

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ELECTROLÍTICA DE RECUBRIMIENTOS DE ACIDO POLI L-LÁCTICO SOBRE SUSTRATOS Ti6Al4V, EN SBF MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y EIS

electrolytic degradation study of l- polylactic acid coatings on ti6al4v substrate in sbf using cyclic voltametry and EIS

RESUMEN

Se realizó un estudio del mecanismo de degradación del PLA sobre sustratos de Ti6Al4V ELI, inmerso en una solución corporal simulada (SBF) por medio de las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y Voltametría cíclica (CV). Se hizo una comparación entre las resistencias de transferencia de carga de las distintas muestras obtenidas a diferentes condiciones de voltajes, y se seleccionó la mejor condición de resistencia para ser sometida a un análisis de degradación por inmersión en SBF por un tiempo de 8 días y por voltametría cíclica. Se obtuvo altos valores de resistencia a la transferencia de carga, que exponen la degradación de la capa de PLA y el crecimiento de la capa de óxido de titanio TiO₂.

PALABRAS CLAVES: Acido Poliláctico, biomaterial, espectroscopia de impedancia electroquímica, Ti6Al4V, voltametría cíclica

ABSTRACT

From polylactic acid coatings (PLA), the degradation polymer mechanism on substrates Ti6Al4V ELI was made a study, immersed in a simulated body fluid (SBF) by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltametry (CV). A comparison between the resistance of load transference of the different samples obtained to different voltage conditions, and the best resistance condition was selected to be put under a degradation analysis by immersion in SBF by a time of 8 days and cyclic voltametry. High values of load transference resistance were obtained that expose the degradation of the PLA film and the growth of TiO₂ layer.

KEYWORDS: Biomaterial, cyclic voltametry, electrochemical impedance spectroscopy, Polylactic acid, Ti6Al4.

JAIRO BOADA LÓPEZ

Ingeniero Químico
Universidad Industrial de Santander
jqboada@gmail.com

HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c
Investigador
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
ugodoc@uis.edu.co

DIONISIO LAVERDE

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
dlaverde@uis.edu.co

DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor Asistente
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
dypena@uis.edu.co

CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
custodio@uis.edu.co

INTRODUCCION:

En la ciencia médica ha comenzado una revolución en el manejo de problemas clínicos, desde las dificultades que existen en la administración de dosis de una forma controlada, hasta las complicaciones que involucran implantes para la reconstrucción de tejidos, debido a esto, se incursiona en el campo de los polímeros biomédicos que representan una solución muy viable a dichas dificultades, ya que son capaces de actuar

interfacialmente con sistemas biológicos. Los polímeros o co-polímeros de PLGA son los más empleados para esta aplicación, gracias principalmente a su biocompatibilidad. Sin embargo, estos materiales pierden sus propiedades mecánicas en un corto lapso de tiempo.

Estos problemas han originado un gran interés en el desarrollo de nuevos sistemas en dos direcciones. Una de

ellas considera la utilización de sistemas auto reforzados en fibras del mismo biomaterial embebidas en una matriz amorfa a base de poliglicólico, poliláctico o copolímeros anteriores [1]. La segunda considera la utilización de sistemas compuestos con un componente biodegradable y otro bioestable reforzante, como lo puede ser el Ti6Al4V [2], El titanio y sus aleaciones han sido utilizados en gran manera para este tipo de aplicaciones gracias a su buena biocompatibilidad, sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión debida a la formación de una capa estable de óxido de titanio en su superficie.

Al obtener recubrimientos de PLA sobre sustratos de Ti6Al4V [3] se estudia el mecanismo de degradación en un medio biológico simulado vía electroquímica, usando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual es una prueba no destructiva y permite observar fenómenos de adsorción, difusión, velocidades de corrosión, porosidad de la capa. [4]

Con esta técnica se propone poder determinar como varía la resistencia del material con respecto a varios periodos de inmersión en SBF, ya que dicho parámetro esta relacionado con la velocidad de degradación del material, además de poder observar como interactúa con el sustrato a través del tiempo, para poder establecer parámetros que permitan un uso adecuado en la ingeniería de tejidos o en sistemas de liberación de drogas de forma controlada.

Con la voltametría cíclica, se logra observar, las reacciones que tienen lugar en la superficie del recubrimiento, además de la variación de la carga en función del número de ciclos aplicados a la muestra y la relación que tiene esto con el proceso de degradación del PLA.[5]

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Materiales

Para la investigación se emplearon probetas de Ti6Al4V ASTM F136 ELI como sustrato, con un diámetro de 1.1 cm., los recubrimientos fueron desarrollados en la tesis de pre-grado [3], donde se tomaron las mejores condiciones de adherencia del recubrimiento:

Muestra	Tiempo (min)	Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Voltaje (V)
1	12	400	25	100
2	12	400	25	200
3	12	400	25	300

Tabla 1. Variables de la obtención del recubrimiento de PLA

Donde se eligió como variable a manipular, el voltaje, ya que representa una mayor influencia en la electrodeposición del recubrimiento de PLA sobre sustratos de TiAl4V ELI.

2.2. Prueba electroquímica - EIS

Las mediciones electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda plana, de tres electrodos con solución corporal simulada (SBF) [6] como electrolito, con la composición que aparece en la tabla 2. Un electrodo de referencia de calomel saturado, y un electrodo auxiliar de grafito. El área de exposición sometida al electrolito fue de 0.81 cm^2

Ión	Concentración SBF (mmol/dm ³)
Na ⁺	142
K ⁺	5.0
Mg ⁺²	1.5
Ca ⁺²	2.5
Cl ⁻	147.8
HCO ₃ ⁻²	4.2
HPO ₄ ⁻²	1.0
SO ₄ ⁻²	0.5

Tabla2. Concentración iónica del fluido corporal simulado

Las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron determinadas usando un potenciostato/galvanostato tipo Gamry, con tiempo de estabilización de la muestra en la solución de 20 minutos. El rango de frecuencia usado fue de 100KHz - 0.01 Hz, una densidad de datos de 7 puntos de frecuencia por década, aplicando una onda sinusoidal de potencial de 30 mV. El espectro de impedancia se representó por los diagramas de Niquist y Bode, este ultimo de gran funcionalidad ya que permite observar de una forma más clara el cambio en la resistencia de transferencia de carga de las muestras.

El tiempo de inmersión total de las muestras fue de 192 horas, con análisis de EIS cada 24 horas, el término del tiempo fue dado por la resistencia que presenta el material a la degradación.

2-3 Prueba electroquímica – CV

Esta ensayo uso los mismos dispositivos que la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica, con SBF como electrolito, en un rango de potencial de [-1.8 – 0.5] V con una velocidad de barrido de 10 mV/s, aplicando 15 ciclos compuestos cada 5 ciclos por una prueba de EIS, para observar procesos de degradación.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de recubrimientos

A partir de las condiciones que se presentan en la tabla 1, se caracterizó los recubrimientos de ácido poliláctico por

medio de EIS, con el fin de evaluar la resistencia del recubrimiento obtenido a diferentes voltajes.

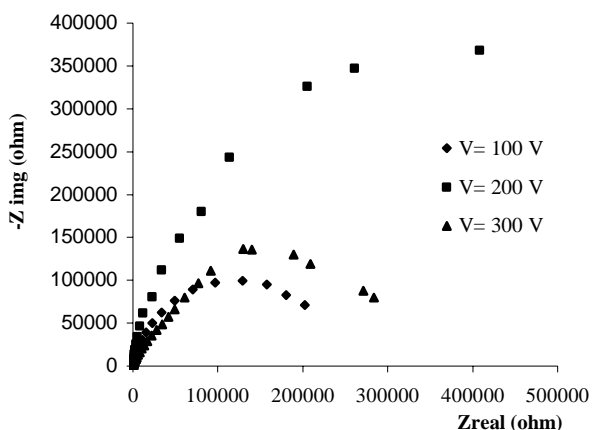


Figura 1. Diagrama de Nyquist de recubrimientos de PLA obtenidos a tiempo de 12 min., agitación 400rpm, temperatura 25 °C a) 100 V b) 200 V c) 300 V

De los anteriores resultados se observa que el valor de resistencia mas alto se presenta en la muestra 2 con valor de 549891.98 ohm, lo cual representa una velocidad más lenta a la corrosión en comparación a las demás muestras, demostrando que el voltaje, que ofrece al recubrimiento una mayor resistencia a la degradación es 200 V.

3.2 Proceso de degradación evaluado por EIS

Tomando como referencia la muestra 2 electrodepositada con un voltaje de 200 V, se analizó el proceso de degradación de esta muestra, obteniendo los diagramas de impedancia Bode y Niquist:

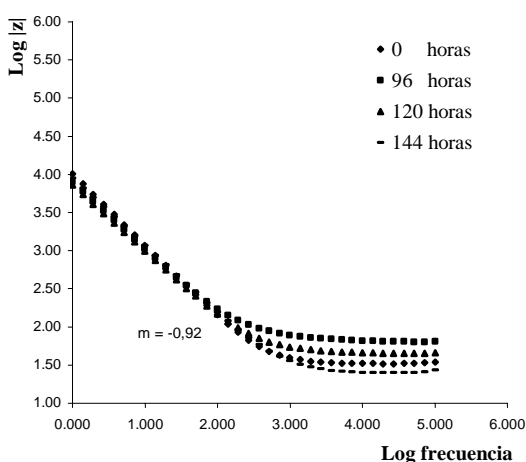


Figura 2. Diagrama de impedancia Log módulo impedancia vs. Log frecuencia tomado para la muestra 2 a diferentes tiempos de degradación en SBF

Se determinó una pendiente de -0.92 para la línea recta que se encuentra en el rango de frecuencia [0.01 – 100] Hz, lo cual implica depresiones en el arco que se representa en el diagrama de Niquist [7] (Fig. 4), debido a que hay mas de un proceso farádico involucrado en el sistema presentando una resistencia a la transferencia de carga, el cambio de pendiente después de 100 Hz se debe a la respuesta del sistema, que se conoce como la resistencia de la solución R_s .

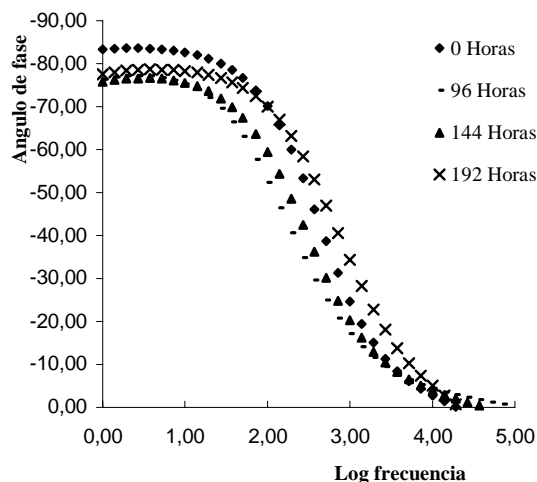


Figura 3. Diagrama de impedancia Angulo de fase vs. Log frecuencia tomado para la muestra 2 a diferentes tiempos de degradación en SBF

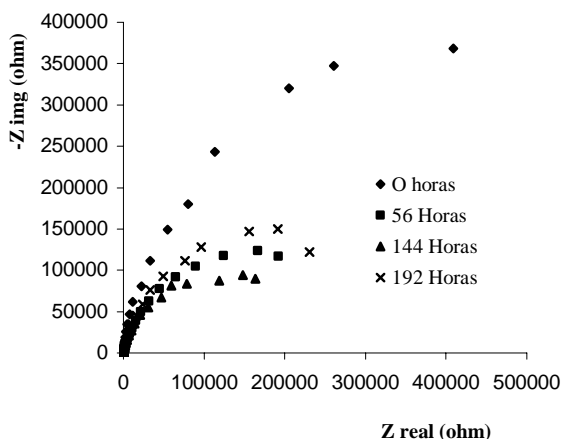
En esta figura se observa que hay una resistencia posiblemente compuesta por mas de un proceso farádico, que no se logra diferenciar debido a una alta conductividad del polímero puesto que representa un máximo en el ángulo de fase en un amplio rango de frecuencia, lo que es asociado con actividad del sustrato con el electrolito [7]. No se observan cambios de pendiente a altas frecuencias y a bajas frecuencias, indicando así que no hay presencia de poros en el recubrimiento ni procesos de adsorción respectivamente. Sin embargo el proceso de degradación del PLA es debido a una hidrólisis en los enlaces tipo éster del polímero, el cual es un fenómeno de adsorción casi instantáneo [8], que no se puede ver en los diagramas de impedancia ya que posiblemente ocurre en el tiempo de estabilización del equipo, aumentando la conductividad del material como consecuencia, el equipo presenta datos de impedancia del recubrimiento y del sustrato.

Debido a que la pendiente calculada en la figura 2 es mayor a -1, los valores de capacitancia deben calcularse de acuerdo con la expresión descrita por Walter [9]

$$C = \frac{1}{2\pi F_{\theta_{max}} r_{\theta_{max}}}$$

Donde $F_{\theta_{max}}$ es la frecuencia correspondiente al ángulo de fase máximo y $r_{\theta_{ma}}$ el valor de resistencia obtenido a esa frecuencia.

En el diagrama (Fig. 3 y 4) se puede observar el cambio del valor de la resistencia a la transferencia de carga, durante el tiempo de inmersión, alcanzando un mínimo en un tiempo igual a 144 horas e incrementándose a partir de este punto. Además de inflexiones en los arcos, lo cual demuestra la detección de la capa de PLA, asociado a otra capa que aumenta la resistencia del sistema.



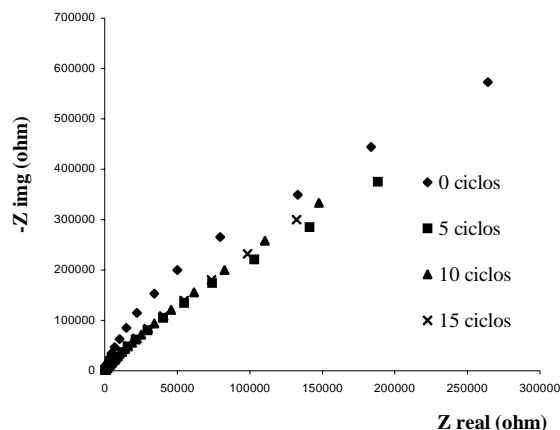
Dicha capa es de óxido de titanio TiO_2 , que se forma durante la electrodeposición de PLA sobre el sustrato, ya que se hizo mediante un proceso catódico, esta capa es detectada en los análisis de EIS desde el tiempo inicial, debido a la alta conductividad de PLA que aumenta por el proceso de hidrólisis [8]. Esta capa permanece constante mientras el la resistencia a la transferencia de carga se lleva presente en el recubrimiento, cuando este alcanza un nivel de degradación tal que el electrolito alcanza el sustrato (R_c min.), la resistencia a la transferencia de carga se da en la capa de oxido, la cual comienza a aumentar al igual que la resistencia del sistema.

Tabla 4. Valores de Resistencia y capacitancia de la capa de recubrimiento y doble capa electroquímica, a diferentes tiempos de degradación

Tiempo (h)	Rc (ohm)	Rdc (ohm)	EFCc (F)	EFCdc (F)	n
0	1,49 E 5	5,49 E 5	2,12E-05	2,89E-05	0,94
96	1,19 E 5	2,24 E 5	4,16E-05	7,08E-05	0,82
144	1,09 E 5	1,86 E 5	5,36E-05	8,52E-05	0,80
192	5,27 E 4	2,60 E 5	2,52E-03	6,10E-05	0,86

De acuerdo al circuito equivalente, el valor de la impedancia total a cualquier frecuencia se puede obtener a partir de la siguiente ecuación

$$Z(f) = R_s + [j\omega C_{dl} + [j\omega C_c + R_c^{-n}]^{-n}]^{-n}$$



una disminución en el valor de la resistencia de carga, esto, debido a que la prueba de voltametría cíclica, presenta un grado de destrucción del recubrimiento, lo cual podría ser útil en un futuro trabajo para hallar una relación entre la degradación sufrida por voltametría cíclica y por los tiempos de inmersión de la muestra, en un fluido corporal simulado.

4. CONCLUSIONES

La degradación del PLA esta constituida por un proceso de hidrólisis, el cual por voltametría cíclica muestra un grado de reversibilidad, mostrando 3 tipos de reacciones que son: Hidratación, deshidratación y policondensación, que ocurren en los enlaces tipo éster en las fases amorfas del recubrimiento, aumentando la conductividad de esta capa continuamente, disminuyendo así la resistencia a la transferencia de carga, debido a dicha conductividad el análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica, arroja resultados donde se aprecia una resistencia debida a la capa de TiO_2 y PLA, donde la diferenciación del efecto de cada capa no es muy claro, sin embargo, con un análisis de las depresiones que existen en los arcos de los diagramas de Niquist, se logra establecer una relación entre este valor y el proceso de degradación del recubrimiento, mostrando el cambio de interfase de electrolito- capa de PLA a electrolito – capa de TiO_2 (Fig.6), lo cual concuerda con el cambio de resistencias del sistema.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1].Abraham J. Domb, Neeraj Kumar,Tzviel Sheskin, Alfonso Bentolita, Joram. "Biodegradable Polymers as Drug Carrier Systems. Polymeric Biomaterials" The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalén, Israel. 2002:91-111

[2].ASTM, F-136 Specification for wrought Ti6Al4V ELI alloy for surgical implant applications

[3].Gonzalez Pilar., Parada Diana. Obtención, electrodeposición y caracterización de un polímero bioreabsorbible a partir de ácido L-láctico para aplicaciones biomédicas. Trabajo de pre-grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga 2007.

[4]. Cottis Robert; Turgoose Stephen. Electrochemical impedance and noise. Nace international 1999, pag: 1-48.

[5] Otero Fernandez Toribio. "Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades y Aplicaciones". Revista iberoamericana de polímeros, vol 4 2003

[6] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T: Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W3. Journal of Biomedical Materials Research 1990;vol 24:721-734.

[7] A. Conde,J.J de Damborenea. "Electrochemical impedance sepectroscopy for studyng the degradation of enamel coatings. Corrosion Science". vol 44 pp 155-1567 Sep 2001

[8] ARCOS NAVARRETE DANIEL. Matrices Bioceramica-Polímero. Monografía: Liberación de Fármacos en Matrices Biocerámicas. Real Academia de Farmacia. España

[9] B.Z.Pevzner.S.G.Dzhavuktsyan.V.E. Mishel. Glass Ceram.29 (1972) 245

[10] Aziz Yagan, Pekmez, Attila ILDIS. "Poly(N-methylaniline) coatings on stainless steel by electropolymerization". Corrosion Science. Vol 49: 2905-2919