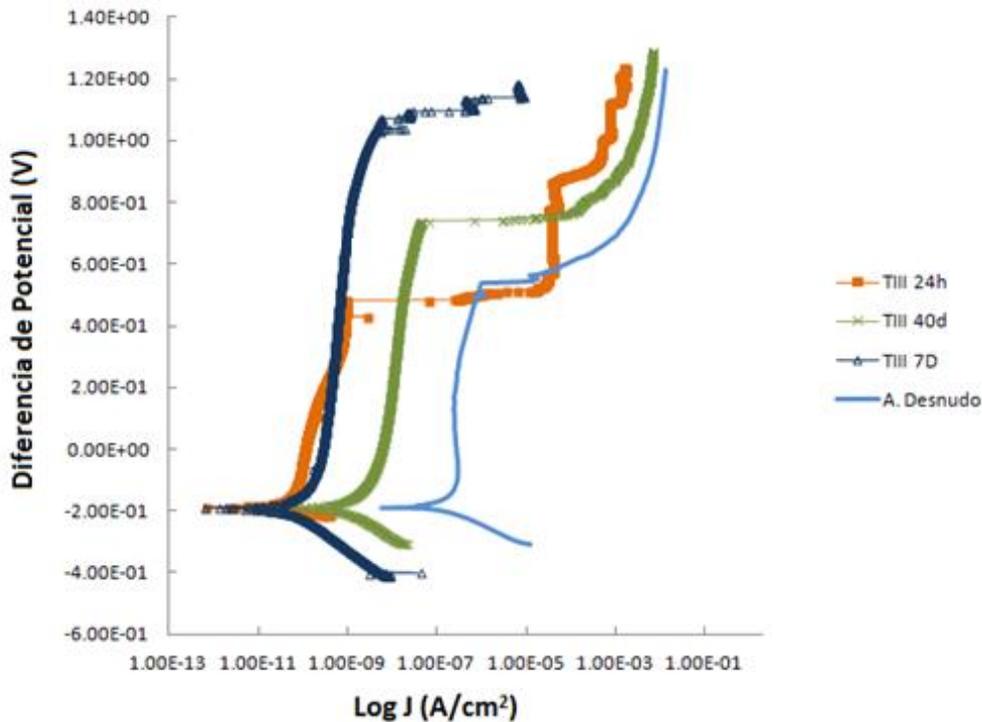


Figura 62. Curvas de polarización para el sustrato con recubrimiento tipo III a varios tiempos de inmersión en SBF.

En la gráfica se puede apreciar que este recubrimiento fue una protección efectiva contra el ataque corrosivo en todos los tiempos de inmersión ensayados. Tiende a haber un corrimiento hacia menores valores de corriente para alcanzar la pasivación comparado con el acero desnudo. A 24 horas y 7 días de inmersión tienen similar densidad de corriente de pasivación, esto se debe a que sólo una pequeña proporción de las partículas bioactivas en el recubrimiento han empezado a disolverse en el medio. De hecho, la poca presencia de formaciones granulares de composición apatítica a este tiempo de inmersión lo confirma; por lo tanto, existen pocos espacios por donde pueda penetrar el electrolito hasta el sustrato, lo cual resulta en un mejor comportamiento frente a la corrosión.

A 24 horas hubo una pequeña ruptura de la capa pasiva cerca de los 0.74 V, sin embargo, el material se repasa rápidamente hasta alcanzar un valor de potencial de picado similar al de 7 y 40 días.

A 40 días la densidad de corriente de picado aumenta su valor con respecto a 24 horas y 7 días, pero la capa pasiva tiene el mismo orden en valores de voltajes de picado y pasivación que las dos anteriores.

A 24 horas y 40 días de inmersión en SBF, el material presenta zona de transpasivación. Los valores de los parámetros extractados de las curvas de polarización están consignados en la tabla 14

Muestra Tipo III	Densidad de corriente de pasivación Promedio (A/cm ²)	E _{pic} (V)	E _{pic} -E _{pas} (V)	E _{transp} (V)
24 horas	3.86x10 ⁻¹⁰	1.20	0.58	0.31
7 días	7.57 x 10 ⁻¹⁰	1.02	0.97	0.49
40 días	1.44x10 ⁻⁸	0.74	0.80	0.45
Acero Desnudo	3.61 x 10 ⁻⁷	0.50	0.62	0.47

Tabla 14. Valores comparativos de densidad de corriente de pasivación, voltaje de transpasivación y de picado para el recubrimiento tipo III a varios tiempos de inmersión en SBF

Se puede apreciar que para todos los tiempos de inmersión el voltaje de picado para el acero con el recubrimiento tipo III es mayor que para el acero desnudo, el mayor valor para voltaje de picado se muestra a los 24 días de inmersión en SBF. Al comparar las curvas de polarización, de igual forma se apreciar que los valores de densidad de corriente de pasivación son menores para el acero recubierto, en todos los casos, que para el acero desnudo; este hecho sugiere que el recubrimiento de sílice con partículas de wollastonita y adición de nanotubos de carbono en una sola capa, constituye una protección efectiva frente al ataque corrosivo del medio; es decir que la inclusión de los nanotubos en este recubrimiento está incrementando la pasivación del material en un 70% aproximadamente.

A 40 días de inmersión se observa una disminución de la densidad de corriente de pasivación comparada con los tiempos de 24 horas y 7 días; este hecho puede deberse a que a 40 ya ha iniciado la formación de fases apatíticas en sitios aislados, según muestran las micrografías a este tiempo de inmersión.

En la figura 63 se comparan las curvas de polarización de los recubrimientos tipo I, tipo II, Tipo III para 40 y 7 días de inmersión en SBF

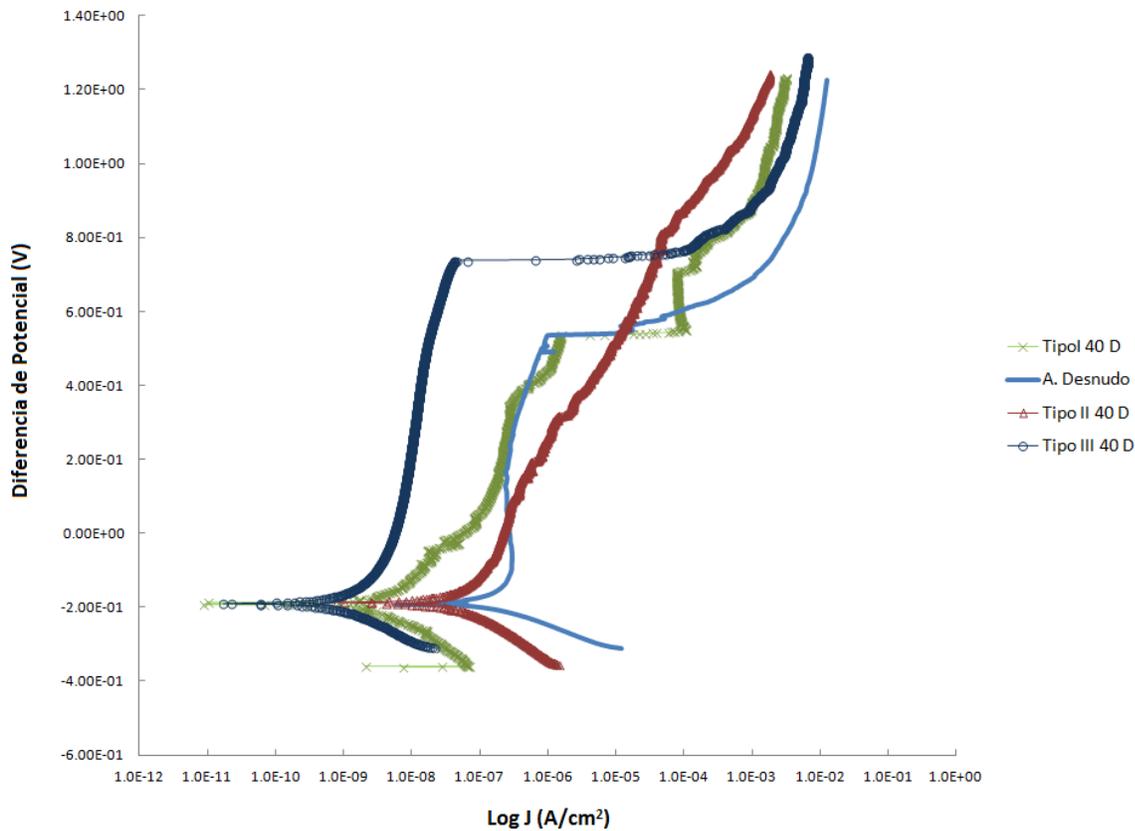


Figura 63. Curvas de polarización para recubrimientos tipo I, tipo II, tipo III y acero desnudo a 40 días de inmersión en SBF.

En la figura 63 se observa claramente que el recubrimiento tipo III tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión que los demás recubrimientos después de 40 días de inmersión en SBF. Este recubrimiento incluye nanotubos de carbono en su última capa dejando menos expuestas las partículas de wollastonita, las cuales se ven retrasadas en su disolución en el medio y con ello el proceso de precipitación de apatita es más lento que en el caso de los recubrimientos tipo I y tipo II (figura 48). Por otra parte la inclusión de los nanotubos conjuntamente con las partículas de wollastonita tiene un notable efecto de protección al sustrato frente al ataque corrosivo del medio [142]. En ese caso se puede afirmar que el grafeno actúa como una capa protectora frente a la corrosión por frotamiento (tribocorrosión) [141].

De igual manera las micrografías de los recubrimientos a 40 días de inmersión evidencian que hay menos formaciones granulares en el recubrimiento tipo III comparada con los otros

dos tipos de recubrimiento; lo cual indica que hay menor disolución de las partículas bioactivas comparada con los otros dos tipos de recubrimientos depositados.

En la tabla 15 se resumen los valores de voltaje de picado y densidad de corriente de pasivación para los recubrimientos expuestos durante 40 días de inmersión en SBF

Muestra a 40 días de inmersión	Densidad de corriente de pasivación Promedio (A/cm ²)	E _{pic} (V)	E _{pic} -E _{pas} (V)	E _{transp} (V)
TIPO I	4.16 x 10 ⁻⁷	0.26	0.42	0.34
TIPO II	1.99 x 10 ⁻⁴	---	---	No presenta
TIPO III	1.44x10 ⁻⁸	0.74	0.80	0.45
Acero Desnudo	3.61 x 10 ⁻⁷	0.50	0.62	0.47

Tabla 15. Valores de voltaje de picado para recubrimientos tipo I, tipo II, tipo III y acero desnudo a 40 días de inmersión en SBF

Al realizar ésta comparación se puede observar que el recubrimiento que exhibe la menor densidad de corriente de pasivación es el recubrimiento tipo III; el cual posee una combinación de partículas de wollastonita y nanotubos de carbono en su última capa en contacto directo con el electrolito corrosivo de la solución de fluido fisiológico simulado; la densidad de corriente de pasivación en este caso disminuye un 96% con respecto a este valor de densidad para el acero desnudo.

Este tipo de recubrimiento a su vez exhibe formaciones granulares menos definidas a los 40 días de inmersión en el mismo fluido; lo cual puede sugerir que el contacto directo de los nanotubos de carbono con las partículas bioactivas puede retardar la formación de fases apatíticas, que en el caso en que lo que está en contacto directo con el fluido son sólo las partículas bioactivas.

En el caso del recubrimiento tipo I no se observa una disminución significativa de este valor de densidad; sólo un 15% con relación al acero desnudo; y para la muestra tipo II a los 40 días de inmersión la muestra no evidencia disminución sino un aumento de la densidad de

corriente de pasivación; sin embargo es muy notorio que para éste último no se observa voltaje de picado; lo cual puede sugerir que la forma en que se depositaron las capas sobre el sustrato constiyuyen una barrera que impida la corrosión por picado del sustrato.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

- Se estableció un método de refinamiento y funcionalización de nanotubos de carbono multicapa que permitió su correcta dispersión en un sol de sílice
- Se logró controlar los parámetros necesarios para suspender nanotubos de carbono en un sol de sílice, con la suficiente estabilidad que permitió depositar recubrimientos con la incorporación de partículas bioactivas homogéneamente distribuidas en la superficie del recubrimiento usando el método de depositación Dip Coating.
- La inclusión de NTC refinados y funcionalizados no inhibió la bioactividad in vitro del recubrimiento en ninguno de los casos; ni tampoco logró disminuir la aparición de fases apatíticas cuando fueron depositados debajo de la capa de partículas bioactivas es decir como interfaz entre el recubrimiento y las partículas bioactivas
- La inclusión de NTC como fase de refuerzo condujo al aumento de la adhesión del recubrimiento al sustrato hasta en un 69%; en los casos en que la capa que contiene los nanotubos de carbono fue incluida de forma aislada de la capa que contenía partículas de wollastonita.
- La inclusión de los nanotubos de carbono en el recubrimiento disminuyó la propiedad de adherencia al sustrato en un 6%, cuando estos fueron incluidos conjuntamente con las partículas de wollastonita en la misma capa
- La inclusión de NTC en el tipo de recubrimiento que pone en contacto una capa conjunta de nanotubos de carbono y wollastonita con el fluido corrosivo presentó una disminución significativa de la densidad de corriente de pasivación de un 96%, con respecto al acero desnudo, luego de 40 días de inmersión en dicho fluido.
- La presencia de NTC en el tipo de recubrimiento que con tres capas: una de sol, una con NTC y la última con wollastonita logró disminuir el valor de la densidad de corriente de pasivación de manera no tan relevante, en un 15% con respecto al acero desnudo, a 40 días de inmersión en fluido fisiológico simulado

- La presencia de NTC en el tipo de recubrimiento con dos capas: una de NTC y la última con wollastonita, no logra mejorar la resistencia a la corrosión en presencia de fluido simulado, sino que mostró una disminución de más del 10% con respecto al valor del acero desnudo, a 40 días de inmersión de fluido fisiológico simulado; por otra parte se observó que la disposición de capas en el recubrimiento tipo II, luego de 40 días de inmersión pueden constituir una barrera efectiva que proteja al sustrato frente a la corrosión por picadura.

Validez de las hipótesis previas

- Los resultados de este estudio sugieren la aceptación de la primera hipótesis; ya que las presencias de nanotubos de carbono en los recubrimientos con partículas de wollastonita no inhiben la bioactividad in vitro de los mismos en ninguno de los casos, en especial en aquellos en los que las partículas de wollastonita quedan como última capa, en contacto directo con el fluido fisiológico.
- De otro lado; La inclusión de nanotubos de carbono multicapa previamente refinados y funcionalizados en un recubrimiento vítreo silíceo con partículas de wollastonita no siempre mejora la adherencia. Esta propiedad sólo se mejora si los nanotubos son depositados en capas aisladas de las partículas de wollastonita. De igual manera la inclusión de dichos nanotubos, en todos los casos no conduce a una mejora significativa de la resistencia contra la corrosión en fluido fisiológico; éste aumento se observa de manera particular cuando el recubrimiento incluye una capa conjunta de NTC y partículas bioactivas en contacto con el fluido corrosivo, donde al parecer influye la acción del grafeno frente al fenómeno de tribocorrosión. De manera que resultados del presente estudio sugieren la aceptación parcial de la segunda hipótesis.

4.2 Recomendaciones

- En el presente estudio se evaluó la bioactividad in vitro de estos tipos de recubrimiento, a futuro se hace necesario estudiar la bioactividad de los mismos in vivo

- La citotoxicidad y genotoxicidad de los NTC aún es tema de discusión entre los investigadores; por tanto a futuro es pertinente estudiarlas para cada uno de estos tipos de recubrimientos en cultivos celulares o in vivo
- Puede hacerse un estudio posterior sobre la estabilidad de las suspensiones con inclusión de NTC, en un intervalo de tiempo prolongado en el rango de 2000 a 4000 horas, puesto que la matriz de sílice que los contiene es estable en el tiempo por 15 días aproximadamente

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Lisunova, M.O., et al., *Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **299**(2): p. 740-746.
2. Claudia, M.E.G., *recubrimientos sol-gel con partículas de wollastonita sobre acero inoxidable 316L* Scientia et Technica UTP, 2007. **36**(0122-1701).
3. Mendoza Emigdio, G.C., *Recubrimientos Silíceos Con Partículas De Wollastonita Depositados Por La Técnica Sol-Gel Sobre Acero 316L*, in *Escuela de Física*. 2007, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín: Medellín. p. 93.
4. Andersen, P.J., *B - Stainless Steels*, in *Biomaterials Science (Third Edition)*, B.D. Ratner, et al., Editors. 2013, Academic Press. p. 124-127.
5. Llewellyn, D.T. and R.C. Hudd, *4 - Stainless steels*, in *Steels (3)*, D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, Editors. 1998, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 291-379.
6. Timofeev, B.T., V.A. Fedorova, and A.A. Buchatskii, *Intercrystalline Corrosion Cracking of Power Equipment Made of Austenitic Steels (Review)*. Materials Science, 2004. **40**(1): p. 48-59.
7. Chasse, K.R. and P.M. Singh, *Corrosion Study of Super Ferritic Stainless Steel UNS S44660 (26Cr-3Ni-3Mo) and Several Other Stainless Steel Grades (UNS S31603, S32101, and S32205) in Caustic Solution Containing Sodium Sulfide*.
8. Walczak, J., F. Shahgaldi, and F. Heatley, *In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products*. Biomaterials, 1998. **19**(1-3): p. 229-237.
9. Rodríguez Cañizo, R.G., et al., *Análisis experimental del desgaste entre UHMWPE y acero inoxidable 316l empleados en la manufactura de prótesis coxofemorales*. Revista Colombiana de Biotecnología, 2010. **12**: p. 67-85.
10. Alvarez, K., et al., *In vivo osteocompatibility of lotus-type porous nickel-free stainless steel in rats*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(4): p. 1182-1190.
11. Chenglong, L., et al., *Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel*. Materials Letters, 2005. **59**: p. 3813- 3819.
12. Mendoza Emigdio, G.C., *Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de Acero inoxidable revisión Estado del Arte*. DYNA, 2007. **74**(153): p. 101-110.

13. Zhang, D., et al., *Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(8): p. 3721-3726.
14. Hellal, F., et al., *Study of corrosion behaviour of Ti-coated AISI 316L stainless steel in a simulated body fluid solution*, in *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, P. Marcus and V. Maurice, Editors. 2006, Elsevier Science: Amsterdam. p. 371-376.
15. Rodríguez, H.H., G. Vargas, and D.A. Cortés, *Electrophoretic deposition of bioactive wollastonite and porcelain–wollastonite coatings on 316L stainless steel*. Ceramics International, 2008. **34**(5): p. 1303-1307.
16. Chang, S.-H., et al., *Nanohardness, corrosion and protein adsorption properties of CuAlO₂ films deposited on 316L stainless steel for biomedical applications*. Applied Surface Science, 2014. **289**(0): p. 455-461.
17. Thanh, D.T.M., et al., *Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(4): p. 2037-2045.
18. Balla, V.K., et al., *Laser surface modification of 316 L stainless steel with bioactive hydroxyapatite*. Materials Science and Engineering C, 2013. **33**(8): p. 4594-4598.
19. Pourhashem, S. and A. Afshar, *Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol–gel method*. Ceramics International, 2014. **40**(1, Part A): p. 993-1000.
20. Fathi, M.H. and A. Doostmohammadi, *Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(3): p. 1385-1391.
21. Znaidi, L., *Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review*. Materials Science and Engineering: B, 2010. **174**(1–3): p. 18-30.
22. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *CHAPTER 1 - Introduction*, in *Sol–Gel Science*, C.J. Brinker and G.W. Scherer, Editors. 1990, Academic Press: San Diego. p. xvi-18.
23. George, B.J.S., *Sol gel science*. 1990, Boston: Elsevier.
24. Guizard, C., *Chapter 7 Sol-gel chemistry and its application to porous membrane processing*, in *Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf and L. Cot, Editors. 1996, Elsevier. p. 227-258.
25. Haldorai, Y., J.-J. Shim, and K.T. Lim, *Synthesis of polymer–inorganic filler nanocomposites in supercritical CO₂*. The Journal of Supercritical Fluids, 2012. **71**(0): p. 45-63.
26. Lazarova, K., et al., *Optical characterization of sol–gel derived Nb₂O₅ thin films*. Optics & Laser Technology, 2014. **58**(0): p. 114-118.
27. Hatat-Fraile, M., et al., *Effect of hydrodynamics during sol–gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. **91**(12): p. 2389-2400.

28. Zhang, H., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel derived continuous spinning alumina based fibers with silica nano-powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(2): p. 465-473.
29. Almeida, J.C., et al., *Structural characterization of PDMS-TEOS-CaO-TiO₂ hybrid materials obtained by sol-gel*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **143**(2): p. 557-563.
30. Lázaro, G.S., et al., *Individual and combined effects of the elements Zn, Mg and Sr on the surface reactivity of a SiO₂·CaO·Na₂O·P₂O₅ bioglass system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. **386**(0): p. 19-28.
31. Ballarre, J., et al., *Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants*. Acta Biomaterialia, 2010. **6**(4): p. 1601-1609.
32. Mendoza, E., *Recubrimientos silíceos con partículas de wollastonita depositados por la técnica sol-gel sobre acero 316L*. Tesis de Maestría, 2007.
33. Fathi, M.H. and A. Doost Mohammadi, *Preparation and characterization of sol-gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **474**(1-2): p. 128-133.
34. Wu, Y., et al., *The Effect of 58S Bioactive Glass Coating on Polyethylene Terephthalates in Graft-Bone Healing*. Journal of Bionic Engineering, 2012. **9**(4): p. 470-477.
35. Tiwari, S.K., et al., *Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7582-7588.
36. Sharifnabi, A., et al., *The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant*. Applied Surface Science, 2014. **288**(0): p. 331-340.
37. Ballarre, J., et al., *Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel*. Surface and Coatings Technology, 2008. **203**(1-2): p. 80-86.
38. García, C., S. Ceré, and A. Durán, *Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **348**(0): p. 218-224.
39. Ballarre, J., et al., *Morphologic and nanomechanical characterization of bone tissue growth around bioactive sol-gel coatings containing wollastonite particles applied on stainless steel implants*. Materials Science and Engineering: C, 2011. **31**(3): p. 545-552.
40. J. Bernholc, et al., *Mechanical and electrical properties of nanotubes*. Annual Reviews of Research, 2002. **32**: p. 347-375.
41. Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, in *Carbon Nanotubes*, M. Endo, S. Iijima, and M.S. Dresselhaus, Editors. 1998, Imperial College Press: Oxford. p. 73-89.

42. Vaisman, L., H.D. Wagner, and G. Marom, *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. Advances in Colloid and Interface Science, pages. **128-130** **2006**(): p. 37-46.
43. BalandrÁN-Quintana, R.R., et al., *Nanotubos de carbono y bionanotecnología*. Interciencia, 2008. **33**: p. 331-336.
44. Edgar González, F.G., *Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono*. UNIVERSITAS SCIENTIARUM, pages. **13** **2008**(3): p. 258-266.
45. Andrea Szabó, et al. *Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials*. 2010; Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/5/3092/pdf>.
46. A.J. López, A.R., J. Rodriguez, J. Rams *Tough ceramic coatings: Carbon nanotube reinforced silica sol-gel*. Applied Surface Science, 2010. **256** (): p. 6375–6384.
47. Mendoza Emigdio, G.C., *recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte*. DYNA, pages. **74** **2007**(153): p. 101-110.
48. Chen, Y.Y., *Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions*. corrosion science, pages. **2005**(): p. 1611-1621.
49. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 837-867.
50. Peng-Cheng Ma, N.A.S., Gad Marom, Jang-Kyo Kim, *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites, 2010. **41**: p. 1345-1367.
51. Nanda Gopal Sahoo, S.R., Jae Whan Cho, Lin Li, Siew Hwa Chan, *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in polymer science, 2008. **35**(7): p. 837 - 867.
52. Mendoza Emigdio, G.C., *MMM*. 2007. p. 2100-2105.
53. M Charlotte Schausten, D.M., Rainer Telle, Aldo R. Boccaccini, *Electrophoretic deposition of carbon nanotubes and bioactive glass particles for bioactive Composite coatings*. Ceramics international, 2010(36): p. 307-312.
54. Georgakilas, V., et al., *Amino acid functionalisation of water soluble carbon nanotubes*. Chem Commun (Camb), 2002(24): p. 3050-1.
55. S.K. Smart, A.I.C., G.Q. Lua and D.J. Martin, *The Biocompatibility of Carbon Nanotubes*. Carbon, pages. **44** **2006**(6).
56. Inoue, K.-i., et al., *Effects of multi-walled carbon nanotubes on a murine allergic airway inflammation model*. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009. **237**(3): p. 306-316.
57. Carrero-Sanchez, J.C., et al., *Biocompatibility and toxicological studies of carbon nanotubes doped with nitrogen*. Nano Lett, 2006. **6**(8): p. 1609-16.
58. Wang, S., *Optimum degree of functionalization for carbon nanotubes*. Current Applied Physics, 2009. **9**(5): p. 1146-1150.

59. Ji, S.-r., et al., *Carbon nanotubes in cancer diagnosis and therapy*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA), 2009. **1806**(1): p. 29-35.
60. Krajcik, R., et al., *Functionalization of carbon nanotubes enables non-covalent binding and intracellular delivery of small interfering RNA for efficient knock-down of genes*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2008. **369**(2): p. 595-602.
61. René R. Balandrán-Quintana, G.I.R.-V., Ana M. Mendoza-Wilson y Rogerio Sotelo- Mundo., *Nanotubos de Carbono y Nanobiotecnología*. Interciencia, 2008. **33** (5): p. 331-336.
62. Pantarotto, D., et al., *Functionalized carbon nanotubes for plasmid DNA gene delivery*. Angew Chem Int Ed Engl, 2004. **43**(39): p. 5242-6.
63. Bottini, M., et al., *Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis*. Toxicol Lett, 2006. **160**(2): p. 121-6.
64. Cherukuri, P., et al., *Mammalian pharmacokinetics of carbon nanotubes using intrinsic near-infrared fluorescence*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2006. **103**(50): p. 18882-6.
65. Nayak, T.R., et al., *Thin films of functionalized multiwalled carbon nanotubes as suitable scaffold materials for stem cells proliferation and bone formation*. ACS Nano, 2010. **4**(12): p. 7717-25.
66. Sitharaman, B., et al., *In vivo biocompatibility of ultra-short single-walled carbon nanotube/biodegradable polymer nanocomposites for bone tissue engineering*. Bone, 2008. **43**(2): p. 362-370.
67. Supronowicz, P.R., et al., *Novel current-conducting composite substrates for exposing osteoblasts to alternating current stimulation*. J Biomed Mater Res, 2002. **59**(3): p. 499-506.
68. Shao, S., et al., *Osteoblast function on electrically conductive electrospun PLA/MWCNTs nanofibers*. Biomaterials, 2011. **32**(11): p. 2821-33.
69. Elias, K.L., R.L. Price, and T.J. Webster, *Enhanced functions of osteoblasts on nanometer diameter carbon fibers*. Biomaterials, 2002. **23**(15): p. 3279-3287.
70. Price, R.L., et al., *Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts*. J Biomed Mater Res A, 2004. **70**(1): p. 129-38.
71. Khang, D., et al., *Selective adhesion and mineral deposition by osteoblasts on carbon nanofiber patterns*. Int J Nanomedicine, 2006. **1**(1): p. 65-72.
72. Cheng, Q., K. Rutledge, and E. Jabbarzadeh, *Carbon nanotube-poly(lactide-co-glycolide) composite scaffolds for bone tissue engineering applications*. Ann Biomed Eng, 2013. **41**(5): p. 904-16.
73. Jell, G., et al., *Carbon nanotube-enhanced polyurethane scaffolds fabricated by thermally induced phase separation*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(16): p. 1865-1872.
74. Liao, S., et al., *Self-assembly of nano-hydroxyapatite on multi-walled carbon nanotubes*. Acta Biomaterialia, 2007. **3**(5): p. 669-675.

75. Mu, Q., et al., *Suppression of human bone morphogenetic protein signaling by carboxylated single-walled carbon nanotubes*. ACS Nano, 2009. **3**(5): p. 1139-44.
76. Newman, P., et al., *Carbon nanotubes: Their potential and pitfalls for bone tissue regeneration and engineering*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2013. **9**(8): p. 1139-1158.
77. Surya, V.J., et al., *First principles study on desorption of chemisorbed hydrogen atoms from single-walled carbon nanotubes under external electric field*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(21): p. 13645-13656.
78. Fernández, P.S., et al., *Electrochemical behaviour of single walled carbon nanotubes – Hydrogen storage and hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(19): p. 8115-8126.
79. Chen, Y.L., et al., *Mechanics of hydrogen storage in carbon nanotubes*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008. **56**(11): p. 3224-3241.
80. Frackowiak, E. and F. Béguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, 2001. **39**(6): p. 937-950.
81. Cuentas-Gallegos, A.K., et al., *Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(8): p. 2088-2092.
82. Frackowiak, E. and F. Béguin, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*. Carbon, 2002. **40**(10): p. 1775-1787.
83. Wang, S.G., et al., *Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH₃ detection*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**(4–8): p. 1327-1332.
84. Ghaddab, B., et al., *Detection of O₃ and NH₃ using hybrid tin dioxide/carbon nanotubes sensors: Influence of materials and processing on sensor's sensitivity*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **170**(0): p. 67-74.
85. Santhosh, P., et al., *Novel amperometric carbon monoxide sensor based on multi-wall carbon nanotubes grafted with polydiphenylamine—Fabrication and performance*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **125**(1): p. 92-99.
86. Wang, X., et al., *Chapter 23 - Aligned Carbon Nanotube Composite Prepregs*, in *Nanotube Superfiber Materials*, M.J. Schulz, V.N. Shanov, and Z. Yin, Editors. 2014, William Andrew Publishing: Boston. p. 649-670.
87. Ashrafi, B., et al., *Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(13): p. 1569-1578.
88. Zhu, X., et al., *Fabrication of a superhydrophobic carbon nanotube coating with good reusability and easy repairability*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **444**(0): p. 252-256.

89. Pei, X., et al., *Single-walled carbon nanotubes/hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition*. Applied Surface Science, (0).
90. Van Til, A.E. and D.C. Johnson, *A high sensitivity DC thermometric circuit using operational amplifiers and a hybrid combination of NTC and PTC thermistors*. Thermochemica Acta, 1977. **20**(2): p. 115-139.
91. Adjizian, J.-J., et al., *Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection*. Carbon, 2014. **66**(0): p. 662-673.
92. Chen, W.X., et al., *Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites*. Carbon, 2003. **41**(2): p. 215-222.
93. H. S. Mansur, et al., *Mechanical Behavior of Nanostructured Hybrids Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Bioactive Glass Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes*. Journal Of Materials, 2012. **2012**.
94. López, A.J., et al., *Tough ceramic coatings: Carbon nanotube reinforced silica sol-gel*. Applied Surface Science, 2010. **256** (): p. 6375–6384.
95. Zhen zhou, S.w., Lan lu, Yinxi zhang, Yong zhang, *Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with silane and its reinforcement on polypropylene composites*. Composites science and technology, 2008. **68**(7-8): p. 1727 – 1733.
96. Zhen-Kun Chen , J.-P.Y., Qing-Qing Ni, Shao-Yun Fu, Yong-Gang Huang, *Reinforcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties*. Polymer pages. **50** **2009**(19) : p. 4753 - 4759.
97. Hahn, B.-D., et al., *Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition*. Acta Biomaterialia, 2009. **5**(8): p. 3205-3214.
98. Vandervorst, C.-H.L., Y. Lin, O. Dupont, A.B. Dalton, Y.-P. Sun, J.L. Keddie, *The fine dispersion of functionalized carbon nanotubes in acrylic latex coatings*. Progress in Organics Coatings pages. **57** **2006** (): p. 91-97.
99. Rodríguez-Yáñez, Y., et al., *Commercial single-walled carbon nanotubes effects in fibrinolysis of human umbilical vein endothelial cells*. Toxicology in Vitro, 2015. **29**(5): p. 1201-1214.
100. Gutiérrez-Praena, D., et al., *Influence of carboxylic acid functionalization on the cytotoxic effects induced by single wall carbon nanotubes on human endothelial cells (HUVEC)*. Toxicology in Vitro, 2011. **25**(8): p. 1883-1888.
101. Gaffney, A.M., et al., *Blood biocompatibility of surface-bound multi-walled carbon nanotubes*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2015. **11**(1): p. 39-46.
102. Liu, Z., Y. Liu, and D. Peng, *Hydroxylation of multi-walled carbon nanotubes: Enhanced biocompatibility through reduction of oxidative stress initiated cell membrane damage, cell cycle arrestment and extrinsic apoptotic pathway*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016. **47**: p. 124-130.

103. Zanin, H., et al., *High loading of graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes into PDLLA: A route towards the design of osteoconductive, bactericidal and non-immunogenic 3D porous scaffolds*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **177**: p. 56-66.
104. Silva, E., et al., *PDLLA honeycomb-like scaffolds with a high loading of superhydrophilic graphene/multi-walled carbon nanotubes promote osteoblast in vitro functions and guided in vivo bone regeneration*. Materials Science and Engineering: C.
105. Ciambelli, P., et al., *Wide characterisation to compare conventional and highly effective microwave purification and functionalization of multi-wall carbon nanotubes*. Thin Solid Films, 2011. **519**(7): p. 2121-2131.
106. Stobinski, L., et al., *Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **501**(1): p. 77-84.
107. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 833-840.
108. Chen, C.-M., et al., *Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**(4–8): p. 1182-1186.
109. Vaisman, L., H.D. Wagner, and G. Marom, *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. Advances in Colloid and Interface Science, 2006. **128-130**: p. 37-46.
110. Geng, Y., et al., *Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(12): p. 1876-1883.
111. Goh, P.S., et al., *Surfactant dispersed multi-walled carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite membrane*. Solid State Sciences, 2010. **12**(12): p. 2155-2162.
112. Liu, X., C. Ding, and Z. Wang, *Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid*. Biomaterials, 2001. **22**(14): p. 2007-2012.
113. De Aza, P.N., et al., *Reactivity of a wollastonite–tricalcium phosphate Bioeutectic® ceramic in human parotid saliva*. Biomaterials, 2000. **21**(17): p. 1735-1741.
114. Bucaille, J.L., et al., *Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters*. Acta Materialia, 2003. **51**(6): p. 1663-1678.
115. Cabibbo, M., D. Ciccarelli, and S. Spigarelli, *Nanoindentation Hardness Measurement in Piling up SiO₂ Coating*. Physics Procedia, 2013. **40**(0): p. 100-112.
116. Kokubo, T. and H. Takadama, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials, 2006. **27**(15): p. 2907-2915.

117. García, C., S. Ceré, and A. Durán, *Bioactive coatings deposited on titanium alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32–35): p. 3488-3495.
118. Laonapakul, T., et al., *Failure behavior of plasma-sprayed HAp coating on commercially pure titanium substrate in simulated body fluid (SBF) under bending load*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012. **15**(0): p. 153-166.
119. Gaviria, X., *Recubrimientos vítreos por el método sol-gel para aceros inoxidable*s. Tesis de Maestría, pages. **2002**().
120. Zheng, C.Y., et al., *Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained titanium with hierarchical porous surface*. Applied Surface Science, 2011. **257**(13): p. 5634-5640.
121. Gu, Y.W., K.A. Khor, and P. Cheang, *In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF)*. Biomaterials, 2003. **24**(9): p. 1603-1611.
122. Bilurbina Luis, Liesa Francisco, and I.J. Ignacio, *Corrosion y Protección*. Ediciones de la Universitat Politècnica de Catalunya ed. Steel (3). Vol. Primera edicion. 2003, Barcelona: Edicions UPC.
123. Yanez Lina, G.C., Sierra Germán, *Obtención De Recubrimientos Doble Capa Con Partículas Bioactivas Y Nanotubos De Carbono Para Posibles Aplicaciones Biomédicas*. Revista Colombiana de Materiales, 2013: p. 124-127.
124. Tschiptschin, C.E.P.A.P., *Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel*. 2013. **66**(2).
125. Çelik, F.A.Y.F.Y.A.A.A., *Surface modification of 316L stainless steel with plasma nitriding*. Kovove Mater, 2008. **46**: p. 105-115.
126. Eduardo, T.A.P.P.C., *Structure and properties of an austenitic stainless steel AISI 316L grade ASTM F138 after low temperature plasma nitriding*. Revista Escola de Minas, 2010. **63**(1).
127. Abdel Salam Hamdya, B.M., Darryl Butt, *Corrosion behavior of nitride layer obtained on AISI 316L stainless steel via simple direct nitridation route at low temperature*. Materials chemistry and physics, 2011. **126**(3).
128. Domingo, C. and G. Santoro, *Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono*. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, 2007.
129. Riichiro, S., D. Gene, and M. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Interciencia. 1998, Oxford: Imperial College Press. 251.
130. Marquina, J., C.I.y. I Power, and J. González, *Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no Adiabáticos*. Revista Tumbaga 2010. **5**: p. 183-194.
131. González, et al., *"Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión"*. Superficies y vacío 2000. **11**: p. 1-16.
132. Galliano, P., *Sol-Gel coating on 316L for Clinical Applications*. Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**: p. 723-727.

133. Fu, D.Y. and W.J. Tseng, *Rheology of concentrated SiC particles in silicon alkoxide sols*. *Ceramics International*, 2006. **32**(2): p. 133-136.
134. Esfahani, M.R., E.M. Languri, and M.R. Nunna, *Effect of particle size and viscosity on thermal conductivity enhancement of graphene oxide nanofluid*. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2016. **76**: p. 308-315.
135. Gryszkin, A., et al., *Hydrothermal modification of wheat starch part 1. Effect of particle size on the viscosity of formed pastes*. *Journal of Cereal Science*, 2016. **68**: p. 46-52.
136. Lawn, B.R., *Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(8): p. 1977-1994.
137. Sánchez, M., et al., *Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by VARIM*. *Composites Part B: Engineering*, 2013. **45**(1): p. 1613-1619.
138. International, A., *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*. 2010.
139. Beckford, S. and M. Zou, *Wear resistant PTFE thin film enabled by a polydopamine adhesive layer*. *Applied Surface Science*, 2014. **292**(0): p. 350-356.
140. Keshri, A.K., D. Lahiri, and A. Agarwal, *Carbon nanotubes improve the adhesion strength of a ceramic splat to the steel substrate*. *Carbon*, 2011. **49**(13): p. 4340-4347.
141. Berman, D., A. Erdemir, and A.V. Sumant, *Graphene: a new emerging lubricant*. *Materials Today*, 2014. **17**(1): p. 31-42.
142. Batmanghelich, F. and M. Ghorbani, *Effect of pH and carbon nanotube content on the corrosion behavior of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings*. *Ceramics International*, 2013. **39**(5): p. 5393-5402.