

Simulación computacional de las celdas cristalinas biocompatibles de Ti, Ti-30Zr y TiN en medio acuoso

Computer simulation crystal cell biocompatible Ti, Ti-30Zr and TiN aqueous medium

Alexander Ruden Muñoz

Ingeniería de Materiales, Grupo de Investigación: laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales – UNIVALLE, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

Correo-e: arudenm@utp.edu.co

Resumen— Se simularon celdas cristalinas para los materiales metálicos de titanio (Ti), aleación titanio circonio (Ti-30Zr) con estructura HCP y cerámico de nitruro de titanio FCC (TiN) con el fin de conocer su biocompatibilidad desde el punto de vista electrónico. Se realizaron simulaciones de distribución de carga electrostática, densidad de carga y potencial electrostático de estas moléculas en un ambiente de agua usando Teoría de Densidades de Funcional (DFT). A partir de estas simulaciones se observa la estabilidad estructural, por la suma de cargas de mulliquen igual a cero, además se demostró la tendencia hidrofóbica de estas redes cristalográficas, condición para la interacción del material con proteínas del tejido humano, lo que los hace óptimos como biomaterial.

Palabras claves: Hidrofóbica, Simulación computacional, Biomaterial

Abstract— Zirconium (Ti - 30Zr) with HCP and FCC ceramic nitride (TiN) titanium in order to meet its biocompatibility from the electronic point of view crystal cells for metallic materials titanium (Ti), titanium alloy were simulated. distribution simulations electrostatic charge, charge density and electrostatic potential of these molecules is performed in a water environment using Density Functional Theory (DFT). From these simulations structural stability is observed in the amount of charges mulliquen zero, besides the hydrophobic tendency of these crystallographic networks condition the material for interaction with human tissue proteins was demonstrated, which makes optimal as biomaterial.

Keywords: Hydrophobic, computational simulation , biomaterial

I. INTRODUCCIÓN

Tomando en cuenta las múltiples aplicaciones existentes en la ciencia e ingeniería de materiales, debemos discernir aquellas

que conllevan a la biotecnología; en nuestro caso, el uso de materiales biocompatibles [1]. En la última década se han generado rigurosos estudios en biomateriales (metales y cerámicos), usando como base, conocimiento en las propiedades físicas, químicas y biológicas, dando respaldo a aplicaciones en las áreas de implantes ortopédicos, materiales para instrumental quirúrgico, implantes humanos de carácter estético, entre otros.

Un biomaterial, es un material médico u odontológico que se encuentra en contacto con el sistema de defensa humano (Sistema Inmunológico). La interacción entre tejidos y fluidos pertenecientes al sistema corporal humano y un biomaterial, hace que sucedan fenómenos eléctricos, mecánicos y diversas reacciones bioquímicas, modificando y restaurando alguna función corporal, en cualquier caso, el tejido debe mantener una respuesta inocua al estar en contacto con el biomaterial. Ahora bien, la interacción biológica se da a través de biomacromoléculas, en especial las proteínas y la superficie del biomaterial provocando situaciones no ergódicas en la formación celular y función molecular [2]. Entre los biomateriales más utilizados en la actualidad son aquellos de naturaleza metálica y cerámica; los biomateriales metálicos son una gama de materiales formado por uno o más metales, en la actualidad se trata de aleaciones, de tal forma que mejore su estatus de biocompatible [3]; su uso es limitado ya que, con el contacto con medios agresivos como el tejido humano y sangre, produce procesos de ionización, que se dan por disolución, formación de pares galvánicos o corrosión, hechos que producen problemas dermatológicos, reumáticos y nerviosos. Caso contrario pasa con los biomateriales cerámicos [2], que están formados por nitruros (por ejemplo, el TiN), carburos o óxidos de metales de transición, los cuales son duros, frágiles con baja tenacidad y ductilidad, presentan altos puntos de fusión y bajas conductividad eléctrica y térmica. En la mayoría de los casos se comportan con relativa

estabilidad en ambientes agresivos, debido al equilibrio de sus fuertes enlaces y su morfología controlable. Se usan biomateriales cerámicos para la fabricación de prótesis e implantes quirúrgicos o para cumplir una actividad fisiológica en el cuerpo humano ya que poseen alta biocompatibilidad y algunas de ellas actúan como osteointegradoras, debido a su composición similar a la del sistema óseo [4]. Biomateriales a base de Ti han sido estudiados en los últimos años, mostrando propiedades de alta resistencia mecánica además de ser muy ligeros. La aplicación de materiales metálicos implantables son de tipo: sensoriales, cardiovasculares, sistema motor y odontológicos [5]. En cuanto la aleación Ti-Zr, se ha estudiado el sinergismo existente entre el Ti y el Zr, en aplicaciones estructurales en el sector nuclear y en ingeniería química. Las propiedades químicas, mecánicas y electrónicas de ambos elementos son similares, ya que se encuentran ubicados en el mismo grupo (IV), además de poseer radio atómico comparable ($R_{Ti} = 1,47 \text{ \AA}$, $R_{Zr} = 1,62 \text{ \AA}$). La aleación Ti-Zr, es una solución sólida en altas y bajas temperaturas que solo se modifican en su estructura y fase respectivamente [6].

En el presente trabajo se estudia la unidad molecular de la estructura de los metales en fase HCP del Ti y Ti-30Zr, además del cerámico TiN fase FCC, desde el punto de vista eléctrico, mostrando la viabilidad de estos materiales como biomaterial.

II. METODOLOGIA

Se utilizaron métodos computacionales, con algoritmos electrodinámicos y mecano cuánticos, por medio del software GAUSSIAN 3 [7], en ambiente de agua (atmosfera polar). Las estructuras simuladas, corresponden a secciones moleculares de los materiales metálicos en estructura HCP del Ti y Ti-30Zr, además del cerámico TiN. En la figura 1 se muestra la estructura de la celda cristalina para cada material, junto con su tamaño de enlace (tomado de los elementos en estado puro, tabla periódica) y el tiempo de computo de cada simulación. (Ti, figura 1a), (Ti-30Zr, figura 1b) y (TiN, figura 1c).

Método computacional. El software GAUSSIAN 3 (licencia número PC2129775V-5229N) utilizó un porcentaje de memoria operativa de 6MW, soportado por una estación de trabajo HP dc7900 Small Form Factor, usa en general, la teoría variacional con ayuda de la teoría de perturbaciones cuántica, calculando así, en forma aproximada, los valores propios de la energía y las autofunciones del espectro discreto. El método Hartree – Fock de campo autosostenible [8] calcula de forma ascendente o descendente las energías de los estados fundamentales de átomos con varios electrones. El método variacional, supone un sistema no degenerado con energía E_1 , que es la más baja de un sistema, con autofunción φ_1 , obedeciendo al teorema de Ritz [9], que afirma (ec. 1): Si el Hamiltoniano (H) es operador hermítico, con espectro discreto y acotado inferiormente (ec. 2) y dado E un funcional, entonces:

$$E: \Psi \in F \rightarrow E\Psi = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{ec. 1}$$

De donde:

$$E\Psi \geq E_1 \quad \forall \Psi \in F \quad \text{por tanto } \Psi = \varphi_1 \quad \text{ec. 2}$$

Siendo Ψ las funciones de onda.

La minimización de la función, conduce a la búsqueda de los estados correspondientes de la energía H . Las aproximaciones de Hartree Fock conectan la simetría de intercambio de las funciones de onda del sistema de muchos fermiones, que interactúan de forma cualquiera. Cuando existe un conjunto de n fermiones, la descripción cuántica del Hamiltoniano (ec. 3) está dada por la expresión:

$$H = H(b_\alpha, b_\alpha^\dagger) \quad \text{ec. 3}$$

Donde: b_α y b_α^\dagger son los operadores aniquilación y creación de un sistema ortonormal completo. De esta forma se obtiene la autofunción del estado base del sistema, dado por Ψ_0 para la cual el valor de la energía sea mínimo (estado fundamental), y para el resto de estados Ψ_n (ec. 4) se usan los operadores convencionales de aniquilación y creación (\hat{a}^\dagger), obteniendo:

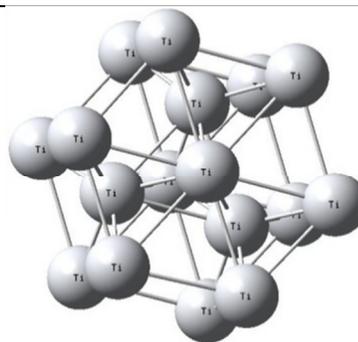
$$\Psi_n = \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n-1}^\dagger \dots \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger \Psi_0 \quad \text{ec. 4}$$

Las definiciones mostradas, corresponden a los cálculos que realiza el software para determinar la energía y funciones propias, cuya información relaciona: la densidad electrónica mapeada con los orbitales HOMO (High Occupied Molecular Orbital), distribución de potencial de acción electrostático (solución de la ecuación de Poisson, ec. 5) y análisis poblacional de cargas de Mulliken (distribución electrónica) [10].

$$\rho(r) = N \int \dots \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad \text{ec.5}$$

Donde $\rho(x_1)$ es la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen dr_1 , Y cumple: $\rho(r) \geq 0$ y $\int \rho(r) dr = N$

El cálculo computacional tiene criterio de convergencia de funciones de estado, con valor de 3×10^{-12} unidades atómicas de energía (UAE) para 150 ciclos y las bases de datos utilizadas fueron 6-311G/6-31G [7].



(1a) Ti: Tiempo de computo: 2 h, 2 min, 18 s

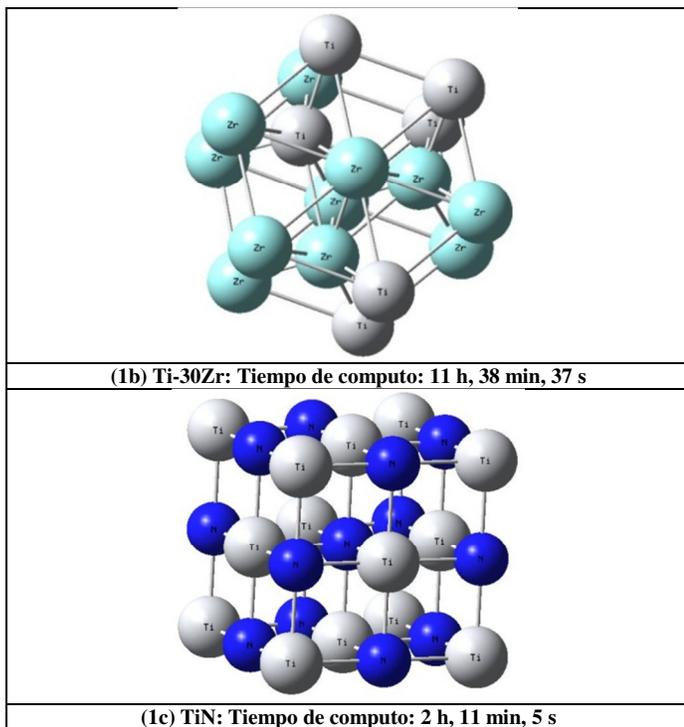


Fig. 1. Estructura cristalográfica de los materiales simulados. 1a) Ti - HCP, 1b) Ti-30Zr -HCP, 1c) TiN - FCC

III. RESULTADOS Y ANALISIS

A continuación, se muestran las simulaciones de las estructuras moleculares de los recubrimientos de Ti, Ti-30Zr y TiN, embebidos en ambiente de agua, la cual es la primera interventora en el proceso de compatibilidad (figura 2), usando el software Gaussian 3. Dentro de las propiedades electrónicas del agua: molécula polar, con enlace $\delta^+ - \delta^-$ tipo puente de hidrogeno entre moléculas H_2O (interacción O delta negativo con el hidrogeno delta positivo).

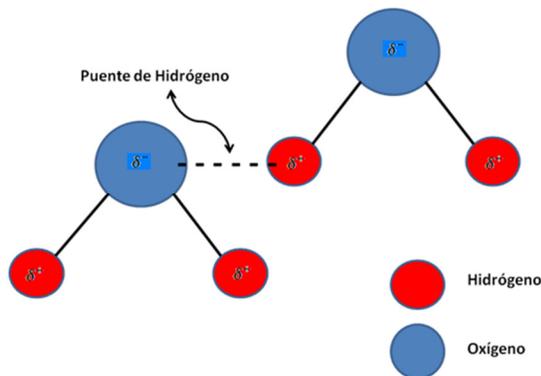


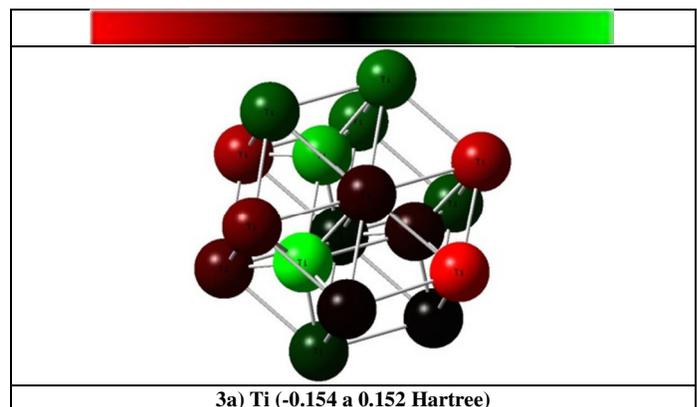
Fig. 2. Forma estructural del agua → Molécula Polar

En la figura 3 a, b y c, se muestran la distribución de carga simulaciones para las estructuras moleculares del Ti y Ti-30Zr HCP y TiN - FCC en ambiente de agua respectivamente.

Se observa la estabilidad y neutralidad de estructura, demostrado la afinidad electrónica y potencial de ionización de los electrones de valencia en cada átomo, expresado bajo la suma promedio con valor cero como muestra la figura 4, hecho que se puede apreciar en la distribución de barras, por la suma equivalente de las áreas en cada uno de los casos (1 Hartree = 2625.5 KJ/mol = 27.212 eV) [11], mostrando así la compatibilidad electroquímica entre los elementos que forman las celdas cristalinas. La polaridad del medio acuoso, genera una pérdida de simetría en la distribución de carga para el Ti y se incrementa cuando se adicionan átomos de Zr para formar la aleación Ti-30Zr, lo indica que es probable que se generen galvanismos que proliferan según se incremente el carácter polar del medio [12]; por otro lado, el TiN presenta simetría en la distribución de carga, por el carácter cerámico del material, con tendencia a formar enlaces covalentes.

La densidad electrónica se observa en la figura 5 a, b y c, la cual es mapeada con los orbitales HOMO para las estructuras del Ti HCP, TiN FCC y TiZr HCP.

Se determinó la densidad de carga electrónica suministrada por la organización de átomos en las estructuras, obtenida al solucionar la ley de divergencia de campo eléctrico, generando información sobre la distribución de la carga eléctrica en un sistema de partículas; a partir del cálculo de flujo de campo en el ambiente acuoso, visualiza: Rojo: sección del sistema cargado negativamente y Azul: sección del sistema electropositivo. La interacción agua - estructura, muestra superficies con secciones electronegativas (color rojo sobre la superficie) lo que demuestra que las superficies tienen la tendencia a ser hidrofóbicas cataliza y promueve la disociación del agua en la superficie del material, lo que genera la formación de grupos -OH, facilitando la interacción con proteínas a la hora de implantar un dispositivo. La inclusión de átomos de Zr para formar la aleación, aumenta la densidad electrónica en la superficie [13].



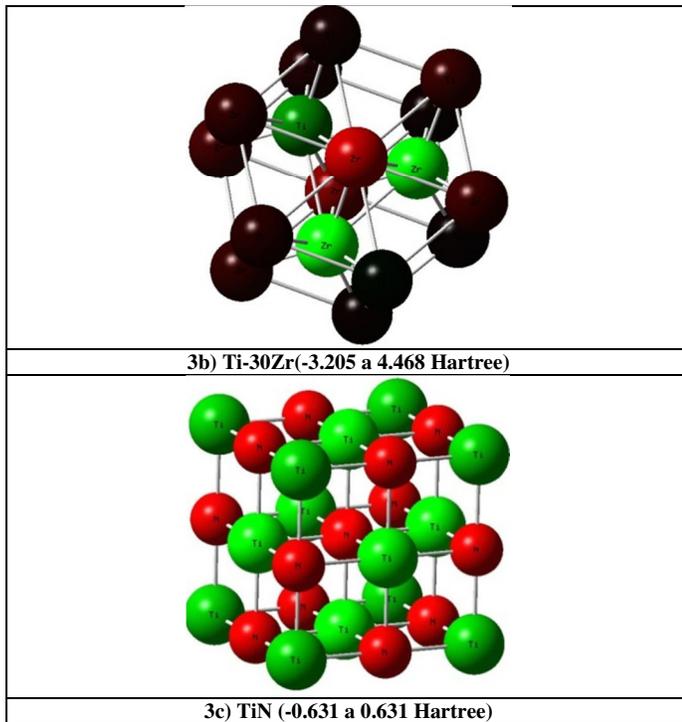


Fig. 3. Simulación de la distribución de carga electrostática par las moléculas: 1a) Ti – HCP, 1b) Ti-30Zr –HCP, 1c) TiN – FCC

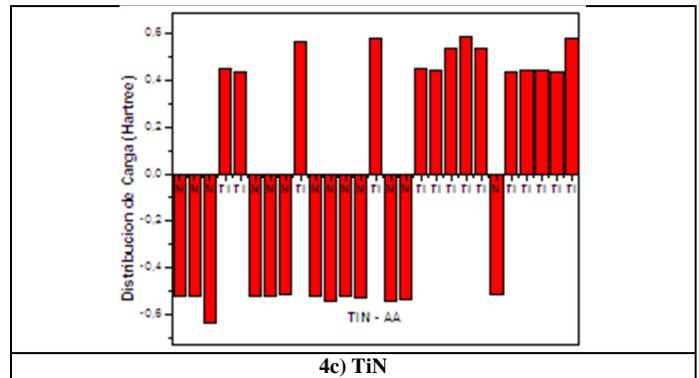
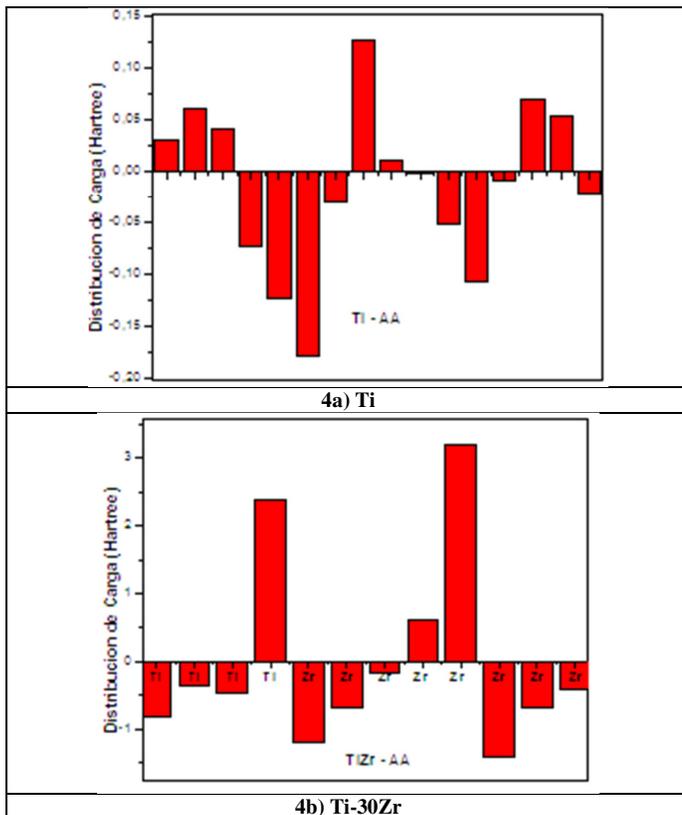


Fig. 4. Diagrama de barras para la distribución de carga → estructuras moleculares de: 4a) Ti HCP, 4b) Ti-30Zr – HCP y 4c) TiN - FCC

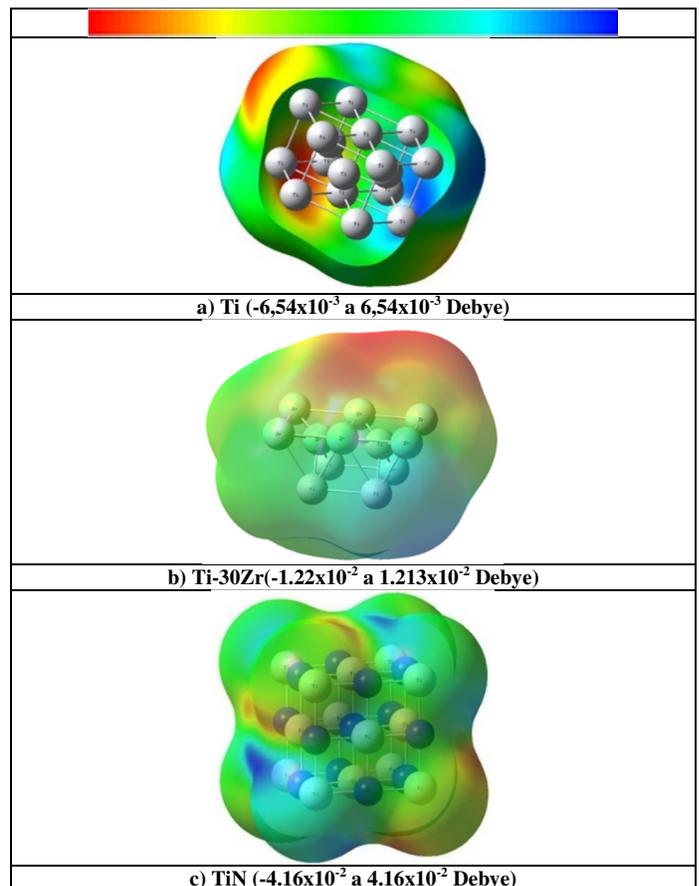


Fig. 5. Simulación de la distribución de la densidad de carga para las moléculas → estructuras moleculares de: 5a) Ti HCP, 5b) Ti-30Zr – HCP y 5c) TiN - FCC

La acción hidrofílica o hidrofóbica de una superficie en contacto con tejidos o fluidos corporales humanos, juega un papel de gran importancia en la aplicación del biomaterial, pues domina los procesos iniciales de vascularización y adhesión celular, por ejemplo: biomaterial hidrofóbico, aplicado en stent coronario, evitando obstrucción de fluidos, por compensación de carga electrostática, donde existe absorción de forma selectiva bajo la acción de una baja fuerza iónica sobre el biomaterial hidrofílico, aplicado en la osteointegración. Los resultados computacionales indican que

las estructuras cristalinas de Ti, Ti-30Zr y TiN son de carácter hidrófobo, lo que los podría hacer aptos para aplicaciones en regeneración de hueso, lo que se vería presentando en mayor adhesión celular y mejor biocompatibilidad respecto a los materiales de carácter metálico, en especial para la aleación Ti-30Zr [14].

En la figura 6 a, b y c, se muestran las simulaciones computacionales para las estructuras del Ti HCP, TiN FCC y Ti-30Zr HCP, en ambiente de agua; donde se obtienen el potencial electrostático.

Las estructuras simuladas en ambiente de agua, muestran potenciales de acción electrostática envolventes a las estructuras cristalinas, donde se promueve una atracción energética sobre otros especímenes, en biomateriales la probable atracción del colágeno que hace parte del sistema matriz apto para la regeneración celular, a la hora de inserción de un biomaterial de este tipo de naturalezas después de la disociación de los iones OH.

IV. CONCLUSIONES

Usando simulación computacional, se demostró la tendencia hidrofóbica de las estructuras moleculares de los compuestos HCP del Ti y Ti-30Zr y FCC del TiN por la disociación del agua, la cual genera formación de grupos -OH, lo que facilita la interacción con proteínas. Los potenciales de acción electrostática, muestran envolventes en las estructuras cristalinas, promoviendo una atracción energética sobre otros especímenes, en biomateriales se posibilitaría la atracción de colágeno que hace parte del sistema matriz, apto para la regeneración celular.

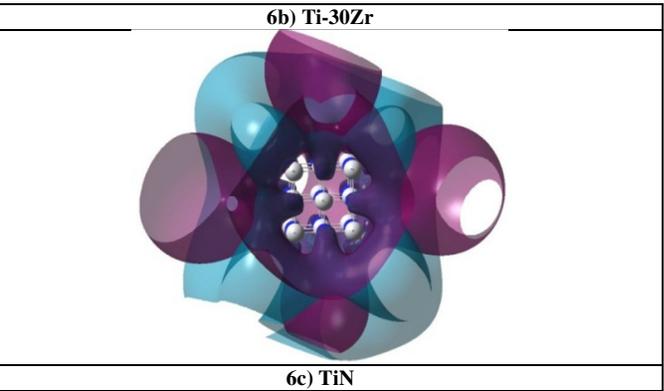
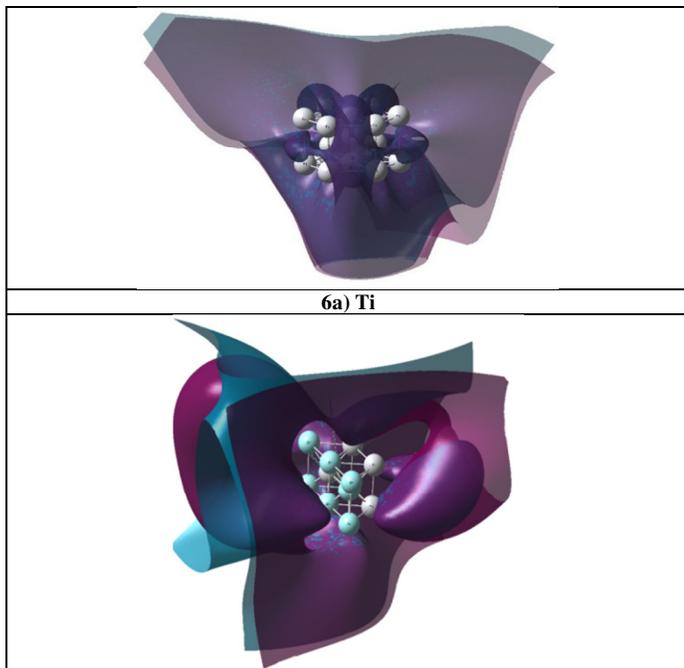


Fig. 6. Simulación potencial electrostático para las moléculas estructuras moleculares de: a) Ti HCP, b) Ti-30Zr – HCP y c) TiN - FCC

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo de Investigación Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales, Universidad del Valle, Colombia, en especial a su director Dr Federico Sequeda por su colaboración en el presente trabajo de investigación.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Sáenz Ramírez, Alejandro. “Biomateriales” Tecnología en Marcha. Vol. 17 N° 1 (2007) 34-45.
- [2] Gómez, D., A. Ruden, J. M. González, F. Sequeda. “Study of surface energy and hemocompatibility of Ti and TiN synthesized by Magnetron Sputtering for medical application”. Scientia et Technica 20 (2015) 97 – 104.
- [3] Shtanskya, D. V., N.A. Gloushankova, A.N. Sheveiko, M.A. Kharitonova, T.G. Moizhess, E.A. Levashov, F. Rossi. Design, “characterization and testing of Ti-based multicomponent coatings for load-bearing medical applications”. Biomaterials 26 (2005) 2909–2924.
- [4] Hamdiu, M., S. Hakamata, A.M. Ektessabi. “Coating of hydroxyapatite thin film by simultaneous vapor deposition”. Thin Solid Films 377-378 (2000) 484-489.
- [5] Proubasta I, J. Gil Mur, J. A. Planell. “Fundamentos de Biomecánica y Biomateriales”. ERGON. Madrid 1997. (274).
- [6] Murray, J. L. “Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys”, ASM International. Materials Park, OH, 1987, (340).
- [7] Frisch, M. J, GAUSSIAN 3, Et all (2001).
- [8] Nørskov, J. K., T. Bligaard, J. Rossmeisl Y C. H. Christensen. “Towards the computational design of solid catalysts”. Nature Chem (2000) 1- 37.

- [9] Kittel, C., “*Introducción a la física del estado sólido*”. 3er Ed. Editorial Reverté S.A., (2001).
- [10] Ruden, A., J. M. González, E. Restrepo. “*Computational simulation of the CrN - FCC structure*”. Informador Técnico (77) No. 1, (2013) 11 – 16.
- [11] Ruden, A., J. González. “*Simulación computacional de celdas cristalinas de los sistemas en películas delgadas Cr, c-BN, h-BN Y TiN/TiC*”. Rev. El Hombre y la Máquina 33 (2009) 100 - 106.
- [12] Ruden, A., Juan Manuel Gonzalez, Wilmar Calderon, Neusa Alonso Falleiros, Federico Sequeda. “*Corrosion and tribological analyses of titanium and titanium-zirconium alloy metallic thin films deposited via non-reactive DC Magnetron Sputtering on medical-grade stainless steel*”. Rev. Informador Técnico 75 (2011) 5- 10.
- [13] Rodil S. “*Modificación Superficial de Biomateriales Metálicos*”. Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 29(2) (2009) 67-83.
- [14] Wen, C. E., Y. Yamada, P.D. Hodgson. “*Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications*”. Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1439 – 1444.