



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE INGENIERÍA

“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
MATERIALES METÁLICOS UTILIZADOS  
COMO IMPLANTES DE COLUMNA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A :  
ANDREA GALVÁN VARGAS

DIRECTOR DE TESIS :  
DR. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



CD. UNIVERSITARIA

2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis ángeles,  
mamá y hermana.

Los amo.

## *Agradecimientos*

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas y brindarme una educación de primera calidad.

A la Facultad de Ingeniería gracias por llenarme de vivencias invaluableles y proveerme de tantos conocimientos.

A mi asesor de tesis Carlos Alberto González Rodríguez por guiarme durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al Dr. Carlos Alberto González Olgún por su ayuda y tiempo durante el desarrollo del presente trabajo, de igual forma al Dr. Jesús N. Bernal Márquez por su generosidad, tiempo y apoyo para obtener el material necesario para el desarrollo del trabajo que se presenta.

A todos mis profesores, que durante toda mi estancia en la Facultad de Ingeniería me llenaron de conocimientos, enseñanzas y experiencias que ayudaron a mi formación.

A mi familia por ser un pilar muy importante en mi vida, en especial a mi mamá Andrea Vargas Coronel que sin su constante e infinito apoyo durante toda mi vida no me encontraría aquí, sus enseñanzas y consejos me han guiado para ser una buena persona por veinticuatro años, no existen palabras para expresar lo maravilloso que es llamarla mamá. Mi papá Humberto Galván Vargas que me enseñó que la mejor forma de dejar huella en las personas es siendo única, que el trabajo duro tiene excelentes recompensas, a vivir con filosofía, a tomar decisiones y hacerme responsable de sus consecuencias, pero lo más importante me hiciste fuerte y me diste la lección más grande del mundo, es un orgullo ser tu hija.

Sandra Galván Vargas, mi hermana, que con su muy particular forma de ser es un ejemplo a seguir, porque me ha enseñado a no claudicar en momentos difíciles, a no enojarme por cosas sin mayor importancia, a reír, a soñar, a divertirme, pero sobre todo a ser una mejor persona día a día.

A mis abuelitos María de Jesús Coronel y Moisés Vargas, con su amor incondicional tocaron mi vida, llenándome de experiencias, enseñanzas, risas, valores y sueños. Sinónimos de trabajo duro, grandes ejemplos de vida, me dieron una hermosa familia y me

enseñaron a luchar por lo que quería o soñaba, me acompañaron durante mucho tiempo y en parte soy por ellos.

Tías, primas, sobrinos, tíos, primos, sobrinas que han compartido momentos de extrema felicidad y profundo dolor, les agradezco seguir mis pasos y ser mi apoyo incondicional, han sido una familia inigualable y fundamental en mi formación.

A mis amigos que me han acompañado a lo largo de mi camino dándome aliento y ayudándome con tareas, trabajos y proyectos sin importar lo complicado que fueran, sepan que me llevo lo mejor de cada uno de ustedes y las experiencias que tuvimos por siempre las tendré en mi memoria Karen, Karina Sierra, Marisela, Karina Espino, Paul, Miguel Reyes, Héctor, Eunice, Miguel Martínez, Manuel, Alejandro, Eduardo, Abraham, Donovan, Javier, Joaquín, José Luz, Antonio, Luis, Paola y Diego.

## *Relación de tablas*

TABLA 1 HISTORIA DE LOS BIOMATERIALES .....	6
TABLA 2 COMPOSICIÓN DE ACEROS INOXIDABLES.....	18
TABLA 3 PROPIEDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS .....	19
TABLA 4 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL TITANIO PURO PARA IMPLANTES QUIRÚRGICOS .	21
TABLA 5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS.....	22
TABLA 6 LÍMITES DE FATIGA DE IMPLANTES QUIRÚRGICOS .....	23
TABLA 7 CONDICIONES DE TRABAJO DE SIMPLIMET 2000 BUEHLER.....	28
TABLA 8 OPERACIÓN REALIZADA A LAS PROBETAS.....	28
TABLA 9 COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN RINGER A Y LÍQUIDO CEFALORRAQUÍDEO.....	29
TABLA 10 VARIACIÓN DE PH EN ACERO INOXIDABLE.....	35
TABLA 11 VARIACIÓN DE PH EN ALEACIÓN DE TITANIO .....	35
TABLA 12 VARIACIÓN DE PH EN LAS SOLUCIONES BASE .....	35

## Relación de figuras

FIGURA 1 LESIÓN EN VÉRTEBRAS CERVICALES, APLICACIÓN DE IMPLANTES METÁLICOS CON FUNCIONALIDAD ÓPTIMA	11
FIGURA 2 IMPLANTE METÁLICO DE ARTICULACIÓN FEMOROTIBIAL	12
FIGURA 3 ARTICULACIONES DE CABEZAS FEMORALES DE IMPLANTES DE CADERA	13
FIGURA 4 DISPOSITIVO DE FUSIÓN INTERVERTEBRAL POSTERIOR	13
FIGURA 5 IMPLANTE DENTAL	14
FIGURA 6 REQUERIMIENTOS DE LOS BIOMATERIALES PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS [6]	16
FIGURA 7 CELDA ELECTROQUÍMICA. ELECTRODO DE TRABAJO (CABLE ROJO), CONTRALECTRODO (BARRA DE GRAFITO) Y ELECTRODO DE REFERENCIA (ELECTRODO DE CALOMEL)	25
FIGURA 8 BARRAS DE LA ALEACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE 316L Y DE TITANIO USADAS EN LA FABRICACIÓN DE PROBETAS ELECTROQUÍMICAS	26
FIGURA 9 PROBETAS DE ACERO INOXIDABLE DE 0.015 METROS DE LONGITUD	26
FIGURA 10 PROBETAS DE ALEACIÓN DE TITANIO DE 0.010 METROS DE LONGITUD	27
FIGURA 11 EQUIPO SIMPLIMET 2000 BUEHLER PARA ENCAPSULAR PROBETAS	27
FIGURA 12 PLANILLA Y COLOCACIÓN EQUIDISTANTE DE LAS PROBETAS DE ACERO INOXIDABLE (DERECHA). PROBETAS DE ALEACIÓN DE TITANIO MONTADAS EN CONFIGURACIÓN TRIANGULAR (IZQUIERDA)	28
FIGURA 13 EQUIPO JEOLISM-6010LA	29
FIGURA 14 OBTENCIÓN DE COMPOSICIÓN QUÍMICA	30
FIGURA 15 DIFRACTOGRAMA OBTENIDO POR EDS DEL ACERO INOXIDABLE	30
<b>FIGURA 16</b> EQUIPO DE MEDICIÓN Y SOLUCIONES BUFFER	36
<b>FIGURA 17</b> CALIBRACIÓN DE EQUIPO	36
FIGURA 18 ECUACIÓN DE TAFEL	65
FIGURA 19 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL PARA PREDECIR VELOCIDADES DE CORROSIÓN	66
FIGURA 20 CURVA DE POLARIZACIÓN HIPOTÉTICA DE UN SISTEMA PASIVABLE	68
FIGURA 21 ESQUEMA DE SEÑAL DE ENTRADA Y RESPUESTA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO	69
FIGURA 22 ESQUEMA DE DIAGRAMA DE NYQUIST CON VECTOR DE IMPEDANCIA	71
FIGURA 23 DIAGRAMA DE NYQUIST Y SU CIRCUITO EQUIVALENTE	72
FIGURA 24 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UN SISTEMA CONTROLADO POR DIFUSIÓN Y SU CORRESPONDIENTE CIRCUITO EQUIVALENTE	72
FIGURA 25 DIAGRAMA DE BODE	73

FIGURA 26 ESQUEMA DE UN SISTEMA MEDIDO CON LA TÉCNICA DE RUIDO  
ELECTROQUÍMICO



<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 HISTORIA DE LOS BIOMATERIALES .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2 DEFINICIÓN DE BIOMATERIAL .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3 BIOCOMPATIBILIDAD.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1 FACTORES QUÍMICOS.</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2 FACTORES ELECTROQUÍMICOS</b>	<b>9</b>
<b>I.3.3 PROPIEDADES DE SUPERFICIE</b>	<b>9</b>
<b>I.3.4 INTERACCIONES MECÁNICAS</b>	<b>10</b>
<b>I.3.5 FACTORES GEOMÉTRICOS</b>	<b>10</b>
<b>I.4 BIOFUNCIONALIDAD .....</b>	<b>10</b>
<b>I.5 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES .....</b>	<b>11</b>
<b>I.5.1 METALES</b>	<b>12</b>
<b>I.5.2 CERÁMICOS</b>	<b>12</b>
<b>I.5.3 POLÍMEROS</b>	<b>13</b>
<b>I.5.4 COMPUESTOS</b>	<b>14</b>
<b>I.6 CLASIFICACIÓN DE BIOMATERIALES.....</b>	<b>14</b>
<b>I.7 REQUERIMIENTOS DE LOS IMPLANTES.....</b>	<b>15</b>
<b>I.8 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL .....</b>	<b>16</b>
<b>I.9 ELECTROQUÍMICA DE BIOMATERIALES METÁLICOS .....</b>	<b>17</b>
<b>I.10 CIENCIA DE LOS BIOMATERIALES .....</b>	<b>17</b>
<b>I.11 ACEROS INOXIDABLES .....</b>	<b>18</b>
<b>I.11.1 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS</b>	<b>18</b>
<b>I.11.2 ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS</b>	<b>19</b>
<b>I.11.3 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS</b>	<b>19</b>
<b>I.11.4 ACEROS INOXIDABLES ENDURECIDOS POR PRECIPITACIÓN</b>	<b>20</b>
<b>I.12 TITANIO Y SUS ALEACIONES .....</b>	<b>20</b>
<b>I.12.1 TITANIO COMERCIALMENTE PURO</b>	<b>20</b>
<b>I.12.2 ALEACIÓN Ti-6Al-4V</b>	<b>21</b>

<b>I.13 OTROS MATERIALES .....</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1 CONSTRUCCIÓN DE CELDA ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>25</b>
<b>II.2 FABRICACIÓN DE PROBETAS .....</b>	<b>25</b>
<b>II.3 PREPARACIÓN DE FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS O ELECTROLITOS.....</b>	<b>29</b>
<b>II.3 ANÁLISIS QUÍMICO .....</b>	<b>29</b>
<b>II.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE ACERO INOXIDABLE 316 L</b>	<b>30</b>
<b>II.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	<b>31</b>
<b>II.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS .....</b>	<b>33</b>
<b>II.5 REGISTRÓ DEL PH EN LOS ELECTROLÍTICOS ARTIFICIALES.....</b>	<b>34</b>
<b>CAPÍTULO III RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
<b>III. RESULTADOS DEL ACERO INOXIDABLE 316L.....</b>	<b>39</b>
<b>III.1 ACERO INOXIDABLE 316L EN SOLUCIÓN RINGER A.....</b>	<b>39</b>
<b>II.2 ACERO INOXIDABLE 316L EN LÍQUIDO CEFALORRAQUÍDEO .....</b>	<b>43</b>
<b>II.3 EVALUACIÓN DE LA ALEACIÓN DE TITANIO-ALUMINIO .....</b>	<b>46</b>
<b>CAPÍTULO IV CONCLUSIONES.....</b>	<b>53</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>55</b>
<b>APÉNDICE A TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....</b>	<b>59</b>
<b>A-1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>60</b>
<b>A-2. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO .....</b>	<b>61</b>
<b>A-3. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp) .....</b>	<b>62</b>
<b>A-4. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....</b>	<b>64</b>
<b>A-5. CURVAS DE POLARIZACIÓN .....</b>	<b>66</b>
<b>A-6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE).....</b>	<b>68</b>
<b>A-7. RUIDO ELECTROQUÍMICO (RE) .....</b>	<b>73</b>

## Introducción

Los biomateriales se han convertido en un tema de auge indiscutible en la actualidad y que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años, motivado fundamentalmente por el hecho de que la esperanza de vida de la población aumenta de forma considerable.

Según datos de las Naciones Unidas, dentro de unos cinco años es muy probable que haya más personas de sesenta años que niños menores de quince años. Hoy en día uno de cada diez individuos tiene sesenta años o más, pero en el año 2050 se prevé que será uno de cada cinco. También se prevé que el número de personas que tendrán ochenta años se multiplicará por cinco.

En la actualidad, más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y es un hecho bien conocido en nuestra sociedad la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes.

Hasta hace poco tiempo, los biomateriales eran, esencialmente, materiales industriales seleccionados con el criterio de que fueran capaces de cumplir ciertos requisitos de aceptación biológica. Sin embargo, en la actualidad, muchos de ellos son diseñados, sintetizados y procesados con el único fin de tener una aplicación en el campo médico. [3]

Existen diferentes formas de hacer cirugía, como de reparación, exéresis, cirugía funcional y cirugía sustitutiva, esta última ha experimentado una enorme expansión en los últimos años debido fundamentalmente a dos razones.

Primeramente se debe a que desarrolladas las técnicas, el implante puede llegar a ser de una estructura sustitutiva orgánica o no, lo cual supone para los pacientes la oportunidad de contar con un “nuevo órgano” con características mecánicas y funcionales calculadas que realizan la función perdida haciéndole sentirse extraordinariamente beneficiado y demandando cada vez más soluciones de este tipo.

En segundo lugar, a que el rápido incremento de la esperanza de vida en nuestro medio, ha permitido que la incidencia de enfermedades de tipo degenerativo se haya incrementado paralelamente y sean muchos los pacientes que requieren sustituciones no orgánicas como prótesis articulares, vasculares, etc.

Particularmente, la sustitución con materiales inertes, ha sufrido también un extraordinario incremento sobre todo en la cirugía ortopédica, vascular y plástica, como ejemplos más destacados, pero incidiendo en grado variable en todas las especialidades quirúrgicas.

Estos materiales hoy denominados biomateriales, fueron considerados ingenuamente inertes desde el punto de vista biológico y, hasta hace pocos años, se diseñaban y fabricaban sobre presupuestos de resistencia mecánica en función de la demanda funcional considerada desde un punto de vista estrictamente físico.

Sin embargo se observó que problemas biológicos de diferente índole amenazaban los buenos resultados esperados y se comenzó a investigar de fondo una serie de fenómenos como la interacción organismo-prótesis, integración del biomaterial, e, incluso en el ámbito netamente biomecánico, pudo comprobarse que presentaban problemas derivados de la “eficacia” mecánica del implante al soportar con facilidad las cargas que eran entonces, en cierto modo, desviadas a sectores no preparados para esta nueva situación.

El empleo de los biomateriales ha tomado tan enorme interés en la cirugía actual que muchos investigadores dedican sus esfuerzos a conocer todos los fenómenos concernientes a su empleo y a la búsqueda de nuevos que mejoren los actuales. Es un campo científico que incluye a médicos, ingenieros, físicos, químicos, matemáticos y otros profesionales, de tal manera que su estudio y aplicación constituye un paradigma de interdisciplinariedad del más alto nivel.

En el ámbito tecnológico la investigación de aleaciones metálicas ha sido muy grande y ello ha permitido que se beneficien no únicamente disciplinas médicas. [8]

Los biomateriales pueden ser de origen metálico, cerámico, polimérico o biocompuestos. Dentro de los materiales metálicos, los más utilizados son el acero inoxidable 316L, el titanio, aleaciones de Ti-Ni, Ti-6Al-4V, Co-Cr y Co-Cr-Mo. Éstos presentan buenas propiedades mecánicas, soportando cargas, sin embargo, el inconveniente que muestran es la liberación de especies químicas en el organismo, provocando serios problemas. Se usan en sustitución de articulaciones y fijación de fracturas. [10]

Aunque el mito del llamado “hombre prótesis” es inalcanzable, es evidente que progresivamente nos acercamos a él, sin embargo es bien conocido que desde la primera

prótesis bien implantada en el siglo II, la batalla por la implantación de estructuras protésicas está jalonada de fracasos estrepitosos pero, como en todos los campos de la ciencia, los éxitos de hoy reposan sobre los intentos anteriores y sobre la perseverancia en conseguir el éxito. [8]

# CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

Durante más de cien años, se han implantado materiales ajenos al cuerpo humano y debido al progreso de la ciencia y de la medicina, la aplicación de implantes ha aumentado rápidamente.

Actualmente, se usan tornillos, placas y carillas para curar fracturas complicadas, la cirugía cosmética utiliza polímeros líquidos y sólidos. Equipos electrónicos internos controlan el pulso, la presión arterial y la función de la vejiga de pacientes, se logró una contracepción efectiva por la implantación de objetos en el útero y válvulas de corazón deficientes fueron cambiadas por válvulas tipo check.

Experimentos con animales y ensayos clínicos limitados con seres humanos indican que es posible diseñar y construir corazones artificiales y otros órganos.

Como es de esperar, existen pocos problemas de corrosión y degradación asociados con la implantación de materiales poliméricos y cerámicas después de permanencias prolongadas en el cuerpo humano. Sin embargo, en el caso de los metales la corrosión es un caso de estudio importante, ya que dependiendo de su comportamiento podría aceptarse o rechazarse su uso.

Generalmente los componentes metálicos se usan para aplicaciones ortopédicas, ya que se necesitan elementos de alta resistencia mecánica para la reparación o reemplazo de huesos. Los esfuerzos mecánicos locales encontrados en los huesos humanos son sorprendentes, por ejemplo, no es poco frecuente observar una deformación plástica de placas de hueso con una resistencia elástica de 280 MPa, donde la mayoría de las implantaciones ortopédicas se encuentran sujetas a esfuerzos cíclicos.

Los fluidos corporales del cuerpo humano consisten en una solución aireada conteniendo aproximadamente 1% de cloruro de sodio, acompañado de cantidades menores de otras sales y compuestos orgánicos, todo a una temperatura de 37° C.

Es por eso que la agresividad del cuerpo humano es parecida a la de agua marina caliente y aireada, por lo que tiende a provocar una corrosión localizada, incluyendo corrosión en grietas, picaduras y corrosión galvánica.

En la mayoría de los casos de corrosión en implantes ortopédicos, no ocurre falla mecánica. El problema más bien consiste en una irritación, infección o intoxicación de los tejidos debido a los productos de corrosión.

Estimaciones cualitativas sugieren que la corrosión de estos elementos tiene que ser 0.01 milímetros por año o menos para evitar la posibilidad de reacciones con tejidos. [9]

### I.1 Historia de los biomateriales

Lo que actualmente se denomina ciencia de los biomateriales es muy reciente como disciplina científica, sin embargo, el uso de biomateriales data de tiempos remotos.

Es un hecho conocido que los fenicios, estruscos, chinos y aztecas emplearan el oro en cirugía dental, hace más de 2 000 años. En la Tabla 1, se presenta la historia de los biomateriales cronológicamente.

*Tabla 1 Historia de los biomateriales*

Año	Actividad
1829	H. S. Levert realizó los primeros estudios, para determinar la compatibilidad biológica de materiales para implantes como la plata, oro y platino en perros.
1870	El cirujano inglés Lord Joseph Lister introduce las técnicas quirúrgicas asépticas, las que reducen la infección, abriendo así las puertas a las modernas prácticas quirúrgicas.
1886	El cirujano alemán H. Hansmann empleó por primera vez placas de acero para facilitar la reparación de fracturas de hueso. Éstas tenían defectos de diseño y se deterioraban rápidamente en el cuerpo humano.
1893	W. A. Lane desarrolla un sistema de tornillos de carbón para placas de fijación de fracturas de huesos.
1912	Los aceros inoxidables fueron desarrollados como material resistente a la corrosión y adecuado para dispositivos ortopédicos.
1928	La penicilina es introducida como primer antibiótico por Alexander Fleming.
1931	Se desarrolla un dispositivo de vidrio destinado a la aplicación de prótesis parciales de cadera y clavos para la fijación de huesos por el cirujano Marius Smith-Petersen.
1932	Las sulfamidias hacen su aparición como antibiótico.
1936	Gracias a los trabajos de C. S. Venable y W. G. Stuck, se introducen las aleaciones a base de cobalto para la cirugía ortopédica, las cuales se convierten en las más populares del campo.
1938	Se lleva a cabo el primer remplazo total de cadera por cirujanos británicos. Como consecuencia de la Segunda Guerra Mundial se desarrollan nuevas técnicas en cirugía y ortopedia. [3] Se implantan prótesis científicamente, es decir, se comenzaron a probar diferentes tipos de materiales y sus efectos en el organismo.



	En ese mismo año Bives-Willis produjo la primera prótesis de metal, hecha con una aleación llamada vitallium. [4]
1943	Como reemplazo de articulación de cadera P. H. Harmon, experimentó con copas de acrílico, llegando a la conclusión de que debía realizarse un esfuerzo para mejorar y estudiar las aleaciones metálicas como opciones de prótesis.
1949	El primer implante intraocular es realizado en noviembre de este año, gracias a las observaciones, creatividad y talento de Sir Harold Ridley. Gracias a él se introduce el término biocompatibilidad, el cual cambió el curso de la historia, mejorando la calidad de vida de las personas.
Principio de los años 50's	Las caderas de acero inoxidable comienzan a ser implantadas regularmente y se desarrollan aleaciones a base de titanio que aún hoy en día son utilizadas.
1959	Sir John Charnley revoluciona los implantes de cadera, al introducir Polímero Teflón como integrante del remplazo de cadera, disminuyendo el coeficiente de fricción, y al polimetilmetacrilato como cemento óseo.[3]
Década de los 60's	Se produce un avance considerable en el estudio de acoplamiento de materiales, como metal-teflón, metal-polietileno y metal-acrílico, entre otros, además de avances en términos de geometría, anclaje y fijación. Las primeras pruebas en animales generaron dudas sobre los efectos sobre los organismos vivos y fue así como se descubrieron materiales con poder carcinogénico, citotóxico y de escasa tolerancia.[4]
1969	A pesar del uso generalizado y extendido de éstos materiales, no es sino hasta este año, que por medio de simposios llevados a cabo en la Universidad de Clemson, la definición de biomateriales se solidifica.
Década de los 70 y 80's	Se desarrolla el uso de materiales porosos para favorecer el crecimiento óseo, así como mejores técnicas quirúrgicas y materiales. El Massachusetts Institute of Technology (MIT) y el cirujano William Harris, desarrollan el equipamiento de medición de presión en una cadera funcional in vivo, por tal motivo se introduce el sistema modular de reemplazo de cadera.[3]
1972	Boutin introduce materiales con menos desventajas biológicas como el $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ y aluminato cálcico.[4]
1975	Se realiza la primera reunión de la Sociedad de Biomateriales de los Estados Unidos de América.
1990	La publicación de libros relacionados con éste tema comienza a partir de este año.[3]

Gracias a los avances y desarrollos de Sir Harold Ridley, actualmente se implantan alrededor de siete millones de lentes intraoculares por año ayudando a millones de personas con cataratas. [3]

## I.2 Definición de biomaterial

Los biomateriales son aquellos materiales capaces de estar en contacto con tejidos vivos, durante un periodo de tiempo, como parte del tejido, con la finalidad de completar al tejido y/o de ayudar a mejorar el funcionamiento de éste cuando forma parte de un sistema, sin afectar al resto del organismo y sin ser afectado por él. [2]

Son materiales sintéticos que no producen efectos adversos en el organismo al ponerse en contacto con tejidos vivos y líquidos fisiológicos, se diferencia de un material biológico en que éste es producido por un sistema biológico, pero un material biológico puede ser tratado para ser empleado como biomaterial. [4]

Para que pueda determinarse como un biomaterial, es necesario que cumpla con requisitos específicos, muchos de los cuales dependerán de qué tipo de tejido será sustituido por el material. [2] Entre los requisitos que debe cumplir, se encuentra una característica muy especial, la biocompatibilidad.

### I.3 Biocompatibilidad

La biocompatibilidad es la habilidad de un material para ser aceptado por el cuerpo humano sin provocar respuestas adversas o rechazo. [3]

Las reacciones adversas que se presentan en el organismo ante la presencia de un material ajeno a él son la primera razón del estudio de la biocompatibilidad. Entre las más importantes podemos destacar irritación, inflamación, pirogenicidad, toxicidad sistémica, sensibilización, mutagenicidad, carcinogenicidad, irritación con la sangre y reacciones a partículas extrañas.

Influyen varios factores como lo son, factores químicos, electroquímicos, propiedades de superficie, interacciones mecánicas y factores geométricos.

#### I.3.1 Factores químicos.

Son factores toxicológicos determinados por la naturaleza del material, por ejemplo algunos polímeros son tóxicos por sí mismos, pero otros lo son debido a sus productos de degradación. [4]

Un ejemplo de ello es la celulosa, un biopolímero que pertenece al grupo hidroxilo, los cuales pueden experimentar reacciones de oxidación y transformarse en grupos carboxílicos, también pueden intervenir reacciones de eliminación intramoleculares que dan

lugar a estructuras insaturadas o intermoleculares que van acompañadas de un proceso de entrecruzamiento por formación de uniones éter entre cadenas. [12]

### I.3.2 Factores electroquímicos

Las corrientes que presentan los metales al estar sumergidos en un medio fisiológico con alto contenido de agua y sales inducen la corrosión del metal, lo que provoca la presencia de iones metálicos libres en los fluidos cercanos al metal, que se integran en el fluido sanguíneo y se esparcen en el organismo, estos iones en general provocan efectos indeseables para el paciente. [4]

Este proceso puede presentarse bajo diversas formas y velocidades, dependiendo de múltiples factores como el pH o la temperatura, en el caso particular del titanio, hay datos bibliográficos que aseguran que sus iones pasan a los tejidos circundantes y que llegan al medio interno para ser excretados por la orina. [13]

### I.3.3 Propiedades de superficie

Las superficies pueden ser hidrofóbicas o hidrofílicas, propiedad que condiciona que las proteínas sean adsorbidas por la superficie del material en cuestión, lo cual está directamente relacionado con la tolerancia del organismo al material. Los materiales hidrofílicos se toleran mejor que los hidrofóbicos. [4]

Se le denomina materiales hidrofílicos a aquellos materiales capaces de absorber una gran cantidad del fluido circundante, los cuales pueden absorber más del 20% de su porcentaje en peso, mientras que los materiales hidrofóbicos son aquellos incapaces de absorber el fluido circundante. [5]

Es por tal motivo que los materiales con características hidrofílicas suelen tener una mejor tolerancia, ya que pueden llegar a tener una mejor interacción con el medio en cuestión. Un ejemplo de ello, se puede observar en nanopartículas de liberación de fármacos, que pueden ser reconocidas por el sistema inmune cuando se administran por vía intravenosa.

En el caso de éstas nanopartículas, la hidrofobia determina los componentes de la sangre que se unen a la superficie, lo cual influye en el destino *in vivo* de las nanopartículas. Para aumentar la probabilidad de éxito de la liberación de fármacos dirigida es necesario prolongar la circulación de nanopartículas *in vivo*, lo cual puede lograrse por el nanorecubrimiento de polímeros hidrofílicos como el polietilglicol (PEG). [14]

#### I.3.4 Interacciones mecánicas

Se producen en la interface metal-tejido y pueden ser de tracción, compresión o cizallamiento. Estas interacciones condicionan la respuesta celular que, en el caso de implantación intraósea, produce un tejido fibroso en las zonas de tracción o cizallamiento con más facilidad que en las de compresión.

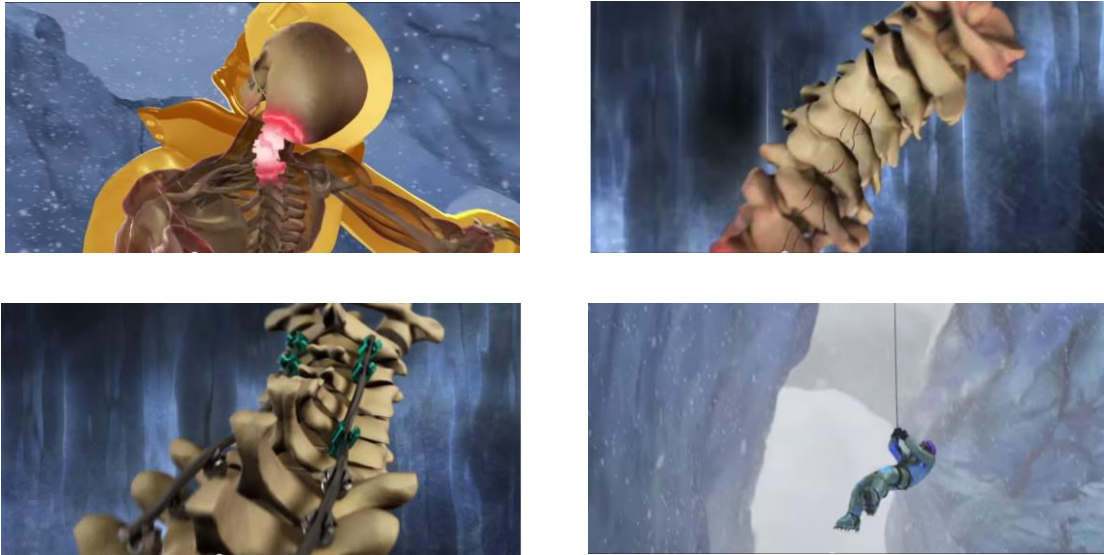
#### I.3.5 Factores geométricos

La forma del implante es muy importante, ya que el organismo responde a ella a corto o mediano plazo. La respuesta del organismo será diferente ante un material en forma de gránulos o al mismo material en forma de bloque compacto.

### I.4 Biofuncionalidad

Las prótesis o implantes deben cumplir con la función biológica para que se creó, está ligada directamente a la forma geométrica, el lugar donde se implanta, el método del implante, las condiciones de la cirugía y el tiempo de implantación. [4]

De igual forma se debe garantizar la funcionalidad durante el periodo de tiempo de uso. En la Ilustración 1, se puede observar una lesión en la zona cervical de la columna vertebral, posteriormente se observa la aplicación de los implantes metálicos que ayudan a mantener la funcionalidad de la columna vertebral para realizar cualquier actividad.



*Figura 1 Lesión en vértebras cervicales, aplicación de implantes metálicos con funcionalidad óptima*

### I.5 Clasificación de los materiales

Los materiales son sustancias de las que cualquier cosa o producto está compuesto. Desde el comienzo de la civilización los materiales junto con la energía han sido utilizados por el hombre para mejorar su nivel de vida.

Debido al progreso de programas de investigación y desarrollo, se están creando continuamente nuevos materiales modificando y mejorando las propiedades de los ya existentes. [11]

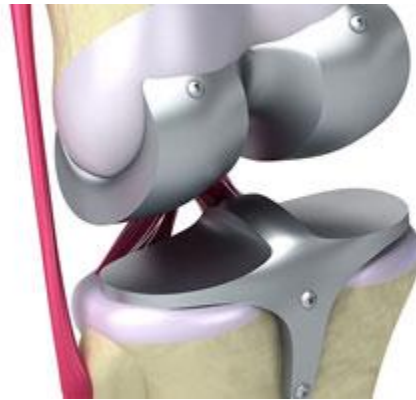
Los materiales en primera instancia se clasifican en dos familias derivadas del origen del mismo, lo cual quiere decir que podemos tener materiales de origen natural o sintético.

Dentro de los materiales de origen sintético, se tienen cuatro subdivisiones de forma general, las cuales nos indican el origen del material. Metales, cerámicos, polímeros y compuestos, son los materiales sintéticos que podemos encontrar, tanto en el contexto médico como industrial. [7]

### I.5.1 Metales

Son sustancias inorgánicas que están compuestas por uno o más elementos metálicos, pudiendo contener también algunos elementos no metálicos. Tienen una estructura cristalina en donde los átomos están dispuestos de manera ordenada, la mayoría de los casos. [11]

Tienen como característica una buena conductividad eléctrica y térmica, son particularmente útiles en aplicaciones estructurales o de carga. Las aleaciones conceden alguna propiedad particularmente deseable en mayor proporción o permiten una mejor combinación de propiedades. [7]



*Figura 2 Implante metálico de articulación femorotibial*

Los metales y aleaciones se dividen normalmente en dos clases, metales y aleaciones ferrosas las cuales contienen un alto porcentaje de hierro como el acero o los hierros fundidos y metales o aleaciones no ferrosas las cuales carecen de hierro o sólo contienen cantidades relativamente pequeñas, como el aluminio, cobre o titanio. [11]

### I.5.2 Cerámicos

Son materiales inorgánicos constituidos por elementos metálicos y no metálicos cohesionados químicamente, éstos pueden ser cristalinos, no cristalinos o mezcla de ambos. [11]

Tienen baja conductividad eléctrica y térmica y son usados a menudo como aislantes. Son fuertes y duros, aunque frágiles y quebradizos. Nuevas técnicas de procesos consiguen que

los cerámicos sean lo suficientemente resistentes a la fractura para que puedan ser utilizados en aplicaciones de carga. [7]

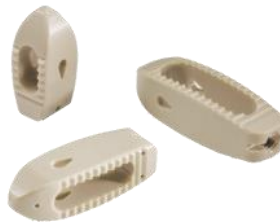


*Figura 3 Articulaciones de cabezas femorales de implantes de cadera*

### I.5.3 Polímeros

Son grandes estructuras de cadenas o redes creadas a partir de moléculas orgánicas, estructuralmente la mayoría de estos materiales no son cristalinos, pero algunos constan de regiones cristalinas o no cristalinas. [11]

Tienen baja conductividad eléctrica y térmica, reducida resistencia y debe evitarse su uso a temperaturas elevadas. Los polímeros termoplásticos, en los que las cadenas moleculares no están conectadas de manera rígida, tienen buena ductilidad y conformabilidad. En cambio, los polímeros termoestables son más resistentes, a pesar de que sus cadenas moleculares fuertemente enlazadas los hacen más frágiles. [7]



*Figura 4 Dispositivo de fusión intervertebral posterior*

En general los materiales poliméricos tienen bajas densidades y temperaturas de fluencia o descomposición relativamente bajas. [11]

#### I.5.4 Compuestos

Están formados a partir de dos o más materiales de distintos grupos, produciendo propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de forma individual. [7]



*Figura 5 Implante dental*

La mayoría de ellos consta de un determinado material reforzante y una resina compatible aglomerante con objeto de obtener características específicas y propiedades deseadas. Normalmente los componentes no se disuelven recíprocamente y pueden ser identificados físicamente gracias a la interface entre los componentes. [11]

#### I.6 Clasificación de biomateriales

Los biomateriales, al igual que los materiales en general, son clasificados de la misma forma. Sin embargo, en el caso de materiales con aplicaciones médicas, se debe considerar el tipo de reacción que éstos pueden generar en el organismo.

Es por esta razón que se tiene una clasificación especial para ellos, nos referimos a los materiales inertes y bioactivos.

Los materiales inertes son aquellos que no provocan ningún tipo de reacción en el organismo, de cierta forma se podría decir que el organismo no los ve, mientras que los materiales bioactivos son aquellos que provocan en el organismo reacciones favorables para lo que se quiere o requiere mejorar o sustituir. Éstos materiales se pueden subdividir a su vez en estables o reabsorbibles.



Se refiere a los materiales bioactivos estables a aquellos que permanecen en el organismo en la misma forma y tamaño durante todo el tiempo que están implantados, por ejemplo los implantes de columna vertebral. Sin embargo, los reabsorbibles, como su nombre lo indica, éstos materiales se van degradando en el organismo a medida que pasa el tiempo y se favorece con ello la función que realizan, como en el caso de las suturas de tejidos internos, las cuales deben desaparecer a medida que el tejido se restaura.

Es importante señalar que pequeños cambios en la composición del material pueden ser determinantes para sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas. [4]

### I.7 Requerimientos de los implantes

De acuerdo a la función que se deba reemplazar en el cuerpo humano, se deben considerar características o requerimientos físicos y químicos básicos para que puedan cumplir con el propósito para el que fueron diseñados.

En el caso específico de los implantes ortopédicos, dichos requerimientos se presentan en la Figura 6.



Figura 6 Requerimientos de los biomateriales para aplicaciones ortopédicas [6]

### I.8 Caracterización del material

Para que un material pueda ser usado medicamente, primero se deben realizar pruebas fisicoquímicas y medicobiológicas.

Las pruebas fisicoquímicas permiten conocer perfectamente el material, su estructura atómica y molecular, sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas, entre otras. Con objeto de evaluar el material se emplean técnicas como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de absorción atómica (EAA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), rayos X de bajo ángulo (SAXS), resonancia magnética nuclear (RMN), así como pruebas de corrosión, porosidad, y comportamiento electroquímico y mecánico.

Las pruebas medicobiológicas se llevan a cabo *in vitro* e *in vivo*, entre las cuales destacan las de citotoxicidad y genotoxicidad. [4]

### I.9 Electroquímica de biomateriales metálicos

La naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión de un metal en medio acuoso permite que se relacionen las cantidades eléctricas de potencial, corriente y resistencia con los procesos químicos de transporte de materia que se dan lugar durante la corrosión metálica.

El potencial de electrodo se relaciona directamente con las variables termodinámicas que determinan la espontaneidad del proceso. Por otro lado, la corriente eléctrica generada por el transporte de carga eléctrica de los iones en solución y por los electrones en el metal, da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados.

En todo proceso corrosivo existen, necesariamente, dos tipos de reacciones electródicas, unas anódicas y otras catódicas. Dichas reacciones se dan simultáneamente en áreas diferentes de la superficie del metal. Normalmente las reacciones no son reversibles, pues no corresponden a procesos en equilibrio e involucran especies reactivas diferentes. En las áreas anódicas suceden reacciones de disolución u oxidación metálica. En las áreas catódicas, se pueden presentar diferentes reacciones de reducción dependiendo de la naturaleza y concentración de las especies presentes en el medio. [1]

### I.10 Ciencia de los biomateriales

Esta ciencia se basa en las propiedades físico químicas de estos materiales y su comportamiento cuando se encuentran en el organismo, por lo que la caracterización físico química y el estudio de la interacción entre el material y el medio biológico es fundamental para el desarrollo de los mismos y de esta ciencia. [2]

Sin el desarrollo constante de la misma, los materiales que actualmente son utilizados para la aplicación médica, no serían los adecuados, provocando mayores daños al organismo. De igual forma muchas de las funciones motrices que pueden ser recuperadas por medio de un implante, se verían truncadas por falta de materiales adecuados.

## I.11 Aceros inoxidable

Los aceros inoxidable son una serie de aceros resistentes a una gran variedad de agentes corrosivos por su contenido de cromo, el cual al menos debe ser del 12%. El cromo es un elemento aleante muy reactivo, produciendo un recubrimiento superficial adherente y autorrenovable que resiste la oxidación aún a temperaturas elevadas.

Se acostumbra clasificar a éstos aceros en cuatro grupos principales según su microestructura (martensíticos, ferríticos, austeníticos y endurecidos por precipitación), los cuales se encuentran en el mercado en formas moldeadas y forjadas. La composición química está indicada en la Tabla 2.

*Tabla 2 Composición de Aceros Inoxidables*

AISI	% C	% Cr	% Ni	% Otros elementos
Aceros Inoxidables Martensíticos				
410	0.15 máx.	11.5-13.5	-	-
420	0.35-0.45	12-14	-	-
431	0.2 máx.	15-17	1.25-2.5	-
440 <sup>a</sup>	0.60-0.75	18-18	-	-
Aceros Inoxidables Ferríticos				
430	0.12 máx.	14-18	0.5 máx.	-
446	0.08 máx.	23-27	0.5 máx.	0.25 N máx.
Aceros Inoxidables Austeníticos				
301	0.15 máx.	16-18	6-8	2 Mn máx.
304	0.08 máx.	18-20	8-12	1 Si máx.
304L	0.03 máx.	18-20	8-12	1.5 Si máx.
310	0.25 máx.	24-26	19-22	1.5 Si máx.
310X	0.08 máx.	24-26	19-22	1.5 Si máx.
314	0.25 máx.	23-26	19-22	1.5-3.0 Mo
316	0.10 máx.	16-18	10-14	2-3 Mo
316L	0.03 máx.	16-18	10-14	2-3 Mo
317	0.08 máx.	18-20	11-14	2-3 Mo
321	0.08 máx.	17-19	8-11	Ti 4x C (mín.)

### I.11.1 Aceros Inoxidables Martensíticos

Son magnéticos, pueden trabajarse en frío sin dificultad, especialmente los que tienen bajo contenido de carbono, pueden mecanizarse satisfactoriamente, tienen buena tenacidad, gran resistencia a la corrosión y algunos agentes químicos y se trabajan fácilmente en caliente.

El tratamiento térmico para éste tipo de aceros es esencialmente el mismo que para los aceros simples al carbono o aceros de baja aleación, en los que dureza máxima y resistencia depende especialmente del contenido de carbono. Su aplicación es en la fabricación de material quirúrgico por su capacidad de endurecimiento.

### I.11.2 Aceros Inoxidables Ferríticos

No se pueden endurecer por tratamiento térmico sino solo moderadamente por trabajo en frío. Son magnéticos y pueden trabajarse en frío o en caliente, pero alcanzan su máxima ductilidad y resistencia a la corrosión en la condición de recocido. Su utilización principal está en las industrias químicas y alimenticias.

### I.11.3 Aceros Inoxidables Austeníticos

Estabilizan la fase austenítica, son esencialmente no magnéticos en la condición de recocido y no endurecen por tratamiento térmico. El contenido total de níquel y cromo es mínimo 23%. Se pueden trabajar fácilmente en caliente o en frío.

Éste tipo de aceros tienen la mejor resistencia a altas temperaturas y su resistencia a la corrosión en mejor que la de los aceros martensíticos o ferríticos. Son los aceros más utilizados en la fabricación de implantes, sobre todo el 316 y el 316L.

Su aplicación está muy extendida en sistemas de uso temporal, tales como placas de fractura, tornillos y clavos. Las propiedades de estos aceros están dadas en la Tabla 3.

*Tabla 3 Propiedades de los Aceros Inoxidables Austeníticos*

Condición	Tensión de rotura en PSI (MPa)	Límite elástico 0.2% PSI (MPa)	Elongación en 50.8 mm mín. %	Dureza Rockwell máx.
Acero Inoxidable 316				
Recocido	75000 (515)	30000 (205)	40	95 HRB
Acabado en frío	90000 (620)	45000 (310)	35	-
Trabajado en frío	125000 (860)	100000 (690)	12	-
Acero Inoxidable 316L				
Recocido	73000 (505)	28000 (205)	40	95 HRB
Acabado en frío	88000 (605)	43000 (310)	35	-
Trabajado en frío	125000 (860)	100000 (690)	12	-

#### I.11.4 Aceros Inoxidables Endurecidos por Precipitación

Tienen en general menos contenido de níquel, reduciendo de esta manera la estabilidad de la austenita. Pueden contener otros elementos como cobre, titanio y aluminio, que tienden a formar precipitados aleados coherentes.

#### I.12 Titanio y sus aleaciones

El titanio y sus aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión, ya que en contacto con el oxígeno se produce una rápida reacción que origina una fina capa superficial de óxido impermeable y por lo tanto protectora.

Este comportamiento, también tiene lugar en el aluminio, pero en el caso del titanio es más eficiente, dando una resistencia mayor al titanio contra la oxidación y la corrosión. Todo ello justifica su uso en la industria química y en ambientes altamente corrosivos, y en particular hace del titanio y sus aleaciones los metales más adecuados para la fabricación de implantes quirúrgicos. [35]

##### I.12.1 Titanio comercialmente puro

Es un metal que sufre una transformación alotrópica a la temperatura de 882 °C, pasando de una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) a una estructura más abierta, cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ), lo que permite la realización de tratamientos térmicos con transformación total.

El titanio tiene facilidad para disolver por sustitución o inserción de otros elementos que, dependiendo del número de electrones de enlace del elemento, tienden a estabilizar alguna de las dos fases alotrópicas.

Existen cuatro grados de titanio sin alear normalizados para implantes quirúrgicos, dependiendo del contenido de impurezas (oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno y hierro) que son las que controlan sus propiedades mecánicas y que se expresan en la Tabla 4.

La resistencia del titanio y sus aleaciones es en general inferior a las del acero inoxidable AISI 316 y de las aleaciones de cobalto, pero en relación a su resistencia específica, estas aleaciones de titanio son superiores a las demás.

El titanio y sus aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión ya que la rápida reacción del titanio con el oxígeno produce una fina capa superficial de óxido impermeable y por lo tanto protectora. Este comportamiento que también ocurre en el aluminio es más eficiente en el titanio, dando lugar a una resistencia tanto a la oxidación como a la corrosión superior.

Otra de las ventajas del titanio en aplicaciones biomédicas, frente al acero inoxidable y de las aleaciones base cobalto es que su módulo de Young es de 110 GPa frente a los 200 GPa para el acero inoxidable y a los 220 GPa para las aleaciones a base de cobalto. Siendo el módulo elástico del hueso de 20 GPa, se comprende que el titanio, es más compatible elásticamente con el tejido natural que las otras dos aleaciones.

Todo ello justifica su uso en la industria química y ambiente altamente corrosivos y en particular hace del titanio y sus aleaciones los metales más adecuados para la fabricación de implantes quirúrgicos.

*Tabla 4 Propiedades mecánicas del titanio puro para implantes quirúrgicos*

Propiedades	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Carga de rotura (MPa)	240	345	450	550
Límite elástico (0.2%) (MPa)	170	275	380	485
Elongación (%)	24	20	18	15
Estricción (%)	30	30	30	25

### I.12.2 Aleación Ti-6Al-4V

Industrialmente es la más usada de todas las aleaciones de titanio, tanto que se le dedica la mitad de la producción mundial del titanio, esto se debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, buen comportamiento a temperaturas elevadas, a su resistencia a la corrosión y a la capacidad de ser tratada térmica y mecánicamente para modificar sus propiedades.

Es una aleación tipo  $\alpha$ - $\beta$ , dicha combinación se ha creado para evitar la mala forjabilidad de las de tipo  $\alpha$  y súper  $\alpha$ , por su baja resistencia en frío y por su fragilidad si se intenta aumentar su resistencia mediante la adición de elementos aleantes.

Si ésta aleación se calienta en el rango de temperaturas  $\alpha+\beta$ , se produce una microestructura formada por granos equidistantes de fase  $\alpha$  y placas de Widmanstatten de fase  $\alpha$  rodeadas de fase  $\beta$  no transformada.

Cuando el tratamiento térmico es realizado cerca de los 1030 °C, la estructura es totalmente  $\beta$ , produciéndose un rápido crecimiento de grano. Al enfriarse lentamente se produce una transformación a la fase  $\alpha$ , la morfología de placas de Windmanstatten, rodeadas de fase  $\beta$  que no ha transformado. El tamaño de las placas dependerá de la temperatura y del tiempo de mantenimiento térmico, pero principalmente de la velocidad de enfriamiento.

Dependiendo de la velocidad de enfriamiento se pueden obtener tres tipos de estructuras, cada una con propiedades mecánicas diferentes, como se muestra en la Tabla 5.

*Tabla 5 Propiedades mecánicas de estructuras*

Estructura	Límite elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
Mill-annealed	880	945	18	34
Widmanstatten	750	885	15	18
Martensita	840	1070	7	14

Cabe mencionar que está demostrado que la tenacidad a la fractura y la resistencia a la fatiga son superiores y la velocidad de propagación de grietas es inferior en la estructura Mill-annealed en relación con la Widmanstatten.

Ya que la mayoría de los implantes están sujetos a cargas dinámicas en medios corrosivos, se han realizado estudios de corrosión por fatiga, los cuales indican que la corrosión hace decrecer el límite de fatiga aunque la repasivación del material se produce rápidamente para definir un nuevo límite.

En la Tabla 6 se presenta el límite elástico de algunos materiales metálicos usados en implantes quirúrgicos.



*Tabla 6 Límites de fatiga de implantes quirúrgicos*

Material	Límite de fatiga (MPa) Aire	Límite de fatiga (MPa) Medio fisiológico
Acero inoxidable 316	260-280	230-270
Aleación CoCrMo	310	240-280
Ti-6Al-4V	600	500
Ti comercial puro	300	240

### I.13 Otros materiales

El platino, pertenece a un grupo de metales que son extremadamente resistentes a la corrosión, pero sus propiedades mecánicas son pobres, sin embargo son usados solos o aleados para producir electrodos y conexiones en marcapasos por sus propiedades eléctricas.

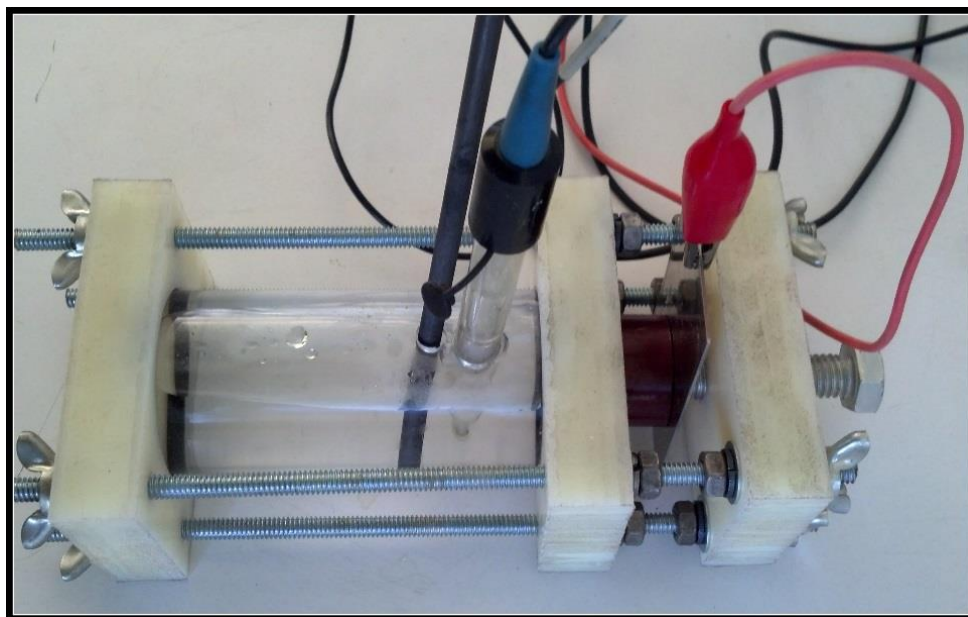
El oro y la plata son también muy resistentes a la corrosión pero con bajos valores en propiedades mecánicas y por lo tanto tienen poco interés como materiales de implante. [10]

## Capítulo II DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los dispositivos experimentales empleados y se mencionan las técnicas y metodologías que se utilizaron en esta investigación. De igual manera se abordarán los métodos realizados durante el desarrollo del presente trabajo, por medio de la descripción de los mismos y de los materiales metálicos estudiados.

### II.1 Construcción de celda electroquímica

Se construyó una celda con la finalidad de realizar las pruebas electroquímicas en condiciones estáticas para caracterizar los biomateriales. La celda fue construida de nylamid y acrílico, la cual puede almacenar 80 mL del electrolito, en ella se pueden colocar el electrodo de referencia y contraelectrodo, el área de exposición del electrodo de trabajo es de 1 cm<sup>2</sup>. En la Figura 7, se muestra la celda construida, así como los electrodos de trabajo, contraelectrodo y de referencia.



*Figura 7 Celda electroquímica. Electrodo de trabajo (cable rojo), contraelectrodo (barra de grafito) y electrodo de referencia (electrodo de calomel)*

### II.2 Fabricación de probetas

En la fabricación de las probetas para realizar la caracterización electroquímica, se usaron barras de acero inoxidable y aleación de titanio que el Dr. Jesús Bernal del Hospital

Regional No. 2 del Instituto Mexicano del Seguro Social facilitó para el desarrollo del presente trabajo. Cada una de las barras tenía un largo aproximado de 0.15 metros. En la Figura 8 se muestran las aleaciones utilizadas.



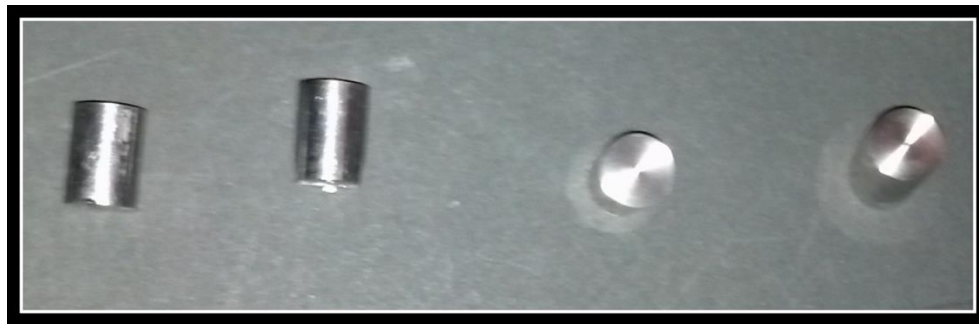
Acero Inoxidable 316L



Aleación de Titanio

*Figura 8 Barras de la aleación del Acero Inoxidable 316L y de Titanio usadas en la fabricación de probetas electroquímicas*

Se realizaron cortes en cada barra, para obtener las probetas requeridas para el estudio. En total de los dos materiales se obtuvieron catorce probetas. Los cortes se realizaron en un torno para poder tener un mejor acabado y de esta manera evitar que con otra herramienta de corte se elevara la temperatura modificando la microestructura del material.



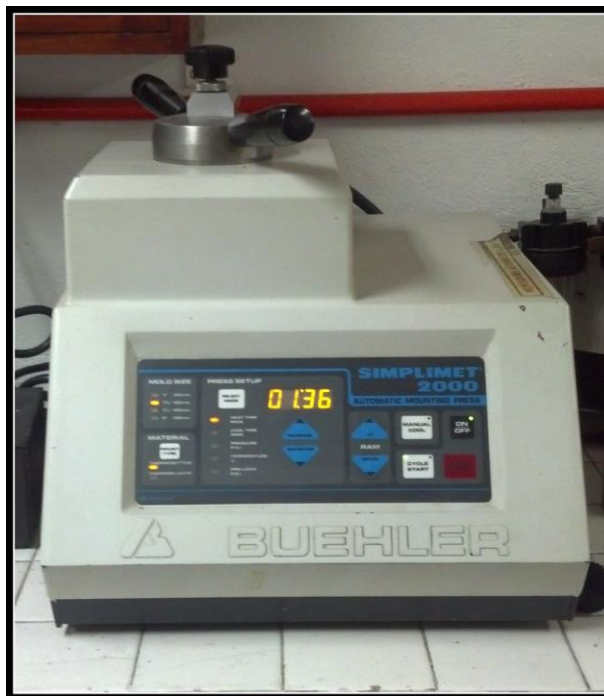
*Figura 9 Probetas de Acero Inoxidable de 0.015 metros de longitud*

Se obtuvieron ocho probetas de 0.015 metros, cuatro por material. Seis probetas de 0.010 metros, tres por material.. En la Figura 10 se muestran los cortes realizados.



*Figura 10 Probetas de Aleación de Titanio de 0.010 metros de longitud*

En el caso de las probetas de 0.015 m, una vez careadas del corte, fueron montadas en resina epóxica fenólica de la marca Buehler, en el Equipo Simplimet 2000 Buehler, el cual se muestra en la Figura 11.



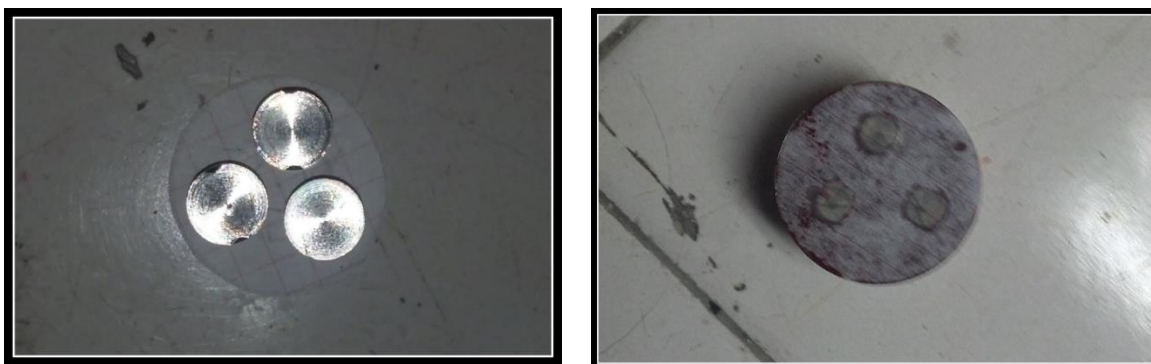
*Figura 11 Equipo Simplimet 2000 Buehler para encapsular probetas*

Las condiciones de trabajo en las que opera el equipo mencionado anteriormente se muestran en la Tabla 7.

*Tabla 7 Condiciones de trabajo de Simplimet 2000 Buehler*

Temperatura	180 °C
Presión	4 500 psi
Tiempo de calentamiento y enfriamiento	3600 s

Para las probetas de 0.010m de largo, se realizó una plantilla para la ubicación equidistante de las mismas, en un arreglo triangular para posteriormente ser montadas con resina epóxica como se muestra en la Figura 12.



*Figura 12 Planilla y colocación equidistante de las probetas de Acero Inoxidable (derecha).  
Probetas de aleación de Titanio montadas en configuración triangular (izquierda)*

Una vez montadas las probetas, se pasó a desbastar hasta obtener un acabado burdo pero el cual presenta un solo plano, sobre este se realizó la metalografía de cada una de las piezas. En la Tabla 8, se muestra el procedimiento llevado a cabo para el desbaste y pulido de las piezas.

*Tabla 8 Operación realizada a las probetas*

Piezas pulidas para análisis químico	Piezas pulidas para análisis electroquímico
Desbastadas	Desbastadas
Lijas de agua, inicial de 80 y final de 1200	Lijas de agua, inicial de 80 y final de 600
Pulido con alúmina gris de 0.5 micras	
Pulido con alúmina blanca de 0.05 micras	

### II.3 Preparación de fluidos corporales simulados o electrolitos

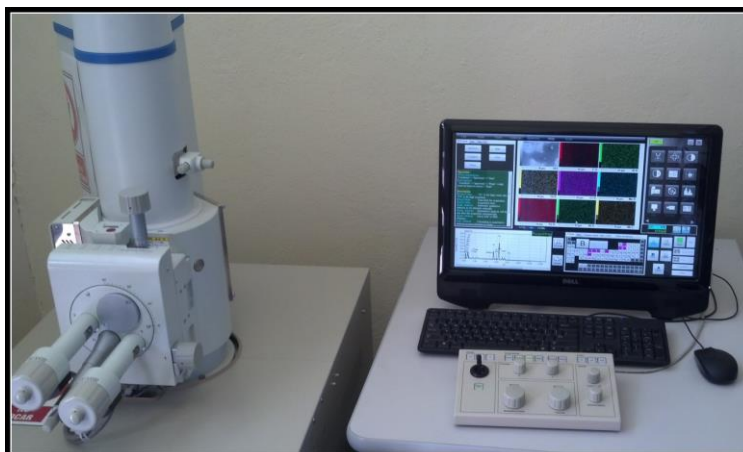
En la preparación de los fluidos corporales para realizar los ensayos electroquímicos, fue necesario preparar fluido que simularan las condiciones artificiales del cuerpo humano. Se eligieron los fluidos, la solución Ringer A y el líquido cefalorraquídeo. En la Tabla 9 se muestran las cantidades de sales requeridas para la elaboración de estas sustancias.

*Tabla 9 Composición de la solución Ringer A y Líquido cefalorraquídeo*

Reactivo	Ringer A	Líquido cefalorraquídeo
	Cantidad [g]	Cantidad[g]
Cloruro de sodio (NaCl)	8.60	7.30
Cloruro de potasio (KCl)	0.33	0.18
Cloruro de magnesio (MgCl <sub>2</sub> )	0.30	0.10
Cloruro de calcio (CaCl <sub>2</sub> )	-	0.09

### II.3 Análisis químico

El análisis químico se realizó por medio de la técnica de Espectrometría de dispersión de energía de Rayos X, contenida en la microsonda del microscopio electrónico de barrido JEOLISM-6010LA (ver Figura 13), donde se obtuvieron las imágenes de la distribución de elementos de aleación, y el porcentaje de los mismos.

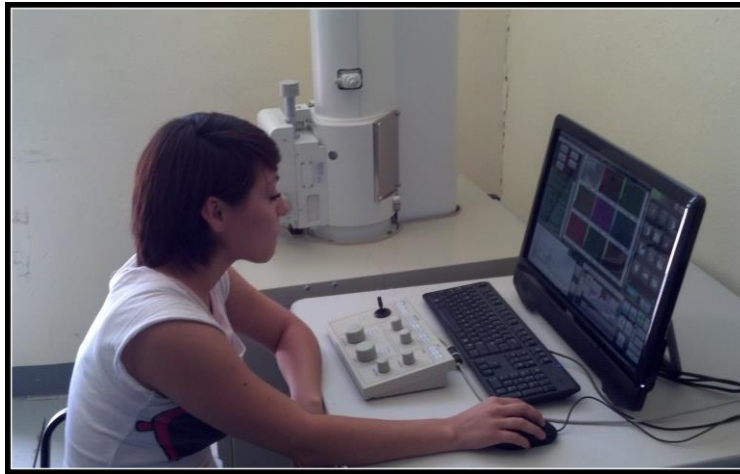


*Figura 13 Equipo JEOLISM-6010LA*

El análisis se realizó a cada una de las probetas pulidas de Aleación de Titanio y de Acero Inoxidable. Las probetas usadas para la obtención química en el equipo anteriormente mencionado, tuvieron que ser desmontadas para que el análisis pudiera llevarse a cabo.



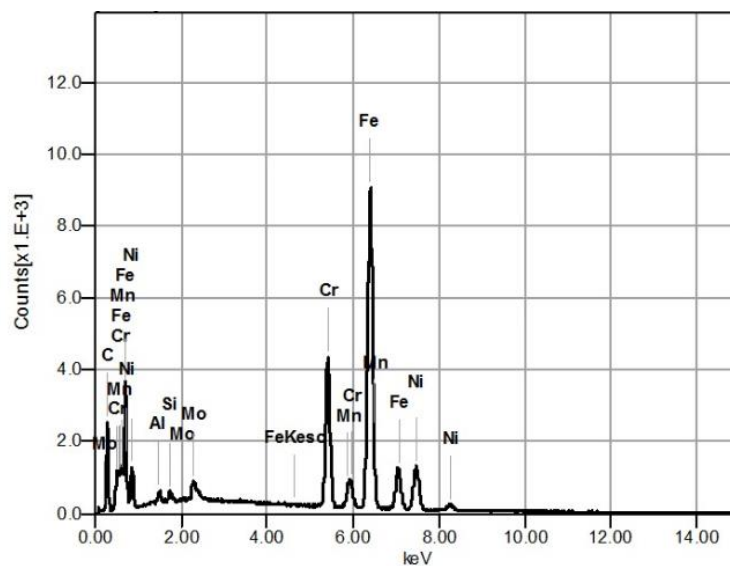
Esto se debe a que tiene que existir contacto eléctrico para el libre flujo de electrones entre las probetas y el equipo.



*Figura 14 Obtención de composición química*

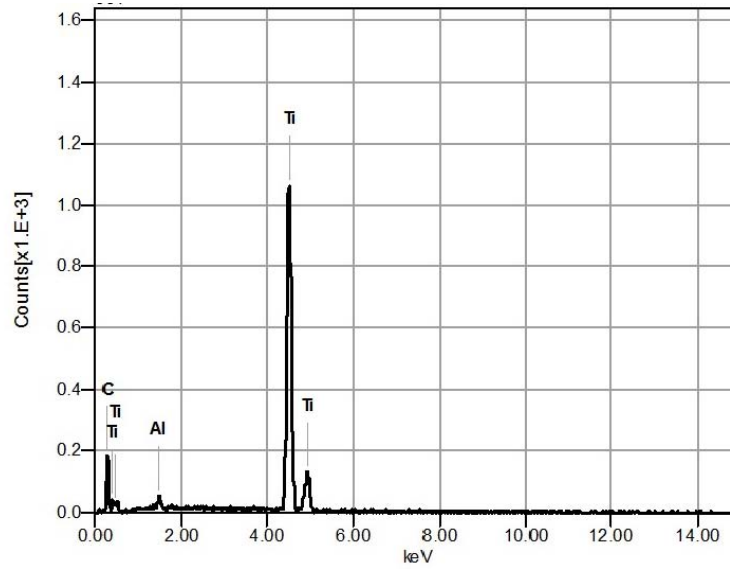
### II.3.1 Microscopía Óptica de Acero Inoxidable 316 L

El análisis químico que fue realizado para la composición química de las aleaciones de Titanio y acero inoxidable. En la figura 15 y 16 se muestra el espectro del acero inoxidable y de la aleación de titanio obtenidas por EDS.



*Figura 15 Difractograma obtenido por EDS del Acero Inoxidable*





*Figura 16. Difractograma obtenido por EDS de la aleación de Titanio*

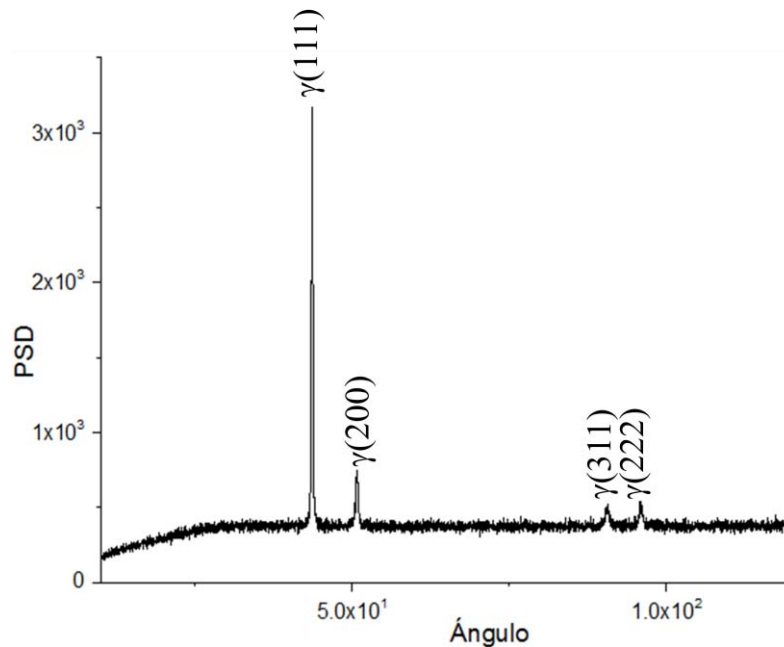
### II.3.3 Difracción de rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos X se obtuvieron los difractogramas de las aleaciones en estudio, para ello se utilizó el equipo D8 Advance marca Broker, el cual se muestra en la figura 17.



*Figura 17. Difractometro utilizado en el trabajo de investigación*

En la figura 18 se muestra el difractograma del acero inoxidable 316L registrado con las estrías paralelas al haz de rayos X es similar al patrón estándar. La reflexión más intensa fue la del plano (1 1 1). El plano (2 0 0) presentó una orientación preferencial alta (89%) y el resto de las reflexiones es igual al estándar. Del análisis de las reflexiones del difractograma del acero inoxidable 316L se desprende que la estructura cristalina es de la austenita.



*Figura 18. Difractograma obtenido por EDX del Acero Inoxidable 316L*

En la figura 19 se muestra el difractograma de la aleación de Titanio registrando diferentes reflexiones intensas donde al analizarlas con patrones estándar, se visualiza al Titanio-β, aluminio y óxido de titanio. La fase beta del titanio se puede presentar a temperatura ambiente adicionando elementos de aleación como el vanadio, Cromo y Aluminio, que inhiben la transformación fase alfa. Esta fase puede ser tratada térmicamente por solución, formada en condición blanda y luego endurecida por envejecimiento para lograr alta resistencia y posee una densidad superior a 4.8 g/cm<sup>3</sup>. La aleación de titanio analizada es una solución sólida de Titanio y aluminio, además de presentar Oxido de Titanio formado por la reactividad entre el titanio y el oxígeno.

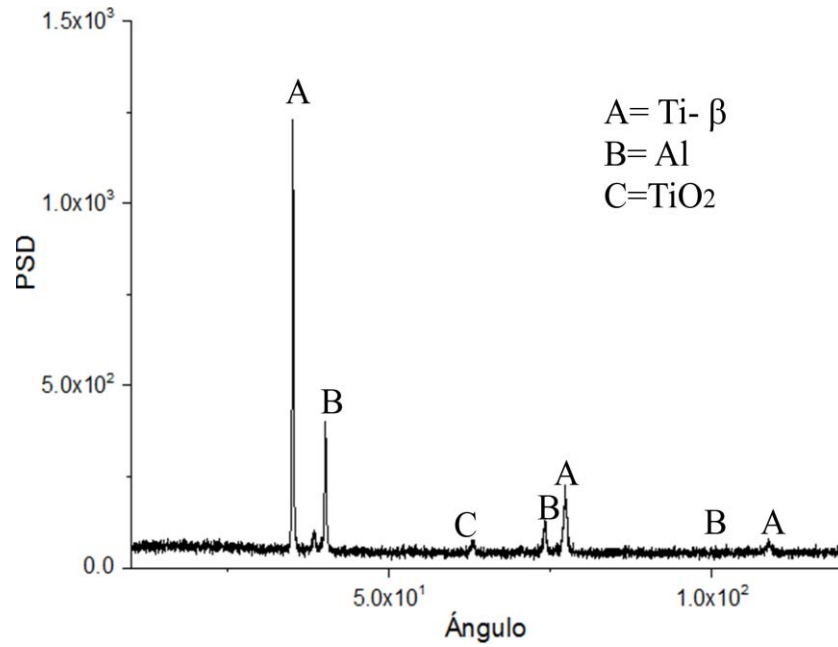


Figura 19. Difractograma obtenido por EDX de la aleación de Titanio

#### II.4 Ensayos electroquímicos

Para la realización de las pruebas electroquímicas se utilizaron dos celdas electroquímicas como se muestran en la figura 20. Estas utilizan un electrodo de trabajo (aleación evaluada), un contra-electrodo de platino que se utiliza para cerrar el circuito eléctrico y un electrodo de referencia de calomelanos.

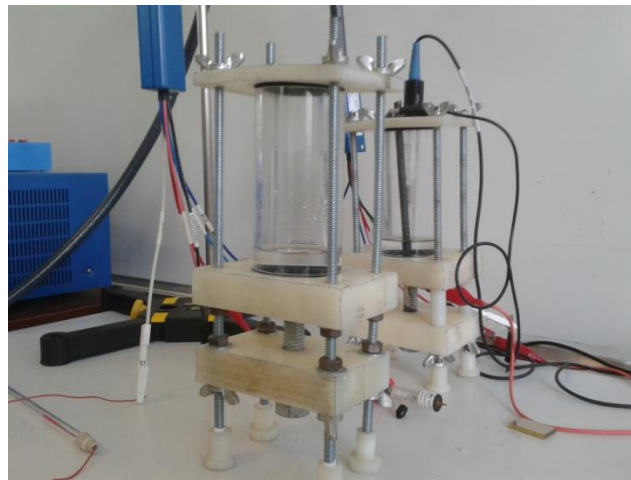


Figura 20. Celdas utilizadas en los ensayos electroquímicos.

Primeramente se realizó la técnica de potencial a circuito abierto (OCP). Posteriormente se realizaron los ensayos de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE), terminando con las Curvas de polarización (CP). La programación del Bipotenciostato Bio-Logic Science Instruments utilizado en este trabajo de investigación fue la siguiente:

- 1) Se registró el potencial a circuito abierto durante 55 minutos
- 2) Evaluaron los sistemas mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) a diferentes concentraciones de cloruros, para ello se aplicó un potencial de 15mV, realizando un barrido de frecuencias de 300KHz a 10mHz.
- 3) Realización de la curva de polarización con un barrido de 300mV catódicos a 800mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV/min, no sin antes dejar entre cada prueba, un período de tiempo de 3 minutos.

#### II.5 Registró del pH en los electrolíticos artificiales

A lo largo de seis semanas de exposición, la interacción que tuvieron las probetas al estar sumergidas en los electrolitos (solución Ringer A y Líquido cefalorraquídeo), se generó un cambio en el pH de la solución.

El cambio del pH para el acero inoxidable se presenta en la Tabla 10, mientras que para la aleación de titanio se muestra en la Tabla 11. Cabe mencionar que el pH inicial del agua destilada usada durante las tres primeras semanas de prueba fue de 5.75, mientras que para las semanas subsiguientes el pH del agua destilada fue de 7.59. Esto se debe a que las soluciones preparadas inicialmente no fueron suficientes para el tiempo que duraron las pruebas, por lo que en la cuarta semana se tuvo que preparar un litro más de las soluciones electrolíticas y el agua destilada base tenía diferente valor.

*Tabla 10 Variación de pH en Acero Inoxidable*

Semana	pH en solución Ringer A	pH en Líquido cefalorraquídeo
1	8.93	9.51
2	8.41	9.23
3	8.69	8.82
4	9.00	8.80
5	8.85	8.94

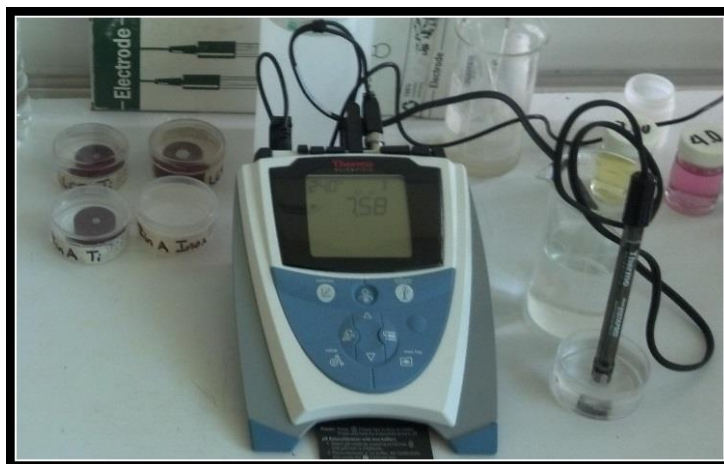
*Tabla 11 Variación de pH en Aleación de Titanio*

Semana	pH en solución Ringer A	pH en Líquido cefalorraquídeo
1	8.84	9.34
2	8.63	9.29
3	8.75	9.23
4	8.94	9.06
5	8.96	8.74

*Tabla 12 Variación de pH en las soluciones base*

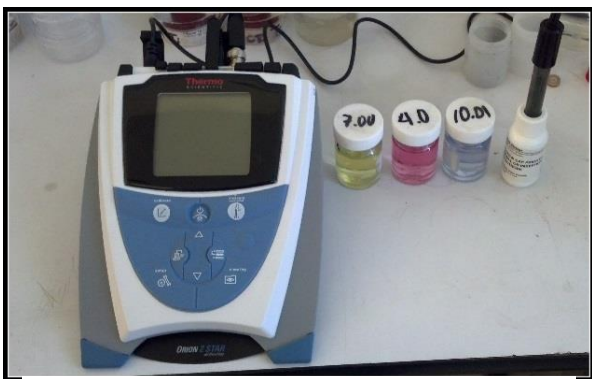
Preparación	pH Solución Ringer A	pH Líquido cefalorraquídeo
Primera	5.02	5.18
Segunda	6.03	5.95

En la Figura 21 se puede apreciar la forma en que se realizaban las mediciones de pH para cada uno de los ensayos.

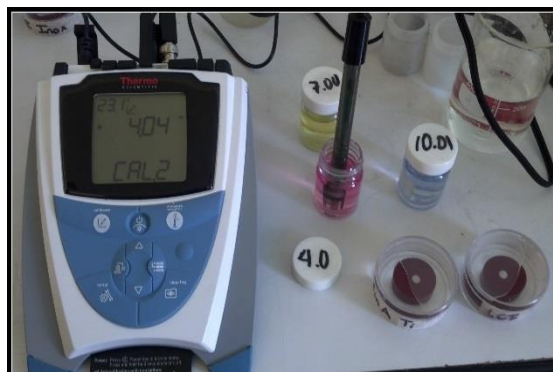


*Figura 21 Medición de pH*

Para obtener una lectura confiable de pH, era necesario que el equipo estuviera calibrado, de modo que se realizaba el ajuste pertinente antes de realizar las mediciones con soluciones buffer. En la Figura 22 y 23, se puede apreciar dicha actividad.



*Figura 16* Equipo de medición y soluciones buffer



*Figura 17* Calibración de equipo

## Capítulo III Resultados

En este capítulo se muestra y se analizan los resultados de este trabajo de investigación. El propósito de este capítulo es presentar los resultados de las diferentes etapas del trabajo de investigación, así como discutir de manera integral estos, para el entendimiento y resolución de los objetivos planteados. Los resultados se presentan a partir de la secuencia mostrada en el diagrama de flujo que se muestra en la figura 22.

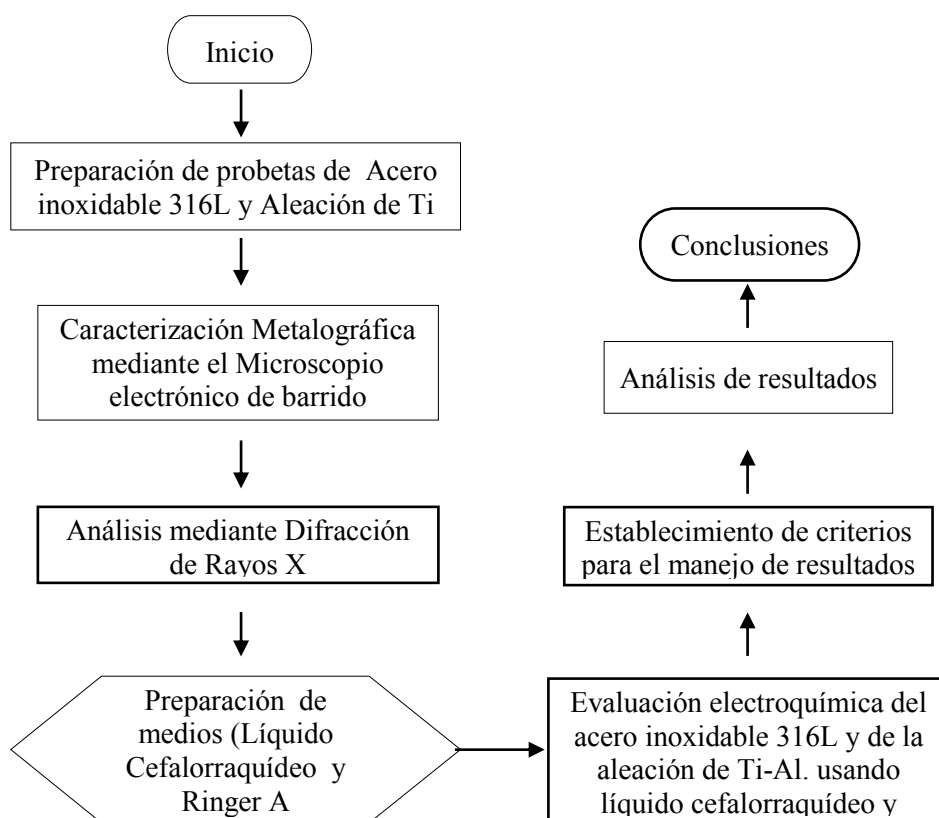


Figura 22. Diagrama de flujo de del desarrollo de este trabajo de investigación.

Primeramente se evaluó el comportamiento electroquímico para el acero inoxidable 316L y la aleación de Ti-Al usando como medios el líquido Cefalorraquídeo y una solución Ringer A mediante las técnicas de potencial a circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización. Cabe señalar que la caracterización química de las aleaciones utilizadas en este trabajo de investigación, la adecuación de dispositivos de control de variables del sistema en estudio, la preparación de los medios nutricionales y los parámetros utilizados en la realización de las pruebas electroquímicas se mencionan en el capítulo anterior.



### III. Resultados del Acero Inoxidable 316L

#### III.1 Acero inoxidable 316L en solución Ringer A

El potencial a circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP) registrado para el acero inoxidable 316L inmerso en solución Ringer A, a diferentes tiempos de exposición, a una temperatura de  $22^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$  en condiciones estáticas, se muestra en la figura 23.

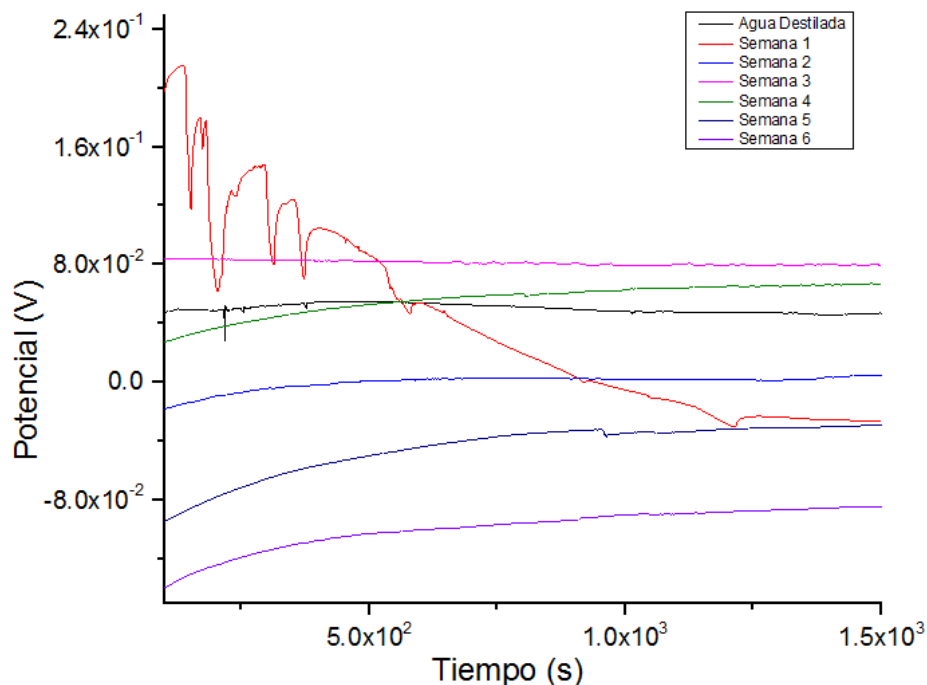


Figura 23. Evolución del Potencial a circuito abierto registrado para el Acero inoxidable 316L inmerso en solución Ringer A, a diferentes tiempos de exposición, a temperatura de  $22^{\circ}\text{C}$  en condiciones estáticas

Primeramente se evaluó la muestra de acero inoxidable en agua destilada durante 25 minutos registrando un potencial de  $48\text{mV} \pm 2\text{mV}$ . En el registro denominado semana 1 fue donde se inicio el ensayo en la solución Ringer A. Al comenzar el ensayo se observan perturbaciones ocasionadas por que el sustrato metálico empieza a reaccionar con el medio corrosivo, hasta llegar un tiempo de 20 minutos, el potencial empieza a estabilizarse registrando  $-24\text{mV} \pm 2$ . Cabe señalar que las mediciones realizadas en la solución Ringer A, el potencial se estabiliza en un periodo de 50 s y no presenta perturbaciones que indiquen la formación de corrosión localizada (picaduras). En la figura 24 el OCP estabilizado para cada periodo de evaluación del acero inoxidable 316L inmerso en una solución Ringer A en

condiciones estáticas a 22°C. El potencial estabilizado va cambiando en función del tiempo de exposición el cual se encuentra en un intervalo de 20mV en la semana 3 y 4, mientras que entre la semana. de 4 a 5 es de -120mV, con ello se puede establecer que el sistema aun se encuentra activo, ya que aun existen cambios en el potencial en el periodo de exposición de seis semanas.

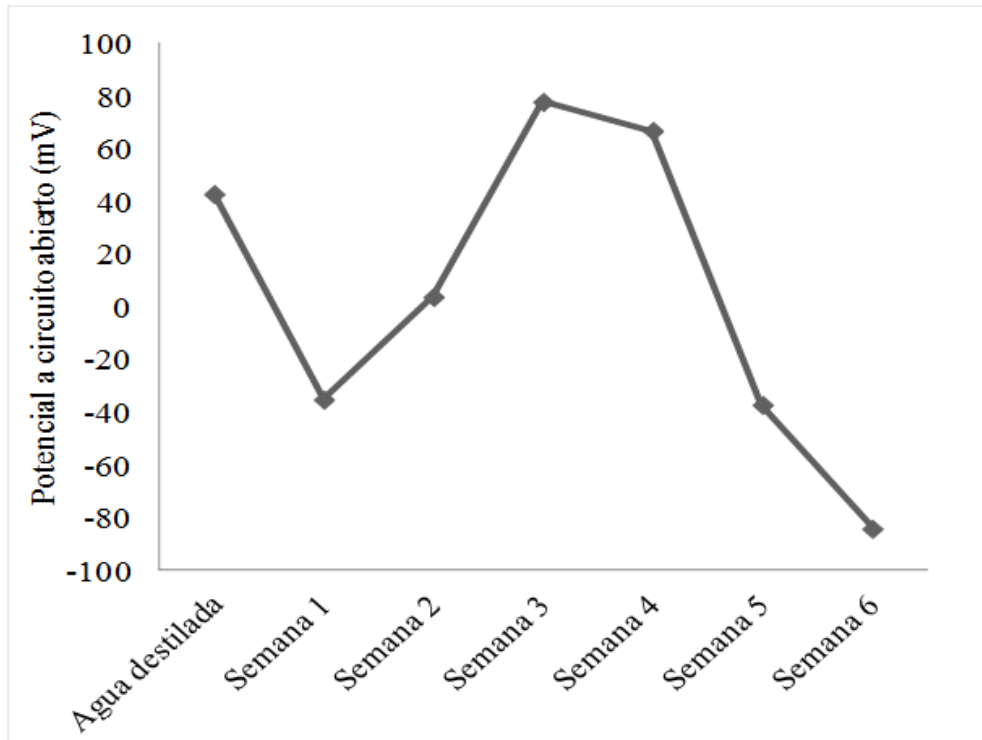


Figura 24. Potencial a circuito abierto registrado al final del ensayo para el Acero inoxidable 316L inmerso en solución Ringer A, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas

Para verificar las interacciones que se suscitan en el sustrato metálico y de esta manera determinar el desempeño, se realizó el ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). La preparación del material, dispositivos de control de temperatura, programación del potenciostato, así como los parámetros requeridos para la realización de estas pruebas están indicados en el capítulo anterior. En la figura 25 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido del acero inoxidable 316L inmerso en solución Ringer A una temperatura de 22°C±2°C.

En el diagrama se observa que a altas frecuencias se observa que la resistencia del electrolito ( $R_e$ ) con un valor de 30Ω, no cambia en todo el periodo de exposición que dura el ensayo (seis semanas), también se observan un pequeño semicírculo que representa la

doble capa electroquímica (película porosa) representada por  $C_p$  y  $R_p$ , además de que se considera un segundo semicírculo que corresponde a la capa interior densa, que es la película de óxido de cromo representada por  $R_b$  y  $C_b$ . En la figura 26 se esquematiza el sistema en estudio y se muestra el circuito equivalente que lo representa.

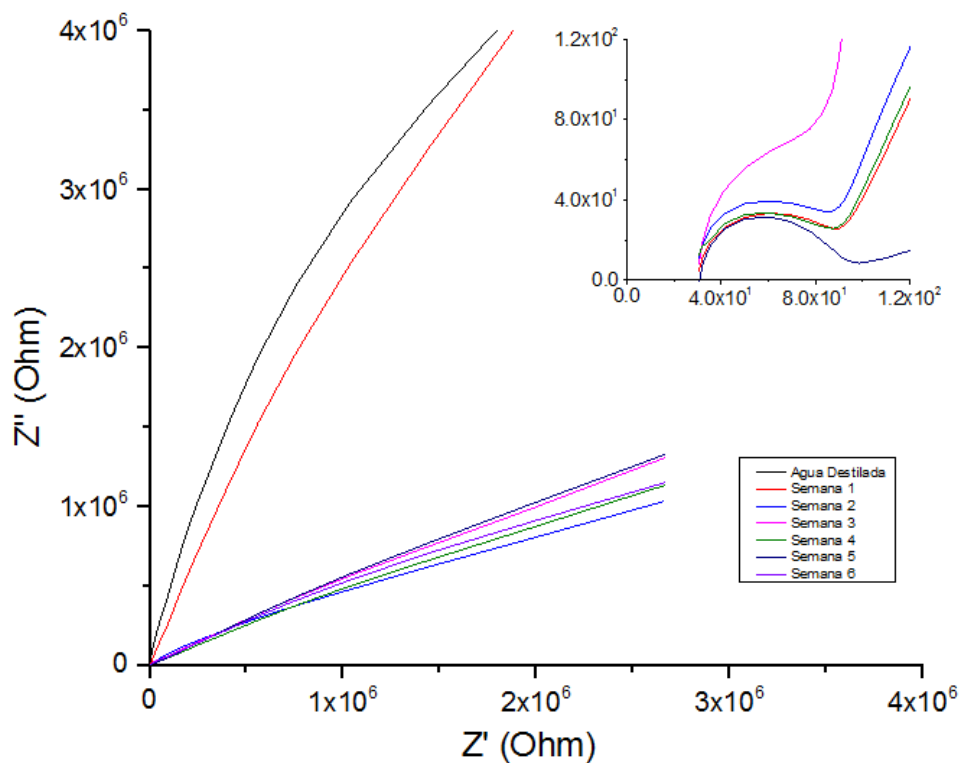


Figura 25. Diagrama de Nyquist obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenido del el Acero inoxidable 316L inmerso en solución Ringer A, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas

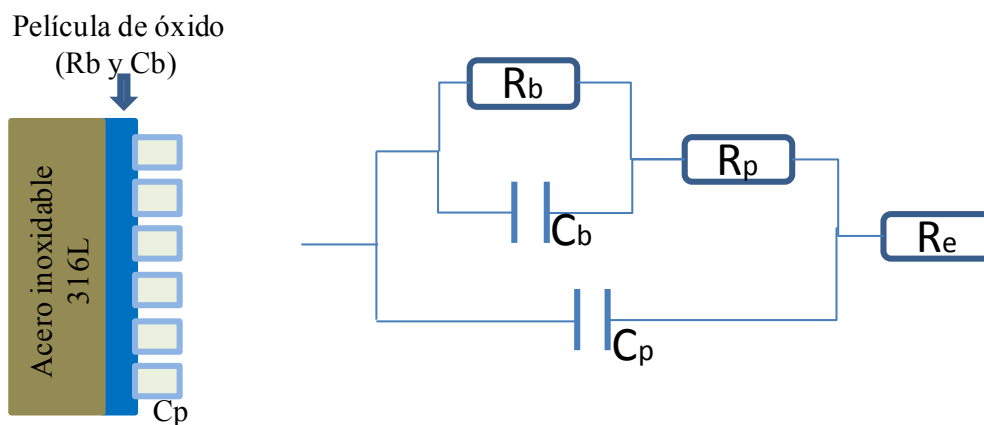


Figura 26. Esquema y circuito equivalente del acero inoxidable 316L inmerso en una solución Ringer A, a 22°C

El circuito equivalente está representando la capacitancia de la doble capa electroquímica que ha sido remplazada por un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en la representación de la impedancia electroquímica como:

$$Z_{cpe} = [Q\omega^{-n}(ix\omega)^{-n}]$$

Donde Q es la constante del CPE en F/cm<sup>2</sup>,  $\omega$  es la frecuencia angular en rad/s, i es el número imaginario ( $i^2 = -1$ ) y n es el exponente del CPE. El elemento de fase constante es utilizado normalmente para modelar el comportamiento no ideal de los elementos capacitivos, debido a distintos fenómenos como es el caso de heterogeneidades superficiales, dislocaciones o bordes de grano.

El circuito equivalente consta de los siguientes elementos:  $R_e$  es la resistencia del electrolito,  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $CP_{dl}$  es la capacitancia multicapa de los productos de corrosión,  $CPE_{film}$  es la capacitancia de la capa pasiva y  $R_{film}$  es la resistencia de la capa pasiva. El semicírculo capacitivo a altas frecuencias puede estar relacionado con los procesos de transferencia de carga, mientras que el segundo semicírculo se relaciona con la película pasiva del acero inoxidable. El circuito equivalente propuesto, es el más adecuado para describir el proceso electroquímico que tiene lugar en la interface electrolito/ película pasiva/metal en las condiciones y materiales estudiados. De los datos obtenidos se puede establecer que la resistencia de la película pasiva es notablemente más elevada que la resistencia a la transferencia de carga.

La curva de polarización anódica potenciodinámica obtenida para el acero inoxidable se observa en la figura 27, la cual fue obtenida a temperatura ambiente y condiciones estáticas. Al inicio de la curva se observa una zona activacional, este parámetro se caracteriza por la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ). Posteriormente, se observa una pequeña región pasiva (región donde se forma el óxido de cromo). Para poder corroborar este suceso se hace una despolarización (polarización en sentido inverso), el resultado generado es de que el potencial no atraviesa la zona de pasivación, sino que la densidad de corriente es menor, lo que indica que esta película de óxido de cromo aun no se ha formado. Es necesario comentar que tampoco se observa la zona de transpasivación donde se produce un aumento brusco de corriente a partir de un potencial determinado.

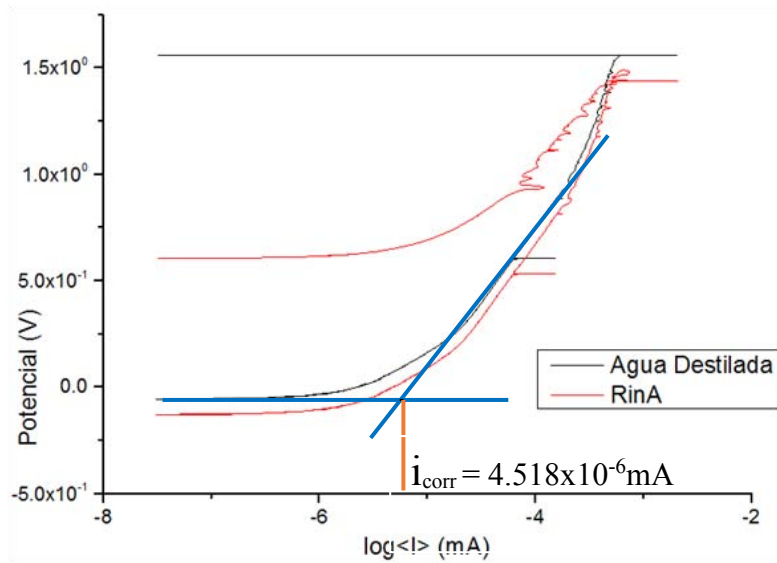


Figura 27. Curva de polarización anódica del el Acero inoxidable 316L inmerso en solución Ringer A, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas

## II.2 Acero inoxidable 316L en Líquido Cefalorraquídeo

El acero inoxidable expuesto a líquido cefalorraquídeo el potencial a circuito abierto registrado (ver figura 28) presenta una mayor estabilidad que la Solución Ringer A, además de que el intervalo de potencial es más cerrado y tiende a ser más negativo.

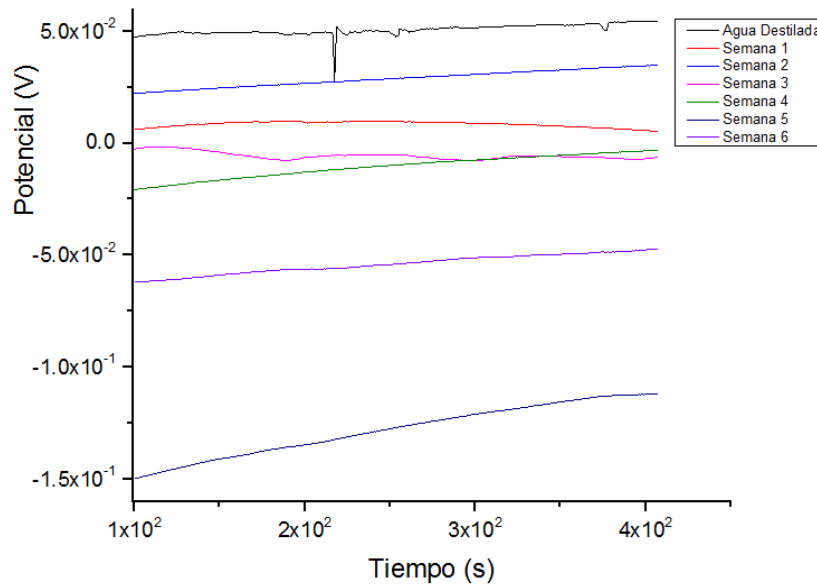


Figura 28 Evolución del Potencial a circuito abierto registrado para el Acero inoxidable 316L inmerso en líquido cefalorraquídeo, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas

Los potenciales registrados en solución Ringer A, así como en líquido cefalorraquídeo se tornan más negativos más positivos en comparación con el control el cual es agua desionizada. Este comportamiento implica que se lleva a cabo una modificación en la reacción catódica como se muestra en la figura 29.

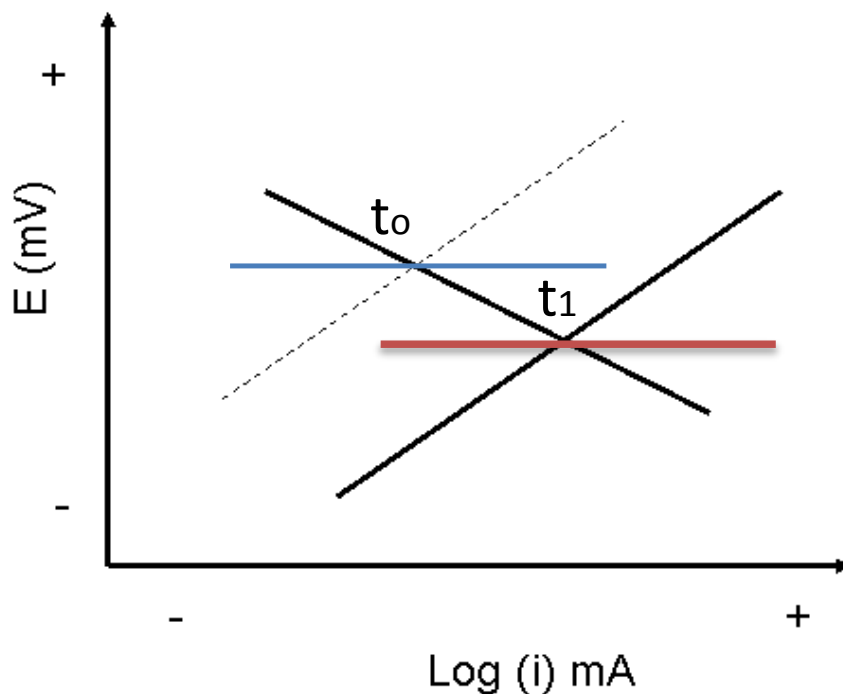


Figura 29. Diagrama esquemático de la modificación de la curva catódica en función del periodo de exposición. debida a la presencia del inhibidor de corrosión

La modificación de la reacción catódica ocasiona que el OCP sea más negativo, comportamiento que se da en los dos medios. Este comportamiento se aprecia en mayor detalle al comparar el control y los dos últimos ensayos de cada medio corrosivo. Esto evidencia que se están llevando a cabo diferentes reacciones anódicas y catódicas en los sistemas de estudio, que modifican el potencial anódicamente del sustrato metálico.

En general, el tiempo de exposición origina variaciones en el potencial a circuito abierto en la interfase metal-electrolito, que podrán estudiarse de mejor manera al realizar las pruebas de impedancia y de las curvas de polarización para cada sistema.

En la figura 30 se observa el diagrama de Nyquist obtenido por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenido del Acero inoxidable 316L inmerso en líquido Cefalorraquídeo, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas.

El diagrama de Nyquist muestra que la resistencia del electrolito no cambia en función del tiempo, registrando  $4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^2$  a altas frecuencias presenta un semicírculo que indica el material desnudo el cual tiene un diámetro de  $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y a bajas frecuencias se observa una parte del semicírculo que representa la película pasiva que es muy notoria en las probetas con el mayor tiempo de exposición. El circuito equivalente que representa los valores obtenidos en este diagrama es el mismo que el que se indica en la figura 26, donde solamente cambian el OCP,  $R_s$ ,  $CPE_{dl}$ ,  $R_{CT}$  y la  $C_{DI}$ .

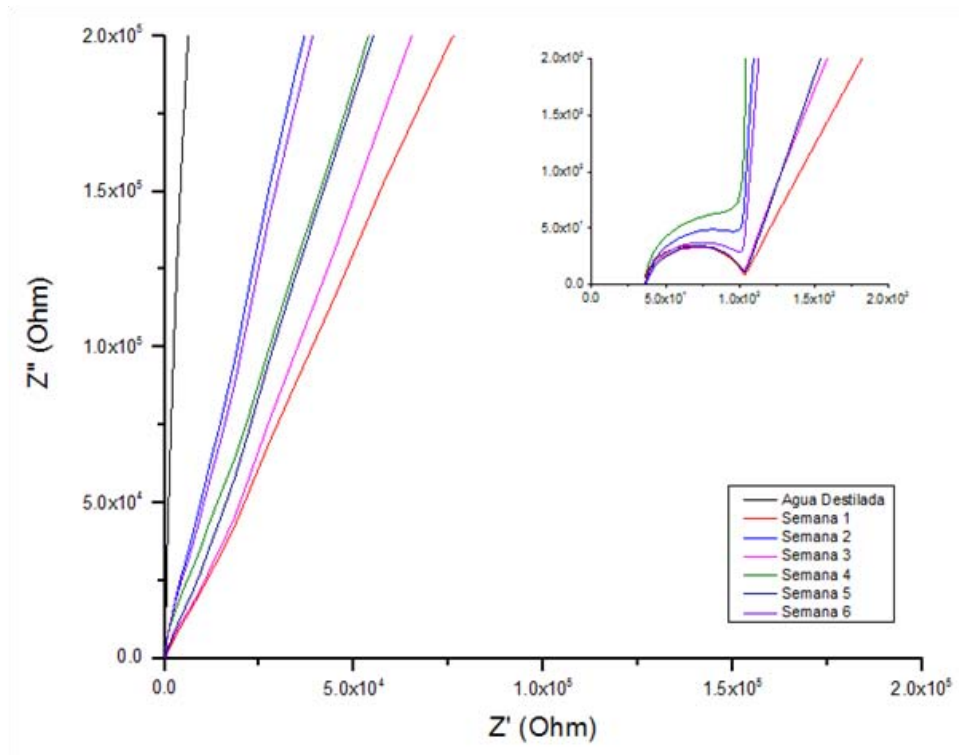


Figura 30. Diagrama de Nyquist obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenido del el Acero inoxidable 316L inmerso en líquido Cefalorraquídeo, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas.

La curvas de polarización obtenidas en el acero inoxidable 316L inmerso en líquido cefalorraquídeo, presenta un comportamiento similar al del agua destilada, ya que solamente presenta variaciones en el potencial de corrosión, además de que no se visualiza una película pasiva homogénea dentro de la superficie del acero inoxidable. Al comparar las dos curvas de polarización obtenidas, el  $E_{corr}$  es similar, sin embargo en líquido cefalorraquídeo hay un desplazamiento a la derecha de la curva, por lo que la  $i_{corr}$  para la solución Ringer A,  $4.518 \times 10^{-6} \text{mA}$  y  $1.5 \times 10^{-4} \text{mA}$ . si la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la  $I_{corr}$ , el acero inoxidable 316L en solución cefalorraquídea presenta una mayor velocidad de corrosión que en Ringer A.

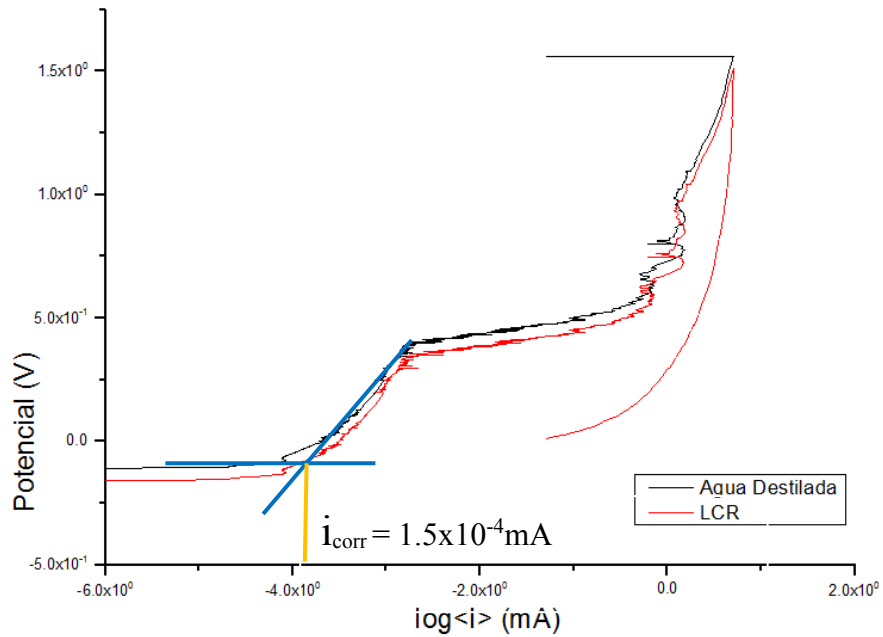


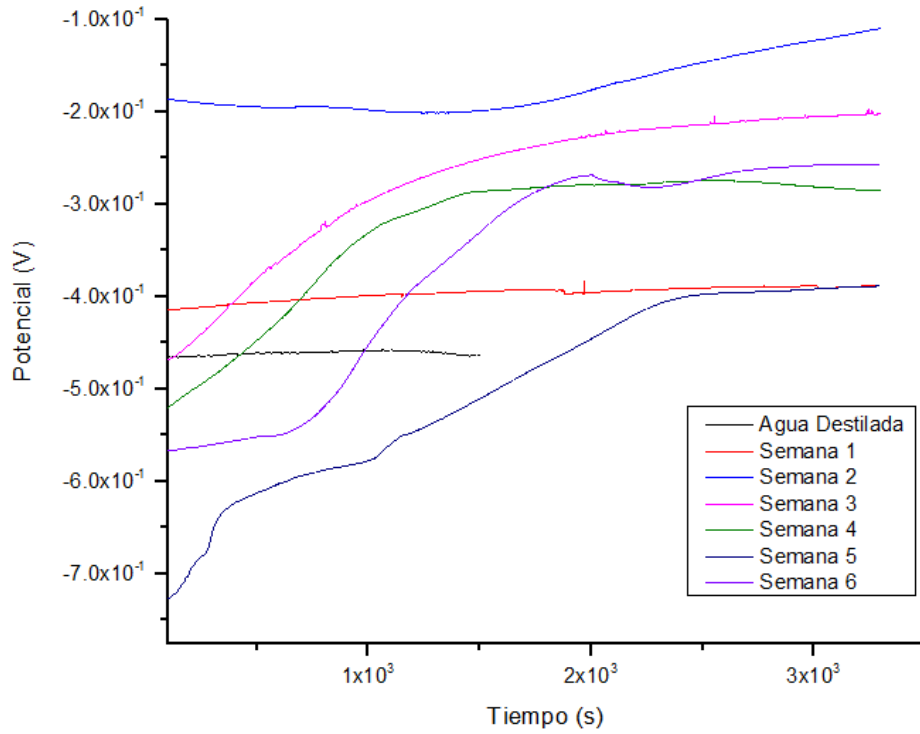
Figura 31. Curva de polarización anódica del el Acero inoxidable 316L inmerso en líquido cefalorraquídeo a temperatura de 22°C en condiciones estáticas.

### II.3 Evaluación de la aleación de Titanio-Aluminio

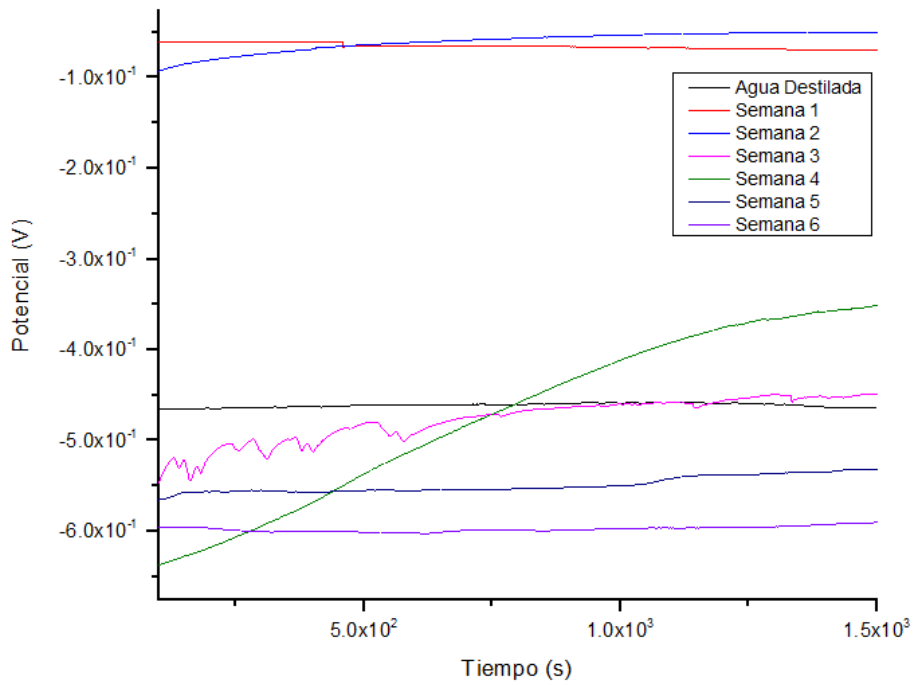
Para la aleación de titanio, se realizaron los mismos ensayos electroquímicos, así como los electrolitos usando para evaluar el acero inoxidable. En relación al potencial a circuito abierto la aleación de titanio tanto en la solución Ringer A (ver figura 32) y cefalorraquídea (ver figura 33) se encuentran en el mismo intervalo de potencial (entre 0mV y -70mV), cabe señalar que para Ringer A los potenciales se van estabilizando hacia potenciales más positivos, en cambio en cefalorraquídea los potenciales presentan gran estabilidad desde el inicio hasta el final de la prueba durante la evaluación de seis semanas.

Como se mencionó anteriormente este cambio de potenciales, es debido a reacciones óxido-reducción que se llevan a cabo en el sustrato metálico y el medio electrolítico (medio corrosivo). Al comparar los potenciales registrados en ambos medios , muestran que el medio Ringer A al inicio de cada ensayo presenta potenciales más negativo y que se van estabilizando a potenciales más positivos, similares a los obtenidos cuando están expuestos en liquido cefalorraquídeo, esto es debido que existen una reacciones que se sucintan en el primero, que tiene consecuencia tanto en el electrolito, así como en el sustrato metálico lo que origina un cambio de potencial





**Figura 32.** Evolución del Potencial a circuito abierto registrado para la aleación de Ti-Al, inmerso en solución Ringer A, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas



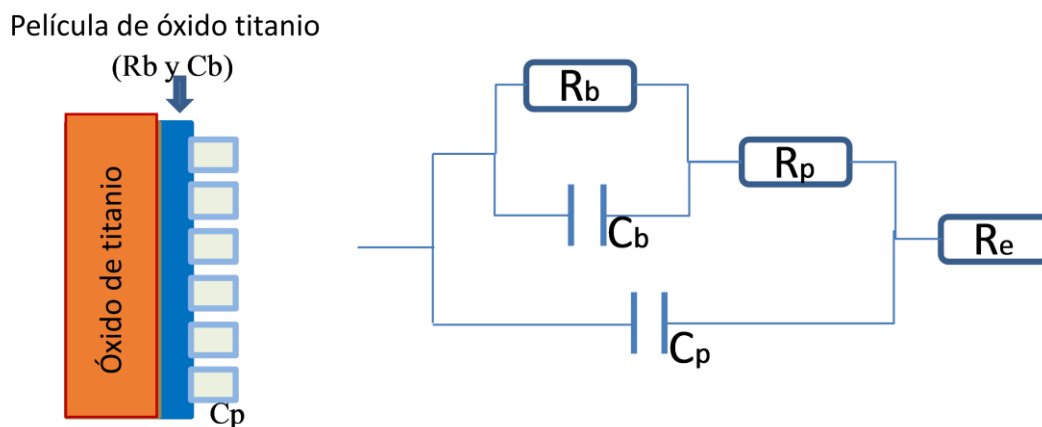
**Figura 33.** Evolución del Potencial a circuito abierto registrado para la aleación de Ti-Al, inmerso en Líquido Cefalorraquídeo, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas

Los diagramas de Nyquist de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica realizados en la aleación de Titanio tanto en solución Ringer A como en Líquido Cefalorraquídeo, se muestran en la figura 35 y 36 respectivamente. Esta aleación presenta un comportamiento similar a la obtenida al acero inoxidable por lo que la representación gráfica y el circuito equivalente se muestra en la figura 34, en el se muestra el comportamiento de un material metálico, el cual presenta la formación de una película porosa, la cual es más compacta que la que se genera en el acero inoxidable 316L.

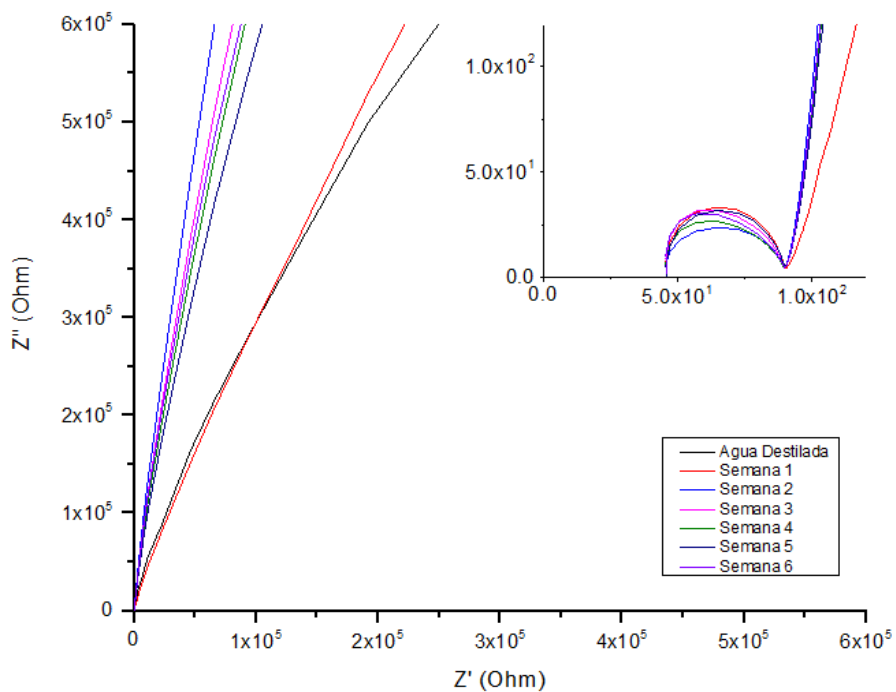
La aleación de Ti-Al al estar en contacto con los fluidos fisiológicos artificiales inicialmente presenta una etapa resistiva que en función del tiempo ésta se vuelve capacitiva, estableciendo la formación de una película pasiva estable. Esta la reacción química (formación de óxido de titanio) puede causar un efecto favorable sobre el hueso neoformado.

La formación de la película pasiva sobre el sustrato metálico de ambos materiales, es indispensable para el buen desempeño de ésta sin embargo en la sala de operaciones al realizar el implante, no se tienen los cuidados apropiados para que ésta no se maltratada, degradada o fracturada, ya solamente se considera la parte de esterilidad del lugar.

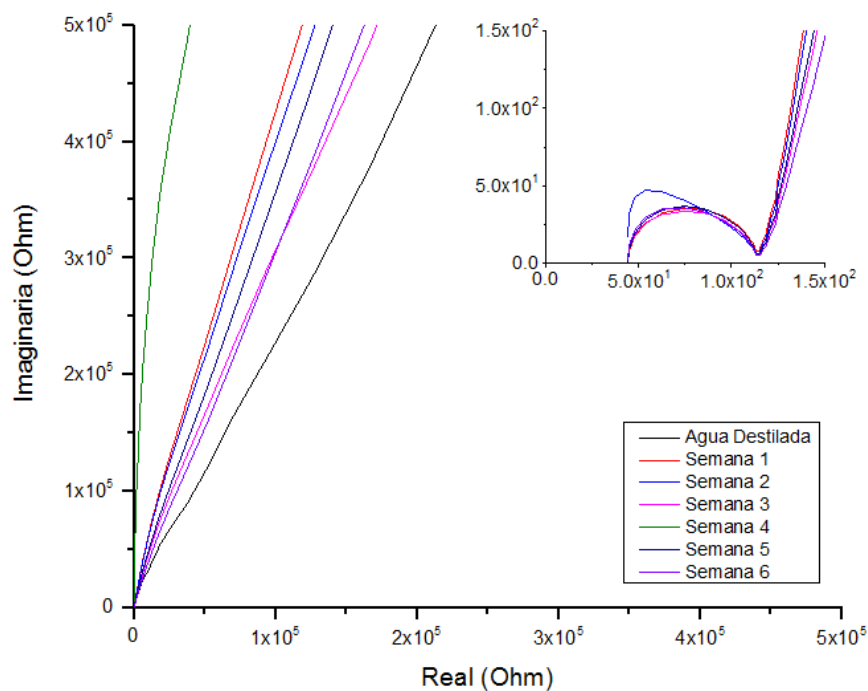
En este caso es recomendable realizar una evaluación electroquímica de materiales que se utilicen como implantes de columna, antes de ser insertada, debido a que puede inferir problemas de rechazo generados por la corrosión localizada o generalizada generadas por problemas de pasivación.



**Figura 34.** Esquema y circuito equivalente del acero inoxidable 316L inmerso en una solución Ringer A, a 22°C.



**Figura 35.** Diagrama de Nyquist obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenido para la aleación de Ti-Al, inmerso en solución Ringer A, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas



**Figura 36.** Diagrama de Nyquist obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenido para la aleación de Ti-Al, inmerso en Liquido Cefalorraquídeo , a temperatura de 22°C en condiciones estáticas

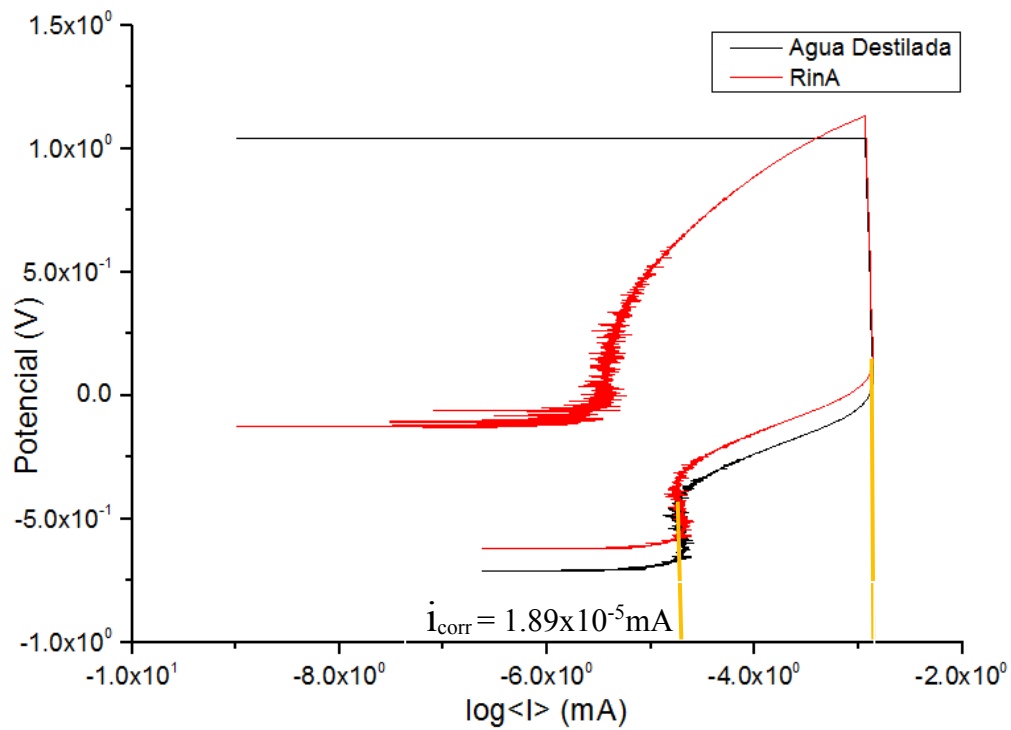


Figura 36. Curva de polarización anódica para la aleación de Ti-Al, inmerso en solución Ringer A, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas.

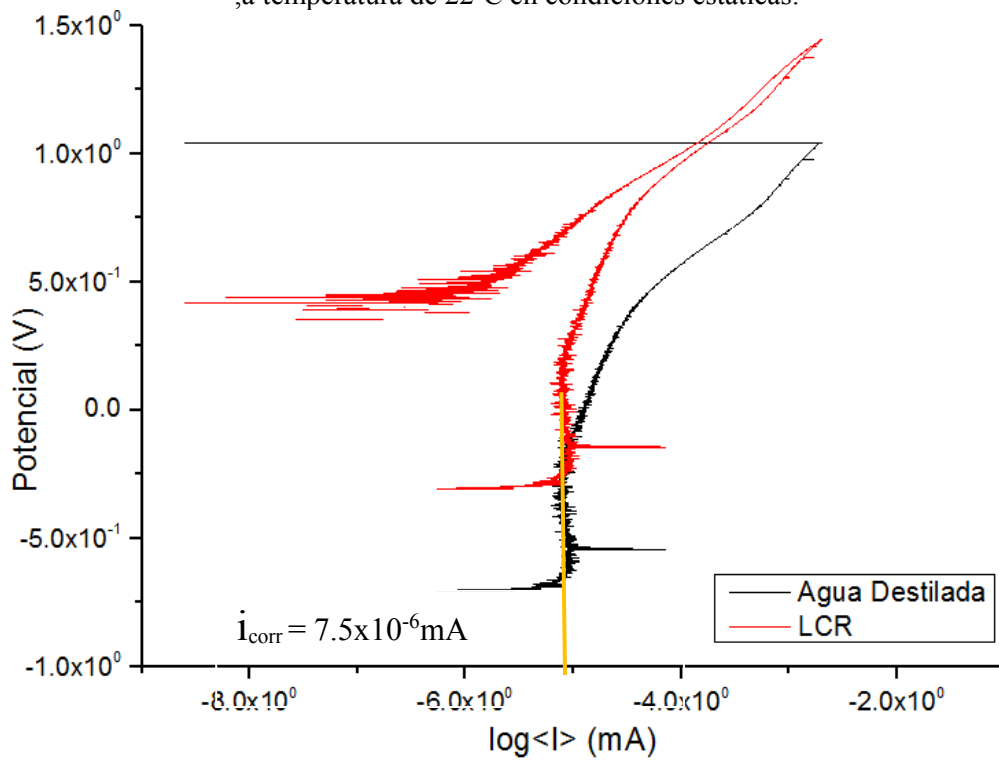


Figura 37. Curva de polarización anódica para la aleación de Ti-Al, inmerso en Líquido Cefalorraquídeo, a temperatura de 22°C en condiciones estáticas.

Las curvas de polarización obtenidas para la aleación de titanio, en líquido cefalorraquídeo presenta la formación de una película pasiva tanto a potenciales más positivos, además de presentar una mayor estabilidad que la que se generó en la Ringer A, esto es debido a que la película pasiva es más compacta, por lo tanto presenta una velocidad de corrosión más baja.

La densidad de corrosión puede ser obtenida por EIS, suponiendo que la Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), es igual a la Resistencia a la polarización ( $R_p$ ), para ello, primeramente se determinó las  $I_{corr}$  a partir de la siguiente expresión:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_{tc} * A}$$

donde  $B = 0.026$

$A = \pi r^2$ , como  $r = 0.25 \text{ cm}$ ,  $A = \pi(0.25 \text{ cm}^2) = 0.1963 \text{ cm}^2$  para cada probeta

Para el cálculo de la  $V_{corr}$  a partir de la densidad de corriente, se puede utilizar una serie de conversiones, las cuales se muestran en el siguiente ejemplo para el acero:

$$V_{corr} = 3.7E^{-4} \frac{A}{\text{cm}^2} \left[ \frac{1 \text{ cm}^3}{7.86 \text{ g}} \right] \left[ 55.85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ eq}} \right] \left[ \frac{1 \text{ eq}}{96500 \text{ As}} \right] \left[ \frac{0.397 \text{ plg}}{1 \text{ cm}} \right] \left[ \frac{1000 \text{ mp}}{1 \text{ plg}} \right] \left[ \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right] \left[ \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \right] \left[ \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \right]$$

$$V_{corr} = 167.56 \text{ mpy}$$

En la siguiente tabla se muestra la velocidad de corrosión obtenida por EIS de las aleaciones evaluadas (ver tabla 13).

**Tabla 13.** Velocidad de corrosión obtenida por EIS de la aleación de Ti-Al y acero inoxidable 316L inmersos en líquido cefalorraquídeo y Solución Ringer A.

	Semana	Velocidad de Corrosión mpy			Semana	Velocidad de Corrosión mpy	
		Inox 316L	Ti-Al			Inox 316L	Ti-Al
Solución Ringer A	1	85.69	87.14	Solución Líquido Cefalorraquídeo	1	47.14	62.23
	2	74.978	81.23		2	46.92	76.14
	3	119.96	78.94		3	88.32	29.18
	4	214.23	83.45		4	91.24	23.04
	5	189.34	113.45		5	86.94	19.45

Para la aleación de Titanio inmersa en líquido cefalorraquídeo, durante las 5 semanas se genera una disminución de la velocidad de corrosión, en cambio para el acero inoxidable 316L esta velocidad aumenta. En solución Ringer A, las dos aleaciones presentan un aumento en la velocidad de corrosión respecto al medio anterior. Cabe señalar que estas velocidades son muy pequeñas y que no afectan al deterioro del material en tiempos prolongados.

Mediante EIE se observó en altas frecuencias el metal desnudo y a bajas frecuencias, se forma la formación de una película de óxido para ambos materiales, esta es estable en tiempos de exposición prolongados, pero no es compacta ya que si existe una interacción con el medio corrosivo, por lo que esos pequeños productos de corrosión generados deben considerarse ya que pueden interactuar con el cuerpo humano ya sea de manera antagónica o sinérgica, por lo que la realización de estudios de biocompatibilidad para tomar decisiones del uso de estos implantes.

Como recomendación generada del análisis de resultados sería que cada implante usado, debería caracterizarse la película pasiva formada, ya sea artificial o naturalmente, con diferentes técnicas de caracterización.

## Capítulo IV Conclusiones

En este trabajo de investigación se evaluó el acero inoxidable 316L y una aleación de Ti-Al, donde se determinó que las aleaciones presentan un comportamiento idóneo para ser usadas como implantes médicos presentando bajas velocidades de corrosión (del mismo orden de magnitud).

1. El OCP muestra la modificación de reacciones anódicas y catódicas ocasionando desplazamientos de potencial, que dependerán de las interacciones que se generen en el sustrato metálico.

2. Mediante el seguimiento mediante la técnica de EIS se puede establecer cómo cambian las interacciones del fluido con la superficie metálica de los biomateriales en función del tiempo.

3. La aleación de Ti-Al al estar en contacto con los fluidos fisiológicos inicialmente presenta una etapa resistiva que en función del tiempo ésta se vuelve capacitiva, estableciendo la formación de una película pasiva estable. Por lo que se presenta la reacción química (formación de óxido de titanio) que puede causar un efecto favorable sobre el hueso neoformado. Durante el proceso de osteointegración.

4. La evaluación electroquímica de materiales que se utilicen como prótesis, es indispensable que se realice antes de ser insertada, debido a que puede inferir problemas de corrosión localizada o generalizada por problemas de pasivación.

5. El desarrollo de materiales metálicos para lograr la reparación funcional y de reconstrucción de tejido óseo, debe prestar especial atención a la caracterización de superficies de los sustratos, para su aplicación en el desarrollo de plataformas utilizables en la ingeniería biomecánica así como en la interacción de entidades biológicas.



## Referencias

- [1] Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino. Jorge Andrés Calderón, Óscar Rossa Mattos, Oswaldo Barcia. 2006.
- [2] Los biomateriales y sus aplicaciones. María Cristina Piña Barba.
- [3] Materiales y materias primas: Biomateriales. Gustavo Duffo. 2011.
- [4] Los materiales de implante. María Cristina Piña Barba, Nelly Medina Molotla. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Agosto 2004.
- [5] Propedéutica quirúrgica: preoperatorio, operatorio, postoperatorio. Jaime Arias. Editorial Tebar. 2004
- [6] An Introduction to Biomaterials. Scott A. Guelcher, Jeffrey Hollinger. Editorial Taylor & Francis Group. USA. 2006
- [7] [http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/palmira/5000155/lecciones/lec3/3\\_2.html](http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/palmira/5000155/lecciones/lec3/3_2.html)
- [8] Biomateriales en cirugía. Enrique Martínez Rodríguez, José Paz Jiménez. Universidad de Oviedo. Julio 1997.
- [9] Corrosión. Segunda parte. Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales. Marzo 1996.
- [10] Obtención y caracterización de recubrimientos de hidroxiapatita mediante técnicas de proyección térmica por flama. Luz Marina Ocampo Carmona. 2014.
- [11] Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. William F. Smith. Editorial McGraw-Hill. 1993.
- [12] Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados. Margarita San Andrés, Ruth Chércoles, José Manuel de la Roja, Marisa Gómez. Octubre 2010.
- [13] Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables. J. Apesteguy y G. S. Duffo. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. Agosto 2000.

- [14] Las nanopartículas como portadores de fármacos: características y perspectivas. Reinier Oropesa Nuñez, Ulises J. Jáuregui Haza. Revista CENIC Ciencias Biológicas. 2012.
- [17] Fundamentos de fisicoquímica. Samuel H. Marón, Carl F. Prutton. Editorial Limusa. 1998.
- [18] Physique Et Ingénierie Des Surfaces. A. Cornet, J. P. Deville. L'Editeur EDP Sciences. 1998.
- [19] Fisicoquímica. D. W. Ball. Cengage Learning Editores. 2004
- [20] Aplicaciones de Termodinámica. Gases Reales. J. Güémez. Departamento de Física Aplicada, Universidad de Cantabria E-39005 Santander. Diciembre 12, 2003.
- [21] Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. E. Vera López. Rev, Acad. Colomb. Cienc. Volumen XXXIV, Número 131. Junio 2010.
- [22] Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. A. J. Vázquez Vaamonde, J. J. de Damborenea, Juan J. Damborenea González. CSIC-Dpto, de Publicaciones. 2001.
- [23] Corrosión y Protección. L. Bilurbina Alter, F. Liesa Mestres, J. I. Iribarren Laco. Universidad Politécnica de Catalunya. 2004.
- [24] Técnica de Extrapolación de Tafel o de Intersección. Genescá, Juan. En. Genescá Juan, Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D. F., México. UNAM 2002.
- [25] Corrosividad Atmosférica; (Micat-México). Liboria Mariaca Rodríguez. Plaza y Valdés. 1999.
- [26] Corrosión. Galvele, José R. Programa Reginal de Desarrollo Cinético y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. 1979.
- [27] Corrosion for Everybody. Alec Groysman. Springer. 2009.

- [28] Internal Corrosion of Water Distribution Systems. AWWA (American Water Works Association). Cooperative Research Report. Denver, Colo. Second Edition. 1996.
- [29] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gamry, Instruments. Application Note Rev. 1.0. 9/3/2010.
- [30] Aplicaciones de la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. T. Pérez. Programa de Corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche.
- [31] Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Mendoza Flores, Juan. En Genescá, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D. F., México. UNAM. 2002.
- [32] Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice. Vedula s. Sastri. John Wiley & Sons. 2011.
- [33] Electrochemical Impedance and Noise. Cottis, Robert, Turgoose Stephen. NACE International. USA. 1999.
- [34] Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Kelly, Robert, G. Scully, John R. Shoesmith, David W. Buchheit, Rudolph G. Primera Edición Marcel Dekker. 2003.
- [35] Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. F. J. Gil y J. A. Planell. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña.

## Apéndice A Técnicas Electroquímicas

### A-1. Introducción

La superficie metálica que está en contacto con algún medio, genera una interfase electroquímica donde se llevan a cabo procesos cinéticos y termodinámicos, los cuales tienen la capacidad de controlar los procesos de deterioro, por medio de la transferencia de carga y masa sobre el entorno del metal. [21] La mayor parte de los procesos electroquímicos para el estudio de la corrosión están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, potencia o corriente, y en la medida del valor que adquiere la otra variable como consecuencia de la alteración introducida en el sistema.

Haciendo uso de éstos métodos es posible estimar la velocidad de corrosión y además, extraer información adicional sobre otras características del sistema difíciles de obtener mediante otras técnicas experimentales.

Las técnicas electroquímicas de estado estacionario están basadas en la perturbación del sistema utilizando señales de corriente continua (CC-DC). En éstas técnicas se pueden establecer dos grupos dependiendo de la variación de la señal de los ensayos. Por un lado surgen los denominados ensayos estáticos, en los que el valor de la señal DC aplicada se mantiene constante en el tiempo. Así, si la señal aplicada es una diferencia de potencial corresponde a ensayos potencioestáticos, en los cuales se estudia la evolución de respuesta en densidad de corriente con el tiempo.

El mantener una densidad de corriente fija se trabaja en modo galvanostático, cuya caracterización se realiza a través de la evolución de la respuesta en potencial del sistema. Además los ensayos estáticos existen otras técnicas de estado estacionario, en las que el valor de la señal de corriente se va variando de forma escalonada, estudiándose la respuesta eléctrica del sistema en distintos estados de excitación. Dependiendo del tipo de señal de perturbación ya sea de potencia o de corriente se habla, respectivamente, de ensayos potenciodinámicos o galvanodinámicos. [22]

Las perturbaciones irreversibles que pueden provocar la polarización en parámetros del sistema, son tanto mayores cuanto mayor es la amplitud de la señal, tal es el caso del método de intersección (extrapolación de Tafel) y curvas de polarización.

Menos problema causa, en éste sentido, la determinación de  $R_p$  en la vecindad de  $E_{corr}$  dada la pequeña amplitud de las señales utilizadas y menos aún, los métodos electroquímicos no estacionarios que permiten limitar en el tiempo la perturbación (impulsos cortos) o aplicar la señal a una velocidad tal que no dan lugar a fenómenos de transporte que modifiquen las concentraciones de reactantes o productos en la vecindad del electrodo, o de las sustancias adsorbidas, como es el caso de las señales de corriente alterna de frecuencia suficientemente levada.

Se incluyen entre los métodos no estacionarios los métodos de impulso, ruido electroquímico, técnicas de impedancia, potenciodinámicos. [16] Este último método se considera habitualmente, dentro del grupo de técnicas de estado estacionario. Esto será así en aquellos casos en los que la velocidad de polarización aplicada sea lo suficientemente lenta como para que el sistema alcance la situación de estado estacionario entre una polarización y la siguiente.

Por lo tanto, también pueden considerarse a estas técnicas electroquímicas como un grupo intermedio entre las de estado estacionario y no estacionario, cuya aplicación se basa en una señal de corriente o potencial, en donde su valor se hace variar linealmente una función del tiempo, registrándose tras cada impulso su respuesta en potencial o corriente del sistema respectivamente. [22]

Por lo tanto la elección de la técnica de estudio depende de qué sistema se quiere estudiar y que tipo de conocimiento se pretende alcanzar, establecer el mecanismo de la reacción, ensayar un modelo o determinar la cinética de un parámetro característico en un mecanismo concreto.

#### A-2. Potencial a Circuito Abierto

El potencial de circuito abierto también conocido como potencial de equilibrio, potencial de reposo o el potencial de corrosión, es el potencial en el que no existe corriente alguna, es decir los experimentos basados en la medición del potencial a circuito abierto son experimentos potenciométricos en el cual se emplea un electrodo de referencia cuyo potencial es conocido y constante en el tiempo (los más utilizados son el electrodo de

calomelanos o electrodo saturado de calomel, electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AhCl), electrodo de zinc (Zn), electrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO<sub>4</sub>), un electrodo de trabajo que está expuesto a un medio corrosivo y un potenciómetro, éste último permite medir la diferencia de potencial de la celda electroquímica dada.

La variación de la diferencia de potencial en función del tiempo, es una función de las características de la celda electroquímica en estudio (material, pH, temperatura, presión, composición química del electrolito). La técnica no predice la velocidad de corrosión del sistema en estudio.

### A-3. Resistencia a la Polarización (Rp)

Existen sistemas en los que al polarizar el electrodo hasta valores elevados, se generan daños irreversibles en los mismos. Esta limitación puede ser solventada mediante la utilización de una técnica, de la misma familia, denominada medida de la resistencia de la polarización.

En la década de los años 50, los ensayos galvanostáticos realizados por Simmons, Skold y Larssen mostraron que el grado de polarización a una determinada corriente aplicada era mayor para sistemas con menor velocidad de corrosión generalizada. Por otra parte, estos mismos autores demostraron que en un entorno del potencial de corrosión de unos pocos milivolts, la curva de polarización era aproximadamente lineal, siendo su pendiente inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Estas observaciones permitieron definir el parámetro denominado Resistencia de Polarización (Rp) como la pendiente en el origen de la curva de polarización lineal construida en escala E-i. Este procedimiento puede considerarse una variante del método de polarización lineal, aunque su aplicación está restringida al intervalo en el cual la dependencia entre potencial e intensidad es lineal, esto es para polarizaciones de aproximadamente  $\pm 20$  mV entorno al potencial de corrosión. [22]

Así mismo Bonhoeffer y Jena en 1951, observaron que la pendiente de las líneas rectas que relacionan el potencial con la densidad de corriente se podía asimilar a una resistencia de polarización. Stern en 1958, demostró que la expresión de esta resistencia derivaba del



hecho de que la diferencia entre dos funciones exponenciales equivale a una función lineal entre ciertos límites.

Esencialmente el método que desarrolla Stern se basa en la medida de la corriente  $I_1$ - $I_2$ , entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo o electrodo auxiliar, correspondiente a una pequeña modificación del potencial a partir del potencial de corrosión, de modo que éste método no es destructivo. Es conveniente que la variación de potencial no sea superior a 10 mV, por el contrario la curva que relaciona E/I deja de ser lineal.

La intensidad de corriente de corrosión  $I_{corr}$  en un sistema que está bajo control de polarización por activación, viene dada por:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{Rp}$$

Donde:

$\beta_a$  y  $\beta_c$ : Son las pendiente de Tafel en las curvas logarítmicas anódica y catódica respectivamente.

$B$ : Es una constante que sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

Cuando experimentalmente no es posible obtener los coeficientes o pendientes de Tafel se aproxima  $B = 0.026 V$  como un valor promedio de muchas pendientes. Si se designa la resistencia de polarización por Rp:

$$I_{corr} = \frac{B}{Rp}$$
$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c)}$$

Por lo tanto la velocidad de corrosión expresada en  $I_{corr}$  por la Ley de Faraday, es inversamente proporcional a la resistencia de polarización. [23]

#### A-4. Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel se basa en la teoría de potencial misto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se llevan a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones, esto se expresa como:

$$i = i_c - i_a$$

Cuando la corrosión es espontánea la contribución anódica y catódica son iguales pero de signo contrario lo que da una corriente neta igual a cero, por lo que:

$$i_c = i_a = i_{corr}$$

Dado que no se puede medir la velocidad de corrosión de forma directa, se utiliza la ecuación de Butler-Volmer, la cual expresa la ley fundamental del sobrepotencial en régimen puro de transferencia electrónica, esta se basa en la teoría de poder obtener la velocidad de un proceso electroquímico, es decir la relación  $i = f(e)$ , en el caso donde la transferencia de electrones (etapa electroquímica) sea la única que controla la velocidad del proceso global. A éste régimen cinético se llama régimen puro de transferencia electrónica o régimen de activación. [24]

$$I = i_0 \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} - (1 - \alpha) \frac{n F \eta_c}{RT} \right]$$

Donde:

**T**: Es la temperatura absoluta.

**R**: Es la constante de los gases perfectos.

**F**: Es la constante de Faraday.

**n**: Es el número de electrones intercambiados en el proceso redox.

**$\alpha$**  y **(1 -  $\alpha$ )**: Son los coeficientes de transferencia de carga.

**$\eta$** : Es la polarización sobrepotencial aplicada.

**$i_0$** : Es la densidad de corriente de corrosión buscada.

Los coeficientes de transferencia de carga están relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo (normalmente el valor de ambos es próximo a  $\frac{1}{2}$ ).

Para valores de sobrepotencial elevados comparados con la situación de equilibrio, esta ecuación puede ser simplificada por otras aproximaciones, siendo que para sobrepotenciales muy positivos (mayores a 0.100 V) la contribución de la reacción catódica parcial puede ser despreciada. Siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde la reacción anódica se desprecia. Esta aproximación se aplica para cuando  $\eta \geq 0.100$  V.

En forma general la ecuación de Butler-Volmer, tanto para la reacción anódica como la catódica, despejando a  $\eta$ :

$$\eta = a \mp b \log i_{neta}$$

La cual es la ecuación de Tafel que corresponde a la forma general de una recta ( $y = mx + b$ ). Por lo tanto la representación gráfica de  $\eta$  Vs.  $\log(i)$ , es una recta de pendiente “m” y ordenada al origen “b”, Figura 12.

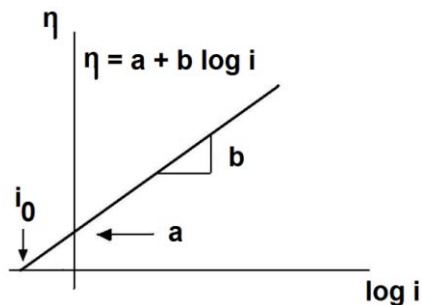


Figura 18 Ecuación de Tafel

Tafel halló en forma experimental que el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio. Donde  $\eta$  es el sobrepotencial,  $i_{neta}$  es la densidad de corriente neta anódica o catódica, “a” y “b” son las constantes de Tafel.

Para propósitos generales  $\eta$  se define como:

$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio}$$

El valor de la constante “a”, está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas ( $i_0$ ) bajo condiciones de equilibrio, cuando  $\eta$  es cero. Cuando la desviación de potencial de equilibrio es positiva, el proceso es anódico y el metal se oxida o disuelve. Por el contrario si el potencial toma valores más negativos que el de equilibrio el proceso es catódico, existiendo reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico. [25]

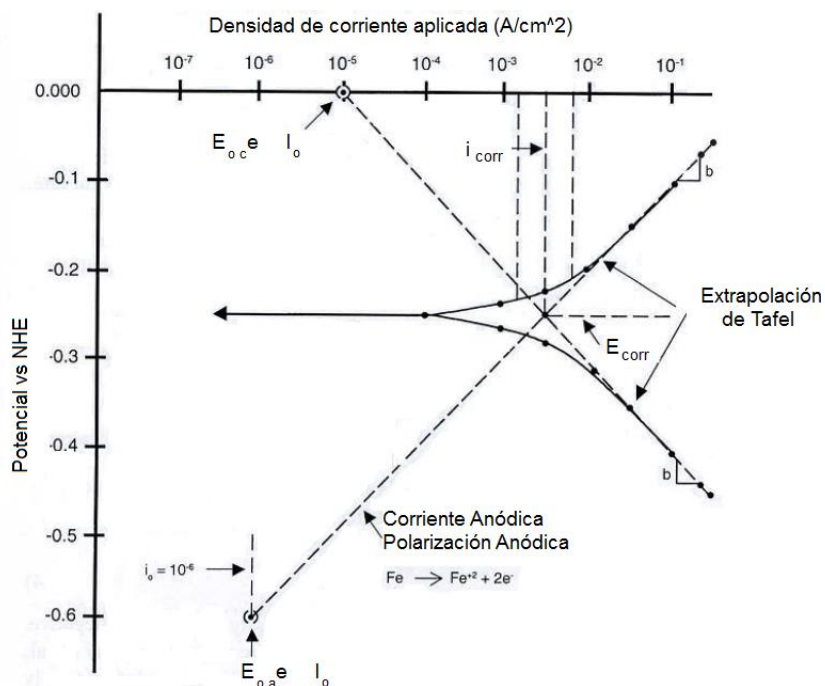


Figura 19 Extrapolación de Tafel para predecir velocidades de corrosión

### A-5. Curvas de Polarización

El potencial de un metal en contacto con un electrolito, además de poderse modificar en función del tiempo, cambia, de la misma forma, en función de la densidad de corriente que se le aplique. Al cambio de potencial a partir del estado de equilibrio, como resultado de flujo de corriente, se conoce como polarización y le expresión gráfica de la función potencial/densidad de corriente se conoce como curva de polarización. Para obtener experimentalmente las curvas de polarización existen dos posibilidades: controlar la corriente y medir el potencial resultante, lo que da lugar a dos técnicas: potenciostática y galvanostática. [23] Si la probeta presenta una resistencia positiva en todo el intervalo de corrientes, la curva galvanostática será igual a la potenciostática. Sin embargo, si el sistema presenta un intervalo de resistencia negativa, tal como sucede durante la pasivación, la

curva galvanostática presentará una discontinuidad en su trazado. Esta es la razón por la cual son más utilizadas las curvas de tipo potencioestáticas. [26]

La curva de polarización proporciona información sobre las zonas de pasivación y activación, formación y destrucción de películas protectoras sobre metales, en diferentes electrolitos de poder oxidante variable. Y específicamente la curva de polarización anódica suministra información sobre la posibilidad en la que un material se pasive espontáneamente en un medio determinado, además de la región de potencial en la que la especie permanece pasiva y así como la velocidad de corrosión de la zona pasiva.

La Figura 10, muestra la relación entre la presencia de potencial eléctrico y la densidad de la corriente para metales o aleaciones que poseen un estado pasivo. La curva de polarización anódica se puede dividir en varias regiones. Región activa o región de Tafel, existe cuando el metal se disuelve de forma activa, aumentando el potencial de corrosión y a su vez provocando un aumento en la tasa de corrosión. Hasta alcanzar el potencial de pasivación ( $E_{pp}$ ) o potencial de Flade en honor al científico F Flade que fue el primero en observar la pasividad del hierro en ácido sulfúrico en 1911,

Formándose así óxidos metálicos sobre la superficie, disminuyendo drásticamente la densidad de corrosión junto con la velocidad de corrosión. El metal entra a una etapa de transición activa-pasiva, generada por la formación de una película protectora sobre la superficie del metal, situándose dentro de una segunda zona conocida como región pasiva, en ésta la densidad de corriente disminuye drásticamente, hasta el punto donde la corriente permanece casi constante ( $i_p$ ). Por encima de esta zona se encuentra la región transpasiva, en el caso de que la película de óxido responsable de la pasividad sea conductora, al aumentar el potencial se produce desprendimiento de oxígeno, teniendo como resultado la destrucción de esta capa protectora. [27]

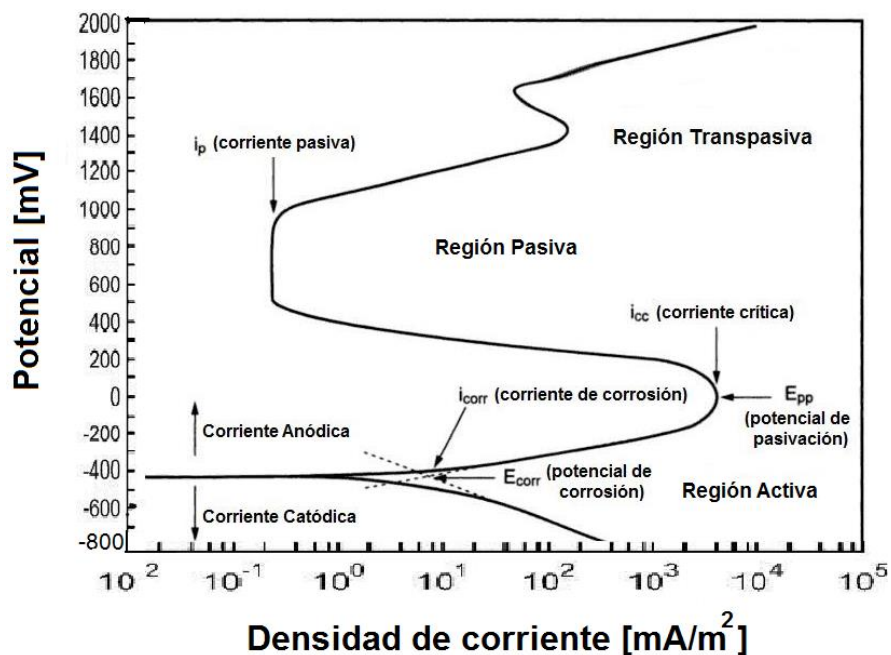


Figura 20 Curva de polarización hipotética de un sistema pasivable

#### A-6. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Existen aproximaciones que simulan los procesos electroquímicos, los cuales analizan la respuesta de impedancia a través de modelos basados en ecuaciones cinéticas y termodinámicas adecuadas al proceso estudiado, o bien se pueden emplear modelos basados en circuitos eléctricos equivalentes contruidos a partir de elementos de circuitos pasivos (resistencias, capacitores e inductores) más o menos empíricos como modelos de ajuste en las medidas de impedancia, que conectados apropiadamente pueden imitar el comportamiento de la superficie polarizada, proporcionando una representación física de los elementos electroquímicos que constituyen la superficie. [28]

El principio básico de EIE es similar al de las técnicas de polarización de corriente directa, donde una corriente impresa perturba una superficie, en éste caso se aplica al sistema en estudio una perturbación eléctrica en forma de onda sinusoidal de corriente o voltaje conocidos, de pequeña amplitud a distintas frecuencias. Así su respuesta, también sinusoidal, se compara con la perturbación para deducir su impedancia con respecto a cada frecuencia.

Por lo tanto la impedancia de un sistema está determinada por un amplio espectro de frecuencias, cuya relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias, de ahí el nombre de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Esta información sirve para construir un modelo electroquímico sobre corrosión de la superficie dado que diversos procesos absorben energía eléctrica a frecuencias discretas, causando un retraso y provocando un ángulo de fase cuantificable, entre la señal de entrada y la respuesta del sistema, Figura 15.

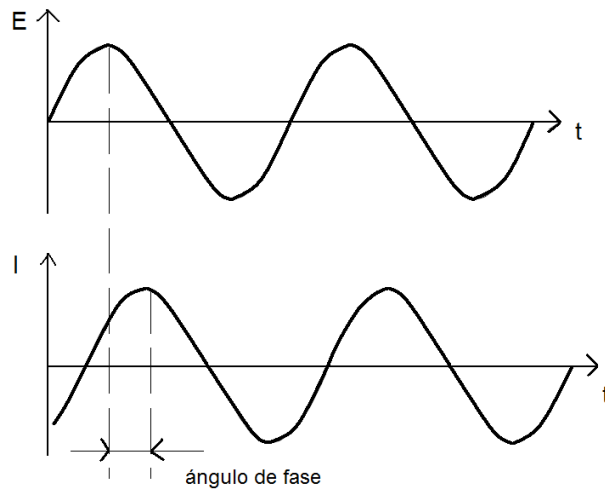


Figura 21 Esquema de señal de entrada y respuesta en función del tiempo

La señal de excitación generalmente expresada en función del tiempo,

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

Donde:

$E_t$ : Es el potencial en función del tiempo (t).

$E_0$ : Es la amplitud de la señal.

$\omega$ : Es la frecuencia radial.

La relación entre  $\omega$  [rad/s] y la frecuencia  $f$  [Hz] está dada por:

$$\omega = 2\pi f$$

La señal de respuesta  $I_t$  del potencial sinusoidal aplicado es igualmente una senoide, con la misma frecuencia pero desplazado un cierto ángulo de fase ( $\Phi$ ), y una amplitud  $I_0$  diferente de  $I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$ . Una expresión análoga a la Ley de Ohm permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \left[ \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \right]$$

De la fórmula de Euler,

$$e^{(j\Phi)} = \cos(\Phi) + j \sin(\Phi)$$

es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial de la señal de excitación puede expresarse entonces como:

$$E_t = E_0 e^{j\omega t}$$

Y la respuesta en corriente como:

$$I_t = I_0 e^{j\omega t - \Phi}$$

Por lo tanto la impedancia queda como:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 e^{(j\Phi)} = Z_0 (\cos \Phi + j \sin \Phi)$$

La expresión  $Z(\omega)$  se compone de una parte real y otra imaginaria, las cuales pueden representarse gráficamente en un plano complejo o también llamado Diagrama de Nyquist, donde cada punto del gráfico corresponde a la impedancia del sistema con respecto a cada frecuencia dada. Así la impedancia puede ser simbolizada como un punto al final del vector de longitud  $|Z|$ , donde el ángulo de fase  $\Phi$  es el que se genera entre el vector y el eje de las abscisas como se muestra en la Figura 16. [29]



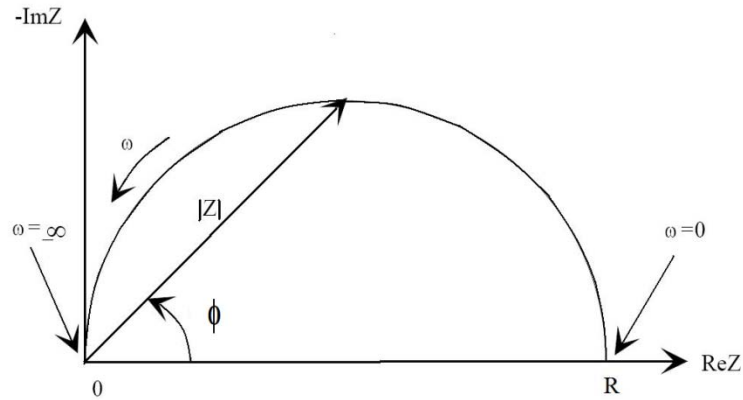


Figura 22 Esquema de Diagrama de Nyquist con vector de impedancia

El gráfico de Nyquist proporciona información sobre la resistencia del electrolito ( $R_e$ ), o resistencia que presenta una disolución iónica de una celda electroquímica en caso de que la corrosión esté controlada por activación  $R_{tc}$  y  $C_{dc}$  representan la interfase bajo corrosión, donde el primer término es la resistencia por transferencia de carga y el otro término, el capacitivo corresponde a la doble capa eléctrica formada en la interfase, que puede ser calculada considerando el vapor de la frecuencia por el punto más elevado del semicírculo.

El valor  $R_{tc}$  está directamente relacionado con la velocidad de corrosión y es indicativo de la velocidad de transferencia de carga. Es un término que tiene analogía con la  $R_p$  de la técnica de resistencia de polarización. La morfología de la curva en el gráfico de Nyquist es semejante a un semicírculo sobre el eje real, puede ser considerado como un solo proceso o constante de tiempo, el cual involucra procesos sencillos de transferencia de carga, en el caso de generarse dos o más semicírculos sobre el límite de frecuencias altas, es reflejo de procesos más complicados sobre la interfase del sistema, Figura 17. [30]

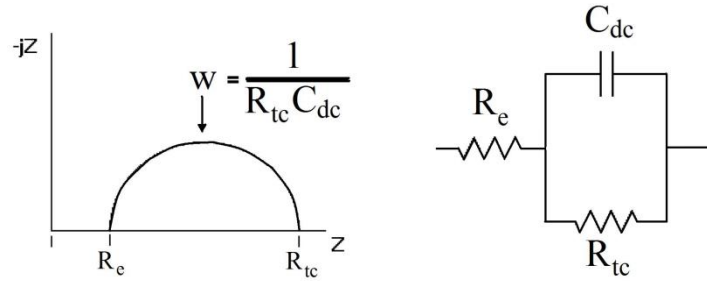


Figura 23 Diagrama de Nyquist y su circuito equivalente

En el caso de procesos controlados por difusión sobre el electrolito o de algún elemento que se encuentre sobre el sustrato, se debe incluir un elemento de Warburg (W), cuya impedancia describe la resistencia que ofrece el sistema por la difusión de especies a la interfase. Es un término que se manifiesta a bajas frecuencias y se representa como una línea a 45° como se muestra en la Figura 18.

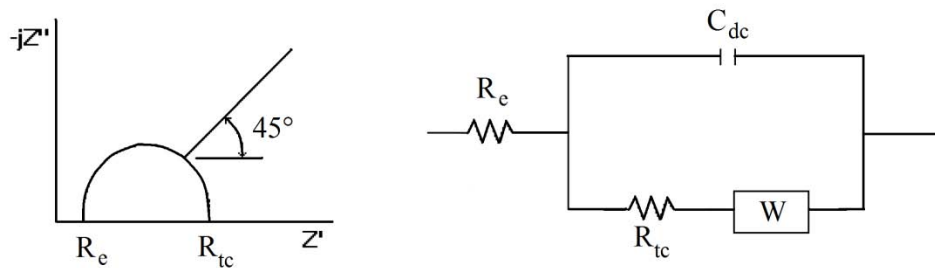


Figura 24 Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión y su correspondiente circuito equivalente

Una de las desventajas que presenta el diagrama de Nyquist es que no muestra claramente la correspondencia que tiene cada punto del semicírculo con respecto a cada frecuencia, esto se puede complementar con el diagrama de Bode.

El diagrama de Bode representa diferentes parámetros de la impedancia graficados contra frecuencia (Figura 19). Las gráficas más utilizadas son las de logaritmo base 10 del módulo de impedancia ( $|Z|$ ) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ), y el ángulo de fase ( $\Phi$ ) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ). Los elementos pasivos de los circuitos equivalentes, como por ejemplo el resistivo se representa por medio de una recta vertical o pendiente cero, así los elementos capacitivos tienen similitud a pendientes negativas. [31]

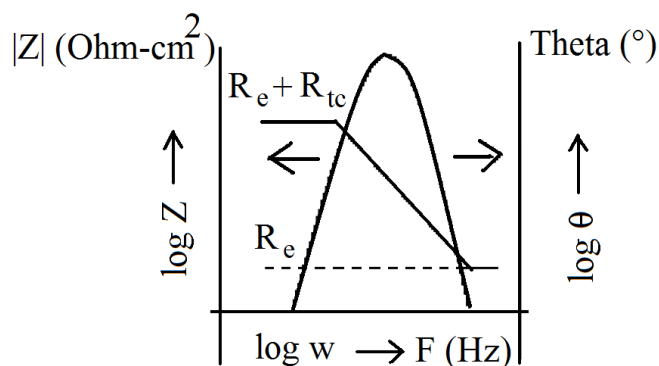


Figura 25 Diagrama de Bode

### A-7. Ruido Electroquímico (RE)

Ésta técnica surge a finales de los años 70 y principios de los 80 como un método de ensayo no destructivo para el estudio en situ del proceso de corrosión de los metales, la cual no aplica perturbación alguna al sistema o tipo de señal externa.

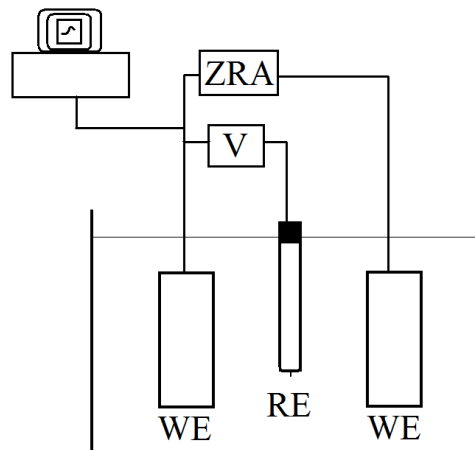
Dado que la corrosión es un fenómeno de superficies, de tipo electroquímico, constituido por dos semireacciones parciales (catódica y anódica) que se llevan a cabo en puntos diferentes de la superficie del electrodo debido al carácter heterogéneo de las superficies metálicas. Esto le confiere un doble carácter determinista y aleatorio (estocástico). Se trata de un fenómeno que va a suceder en algún punto de la superficie metálica (determinista), pero puede originarse aleatoriamente en cualquier punto de la superficie del metal y en cualquier instante (doblemente aleatorio). Por lo tanto el ruido electroquímico consiste en las oscilaciones o fluctuaciones instantáneas estocásticas de potencial o corriente, y son registradas por medio de un potencióstato, puede ser de manera independiente o también para que exista una cierta correlación, simultáneamente.

Estas oscilaciones o fluctuaciones son a bajas frecuencias ( $<10 \text{ Hz}$ ) y de pequeña amplitud, que a diferencia de las señales acústicas las cuales son generadas a altas frecuencias por lo que no son de interés en este análisis. [22]

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, es decir, la velocidad de corrosión, siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea uniforme, generalizada o localizada. Además es posible obtener información acerca de los

mecanismos de reacción. El ruido electroquímico en corriente es una medida de las fluctuaciones de corriente entre dos electrodos nominalmente idénticos.

Es común conectar el par de electrodos nominalmente idénticos a través de un amperímetro de resistencia cero y medir el potencial de este par con respecto a un electrodo de referencia o un tercer electrodo nominalmente idéntico (Figura 20). El amperímetro de resistencia cero (Zero Resistance Ammeter, ZRA) permite que los electrones puedan fluir libremente entre los electrodos de trabajo, así, la concentración de electrones tiende a ser la misma en ambos electrodos de trabajo, igualándose sus potenciales electroquímicos, y así el potencial del par es medido con respecto al tercer electrodo de referencia. [32]



*Figura 26 Esquema de un sistema medido con la técnica de ruido electroquímico*

El método más simple de análisis y el más directo, es examinar las series de potencial/corriente-tiempo o simplemente series de tiempo, con el cual se pueden identificar detalles características de los tipos de corrosión particulares como por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación u oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picaduras.

Existen diferentes métodos de análisis de ruido electroquímico, los cuales ofrecen información complementaria del análisis espectral. [33]

- El dominio del tiempo considera las fluctuaciones del potencial y de la corriente como una función del tiempo. Es la forma más común en que las señales se registran y es probablemente la mejor manera de visualizar los datos.

- El dominio de la frecuencia examina las señales en términos de la potencia a diversas frecuencias, en principio, los datos pueden ser transformados desde el dominio del tiempo o real por la transformada de Fourier al dominio de la frecuencia. La oscilación de la señal en este dominio son una función de la frecuencia, por lo tanto tendrá fase y amplitud con respecto a cada frecuencia.
- El dominio de Laplace o “s”, puede ser considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Se utiliza en el análisis de los circuitos eléctricos, en gran parte debido a que permite un análisis simultáneo del comportamiento en estado estacionario y transitorio. Sin embargo, no ha sido ampliamente utilizado en la interpretación de ruido electroquímico.

El ruido electroquímico puede ser caracterizado por parámetros estadísticos como son la media, la desviación estándar, la varianza.

La desviación estándar ( $\sigma$ ), se utiliza como una medida de amplitud de la variación de la señal en ruido:

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

Donde:

$R_n$ : Es la resistencia en ruido en ohms.

$\sigma_E$  y  $\sigma_I$ : Es la desviación estándar de las señales de ruido en potencial y corriente respectivamente.

Esta definición asume que el ruido en potencial surge debido a la acción de ruido en corriente a través de la impedancia interfacial.  $R_n$  se basa como en otros métodos de análisis para estudiar la corrosión, en la Ley de Ohm.

Así como también se puede utilizar en el caso de corrosión generalizada, en la ecuación de Stern-Geary para calcular la velocidad de corrosión.

$$I_{corr} = \frac{1}{R_n} \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)}$$

Donde:

$\beta_a$  y  $\beta_c$ : Son las constantes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

Como se mencionó anteriormente en el análisis del dominio de la frecuencia, los datos reales de las fluctuaciones de la señal de ruido electroquímico pueden ser transformados por medio de la transformada de Fourier al dominio de la frecuencia o también llamado método de máxima entropía, con el se puede obtener la impedancia del ruido espectral calculado como:

$$R_{sn}(f) = \frac{E_n(f)}{I_n(F)}$$

$$R_{sn}(f) = |R(f)| = R_{sn} \sqrt{R_{Re}^2 + R_{Im}^2}$$

Donde:

$E_n$  e  $I_n$ : Son las magnitudes del potencial y la corriente en ruido para cualquier frecuencia dada.

$R_{Re}$  y  $R_{Im}$ : Son las componenetes real e imaginaria de  $R_{sn}$ . [34]