

**ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION Y DE LA LIBERACION DE
IONES DE LA ALEACION TiNbZr (TIADYNE®) EN FLUIDOS CORPORALES
SIMULADOS, SANGRE Y SALIVA**

YURANY ACOSTA GIRALDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

**ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION Y DE LA LIBERACION DE
IONES DE LA ALEACION TiNbZr (TIADYNE®) EN FLUIDOS CORPORALES
SIMULADOS, SANGRE Y SALIVA**

YURANY ACOSTA GIRALDO

Director del Proyecto:
M.Sc Ing. JAVIER ENRIQUE GÓMEZ RAMIREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

AGRADECIMIENTOS

Al Ing. Luis Emilio Forero Gómez, por su confianza y apoyo a lo largo del proyecto, por ser ejemplo para todos y cada uno de nosotros.

A mi director, el Ing. Javier Enrique Gómez Ramírez, por su invaluable colaboración para culminar exitosamente este proyecto.

Al Centro de Investigación en Biomateriales (CBIO), al Ing. Carlos Oviedo Paul por sus oportunas contribuciones.

Al Grupo de investigaciones en corrosión (GIC), al Dr. Darío Yesid Peña, al Ing. Hugo Estupiñan, y en especial a mi compañero y gran amigo Edwin Mauricio Macabeo correa.

Al laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM), al Dr. Enrique Mejía a Leonardo Muñoz Rugeles y a Wilmar Antonio Contreras, por su inmensa colaboración en el desarrollo de las pruebas LIBS.

A todos mis amigos, por los gratos momentos que compartieron junto a mi..... mil gracias a todos!!!

DEDICATORIA

Hace ya varios años, hice castillos de papel, hoy gracias a ustedes dos he construido una fortaleza, todo mi ser, mi amor, respeto y admiración para ambos, Nancy Giraldo y Ricaute Acosta.

Por ustedes y para ustedes, a mis hermanos que adoro: Andrés, Richard y Sulmay.

A ti Edwin por estar siempre ahí, Te adoro.

A mis amigos, con quienes forjé lazos entrañables, los llevo no solo en el corazón sino en el alma, han sido y seguirán siendo mi familia, gracias por hacerme la vida, en esta ciudad extraña, más fácil.

Dejaremos de vivir cuando dejemos de soñar, hoy empieza un nuevo sueño.

GRACIAS!!!!

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. ASPECTOS GENERALES.....	2
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	2
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 BIOMATERIALES.....	4
2.2 BIOCMPATIBILIDAD.....	5
2.3 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES.....	5
2.4 CARACTERÍSTICAS DE LAS ALEACIONES: Ti6Al4V Y TiNbZr.....	6
2.5 ELEMENTOS DE ALEACIÓN.....	8
2.6 EFECTOS DE LOS METALES SOBRE LA SALUD.....	9
2.7 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE LOS IMPLANTES.....	9
2.8 FLUIDOS CORPORALES.....	11
2.8.1 Sangre.....	11
2.8.2 Saliva.....	12
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	13
3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	13
3.2 MATERIAL.....	13
3.3 ENSAYOS.....	14
3.3.1 Preparación del material.....	14
3.3.2 Análisis superficial.....	15
3.3.3 Medición de rugosidad.....	15
3.3.4 Estudios de biodegradación.....	15
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	21
4.1 ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	21

4.2 MEDICIÓN DE RUGOSIDAD	28
4.3 ESTUDIOS DE BIODEGRADACIÓN	32
4.3.1 Velocidad de corrosión	32
4.3.2 Liberación de iones.....	39
5. CONCLUSIONES	49
6. RECOMENDACIONES.....	51
7. BIBLIOGRAFÍA	52
8. ANEXOS.....	55
ANEXO A. DIAGRAMA ELLINGHAM COMPARATIVO TiO_2 Y ZrO_2	55
ANEXO B. DIAGRAMAS DE POURVAIX	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparación del módulo de elasticidad con respecto al valor del módulo del hueso de algunas aleaciones de titanio utilizadas como implante. _____	7
Figura 2. Geometría y dimensiones de probetas _____	14
Figura 3. Portaprobetas _____	17
Figura 4. Montaje del sistema. _____	18
Figura 5. Montaje para pruebas de corrosión _____	19
Figura 6. Esquema montaje experimental para la técnica LIBS _____	20
Figura 7. Ti-Nb-Zr, atacada con reactivo Kroll's, fase Alfa en forma de precipitados en la matriz Beta, 140X. _____	22
Figura 8. Fotografías probetas en solución simulada de sangre. 140X _____	22
Figura 9. Fotografías probetas en solución simulada de saliva. 140X _____	25
Figura 10. Comparación de fotografías, probetas en diferentes soluciones, tiempo de exposición 90 días. 560X. _____	27
Figura 11. Reconstrucción superficial 3D, Tiadyne expuesta 90 días en solución simulada de saliva. _____	30
Figura 12. Reconstrucción superficial 3D, Tiadyne expuesta 90 días en solución simulada de sangre. _____	31
Figura 13. Comparación de velocidades de corrosión de Tiadyne® con aleaciones comerciales para implantología. _____	39
Figura 14. Espectro Titanio, rango: 480-510 nm _____	40
Figura 15. Espectro solución simulada de sangre, rango: 480-510 nm. _____	41
Figura 16. Espectro solución simulada de saliva, rango: 480-510 nm. _____	42
Figura 17. Espectro Niobio, rango: 390-420 nm _____	43
Figura 18. Espectro solución simulada de sangre, rango: 390-420 nm. _____	44
Figura 19. Espectro solución simulada de saliva, rango: 390-420 nm. _____	45
Figura 20. Espectro Zirconio, rango: 340-370 nm _____	46
Figura 21. Espectro solución simulada de sangre. _____	47
Figura 22. Espectro solución simulada de saliva. _____	48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación propiedades mecánicas Ti6al4V Vs. TiNbZr. _____	7
Tabla 2. Composición solución Hanks _____	12
Tabla 3. Composición saliva simulada _____	12
Tabla 4. Composición química de la aleación Tiadyne® _____	14
Tabla 5. Composición saliva artificial _____	16
Tabla 6. Composición sangre artificial _____	16
Tabla 7. Rugosidad Tiadyne™ en solución simulada de sangre. _____	28
Tabla 8. Rugosidad Tiadyne™ en solución simulada de saliva. _____	28
Tabla 9. Comparación de la rugosidad de Tiadyne™ en las soluciones simuladas. _____	29
Tabla 10. Resultados obtenidos de curva Tafel, para solución simulada de saliva. _____	35
Tabla 11. Resultados obtenidos de curva Tafel, para solución simulada de sangre. _____	36

LISTA DE GRAFICAS

<i>Grafica 1. Curva Tafel de aleación Tiadyne® en solución simulada de saliva</i>	<i>32</i>
<i>Grafica 2. Curva Tafel de aleación Tiadyne® en solución simulada de sangre.</i>	<i>33</i>
<i>Grafica3. Comparación curvas Tafel en sangre y saliva simulada.....</i>	<i>34</i>
<i>Grafica 4. Velocidad de corrosión de Tiadyne® en fluidos corporales simulados..</i>	<i>37</i>

TITULO: ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION Y DE LA LIBERACION DE IONES DE LA ALEACION TiNbZr (TIADYNE®) EN FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS, SANGRE Y SALIVA*

AUTOR: YURANY ACOSTA GIRALDO**

PALABRAS CLAVES: Tiadyne®, velocidad de corrosión, fluidos corporales.

CONTENIDO: Actualmente es común el uso de biomateriales para el reemplazo y mejoramiento de partes corporales, siendo la aleación Ti6Al4V la más empleada en implantología, sin embargo dicha aleación presenta problemas de citotoxicidad por la liberación de iones de Aluminio y Vanadio que ocasionan muerte celular y encapsulamiento de tejidos respectivamente, pudiendo llegar a necesitarse extracción del implante.

En la actualidad las investigaciones están orientadas a estudiar nuevas aleaciones que contengan elementos de aleación más biocompatibles e inertes, y que no ocasionen reacciones adversas en el organismo receptor del implante. La aleación TiNbZr (Tiadyne®) es utilizada, actualmente, en la industria aeroespacial, para la fabricación de alabes para motores, sin embargo contiene elementos aleantes, como el Niobio y el zirconio, que se caracterizan por su baja citotoxicidad, excelente biocompatibilidad y alta resistencia a la corrosión.

En esta investigación se evaluó la velocidad de corrosión, por medio de la técnica electroquímica Tafel, y el grado de liberación de iones, utilizando la técnica de espectroscopia de plasma inducida por laser (LIBS), de la aleación TiNbZr (Tiadyne®) en dos fluidos corporales simulados, sangre y saliva, durante 90 días de exposición a 37°C, realizando monitoreos periódicos mensuales, para establecer su posible uso en la fabricación de implantes dentales.

* Proyecto de Grado

** Facultad Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director M.Sc. Javier Enrique Gómez Ramírez.

TITLE: STUDY OF CORROSION RATE AND THE LIBERATION ION OF THE ALLOY TiNbZr (TIADYNE ®) IN SIMULATED BODY FLUIDS, BLOOD AND SALIVA *

AUTHOR: YURANY ACOSTA GIRALDO**

KEY WORDS: Tiadyne ®, corrosion rate, body fluids.

CONTENT: The biomaterials are commonly used for the replacement and improvement of body parts, being Ti6Al4V alloy the most common used in implantology, however it presents problems of cytotoxicity by the release of aluminum and vanadium ions that cause death cell and tissue encapsulation, respectively, and it may require the implant removal.

The purpose of recently researches is exploring new alloys containing alloying elements more biocompatibles and inert, which do not cause adverse reactions in the body of the patient. The alloy TiNbZr (Tiadyne ®) is used lately in the aerospace industry for the manufacture of blades for engines, however it contains alloying elements such as niobium and zirconium, which are characterized by low cytotoxicity, excellent biocompatibility and high corrosion resistance.

In this research was evaluated the corrosion rate by the Tafel electrochemical technique, and degree of ion release, using the technique of Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), of the alloy TiNbZr (Tiadyne ®) in two simulated body fluids, blood and saliva for 90 days of exposure to 37 ° C, making regular monthly monitoring to establish their possible use in the manufacture of dental implants.

* Thesis Grade

** Physicochemical Engineering faculty. Metallurgical Engineering department. Director M.Sc. Javier Enrique Gómez Ramírez.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad es común el uso de los biomateriales en la industria médica, para el reemplazo y mejoramiento de partes corporales; actualmente los avances de la investigación están dirigidos a aumentar la biocompatibilidad de las aleaciones empleadas para tal fin.

Los biomateriales deben cumplir con unos requisitos primarios para su aplicación, tales como biocompatibilidad, y resistencia a la corrosión. Las aleaciones de titanio cumplen con estas características y actualmente son empleadas para la fabricación de implantes. Una de las más empleadas es la aleación de Ti6Al4V pero, presenta algunos inconvenientes referentes a liberación de iones, por lo cual se hace necesario realizar el estudio de nuevas aleaciones, mas biocompatibles, para su reemplazo.

En el siguiente proyecto de investigación, se estudiará la respuesta de la aleación Tiadyne™ en dos fluidos corporales simulados, sangre y saliva, con el fin de determinar su velocidad de corrosión y la posible presencia de iones liberados, para posteriormente analizar su posible utilización como implante dental.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Todos los metales presentan corrosión en condiciones normales atmosféricas y mucho más en medios agresivos (ácidos, álcalis, presencia de sales). Para las aleaciones metálicas utilizadas en la fabricación de implantes dentales, los medios corrosivos a los cuales están expuestos son, la saliva y la sangre. Adicionalmente, un implante fuera de corroerse puede liberar iones metálicos, de acuerdo a la interacción con el medio en el que se encuentra expuesto, causando citotoxicidad en los tejidos circundantes.

En la actualidad para la fabricación de implantes dentales, se emplean el titanio y sus aleaciones, por sus excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas y su elevada resistencia a la corrosión; utilizándose con mayor frecuencia la aleación Ti6Al4V. Sin embargo esta aleación presenta un alto grado de citotoxicidad debido a la liberación de iones de Aluminio y Vanadio, los cuales pueden generar muerte celular y encapsulamiento de tejidos respectivamente.

Debido a las limitaciones presentadas por la aleación Ti6Al4V, es necesaria la búsqueda de nuevas aleaciones que no causen reacciones adversas en el organismo.

Investigaciones actuales [1, 2,3] buscan la utilización de elementos cada vez más inertes, tales como el Tántalo, El Niobio y el Zirconio, elementos que no causan ningún efecto desfavorable a la salud. La aleación Tiadyne®, aleación base de Titanio, Niobio y Zirconio, cumple con estas características, pero fue diseñada

para aplicaciones aeroespaciales, por este motivo en el presente trabajo de grado se analizará la velocidad de corrosión y el grado de liberación de iones, para determinar su posible uso como biomaterial en implantes dentales.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

- Determinar la velocidad de corrosión y el grado de liberación de iones de la aleación TiNbZr (TIADYNE®) en fluidos corporales simulados, sangre y saliva.

1.2.2 Objetivos específicos

- Analizar la velocidad de corrosión de la aleación TiNbZr (TIADYNE®) en sangre y saliva simulada, mediante la técnica electroquímica TAFEL.
- Determinar la posible liberación de iones de la aleación TiNbZr (TIADYNE®), en sangre y saliva simulada, mediante la técnica LIBS.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 BIOMATERIALES

Se considera como biomateriales a aquellos materiales que son relativamente inertes en el ambiente natural del cuerpo humano y mantienen sus propiedades químicas, físicas y mecánicas en ese entorno biológico [4], los cuales pueden ser utilizados para la fabricación de implantes.

Un implante es una prótesis médica biocompatible, apta para ser colocada en el cuerpo humano, para complementar reemplazar o mejorar el desempeño de un tejido u órgano en el cuerpo.

Para que un material pueda ser considerado como biomaterial, debe presentar: citocompatibilidad (no producir reacciones adversas con el cuerpo, no producir muerte celular (necrosis, apoptosis)) [10], poseer buena resistencia mecánica y excelente resistencia a la corrosión, dentro de los biomateriales se encuentran los materiales metálicos.

Los biomateriales metálicos son, en su mayoría, fabricados en aleaciones de Titanio, pues una de sus características más importantes es su alta resistencia a la corrosión, debida al fenómeno de pasivación, en el cual se forma una capa de oxido estable, TiO_2 , permitiendo que toda la superficie metálica quede recubierta y como tal protege el material, haciéndolo un metal biocompatible, por tanto los tejidos del organismo toleran su presencia sin que se observen reacciones alérgicas del sistema inmune. Esta propiedad, unida a sus características mecánicas, como baja densidad, han hecho posible el desarrollo de dispositivos

de gran utilidad para las aplicaciones médicas, como prótesis de cadera y rodilla, implantes dentales, componentes para la fabricación de válvulas cardíacas y herramientas quirúrgicas.

2.2 BIOCOMPATIBILIDAD

La biocompatibilidad se define como la habilidad de un material de actuar con una adecuada respuesta al huésped, en una aplicación específica [5].

La principal propiedad que debe poseer un biomaterial para poder ser implantado en el cuerpo humano es la biocompatibilidad; el material implantado debe soportar el ambiente corporal, al cual será expuesto, a lo largo del tiempo, es decir, no debe presentar ningún tipo de reacción alérgica con los fluidos ni con los tejidos.

El cuerpo humano está constituido por una gran estructura ósea (huesos), músculos, tejidos, piel, mucosas, y órganos, tales como hígado, corazón. A su vez circulan a través de él gran cantidad de fluidos como orina, sangre, plasma, jugos gástricos y saliva [4], cada uno de estos fluidos hace al implante susceptible a reaccionar, por la presencia de sales e iones, por ende es necesaria la resistencia del material implantado a estos fluidos.

2.3 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio puro es normalmente de estructura hexagonal (alfa- α) pero se transforma a cúbica centrada en el cuerpo (beta- β) cuando es calentada por arriba de 882°C. La adición de elementos de aleación al titanio influye en esta temperatura de transformación y en muchas aleaciones retiene la fase β a temperatura ambiente, produciendo un material que contiene ambas fases α y β o totalmente fase β .

El Titanio y sus aleaciones presentan una excelente resistencia a la corrosión; esto se debe a la formación de una capa estable de TiO_2 . Esta capa delgada pasiva el Titanio, protegiéndolo de la mayoría de los ambientes oxidantes, por ejemplo en soluciones salinas, incluyendo cloruros, hipocloruros, sulfatos y sulfitos, o en soluciones de ácido nítrico y ácido crómico.

Pero, el Ti no es resistente a la corrosión bajo ambientes reductores, como ácido sulfúrico, hidróclorato, ácido fosfórico; puesto que estos ácidos ocasionan la ruptura de la capa de óxido exponiendo el Titanio metálico, sin embargo las diferentes fases presentes en las aleaciones de Titanio determinan la buena resistencia a la corrosión de una aleación, siendo las aleaciones tipo alfa las más resistentes, éstas fases dependen de los elementos aleantes, y son estos elementos un factor determinante de esta resistencia. La adición de aleantes puede aumentar o disminuir el potencial de corrosión.

2.4 CARACTERÍSTICAS DE LAS ALEACIONES: Ti6Al4V y TiNbZr

El Ti6Al4V es la aleación empleada, con mayor frecuencia, para la fabricación de implantes dentales [6], sin embargo, estudios han demostrado que la presencia de Vanadio y Aluminio causan efectos nocivos sobre la salud [7, 11, 12].

Por lo tanto, es necesario desarrollar e investigar nuevas aleaciones, biocompatibles, que no presenten efectos nocivos sobre la salud, para su posible uso como biomaterial. Una de esas aleaciones es la TiNbZr, actualmente utilizada para la fabricación de álabes para motores, en la industria aeroespacial [8].

En la Tabla 1 se muestran las diferentes propiedades mecánicas de las aleaciones Ti6Al4V y Tiadyne.

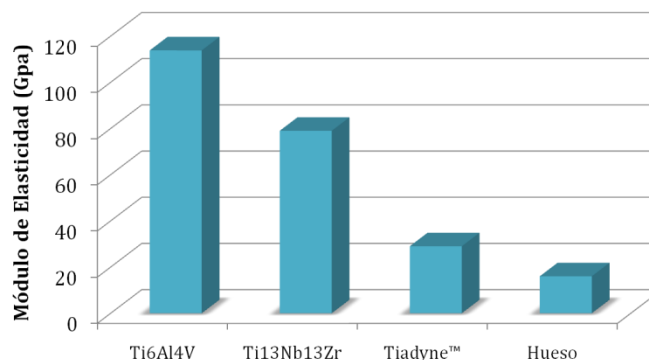
Tabla 1. Comparación propiedades mecánicas Ti6Al4V Vs. TiNbZr.

	Ti6AlV (ELI)	TiNbZr
Densidad	4,43 g/cm ³	5,25 g/cm ³
Dureza Vickers	341	250
Esfuerzo Ténsil máximo	860 MPa	1100 MPa
Esfuerzo de fluencia	790Mpa	1030 MPa
Deformación máxima	15%	23%
Modulo de elasticidad	113,8 GPa	26-33 GPa

Fuente [21]

El Tiadyne, aparte de poseer excelentes características no solo de biocompatibilidad y de alta resistencia a la corrosión, debido a su composición, exhibe propiedades mecánicas, como modulo de elasticidad y dureza, de mayor similitud a los del hueso [3], que en términos generales hace de esta aleación una posible alternativa para la fabricación de implantes dentales, en la Figura 1 se muestran los diferentes módulos de elasticidad de las aleaciones de Titanio utilizadas para la fabricación de implantes.

Figura 1. Comparación del módulo de elasticidad con respecto al valor del módulo del hueso de algunas aleaciones de titanio utilizadas como implante.



Fuente [3]

2.5 ELEMENTOS DE ALEACIÓN

Las aleaciones de Titanio, por poseer características como: alta resistencia a la corrosión y baja densidad, han sido ampliamente utilizadas para diversas aplicaciones (biomédicas, aeroespaciales, quirúrgicas), las cuales pueden variar dependiendo de los diferentes elementos de aleación que estas contengan.

Los elementos presentes en las aleaciones de Titanio se clasifican de acuerdo a su capacidad de estabilizar alguna de las fases. Uno de los elementos de aleación más utilizados para la estabilización de la fase alfa es el Al, éste aparte de ser el único elemento que aumenta la temperatura de transición es altamente soluble en las dos fases (alfa y beta); otros elementos estabilizadores de la fase alfa son el Nitrógeno, Carbono y Oxígeno, siendo este último utilizado para aumentar la resistencia.

La fase beta es estabilizada, a temperatura ambiente, por elementos como Molibdeno, Vanadio, Silicio, Hierro y Cromo; la presencia de esta fase en la aleación hace posible los tratamientos térmicos posteriores [7]

A parte de los ya mencionados existe otro tipo de clasificación de los elementos de aleación, llamados elementos neutros, estos elementos poseen solubilidad total en ambas fases y disminuyen ligeramente la transformación α/β , los más destacados dentro de este grupo son: Estaño, Hafnio y Zirconio.

En la aleación (TiNbZr) el Zirconio mejora su resistencia a la corrosión (debido a la capa estable de óxido de Zirconio y TiO_2), el Niobio reduce su módulo de elasticidad, y la presencia de fase beta permite tratamientos térmicos posteriores, con el fin de mejorar su resistencia.

2.6 EFECTOS DE LOS METALES SOBRE LA SALUD

En el cuerpo humano, se pueden presentar dos tipos de contaminación, por presencia de metales, la primera es conocida como toxicidad, y es debida a exposiciones muy altas y continuadas, de dosis medias-altas de la fuente (metales), la segunda forma de contaminación es la **alergia**, también llamada efectos inmunológicos de los metales, ocurre como consecuencia de una exposición continuada a concentraciones bajas de los metales [9].

Los metales en su estado elemental no producen alergia [10], para generar contaminación en el sistema, debe sufrir un proceso de ionización, que puede ser el resultado de una forma de corrosión o de disolución del material [1], en general, el resultado, debido a contaminación por implantes, bien sea dental o de otro tipo, es la alergia, pues el contenido de metal liberado en el organismo es bajo. El contenido de “contaminantes en forma de iones liberados”, depende directamente, de la composición del material implantado y del sistema inmunológico receptor (organismo), pues no en todos los pacientes se presenta la reacción alérgica de la misma manera.

2.7 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE LOS IMPLANTES

Existen diversas formas de degradación de los materiales, dentro de los fluidos corporales (sangre, saliva, plasma, entre otros.), siendo la corrosión la de principal interés para nuestra área.

La corrosividad que causa la parte interna del cuerpo humano, en los materiales, es similar a la del agua de mar tibia. Causa muchas veces corrosión localizada en implantes metálicos, incluyendo picaduras, hendiduras y corrosión por esfuerzos.

Cuando esto ocurre, los cationes metálicos y/o partículas metálicas ingresan y se distribuyen en el cuerpo ocasionando daños a corto y largo plazo, y pueden alterar de manera significativa los procesos biológicos, la actividad orgánica y enzimática, necesaria para el buen funcionamiento del cuerpo [6].

Junto con la corrosión, se presenta el grado de disolución del material, al desprenderse iones de la aleación metálica, éstos pueden llegar a causar: muerte celular (apoptosis), degeneración celular (necrosis), alergia local, en el sitio de la implantación, pudiendo llegar a necesitarse extracción del implante por incompatibilidad, en el peor de los casos.

Cabrini y Guglielmotti [11, 12] han avanzado en la investigación de la deposición de iones metálicos, en diferentes órganos del cuerpo, y su respuesta celular, concluyendo que iones de metales como Titanio y Zirconio, pueden depositarse en pulmones, bazo e hígado, demostrando así que el medio de transporte de estos iones es la sangre y que aún queda una extensa área donde desarrollar futuras investigaciones. Otros estudios [7, 13] han concluido que el Vanadio produce efectos mutagénicos¹ y genotóxicos² sobre las células, mientras que elementos como el Niobio y el Platino poseen una excelente biocompatibilidad, y elementos como Titanio Zirconio y Tántalo poseen una baja toxicidad [3].

Por último, es importante mencionar, que la corrosión viene principalmente determinada, aparte de la composición, por factores como rugosidad, geometría, diseño mecánico, y metalúrgico [4].

¹ Una sustancia o agente físico que causa mutaciones, es decir, que altera de forma permanente el ADN de las células. (<http://www.greenfacts.org/es/glosario/mno/mutagen-mutagenico.htm>)

² Tóxico (dañino) para el ADN. (<http://www.greenfacts.org/es/glosario/ghi/genotoxico-genotoxicidad.htm>)

2.8 FLUIDOS CORPORALES

Como se mencionó anteriormente, por el cuerpo transitan continuamente una serie de fluidos, con composiciones y características específicas; de ellos, los de principal interés en este estudio son la sangre y la saliva, en los cuales se simulará las condiciones corporales a los que se ven expuestos los implantes en la cavidad bucal.

2.8.1 Sangre

La sangre es, un tejido fluido que tiene un color rojo característico, debido a la presencia del pigmento hemoglobínico contenido en los eritrocitos.

Es un tipo de tejido conjuntivo especializado, con una matriz coloidal líquida y una constitución compleja. Tiene una fase sólida (elementos formes, que incluye a los glóbulos blancos, los glóbulos rojos y las plaquetas) y una fase líquida, representada por el plasma sanguíneo.

El plasma sanguíneo abarca el 55% del volumen sanguíneo. Está compuesto por un 91,5% de agua, además de numerosas sustancias inorgánicas y orgánicas (solutos del plasma) se compone principalmente de: aminoácidos, glúcidos, lípidos, sales, hormonas, enzimas, anticuerpos, urea, gases en disolución y sustancias inorgánicas como sodio, potasio, cloruro de calcio, carbonato y bicarbonato [14].

Por otra parte, la sangre simulada asemeja la composición de la sangre real, para simular la sangre se emplea la solución HANKS (fluido corporal simulado) cuya composición se describe en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición solución Hanks

HANKS SOLUTION	
<i>Compuesto</i>	<i>(g/L)</i>
<i>NaCl</i>	8
<i>KCl</i>	0.4
<i>NHCO₃</i>	0.35
<i>NaH₂PO₄·H₂O</i>	0.25
<i>Na₂HPO₄·2H₂O</i>	0.06
<i>CaCl₂· 2H₂O</i>	0.19
<i>MgCl₂</i>	0.19
<i>MgSO₄·7H₂O</i>	0.06
<i>Glucosa</i>	3
<i>PH</i>	7

Fuente [2]

2.8.2 Saliva

La saliva es un líquido de la cavidad bucal, producida por las glándulas salivales, transparente, de viscosidad variable, compuesto principalmente por agua, sales minerales y algunas proteínas, con un pH de 6.64. En este estudio se trabajará, con una solución simulada de saliva [2], con la composición mostrada en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición saliva simulada

SALIVA	
<i>Compuesto</i>	<i>(g/L)</i>
<i>NaCl</i>	0.4
<i>KCl</i>	0.4
<i>NaH₂PO₄·H₂O</i>	0.69
<i>CaCl₂· H₂O</i>	0.79
<i>Na₂S·9H₂O</i>	0.005
<i>Urea</i>	1
<i>PH</i>	6,9

Fuente [2]

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En este estudio se realizó un diseño de experimentos en el cual la única variable a tener en cuenta fue el tiempo de exposición, las demás condiciones como temperatura y concentración fueron constantes, dando como resultado un diseño factorial de 2^1 , es decir 2 tomas con una repetición al centro, para tener finalmente 3 tomas de datos.

Según la FDA (*Food and Drugs Administration*), el tiempo mínimo estipulado para ensayos de biocompatibilidad es de 3 meses; éste fue el tiempo de exposición de las probetas, sumergidas en las soluciones simuladas.

Considerando 90 días como máximo tiempo de exposición, se determinó que la primera muestra se retiraría en el día 30, asumiendo la repetición al centro en el día 60 y finalmente el máximo en 90. Las muestras fueron retiradas durante cada periodo de tiempo con el fin de determinar la posible liberación de iones y la velocidad de corrosión de las probetas.

3.2 MATERIAL

La aleación de Titanio fue suministrada por la compañía *ATI Wah Chang (Allegheny Technologies USA)* en forma de barras cilíndricas de 32 mm de diámetro y 102 mm de longitud. La composición química reportada se muestra a en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química de la aleación Tiadyne®

COMPONENTE	Wt %
Nb	10
O ₂	0.13
Zr	34
Ti	55.87

Fuente [20]

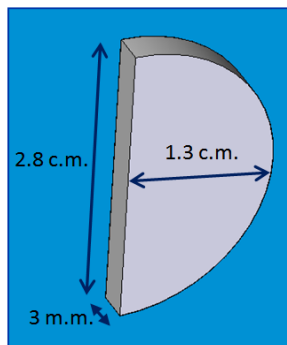
3.3 ENSAYOS

- Preparación de material.
- Análisis superficial.
- Medición de rugosidad.
- Estudios de biodegradación.
 - ✓ Medición de velocidad de corrosión.
 - ✓ Determinación de iones liberados en solución.

3.3.1 Preparación del material

Se cortaron 18 probetas, con la geometría y dimensiones especificadas en la Figura 2, en un torno WEILER E-35 a 250 rpm.

Figura 2. Geometría y dimensiones de probetas



AUTOR

Las probetas fueron preparadas usando técnicas metalográficas estándar siguiendo la norma ASTM E3- 01 *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. El desbaste se realizó inicialmente con papel abrasivo de SiC número 120, 240, 320, 400 y 600 seguido de pulido fino con alúmina de 5, 3, 1 y 0.05 μm .

3.3.2 Análisis superficial

Se tomaron fotografías a cada una de las probetas en el video microscopio óptico digital 3D Hirox® KH-7700, a 140x, 280x, 560x, y 700x, con el fin de analizar el estado superficial de las probetas antes y después del tiempo de exposición.

3.3.3 Medición de rugosidad

A cada una de las probetas se les realizó una reconstrucción 3D con el software del video microscopio óptico digital 3D Hirox® KH-7700 “*Eye Dynamic plus 3D*”.

Se tomaron 2 puntos aleatorios sobre la superficie de las probetas, en cada uno de ellos se realizaron 10 lecturas de rugosidad (R_a , distancia media entre valles y crestas de la superficie del sustrato), obteniéndose un total de 20 datos por probeta.

3.3.4 Estudios de biodegradación.

El grado de disolución de la aleación se evaluó mediante la exposición de la misma en dos fluidos simulados, sangre y saliva, en un periodo de tiempo de 90 días; sus composiciones se describen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Tabla 5. Composición saliva artificial

Compuesto	(g/L)
NaCl	0.4
KCl	0.4
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0.69
CaCl ₂ . H ₂ O	0.79
Na ₂ S.9H ₂ O	0.005
Urea	1
PH	6,9

Fuente [2]

Tabla 6. Composición sangre artificial

Compuesto	(g/L)
NaCl	8
KCl	0.4
NHCO ₃	0.35
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0.25
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.06
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0.19
MgCl ₂	0.19
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.06
Glucosa	3
PH	7

Fuente [2]

3.3.4.1 Montaje del sistema

Las probetas fueron ubicadas en posición vertical en un portaprobetas de acrílico, tal como se muestra en la figura 3.

Figura 3. Portaprobetas



AUTOR

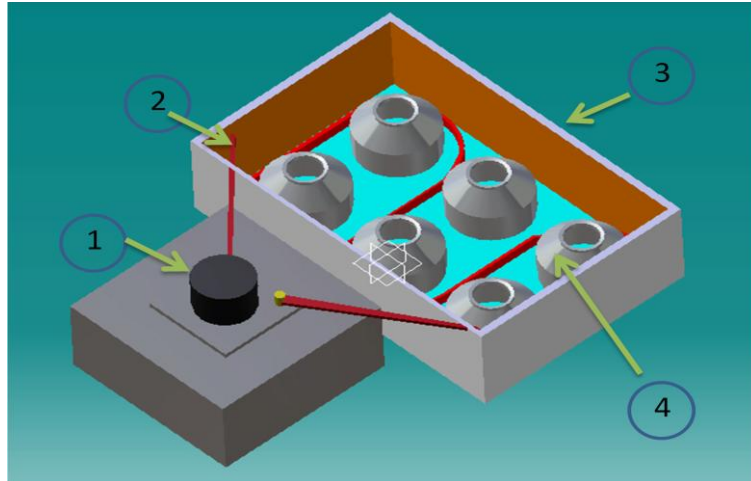
Cada uno de los 6 portaprobetas se situó en posición vertical dentro de un recipiente de vidrio, que contenía 1 L de la solución simulada, en este caso 3 recipientes contenían sangre simulada y otros tres contenían saliva.

Fueron expuestas en total 18 probetas, 3 para cada solución en cada periodo de tiempo, las cuales fueron retiradas en periodos de tiempo de 1, 2 y 3 meses respectivamente.

El montaje consistió en un recipiente plástico, recubierto por 8 cm. de lámina de Poliestireno expandido (icopor), con el fin de evitar pérdida de temperatura; dentro de dicho recipiente se ubicaron los 6 recipientes de vidrio, conteniendo cada uno el portaprobetas y fluido corporal simulado; el recipiente plástico se llenó con agua y se ubicó dentro de él una manguera plástica.

Contiguo al recipiente plástico se ubicó un baño termostático, conectado a la manguera plástica, esto con el propósito de mantener la temperatura de las soluciones simuladas a 37°C, este montaje se presenta en la Figura 4.

Figura 4. Montaje del sistema.



1. baño termostático, 2. Manguera, 3. Recipiente plástico, 4. Recipiente de vidrio

AUTOR

Durante el tiempo de exposición, se hizo control de Oxígeno disuelto con una sonda marca “HANNA HI”, para garantizar que la concentración de Oxígeno disuelto no estuviera por debajo de 3mL/L solución [15].

3.3.4.2 Medición de velocidad de corrosión

Para determinar el estado final de las probetas a los diferentes tiempos de exposición, se determinó la velocidad de corrosión de las mismas mediante ensayos electroquímicos.

Las pruebas electroquímicas realizadas en el potenciostato galvanostato marca “GAMRY” utilizando una celda plana de tres electrodos (figura 5), fueron potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización (RPL), y curvas de polarización

Tafel. El análisis de los resultados se realizó empleando el software “FRAMEWORK Version.3.2”

Figura 5. Montaje para pruebas de corrosión



1. Electrodo de referencia (Ag/AgCl), 2. Electrodo de trabajo (Tiadyne), 3. Electrodo auxiliar (Pt), 4. Solución simulada, 5. Potenciostato galvanostato “GANRY”.

Grupo de investigaciones en corrosión (**GIC**)

3.3.4.3 Determinación de iones liberados en solución

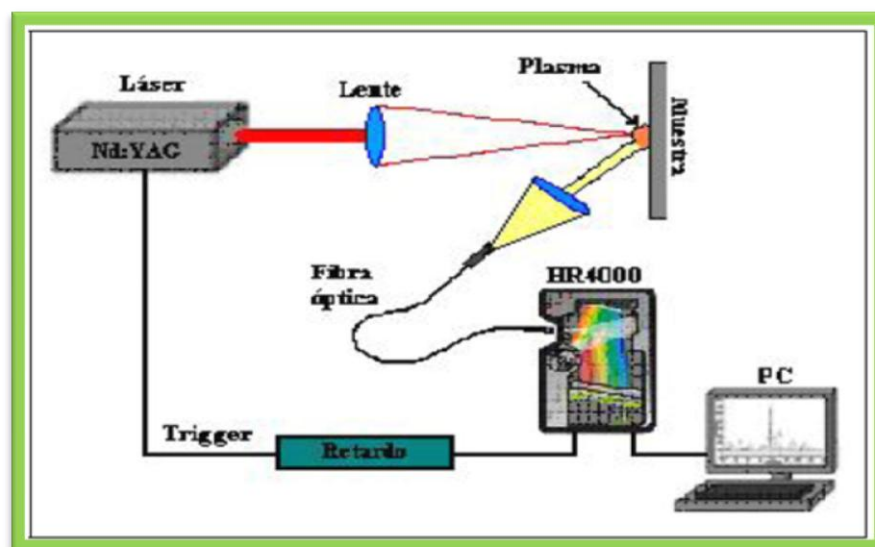
Con el fin de determinar la posible liberación de iones metálicos (Ti, Nb, Zr) en cada una de las soluciones simuladas, después del tiempo de exposición, se empleo la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

La técnica LIBS es un tipo de espectroscopia de emisión atómica, la cual utiliza un pulso láser de alta potencia como fuente de excitación. Esta técnica analítica es una de las más eficientes para analizar muestras en cualquiera de sus tres estados: sólido, líquido o gaseoso [16].

LIBS combina la generación de un plasma (al hacer interaccionar una muestra con un haz láser de alta densidad) con la espectroscopia de emisión atómica, teniendo en cuenta que estas emisiones se dan por transiciones entre los niveles de energía de los átomos que componen la muestra, y que éstas transiciones son particulares para los átomos de cada elemento, entonces, un elemento es identificado por medio de sus líneas de emisión más características [17].

Se utilizó el equipo de LIBS propiedad del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Universidad Industrial de Santander, (LEAM-UIS). La sensibilidad de esta técnica es hasta 1 ppm. En la Figura 6 se presenta un esquema del montaje del sistema, para la realización del ensayo.

Figura 6. Esquema montaje experimental para la técnica LIBS



Fuente [16]

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 ANÁLISIS SUPERFICIAL

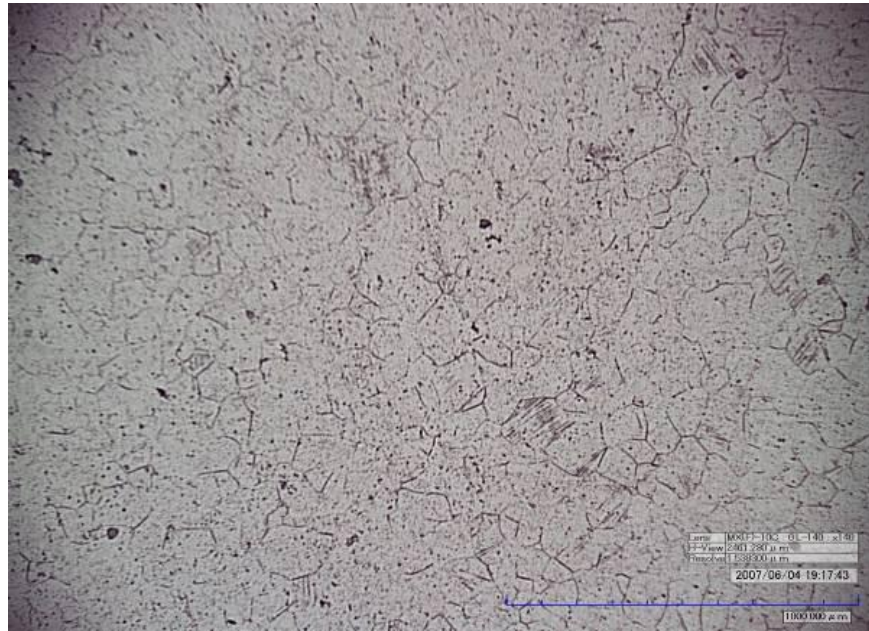
Las probetas de Tiadyne® presentan una superficie heterogénea, constituida por la matriz de la aleación y la presencia de pequeñas huellas a lo largo de la superficie de las probetas, producto del pulido mecánico.

Las aleaciones de titanio son susceptibles de formar estructuras cristalinas falsas durante su preparación metalográfica [3], al excederse en la aplicación de esfuerzos en el pulido mecánico. Estas deformaciones se pueden corregir al realizar un pulido con una mejor distribución de esfuerzos de menor magnitud o realizar un pulido electroquímico.

En la figura 7 se muestra la microestructura de la aleación Tiadyne®, constituida por una baja cantidad de fase alfa (aproximadamente 12%) en forma de precipitados en una matriz de fase beta (aproximadamente 88%) [3].

Las probetas expuestas en solución simulada de sangre, al ir incrementando el tiempo de exposición, exhiben en su superficie mayores irregularidades, tal como se muestra en la Figura 8, como consecuencia de la interacción entre el medio de exposición y las probetas.

Figura 7. Ti-Nb-Zr, atacada con reactivo Kroll's, fase Alfa en forma de precipitados en la matriz Beta, 140X.



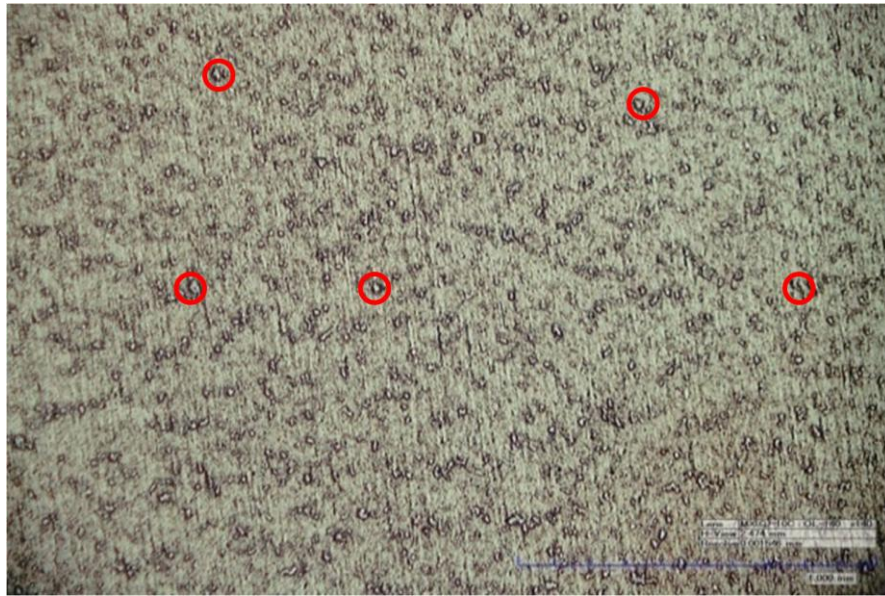
Fuente [3]

Figura 8. Fotografías probetas en solución simulada de sangre. 140X

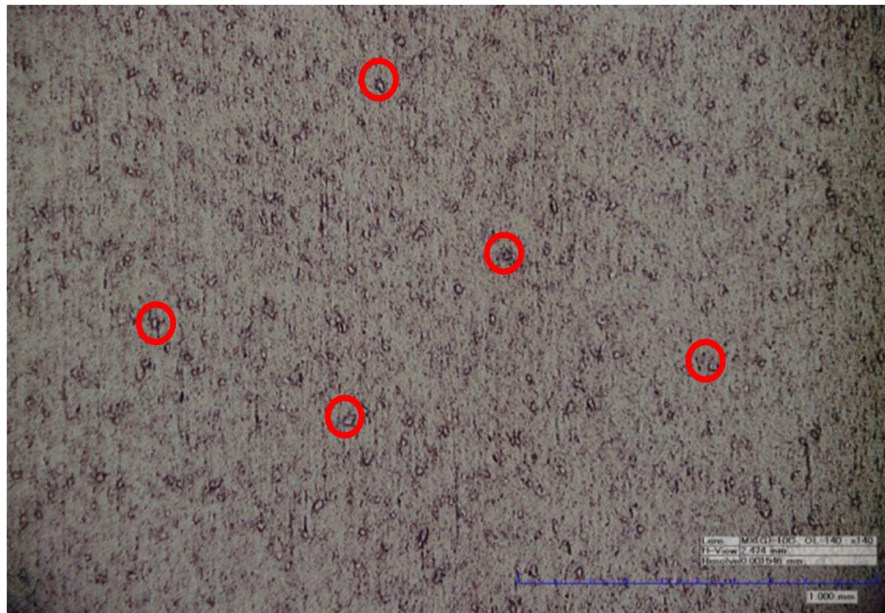


(a)

(a) probeta sin exposición

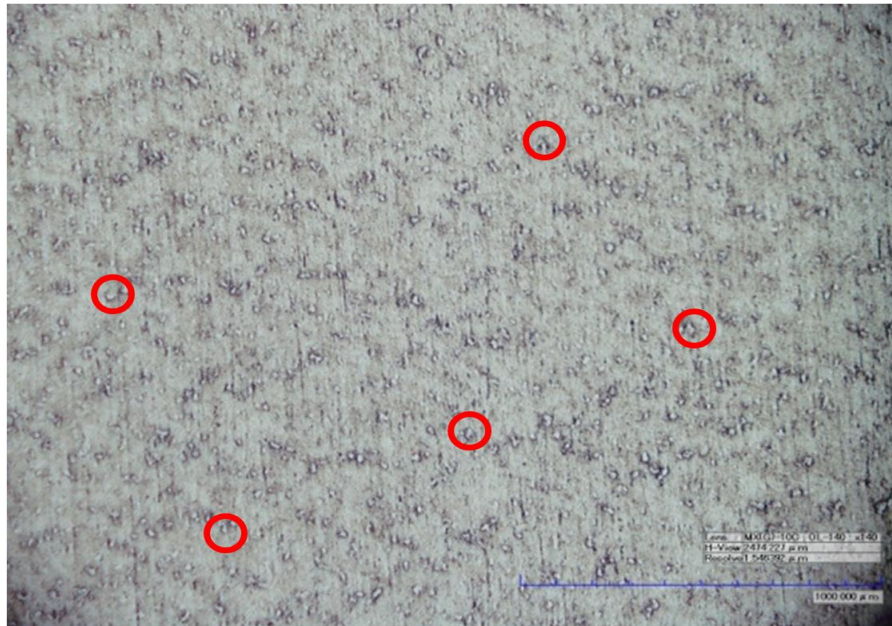


(b)



(c)

(b) probeta expuesta 30 días en solución simulada de sangre, (c) probeta expuesta 60 días en solución simulada de sangre



(d)

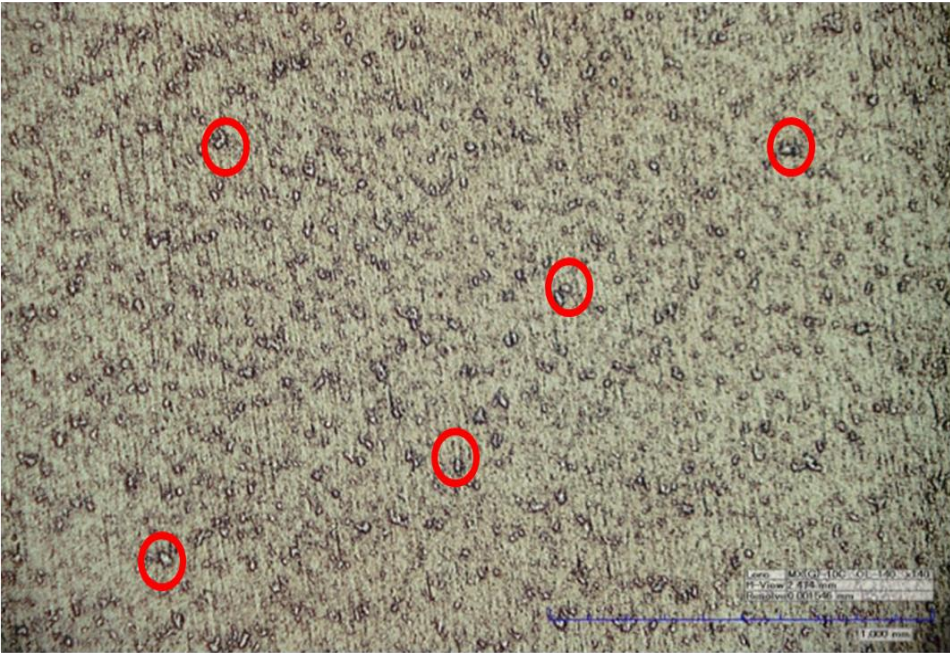
(d) probeta expuesta 90 días en solución simulada de sangre.

Las probetas de Tiadyne™ expuestas en solución simulada de saliva presentan un comportamiento similar a las expuestas a solución simulada de sangre, a medida que incrementa el tiempo de exposición aumentan las irregularidades presentes en la superficie (figura 9).

Figura 9. Fotografías probetas en solución simulada de saliva. 140X

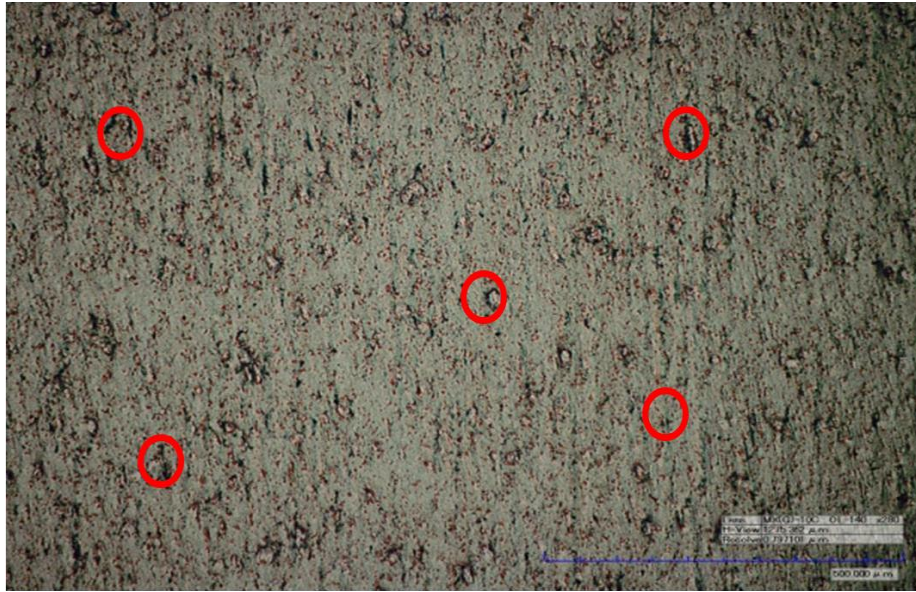


(a)

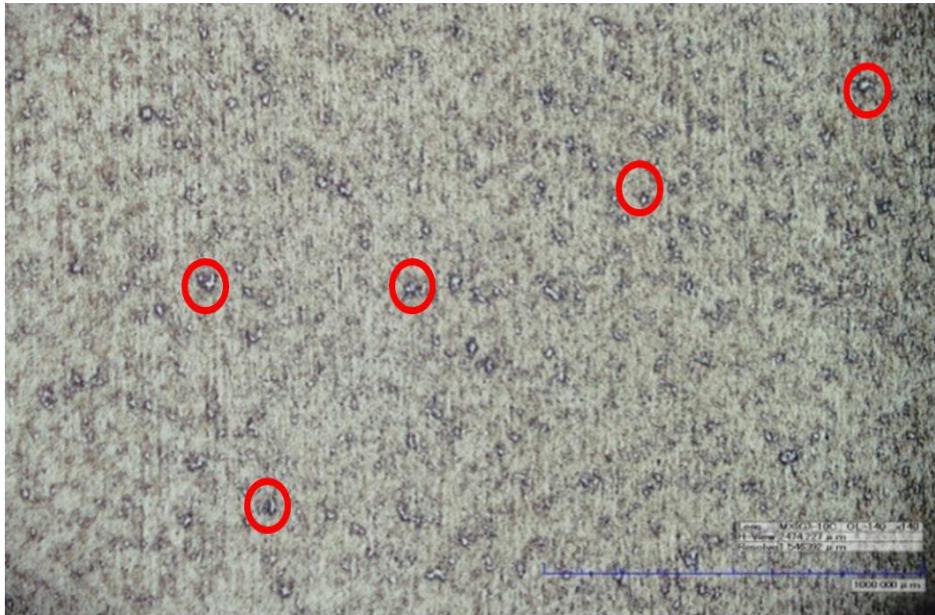


(b)

(a) probeta sin exposición, (b) probeta expuesta 30 días en solución simulada de saliva.



(c)



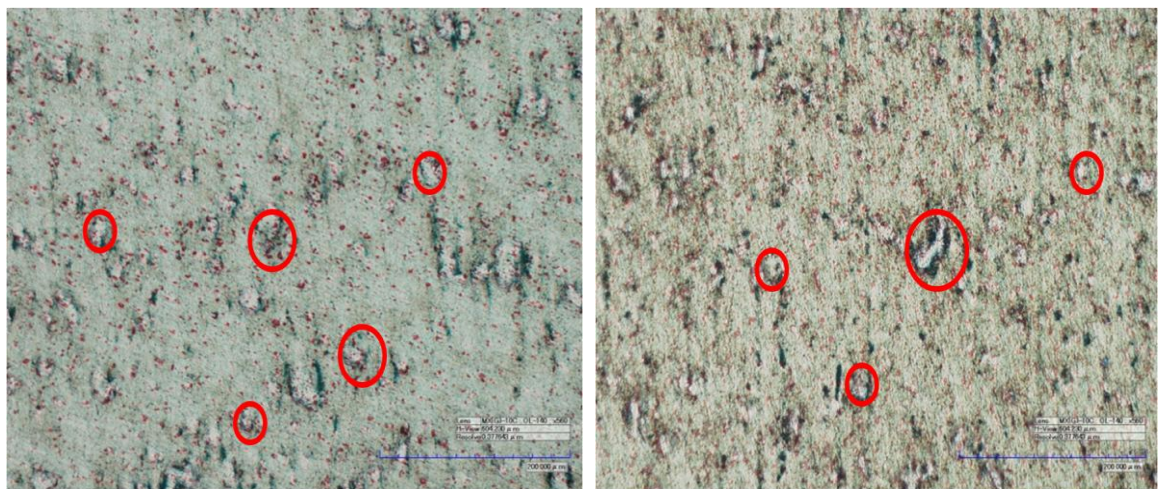
(d)

(c) probeta expuesta 60 días en solución simulada de saliva., (d) probeta expuesta 90 días en solución simulada de saliva.

Comparando el estado superficial de las probetas expuestas en cada uno de los medios simulados; la solución más agresiva fué la sangre; debido a que en este medio la variación de las irregularidades presentes en la probeta fueron más notorias que en la saliva, por la posible acción de los cloruros presentes en el fluido de sangre simulado.

Este aumento de las irregularidades superficiales, se observa en cada uno de los tiempos de exposición, sin embargo es a los 90 días de exposición donde son más evidentes, por este motivo se presentan fotografías comparativas con un tiempo de exposición de 90 días en cada una de las soluciones (Figura 10).

Figura 10. Comparación de fotografías, probetas en diferentes soluciones, tiempo de exposición 90 días. 560X.



(a)

(b)

(a) Probeta expuesta a solución simulada de sangre, (b) probeta expuesta a solución simulada de saliva.

De la Figura 10, se observa que el Tiadyne® bajo las condiciones de 90 días de exposición en solución simulada de sangre, presenta mayor daño superficial en comparación con las expuestas en una solución simulada de saliva, pudiendo llegar a generar mayor ataque sobre la superficie de la probeta expuesta a sangre simulada.

4.2 MEDICIÓN DE RUGOSIDAD

En las tablas 7 y 8 se reportan las medidas de rugosidad de las probetas de Tiadyne® antes y después del tiempo de exposición.

Tabla 7. Rugosidad Tiadyne™ en solución simulada de sangre.

Tiempo (días)	Rugosidad (μm)	
	Inicial ($\pm 0,6$)	Final ($\pm 0,9$)
30	6,7921	8,9181
60	6,4416	10,73685
90	5,4564	9,92985

Tabla 8. Rugosidad Tiadyne™ en solución simulada de saliva.

Tiempo (días)	Rugosidad (μm)	
	Inicial ($\pm 0,4$)	Final ($\pm 1,2$)
30	5,31575	8,9245
60	4,649	6,5523
90	5,3014	7,076

Como se puede observar, en cada una de las tablas, se presentó un incremento en la rugosidad, posible efecto de la formación de capas de óxido de Zirconio sobre la aleación y del ataque superficial que ejerce el medio sobre la probeta [23]; El Óxido de Zirconio es el óxido presente en la aleación, con menor energía libre de Gibbs (anexo A), hecho que aumenta la posibilidad de su formación.

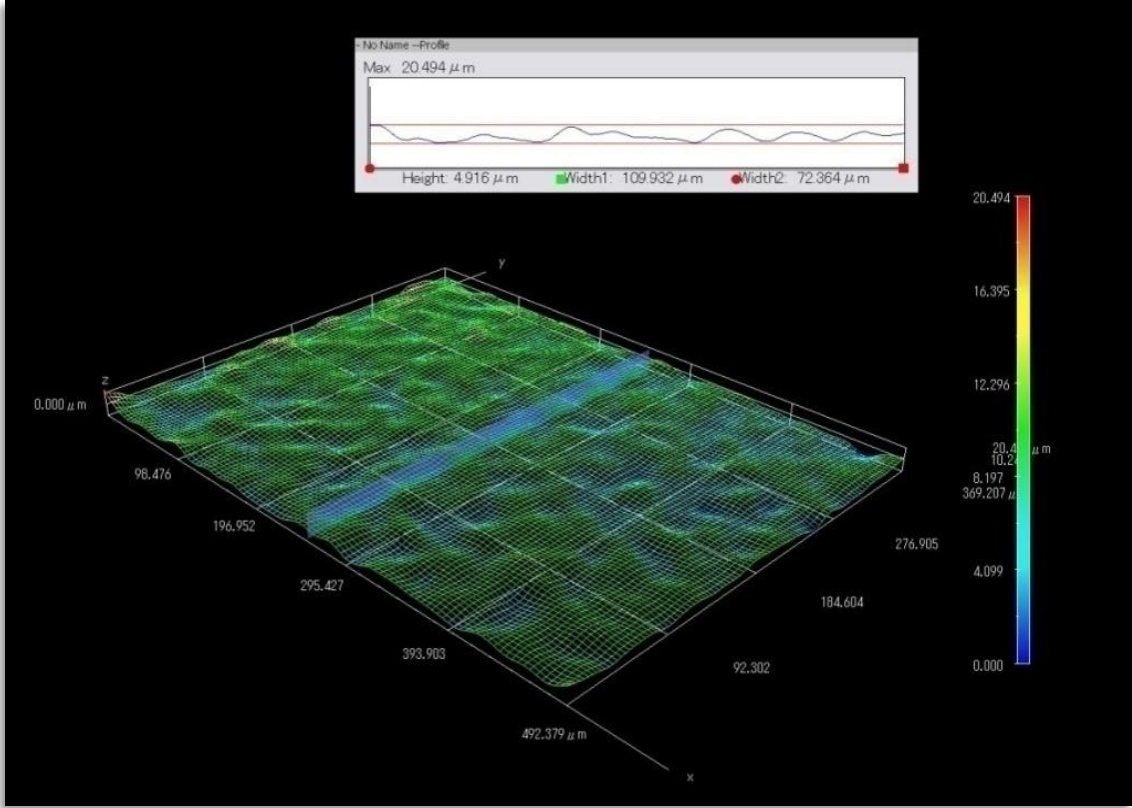
En la Tabla 9 se presentan los valores de rugosidad promedio para cada una de las soluciones a los diferentes tiempos de exposición.

Tabla 9. Comparación de la rugosidad de Tiadyne™ en las soluciones simuladas.

tiempo (días)	Rugosidad (μm)	
	Saliva	Sangre
30	8,9245	8,9181
60	6,5523	10,73685
90	7,076	9,92985

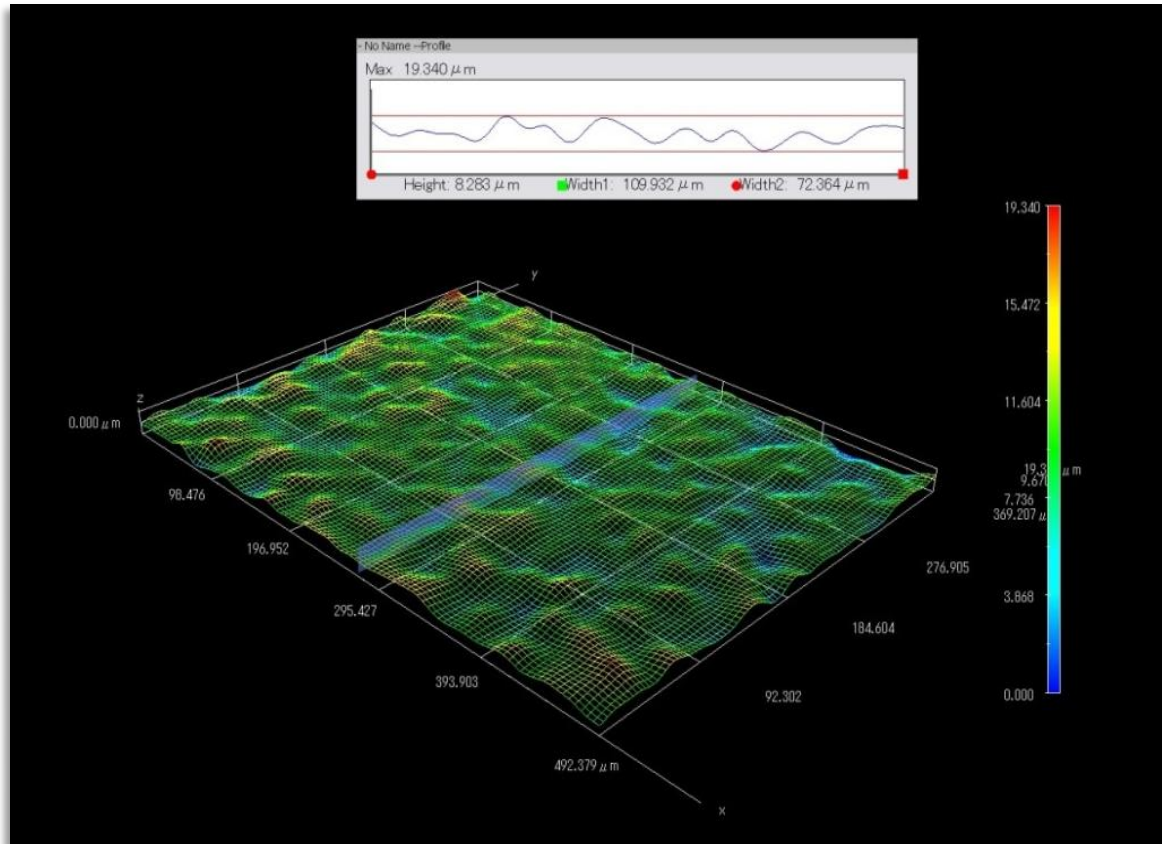
En las Figuras 11 y 12 se presentan los perfiles 3D de la aleación Tiadyne® en cada una de las soluciones simuladas, a 3 meses de exposición. El reporte se hace para este tiempo, porque es el periodo de tiempo en el cual se observa con mayor claridad la variación de la rugosidad de las probetas en cada uno de los medios de exposición.

Figura 11. Reconstrucción superficial 3D, Tiadyne expuesta 90 días en solución simulada de saliva.



Grupo de Biomateriales, Microscopio óptico HIROX KH 7770.

Figura 12. Reconstrucción superficial 3D, Tiadyne expuesta 90 días en solución simulada de sangre.



Grupo de Biomateriales, Microscopio óptico HIROX KH 7770.

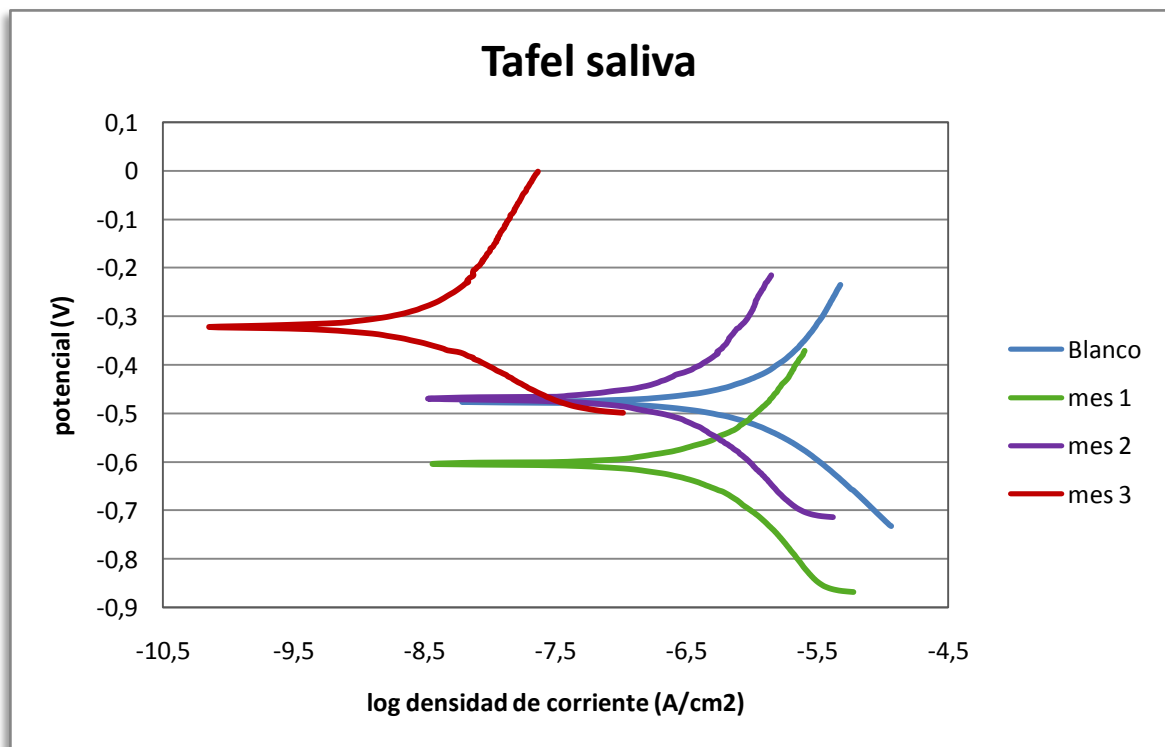
En las reconstrucciones superficiales de cada una de las muestras (Figura 11 y 12) se observa que hay un mayor incremento de la rugosidad en la aleación expuesta a solución simulada de sangre, comparada con la de saliva. Se evidencia que efectivamente la distancia entre valles y picos en el perfil del Tiadyne expuesto a saliva es mayor que las distancias presentadas por la aleación al estar en contacto con saliva simulada.

4.3 ESTUDIOS DE BIODEGRADACIÓN

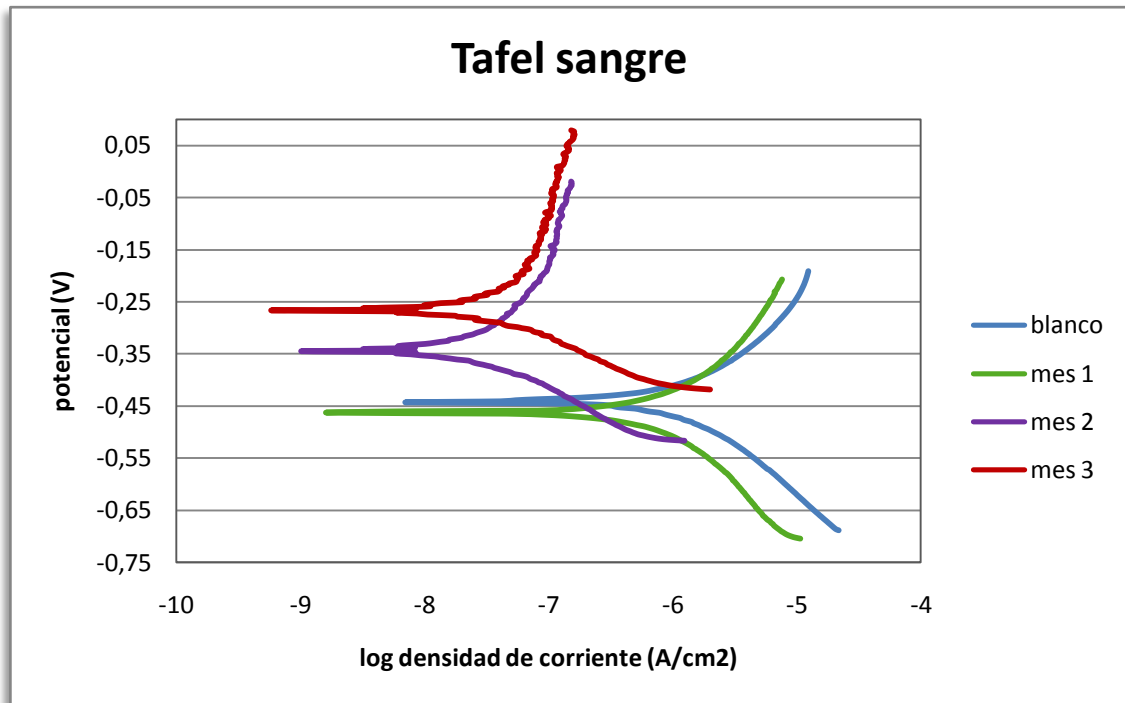
4.3.1 Velocidad de corrosión

En las Graficas 1 y 2, se muestran las curvas Tafel, para la aleación Tiadyne® en una solución simulada de saliva y sangre a 0, 30, 60, y 90 días de exposición, respectivamente.

Grafica 1. Curva Tafel de aleación Tiadyne® en solución simulada de saliva



Grafica 2. Curva Tafel de aleación Tiadyne® en solución simulada de sangre.

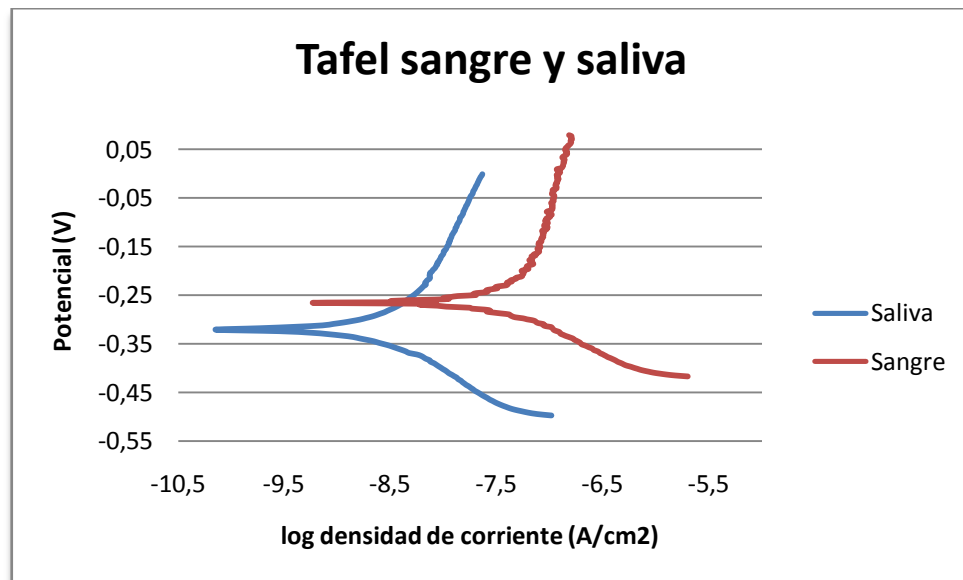


Se puede observar que en la solución de saliva simulada (gráfica 1), a mayor tiempo de exposición la curva Tafel tiende hacia potenciales de corrosión más positivos, y menores densidades de corriente; comportamiento que también se presenta en la solución de sangre simulada (Gráfica 2). En cada uno de los tiempos de exposición, la pendiente anódica aumenta, indicando que hay un menor paso de corriente presentándose una disminución de la velocidad de corrosión. Este comportamiento indica que el material, a medida que aumenta el tiempo de contacto con la solución simulada, forma una capa de óxido pasivante.

En la Grafica 3, se presenta una comparación entre la curva Tafel de la solución simulada de saliva y de sangre a los 3 meses de exposición, en ella se observa que la densidad de corriente de corrosión para la probeta expuesta a sangre simulada es mayor (), viéndose reflejada en la ubicación de la curva en la gráfica

(a la derecha), lo cual indica una velocidad de corrosión mayor. Por otra parte el potencial de corrosión es más positivo en la muestra expuesta a saliva simulada, posiblemente debido a la diferencia de pH de los medios, debido a que el potencial de corrosión es influenciado por el pH [27].

Grafica3. Comparación curvas Tafel en sangre y saliva simulada



En las Tablas 10 y 11 se presentan los valores de densidad de corriente, pendiente anódica y catódica, potencial de corrosión de la aleación Tiadyne y resistencia a la polarización lineal para la obtención de la velocidad de corrosión, en cada tiempo de exposición, para cada una de las soluciones simuladas.

Los cálculos de la velocidad de corrosión y resistencia a la polarización lineal se realizaron empleando las ecuaciones 1 y 2, respectivamente, descritas en la norma ASTM G102 [22], y establece que:

$$V_{corr} = \frac{0.13 \times i_{corr} \times EW}{\rho} \quad (1)$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$].

V_{corr} = Velocidad de corrosión [mpy].

EW = Peso equivalente muestra [g].

ρ = densidad muestra [g/cm^3].

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

Donde:

B: Constante Stern Geary (Ω/cm^2)

β_a : pendiente anódica

β_c : pendiente catódica

$$Rp = \frac{B}{I_{corr}}$$

Donde:

Rp : Resistencia a la polarización lineal (Ω/cm^2)

B: Constante Stern Geary

Tabla 10. Resultados obtenidos de curva Tafel, para solución simulada de saliva.

	Blanco	Mes 1	Mes 2	Mes 3
β_a (V) media	0,115	0,246	0,455	0,308
β_c (V) media	-0,1055	-0,239	-0,301	-0,158
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) media	0,337	0,3063	0,308	0,003
velocidad de corrosión (MPY) media	0,127174171	0,1155888	0,1162304	0,0011321
Rp (Ω/cm^2)	0,003446951	0,0404234	0,1459671	3,282301

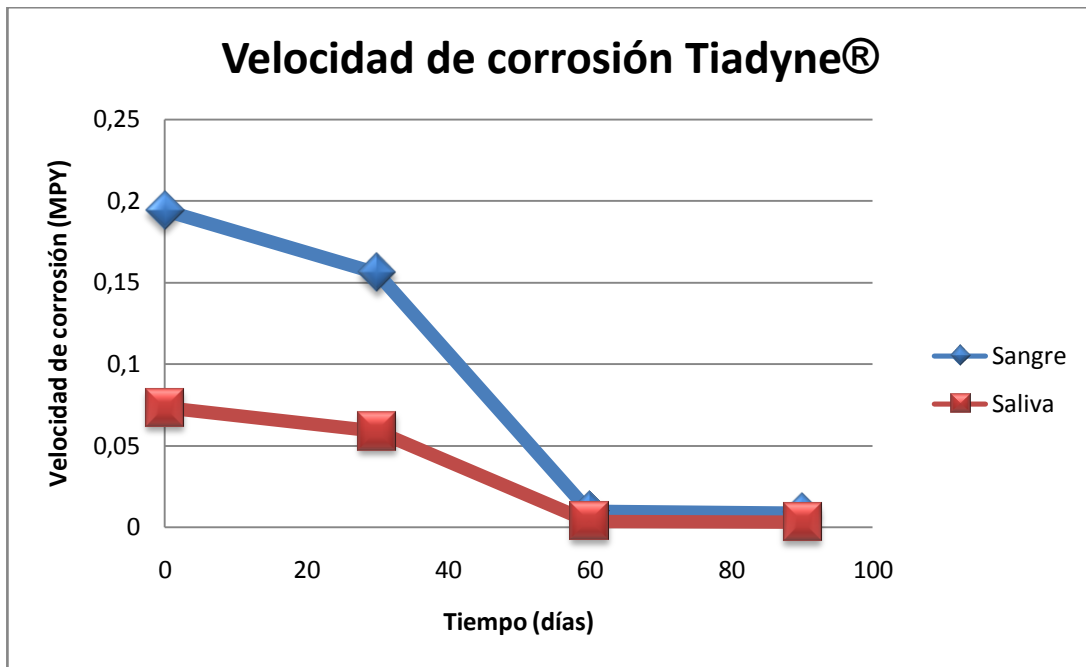
Tabla 11. Resultados obtenidos de curva Tafel, para solución simulada de sangre.

	Blanco	Mes 1	Mes 2	Mes 3
β_a (V) media	0,1025	0,271	0,268	0,378
β_c (V) media	-0,103	-0,247	-0,121	-0,105
Icorr (uA/cm2) media	0,5144	0,413	0,02604	0,02287
velocidad de corrosión (MPY) media	0,194119863	0,1558544	0,00982675	0,0086304
Rp (Ω/cm2)	0,001831378	0,0364545	0,21034628	0,3639721

Al realizar los cálculos respectivos, se observa que la velocidad de corrosión en cada uno de los tiempos de exposición disminuye para cada una de las condiciones de exposición de las probetas de Tiadyne®.

De igual forma se puede observar que la velocidad de corrosión es mucho menor en la aleación expuesta a solución simulada de saliva con respecto a la expuesta a solución simulada de sangre, pues en ese medio la capa de óxido es más estable, debido a que existe menor presencia de cloruros, y por ende el ataque es mucho menor. Finalmente a los tres meses de exposición cada una de las aleaciones presenta una velocidad de corrosión baja y relativamente estable, como se muestra en la Gráfica 4, donde se presenta la variación de la velocidad de corrosión del Tiadyne®, en los diferentes tiempos de exposición, para cada uno de los medios simulados.

Grafica 4. Velocidad de corrosión de Tiadyne® en fluidos corporales simulados.



De la Grafica 4, se observa, que efectivamente existe una disminución de la velocidad de corrosión, en cada uno de los medios a lo largo del tiempo de exposición. Sin embargo, la saliva es el medio que presenta, las menores velocidades de corrosión, este fenómeno es debido a que, como se dijo anteriormente, la sangre contiene un número mayor de cloruros, en su composición química comparados con los contenidos en la saliva, que atacan de manera más agresiva la aleación.

A los 60 días de exposición, las probetas expuestas a cada una de las soluciones simuladas han estabilizado relativamente su capa de óxido y por ende su velocidad de corrosión disminuye notablemente.

La velocidad de corrosión de las aleaciones utilizadas en la implantología dental, disminuye a lo largo del tiempo [7]. Durante los primeros meses de implantación

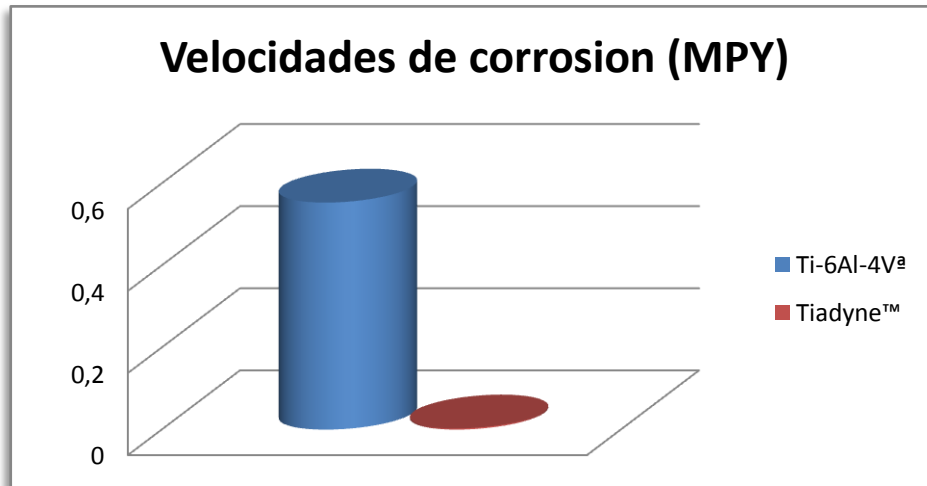
las aleaciones se comportan de manera más activa, siendo en el tercer mes el momento en el cual disminuye y se estabiliza, con respecto al tiempo, la velocidad de corrosión. La aleación Tiadyne®, está presentando un comportamiento similar a las aleaciones utilizadas para la fabricación de implantes dentales, exhibiendo un tiempo de actividad inicial en los primeros días de exposición, para finalmente estabilizarse alrededor de los 60 días en la sangre y 90 días en la saliva.

La velocidad de corrosión de la aleación Tiadyne®, comparado con los valores determinados de velocidad de corrosión de la aleación comercialmente utilizada para implantación [23], como el Ti6Al4V, es bajo, tal como se muestra en la Figura 13.

La aleación Tiadyne® presenta una velocidad de corrosión promedio, en sangre simulada de 0,00863 de MPY, mientras que la aleación Ti6Al4V, en ese mismo medio, presenta una velocidad de corrosión de 0,5533 MPY [24], esta diferencia de valores de velocidad de corrosión, es debido a que los óxidos formados sobre la aleación Tiadyne® son mucho más resistentes a la corrosión, comparados con los óxidos formados en la aleación Ti6Al4V. La velocidad de corrosión es uno de los parámetros más importantes, a tener en cuenta, en el momento de la implantación pues ya que define, en gran parte, la capacidad de un implante a no reaccionar de manera adversa con el organismo receptor.

En la figura 13 se presenta la comparación de las velocidades de corrosión de las aleaciones Ti6Al4V y Tiadyne®.

Figura 13. Comparación de velocidades de corrosión de Tiadyne® con aleaciones comerciales para implantología.



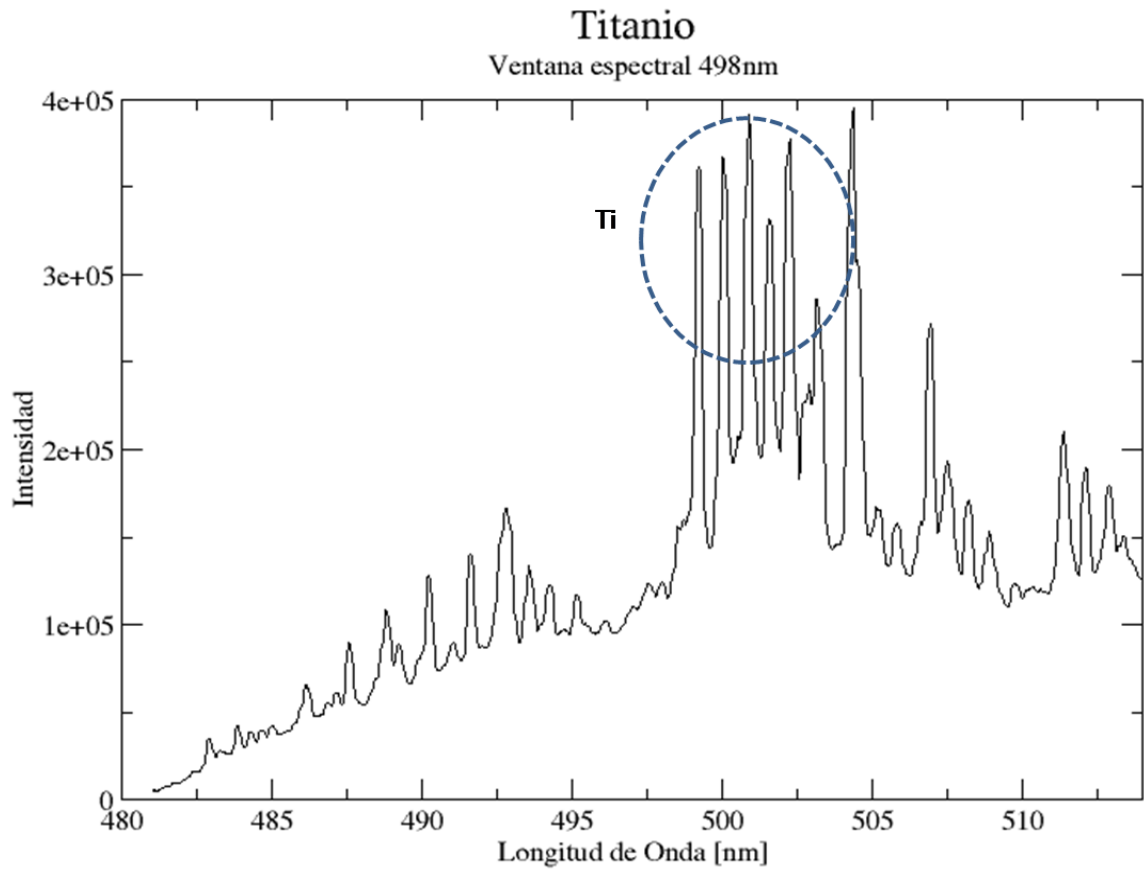
Fuente [24]

4.3.2 Liberación de iones

Cada elemento presenta un espectro de emisión atómica característico, producto de una excitación de sus estados electrónicos y observables mediante el uso de un detector de fotones.

En todos los espectros presentados en esta sección, se eligieron las líneas más intensas de cada uno de los elementos, para de esta manera definir el rango espectral en que se trabajaría. En la Figura 14, se resaltan las líneas de emisión atómica características del Ti presente en el espectro LIBS de la aleación Tiadyne®.

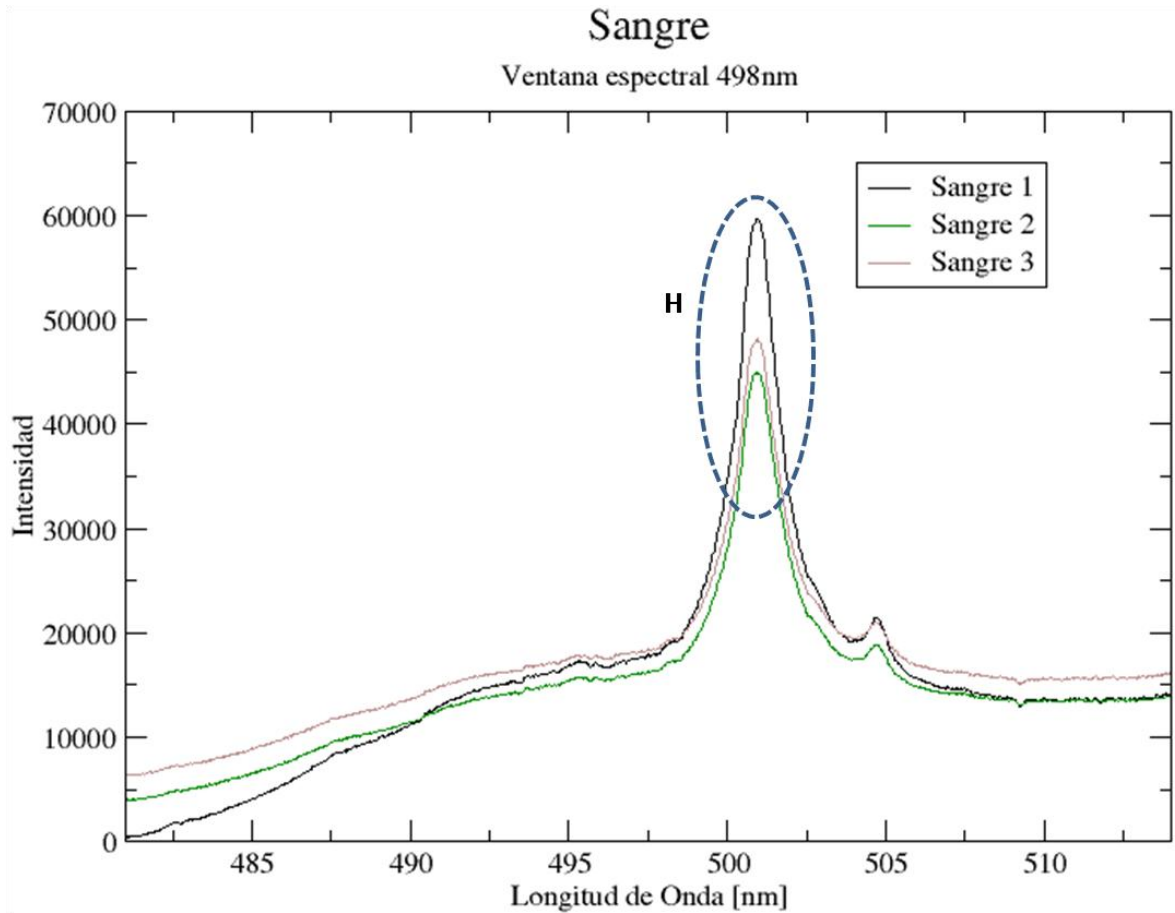
Figura 14. Espectro Titanio, rango: 480-510 nm



Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS.

En las figuras 15 y 16 se presenta el espectro de las soluciones simuladas, sangre y saliva, a los 30, 60 y 90 días de exposición de la aleación en el medio, en un rango de 480 a 510 nm.

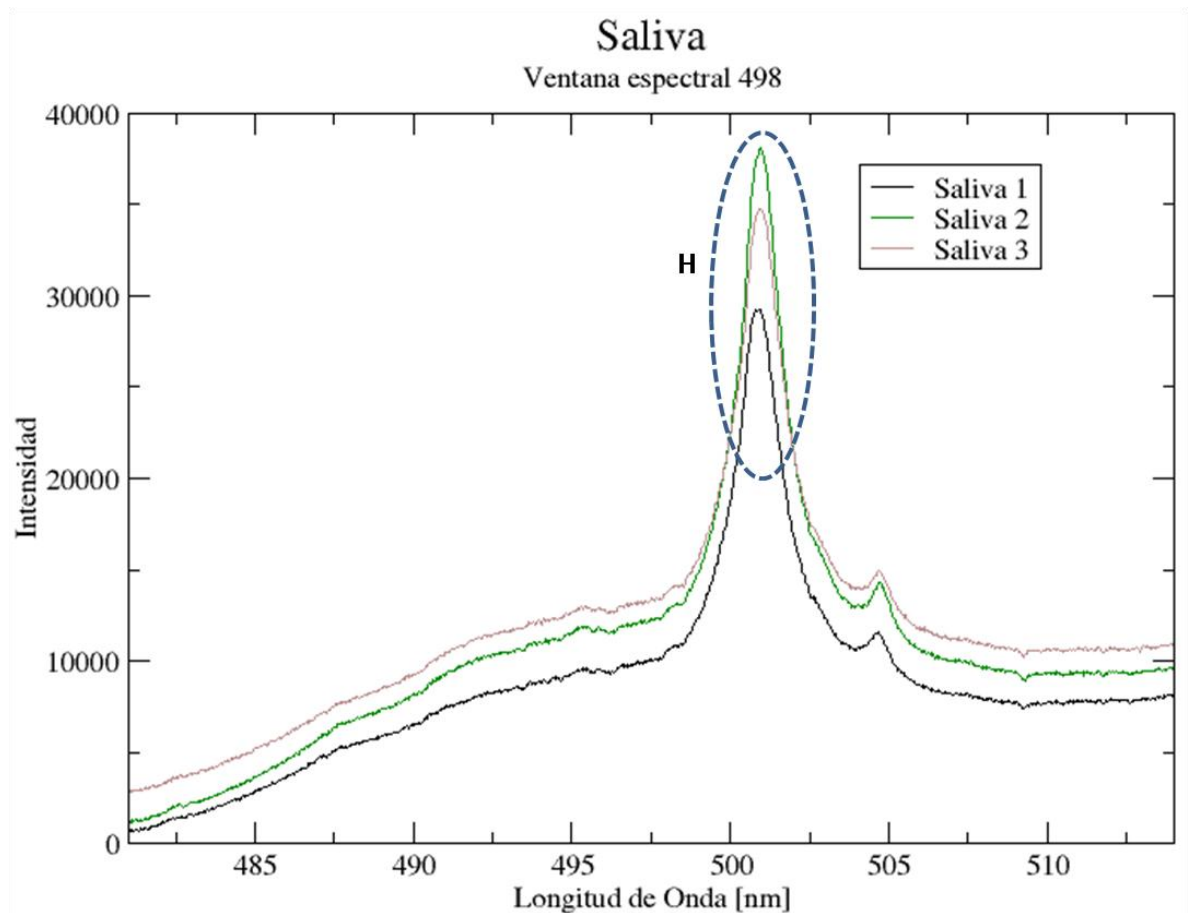
Figura 15. Espectro solución simulada de sangre, rango: 480-510 nm.



Sangre 1: 30 días de exposición, sangre 2: 60 días de exposición, sangre 3: 90 días de exposición

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS.

Figura 16. Espectro solución simulada de saliva, rango: 480-510 nm.



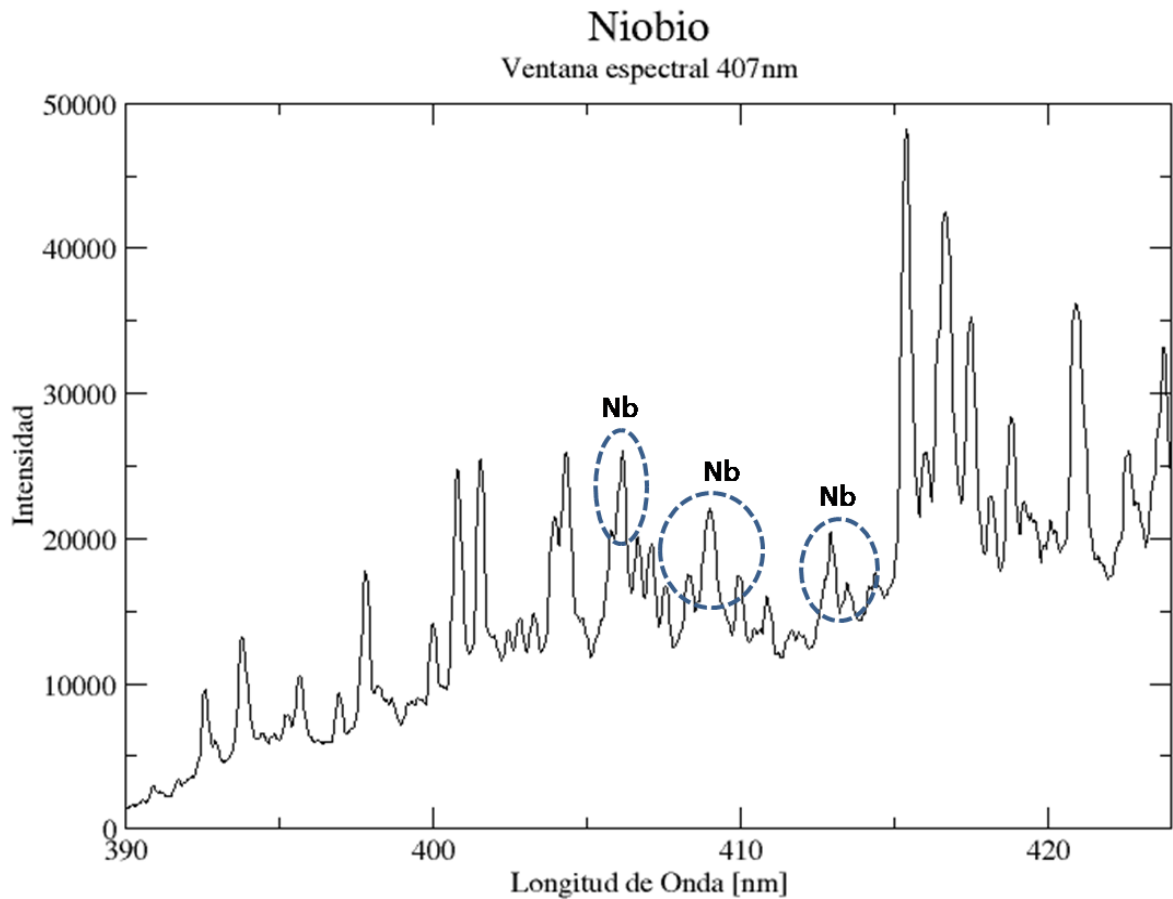
Saliva 1: 30 días de exposición, saliva 2: 60 días de exposición, saliva 3: 90 días de exposición

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS.

Como se puede observar en las Figuras 15 y 16, al realizar la comparación entre las señales del Ti presentes en la aleación con los espectros resultantes de cada una de las soluciones, en el rango de 480 a 510 nm, no se presenta ninguna línea que indique la presencia de iones de titanio en las soluciones. Los picos que se presentan en cada una de ellas corresponden al Hidrogeno (H), proveniente del agua y la atmosfera, ubicado a aproximadamente 501 nm.

En la Figura 17 se muestran las señales del niobio presente en el espectro LIBS de la aleación, visible en un rango de 390 a 420 nm, en ella se señalan las líneas más relevantes presentes en este rango espectral.

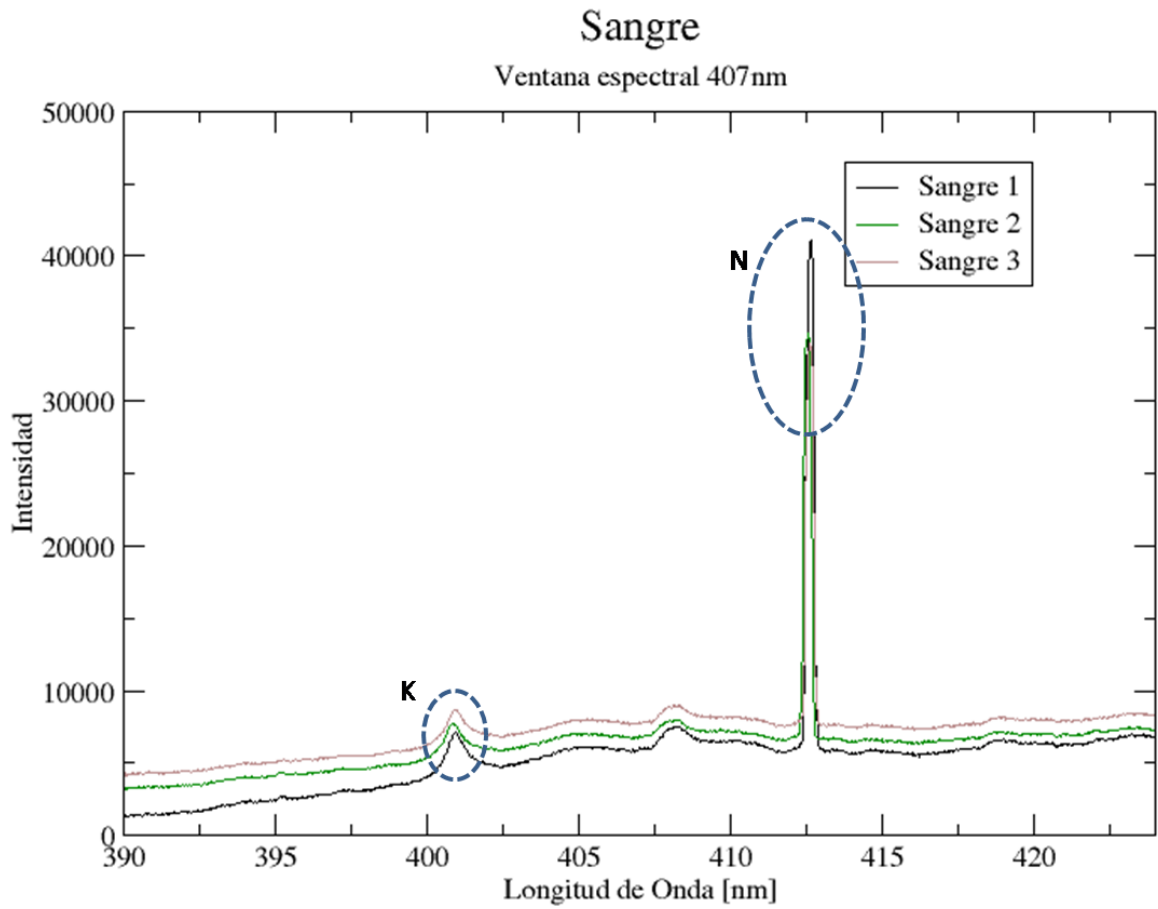
Figura 17. Espectro Niobio, rango: 390-420 nm



Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS

En las Figuras 18 y 19 se presentan los espectros de las soluciones simuladas, en un rango de 390 a 420 nm, en ellas no hay presencia de iones de niobio, pues no se observan las líneas de emisión atómica.

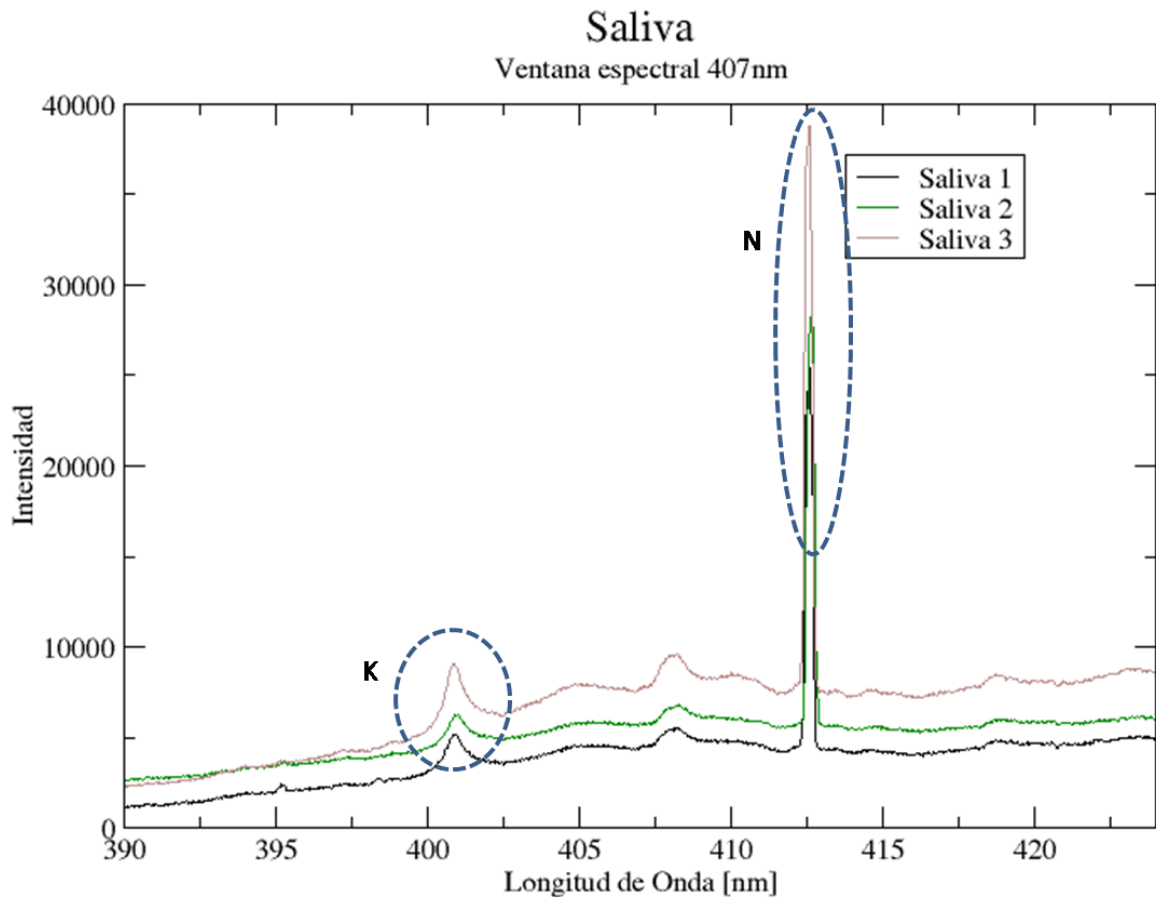
Figura 18. Espectro solución simulada de sangre, rango: 390-420 nm.



Sangre 1: 30 días de exposición, sangre 2: 60 días de exposición, sangre 3: 90 días de exposición

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS

Figura 19. Espectro solución simulada de saliva, rango: 390-420 nm.



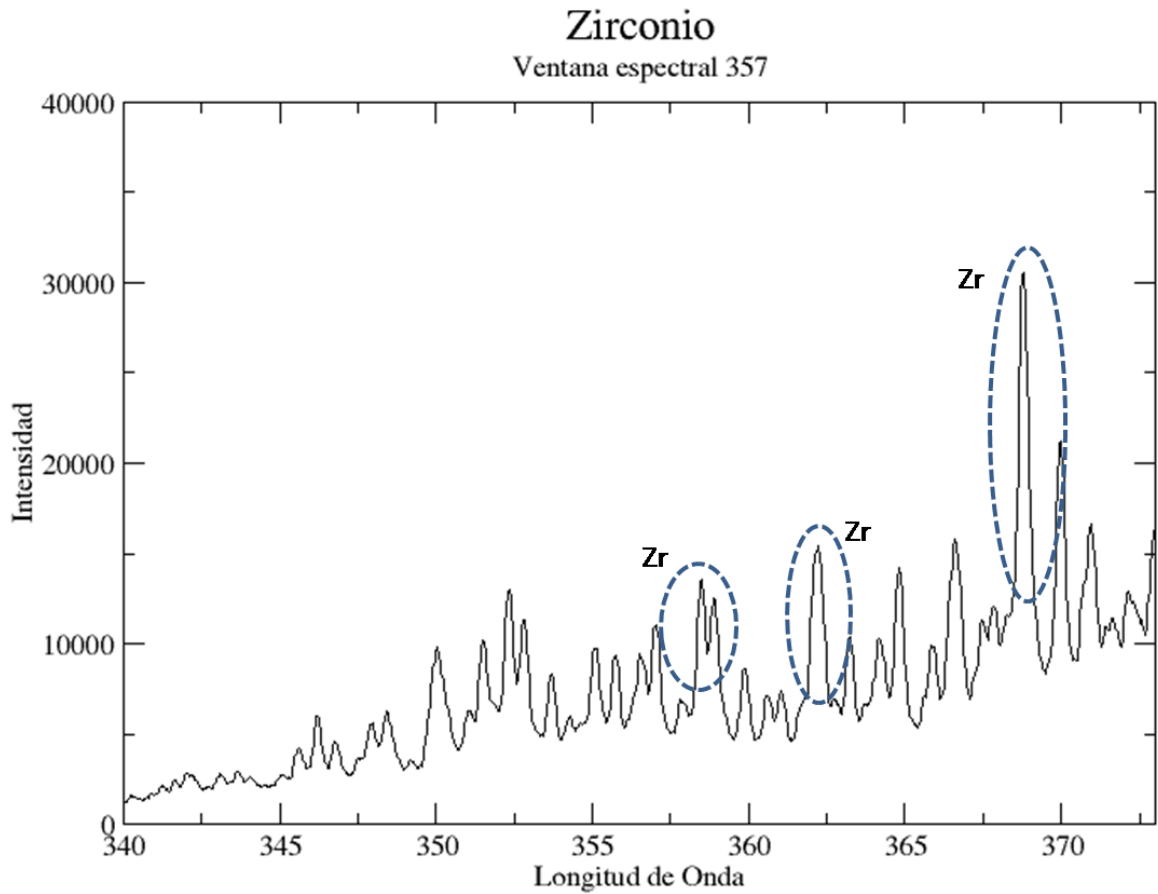
Saliva 1: 30 días de exposición, saliva 2: 60 días de exposición, saliva 3: 90 días de exposición

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS

En las Figuras 18 y 19, en la misma ventana espectral, se observan las líneas características del Potasio (K) y Nitrógeno (N), ubicadas en 403 y 412 nm respectivamente; estos elementos son detectables en este rango (390-420 nm) y provienen de la composición de cada una de las soluciones así como del nitrógeno presente en la atmosfera.

En la Figura 20 se muestran las señales del zirconio en el espectro LIBS, presente en la aleación Tiadyne®, en el rango espectral de 340 a 370 nm.

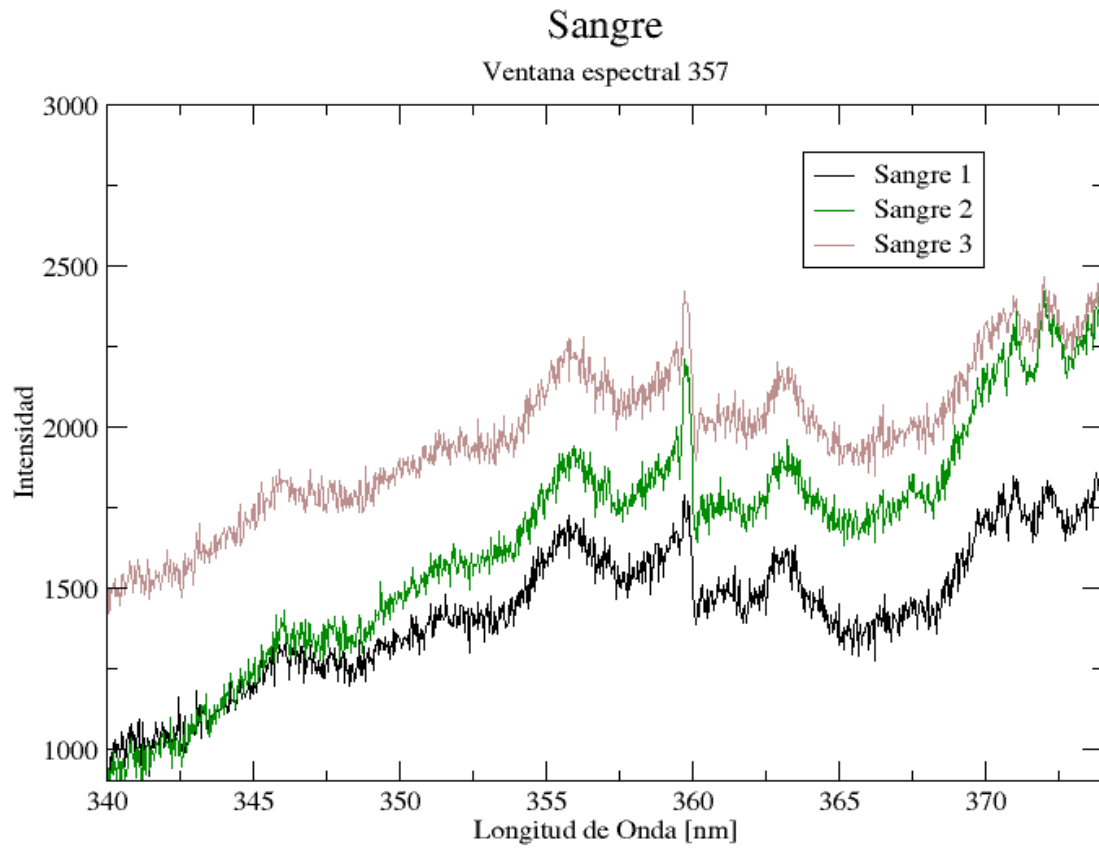
Figura 20. Espectro Zirconio, rango: 340-370 nm



Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS

En las Figuras 21 y 22 se presentan los espectros LIBS de las soluciones simuladas, sangre y saliva, a los diferentes tiempos de exposición, en un rango de 340-370 nm.

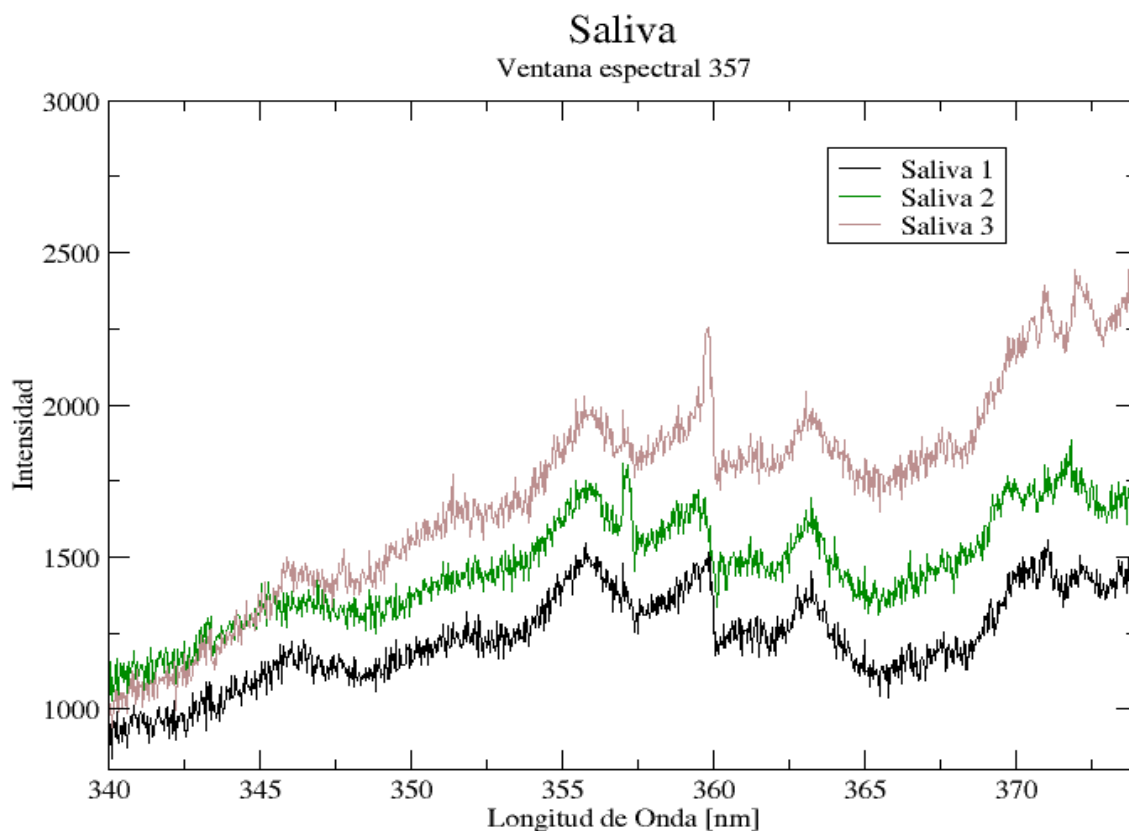
Figura 21. Espectro solución simulada de sangre.



Sangre 1: 30 días de exposición, sangre 2: 60 días de exposición, sangre 3: 90 días de exposición

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS

Figura 22. Espectro solución simulada de saliva.



Saliva 1: 30 días de exposición, saliva 2: 60 días de exposición, saliva 3: 90 días de exposición

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS), LIBS

Como se puede observar en las Figuras 21 y 22, no se presentan líneas de emisión características del zirconio, sin embargo, el espectro corresponde al ruido electrónico del espectrómetro utilizado en el experimento. En este rango (340-370 nm) el equipo tiene limitaciones de detección, sin embargo si estuvieran presentes los iones metálicos de la aleación, éstos pueden ser detectados.

5. CONCLUSIONES

1. Las probetas expuestas a solución simulada de saliva y sangre exhiben una disminución gradual de la velocidad de corrosión en el tiempo; sin embargo la probeta expuesta a solución simulada de sangre presentó una velocidad de corrosión mayor con respecto a la probeta expuesta a solución simulada de saliva, de este comportamiento se deduce que el medio más agresivo al que estuvo expuesta la aleación Tiadyne® fue la sangre, pues en ella existe mayor contenido de cloruros que hacen a la aleación mas susceptible a la corrosión.
2. La aleación Tiadyne, presenta una velocidad promedio de corrosión en sangre simulada de 0,00863 MPY, 98% menor, comprada con la aleación Ti6Al4V, actualmente utilizada para implantes dentales, producto de la formación de óxidos superficiales mas resistentes a la corrosión.
3. No se detectó, según la técnica LIBS y su sensibilidad, presencia de iones metálicos, en ninguna de las soluciones, a los 90 días de exposición, posiblemente por la estabilidad de la capa de óxidos (TiO_2 y ZrO_2) presentes en la aleación.
4. La sangre, es el medio más agresivo, en general de los dos fluidos simulados, que ataca la aleación Tiadyne®, pues en ella se presentó mayor degradación superficial, en comparación con la probeta expuesta en solución de saliva simulada

5. La aleación Tiadyne, puede ser considerada una buena alternativa para el reemplazo de la aleación Ti6Al4V, pues presenta una velocidad de corrosión baja, y no presenta una disolución importante de iones metálicos.

6. RECOMENDACIONES

1. Realizar pulido mecánico controlado a las probetas de Tiadyne, para estudios posteriores, con el fin de evitar deformaciones superficiales.
2. Aumentar el tiempo de exposición de la aleación Tiadyne, en cada una de las soluciones simuladas, alrededor de 6 meses, con el fin de garantizar la estabilización total de la capa de óxido sobre la aleación, para poder detectar una posible liberación de iones metálicos.
3. Realizar rayos x rasantes para determinar y cuantificar los óxidos superficiales formados.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BARREIRO, M., Implantes: muchos avances y algunas dudas, Cable semanal, año 14, edición 491, 5 de mayo 2003.
- [2] MARINO, C., MASCARO, L., EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 11 Marzo 2004.
- [3] ESTEVEZ D., FARFAN E., Caracterización de una aleación Ti-Nb-Zr para la fabricación de Implantes dentales.
- [4] VALDEZ, B., SCHORR M., Biomateriales para la rehabilitación del cuerpo humano, Ciencia y desarrollo en internet, diciembre 2005.
- [5] MARTINEZ C., MORENO F., Fundamentos en biomateriales de uso odontológico: aplicaciones en estética y cosmética dental, (Colombia aprende): 1.
- [6] KAMACHI U., SRIDHAR T., Corrosion of bio implants, *Sadhana* Vol. 28, Parts 3 and 4, August 2003, India, pág. 604.
- [7] STEINEMANN G., Evaluación de los Biomateriales, New York, Wiley, 1980, pág. 1-34.
- [8] ATI WAH CHANG
[www.wahchang.com/pages/outlook/html/bkissues/20_04.htm]
- [9] NORDBERG. G. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, metales: propiedades químicas y toxicidad.
- [10] GRUPO SABATER, Alergia a metales, test MELISA, <http://www.sabater-tobella.com/index.php?id=344#1>
- [11] CABRINI R., de la Unidad de Radiobiología de la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina)
- [12] GUGIELMOTTI b., Cátedrática de Anatomía Patológica de la Facultad de Odontología de la UBA (Argentina).

- [13] KAWAHARA H biological testing of dental materials by means of tissue culture Int. Dent. J 1988: 18: 443.
- [14] AMPHIBIAN.EU http://www.amphibian.eu/sangre_es.html
- [15] T. FUSAYAMA, T. KATAYORI, S. NOMORO, J. DENT. Res. 42 (1963) 1183.
- [16] LOPEZ E., Implementación de un montaje experimental para la técnica LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) basado en el espectrómetro HR 4000 de ocean optics, pág. 10.
- [17] VILLABONA J., Estudio elemental en líquidos por espectroscopia de plasma inducido por laser, pág. 23
- [18] AMPHIBIAN.EU http://www.amphibian.eu/saliva_es.html
- [19] OCHOA, N., ROJAS M., Caracterización de una aleación con memoria de forma Níquel-titanio utilizada para la fabricación de micro-tubos empleados en operaciones cardiovasculares.
- [20] MatWeb. Material Property Data. (ATI Wah Chang Tiadyne™ 3510) [<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=e86dbcfe6f9442e89b11c037be214343>]
- [21] MatWeb. Material Property Data. *Titanium Alloy. (Ti-6Al-4V, ASTM Grade 5)*. [<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=d54db3927418407c9fe43e1355401054&ckck=1>]
- [22] Norma ASTM G102 - Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 2009
- [23] DIAZ. A., VEGA. E., Nitruración gaseosa de la aleación TiNbZr (Tiadyne) para su uso en aplicaciones biomédicas, UIS 2009, pág.: 17
- [24] http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/villela_e_ij/capitulo5.pdf
- [25] ZAIDEL, A., PROKOF'EV, V., TABLES OF SPECTRAL LINES, IFI/PLENUM, NEW YORK-LONDON, 1970, PAG: 753-767

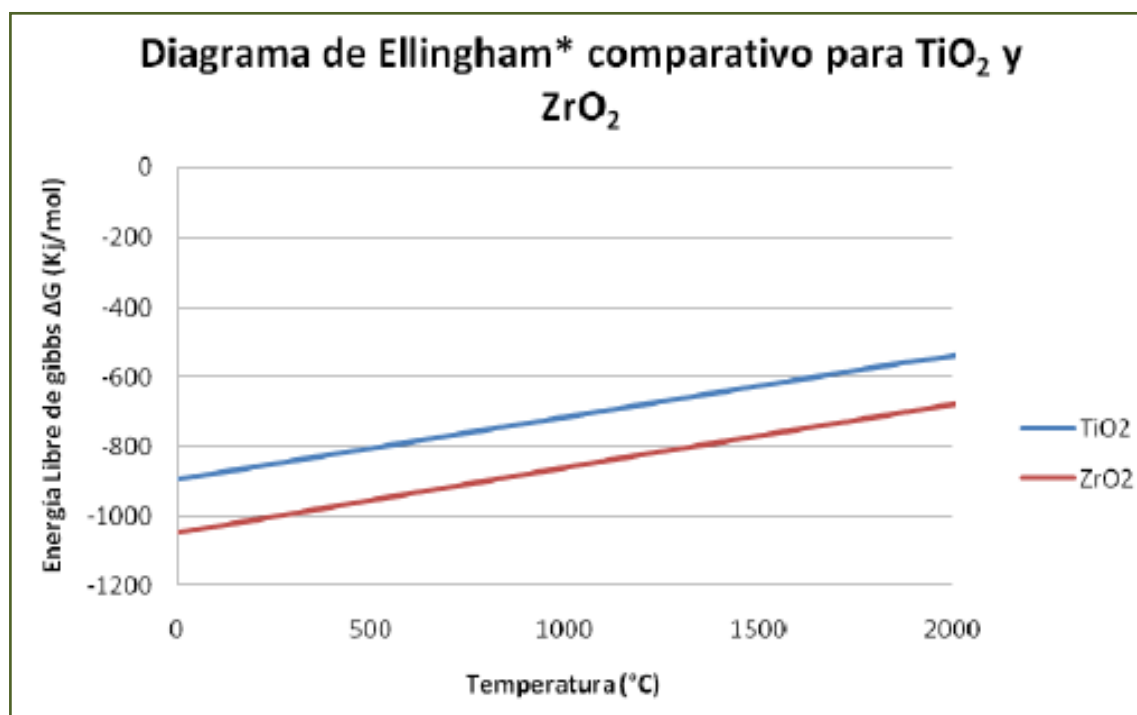
[26] http://www.appliedphotonics.co.uk/Libs/capabilities_libs.htm

[27] JONES, D., PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, 2nd edition, Prentice Hall, 1995.

[28] M.E. Khosroshahi *, M. Mahmoodi, J. Tavakoli, Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications, science direct, mayo 2007, pag 8777.

8. ANEXOS

ANEXO A. DIAGRAMA ELLINGHAM COMPARATIVO TiO_2 y ZrO_2



ANEXO B. DIAGRAMAS DE POURVAIX

Diagrama Eh Vs pH sistema Ti-O

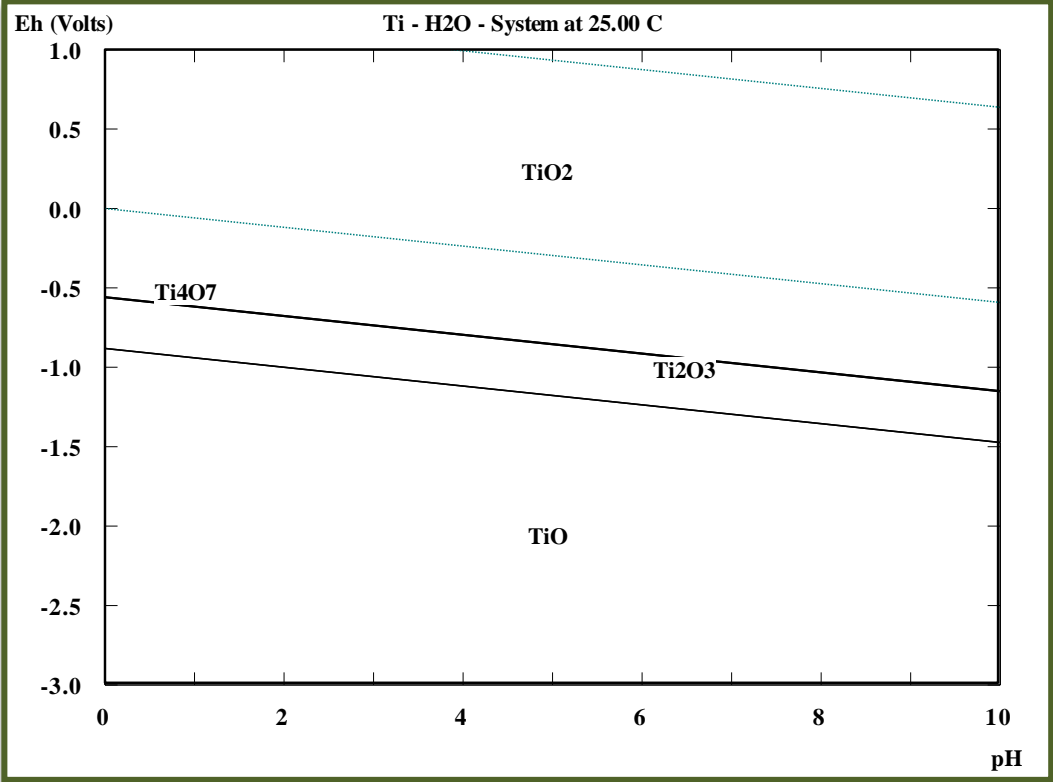


Diagrama Eh Vs pH sistema Zr-O

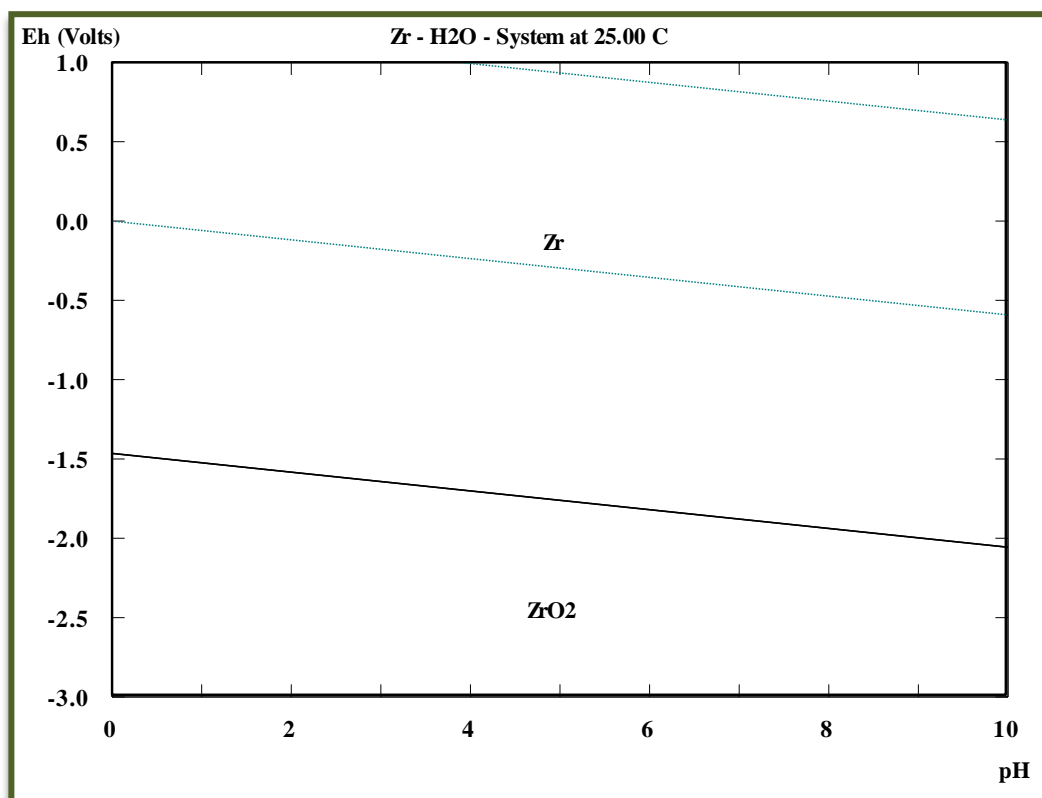


Diagrama Eh Vs pH sistema Nb-O

