

EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DOPADOS CON SALES DE CALCIO PARA MEJORAR LA BIOACTIVIDAD DE ALEACIONES DE MAGNESIO

Laura Rueda^{1*}, Carlos Andrés Hernández², Fernando Viejo¹, Ana Emilse Coy², Mario Aparicio³

1: Escuela de ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

2: Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

3: Instituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España

*Contacto: laurueda08@hotmail.com

RESUMEN

En el presente estudio se sintetizaron recubrimientos híbridos vía sol-gel sobre la aleación de magnesio EK21, de potencial aplicación en el diseño de implantes ortopédicos. La síntesis se realizó a partir de una mezcla de precursores inorgánico, TEOS, y orgánico, GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido nítrico diluido como medio catalizador. Se prepararon soles barrera frente al proceso de corrosión, denominados soles GT, sobre los cuales se aplicaron soles con dopaje empleando $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en una proporción 1,6M/GPTMS, denominados soles GTCa. Los resultados del presente trabajo confirmaron que los recubrimientos incrementaron la resistencia a la corrosión de la aleación, reduciendo la densidad de corriente de corrosión alrededor de dos órdenes de magnitud e incrementando su rango de pasividad. Por otro lado, la adición de nitrato de calcio a los recubrimientos favoreció la formación de fosfatos cálcicos en la superficie del recubrimiento después de la inmersión en solución Hank a $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$, indicando que el recubrimiento presenta carácter bioactivo.

Palabras Clave: *Biomateriales, Aleaciones de magnesio, Corrosión, Bioactividad*

ABSTRACT

In the present work, hybrid sol-gel coatings were synthesized on the commercial EK21 magnesium alloy, with potential interest in fabrication of orthopedic implants. Hybrid sols were obtained from a mixture of inorganic precursors, TEOS, and organic, GPTMS, employing ethanol as solvent and nitric acid as catalyst. Two different sols were prepared: barrier sols, which function were to protect the magnesium alloy against corrosion (named GT sols); and sols doped with calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in proportion 1,6M/GPTMS to enhance bioactivity behavior of the sols (named GTCa sols), which were deposited in multilayer over the GT sols. The results confirmed that after applying the GT coatings, the corrosion resistance of the base alloy was significantly improved, reducing the corrosion current density in about two orders of magnitude and increasing the passivation range. Further, the addition of calcium nitrate promoted the formation of calcium phosphates on the coating surfaces during their immersion in Hank solution, indicating that the GT-Ca coatings exhibit bioactive properties.

Keywords: *Biomaterials, Magnesium alloys, Corrosion, Bioactivity*

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las aleaciones de magnesio se presentan como candidatas potenciales para actuar como biomateriales debido a que poseen ciertas ventajas: el magnesio no es tóxico y además estimula el crecimiento del tejido óseo [1]; su biodegradación da lugar a productos de corrosión que son fácilmente solubles y que pueden ser absorbidos o excretados por el cuerpo humano [2]; además, sus propiedades mecánicas, comparables a las de hueso, reducen en gran medida el fenómeno de “stress shielding” [3].

Sin embargo, la alta velocidad de degradación de este material puede traer consecuencias negativas [4]. En este sentido, la obtención de recubrimientos híbridos sol-gel ha surgido como una de las alternativas más prometedoras [5], debido a que las temperaturas de curado no superan los 150°C y, además permite combinar la gran adhesión de los recubrimientos inorgánicos y la baja tendencia al agrietamiento de los recubrimientos orgánicos, para obtener películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión [6]. Además, la presencia de porosidad en este tipo de recubrimientos permite albergar distintas especies iónicas como fármacos, vitaminas e inhibidores de corrosión. En los últimos años ha recibido especial atención la incorporación de sales de calcio, ya que pueden estimular la nucleación, el crecimiento y la adhesión de apatita por medio de reacciones de intercambio iónico cuando se está en contacto con los fluidos corporales [7], proporcionando así, una adhesión parecida a la del hueso [8]. De esta manera, el implante puede enlazarse al hueso viejo y fomentar el crecimiento de hueso nuevo.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización del material base

El material base seleccionado para el desarrollo de este proyecto fue la aleación de magnesio Elektron 21 proporcionada por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Manchester, Inglaterra). La caracterización microestructural de la aleación se realizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo Hitachi S-4700, que incorpora un detector para microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).

2.2 Preparación y caracterización de los soles

Todos los soles fueron preparados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS), mientras que como precursor de películas orgánicas se empleó glicidiltrimetoxisilano (GPTMS). Se fijaron las proporciones molares de TEOS/GPTMS en 3:1 utilizando etanol como solvente con una relación ETOH/GPTMS 20:1 y ácido nítrico diluido (0,1M) en relación HNO₃ 0,1M/GPTMS de 7,5:1 como medio catalizador. Se establecieron como tiempos de hidrólisis y de envejecimiento 2 y 1 h, respectivamente. Los soles preparados bajo estas condiciones se denominaron soles híbridos GT; a partir de estos, se prepararon soles híbridos GTCa que presentaron dopaje con nitrato de calcio tetrahidratado Ca(NO₃)₂•4H₂O, el cual se adicionó después del proceso de hidrólisis en proporción molar 1,6:1, respecto al precursor GPTMS. Dada la cantidad de agua adicional que se incorpora al proceso al adicionar nitrato de calcio, se variaron las relaciones molares de etanol y ácido nítrico buscando mejorar la estabilidad del sol.

Adicionalmente, se llevó a cabo caracterización reológica y medición de pH de los soles, antes de la deposición de los recubrimientos.

2.3 Síntesis y caracterización de los recubrimientos obtenidos

Para la obtención de los recubrimientos multicapa se empleó la técnica “dip-coating”. Se depositó el sol barrera GT sobre la aleación base y posteriormente el sol GTCa, con un secado intermedio de 30 mins a temperatura ambiente (20°C aproximadamente). Adicionalmente, se estudió la influencia de la temperatura durante la deposición de las capas GTCa, para ello, se trabajó con temperaturas entre 20 y 60°C, con el fin de determinar las mejores condiciones. Posteriormente, los recubrimientos fueron caracterizados mediante MEB-EDX y perfilometría.

2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Para evaluar la protección frente a la corrosión de los recubrimientos obtenidos se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica usando un potenciostato VMP3 Biologic Science Instrument. Se utilizó una celda de tres electrodos donde se empleó electrodo saturado de calomelanos como electrodo de referencia, platino como electrodo auxiliar y la muestra a evaluar como electrodo de trabajo. Transcurrido un tiempo de estabilización de 20 mins, se llevó a cabo un barrido de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm².

2.5 Evaluación de la bioactividad

Para evaluar la bioactividad de los recubrimientos se analizó la precipitación de fosfatos cálcicos en la superficie. Para ello, se realizó un ensayo de inmersión en solución Hank a 37±0,5° C por 3 semanas [8]. Transcurrido dicho tiempo, las muestras se retiraron, se lavaron con agua destilada y se analizaron mediante MEB-EDX.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterización del material base

El material base seleccionado para el desarrollo de este proyecto fue la aleación de magnesio Elektron 21 (Mg-RE-Zr). Esta aleación fue seleccionada debido a sus buenas propiedades mecánicas y a que, según estudios previos, sus elementos constituyentes no presentan efectos adversos contra la salud [9]

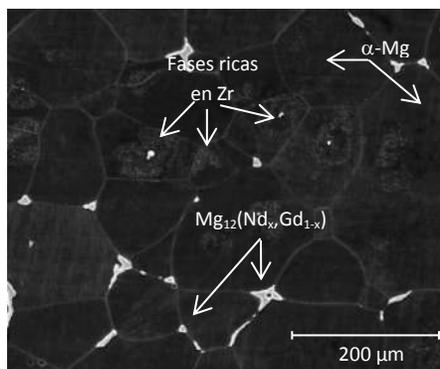


Figura 1. Micrografía electrónica de barrido de la aleación EK21.

En la Figura 1 se muestra la micrografía electrónica de la aleación de magnesio Elektron 21, donde se observa una microestructura constituida por la fase α -Mg y la fase intermetálica $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$. Además, la presencia de circonio en la aleación favorece la formación de fases ricas en este elemento que mejoran las propiedades mecánicas de la aleación [10].

3.2 Caracterización de soles y recubrimientos

Los valores de viscosidad de los soles, antes de su deposición, y de espesor de los recubrimientos, para las diferentes condiciones de síntesis empleadas se resumen en la Tabla 1. Cabe mencionar, que el pH se mantuvo alrededor de 5 en todos los casos.

Tabla 1. Variación de viscosidad y espesor de recubrimiento en función de las condiciones de síntesis empleadas.

Condición	EtOH	HNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Viscosidad (cP)	Espesor (μm)	Estabilidad del sol
1	20	7,5	0	3,16 ± 0,01	1,02 ± 0,06	Estable
2	15	7,5	1,6	8,66 ± 0,02	-	Inestable
3	20	5	1,6	6,73 ± 0,06	-	Inestable
4	30	5	1,6	4,28 ± 0,01	1,42 ± 0,03	Estable

La condición (1) representa la composición molar de los soles GT, cuya viscosidad alcanzó valores alrededor de 3 cP, lo que permitió obtener recubrimientos con espesores de alrededor de 1 μm. Sin embargo, la incorporación de agua adicional al adicionar nitrato de calcio aumentó el valor de la viscosidad, afectando a la estabilidad del sol y haciendo que éste gelificara más rápidamente. Es por ello, que en los soles (2)-(4) se modificaron las proporciones de etanol y ácido nítrico buscando obtener recubrimientos con morfología adecuada, teniendo en cuenta que, al aumentar la proporción de etanol o disminuir la proporción de ácido nítrico se presenta una disminución en el valor de la viscosidad del sol. De este proceso fue seleccionada la condición (4) como la mejor proporción molar para la preparación de los soles GTCa.

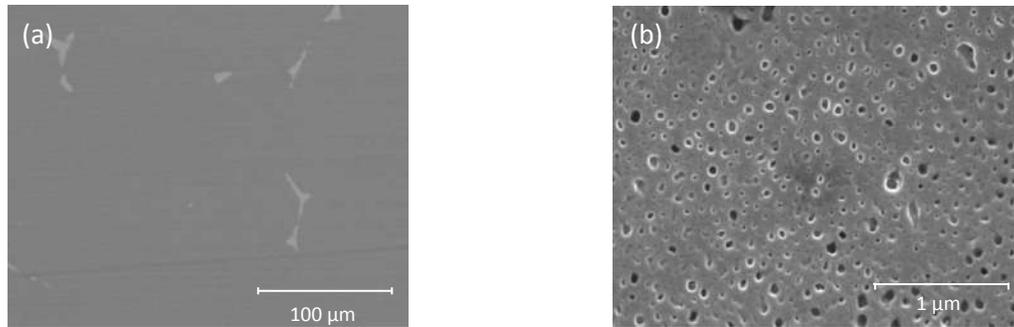


Figura 2. Micrografías electrónicas de los recubrimientos: a) GT y b) GTCa (preparado a 50°C).

En la Figura 2 se presentan las micrografías de los dos tipos recubrimientos obtenidos (condiciones (1) y (4)). Se puede observar que los recubrimientos GT, Figura 2(a) son homogéneos y sin porosidad; mientras, los GTCa son recubrimientos porosos. Este hecho, debido a la influencia del nitrato de calcio, el cual, dada la cantidad adicionada no se solubilizó correctamente. Es por ello que, fue necesario aumentar la temperatura del sol antes de su deposición, escogiendo 50°C como adecuada. De esta manera, se mejoró la distribución de la sal, obteniendo recubrimientos con diámetro de poro menor a 0,2 µm., Figura 2(b).

3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión

En la Figura 3 se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base, recubierta con la película sol-gel GT, y recubierta con la doble capa GT-GTCa después de 20 mins de inmersión en solución Hank a 37±3°C.

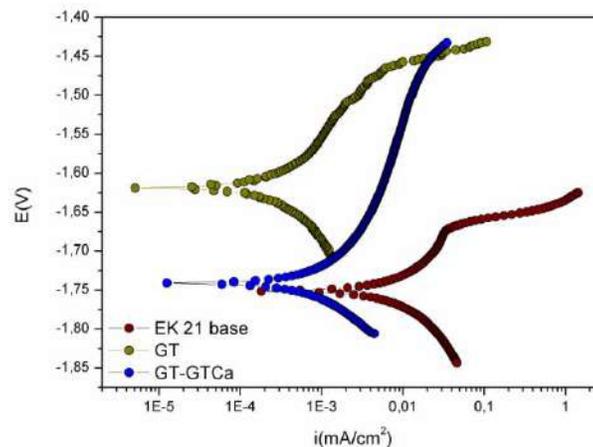


Figura 3. Curvas de polarización de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.

En general, los recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación base, al disminuir la densidad de corriente de corrosión en dos órdenes de magnitud y aumentar el rango de pasivación ($E_{PIC}-E_{CORR}$), lo que indica que las películas presentan un buen carácter protector. Se observa además, que la densidad de corriente de corrosión es mayor para los recubrimientos que presentan la capa GTCa. Este hecho se debe posiblemente, a que la porosidad de este tipo de recubrimiento, impide una mejora significativa en la protección.

3.4 Evaluación de la bioactividad

En la Figura 4 se presentan la micrografía electrónica y el espectro EDX del recubrimiento GT-GTCa después de tres semanas de inmersión en solución Hank a $37 \pm 0,5$ °C.

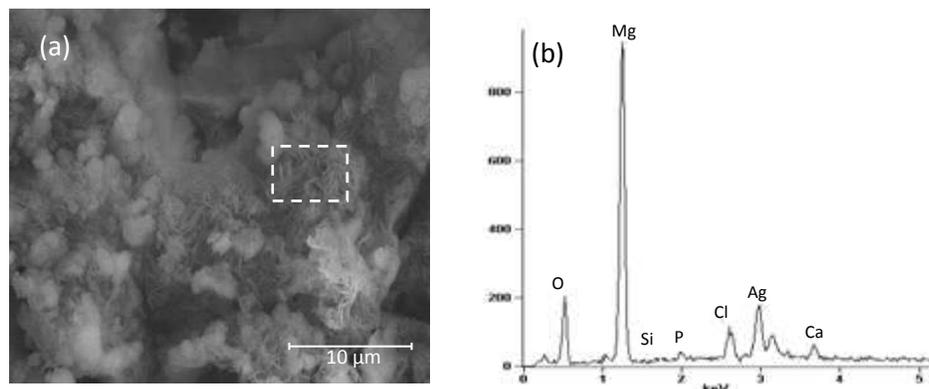


Figura 4. Análisis MEB-EDX de la muestra GT-GTCa después de 3 semanas de inmersión en solución Hank: a) micrografía electrónica y b) análisis EDX.

Se observa un gran número de precipitados homogéneamente distribuidos sobre toda la superficie de la muestra, Figura 4(a); sin embargo, al realizar un estudio más detallado, se observó nucleación de un tipo de precipitados que exhibían una morfología laminar formada por pequeños cristales en forma de escama, característicos de las apatitas [11]. Un análisis EDX sobre la superficie del recubrimiento, Figura 4(b), determinó la presencia de Ca y P, confirmando la presencia de fosfatos cálcicos en la superficie del recubrimiento.

4 CONCLUSIONES

Los recubrimientos sol-gel barrera GT mejoran las propiedades electroquímicas de la aleación Elektron 21 en medios fisiológicos simulados, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión. Por otro lado, la adición de nitrato de calcio permitió mejorar la interacción con el medio y, por tanto, la bioactividad del recubrimiento GT-GTCa, al favorecer la nucleación de especies ricas en fósforo y calcio sobre su superficie.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid (España) por su colaboración en la realización de este proyecto y a todo su personal por su apoyo y asesoramiento. Así mismo, agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de este proyecto (Evaluación de aleaciones de magnesio con y sin recubrimiento como biomateriales para la fabricación de implantes ortopédicos 5456).

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shadanbaz, S. and Dias, G., “Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications-Review”, *Acta Biomaterialia*, 8: p. 20-30. 2012.
2. Tana, A.L.K., Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface & Coatings Technology*, 198: p. 478-482. 2005.
3. Sumita, M., Hanawa, T. and Teoh, S.H. “Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials”, *Materials science and engineering*, 24: p. 753. 2004.
4. Zheng, S., “Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals”, *J Sol Gel Technology* 54: p. 174-187. 2010.
5. Galio, A.F., et al., “Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31”, *Surface & Coating Technology*, 204: p. 1479-148. 2010.
6. Fumio, K., et al., “Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino-functional silane coupling agent in aqueous media”, *Journal of Colloid and interface Science*, 349: p. 70-76. 2010.
7. Carboneras, M., García-Alonso, M.C. and Escudero, M.L. “Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium” *Corrosion Science*, 53: p. 1433-1439. 2011.
8. Kokubo, T., Takadama, H. “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, 27. p. 2907-2915. 2006.
9. Varela, J., Reyes, E. and Rubio-Rosas, E. “Crecimiento un fluidos simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-sílice-CaO”, *Redalyc*, 24: p. 92-95. 2011.
10. Kielbus, A., “Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20(1-2): p. 128. 2006.
11. Xing, R., et al., “A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo”, *Biomaterials*, 26: p. 6477-6486. 2005.