

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE UN RECUBRIMIENTO: ÁCIDO POLILÁCTICO – BIOVIDRIO, EN SUERO RINGER

electrochemical behavior of a coating: poly l-lactic acid - bioglass, in ringer`s

RESUMEN

La poca compatibilidad que los implantes metálicos tienen con el cuerpo humano, hacen necesario que se realicen numerosos esfuerzos para encontrar materiales que mejoren las propiedades de dichos implantes, utilizando recubrimientos, en su mayoría biocerámicos o poliméricos. En esta investigación se utiliza la técnica de electrodeposición catódica con el fin de obtener un recubrimiento formado por ácido poliláctico (un polímero degradable) y por Biovidrio (un cerámico con composición similar al hueso), con el fin de obtener un recubrimiento con propiedades superiores a las de cada material por separado, que disminuya los inconvenientes que se presentan con los implantes metálicos.

PALABRAS CLAVES: ácido poliláctico, biovidrio, recubrimiento reabsorbible

ABSTRACT

The few compatibility that the metallic implants have with the human body, make necessary that numerous efforts are realized to find materials that improve the properties of the above mentioned implants. The most common form is using coatings, in the main bioceramics or polymeric. In this research is used the technique of cathodic electrodeposition in order to obtain a coating formed by polylactic acid (a biodegradable polymer) and bioglass (a ceramic material with a composition similar to the bones), in order to obtain a coating with superior properties to those of every material separately, that diminishes the disadvantages that they present with the metallic implants.

KEYWORDS: *bioglass, polylactic acid, reabsorbable coating*

1. INTRODUCCIÓN

Los implantes metálicos son ampliamente usados en muchos tratamientos terapéuticos con gran éxito. Sin embargo, estos implantes presentan muchos inconvenientes tales como, problemas en la recuperación del paciente, inflamación crónica causada por corrosión, fatiga y pérdida del implante; necesitando muchas veces una segunda operación, lo cual incrementa los costos y genera inconformidad en el paciente, produciendo millonarias demandas a las empresas productoras de dichos implantes.

Esto se debe fundamentalmente a la poca compatibilidad que los implantes metálicos tienen con el cuerpo humano, específicamente con los huesos; es por esta razón que se han realizado innumerables esfuerzos para encontrar materiales que mejoren las propiedades y eviten los inconvenientes mencionados, la forma más común es utilizando recubrimientos, en su mayoría biocerámicos o polímeros degradables, los cuales también pueden ser usados simultáneamente para introducir en el cuerpo drogas terapéuticas que pueden ayudar a acelerar el crecimiento del nuevo hueso [1,2].

Esta investigación se basa específicamente en recubrimientos en los cuales se utiliza el ácido

poliláctico, un polímero sintético de la familia de los alfa-hidroxiácidos o poliésteres alifáticos, el cual es biocompatible (no provoca rechazo), biodegradable (se elimina naturalmente), inmunológicamente inerte (no produce alergias), atóxico y reabsorbible (con reabsorción completa), entre otras propiedades importantes en este tipo de implantes [3].

En general los polímeros utilizados en los implantes son empleados en combinación con otros cerámicos inorgánicos bioactivos, especialmente fosfatos de calcio, para aumentar la eficiencia de los tejidos regenerativos y la osteoconductividad. En este caso específico se empleó un material muy conocido en esta área de investigación como lo es el biovidrio, cuyos orígenes se remontan a 1967 y desarrollado por el Army Medical Research and development command en los Estados Unidos, más específicamente por Hench y colaboradores [4]. Entre los componentes del sistema se tienen SiO₂, CaO, Na₂O y P₂O₅. Estos materiales se caracterizan por no contener elementos extraños o venenosos al organismo, contener calcio y fósforo y presentar una red vítrea estable debida al silicio, que es el elemento formador de la misma, además, pueden ser adaptados a diferentes aplicaciones clínicas debido a que existen en un amplio rango de concentraciones [5].

HUGO A. ESTUPIÑAN DURAN

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor
Universidad Industrial de Santander
dociq11@uis.edu.co

DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor
Universidad Industrial de Santander
dlaverde@uis.edu.co

DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor
Universidad Industrial de Santander
dypena@uis.edu.co

CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor
Universidad Industrial de Santander
custodio@uis.edu.co

Los estudios sobre la aplicación del ácido poliláctico y el biovidrio, como recubrimiento en prótesis, son nulos, y sólo se encuentra información de la caracterización de dichos materiales por separado y en conjunto para ser utilizados como material, mas no como recubrimiento; Es por esta razón que se decidió estudiar estos materiales en conjunto y como recubrimiento electrodepositado, de modo que al final de la investigación se pudiera iniciar el camino de futuras investigaciones que permitan encontrar las condiciones óptimas de formación del recubrimiento para las distintas aplicaciones posibles [6,7].

En esta investigación se obtienen, por el mecanismo de electrodeposición catódica, recubrimientos compuestos de ácido poliláctico y Biovidrio (fosfatos de calcio) sobre sustratos de Ti6Al4V, identificando las variables electrolíticas que influyen en dicho proceso, para realizar la evaluación del efecto de la carga estequiométrica del polímero de ácido poliláctico en solución, con respecto a la relación de fosfatos de calcio electrodepositada sobre los sustratos mencionados, y así concluir con la caracterización del recubrimiento por medios electroquímicos y físicos; los resultados obtenidos pretenden abrir las puertas a investigaciones futuras sobre un tema poco estudiado a nivel mundial y que puede generar muchos beneficios para la industria de los biomateriales [8].

2. CONTENIDO

2.1 Ácido Poliláctico

El ácido láctico o 2 hidroxi-propiónico es un ácido orgánico que se halla en la naturaleza en forma de L(+) o D(-) ácido láctico. El isómero L(+) es producido por los músculos humanos ante una actividad física intensa y ha sido usado en una gran variedad de aplicaciones que incluyen la industria de los alimentos, la farmacéutica y la de los cosméticos. El D(-) ácido láctico no es asimilable por el organismo humano, pero su polímero, el ácido poliláctico, como ya se dijo anteriormente, presenta altas velocidades de biodegradabilidad y propiedades físico-mecánicas comparables con la de los plásticos convencionales producidos a partir de reservas fósiles de energía [9].

2.2 Biovidrio

Otro de los materiales que han demostrado ser buenos candidatos para aplicaciones biomédicas relacionadas con la regeneración del tejido óseo son las vitrocerámicas y los biovidrios. Estos últimos han ocupado un lugar importante en el área de la medicina regenerativa ósea, principalmente a partir de los años 80. Los biovidrios se pueden dividir en aquellos que son en base SiO₂ y vidrios en base P₂O₅.

En las últimas décadas, los vidrios de fosfato, específicamente los de fosfato de calcio, han sido ampliamente estudiados no sólo por su composición química, la cual se asemeja a la de la fase mineral ósea, sino también por su solubilidad, que varía según la composición del vidrio. La elevada solubilidad de algunas composiciones, que inicialmente fue causa del rechazo de este tipo de vidrios, puede ser de gran provecho en el campo biomédico, ya que le confiere al material la propiedad de ser biodegradable y puede servir de soporte en las primeras etapas del proceso de reparación ósea y de disminuir sus propiedades mecánicas gradualmente mientras el tejido óseo se regenera. Debido a la solubilidad, este tipo de vidrios puede ser considerado como un material reabsorbible o biodegradable [10,11].

En este estudio se obtuvieron, por el proceso de electrodeposición catódica, recubrimientos compuestos de ácido poliláctico y Biovidrio (fosfatos de calcio) sobre sustratos de Ti6Al4V, identificando las variables electrolíticas que influyen en dicho proceso, para realizar la evaluación del efecto de la carga estequiométrica del polímero de ácido poliláctico en solución, con respecto a la relación de fosfatos de calcio electrodepositada sobre los sustratos mencionados, y así concluir con la caracterización del recubrimiento por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS electroquímicos; los resultados obtenidos pretenden abrir las puertas a investigaciones futuras sobre un tema poco estudiado a nivel mundial y que puede generar muchos beneficios para la industria de los biomateriales.

3. Materiales y métodos

El pre-tratamiento de las probetas se hizo con el fin de lograr las condiciones óptimas para la electrodeposición, de esta manera se realizó sobre ellas un procedimiento de refinación y pulido sobre sus superficies con una serie de 6 lijas 3M, desde la lija grano 80 hasta la grano 600 (figura 10), seguido de una limpieza en baño de ultrasonido, con agitación y temperatura (35 °C aprox.) durante 15 minutos, con el fin de alcanzar una rugosidad uniforme y suficiente para lograr capturar sobre la superficie la solución en estudio.

Se pesó la cantidad necesaria de biovidrio para cada experimentación en una balanza analítica, luego se maceró durante 15 minutos hasta lograr pulverizar completamente los gránulos de biovidrio

El biovidrio utilizado para preparar la solución de trabajo tiene las siguientes especificaciones:

Biostetic synthetic bone graft substitute tricalcium phosphate – hydroxyapatite granules, 5 ml, producidas por Berkeley advanced Biomateriales inc. con un tamaño de partícula de 3 – 6 mm.

3.1 Preparación del polímero

Se realizó una policondensación utilizando zinc metálico como catalizador, manteniendo la reacción durante aproximadamente 35 horas. Para esta síntesis se emplearon 400 ml de ácido L-láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) Carlo Erba al 98%

3.1 Preparación de la solución

Se llevaron 30 mL del ácido poliláctico obtenido hasta una temperatura entre 100-120°C con el fin de fundirlo; finalmente se mezcló con el polvo de biovidrio y la solución se aforo con acetona hasta 150 mL.

Para el montaje final se agregó la solución final en la celda de electrodeposición con un pseudo-electrodo, se colocó la probeta en el baño conductivo con un gancho de titanio, luego se situó la celda sobre la plancha de calentamiento dentro de la cámara extractora, se adicionó el agitador magnético, se realizaron las conexiones respectivas con la fuente de voltaje, de tal forma que el procedimiento se pudo realizar de forma catódica y potencioestáticamente. Luego de ser retirada la probeta del baño se secó, se pesó cada una.

Mediante la Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) se realizó un análisis cualitativo de la composición del recubrimiento. Debido a la mezcla existente en la capa electrodepositada, se escogió la espectroscopia de infrarrojo como técnica de caracterización, ya que permite confirmar y validar la presencia de los dos componentes principales de la mezcla conductora (biovidrio/ ácido poliláctico) comparando el espectro con sus respectivos patrones. La caracterización por infrarrojo se realizó en un equipo FTIR – 8400S Fourier Transform Infrared Spectrophotometer marca Shimadzu. La espectroscopia de infrarrojo (IR) se realizó sobre una probeta electrodepositada a las condiciones de 100 voltios y 4 minutos de electrodeposición y una concentración de biovidrio de 1% en p/ v.

Se generó la imagen ampliada de la superficie del material en el sustrato utilizando un microscopio electrónico de barrido SEM.

Se realizó una evaluación de las propiedades electroquímicas (resistencia de la solución electrolítica, resistencia a la polarización e impedancia de transferencia de carga eléctrica en función de la frecuencia) del sustrato formado, en un ambiente biológico simulado. Esta evaluación se realizó utilizando la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado. Estas pruebas se realizaron mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de 30 mV, y con un barrido de frecuencias desde 0.01 Hz hasta 100.000 Hz. El equipo utilizado fue un potenciostato *Gamry* y se dispuso de una celda plana con su respectiva probeta y suero biológico simulado (solución Ringer).

Para las pruebas de voltametría cíclica Se realizó una variación de potencial en un rango entre -1 y 1 mV con una velocidad de barrido de 5 mV/s, generando 6 ciclos.

4. Resultados

4.1 Espectroscopia de Impedancias (EIS)

En la figura 1 se aprecia una representación del comportamiento electroquímico del sistema biovidrio-PLA, mediante dos elementos CR en paralelo en sí mismo y en serie entre ellos y en serie con la resistencia a la polarización del recubrimiento. Los elementos CR corresponden a la capacitancia y la resistencia de la doble capa relacionada con el efecto del biovidrio y la otra CR corresponde a la capacitancia y la resistencia de la doble capa relacionada con el sustrato. Se observa en la figura 2 un comportamiento de fase alta para el recubrimiento ($>60^\circ$) a un intervalo de frecuencia entre 0,1 y 10 Hertz, propio de un recubrimiento de muy baja conductividad y capacitancia. Una inestabilidad en el diagrama es posible observarse a 1 Hertz, debido probablemente a la influencia de los productos solubles del biovidrio, los cuales afectan la degradación del ácido poliláctico.

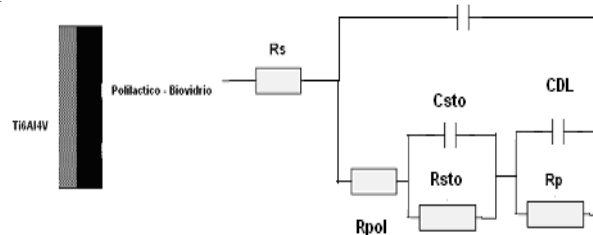


Figura 1. Circuito Equivalente propuesto para el sistema obtenido por electrodeposición catódica.

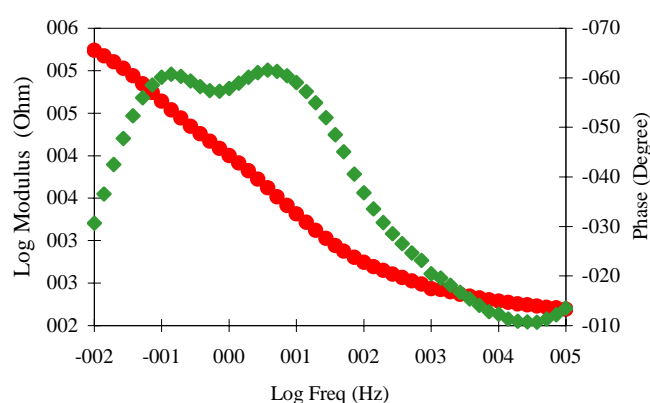


Figura 2. Diagrama de Bode de un recubrimiento de PLA – biovidrio obtenido a 100 voltios, 4 min y 400 rpm

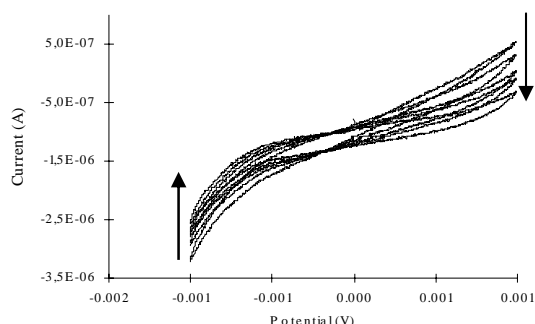


Figura 3. Curvas de voltametría cíclica realizada a un recubrimiento de PLA-biovidrio a 6 ciclos

En la figura 3 se observan los seis ciclos realizados. En cada ciclo se ven claramente las zonas de reducción y oxidación del proceso ocurrido durante la prueba. Cabe anotar, que se distingue solo un pico en dichas zonas, lo que significa que el proceso de degradación del material está representado por una reacción principal desconocida hasta el momento. La figura 4 muestra el recubrimiento obtenido en el proceso de electrodeposición, confirmando la presencia de ácido poliláctico y del biovidrio en toda el área del recubrimiento, en la figura 5, se señalan los núcleos de biovidrio sobre la matriz polimérica.

La degradación del material puede estar ocasionada por la formación de productos solubles en la superficie del material posiblemente debido a los núcleos de biovidrio presentes en el recubrimiento.

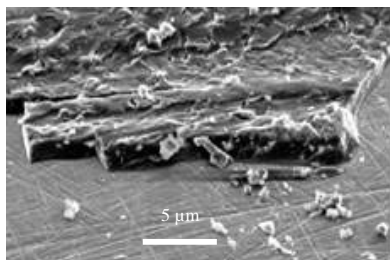


Figura 4. SEM del recubrimiento de PLA-Biovidrio a 6 ciclos

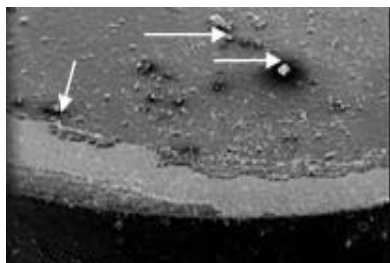


Figura 5. Núcleos de Biovidrio en la Matriz polimérica en SEM

En la figura 6 se observan los espectros de FTIR obtenidos para el recubrimiento de PLA - Biovidrio

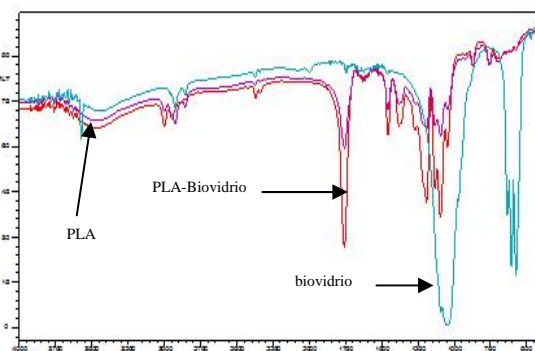


Figura 6. Espectro infrarrojo de ácido poliláctico, biovidrio y de recubrimiento

En la figura 6, se observa una similitud en las longitudes de onda de los picos de los espectros realizados sobre la muestra de ácido poliláctico-biovidrio con respecto a la de ácido poliláctico puro, sin embargo los picos comprendidos sobre la curva verde en el rango de 1300 cm^{-1} y 500 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones P-O del compuesto representativo del biovidrio (hidroxiapatita trifosfato de calcio) no muestran concordancia con el espectro de la mezcla de interés, posiblemente por un solapamiento con los picos característicos del polímero en la longitud de onda de 1200 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} y a la baja concentración de biovidrio, la cual disminuye la intensidad de los picos del espectro.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La concentración de biovidrio en la solución utilizada para realizar la electrodeposición, afecta las propiedades de degradación del recubrimiento obtenido de forma directa, esto causado posiblemente por las discontinuidades en la matriz polimérica debido a la presencia de las partículas de vidrio, que conllevan a la penetración del fluido en la interfaz Ácido poliláctico - Biovidrio y por lo tanto al aceleramiento del proceso de degradación.
- Se logró obtener por electrodeposición, recubrimientos de Ácido Poliláctico/Biovidrio (fosfato de calcio) sobre sustratos de Ti6Al4V, realizando la caracterización electroquímica, morfológica y de composición del recubrimiento satisfactoriamente, generando de esta forma una nueva alternativa de recubrimientos con propiedades interesantes para el sector biomédico.
- Debido a la ausencia de investigaciones anteriores del sistema de interés, los resultados de la prueba de voltametría cíclica sirvieron solamente para generar observaciones cualitativas importantes de la mecánica de degradación del recubrimiento, que dan una idea general de lo que en el proceso ocurrido durante la prueba.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. SPRINGER N. The story of Bioglass®. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2006
- [2]http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0315106%20144530//02Mnt02de11.pdf
- [3] RODRIGUEZ RUIZ, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.
- [4] BELLO GIL, Daniel. Revisión sobre plásticos biodegradables con especial énfasis en los polilactatos. Revista ICIDCA Volumen 38 No 3. Cuba, 2004.
- [5] GOMEZ MESA, Victor Javier. CARUBO MANTILLA, Laura Andrea. Electrodeposición magnética en materiales conductores. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2005.
- [6]
http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja
- [7]http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0529101-130232//07CAP5.pdf
- [8] GONZALEZ Pilar, PARADA Diana. Obtención, Electrodeposición y Caracterización de un Polímero Bioabsorbible a partir de Ácido L – Láctico para Aplicaciones Biomédicas. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2007
- [9]http://www.stratasys.com/uploadedFiles/North_America/Products/Arcam/Ti6Al4V%20ELI%20matspecFIN.pdf
- [10]<http://materiales.eia.edu.co/ciencia%20de%20los%20materiales/articulo-materiales%20biodegradables.htm>
- [11] <http://mse.iastate.edu/microscopy/>
- [12] <http://www.hydroxyapatite.com/>
- [13]. URAL E, KESENCI K, FAMBRI L, MIGLIARESI C, PISKIN E. Poly(D,L-lactide/ε-caprolactone)/hydroxyapatite composites. Biomaterials 2000.
- [14] KELLEY BS, DUNN RL, CASPER RA. Totally resorbable high-strength composite materials. In: Gebelein GC, editor. Advances in Biomedical Polymers. New York: Plenum Press, 1987.
- [15] ORTIZ Reynaldo, MARTINEZ Yris. Prácticas de Electroanalítica. Universidad de los Andes. Mérida 2003.
- [16] Marcos J.L. SANTOS Emerson, M. Giroto , NOGUEIRA Ana. Photoelectrochemical properties of poly(terthiophene) films modified with a fullerene derivative. Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, UEM. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. 2006.