

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE ALEACIONES Mg-Ca PARA SU USO EN OSTEOSÍNTESIS; 1 PARTE: ESTUDIO DEL EFECTO DEL % DE CALCIO EN LA ALEACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DEL MATERIAL PRESENCIA DE ELECTROLITOS BIOLÓGICOS

H, SEPÚLVEDA ⁽¹⁾, L, GUALTEROS ⁽¹⁾, Y, PINEDA ⁽¹⁾, E, VERA ⁽¹⁾ A, HEYN ⁽²⁾

(1) Grupo de Integridad y Evaluación de Materiales GIEM. Escuela de Metalurgia Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, COLOMBIA,

(2) Universidad de Magdeburg, ALEMANIA

giem.uptc@gmail.com

RESUMEN

El magnesio y sus aleaciones han sido estudiados como materiales biocompatibles biodegradables, ya que desempeñan un papel fundamental en osteosíntesis reemplazando a los actualmente utilizados como el acero inoxidable y las aleaciones de titanio. Debido a su biodegradación ya no se necesitara de una cirugía para colocar el implante y otra para retirarlo sino que solo se haría la primera reduciendo el tiempo de recuperación y evitar así menos complicaciones como infecciones y la re cicatrización. El magnesio es un metal ligero que se degrada muy rápido a través de la corrosión electroquímica por lo que sin una modificación superficial este no ayudaría a una recuperación ortopédica, es por esto que se estudia un método para generar depósitos de Ca-P sobre la aleación Mg-Ca, para poder adicionar ciertas propiedades al material tales; como mayor compatibilidad, mejorar su integridad mecánica, estimular mucho mejor una nueva matriz ósea debido a que el fosfato cálcico es el principal componente del hueso. Este trabajo presenta una primera parte, donde se observa el efecto del porcentaje de Calcio en la aleación y su impacto en la morfología de degradación del material. Para esto se evaluarón dos diferentes materiales de Magnesio, con concentraciones de 1.0 y 1.2 % de Calcio respectivamente. La evaluación se desarrollo en electrolitos respectivos; suero fisiológico y ringer lactato. Los resultados muestran que el Calcio influye notablemente en el proceso de degradación. Se llevó a cabo una caracterización morfológica mediante el uso de SEM. El análisis estructural antes y después de las pruebas se realizó mediante una caracterización por DRX. El trabajo encontró, que el Calcio influencia la velocidad de deterioro, principalmente asociado a la morfología del depósito formado.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Biomateriales, Fluidos biológicos, osteosíntesis, recubrimientos.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las fracturas de huesos requieren cuidados especiales para sanar correctamente. En algunos casos un yeso y ciertas precauciones son suficientes, pero en lesiones graves el tratamiento se vuelve más delicado. Muchas fracturas precisan la puesta de tornillos, clavos o placas para

mantener al hueso fijo mientras se cura. Estos implantes se construyen con acero inoxidable o titanio ya que poseen extraordinarias propiedades mecánicas pero que reducen la biocompatibilidad, produce inflamaciones infecciones la composición química de estos metales y aleaciones afectan la corrosión en el cuerpo humano debido al tamaño de grano, inclusiones no metálicas, microestructura, estado superficial y contenidos de carbono e hidrogeno y su aplicación implica dos cirugías: una para ubicarlos y otra para quitarlos. Con el nuevo Biomaterial que se está desarrollando podría reducir este procedimiento a la mitad, es decir que sólo se necesitaría una operación ya que estos materiales se degradan en el cuerpo en un tiempo en que no afecte la estabilidad de la recuperación. ^(1, 2, 3,4)

El Biomaterial es conceptualmente una sustancia (diferente de una droga o medicamento) o una combinación de sustancias que puede ser usada por un período de tiempo como un todo o formando parte de un sistema que trata, aumenta o sustituye un tejido, órgano o función del cuerpo. Es decir, un material no vivo usado como dispositivo médico dirigido a interactuar con el sistema biológico. ^(6,7)

Este nuevo biomaterial ha sido muy investigado como material biológico biodegradable debido a sus propiedades muy parecidas a la de los huesos, el calcio es uno de los componentes mayoritarios en el cuerpo humano y que pueden degradarse en un ambiente fisiológico a través de corrosión electroquímica. Aunque estos nuevas materiales son compatibles con el cuerpo humano tiene una gran desventaja en cuanto a que el magnesio es muy susceptible a la corrosión y puede degradarse antes de que la fractura este recuperada, por eso es necesario modificar superficialmente estas aleaciones con materiales biocompatibles y biodegradables como Ca-P, principal componente inorgánico del hueso, para que mantenga su integridad mecánica y no limite la aplicación ortopédica. ^(8, 9, 10,11)

Con la caracterización metalografica y química del material, la evaluación de la corrosividad y la producción de Hidrogeno, este estudio aportara significativos avances en cuanto al comportamiento del material simulando tejidos óseos entre electrolitos biológicos, comportamiento físico y la compatibilidad de este en un cuerpo humano logrando dar un aporte valioso a la comunidad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos

Materiales. Se utilizaron dos tipos de aleaciones base Magnesio, donde se vario el porcentaje de Calcio dicha aleación. En la tabla 1, se muestra la composición química de cada aleación.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones.

Muestra	Mg	Ca	Fe	Ni	Cu
1	Ref.	0,955	0,003	< 0,000	0,003
2	Ref.	1,199	0,002	< 0,000	< 0,000

Reactivos. Se utilizaron dos tipos de electrolitos para evaluar el deterioro de las aleaciones antes mencionadas. Los electrolitos simulan las condiciones fisiológicas a las que van a estar sometidas estos materiales en cuerpos vivos. En la tabla 2, se dan las características de estos electrólitos.

Tabla 2. Características de los electrolitos

Electrolito	Tipo	pH	Osmolaridad	Sodio	Potasio	Cloro	Calcio	Lactato
EL1	Ringer Lactato	6	272mOsm/L	130 mEq/L	4mEq/L	109 mEq/L	0,75mEq/L	28mmol/L
EL2	Suero Fisiológico	5.5	308mOsm/L	154mEq/L		154 mEq/L		

2.2 Técnicas de caracterización.

Caracterización química. La composición química se realizó a las dos aleaciones mediante Espectroscopia de Absorción Atómica “PERKIN ELMER 3110”.

Caracterización morfológica y estructural. Las muestras a evaluar fueron pulidas con papel lija tamaño 400-600-1000, luego pulidas con paño y finalmente atacada con ácido oxálico (0.2g/ml) para poder observar la microestructura. Se usó un Microscopio Electrónico de Barrido LEO 430. La evaluación de la estructura se llevó a cabo usando un Difractómetro de Rayos X, marca Expert Pro PANalytical.

Montaje experimental. Para la evaluación de la tasa de degradación por medio de evolución de hidrógeno, se desarrolló un montaje en el que la muestra de material se sumergía en el electrolito respectivo. El electrolito se mantuvo a una temperatura de 35 grados Celsius durante las 48 horas de la prueba, cada hora se realizaba una medida de la evolución de hidrógeno, el hidrógeno es captado en una bureta modificada, donde un cabezal en forma de embudo invertido recoge el gas producido y este sube a la parte superior de la bureta y empieza a desplazar el líquido dentro de ella. Teniendo en cuenta que la bureta está patronada, se puede medir la cantidad de gas producido respectivamente. Un esquema del montaje se da en la figura 1.

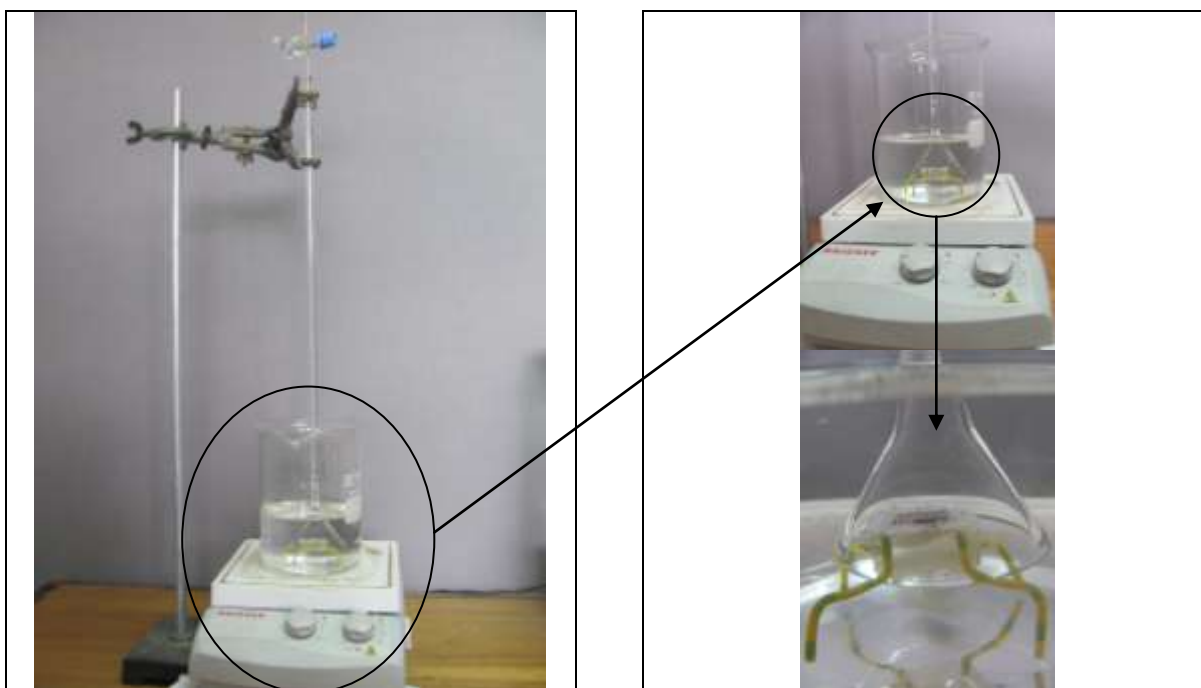


Figura 1. Montaje

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Mediciones del proceso de degradación de la aleación mediante medidas de evolución de Hidrogeno. Los resultados obtenidos de medir la evolución de Hidrogeno para cada material en cada solución, se dan en las tablas 3, 4, 5 y 6 respectivamente.

Tabla 3. Producción Hidrogeno de la Muestra 1 en Suero Fisiológico

Evolución de Hidrogeno de la Muestra 1 en Suero Fisiológico					
Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)
1	0,32	1	0,25	1	0,42
2	1,42	2	1,52	2	0,85
3	3,05	3	2,01	3	1,78
4	4,25	4	5,92	4	3,25
5	5,23	5	7,01	5	4,25
6	8,32	6	9,75	6	6,99
22	27,96	22	34,5	22	28,32
23	30,65	23	38,5	23	29,45
24	32,5	24	42,15	24	30,05
25	36,05	25	45,65	25	31,31
26	38,25	26	47,6	26	32,52
27	40,75	27	48,8	27	34,82
28	44,21	28	51,32	28	36,02
29	46,58	29	53,26	29	37,2
30	48,32	30	55,26	30	39,52
46	72,32	46	75,32	46	67,01
47	79,02	47	79,86	47	69,02
48	82,07	48	85,12	48	73,02

Tabla 4. Producción Hidrogeno de la muestra 1 en Ringer Lactato

Evolución de Hidrogeno de la Muestra 1 en Ringer Lactato					
Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)
1	0,22	1	0,18	1	0,75
2	0,75	2	0,81	2	1,42
3	1,02	3	1,25	3	1,72
4	1,25	4	2,35	4	2,32
5	1,48	5	3,68	5	2,65
6	2,32	6	5,75	6	3,02
22	19,5	22	27,97	22	10,3
23	21,4	23	28,82	23	11,8
24	22,3	24	30,32	24	13,35
25	23,4	25	32,32	25	14,01
26	24,9	26	34,05	26	14,21
27	26,4	27	36,08	27	14,41
28	28,9	28	37,92	28	15,05
29	30,1	29	40,05	29	15,85
30	32,4	30	42,18	30	16,35
46	50,2	46	68,5	46	30,82
47	52,6	47	69,8	47	31,51
48	55,6	48	72,5	48	32,85

Tabla 5. Producción Hidrogeno de la Muestra 2 en Suero Fisiológico

Evolución de Hidrogeno de la Muestra 2 en Suero fisiológico					
Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)
1	0,1	1	0,12	1	0,26
2	0,15	2	0,32	2	0,72
3	0,3	3	0,81	3	1,02
4	0,45	4	0,92	4	1,25
5	0,61	5	1,08	5	1,38
6	0,71	6	1,35	6	1,42
22	5,82	22	2,25	22	4,02
23	6,11	23	2,32	23	4,48
24	6,55	24	2,42	24	4,81
25	6,85	25	2,52	25	5,21
26	7,33	26	2,6	26	5,62
27	7,85	27	2,78	27	6,02
28	8,23	28	2,85	28	6,31
29	8,65	29	2,92	29	6,65
30	8,99	30	3,15	30	7,02
46	14,52	46	7,95	46	11,95
47	14,85	47	8,25	47	12,45
48	15,21	48	8,85	48	12,85

Tabla 6. Producción Hidrogeno de la muestra 2 en Ringer Lactato

Evolución de Hidrogeno de la Muestra 2 en Ringer Lactato					
Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)	Tiempo (hora)	Hidrogeno (ml)
1	0,15	1	0,1	1	0,26
2	0,48	2	0,65	2	0,92
3	1,01	3	0,83	3	1,61
4	1,55	4	0,98	4	1,95
5	1,85	5	1,32	5	2,45
6	2,01	6	1,45	6	2,92
22	5,15	22	2,1	22	6,85
23	5,21	23	2,15	23	7,05
24	5,45	24	2,5	24	7,31
25	5,91	25	2,65	25	7,45
26	6,15	26	2,82	26	7,85
27	6,56	27	2,91	27	8,25
28	6,95	28	3,12	28	8,55
29	7,15	29	3,25	29	8,95
30	7,22	30	3,65	30	9,35
46	10,23	46	7,48	46	12,22
47	10,35	47	7,65	47	12,53
48	10,75	48	7,82	48	12,91

Los resultados expresados en las tablas 3 y 4, corresponden a la evaluación del material con 1% de Calcio, evaluado en las dos soluciones respectivamente. Los resultados de las tablas 5 y 6 corresponden a la aleación con 1.2 % de Calcio respectivamente.

Se puede observar de estas tablas, que para cada material en cada aleación se repitieron tres veces las pruebas, observándose una desviación de datos para cada medida. Esto nos lleva a concluir que el material no reacciona siempre de igual manera, a pesar que se tengan las mismas condiciones experimentales. Teniendo en cuenta esto, las figuras 2 y 3, muestran una consolidación de estas pruebas, donde para una curva promedio se da la tendencia de cada medición respectiva.

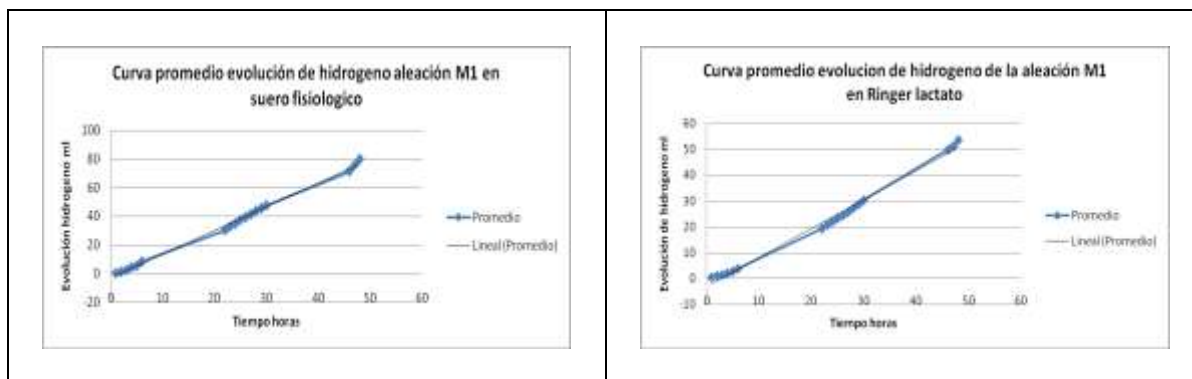


Figura 2. Curvas promedio con línea de tendencia de la aleación M1

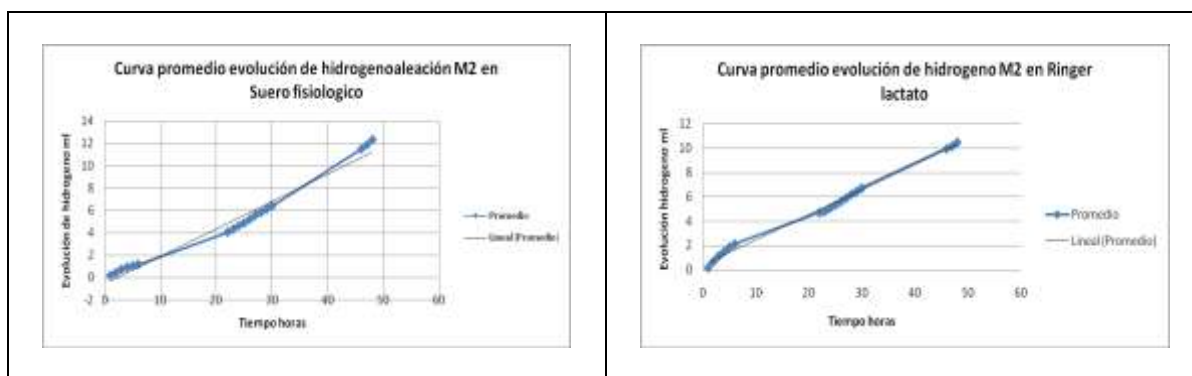


Figura 3. Curvas promedio con línea de tendencia de la aleación M2

Las figuras 2 y 3 nos muestran que aunque los datos obtenidos en las pruebas variaban, la tendencia es la misma. En general es concluyente de estas graficas, que la aleación con mayor contenido de Ca, se degrada a menor velocidad.

3.2 Caracterización metalográfica y morfológica.

Caracterización metalográfica de las aleaciones. Las figuras 4 y 5, muestran la microestructura a 200 y 4000 aumentos de la aleación M1. Las figuras 6 y 7, corresponden a los mismos aumentos para la aleación M2.

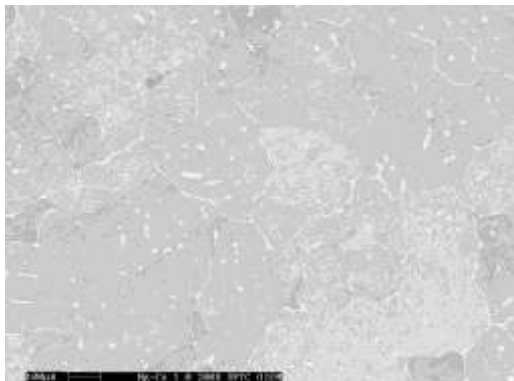


Figura 4. Micrografía aleación M1 200X



Figura 5. Micrografía aleación M1 4000X

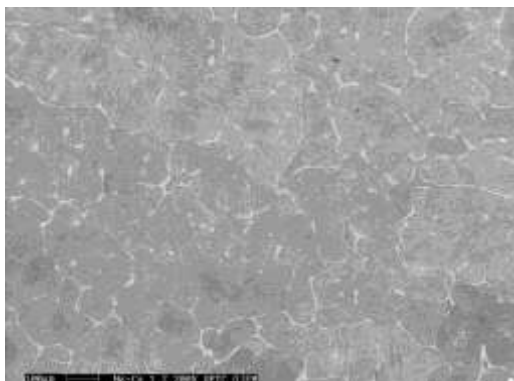


Figura 6. Micrografía aleación M2 200X

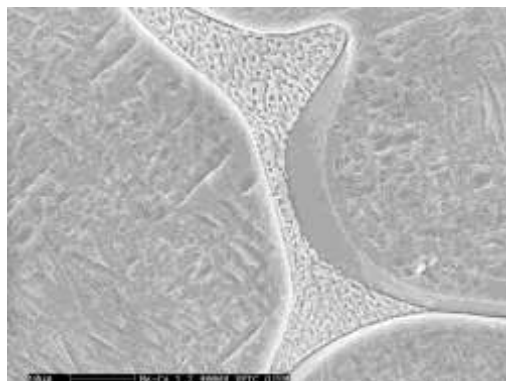


Figura 7. Micrografía aleación M2 4000X

Es evidente en ambas aleaciones, que la microestructura es similar, donde se observa a 4000X, los granos de magnesio rodeados por el componente de Calcio.

Caracterización morfológica de los productos de deterioro de las aleaciones. En las figuras 8 y 9, se puede observar la morfología de la superficie de las aleaciones que fueron sometidas a degradación en la solución suero fisiológico a aumentos de 1000X.

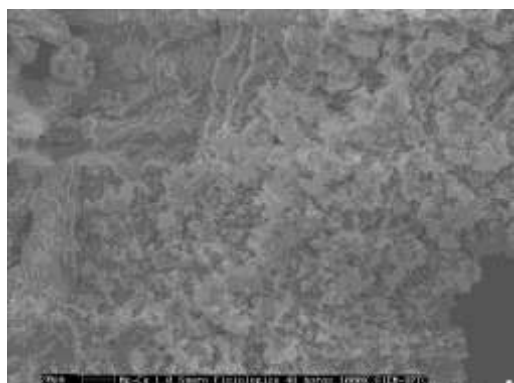


Figura 8. Microestructura de la aleación M1 de la evaluación en Suero Fisiológico. 1000X

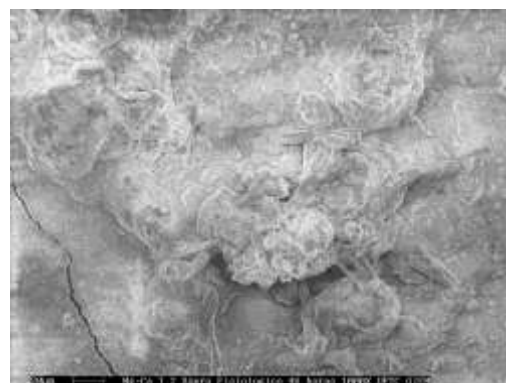


Figura 9. Microestructura de la aleación M2 de la evaluación en Suero Fisiológico. 1000X

Se puede observar, que aquella aleación con mayor contenido de calcio, forma depósitos de deterioro de mayor volumen y de mayor densidad. Se observa un deterioro más evidente del sustrato en la aleación M1, mientras que la aleación M2, el depósito más denso actúa como agente protector del sustrato.

3.3 Caracterización Estructural.

La caracterización estructural de los depósitos (análisis DRX), se muestran en las figuras 10 y 11 para la aleación M1

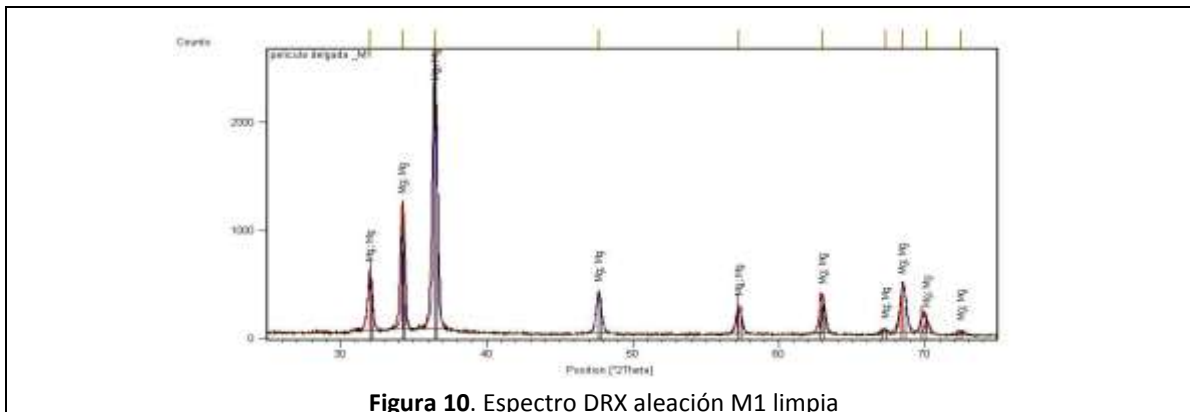


Figura 10. Espectro DRX aleación M1 limpia

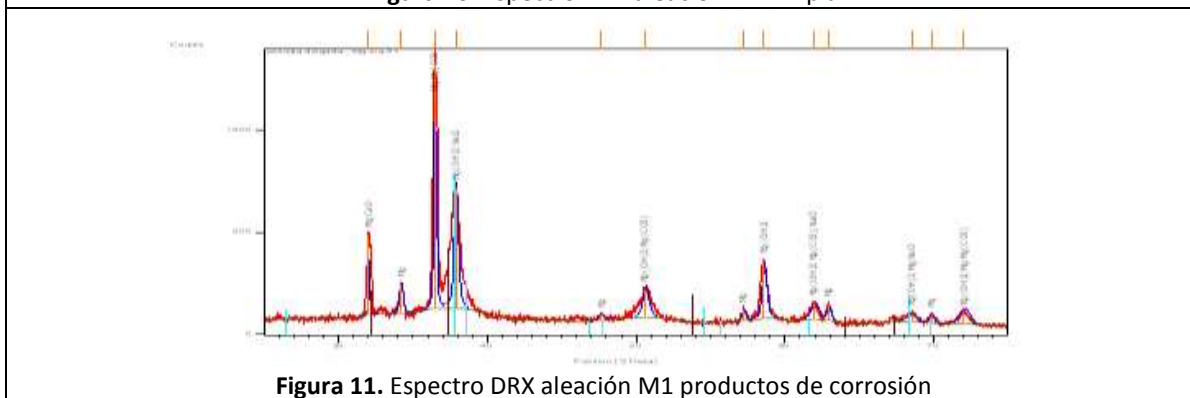


Figura 11. Espectro DRX aleación M1 productos de corrosión

El espectro de la figura 10, corresponde al metal limpio, y el de la figura 11, corresponde al metal una vez expuesto al medio agresivo (con productos de corrosión). Se observa de estos espectros, que los productos típicos formados corresponden a Brucita ($Mg(OH)_2$), magnesio (Mg), Cloruro de Sodio (Na Cl), lime (CaO) e hidróxido de calcio, los cuales son productos que normalmente se encuentran estas condiciones.

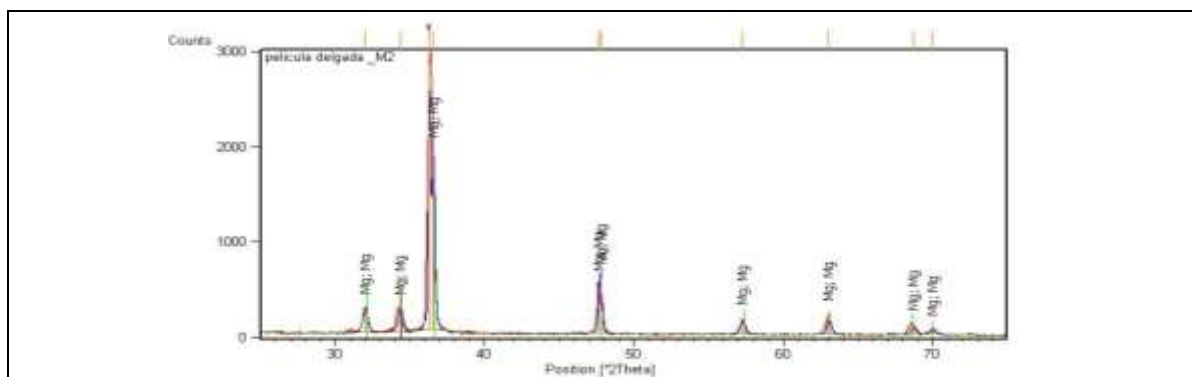


Figura 12. Espectro DRX aleación M2 limpia

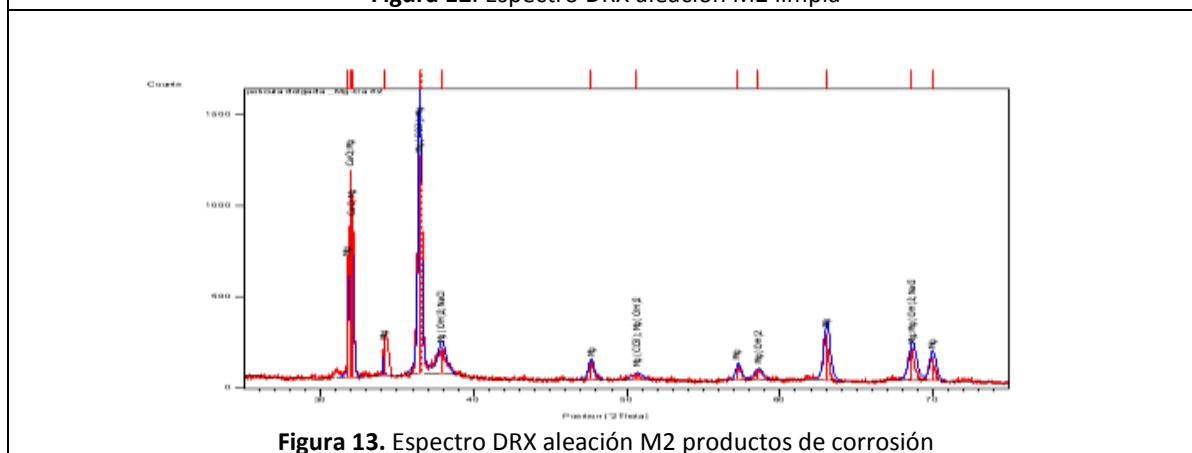


Figura 13. Espectro DRX aleación M2 productos de corrosión

De igual manera, se observa los picos correspondientes a los productos de corrosión formados, para la aleación M2 típicamente se formo: Brucita ($Mg(OH)_2$), magnesio (Mg), magnesita ($MgCO_3$), halita (Na Cl) y lime (CaO).

Comprando los espectros de DRX de los productos de corrosión de las aleaciones M1 y M2, es evidente que estos productos varían principalmente en la cantidad de productos estables en la superficie y están relacionados con el contenido de Ca en la aleación. Esto evidencia de igual manera que estos productos, principalmente relacionados con óxidos de Calcio contribuyen a que la aleación M2, se deteriore a menor velocidad, pues actúan como barrera para la reacción

3.4 Análisis gravimétrico de las probetas.

Una vez retiradas las probetas de la celda que contenía el electrolito, se procedieron a limpiarlas y remover las capas de depósitos formados. Teniendo en cuenta que se tenía el peso inicial de la probeta, se halló la diferencia de peso (antes y después de la exposición al electrolito agresivo) y se muestran los resultados en las graficas 14 y 15.

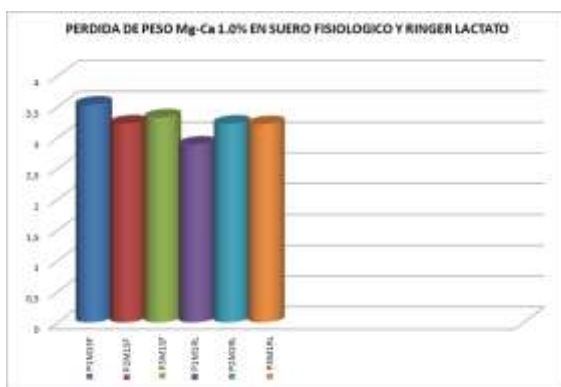


Figura 14. Porcentaje de pérdida de peso de la aleación M1

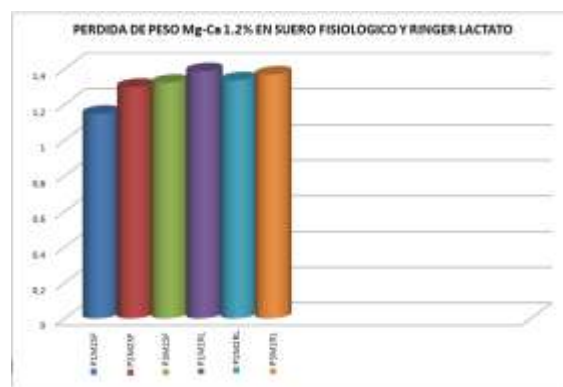


Figura 15. Porcentaje de pérdida de peso de la aleación M2

La pérdida de peso es mayor en la Aleación M1 que en la M2, lo cual corresponden con los resultados encontrados en la evolución de Hidrogeno y en las características morfológicas de los depositos.

4. CONCLUSIONES

- La caracterización de este material nos permite obtener información con respecto a las propiedades de la aleación.
- Es evidente un degradamiento del material en los fluidos biológicos y una diferencia de los productos de corrosión por reacciones de las aleaciones con los fluidos, es más notorio la degradación de la Aleación M1 en el Ringer Lactato.
- Los productos de corrosión formados son compatibles con el organismo humano lo que conlleva a una mejor compatibilidad de estas aleaciones.
- La aleación M2 debido a su porcentaje más alto de calcio tiene mayor resistencia a la degradación debido principalmente a las características de los productos de corrosión.

REFERENCIAS

- (1) Sameer R. Paital, Narendra B. Dahotre Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería, de la Universidad de Tennessee, Knoxville, EE.UU
- (2) Lei Yang A, Erlin Zhang del Instituto de Investigación de metal, de la Academia China de Ciencias, Shenyang, Jiamusi, Escuela de Ciencia de Materiales e Ingeniería, Universidad de China, 2009
- (3) Mark P. Staigera, Alexis M. Pietaka, Jerawala Huadmaia, George Diasb Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Canterbury, Private Bag Christchurch, Nueva Zelanda en 2005

- (4) Jing- xin YANG, Yan-peng JIAO, Qing-shi YIN; Yu ZHANG; Tao ZHANG laboratorio de materiales, Departamento de materiales ciencias de Ingeniera, Universidad Tsingha Beinging China Departamento de ortopedia general Hospital de Guangzhou comando militar o PLA, Guangzhou China en el 2008.
- (5) Nie, A. Leyland, A. Matthews. "Deposition of layered bioceramic hydro xyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis". Surface and Coatings Technology, vol.125, pp.407-414, March, 2000.
- (6) Osteosíntesis <http://es.wikipedia.org/wiki/Osteos%C3%ADntesis>
- (7) D. Wei, Y. Zhou, Y. Wang and D. Jia. "Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA". Applied Surface Science, Vol. 253, pp 5045-5050, March2007.
- (8) ROBERGE, Pierre R. Handbook of corrosion engineering. Biblioteca Jorge Palacios Preciado, Tunja.
- (9) Biomateriales.http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sec_14.htm
- (10) L L shreir, RA Jarman & GT Burstein. Corrosion environment Reactions third edition
- (11) S. T. Shih, Y. S. Zhang, X. M. Li, Mater. Sci. Eng. A120/121, 77-82, 1989.