

EFFECTO DEL CHITOSÁN EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO.

Effect of Chitosan in Electrochemical Behavior of Calcium Phosphate Coatings

RESUMEN

Recubrimientos de fosfato de calcio sobre implantes ortopédicos son conocidos por acelerar el crecimiento óseo y mejorar la fijación del hueso. La deposición electrolítica de estos compuestos bioactivos ha presentado mayores ventajas que los recubrimientos obtenidos por métodos convencionales. Este método ha facilitado la posibilidad de adicionar chitosán, polisacárido de origen natural conocido por inducir mayor proliferación celular que el fosfato de calcio, en solución y fijarlo de forma funcional y estructural. En este trabajo se ha obtenido por electrodeposición catódica recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio-chitosán sobre un sustrato de Ti6Al4V ELI y se han evaluado electroquímicamente.

Palabras claves: chitosán, EIS, electroquímica, hidroxiapatita (HA), recubrimientos bioactivos.

ABSTRACT

Calcium phosphate coatings on implant are known to accelerate the bone growth and enhance bone fixation. The electrolytic deposition of these bioactive compounds has shown better advantages than the coatings obtained by conventional methods. This method has facilitated the possibility to add chitosan in solution, which is a polysaccharide of natural origin, known to induce a greater cellular proliferation than calcium phosphate. In this paper, calcium phosphate- chitosan coatings on a substratum of Ti6Al4V ELI have been obtained and evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Key words: bioactives coatings, chitosan, EIS, electrochemical

1. INTRODUCCIÓN

El titanio es usado como un biomaterial debido principalmente a que ha demostrado poseer la habilidad de permitir una unión íntima entre el implante y el tejido óseo que lo rodea, ya que sus propiedades superficiales (óxidos) pueden ser variadas en un rango relativamente amplio [1]. Otro aspecto, que hace del titanio uno de los materiales más importantes para la aplicación en implantes biomédicos y dentales es principalmente su excelente resistencia a la corrosión en muchos ambientes acuosos, debido a la presencia de una película pasiva y protectora, formada espontáneamente sobre la superficie de este material. No obstante, esta capa de óxido posee propiedades mecánicas muy bajas y puede desprenderse permitiendo la liberación de iones vanadio y aluminio, los cuales pueden ser perjudiciales para los tejidos que circundan la prótesis, generándose así rechazo por parte del cuerpo receptor [2].

Es por eso, que se ha recurrido al desarrollo de técnicas de modificación superficial que permitan conservar las buenas propiedades del titanio y sus aleaciones unidas a unas buenas propiedades de resistencia al desgaste y a la

corrosión por contacto con fluidos corporales. Entre estas técnicas se encuentran los métodos electroquímicos de deposición de recubrimientos, es decir electrodeposición. Por esta técnica, varios recubrimientos, generalmente a base de fosfatos de calcio han sido producidos. Dentro de estos fosfatos de calcio el de mayor interés para el campo de los implantes biomédicos es la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA), cuya relación calcio fósforo es de 1.67. La importancia de la HA radica en que su composición química es muy parecida a la del componente mineral presente en el hueso, permitiendo esto una mayor biocompatibilidad con el tejido óseo [3].

Pero a pesar de los buenos resultados que han generado estos recubrimientos en cuanto a biocompatibilidad, se ha hecho necesario adicionar a estos materiales algunos elementos bioactivos que induzcan una mayor proliferación celular sobre la superficie de los recubrimientos y así mejorar la fijación de las prótesis una vez han sido implantadas.

Dentro de estos elementos bioactivos se encuentra el chitosán, el cual es un polisacárido catiónico de origen natural que puede ser producido por la *N*-desacetilación

RICARDO MARTÍNEZ

Ingeniero Metalúrgico
Estudiante de Maestría
Universidad Industrial de Santander

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN

Ingeniero Metalúrgico Ph.D.C
Universidad Industrial de Santander

ELCY CÓRDOBA

Ingeniero Metalúrgico Ph.D.
Profesor planta
Universidad Industrial de Santander

DARÍO PEÑA

Ingeniero Metalúrgico Ph.D.
Profesor planta
Universidad Industrial de Santander

PAUL ANTHONY MOHAN SUNDARAM

Ingeniero Mecánico Ph.D.
Profesor de la Universidad de Puerto Rico Recinto Mayagüez

alcalina del quitín, sustancia constituyente del exoesqueleto de cangrejos, calamares y la cutícula de algunos insectos [4].

Existen dos razones adicionales que han hecho que en la actualidad, en el campo de la cirugía ortopédica se busque la aplicación de implantes recubiertos con materiales de origen natural: a) se ha demostrado que tales materiales promueven una mejor y más rápida cicatrización, exhibiendo una mayor compatibilidad con el tejido humano, b) estos materiales al biodegradarse no generan productos tóxicos nocivos para el cuerpo humano. En este sentido, el quitosán ha sido usado híbridamente con varias formas de fosfatos de calcio con el objetivo de mejorar la integración del implante y promover una mejor regeneración del hueso [5]. Las prótesis recubiertas con estos polisacáridos son capaces de promover la colonización por células, por lo tanto la osteogénesis y la oseointegración, en estas condiciones, pueden ser alcanzadas [6].

Dentro de los trabajos realizados con el objetivo de depositar recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio y quitosán se encuentran los realizados por Pang y colaboradores, quienes obtuvieron recubrimientos compuestos de HA-quitosán sobre un sustrato de acero inoxidable 316L. Ellos observaron que los recubrimientos compuestos actuaban como barrera protectora que mejoraban la resistencia a la corrosión del sustrato. Estos mismos investigadores, también obtuvieron depósitos catódicos compuestos de HA y quitosán sobre otros sustratos como lo son el platino y el grafito. El método propuesto para la fabricación de los recubrimientos estaba basado en la deposición electroquímica del quitosán y en la deposición electroforética de las partículas de HA [7,8]. Wang y colaboradores electrodepositaron y caracterizaron recubrimientos de fosfatos de calcio y quitosán sobre un sustrato de Ti6Al4V. Ellos observaron que la presencia de quitosán en el recubrimiento de fosfato de calcio disminuía el espesor y la rugosidad del mismo. Posteriormente realizaron ensayos in vitro y notaron que la presencia del quitosán incrementaba la proliferación de células presentes en la superficie del recubrimiento [9].

Aunque en los trabajos de otros autores se mencionan algunos estudios en cuanto a caracterización de algunas propiedades de los recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio y quitosán, no se han realizado estudios sobre la influencia de las variables electrolíticas del proceso de electrodeposición de los recubrimientos sobre algunos parámetros electroquímicos de los mismos, aspecto que constituye el tema central de este artículo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los recubrimientos de fosfatos de calcio/quitosán

Probetas cilíndricas de Ti6Al4V de 12 mm de diámetro y 3 mm de espesor fueron inicialmente pulidas, atacadas con una mezcla 1:1:1 de HCl, H₂SO₄ y agua destilada, las cuales fueron posteriormente sometidas a limpieza ultrasónica en acetona y agua destilada. Se prepararon soluciones de 1% en peso de quitosán disuelto en solución 1% en volumen de ácido acético, cantidades que fueron adicionadas a soluciones supersaturadas de fosfatos de calcio para obtener concentraciones finales de 0.1, 0.15 y 0.2 g/L de quitosán. La composición de estas soluciones se muestra en la tabla 1. La deposición electrolítica de los recubrimientos compuestos sobre el sustrato de Ti6Al4V fue catódica, galvanostática y realizadas a 100, 200 y 300 mA/cm², a un pH de 8.2, temperatura 60 °C, agitación de 600 rpm y 1 hora de electrolisis. Se utilizó un electrodo de grafito como ánodo. Luego de este proceso, las muestras fueron retiradas y enjuagadas con agua destilada y secadas con aire caliente por diez minutos.

Orden	Reactivo	Cantidad
1	Agua destilada	1L
2	NaCl	8.844 (g/L)
3	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	0.388 (g/L)
4	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.253 (g/L)
5	CaCl ₂	0.308 (g/L)
6	Quitosán	0.10-0.15-0.20 (g/L)

Tabla 1. Composición de las soluciones utilizadas para la electrodeposición de los recubrimientos

La morfología superficial de los recubrimientos obtenidos así como el análisis químico de los mismos, fueron realizados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa (EDS) respectivamente. Con este último ensayo se obtuvo la relación calcio-fósforo presente en el material depositado. El comportamiento electroquímico de los recubrimientos fue evaluado mediante EIS.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Caracterización morfológica y química de los recubrimientos.

En la figura 1 se puede ver que los recubrimientos obtenidos presentan una morfología y estructura uniforme sobre la superficie de la aleación de Ti6Al4V. De acuerdo con esta micrografía, estos recubrimientos están compuestos por cristales aciculares de fosfatos de calcio, cuya relación promedio calcio-fósforo, según los microanálisis EDS, es de 1.68, valor cercano al de la HA (1.67). Se evidencia la presencia del quitosán alrededor de los grupos aciculares de fosfato de calcio (zonas más oscuras). En la Figura 2 se presenta el espectro EDS del recubrimiento. En este espectro son notables los picos de los principales elementos componentes del recubrimiento cerámico (Ca y P) y los del sustrato de Ti6Al4V. Debido a la limitación que presenta la técnica EDS para el

estudio de materiales poliméricos, el espectro no contiene información relacionada con el polisacárido.

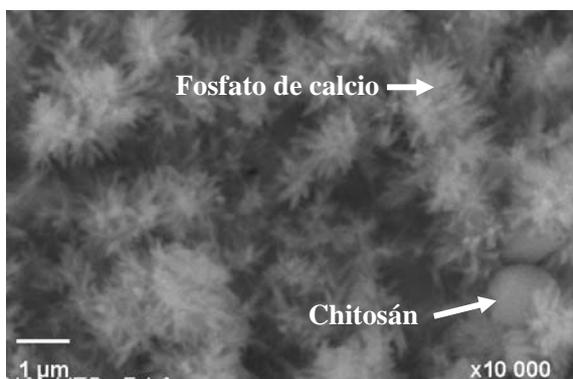


Figura 1. Micrografías SEM de un recubrimiento obtenido.

Observe la forma acicular de los cristales de fosfatos de calcio uniformemente distribuidos sobre el sustrato de Ti6Al4V (0.2 g/l chitosán en solución, 300 mA/cm²).

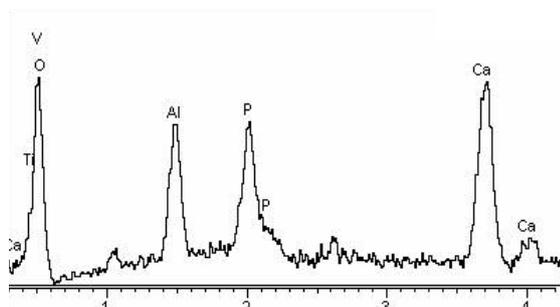


Figura 2. Espectro EDS. (0.2 g/l chitosán en solución, 300 mA/cm²).

Caracterización electroquímica de los recubrimientos

En las Figuras 3 y 4 se muestra el comportamiento electroquímico de los recubrimientos compuestos electrodepositados sobre el sustrato de Ti6Al4V en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF). El diseño experimental elaborado para la realización de estos ensayos se puede observar en la tabla 2.

Caracterización electroquímica de los recubrimientos

En las Figuras 3 y 4 se muestra el comportamiento electroquímico de los recubrimientos compuestos electrodepositados sobre el sustrato de Ti6Al4V en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF). El diseño experimental elaborado para la realización de estos ensayos se puede observar en la tabla 2.

Muestra	g/L de chitosán	mA/cm ²
M1	0.10	100
M2	0.10	200
M3	0.10	300
M4	0.15	100
M5	0.15	200
M6	0.15	300
M7	0.20	100
M8	0.20	200
M9	0.20	300

Tabla 2 Diseño experimental seleccionado.

Los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) obtenidos fueron graficados en la forma de diagramas de Bode (módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase versus el logaritmo de la frecuencia ($\log f$)), para diferentes densidades de corriente.

En la Figura 3, ($|Z|$ versus $\log f$) se puede observar la influencia de la densidad de corriente utilizada en el proceso de electrodeposición a diferentes concentraciones de chitosán en solución. En esta figura se nota que los mejores resultados de resistencia a la polarización (R_p) son obtenidos, para el caso de 0.1 g/L de chitosán a una densidad de corriente de 200 mA/cm², mientras que para los valores de 0.15 y 0.20 g/L de chitosán los mejores resultados son a 300 mA/cm². En la tabla 3 podemos observar los valores de resistencia de la solución (R_s), resistencia de poros (R_{pr}), resistencia de capa (R_{cp}) e igualmente la R_p , de las muestras analizadas.

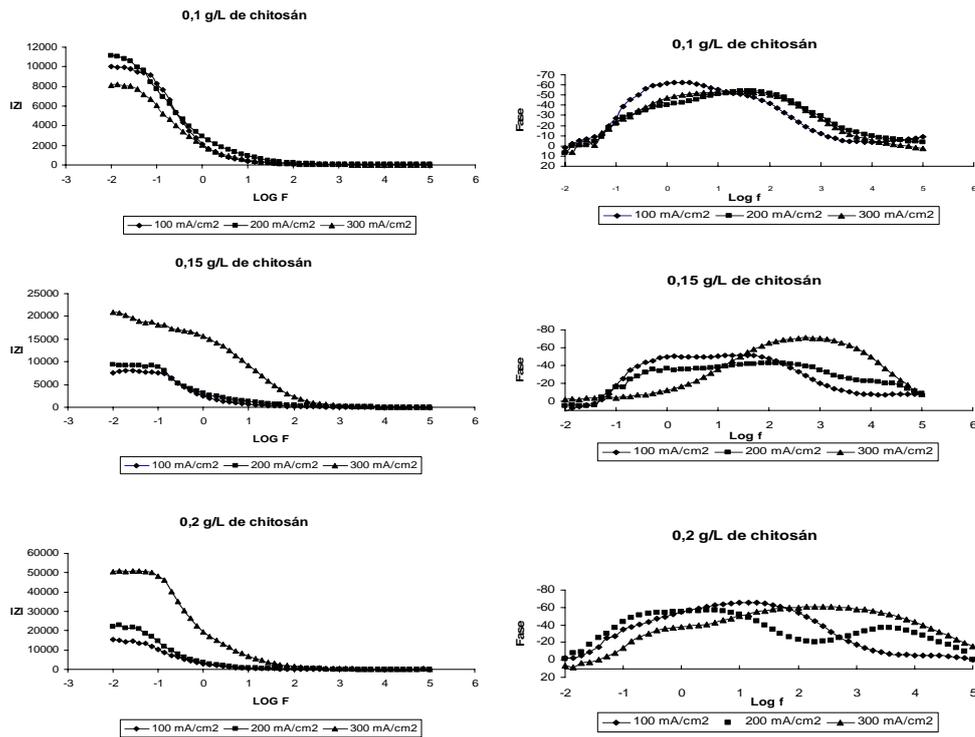


Figura 3. Influencia de la densidad de corriente sobre la resistencia a la polarización de los recubrimientos depositados a una concentración de chitosán dada

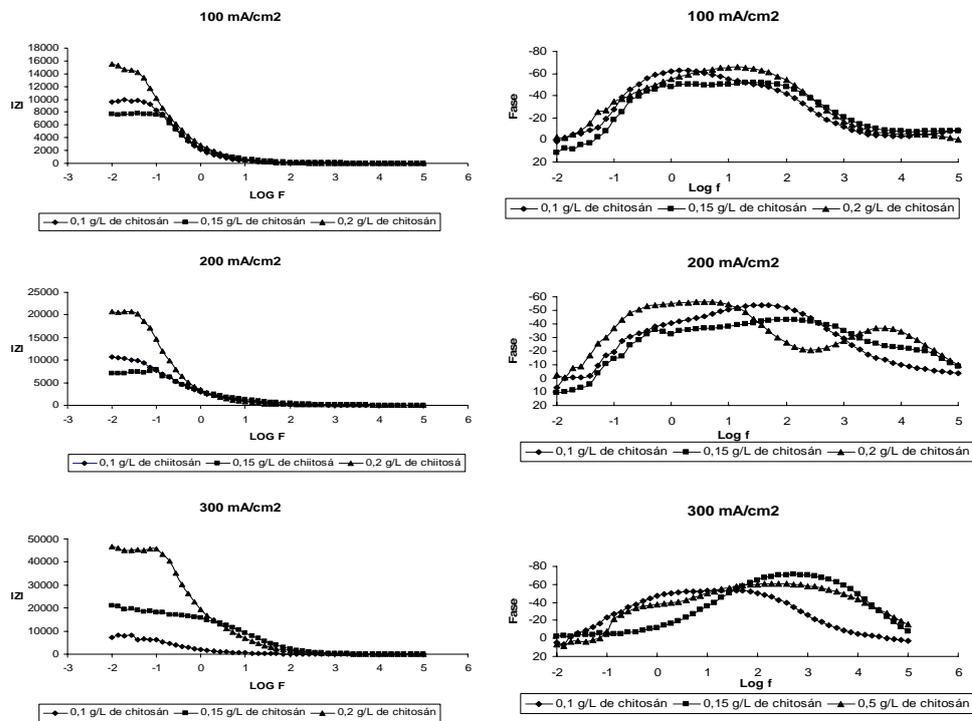


Figura 4. Influencia de la concentración de chitosán en solución sobre la resistencia a la polarización.

	Código	Rs	Rpr	Rcp	Rtc	Rp
0.1 g	M1	50.2	15.0	358.7	7263.9	7637.7
	M2	42.8	27.3	2440.2	7166.7	9634.1
	M3	32.2	---	393.4	6208.9	6602.3
0.15 g	M4	43.3	20.7	582.6	6884.7	7488.0
	M5	46.6	64.6	1128.2	7711.2	8904.0
	M6	32.3	---	6856.8	7268.7	14125.5
0.20 g	M7	32.1	---	1839.9	11561.5	13401.4
	M8	33.5	132.2	185.7	18300.3	18618.2
	M9	35.7	---	8109.0	37887.8	45996.9

Tabla 3. Influencia de la densidad de corriente sobre la Rp a una concentración de chitosán dada

En la Figura 4 (Log f versus |Z|) se puede ver cómo influye la concentración de chitosán en solución a una densidad de corriente dada. Se ve que a las tres densidades de corriente seleccionadas el máximo valor de Rp estuvo en una concentración de chitosán de 0.20 g/L (ver tabla 4).

De las gráficas 3 y 4 se puede concluir que el máximo valor de Rp fue obtenido a unas condiciones de 0.20 g/L de chitosán y 300 mA/cm².

		Rs	Rpr	Rcp	Rtc	Rp
100 mA/cm ²	M1	50.2	15.0	358.7	7263.9	7637.7
	M4	43.3	20.7	582.6	6884.7	7488.0
	M7	32.1	---	1839.9	11561.5	13401.4
200 mA/cm ²	M2	42.8	27.3	2440.2	7166.7	9634.1
	M5	46.6	64.6	1128.2	7711.2	8904.0
	M8	33.5	132.2	185.7	18300.3	18618.2
300 mA/cm ²	M3	32.2	---	393.4	6208.9	6602.3
	M6	32.3	---	6856.8	7268.7	14125.5
	M9	35.7	---	8109.0	37887.8	45996.9

Tabla 4. Influencia de la concentración de chitosán sobre la Rp a una densidad de corriente específica

De las Figuras 3 y 4 (Log f versus Fase) y de los valores reportados en Tablas 3 y 4 se deduce que las muestras M1, M2, M4, M5 y M8 presentan una capa interna compacta y una capa externa porosa, mientras que las muestras M3, M6, M7y M9 presentan tan sólo una capa compacta.

DISCUSIÓN

En este trabajo se analizó la influencia de la concentración de chitosán en solución en las propiedades electroquímicas de recubrimientos compuestos de fosfatos de calcio/chitosán electrodepositados sobre un sustrato de Ti6Al4V. Igualmente se analizó la influencia de la densidad de corriente del proceso de electrodeposición sobre estas mismas propiedades. De manera general, se observó que en el rango de valores de variables seleccionadas, la Rp de estos materiales se ve afectada positivamente con un aumento tanto de la densidad de corriente como de la concentración de chitosán. Esto podría deberse al aumento en la viscosidad de la solución producida por la presencia del

polímero, lo cual disminuye la velocidad de deposición de los iones disueltos en solución, lo cual permite un mayor crecimiento de los cristales de fosfatos de calcio depositados sobre el sustrato. [4].

Por otro lado, los espectros EIS de las Figuras 3 y 4 muestran dos tipos de materiales que pueden ser interpretados en términos de dos modelos respectivamente: a) Un modelo de doble capa, el cual consiste de un a capa interna tipo barrera y otra externa porosa. Muestras M1, M2, M4, M5 y M8. b) Un modelo de única capa tipo barrera. Muestras M3, M6, M7y M9.

12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Surface Spectroscopic Characterization of Titanium Implant Materials. Puipe J. Cl. (2003).
- [2] Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Rodríguez, Daniel. (1999). Capítulo 5
- [3] Biomateriales. CYTED. Sastre Muñoz, Roberto, San Román Julio. (2003)
- [4] Polymeric biomaterials. Dumitriu, Severian. Segunda edición.
- [5] Implantable applications of chitin and chitosán. Khor E. 2003.
- [6] Chitosan-Oxychitin Coatingsing for Prostheric Materials. Muzzarelli R. A. A.. 2001.
- [7] Electrophoretic Deposition of Composite Hidroxiapatite-Chitosan Coatingsings. Pang X..2006.
- [8] Electrodeposition Of Composite Hidroxiapatite-Chitosan films. Pang X. 2005.
- [9] Preparation and characterization of Electrodeposited calcium phosphate/chitosán coatings on Ti6Al4V plates. Wang J. 2004.
- [10]. ASTM, F-136 Specification for wrought Ti6Al4V ELI alloy for surgical implant applications.
- [11] Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales. Sanzana E. 2004
- [12] Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. Bard A.. 2001
- [13] Electrochemical impedance and noise. Cottis R. 1999