

EFFECTO ELECTROQUÍMICO DE UNA SOLUCIÓN SUPEROXIDADA EN BIOMATERIALES

V. Orozco Carmona (CIMAV, Chihuahua, México, victor.orozco@cimav.edu.mx),
M. Bazaldúa Domínguez (ITCH, Chihuahua, México, diana.p.meraz@gmail.com).
A. Borunda Terrazas (CIMAV, Chihuahua, México, adan.borunda@cimav.edu.mx),
C. Martínez Pérez (UACJ, Cd. Juárez, México, camartin@uacj.mx),
J. Chacón Nava (CIMAV, Chihuahua, México, jose.chacon@cimav.edu.mx)
A. Martínez Villafañe (CIMAV, Chihuahua, México, martinez.villafane@cimav.edu.mx)

RESUMEN

En la actualidad uno de los retos existentes es la desinfección total del instrumental médico (IM) e implantes artificiales ortopédicos (IAO), siendo una de las alternativas la inmersión en sustancias químicas. Uno de los desinfectantes y antisépticos más poderosos conocidos hoy en día es el gas ozono utilizado como solución para la preparación antimicrobiana de materiales, llamada agua superoxidada. Sin embargo se tiene poca información del efecto electroquímico que presenta dicha solución sobre materiales para IM e IAO. En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos evaluar electroquímicamente la cinética y mecanismos de corrosión presentes en SS 304, SS 316 y Ti6Al4V al ser expuesto a la solución superoxidada y agua oxigenada. Fueron emplearon Curvas de Polarización Cíclica y Resistencia a la Polarización Lineal, así como MEB y FIB para determinación de la morfología superficial. Se determinó que la cinética de corrosión en los tres materiales al ser expuesto a la solución superoxidada es del orden de 6.0×10^{-4} mm/año, sin embargo, el mecanismo de corrosión en los dos SS fue del tipo localizado (picaduras) y en la aleación Ti6Al4V fue del tipo generalizado. En cuanto a la cinética de corrosión generada por el agua oxigenada fue un orden de magnitud mayor con respecto a la solución superoxidada (2.0×10^{-3} mm/año), siendo los mecanismo de corrosión similares a los observados en dichos metales al ser expuestos en la solución superoxidada.

INTRODUCCION

En el campo de los Biomateriales, los metales y aleaciones se emplean básicamente en implantes estructurales, a fin de reemplazar determinados componentes del cuerpo humano. De forma más precisa, puede afirmarse hoy en día que los materiales metálicos son imprescindibles, para aquellas aplicaciones clínicas que requieran soportar carga, debido a dos razones básicas, alta resistencia mecánicas y elevada resistencia a la corrosión al ser empleados en el organismo humano.

Metales y aleaciones encuentran múltiples aplicaciones en ortopedia, especialmente como materiales estructurales en dispositivos para la fijación de fracturas y en sustitución total o parcial de articulaciones, pero también para la fabricación de instrumental y en estabilizadores externos, abrazaderas y aparatos de tracción.

En la tabla siguiente (Tabla I) se muestran los materiales metálicos más utilizados en la actualidad ^[1].

Tabla I. Materiales metálicos más utilizados

Aleación	Tipo	Composición (% en peso)
Acero inoxidable	AISI 316L	18 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, <0,03 C, Fe
Aleaciones de cobalto	Co-Cr ASTM F75	28 Cr, 6 Mo, 2 Ni, Co (Vitallium)
	Co-Ni-Cr ASTM F5758	20 Cr, 35 Ni, 10 Mo, Co
Titanio	Pureza comercial	100 Ti
Aleaciones de titanio	Ti6Al4V	6 Al, 4V, Ti
Aleaciones de plata	Ag-Pd-Au	15 Pd, 5 Au, Ag

En la actualidad uno de los retos existentes es la desinfección total del instrumental médico e implantes artificiales ortopédicos comúnmente hechos de estos materiales para evitar las infecciones y transmisiones de microorganismos, debido a esto, las diversas interacciones entre los microorganismos y superficies metálicas han recibido considerable atención en las áreas biomédicas ^[2].

Dentro de las líneas de desinfección contamos con métodos físicos y químicos los cuales deben destruir todo microorganismo tanto en su forma vegetativa como sus esporas en el medio u objeto a esterilizar (prótesis e instrumental quirúrgico). Dentro de los métodos físicos encontramos exposición a radiación, temperatura, humedad y presión. Y en los métodos químicos una de las alternativas de desinfección es la inmersión en sustancias químicas, como el cloro, alcoholes, iodoformas, aldehídos, ácido peracético, etc. que actúan por contacto y acortan el tiempo de esterilización.

Dos principales líneas de investigación que se han desarrollado con el afán de mejorar los métodos de desinfección según Ahlem Mahfoudh son: 1. La adherencia de las células en la superficie (incluyendo su crecimiento y proliferación) y 2. La acción antiséptica en las superficies ^[3].

Tomando en cuenta lo anterior y, dada la escasa capacidad de alterar el instrumental médico y ortopédico (ya que es una de las propiedades fundamentales para un antiséptico), podemos proponer una tercera línea de investigación: El efecto electroquímico de las soluciones como antisépticos y desinfectantes sobre el material.

Uno de los desinfectantes y antisépticos más poderosos conocidos hoy en día es el gas ozono (O₃) utilizado como solución para la preparación antimicrobiana de materiales, llamado agua ozonizada o mejor conocida como agua superoxidada, cuyas características más notables son

pH neutro y su efecto como ácido fuerte debido a su gran potencial oxido-reducción. En el estudio de Planell, el agua ozonizada demostró ser muy eficaz contra las bacterias, hongos y virus y, también es menos costoso en comparación con otros productos químicos y de limpieza [4]. Estas características según Landa confieren a la solución el poder germicida para eliminar todas las bacterias *S. aureus* y *E. coli*, en 30 segundos de exposición a temperatura ambiente [5]. En el sector alimenticio ha sido empleada para la descontaminación de las superficies de procesamiento de alimentos siendo efectivo contra salmonella según Trond Moretro [1].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental consistió en lo siguiente:

Elaboración de electrodos

Se emplearon tres tipos de materiales metálicos como electrodos de trabajo, acero inoxidable (SS) 304, 316 y aleación Ti6Al4V, montando en resina epoxica. Cada uno de los electrodos se desbasta y pulió hasta acabado espejo.

Electrolitos

Como electrolito se utilizo agua destilada, agua oxigenada con pH de 4.48 al 6% grado quirúrgico y agua superoxidada con pH 7 con una concentración de 0.5 ppm de O_3 (ver figura 1).



Figura 1: Agua Oxigenada y Agua SuperOxidada

Preparación de celda electroquímica

La celda electroquímica consistió en un arreglo experimental de tres electrodos, empleando para ello un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, un electrodo de platino de alta pureza como contra electrodo y como electrodo de trabajo cada uno de los electrodos preparados de Ti6Al4V, SS 316 y SS 304 (ver Figura 2).

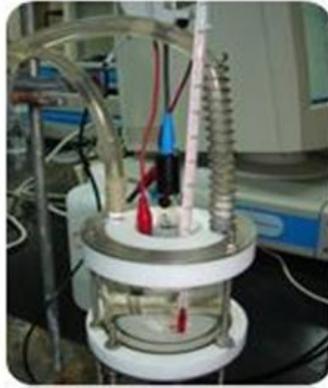


Figura 2. Celda Electroquímica

Pruebas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas empleadas para la determinación de la cinética y mecanismos de corrosión fueron: Resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización cíclica. Se empleó un Potenciostato/Galvanostato/ZRA marca Solartron, modelo SI 1285 (ver Figura 3).

Los ensayos de resistencia a la polarización lineal (R_p) se efectuaron, realizando el barrido de potencial de ± 20 mV vs E_{corr} a una velocidad de barrido de 10 mV/min. Las Curvas de polarización cíclica se realizaron con un barrido de potencial de ± 1000 mV vs E_{corr} a una velocidad de barrido de 60 mV/min.



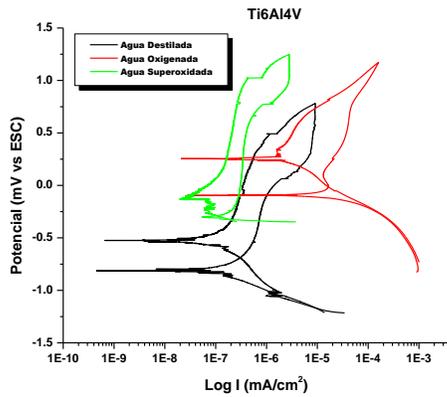
Figura 3. Potenciostato/Galvanostato/ZRA marca Solartron, modelo SI 1285

Caracterización de las superficies expuestas

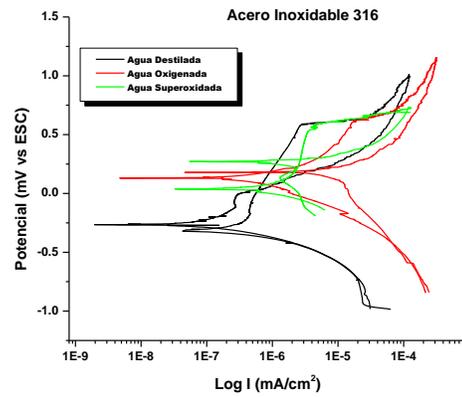
Posteriormente, se realizó la caracterización superficial de las muestras ensayados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Haz de Iones Enfocado (FIB).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

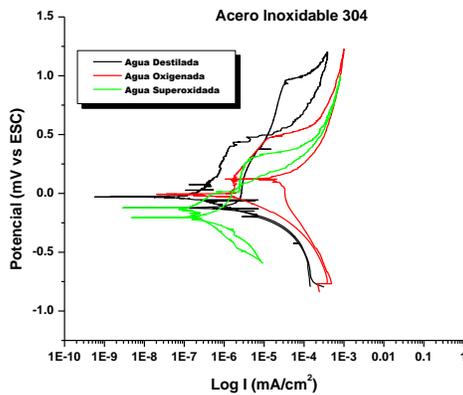
A continuación se presentan las curvas de polarización cíclica. En la gráfica 1, se observa los resultados de exponer la aleación Ti6Al4V en las tres soluciones en estudio (agua destilada, agua oxigenada y agua superoxidada), donde se aprecia que no se generó una histéresis típica de un mecanismo de corrosión, por lo tanto, el mecanismo de corrosión presente en dicha aleación es del tipo generalizada. En cambio, los aceros inoxidables 316 y 314 (ver gráficas 2 y 3, respectivamente), las curvas de polarización cíclica mostraron la generación de la histéresis típica de un mecanismo de corrosión localizado (picaduras).



Gráfica 1. Curvas de Polarización Cíclicas obtenidas de exponer la aleación Ti6Al4V en agua destilada, agua oxigenada y agua superoxidada.

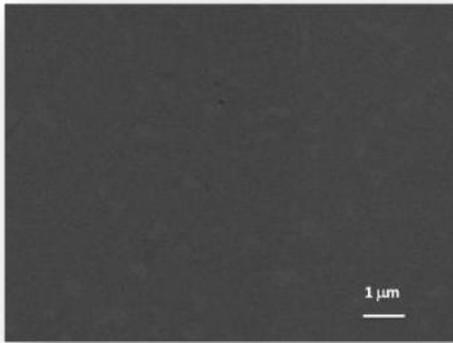


Gráfica 2. Curvas de Polarización Cíclicas obtenidas de exponer el SS 316 en agua destilada, agua oxigenada y agua superoxidada.

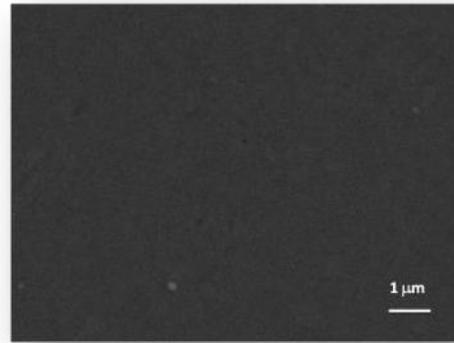


Gráfica 3. Curvas de Polarización Cíclicas obtenidas de exponer el SS 304 en agua destilada, agua oxigenada y agua superoxidada.

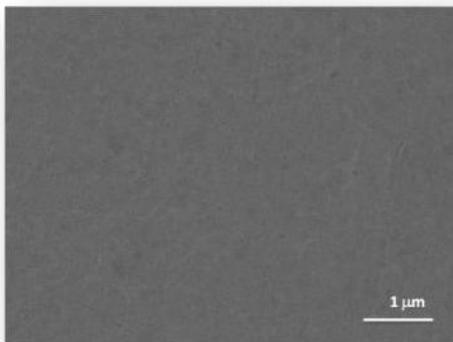
Los resultados obtenidos mediante curvas de polarización cíclica se confirmaron mediante MEB y FIB, en las fotomicrografías 1, 2 y 3, se observa la morfología superficial de la aleación Ti6Al4V al ser expuesta en agua superoxidada, oxigenada y destilada, estando dicha superficie libre de picaduras. En cuanto a los SS 316 y 314, muestran una morfología superficial con una gran densidad de picaduras al ser expuesto en agua superoxidada, oxigenada y destilada (ver fotomicrografías de la 4 a la 9, respectivamente), una característica observada en las picaduras generadas por la solución superoxidada fue que presentaban una forma regular, es decir, cónica libre de microcavidades (ver fotomicrografías 4 y 7), en cambio, las picaduras generadas por el agua oxigenada y destilada (ver fotomicrografías 5, 6, 8 y 9), estaban conformadas por una serie de microcavidades, lo que de cierta forma permite clasificar a esta picaduras de mayor riesgo, dado que dichas picaduras tienen características autocatalíticas, permitiendo que dichas picaduras puedan ocluirse y no poder ser observadas a simple vista y, pasar desapercibidas al inspeccionar material quirúrgico o piezas de aplicación ortopédicas. Lo anterior, es menos probable que se genere en zonas con picaduras similares a las observadas en los aceros inoxidables expuestos en agua superoxidada, ya que el presentar picaduras homogéneas (cónicas) sin microcavidades, no facilita un proceso de oclusión de las picaduras, permitiendo ser observada fácilmente de manera visual, así como la dificultad de generación de microgrietas.



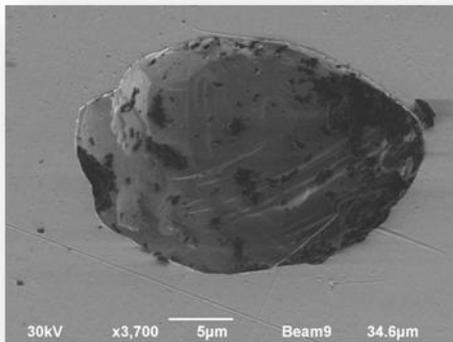
Fotomicrografía 1. Morfología superficial de la aleación Ti6Al4V posterior a la exposición en agua superoxidada.



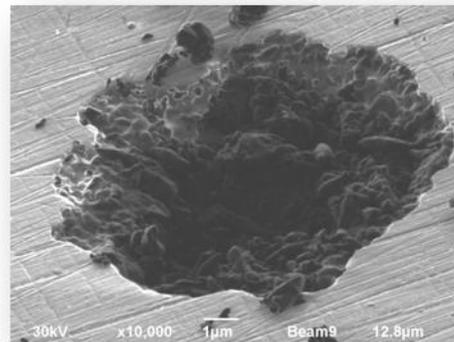
Fotomicrografía 2. Morfología superficial de la aleación Ti6Al4V posterior a la exposición en agua oxigenada.



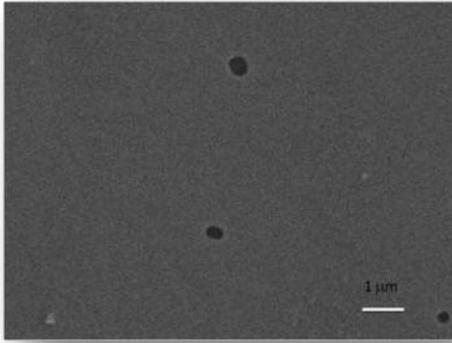
Fotomicrografía 3. Morfología superficial de la aleación Ti6Al4V posterior a la exposición en agua destilada.



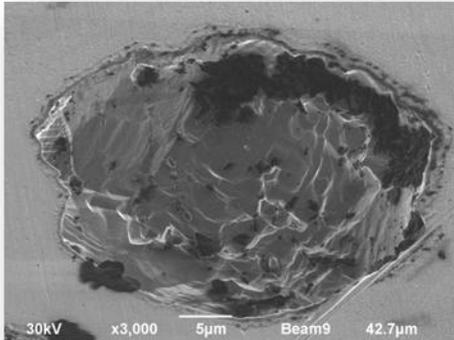
Fotomicrografía 4. Morfología superficial del SS 316 posterior a la exposición en agua superoxidada.



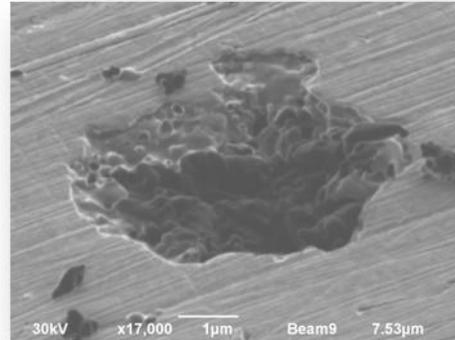
Fotomicrografía 5. Morfología superficial del SS 316 posterior a la exposición en agua oxigenada.



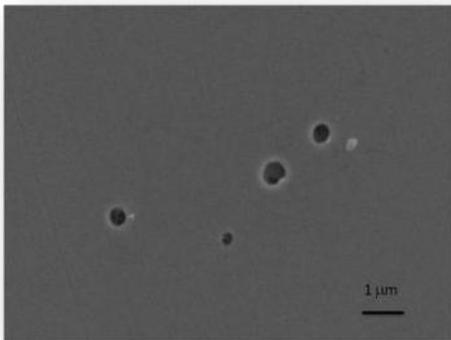
Fotomicrografía 6. Morfología superficial del SS 316 posterior a la exposición en agua destilada.



Fotomicrografía 7. Morfología superficial del SS 304 posterior a la exposición en agua superoxidada.

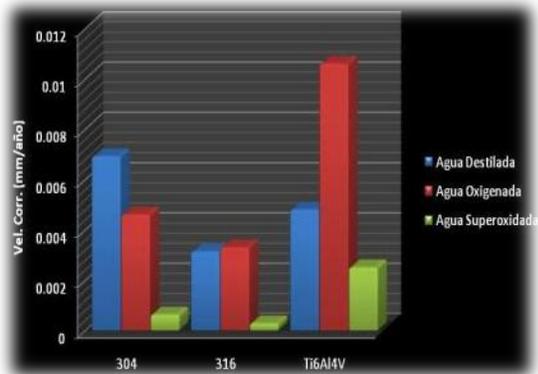


Fotomicrografía 8. Morfología superficial del SS 304 posterior a la exposición en agua oxigenada.



Fotomicrografía 9. Morfología superficial del SS 304 posterior a la exposición en agua destilada.

En la gráfica 1, se observa la cinética de corrosión de los sistemas en evaluación, siendo lo más relevante, el hecho que la solución superoxidada presentó una menor cinética de corrosión al ser comparada con la cinética de corrosión generada por solución clasificadas con electrolitos débiles tales como el agua destilada y oxigenada. Lo anterior permite clasificar al agua superoxidada como un electrólito débil, presentando una cinética de corrosión despreciable, del orden de $1 \text{ e}^{-3} \text{ mm/año}$.



Gráfica 1. Comportamiento de la cinética de corrosión del SS 304, SS 316 y aleación Ti6Al4V, expuestos en agua destilada, oxigenada y superoxidada.

CONCLUSIONES

- Las curvas de polarización cíclicas, obtenidas al evaluar la aleación de Ti6Al4V en los tres medios de exposición, son típicas de un mecanismo generalizado, lo cual, se ratificó mediante MEB.
- Por el contrario, las curvas de polarización cíclica al evaluar los SS 304 y 316, presentan una histéresis típica de un mecanismo de corrosión localizada (picaduras).
- La forma de las picaduras generadas por la solución superoxidada, no presenta microcavidades, lo cual, no permite un fácil proceso de oclusión, ni la generación a partir de dichas picaduras de microgrietas.
- El agua superoxidada, es la solución que genera la menor cinética de corrosión al ser expuesta en las tres aleaciones, lo cual, nos permite concluir, que dicha solución tiene una ventaja adicional sobre las otras soluciones empleadas como desinfectantes, ya que tiene mejores propiedades desinfectantes y presenta una menor cinética de corrosión sobre las aleaciones en la cual será empleada.
- En base a los resultados obtenidos el agua superoxidada, presenta una clasificación de un electrólito débil, con una cinética de corrosión despreciable, del orden de $1 \text{ e}^{-3} \text{ mm/año}$.

REFERENCIAS

1. T. Moretro, E.Heir, L. Nesse, K. Vestby, S. Langsrø. Control of Salmonella in food related environments by chemical disinfection. Food Research International XXX. 2011. XXX-XXX.
2. R. Bayón, A. Igartua, X. Fernández, U. Ruiz de Gopegui, A. de Frutos, J. De Damborene. Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos Ti-DLC para prótesis de cadera. Journal of Rare Earths. Vol. 26. Num. 4. 2008, 532.
3. A. Mahfoudh, J. Barbea, M. Moisan, A. Leduc, J. Séguin. Biocidal action of ozone-treated polystyrene surfaces on vegetative and sporulated bacteria. Applied Surface Science 256. 2010. 3063-3072.
4. Planell, J.A., Gil, F.J. "Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials". Anales de Química. International Edition, 93, 1 (1977).
5. C. Landa-Solisa, D. González-Espinosa, B. Guzmán-Soriano, M. Snyder, G. Reyes-Terán, K. Torres, A.A. Gutierrez. Microcyn™: a novel super-oxidized water with neutral pH and disinfectant activity. Journal of Hospital Infection. 2005. 61, 291-299.