



Recubrimientos protectores y bioactivos por sol-gel sobre aleaciones para uso clínico y odontológico

J. Ballarre

Co-director: Dr. P. G. Galliano

Directora: Dra. S. M. Ceré

INTEMA. Fac. de Ingeniería. UNMdP

Tesina de grado para obtener el título de Ingeniera en Materiales

Fac. de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

Defensa: 7 de agosto de 2003

1. Introducción

La utilización de metales en implantes biomédicos ortopédicos y odontológicos se basa fundamentalmente en las sollicitaciones mecánicas extremas a las que éstos están sometidos en servicio [1]. Su uso está a su vez condicionado por la agresividad del medio fisiológico y puede originar la liberación de productos de degradación y/o desgaste no deseados en el organismo [2]. A su vez, los implantes metálicos no son capaces de generar una unión natural con el tejido vivo sin necesidad de fijación externa y/o cementación.

La modificación superficial de los implantes metálicos por medio de recubrimientos inorgánicos cerámicos o vítreos resulta una estrategia capaz de mejorar la performance de un implante metálico, favoreciendo la unión del implante con los tejidos, limitando la difusión de iones metálicos y la liberación de productos de corrosión.

La obtención de recubrimientos con base de sílice por sol-gel se ha utilizado con éxito sobre acero inoxidable, plata y aluminio mejorando notablemente la resistencia a la oxidación y a la corrosión de estos metales [3-6]. El reciente desarrollo de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos de sílice permitió incorporar grupos orgánicos en la estructura del recubrimiento, lo cual le otorga al mismo una mayor plasticidad, resistencia a la corrosión, y características singulares de hidrofobicidad [7].

2. Experimental

Se recubrieron sustratos en forma de alambres de aleación de Co-Cr-Mo ASTM F75, provistos por la firma Zimmer para luego ensayar *in vitro* e *in vivo*. Se utilizó la técnica de inmersión-extracción para recubrirlos con una solución de TEOS (tetaetoxisilano) y MTES (metiltrietoxisilano). Se realizaron dos capas del recubrimiento sinterizando a 450° C en atmósfera de aire después de cada capa, y agregando un 5-

10% de partículas de vidrio o vitrocerámico bioactivo del sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ al sol con el que se hicieron las segundas capas.

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda típica de tres electrodos utilizando solución fisiológica simulada (SBF) [8] como electrolito, electrodo de referencia de calomel saturado, y contraelectrodo de platino. Se realizaron ensayos con corriente continua (potencial de corrosión, resistencia a la polarización, voltametría cíclica) y de corriente alterna (EIS). También se realizaron ensayos de liberación de iones en solución después de pasado el tiempo de inmersión.

Para los ensayos *in vivo* se implantaron muestras recubiertas y sin recubrir en ambas tibias de ratas Lew. Para la inserción se procedió al abordaje por el extremo proximal de la tibia con un taladro manual a bajas velocidades de rotación e irrigando con solución fisiológica continuamente con propósitos de refrigeración y limpieza.

Después del tiempo de espera se sacrificaron los animales con una sobredosis de anestesia y se decalcificaron y fijaron las tibias para el futuro análisis de las muestras histológicas. Éstas se cortaron con un micrótopo y se incluyeron siguiendo las técnicas histológicas habituales, para su posterior análisis mediante microscopía óptica.

2. Resultados y discusión

Las muestras recubiertas por el método de sol-gel se analizaron por microscopía óptica luego del sinterizado y presentaron una capa de recubrimiento híbrido homogénea y continua, y que puede adaptarse fácilmente a las singularidades superficiales.

Los resultados electroquímicos demuestran que los tres tipos de implantes (desnudo, con recubrimiento y partículas de vidrio y vitrocerámico) alcanzan un potencial de corrosión estacionario después de 50 horas de estar en contacto con la solución fisiológica simulada (SBF), y dichos potenciales se mantuvieron estables a lo largo de la duración de la experiencia (30 días). La estabilización del E_{corr} en valores más nobles que aquellos al principio de la experiencia, sugiere que una película pasiva se ha formado sobre las muestras en contacto con la solución y es estable en el tiempo.

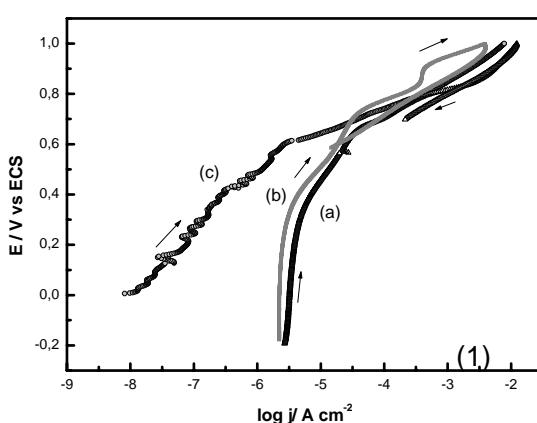


Figura 1.- Voltametría del material luego de 30 días de inmersión en SBF. (a) mat desnudo, (b) mat recubierto con part V, y (c) mat recubierto con part VC.

Figura 2.- Radiografía de un animal con los implantes en ambas tibias luego de 53 días.

En la figura 1 se muestran las curvas de polarización después de 30 días de inmersión en SBF para los alambres desnudos y recubiertos por sol-gel con partículas de vidrio y vitro-cerámico. Se puede observar que el material desnudo permanece pasivo hasta que se alcanza el potencial de ruptura, en un amplio intervalo de potenciales, y que la presencia de la película por sol-gel con partículas de vidrio no parece ofrecer ninguna mejora al material base. Por el contrario, las muestras recubiertas con partículas de vitro-cerámico presentan densidades de corriente de pasivación mucho menores que las anteriores indicando que la película de sol-gel actúa como una barrera eficiente para el ataque del medio corrosivo. La forma de la curva es similar a la del cromo puro, y se ha demostrado [9] que la película pasiva está formada por especies de cromo y cobalto en la forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y Cr_2O_3 que se forma parcialmente en $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Los ensayos *in vivo* se realizaron sobre 9 ratas donde permanecieron implantados durante 53 días. Ninguna de las ratas presentó restricciones para caminar en el postoperatorio, presentando buena predisposición para la alimentación y buena cicatrización de las heridas. No se observaron signos de infección, osteólisis o desplazamiento de ninguna de las muestras durante el estudio, evento que se pudo confirmar mediante inspección ocular y rayos X (Figura 2).

El recubrimiento con vidrio bioactivo no presentó una estructura de tejido nuevo con rica vascularidad luego de 53 días de implantación, probablemente debido a la resorción de las partículas antes de producirse la estabilización primaria del implante por su unión al hueso. El mismo comportamiento se observa en las muestras sin recubrimiento (Figura 3 (a)).

La figura 3 (b) muestra la microscopía del tejido que estuvo en contacto con la aleación de Co-Cr-Mo recubierta por sol-gel con 10% de VC luego de 53 días de insertada dentro del canal tibial. Se puede observar tejido muscular conservado en la periferia y tejido óseo con espículas escasamente fragmentadas. Las muestras recubiertas presentaron una nueva estructura lamelar en la interfase hueso-recubrimiento. También se puede observar una estructura hística nueva con características plexiformes formadas por tejido colágeno y pleno de vascularidad. Como el nuevo tejido presenta una extensa vascularidad, es posible asumir que estamos ante un tejido en desarrollo, con una estructura osteoide.

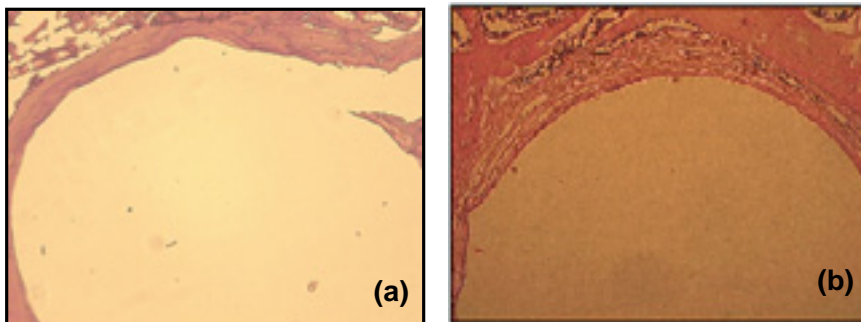


Figura 3 (a) - Imagen histológica del tejido que estuvo en contacto 53 días con el material desnudo. (200X) – (b) Imagen histológica del tejido que estuvo en contacto 53 días con el material recubierto con partículas de VC. (200X).



4. Conclusiones

- Los ensayos *in vivo* para las muestra con partículas de VC demostraron que no hubo respuesta inflamatoria y que los alambres recubiertos **presentan tejido neo formado pleno de vascularidad**.
- Los ensayos electroquímicos permiten concluir que los recubrimientos por sol-gel con partículas de vidrio sólo ejercen un papel protector en las primeras horas de inmersión, pero este efecto desaparece en el tiempo debido a la alta reactividad de las partículas que se disuelven en la solución sin bloquear los poros o grietas del recubrimiento. En cambio, los recubrimientos con partículas de VC presentan una mejora en el tiempo, probablemente por una disminución en la porosidad del recubrimiento por el bloqueo de los mismos con los productos de degradación, aumentando así la resistencia a la corrosión del sistema.

5. Agradecimientos

Quisiéramos agradecer a los Dres. Orellano y Bordenave del H.I.G.A. y al personal del referido establecimiento por el gratificante aporte en el tema.

6. Referencias

- [1] J.B. Park "Biomaterials Science and Engineering" Plenum Press New York, 1984
- [2] J. Woodman, J.Black, D.Nunamaker, J.Biomed.Mater.Res., 17, 1983, 655-8
- [3] J. de Damborenea, N.Pellegrí, O.de Sanctis, A.Durán: J.Sol-Gel Sci.Techn., 4 (1995) 239-244.
- [4] N. Pellegrí, O. de Sanctis, A. Durán. J.Sol-Gel Sci. Techn. 2 (1994) 1--2-3, 519-523
- [5] O. de Santis, N.Pellegrí, A.Durán. Surface and Coating Technology, 70 (1995) 251-255
- [6] P.G. Galliano, J.J. de Damborenea, M.J. Pascual, A. Durán: J.Sol-GelSci.Techn., 13, 723-727 (1998).
- [7] P.C. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin, P. Colombo, J.Euro.Ceram.Soc., 10 (1992) 431-436
- [8] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, J. Biomed. Mater. Res. 14 (1990) 721.
- [9] P. Ducheyne, J. Beight, J. Cucklar, B, Evans, and S. Radin. Biomaterials, 11(8) (1990) 31.