



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO Y SELECCIÓN DE BIOMATERIALES
PARA EL DISEÑO DE PRÓTESIS
ARTICULARES DE CADERA QUE OPERAN
BAJO CONDICIONES DE DESGASTE Y
CORROSIÓN INMERSAS EN LÍQUIDO
SINOVIAL**

AUTOR: ALEJANDRO DURÁ ÁLVAREZ

TUTORA: DRA. ANNA NEUS IGUAL MUÑOZ

Curso Académico: 2014-15

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Anna Neus Igual Muñoz; por su labor como tutora y por compartir conmigo su tiempo y conocimientos así como por la confianza depositada. Esto me ha permitido aprender y disfrutar del proceso durante la realización de este proyecto. También me gustaría dar las gracias a la Dra. Virginia Guiñón Pina por ayudarme a dar los primeros pasos de este Trabajo Fin de Grado así como por el interés mostrado y ofrecerme su ayuda en todo momento.

No puedo olvidarme de mi familia por las muestras de interés y apoyo recibidas durante la realización de este trabajo. Tampoco puedo olvidarme de mis compañeros (especialmente Carmen, Cristian, Montes y Jesús) por compartir preocupaciones y consejos.

Por último, agradecerle a mis compañeros de Rising From The Abyss permitirme coger unas baquetas cada vez que necesitaba desconectar y agradecerle a Irene su infinita paciencia y su habilidad para hacerme ver que, aquello que en principio parece un problema, realmente es un reto.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

RESUMEN

El presente Trabajo de Fin de Grado (TFG) pretende dilucidar los mecanismos de degradación de una aleación de CoCrMo empleada en aplicaciones biomédicas mediante técnicas triboelectroquímicas y de caracterización superficial. Además, pretende conocer la influencia del material contraparte así como de la concentración de cationes Co^{2+} en el electrolito sobre los fenómenos de la corrosión y la tribocorrosión.

Mediante las técnicas electroquímicas de medida de potencial a circuito abierto (OCP) y barrido potenciodinámico se ha caracterizado la resistencia a la corrosión que presenta el CoCrMo en los distintos electrolitos de trabajo. Posteriormente, mediante un dispositivo experimental triboelectroquímico del tipo bola-sobre-disco (*ball-on-disc*), se ha estudiado simultáneamente la respuesta electroquímica y mecánica que presenta la aleación tanto frente a diferentes materiales contraparte (metal, cerámica y polímero) como frente a electrolitos con distinta concentración de Co^{2+} .

Los resultados obtenidos indican que pequeñas concentraciones de Co^{2+} en el electrolito favorecen la pasivación de la aleación pero, cuando dichas concentraciones superan cierto límite, se produce una disminución de la resistencia al fenómeno de la corrosión. Además, en los ensayos triboelectroquímicos se observa que una mayor presión de contacto provoca un mayor desgaste en la superficie de las probetas así como una disminución mayor del OCP. También se ha podido constatar que el aporte electroquímico a la pérdida de material es similar en todos los casos independientemente del material contraparte utilizado.

Finalmente, los ensayos demuestran que un aumento en la concentración de Co^{2+} en el electrolito disminuye la cantidad de volumen perdido tras el ensayo triboelectroquímico. No obstante, parece existir una relación directa entre la presencia de Co^{2+} y el aumento del aporte electroquímico al fenómeno de la tribocorrosión.

Palabras clave: CoCrMo, prótesis articulares, desgaste, corrosión, tribocorrosión, electroquímica, Cobalto.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

RESUM

El present Treball de Fi de Grau (TFG) pretén dilucidar els mecanismes de degradació d'un aliatge de CoCrMo emprat en aplicacions biomèdiques mitjançant tècniques triboelectroquímiques i de caracterització superficial. A més, pretén conèixer la influència del material contrapart així com de la concentració de cations Co^{2+} en l'electròlit sobre els fenòmens de la corrosió i la tribocorrosió.

Mitjançant les tècniques electroquímiques de mesura de potencial a circuit obert (OCP) i escombratge potenciodinàmic s'ha caracteritzat la resistència a la corrosió que presenta el CoCrMo en els diferents electròlits de treball. Posteriorment, mitjançant un dispositiu experimental del tipus bola-sobre-disc (*ball-on-disc*), s'ha estudiat simultàniament la resposta electroquímica i mecànica que presenta l'aliatge tant enfront de diferents materials contrapart (metàl·lics, ceràmics i polímers) com enfront d'electròlits amb diferent concentració de Co^{2+} .

Els resultats obtinguts indiquen que petites concentracions de Co^{2+} en l'electròlit afavoreixen la passivació de l'aliatge però, quan aquestes concentracions superen cert límit, es produeix una disminució de la resistència al fenomen de la corrosió. A més, en els assajos triboelectroquímics s'observa que una major pressió de contacte provoca un major desgast en la superfície de les provetes així com una disminució major del OCP. També s'ha pogut constatar que l'aportació electroquímica a la pèrdua de material és similar en tots els casos independentment del material contrapart utilitzat.

Finalment, els assajos demostren que un augment en la concentració de Co^{2+} en l'electròlit disminueix la quantitat de volum perdut després de l'assaig triboelectroquímico. No obstant açò, sembla existir una relació directa entre la presència de Co^{2+} i l'augment de l'aportació electroquímica al fenomen de la tribocorrosió.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

ABSTRACT

This Bachelor Project (TFG) aims to elucidate the degradation mechanisms of CoCrMo biomedical alloy through triboelectrochemical techniques and surface characterization. It also aims to understand the influence of the material counterpart and the Co^{2+} concentration on the electrolyte on the corrosion and tribocorrosion phenomena.

Through electrochemical techniques for measuring the open circuit potential (OCP) and potentiodynamic curves the corrosion resistance of the CoCrMo has been characterized in different electrolytes. Furthermore, through a triboelectrochemical experimental ball-on-disc set-up the simultaneous electrochemical and mechanical response of the CoCrMo alloy has been studied against different counterparts (metallic, ceramic and polymeric) and in electrolytes with different Co^{2+} concentrations.

The obtained results show that small Co^{2+} concentration, 40 ppm, a decrease of the corrosion resistance is observed. In the electrochemical tests, higher contact pressure cause higher wear of the CoCrMo together with a higher decrease in the OCP. The electrochemical contribution to the overall material loss is similar in all case, independently on the material counterpart.

An increase of the Co^{2+} concentration in the electrolyte decreases the amount of volume lost after the triboelectrochemical test. A direct relationship between the Co^{2+} presence and the increase of the electrochemical contribution to the tribocorrosion phenomenon was observed.

Keywords: CoCrMo, joint prosthese, wear, corrosion, tribocorrosion, electrochemical, Cobalt.

ÍNDICE

Documentos contenidos en el TFG:

- Memoria
- Presupuesto

DOCUMENTO I: MEMORIA

1 - INTRODUCCIÓN	5
1.1- Prótesis de cadera	5
1.2-Materiales empleados actualmente	8
1.3-El medio de trabajo. El líquido sinovial	11
1.4-Problema asociada a las prótesis articulares	13
1.4.1-Desgaste y fricción	13
1.4.2-Corrosión	14
1.4.3-Tribocorrosión	16
1.4.4-Niveles de iones metálicos en el cuerpo humano.....	19
2- OBJETIVOS	24
3- MOTIVACIÓN.....	25
4- JUSTIFICACIÓN.....	26
5- MATERIALES Y MÉTODO	27
5.1- Materiales	27
5.1.1 - Aleación de CoCrMo (Electrodo de trabajo)	27
5.1.2 - Contraparte (Material de contacto)	29
5.2-Electrolito	33
5.3-Montaje experimental	33
5.4- Preparación superficial de la muestra.....	35
5.5-Técnicas electroquímicas	37
5.6- Técnicas triboelectroquímicas	39
5.7- Análisis de superficie	39
5.7.1- Determinación del volumen perdido tras el ensayo triboelectroquímico	41

6-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
6.1- Comportamiento electroquímico de la aleación deCoCrMo	45
6.1.1- Electrolito: NaCl 8 g/L.....	46
6.1.2- Electrolito: NaCl 8 g/L + 4 ppm de [Co ²⁺].....	47
6.1.3- Electrolito: NaCl 8 g/L + 40 ppm de [Co ²⁺].....	48
6.1.4- Electrolito: NaCl 8 g/L + 400 ppm de [Co ²⁺].....	49
6.1.5- Influencia de la concentración de iones Cobalto.....	50
6.2- Ensayos de tribocorrosión.....	53
6.3- Influencia de la presencia de Co ²⁺ en el fenómeno de la tribocorrosión.....	60
7-CONCLUSIONES	65
8-BIBLIOGRAFIA.....	66
9. ANEXOS.....	70
Anexo I: Lista y significado de abreviaturas	70

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL.....	75
1.1 Preparación de la muestra	75
1.2 Ensayos triboelectroquímicos	76
1.3 Caracterización morfológica.....	76
1.4 Materiales auxiliares, Reactivos y EPI's	77
1.4.1- Materiales auxiliares	77
1.4.2- Reactivos	77
1.4.3- Equipos de protección individual (EPI's).....	78
1.5 Mano de obra.....	78
2. PRESUPUESTO TOTAL.....	79



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

DOCUMENTO I: MEMORIA

ÍNDICE

DOCUMENTO I: MEMORIA

1 - INTRODUCCIÓN	5
1.1- Prótesis de cadera	5
1.2-Materiales empleados actualmente	8
1.3-El medio de trabajo. El líquido sinovial	11
1.4-Problematika asociada a las prótesis articulares	13
1.4.1-Desgaste y fricción	13
1.4.2-Corrosión	14
1.4.3-Tribocorrosión	17
1.4.4-Niveles de iones metálicos en el cuerpo humano.....	20
2- OBJETIVOS	24
3- MOTIVACIÓN	25
4- JUSTIFICACIÓN.....	26
5- MATERIALES Y MÉTODO	27
5.1- Materiales	27
5.1.1 - Aleación de CoCrMo (Electrodo de trabajo)	27
5.1.2 - Contraparte (Material de contacto)	29
5.2-Electrolito	33
5.3-Montaje experimental	33
5.4- Preparación superficial de la muestra.....	36
5.5-Técnicas electroquímicas	37
5.6- Técnicas triboelectroquímicas	39
5.7- Análisis de superficie	39
5.7.1- Determinación del volumen perdido tras el ensayo triboelectroquímico	41
6-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
6.1- Comportamiento electroquímico de la aleación deCoCrMo	45
6.1.1- Electrolito: NaCl 8 g/L.....	47

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.1.2- Electrolito: NaCl 8 g/L + 4 ppm de [Co ²⁺]	48
6.1.3- Electrolito: NaCl 8 g/L + 40 ppm de [Co ²⁺]	49
6.1.4- Electrolito: NaCl 8 g/L + 400 ppm de [Co ²⁺]	50
6.1.5- Influencia de la concentración de iones Cobalto	51
6.2- Ensayos de tribocorrosión	54
6.3- Influencia de la presencia de Co ²⁺ en el fenómeno de la tribocorrosión	60
7-CONCLUSIONES	65
8-BIBLIOGRAFIA	66
9. ANEXOS	70
Anexo I: Lista y significado de abreviaturas	70

1 - INTRODUCCIÓN

Desde que el hombre tiene conciencia de sí mismo una de sus ambiciones más antiguas ha sido conseguir una vida larga y sana. Gracias a los constantes avances de la medicina moderna, en los últimos años se ha acortado considerablemente la distancia que nos separa de ese sueño. No obstante, esto también ha creado multitud de retos para la medicina puesto que al aumentar la esperanza de vida también ha aumentado el número de enfermedades relacionadas con la vejez. Asociado a esto, una de las líneas de investigación de la medicina actual es el estudio de nuevos materiales con el objetivo de reemplazar tejidos dañados e incluso órganos enteros o huesos. Por ello, con el objetivo de que un reemplazo tenga éxito y sea duradero, es de vital importancia alcanzar un buen conocimiento del comportamiento de estos biomateriales en situaciones similares a los de su operación.

Para comprender el objetivo y ánimo de este trabajo es necesario conocer brevemente en qué consiste una prótesis de cadera, cuáles son actualmente los materiales más empleados y qué problemática presentan desde el punto de vista clínico e ingenieril. Dicha problemática ingenieril será el aspecto central de este TFG, concretamente el análisis de los mecanismos de degradación, la corrosión y la tribocorrosión de biomateriales.

1.1- Prótesis de cadera

La articulación de la cadera es una de las más grandes del cuerpo humano y su función es soportar el peso del mismo. Es una articulación que consta de una cavidad (el acetábulo, parte del hueso grande de la pelvis) y una bola (cabeza del fémur) envueltas por una cápsula de cartílago articular que sella y estabiliza la articulación tal y como se muestra en la **Figura 1**. La conexión entre la cabeza y la cavidad se realiza mediante bandas de tejido (ligamentos) que aportan estabilidad a la articulación. Además, un tejido fino llamado membrana sinovial rodea la articulación de la cadera generando una pequeña cantidad de líquido que lubrica al cartílago y elimina casi toda la fricción durante el movimiento de la cadera.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

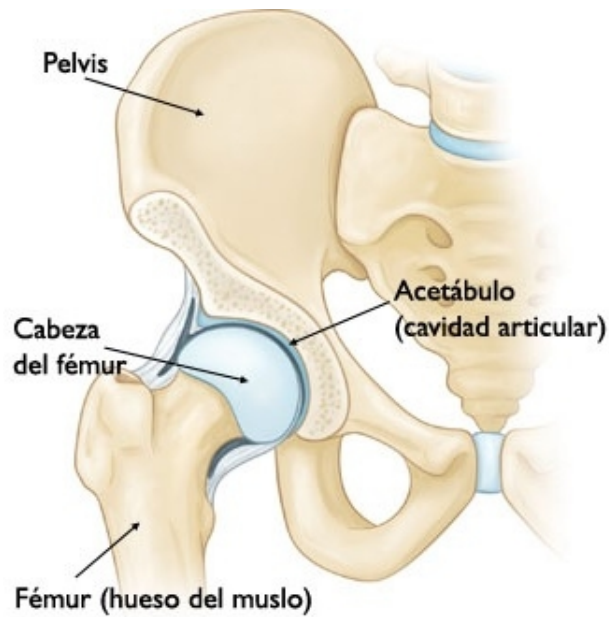


Figura 1. Esquema de una cadera sana [1].

Las principales patologías que derivan en un reemplazo de cadera son la artrosis y la artritis (Figura 2). Ambas enfermedades producen un desgaste del cartílago articular que recubre la cabeza del fémur por lo que este ya no puede servir de amortiguador. A causa de la fricción continua los huesos ásperos adoptan una forma irregular y su superficie tiene aspecto de papel de lija; esto provoca dolor y falta de movilidad (rigidez) en la zona afectada [1].

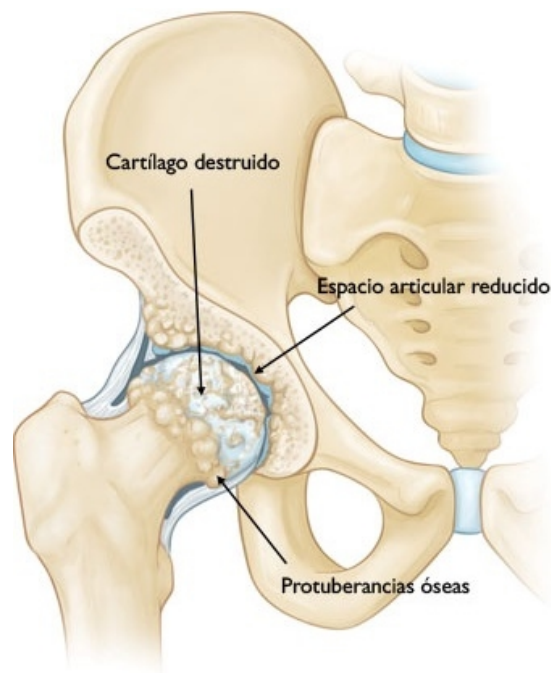


Figura 2. Esquema de una cadera con osteoartritis [1].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

En un remplazo de cadera el hueso y el cartílago dañados se extraen y se reemplazan con los siguientes componentes protésicos [2]:

- La cabeza del fémur dañada se quita y se reemplaza con un vástago de metal que se coloca en el centro ahuecado del fémur. Dicho vástago puede ser cementado, no cementado poroso (con la finalidad de que el hueso pueda volver a crecer sobre la superficie porosa) o no cementado a presión dentro del hueso.
- Una cabeza de metal o cerámica se coloca en la parte superior del vástago, la cual reemplaza a la cabeza dañada del fémur que fue sacada.
- La superficie de cartílago dañada de la cavidad (acetábulo) se retira y se reemplaza con una cavidad de metal. Para mantener la cavidad en su lugar es común el uso de tornillos o cemento.
- Para permitir una superficie con desplazamiento suave se inserta un espaciador de plástico, cerámica o metal entre la cabeza y cavidad nuevas.

En la siguiente imagen (**Figura 3**) se muestra esquemáticamente los componentes individuales del reemplazo total de cadera (izquierda), el implante compuesto por los componentes anteriormente citados (centro) y como el implante "calza" en la cadera (derecha).

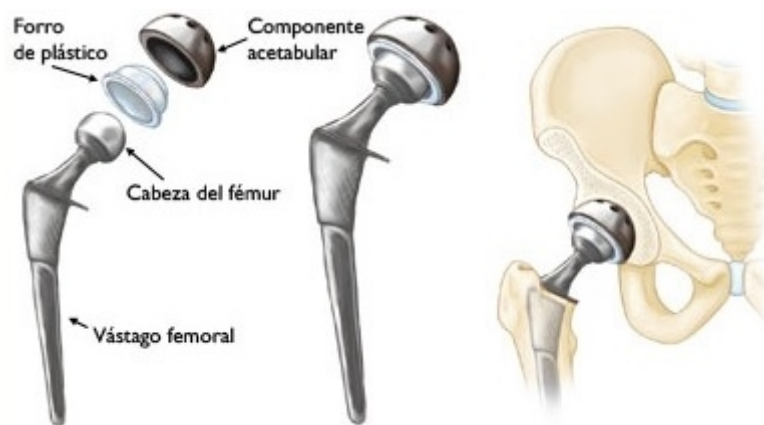


Figura 3. Esquema de una prótesis de cadera [1].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1.2-Materiales empleados actualmente

Con el objetivo de alargar el tiempo de vida de una prótesis de cadera así como la calidad de vida del portador de la misma se ha trabajado en minimizar el desgaste entre las superficies articulares. Uno de los principales motivos de ello es que existen evidencias clínicas de que un desgaste mayor de 0.2 mm por año ocasiona, frecuentemente, la aparición de osteólisis (destrucción molecular de tipo total o parcial en un hueso) en el paciente; mientras que con un desgaste menor de 0.1 mm por año esta es infrecuente. Por lo tanto, existe una búsqueda de materiales con buenas características tribológicas que, siendo biocompatibles, minimicen este desgaste [3].

Los materiales empleados para fabricar implantes ortopédicos son metales, polímeros, cerámicas y materiales compuestos (composites). En la **Tabla 1** se muestra una breve comparación de las propiedades de estos cuatro tipos de biomateriales.

Tabla 1 - Materiales usados en el cuerpo humano [4].

Materiales	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Polímeros (nylon, silicona, poliéster, etc.)	Resistentes. Fáciles de fabricar.	Débiles. Se deforman con el tiempo. Pueden degradarse.	Suturas, vasos sanguíneos, acetábulo, oídos, nariz.
Metales (Titanio y sus aleaciones, oro, plata, aceros inoxidables, CoCrMo, etc.)	Fuertes. Duros. Dúctiles.	Pueden sufrir corrosión. Densos. Difíciles de elaborar.	Reemplazo de articulaciones, implantes dentales, suturas oseas (placas y tornillos).
Cerámicas (alúmina, zirconia, carbono)	Muy biocompatibles.	Frágiles No son resistente. Débiles en situaciones de tensión.	Implantes ortopédicos y dentales.
Composites (carbono-carbono, cables o fibras reforzadas con cemento óseo)	Fuertes. Posibilidad de elaborar composites "a la medida" según la necesidad.	Difíciles de elaborar.	Cemento óseo, resina dental.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

- Metales

Aunque los metales puros ya poseen excelentes características para su uso como implantes, el desarrollo de aleaciones permite crear un nuevo metal con las características deseadas por lo que se ha apostado por el uso de las mismas. Las aleaciones metálicas más usadas en la fabricación de implantes ortopédicos son el acero inoxidable, las aleaciones de titanio y las aleaciones de cobalto cromo.

-Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones que presentan una gran resistencia mecánica por lo que se utilizan comúnmente en la mayoría de los implantes de reparación de fracturas óseas. Pese a que el componente principal es el hierro, también contienen otros metales como cromo o molibdeno que les otorgan resistencia a la corrosión. Además, el avance de la ciencia de materiales en medicina ha permitido que los aceros inoxidables destinados a implantes ortopédicos sean diseñados para resistir la acción de los compuestos químicos presentes en el organismo.

-Aleaciones de titanio

Las aleaciones compuestas mayoritariamente de titanio (aunque suelen contener otros metales como aluminio o vanadio) son las más flexibles y ligeras utilizadas en implantes ortopédicos. Aparte de resistencia y dureza, presentan biocompatibilidad debido a que el titanio es un elemento bioinerte y es resistente al ambiente corrosivo del cuerpo humano.

-Aleaciones de cobalto-cromo

Las aleaciones de cobalto-cromo sobresalen por su alto grado de resistencia al desgaste. Al presentar mejor resistencia a la corrosión que los aceros inoxidables por lo que son utilizadas en prótesis que tengan contacto con tejidos vivos a largo plazo. Sus propiedades incluyen también biocompatibilidad y dureza.

Dichas aleaciones suelen contener otros metales como el molibdeno para mejorar sus propiedades mecánicas. En este caso se busca otorgar unas propiedades mecánicas apropiadas para prótesis que requieran tolerancia a carga elevada, resistencia a la tracción y fatiga debido a que pueden ser utilizadas en implantes de algo esfuerzo sin riesgo a fractura.

No obstante, el principal problema que presenta esta aleación es su baja ductibilidad y su baja resistencia a la fatiga en estado de colada. Las propiedades mecánicas de esta aleación dependen principalmente de las características microestructurales (cantidad, distribución y morfología de las fases duras) las cuales dependen a su vez de las condiciones de procesado.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

- Polímeros

A pesar de que los polímeros poseen características inferiores a los metales y a las cerámicas en términos de resistencia; su baja densidad, su facilidad de moldeo y la posibilidad de darles una forma que otorgue máxima biocompatibilidad les confieren un atractivo añadido en aplicaciones biomédicas [5]. Cuando se habla de materiales poliméricos en prótesis ortopédicas, el polímero más utilizado es el UHMWPE (polietileno de alto peso molecular).

El UHMWPE conserva sus propiedades aún a bajas temperaturas y posee una buena resistencia química y mecánica. Además, es fácil de maquinar, posee un bajo coeficiente de fricción, es totalmente atóxico, presenta una excelente lubricidad debido a su aspecto ceroso y no absorbe humedad.

Concretamente, en el campo de las prótesis articuladas, se está utilizando UHMWPE hiperenlazado (tratado químicamente o irradiado) lo cual aumenta su resistencia a la corrosión y reduce el desgaste hasta un 90%.

- Cerámicas

Cuando se habla de materiales cerámicos en implantes quirúrgicos se está hablando, principalmente, de la alúmina y la zirconia.

Por una parte, la alúmina presenta un excelente comportamiento al desgaste, buenas propiedades mecánicas, estabilidad química, químicamente inerte, alta tensión superficial, alta solidez, dureza, rigidez y biocompatibilidad. Con un coeficiente de fricción de 0.06 exhibe un bajo par de rozamiento y un desgaste mínimo. Debido a la reducción de la talla de grano y al aumento de su pureza se ha incrementado su resistencia y mejorado su acabado superficial respecto a la alúmina utilizada durante su primera época de uso en los años 70. Cabe destacar que en la fabricación de implantes con alúmina la norma ASTM exige una pureza del 99,5% con un contenido máximo de SiO₂ combinado con óxidos alcalinos inferior al 0.1% [5].

Por otra parte, la zirconia presenta unas características similares a las de la alúmina con la ventaja de que dobla su resistencia y presenta un comportamiento magnífico frente al desgaste. Sin embargo, no presenta la estabilidad térmica de la alúmina.

Debido a la amplia experiencia clínica adquirida desde los primeros implantes y al avance en la fabricación de cerámicas el uso de este tipo de materiales parece ser la vía a seguir [5].

- Composites

Los materiales compuestos (o composites) son materiales multifásicos constituidos por una matriz y un relleno de la misma por fibras reuniendo así los atributos positivos de ambos materiales sin sus defectos. Las propiedades mecánicas de un material compuesto dependen en gran medida de la unión que se logre entre la matriz y las fibras.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Por ello, las posibilidades de estos materiales son ilimitadas y se está intentando aplicar este dominio al mundo de las prótesis articulares. Además, de momento los materiales compuestos empleados en la investigación (como el Poly-2 o el FC/PEEK) no presentan por el momento problemas de biocompatibilidad.

1.3-El medio de trabajo. El líquido sinovial

Todos los implantes trabajan inmersos en un medio fisiológico, por lo que cabe esperar que dicho medio desempeñe un papel determinante en su durabilidad. En el caso de las prótesis de cadera este medio consiste en líquido sinovial y plasma. Dichos fluidos son considerados entornos agresivos debido a la alta concentración de iones cloruro (en forma de sales) y compuestos orgánicos que contienen [6].

En la siguiente tabla (**Tabla 2**) se muestra una composición química general de ambos fluidos:

Tabla 2 .Composición química de los fluidos biológicos humanos [6].

COMPONENTE	PLASMA	LÍQUIDO SINOVIAL
Bicarbonato	25-30 mM	-
Calcio	2.12-2.72 mM	1.2-2.4 mM
Cloro	100-108 mM	87-138 mM
Fósforo	2.87-4.81 mM	-
Potasio	3.5-4.7 mM	3.5-4.5 mM
Sodio	134-143 mM	133-139 mM
Aminoácidos	20-51 mg/mL	-
Glucosa	650-966 mg/mL	-
Ácido úrico	30.5-70.7 mg/mL	39 mg/mL
Agua	930-955 mg/mL	960-988 mg/mL
Albumina	37.6-54.9 mg/mL	6-10 mg/mL
Inmunoglobina G	6.4-13.5 mg/mL	1.47-4.62 mg/mL
Fibrinógeno	2.4 mg/mL	-

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

En los estudios realizados sobre el líquido sinovial y su importancia en la artroplastia de cadera se considera como óptima la situación en la que, debido a las características del medio, el par de fricción sea lo menor posible por lo que cuanto más elevada sea la viscosidad del medio más cerca se estará de dicha situación óptima [7]. No obstante, el estudio de la composición de ambos fluidos resulta de gran complejidad debido a que factores como la alimentación, la edad y la salud pueden modificar fácilmente la composición y propiedades de los mismos.

Por lo tanto, debido a la agresividad del medio y a que la mayoría de implantes poseen elementos metálicos, es necesario entender los fenómenos de corrosión que experimentan dichos materiales los cuales se explican en el punto 1.4 de esta misma memoria.

Además, vista la importancia que tienen los fluidos corporales en la durabilidad de las prótesis, es lógico pensar que los ensayos electroquímicos y tribo-electroquímicos realizados *in vitro* necesitan de la formulación de un electrolito cuyas propiedades sean lo más similares posibles a las del fluido corporal con la finalidad de realizar estudios realistas [27].

A pesar de la existencia de una norma internacional (la ISO 16428) que especifica las condiciones estándar para las pruebas electroquímicas y de desgaste para los implantes quirúrgicos y dispositivos médicos que utilizan materiales metálicos; no se encuentra en el caso de los fluidos corporales simulados (SBF) dado que la composición que se utiliza en los distintos trabajos varía enormemente desde agua pura hasta electrolitos complejos con más de 40 especies [27]. Algunas de estas disoluciones se muestran en la tabla que se muestra a continuación (**Tabla 3**):

Tabla 3. Fluidos corporales simulados (SBS).

Disolución	Referencias
NaCl	[28-30]
NaCl + Albúmina	[11, 32]
Suero Bovino	[33, 34, 30]
PBS: Phosphate Buffer Solution	[32, 31]
NaCl+ Suero Bovino	[35, 30, 36]
FBS: Fetal Bovine Serum	[29, 37]
SPS: Simulated Physiological Solution	[38, 39]
SBF: Simulated Body Fluid	[40, 41]
DMEM: Dubelcco's Modified Eagle's Medium	[42]
E-MEM: Eagle's Minimum Essential Medium	[36]
HBSS: Hank's Balanced Salt Solution	[36, 43]

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

La variedad anterior se debe al uso de diferentes SBS dependiendo de lo que se pretenda determinar. Cuanto más complejo sea el fluido corporal simulado (es decir, cuanto más se aproxima a las condiciones del cuerpo humano) más compleja será la interpretación de los resultados de los estudios del comportamiento frente a la corrosión y a la tribocorrosión de la aleación [27].

Finalmente, señalar que para los ensayos es necesario que el pH de la SBS empleada se ajuste al valor de 7.4 (pH correspondiente al suero humano) y la temperatura de los ensayos se mantenga a 37°C (temperatura corporal media).

1.4-Problemática asociada a las prótesis articulares

Pese a que los materiales metálicos empleados en la fabricación de prótesis articulares son considerados biocompatibles, no implica que sean totalmente inertes ya que está demostrado que una vez implantados en el cuerpo humano se degradan con el paso del tiempo. Aunque el éxito de dichos implantes está probado también se han observado respuestas adversas en los tejidos locales y remotos causadas en general por dicha degradación.

Hasta el momento, se han distinguido tres mecanismos causantes de este deterioro los cuales son: desgaste mecánico, corrosión y una combinación de ambos (tribocorrosión) [8, 9, 10]. Dicha degradación es indeseable tanto por la posible pérdida de funciones del implante como por la liberación de partículas metálicas que puedan provocar reacciones biológicas adversas en el paciente [10]. Por todo esto, es imprescindible conocer la problemática asociada a las prótesis articulares para comprender el futuro de la investigación ortopédica [8].

1.4.1-Desgaste y fricción

La pérdida de material en forma de partículas debida al movimiento relativo entre dos superficies se conoce como desgaste. Cuando dos materiales actúan juntos bajo carga únicamente entran en contacto en una pequeña área y cuando las superficies de estos dos materiales se desplazan una respecto a la otra se "rompen" las interacciones de uniones electro-repulsivas y atómicas lo que se traduce como una liberación de material en forma de partículas. Dichas partículas pueden permanecer entre las superficies deslizantes, transferirse a la superficie de contacto o perderse en el sistema [8].

Si se estudia la cantidad de partículas liberadas respecto al tiempo (tasa de desgaste) se observa que en un periodo inicial existe una gran tasa de desgaste debido a la formación de asperezas entre ambos materiales. Después de este periodo inicial, las dos superficies "se adaptan" produciéndose un contacto real entre ambos materiales. Finalmente, con el tiempo, la tasa de desgaste disminuye y se vuelve linealmente dependiente de la fuerza de contacto [8].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Varios estudios confirman que las tasas de desgaste de los implantes aumentan con [8]:

- La actividad física.
- El peso del paciente.
- El tamaño de la cabeza femoral.
- La rugosidad de la superficie de contacto metálica.

En el caso de los implantes ortopédicos con componentes metálicos, dicho desgaste mecánico se traduce en una liberación de partículas metálicas (del orden de 10^2 - 10^4 partículas por año con una media de 50nm) al organismo que se han vinculado a problemas tales como la inflamación del tejido, la pérdida de densidad ósea y el aflojamiento del implante [8][10].

1.4.2-Corrosión

El proceso de corrosión es una reacción química o electroquímica irreversible que ocurre en la superficie de un material de forma que este se disuelve espontáneamente al reaccionar con el medio, produciéndose una pérdida de material o la disolución de uno de los constituyentes del material en el medio [11]. La oxidación del metal M (reacción 1) ocurre al mismo tiempo que la reducción del agente oxidante (medio) el cual toma electrones. Las reacciones (2) y (3) muestran las reacciones de reducción en medio ácido, mientras que las reacciones (4) y (5) tienen lugar en medio neutro o básico [12, 13].



Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

En la **Figura 4** se muestra un esquema de las etapas de reacción (anódico y catódico) que tienen lugar en la superficie de un biomaterial metálico durante el proceso de corrosión en medio líquido:

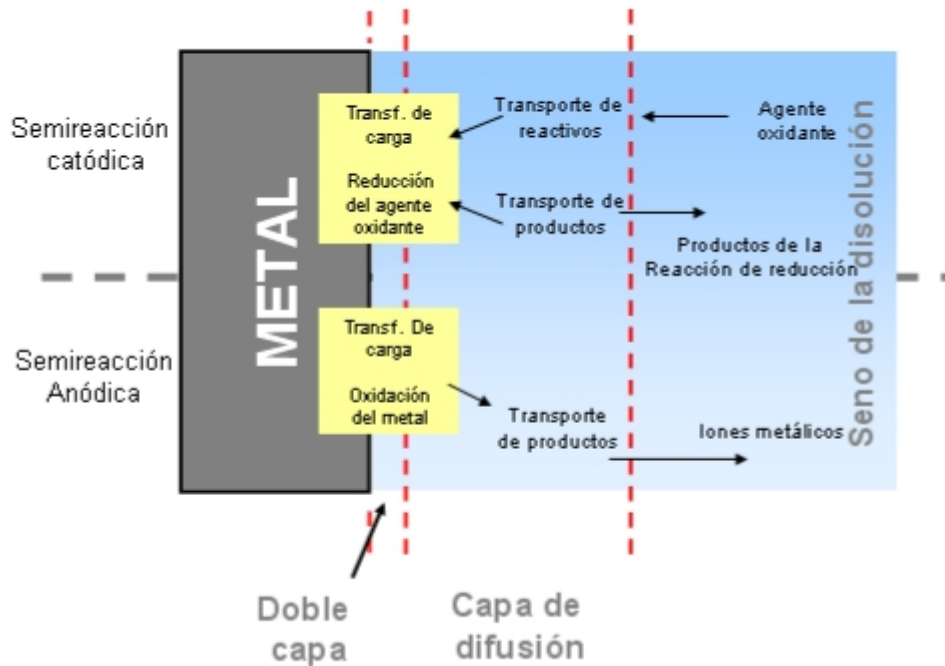


Figura 4. Pasos de reacción durante la corrosión de un metal en un medio líquido [44].

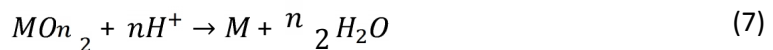
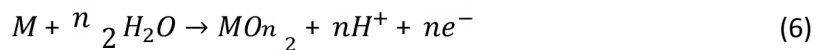
Así pues, es necesario conocer la existencia de varios fenómenos de corrosión en aquellos sistemas en los que se utilizan biomateriales. Estos fenómenos son disolución activa, disolución pasiva, disolución transpasiva, corrosión localizada y adsorción.

La **pasivación** de un metal consiste en la formación de una fina capa de óxido en la superficie del mismo la cual protege al metal del medio que lo rodea. Por lo tanto, los materiales en los que se presenta este fenómeno la pasivación actúa como un factor cinético que controla la velocidad de corrosión en soluciones acuosas biológicas por lo que la biocompatibilidad de dichos materiales está directamente relacionada con la estabilidad de la capa pasiva. Esta limita tanto la reacción anódica como la catódica, actuando como una barrera física para los cationes (iones cargados positivamente) y los aniones (iones cargados negativamente) que son transportados a la superficie del metal. Al mismo tiempo, la capa pasiva actúa como una barrera electrónica que impide el paso de los electrones.

Destacar que para que la capa pasiva sea capaz de limitar todavía más la oxidación de un metal (o aleación), esta debe ser compacta y cubrir totalmente la superficie del metal con una estructura atómica que limite la migración de iones y/o electrones a través de la interfase metal-óxido-solución; además debe ser capaz de permanecer en la superficie del material metálico a pesar de la tensión mecánica y la abrasión que cabe esperar en un dispositivo ortopédico [8].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Se conoce como estado activo de un metal (o aleación) a aquel que está libre de una capa de óxido. La disolución de estos materiales es lo que se conoce como **disolución activa** e incluye la transferencia de carga en la interfase metal-electrolito. Como se muestra en la reacción (1), los iones generados son disueltos en la solución en forma hidratada o de especies complejas. Por una parte, la **disolución pasiva** ocurre cuando los metales pasivos sufren corrosión. En un caso también existe una reacción de transferencia de carga (pero ahora metal-capas de óxido) en la que los iones migran a través de la interfase entre la capa pasiva y el electrolito. La reacción (6) muestra la formación de una capa de óxido como consecuencia de la migración de los cationes (M^{+n}) desde la superficie mientras que los aniones (O^{2-}) migran en la dirección opuesta. Por otra parte, la reacción (7) representa la disolución pasiva donde los cationes son disueltos desde la capa pasiva hasta la solución. La reacción total (reacciones 6 y 7) es equivalente a la reacción (1).



Otro fenómeno importante en los sistemas en los que se utilizan biomateriales metálicos es el de la **disolución transpasiva**. Esta ocurre cuando la capa de óxidos protectora (capa pasiva) se oxida a especies de mayor solubilidad (por ejemplo, en el caso de la aleación de CoCrMo, Cr^{+6} , Co^{+6}); cuando se alcanza el potencial necesario para la formación de oxígeno (disolución transpasiva uniforme por oxidación) o cuando se observa evolución del oxígeno (elevada velocidad de disolución transpasiva). Este fenómeno es relevante en medios fuertemente oxidantes.

En la **corrosión localizada** se sufre un ataque intenso (velocidad de corrosión más elevada) en pequeñas zonas localizadas de la superficie del metal. Generalmente dicho fenómeno está asociado a otros procesos mecánicos (estrés, fatiga, erosión) y otras formas de ataque químico. En el caso de las aleaciones pasivas utilizadas en cirugía protésica la principal forma de corrosión localizada es la denominada corrosión por picadura. En dicho tipo de corrosión el metal se elimina preferencialmente en las zonas superficiales más vulnerables, dando lugar a la formación de cavidades en la capa pasiva de metales o aleaciones que están expuestos a medios con iones agresivos (como los cloruros).

Finalmente, otro fenómeno común en sistemas biológicos es la **adsorción** de ciertas especies presentes en los fluidos corporales (especialmente las proteínas) en la superficie de los materiales metálicos. La adsorción se establece debido a pequeñas fuerzas de Van der Waals y puede modificar la disolución pasiva de los biomateriales.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1.4.3-Tribocorrosión

El fenómeno simultáneo del desgaste y la corrosión era conocido como "enormes pérdidas de material" que simplemente no podían ser explicadas de forma independiente desde el punto de vista de la mecánica (desgaste) o de la electroquímica (corrosión). Hoy en día este fenómeno es conocido como tribocorrosión.

Así pues, la tribocorrosión se puede definir cómo "las interacciones químicas y mecánicas que provocan la degradación de sólidos en desplazamiento relativo, con o sin lubricación." Generalmente ocurre cuando dos materiales se encuentran en contacto físico[14]. En la siguiente figura (Figura 5) se muestra un esquema con los tipos de contacto físico que pueden provocar el fenómeno de la tribocorrosión:



Figura 5. Tipos de contacto físico entre materiales.

En los implantes biomédicos un tipo relevante de tribocorrosión es aquella relacionada con la corrosión con deslizamiento[15]. En ella, el daño mecánico va acompañado de desgaste por abrasión y fatiga, mientras que el proceso electroquímico provoca la formación de una capa pasiva de óxidos y disolución pasiva[16]. A este fenómeno puede ocasionar un cambio drástico de la respuesta del material frente a la corrosión pura puesto que elimina mecánicamente la capa pasiva. Por ello, la capacidad del material para repasivarse (reconstruir una nueva capa pasiva) es de vital importancia en estas situaciones. Este tipo de corrosión (solo o acompañado de otros tipos de corrosión) es una de las causas más importantes en la degradación de implantes [17, 18, 19].

Es decir, si se produce una rotura de la capa pasiva en algún punto por cualquier acción mecánica dicha rotura derivará en una pérdida acelerada del material (sinergismo) mayor de la que cabría esperar por la suma de las pérdidas mecánicas y electroquímicas actuando independientemente.

Con la finalidad de comprender este fenómeno los distintos grupos de investigación han realizado diferentes ensayos experimentales en los que se ha estudiado la influencia de cada uno de los parámetros que intervienen en la tribocorrosión (fuerza normal, potencial aplicado, acabado superficial, velocidad de deslizamiento, dureza del material ensayado, concentración de la disolución en contacto con el material, pH, etc.) dando como resultado un elevado número de modelos para determinar este efecto. Estos modelos se pueden clasificar en métodos empíricos o mecanísticos [20].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

En los modelos empíricos la pérdida del material asociada al desgaste y la pérdida de material asociada a la corrosión se miden de manera independiente. Estas son sumadas y comparadas con la pérdida de material asociada a la corrosión. La diferencia entre ambos valores es la pérdida de material debido al sinergismo, siendo este el único parámetro sin explicación empírica. Una ecuación para este tipo de modelo deberá tener la siguiente forma (8):

$$V_{Total} = V_{Mecánico} + V_{Químico} + V_{Sinergia} \quad (8)$$

En el lado opuesto, los modelos mecanísticos, tanto en la pérdida del material asociada al desgaste como en la asociada a la corrosión llevan incluidas su parte del efecto sinérgico. La contribución electroquímica es llamada *wear accelerated corrosion* (V_{wac}) y la mecánica *mechanical wear* (V_{mech}). Una ecuación para este tipo de modelo presentará la siguiente forma:

$$V_{Total} = V_{wac} + V_{mech} \quad (9)$$

Finalmente, en la **Figura 6**, se muestran los tres fenómenos involucrados en la tribocorrosión:

- Desgaste mecánico: Ocurre en el área de contacto entre los dos materiales.
- Corrosión acelerada por el desgaste: Consecuencia directa de la eliminación mecánica de la capa pasiva y el contacto directo del metal con el electrolito.
- Disolución pasiva: Tiene lugar en el resto de la zona no dañada. Migración de iones a través de la interfase entre la capa pasiva y el electrolito.

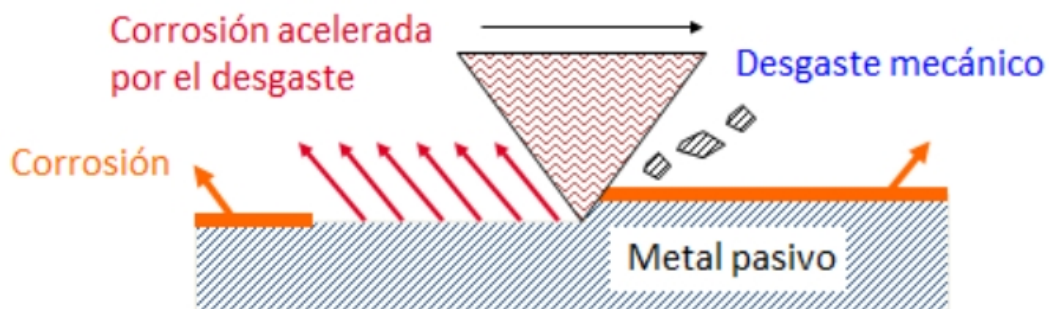


Figura 6. Esquema de los mecanismos asociados a la tribocorrosión [21].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

- **El tribómetro**

Para poder realizar los estudios de tribocorrosión se han diseñado multitud de equipos diferentes con finalidades específicas. En la siguiente figura (**Figura 7**) se muestran los tres equipos más comunes y que se adaptan a la mayoría de los ensayos:

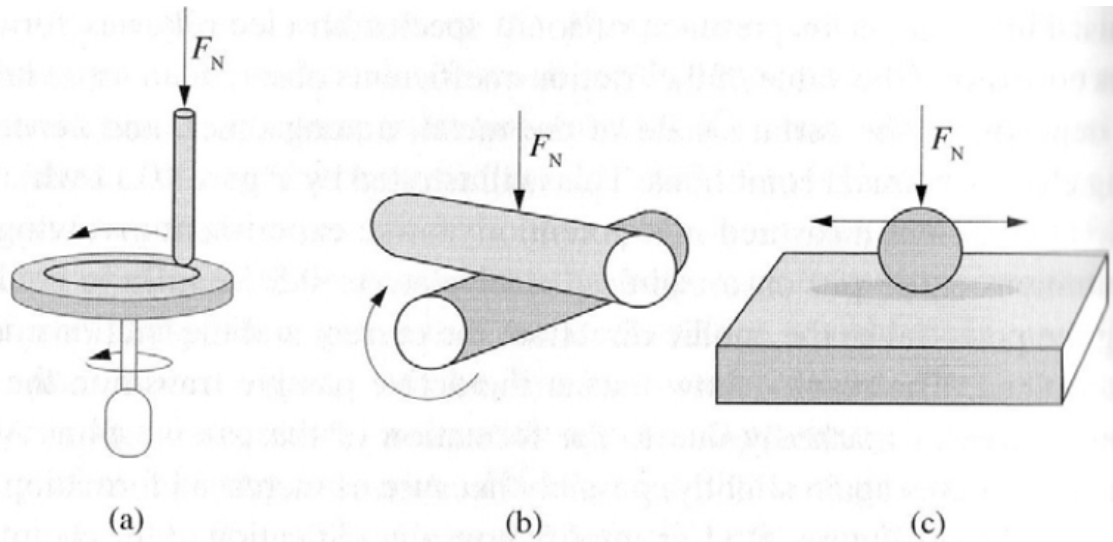


Figura 7. Tribómetros más utilizados. a) Pin-on-Disk. b) Crossed-Cylinders. c) Ball-on-Plate [44].

El equipo tipo *Pin-on-Disk* (**Figura 7(a)**, izquierda) consiste en un disco rotatorio en el que un pin (o esfera) presiona la muestra situada sobre el disco rotatorio con una fuerza normal constante. Midiendo la fuerza normal y el momento angular es posible determinar el coeficiente de fricción.

El equipo tipo *Crossed Cylinders* (**Figura 7(b)**, centro) consiste en un par de cilindros perpendiculares: uno estacionario y otro en rotación. Al igual que en un equipo tipo "Pin-on-Disk", el coeficiente de fricción se puede determinar a través de la medida de la fuerza normal y del momento angular.

El equipo tipo *Ball-on-Plate* (**Figura 7(c)**, derecha) consiste en una bola sometida a una fuerza normal constante y deslizándose sobre una superficie estática. En este caso, para determinar el coeficiente de fricción se utilizan las medidas de las fuerzas normal y tangencial.

La ventaja que presentan este tipo de equipos es la posibilidad de adaptarlos a los estudios de tribocorrosión y corrosión mediante la inclusión en el equipo de una celda equipada con un electrodo de referencia y un contraelectrodo. La superficie del material a estudiar se utiliza como electrodo de trabajo y es sumergida en un electrolito. Gracias a estos cambios en el montaje experimental es posible realizar experimentos de desgaste controlando el potencial.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1.4.4-Niveles de iones metálicos en el cuerpo humano

Tal y como ya se ha explicado en el apartado anterior, los productos de degradación de cualquier implante ortopédico se pueden clasificar en dos tipos básicos: partículas o iones metálicos [8]. La presencia de dichos "desechos" metálicos puede deberse a varios factores pero en el caso de las prótesis articuladas la mayor parte de éstos son causa de la superficie de fricción [13].

Existen evidencias médicas suficientes para considerar que cuando se implanta una prótesis con un componente metálico el nivel de los iones metálicos en los tejidos del paciente puede llegar a ser clínicamente significativo, así como servir como indicador del inicio del desgaste de una prótesis [13]. La **Tabla 4** refleja la concentración (en ppb) de algunos metales en diversos fluidos humanos de un paciente normal (sin ningún tipo de implante) [8]:

Tabla 4. Media aproximada de las concentraciones de metales (ppb) en una persona sana [8].

	Ti	Al	V	Co	Cr	Mo	Ni
Suero	<4.1	1-10	<0.01	0.1-0.2	0.15	No exp.	0.4-3.6
Orina	<1.9	6.4	0.5	No exp.	0.06	No exp.	No exp.
Sangre	17	13	6	0.1-0.12	2.4	0.5-1.8	2.9-7
Fluido sinovial	13	109	5	5	3	21	5

Particularizando para el caso de estudio de este Trabajo de Fin de Grado, en los pacientes con prótesis de cadera cuyo uno de los elementos es CoCrMo se han detectado un nivel elevado de iones metálicos. Los estudios realizados sugieren que dichos iones disueltos en los fluidos fisiológicos contribuyen a reacciones inflamatorias, hipersensibilidad, cambios en los procesos de modelado y remodelación ósea que derivan en aflojamiento aséptico, citotoxicidad y necrosis entre otros efectos adversos [13].

Se ha demostrado que tras una artroplastia total de cadera los niveles de metales en circulación dentro del cuerpo humano aumentan. En la **Tabla 5** se muestra la concentración de cationes de Cobalto y Cromo presentes en el plasma tras el implante de distintos modelos comerciales de prótesis total de cadera [22]. Pese a que dichos datos no son obtenidos mediante las mismas técnicas analíticas ni en casos en los que el implante lleva el mismo tiempo en el cuerpo humano son de utilidad para estimar el orden de magnitud al cual se enfrenta esta problemática.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Tabla 5. Concentración de Co y Cr en plasma (suero) tras una artroplastia total de cadera [22].

Modelo comercial	[Co] (ppb)	[Cr] (ppb)
Metasul, THA	1.33	1.72
	0.08-7.31	0.06-8.60
	1.3-1.69	1.42-2.18
Sikomet-Sm21,THA	0.26	1.31
Conserve Plus, HRS	1.07-1.76	1.88-2.02
Conserve Plus	1.2-3.4	1.5-5.4
	14	2.88
	1.13	1.49
MOM, THA	2.35	3.48
THR	1.22	1.54
AML Prodigy	0.252	0.904
Conserve Plus, HRA	4-5	4.6-7.4
Hip	1.33-1.4	1.73-2.30
	0.7	0.6
	5.09	2.14
DePuy ASR System	25.81	23.08

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

A pesar de que dicho aumento de concentración de iones metálicos esté registrado en la bibliografía, la tabla anterior no permite apreciar con claridad si existe un aumento de la cantidad de iones disueltos con el tiempo puesto que cada uno de los estudios reflejados ha sido realizado en personas distintas con modelos de prótesis diferentes y cuyo tiempo transcurrido desde la operación varía.

Existen estudios realizados en continuo sobre un mismo paciente en los que se observa que existe un periodo inicial (*running-in*) en el que el desgaste es mayor y que comprende aproximadamente el primer año tras el implante. Es decir, en este periodo se libera una mayor cantidad de partículas e iones metálicos. Una vez pasado este periodo el sistema entra en una fase estacionaria durante la cual el desgaste se mantiene constante [23, 24].

Ambas situaciones aparecen reflejadas en las siguientes imágenes (**Figura 8** y **Figura 9**):

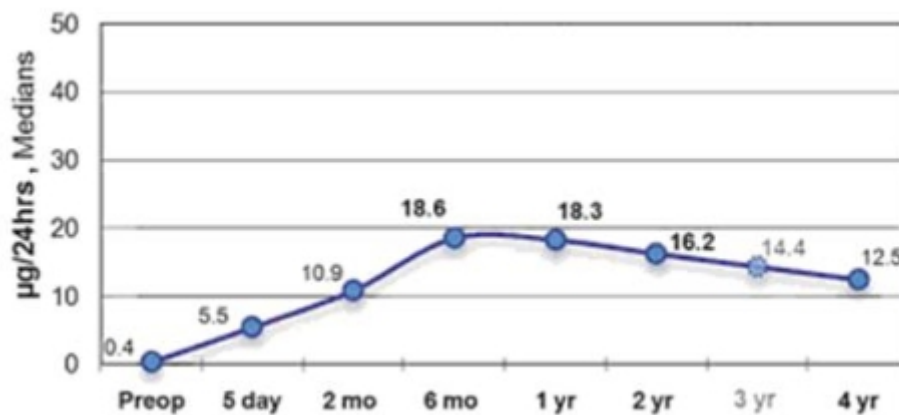


Figura 8. Producción de Co estimada tras un implante de CoCr [23].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

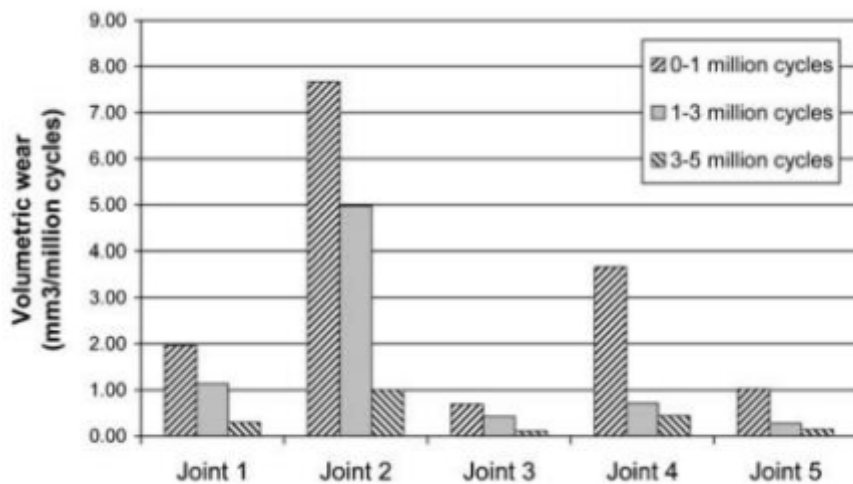


Figura 9. Resultados del desgaste para distintas prótesis de cadera desde el implante hasta 5 millones de ciclos (equivalente a 5 años de servicio in vivo) [25]

A pesar de que el Co y el Cr son elementos cuya deficiencia en el organismo provoca alteraciones en el funcionamiento del mismo, una excesiva concentración provoca efectos adversos. Los organismos reguladores que se ocupan de gestionar los riesgos para la salud humana asociados a la exposición (ambiental u ocupacional) a determinados agentes físicos y químicos establecen niveles máximos de exposición para el Co y el Cr. Pero, pese a que a veces se han detectado concentraciones de Co y Cr en portadores de prótesis metálicas superiores a dichos umbrales de toxicidad, todavía no se tienen establecidos los límites de exposición en el caso de las prótesis [26].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

2- OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es el análisis de los mecanismos de degradación de una aleación de CoCrMo empleada en aplicaciones biomédicas mediante técnicas triboelectroquímicas y de caracterización superficial. Además se analizará la influencia del material contraparte y la concentración de cationes Co^{2+} en el electrolito sobre los fenómenos de la corrosión y la tribocorrosión.

Para ello, será necesario caracterizar la resistencia a la corrosión del CoCrMo en las distintas disoluciones de trabajo utilizadas mediante técnicas electroquímicas. Posteriormente, para estudiar simultáneamente la respuesta electroquímica y mecánica, se utilizará un dispositivo experimental triboelectroquímico del tipo bola-sobre-disco (*ball-on-disc*) que permite fijar unas condiciones electroquímicas (potencial) y mecánicas (fuerza normal y velocidad de giro) a un sistema formado por la aleación estudiada en un electrolito que simula el suero fisiológico y registrar la respuesta del mismo en forma de una densidad de corriente y fuerza tangencial. La interpretación de la respuesta permitirá esclarecer los mecanismos de tribocorrosión que sufre la aleación biomédica. Finalmente, se realizará un estudio superficial de la degradación de la aleación biomédica.

El análisis simultáneo de los procedimientos anteriores permitirá analizar la contribución e influencia de la contraparte y la concentración de cationes Cobalto en el fenómeno de la tribocorrosión.

Cabe destacar que existen una serie de objetivos colaterales de carácter académico necesarios para la realización del trabajo:

- Realizar una búsqueda bibliográfica adecuada a la temática del trabajo y que resulte actual. Esto será necesario para la correcta comprensión, interpretación y justificación de los resultados.
- Realizar un diseño de experimento adecuado a la situación propuesta y los factores a estudiar.
- Familiarizarse con la instrumentación, material y procedimientos de trabajo (tanto referentes a este estudio en concreto como a los generales de trabajo) de un laboratorio de electroquímica.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

3- MOTIVACIÓN

Descritos ya los objetivos del proyecto es necesario tener conocimientos de varias áreas para poder desarrollar el proyecto e interpretar los resultados de manera correcta. Estas áreas son:

- Electroquímica, dada la naturaleza del trabajo y la mayor parte de la experimentación relacionada con el proyecto. Es fundamental el conocimiento de los principales parámetros electroquímicos relacionados con la corrosión así como la comprensión del fenómeno físico de la corrosión.
- Ciencia de materiales, para poder entender los distintos comportamientos de la aleación de CoCrMo cuando se enfrenta a las diferentes contrapartes propuestas según la naturaleza de ambas.
- Resistencia y elasticidad de materiales, nuevamente debido a la necesidad de comprender el comportamiento de la aleación frente a las respectivas contrapartes según sus propiedades mecánicas; sean estudiadas o consultadas en la bibliografía.
- Experimentación en laboratorio, necesaria para realizar el trabajo de laboratorio de manera eficiente y proporcionar la capacidad de familiarizarse rápidamente tanto con la nueva instrumentación como con las técnicas utilizadas.
- Proyectos en ingeniería, debido a la necesidad de plasmar todo el procedimiento relativo al Trabajo Fin de Grado en un documento completo.

Otras áreas de conocimiento que resultan útiles en la realización de este trabajo han sido adquiridos en materias como son estadística, experimentación en análisis químico y laboratorio integrado de ingeniería química. No hay que olvidar que también es necesario tener un nivel de inglés que permita leer y comprender toda la bibliografía consultada.

Cabe resaltar que todos estos conocimientos y habilidades se han adquirido durante el grado de Ingeniería Química, lo cual permite relacionar directamente este tipo de proyectos con la labor del ingeniero químico.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

4- JUSTIFICACIÓN

Tanto el estudio y desarrollo de biomateriales como de nuevas prótesis e implantes metálicos están seriamente condicionados actualmente por la degradación de los materiales debido a la corrosión (efecto electroquímico) y al desgaste (fenómeno mecánico). Esto provoca que el fenómeno conjunto de corrosión y desgaste sea actualmente uno de los principales problemas que presentan las prótesis articulares puesto que puede llegar a producir fallo mecánico y/o aflojamiento por lo que crea la necesidad de una revisión de las mismas mediante una nueva intervención quirúrgica. Es por ello que ambos fenómenos deben ser tenidos seriamente en cuenta durante el desarrollo y fabricación tanto de los nuevos biomateriales como de los nuevos diseños protésicos.

El envejecimiento de la población y el incremento de la esperanza de vida provoca la necesidad de desarrollar implantes quirúrgicos con un periodo de vida útil mayor al actual. Es por esto que se busca minimizar el deterioro de los implantes debido a los procesos anteriormente nombrados y a la acción conjunta de los mismos. Además, al aumentar la durabilidad de la prótesis articulada se minimiza también la posible liberación de iones metálicos dentro del organismo.

Finalmente, es necesario tener en cuenta que el medio que rodea a las prótesis articulares es fundamentalmente agresivo puesto que debe soportar sollicitaciones mecánicas rodeada de una solución salina corrosiva y a una temperatura de 37°C (temperatura normal del cuerpo humano).

5- MATERIALES Y MÉTODO

5.1- Materiales

5.1.1 - Aleación de CoCrMo (Electrodo de trabajo)

Las aleaciones de CoCrMo presentan elevada biocompatibilidad y elevada resistencia a la corrosión. Dicha biocompatibilidad está directamente relacionada con la capacidad del CoCrMo de pasivarse, protegiendo así la aleación de los fluidos corporales. Esta capa pasiva determina las propiedades químicas y mecánicas del material así como la duración del implante dentro del cuerpo humano. Cabe destacar que las condiciones de la capa pasiva pueden cambiar influenciadas por las condiciones externas (temperatura, potencial...) [45].

La composición de la capa pasiva de esta aleación contiene una proporción elevada de Cr, principalmente en forma de Cr^3 y de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en menor medida, y pequeñas concentraciones de óxidos de Co y Mo [32, 38, 46, 47]. Está demostrado que existe una relación directa entre el espesor de la capa pasiva y el potencial aplicado (aumentando alrededor de 1nm/V en la rama anódica) [38]. No obstante, la composición exacta de esta capa de óxidos depende mayoritariamente de la composición del electrolito [11, 32]. Por ello, si el objetivo del estudio con CoCrMo es obtener resultados en el campo de las aplicaciones clínicas, se ha de tener especial cuidado al simular los fluidos humanos.

Puesto que el principal mecanismo de corrosión del CoCrMo en el caso de las aplicaciones quirúrgicas es el de la disolución pasiva y, puesto que hay evidencias de que dicho mecanismo produce la liberación de cationes metálicos de la aleación lo cual produce efectos negativos en el cuerpo humano [48, 49, 50]; es necesario profundizar en el comportamiento electroquímico y triboelectroquímico del CoCrMo con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión y el desgaste con la finalidad de minimizar la liberación de iones metálicos y partículas sólidas en el cuerpo humano.

Durante la realización de este TFG se han utilizado unas probetas (**Figura 10**) de CoCrMo de alto contenido en carbono de forma cilíndrica maciza de 29.8 mm de diámetro y 8 mm de espesor. En la **Tabla 6** se indica la composición química de dichas probetas. La aleación ha recibido un tratamiento térmico tal y como se describe en la norma ASTM F75: colada, recocido, prensado isostático en caliente y recocido.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

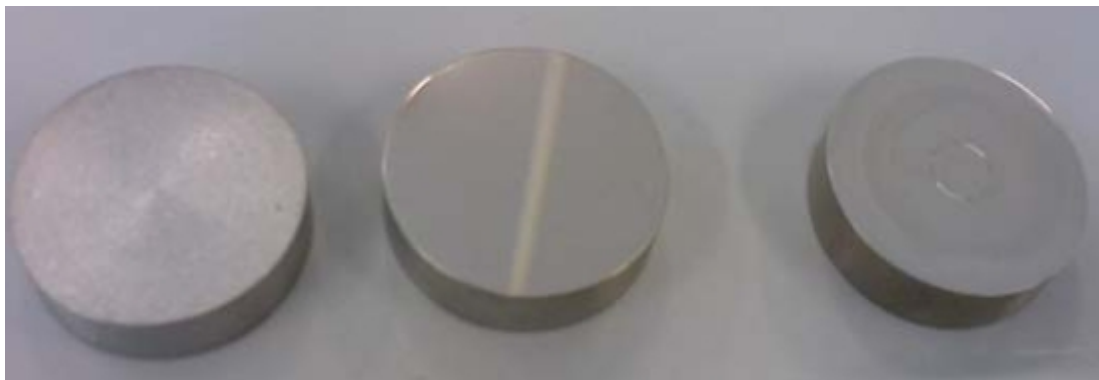


Figura 10: Probetas de CoCrMo antes del tratamiento superficial (izquierda), después del tratamiento superficial (centro) y después del ensayo tribológico (derecha).

Tabla 6. Composición química de la aleación de CoCrMo.

ELEMENTO	% Peso
C	0.259
Si	0.9
Mn	0.38
P	0.05
S	0.005
Al	0.016
B	0.002
Co	BALANCE
Cr	28.45
Fe	0.22
Mo	5.39
Ni	0.29
Ti	0.02
W	<0.05
N	47.9 ppm
O	10.6 ppm

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Finalmente, es importante resaltar tres de las propiedades mecánicas de la aleación médica como son el módulo de Young (220 GPa), el coeficiente de Poisson (0.33) y el límite elástico (490 MPa) que serán necesarias para el posterior cálculo de la presión de contacto entre la contraparte y la aleación y para la discusión de resultados.

5.1.2 - Contraparte (Material de contacto)

Puesto que el dispositivo experimental utilizado para los ensayos tribo-electroquímicos es del tipo *Ball-on-Disk* (bola sobre disco) se ha necesitado utilizar como "contraparte" diferentes materiales para estudiar el desgaste que estos producen sobre el CoCrMo. Dichos materiales son esferas de titanio (Ti), alúmina (Al₂O₃) y polietileno de alta densidad (PE-UHMV). En la **Tabla 7** se muestran tanto el diámetro como las principales propiedades mecánicas.

Tabla 7. Diámetro y propiedades mecánicas de las contrapartes utilizadas.

	Diámetro [mm]	Módulo de Young [GPa]	Coefficiente de Poisson	Límite elástico [MPa]
Titanio	3	110	0.34	827
Alúmina	6	300	0.21	230
PE-UHMV	10	0.72	0.5	30

Es de vital importancia conocer la presión de contacto que ejerce la contraparte sobre la aleación debido a que uno de los objetivos de este trabajo es el del estudio del fenómeno de tribocorrosión en una aleación médica de CoCrMo.

Así pues, tomando el modelo Hertziano, es posible cuantificar una presión de contacto media de Hertz teniendo en cuenta las propiedades mecánicas de ambos materiales y un modelo de lubricación el que se consideran la deformación plástica y la presión producida por el contacto de los mismos así como la viscosidad del medio [51].

Para ello, es necesario comprender que dos superficies de contacto que se encuentran bajo una situación de carga se deforman de manera elástica o plástica en función de la magnitud de la carga aplicada. Como consecuencia directa de esta deformación, aparece la llamada presión de contacto la cual puede ser determinada a partir de las fórmulas desarrolladas por Hertz [51].

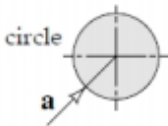
Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

El modelo descrito por Hertz que permite calcular la presión de contacto entre un par de materiales asume las siguientes simplificaciones:

- Los materiales que se encuentran en contacto son homogéneos y en ningún caso se supera el límite elástico de los mismos.
- La presión de contacto es causada por una carga normal respecto al plano tangente de contacto.
- El área de contacto es pequeña si se compara con las dimensiones de los sólidos que se encuentran en contacto.
- Dicho contacto ocurre con los sólidos en reposo y en equilibrio.
- El efecto de la rugosidad en la superficie de los sólidos es despreciable.

Gracias a las investigaciones realizadas posteriormente ha sido posible evolucionar este modelo de manera que se han incluido en el cálculo las condiciones de deslizamiento y las fuerzas tangenciales. En la **Tabla 8** se muestran las expresiones utilizadas por el modelo para la situación de contacto entre una esfera y un cuerpo plano el cual, asumiendo varias simplificaciones, será el utilizado para calcular la presión de contacto entre la contraparte esférica y el CoCr.

Tabla 8. Fórmulas para calcular los distintos parámetros de contacto entre una esfera y un cuerpo plano [51].

Contact area dimensions	Maximum contact pressure	Average contact pressure	Maximum deflection	Maximum shear stress
$a = \left(\frac{3WR'}{E'} \right)^{1/3}$  <p>circle a</p>	$P_{\max} = \frac{3W}{2\pi a^2}$ <p>Hemispherical pressure distribution</p>	$P_{\text{average}} = \frac{W}{\pi a^2}$	$\delta = 1.0397 \left(\frac{W^2}{E'^2 R'} \right)^{1/3}$	$\tau_{\max} = \frac{1}{3} P_{\max}$ <p>at a depth of $z = 0.638 a$</p>

A continuación se identifica cada parámetro:

- a [m] es el radio del área de contacto.
- W [N] es la carga normal aplicada.
- P [Pa] es la presión de contacto.
- δ [m] es la desviación total en el centro del área de contacto.
- τ [Pa] es la tensión de cizalla.
- z [m] es la profundidad bajo la superficie en la que actúa la máxima tensión de cizalla.
- E' [Pa] es el módulo de Young reducido.
- R' [m] es el radio de curvatura reducido.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

El módulo de Young reducido se calcula como:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left[\frac{1-\nu_A^2}{E_A} + \frac{1-\nu_B^2}{E_B} \right] \quad (10)$$

Donde ν es el coeficiente de Poisson y E el módulo de Young para cada uno de los cuerpos en contacto (identificados como A y B).

En la **Figura 11** se muestra la geometría de contacto entre una superficie plana y otra convexa que corresponde a los ensayos realizados en este TFG. Las formulas de la tabla anterior se pueden aplicar considerando que el cuerpo B (el cual corresponde al CoCr) tiene un radio de curvatura infinito.

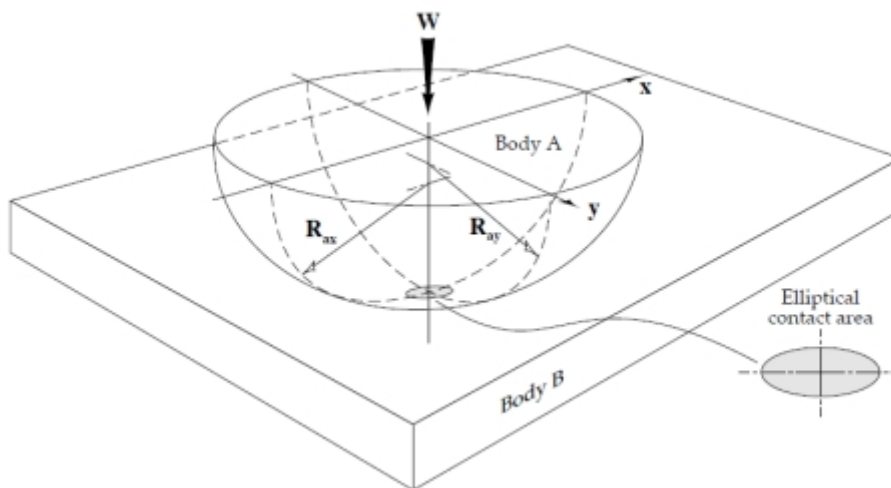


Figura 11. Geometría de contacto entre dos cuerpos: uno esférico y otro plano [51].

El radio de curvatura reducido puede ser calculado mediante la expresión 11:

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} = \frac{1}{R_{Ax}} + \frac{1}{R_{Bx}} + \frac{1}{R_{Ay}} + \frac{1}{R_{By}} \quad (11)$$

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Pero, como ya se ha dicho anteriormente, puesto que la superficie B es plana se considera que su radio de curvatura es infinito es decir, $R_{Bx}=R_{By}=\infty$. Por otra parte, la contraparte utilizada tiene una geometría esférica por lo que debido a la simetría de este cuerpo $R_{Ax} = R_{Ay} = R_A$ con lo que la expresión anterior quedaría simplificada del siguiente modo:

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} = \frac{1}{R_{Ax}} + \frac{1}{R_{Ay}} = \frac{2}{R_A} \quad (12)$$

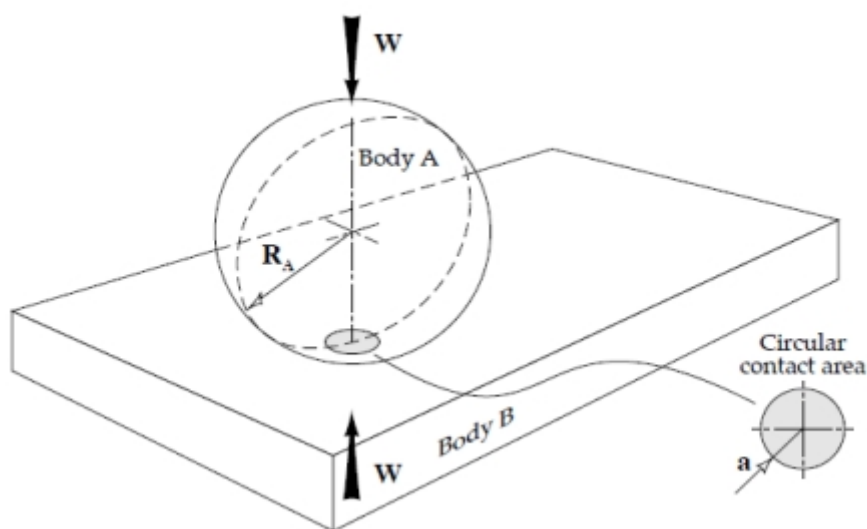


Figura 12. Contacto entre esfera y superficie plana [51].

Finalmente, considerando que la situación de contacto producida durante el ensayo triboelectroquímico es la mostrada en la **Figura 12** y aplicando las expresiones de la **Tabla 8** tras considerar las modificaciones anteriores se puede estimar la presión de contacto que ejerce cada una de las contrapartes sobre el CoCrMo (**Tabla 9**).

Tabla 9. Presiones que ejercen las distintas contrapartes sobre el CoCrMo.

	Presión de contacto (media) [MPa]	Presión de contacto (máxima) [MPa]	Presión de cizalla (máxima) [MPa]
Titanio	1430	953	477
Alúmina	1268	845	422
PE-UHMV	32	21	10

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

5.2-Electrolito

El electrolito utilizado es disolución de NaCl 8g/L. Además, puesto que tal y como se ha mencionado en el Punto 1.4.4 ("Niveles de iones metálicos en el cuerpo humano") tras una artroplastia total de cadera aumenta la concentración de metales dentro del cuerpo humano; además, uno de los aspectos que contempla este TFG es comprobar la influencia de dichos iones disueltos en el seno del electrolito sobre el fenómeno de la tribocorrosión. Por ello, también se han utilizado varias disoluciones con una concentración de 4ppm, 40ppm y 400ppm de Co^{2+} .

Para preparar la disolución de NaCl 8 g/L bastará con pesar 8 gramos de NaCl con una balanza digital, depositarlos en un matraz de 1 litro y aforar con agua destilada. En cambio, para las disoluciones que contienen Cobalto es necesario calcular previamente la cantidad necesaria de CoCl_2 que se utilizará en la preparación de las mismas.

Puesto que las disoluciones se prepararán en un matraz aforado de 500 mL, a partir de las concentraciones deseadas se puede calcular los miligramos de Cobalto de cada matraz. Serán necesarios 2 mg, 20 mg y 200 mg respectivamente. Puesto que se añade CoCl_2 para aportar los cationes Cobalto y éste tiene un porcentaje de Cobalto en peso del 45.38%; la cantidad de CoCl_2 que se añadirá a cada matraz será de 4.4 mg, 44.1 mg y 440.7 mg respectivamente. Posteriormente se enrasará con la disolución de NaCl 8 g/L preparada anteriormente.

La temperatura del electrolito durante cada uno de los ensayos es de 37°C (temperatura media del cuerpo humano) independientemente de la composición del mismo.

5.3-Montaje experimental

Para realizar la secuencia de las medidas tribo-electroquímicas se ha utilizado un equipo de desgaste tribológico *Ball-on-Disk* (**Figura 13**) que contiene una celda electroquímica vertical conectada a un potencióstato de tres electrodos. El tribómetro tiene la capacidad de girar sobre un eje fijo a distintas velocidades de rotación. Concretamente, el tribómetro utilizado es el modelo "MT 60/NI/CORR" de la empresa Microtest S.A.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

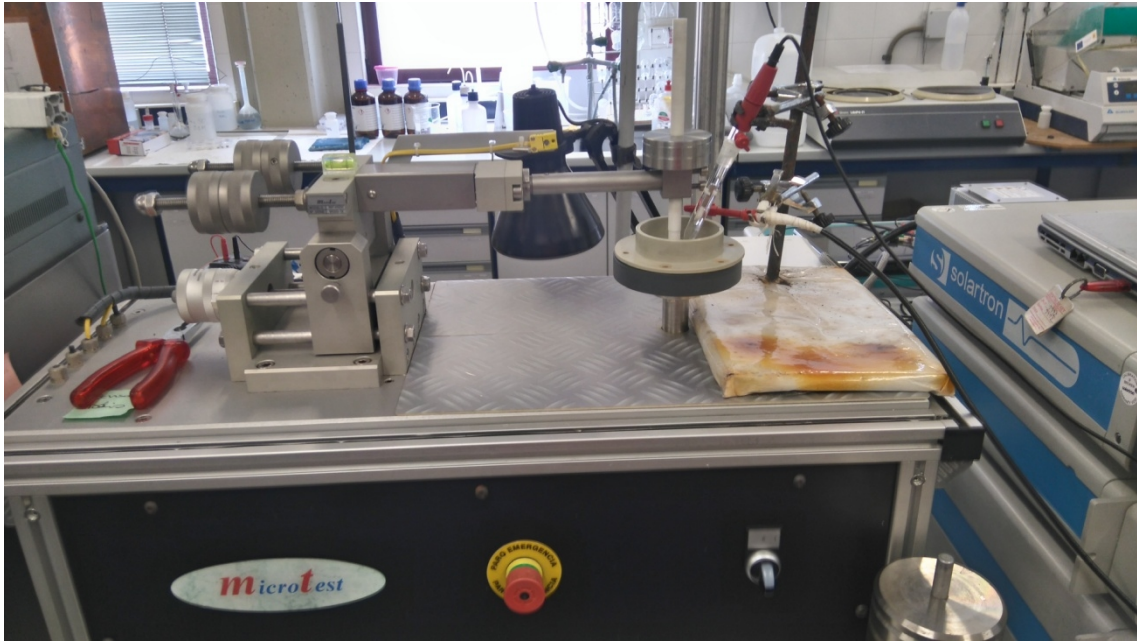


Figura 13. Tribómetro "MT 60/NI/CORR".

Además, el hecho de que la celda electroquímica forme parte del tribómetro permite realizar simultáneamente las medidas electroquímicas, la aplicación de una fuerza normal y el registro de la fuerza tangencial.

Los tres electrodos utilizados en el montaje son el electrodo de trabajo (la aleación de CoCrMo), el electrodo auxiliar (electrodo de platino) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl 3M). En la **Figura 14** se muestran el electrodo de referencia y el auxiliar y en la **Figura 15** se muestra la disposición de dichos electrodos en el interior de la celda electroquímica.



Figura 14. Electrodos utilizados. Derecha: electrodo de referencia, izquierda: electrodo auxiliar.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

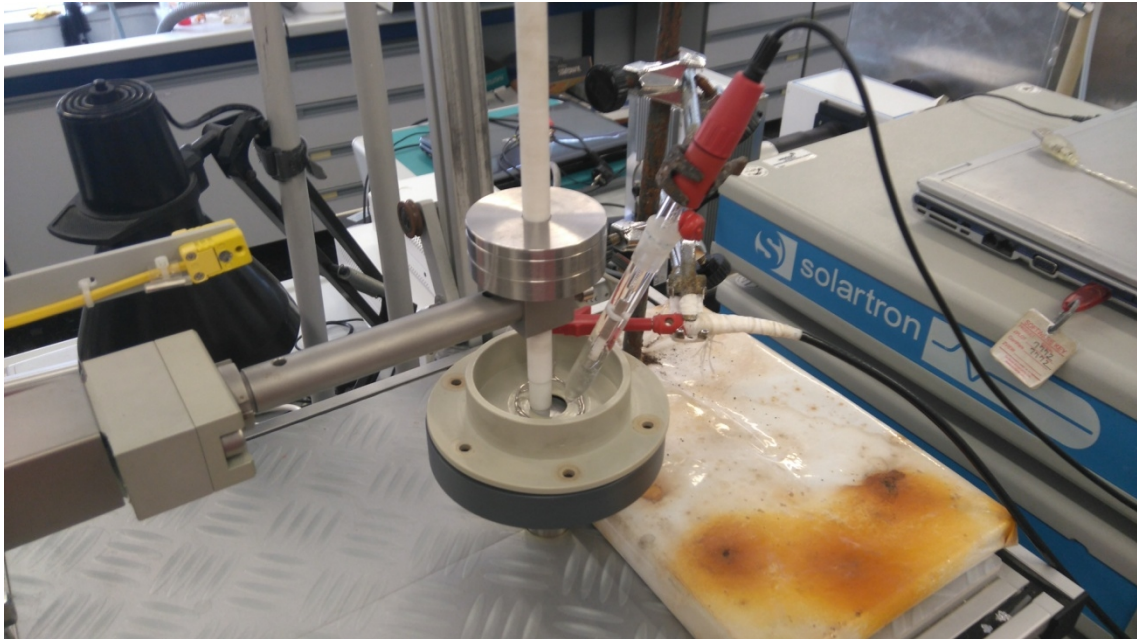


Figura 15. Disposición de los electrodos.

Finalmente, la obtención de las medidas electroquímicas se ha realizado con un potenciostato "SOLARTRON 1286" configurado para realizar ensayos de tres electrodos (**Figura 17**). Dicho equipo está controlado por un ordenador personal con el correspondiente paquete de software de control y tratamiento de datos.

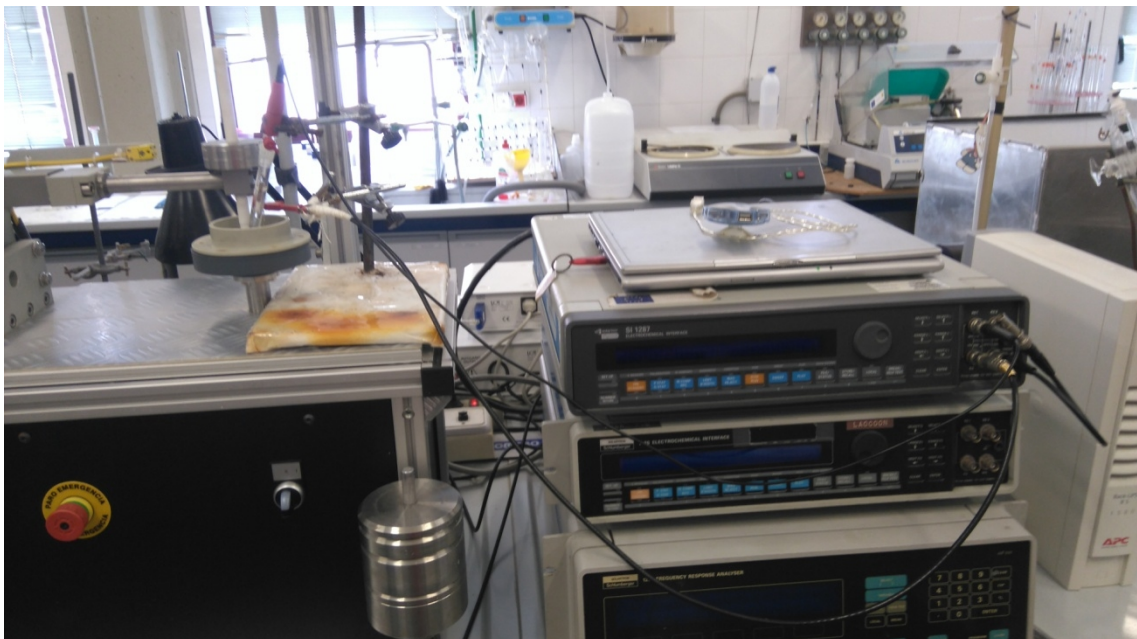


Figura 16. Conexión de los electrodos al potenciostato "SOLARTRON 1286".

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

5.4- Preparación superficial de la muestra

Antes de realizar cualquier ensayo se debe preparar superficialmente el electrodo de trabajo (es decir, la probeta de CoCrMo) siguiendo la norma ASTM-G5. Según esta norma los electrodos se deben someter a un esmerilado húmedo con lija de SiC 500 con la finalidad de eliminar los defectos más rudos (poros, picaduras, rallas, etc.) seguido un desbastado húmedo con lija de SiC 1000 para eliminar las rayas que ha dejado la lija anterior. Posteriormente, se lija con papel de SiC4000 consiguiendo una superficie prácticamente pulida. Finalmente, para conseguir un acabado tipo espejo, la probeta se somete a un pulido con pasta de diamante de 1 μm en medio etanol.

Esta preparación superficial de las probetas de CoCrMo se realiza en una pulidora-debastadora de plato giratorio Struers Labopol-21 (**Figura 17**). Una vez terminado el proceso se debe lavar la muestra con alcohol y agua destilada. Finalmente, la muestra se seca con aire.



Figura 17. Lijadora/Pulidora Struers Labopol-21.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

5.5-Técnicas electroquímicas

Tras el tratamiento superficial del electrodo de trabajo y una vez dispuesto el montaje experimental tal y como se indica en el punto 5.3; se establece a través del soporte del tribómetro una conexión eléctrica entre el electrodo de trabajo y el potencióstato.

Una vez dispuesto el montaje experimental se tomarán medidas electroquímicas utilizando cada uno de los electrolitos nombrados en el punto 5.2. Todos los ensayos se repetirán dos veces para comprobar la reproducibilidad de los mismos.

- LIMPIEZA CATÓDICA

La limpieza catódica consiste en la aplicación de un potencial de -1.1 V al electrodo de trabajo con la finalidad de reducir la posible capa de óxido que se haya podido generar en la superficie del mismo. Esto permite reproducir las condiciones iniciales en cada uno de los ensayos independientemente del electrolito utilizado. La duración de la limpieza catódica es de 5 minutos.

-POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La medida directa del potencial a circuito abierto (OCP) permite caracterizar el comportamiento en equilibrio del electrodo de trabajo en la disolución (electrolito) en la que se halla inmerso. Dicho método electroquímico se emplea para evaluar la resistencia a la corrosión del CoCrMo. La duración de la determinación del OCP es de 60 minutos.

-BARRIDO POTENCIODINÁMICO

Durante el barrido potenciodinámico se aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (Ref) para medir la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo auxiliar (Aux). Para ello, se parte desde el valor de potencial del OCP y se disminuye en sentido catódico hasta un potencial de -1.1V (potencial inferior al de corrosión) y se va aumentando progresivamente el potencial en sentido anódico hasta un valor de 1V. La velocidad del barrido potenciodinámico debe permitir el intercambio de cargas que se producen en la interfase del material por lo que, durante los ensayos realizados, esta es de 1mV/s.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Gracias al barrido potenciodinámico será posible obtener los parámetros que se muestran en la **Figura 18** y cuya definición se encuentra en la norma ASTM G15:

- Potencial de corrosión (E_{corr}) y Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): El potencial de corrosión corresponde al potencial de equilibrio de un metal o aleación en un electrolito respecto a un electrodo de referencia. La densidad de corriente (intensidad/superficie) que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión es la densidad de corriente de corrosión. Ambos parámetros han sido obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de las pendientes de Tafel.
- Potencial de rotura o "breakdown" (E_b): Valor del potencial a partir del cual la capa pasiva y/o el medio comienza a oxidarse.
- Densidad de corriente de pasivación (i_p): Valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales (zona de pasivación) y que se alcanza tras una caída significativa de la respuesta en intensidad debido a la formación de una capa pasiva.

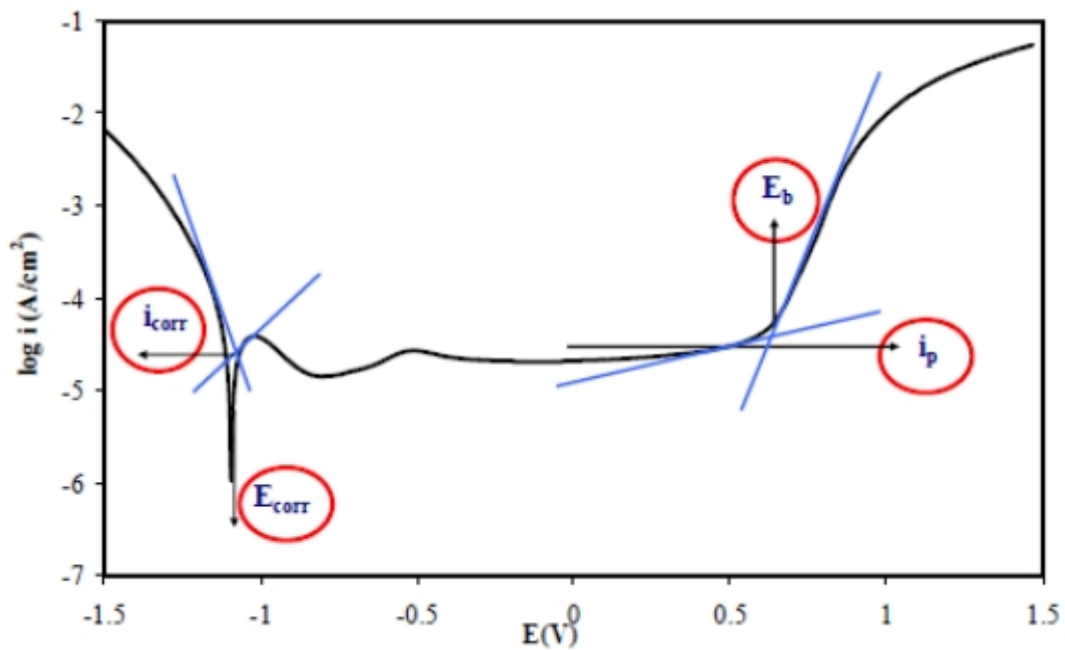


Figura 18. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

5.6- Técnicas triboelectroquímicas

Para la toma de datos de las medidas triboelectroquímicas se realizarán los ensayos sin aplicar ninguna fuerza normal y aplicando una fuerza normal de 5N a una velocidad de 60rpm.

En este caso, se realizarán dos ensayos para cada uno de los pares propuestos (metal-metal, metal-polímero, metal-cerámica) utilizando como electrolito la disolución de NaCl 8g/L. Posteriormente, se realizará un ensayo para cada una de las disoluciones con Cobalto (de concentración 4ppm, 40ppm y 400ppm respectivamente) utilizando el par CoCrMo-Alúmina (metal-cerámica).

Las secuencias de trabajo empleadas en cada uno de los ensayos es la siguiente:

- Limpieza catódica durante 5 minutos (aplicación de un potencial de -1.1V).
- Medida de OCP durante una hora.
- Medida de OCP aplicando una fuerza normal de 5N y una velocidad de rotación de 60rpm. En esta secuencia primero se empezarán a tomar medidas durante 5 minutos antes de empezar la rotación. Después de 60 minutos de rotación, esta se detendrá y el dispositivo seguirá tomando datos durante 20 minutos (tiempo de pasivación).

5.7- Análisis de superficie

Una de las finalidades del análisis de la superficie de la probeta de CoCrMo es la de determinar el volumen total perdido durante el ensayo tribológico. Para ello se obtendrán varios perfiles de la huella generada mediante un microscopio confocal "Olympus 3100 lext" (**Figura 19**) para, a partir de ellos, obtener el área transversal de la huella y posteriormente el volumen total perdido tras el ensayo triboelectroquímico. Esto se indica con detalle en el punto 5.7.1.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

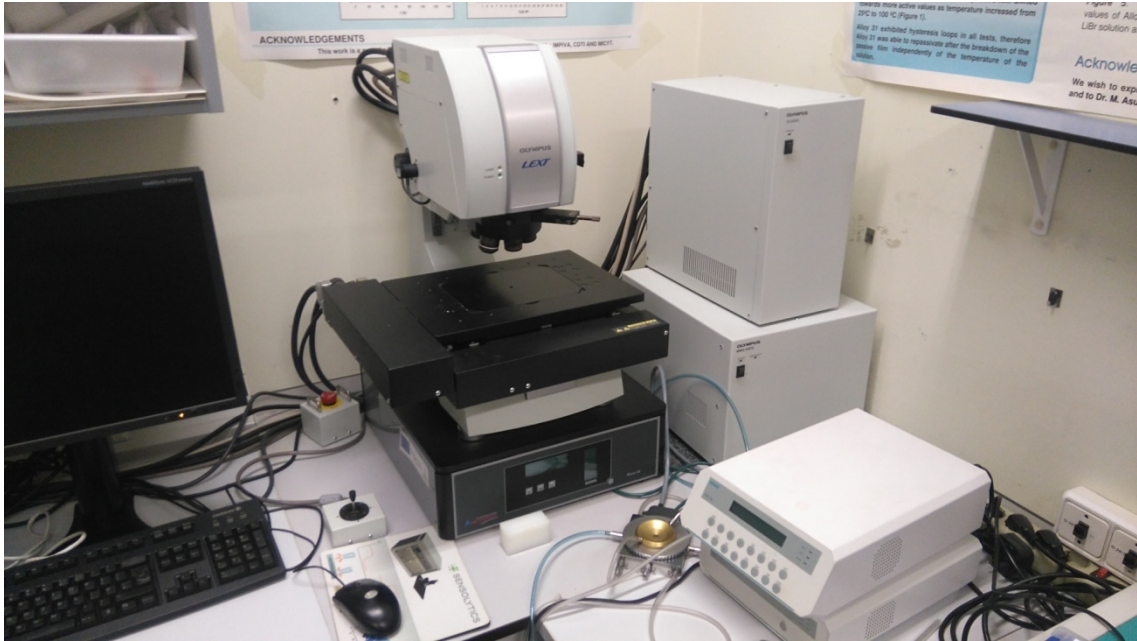


Figura 19. Microscopio confocal "Olympus 3100 lext".

Además, la morfología del desgaste también ha sido analizada mediante un microscopio electrónico de barrido "Jeol SEM 6200" (**Figura 20**).



Figura 20. Microscopio electrónico de barrido "Jeol SEM 6200".

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

5.7.1- *Determinación del volumen perdido tras el ensayo triboelectroquímico*

Mediante los perfiles de la huella generados mediante el microscopio confocal es posible obtener el área transversal de la huella tal y como se detalla a continuación:

- En primer lugar es necesario cargar los datos obtenidos en una hoja "excel" y representar el perfil obtenido (**Figura 21**).

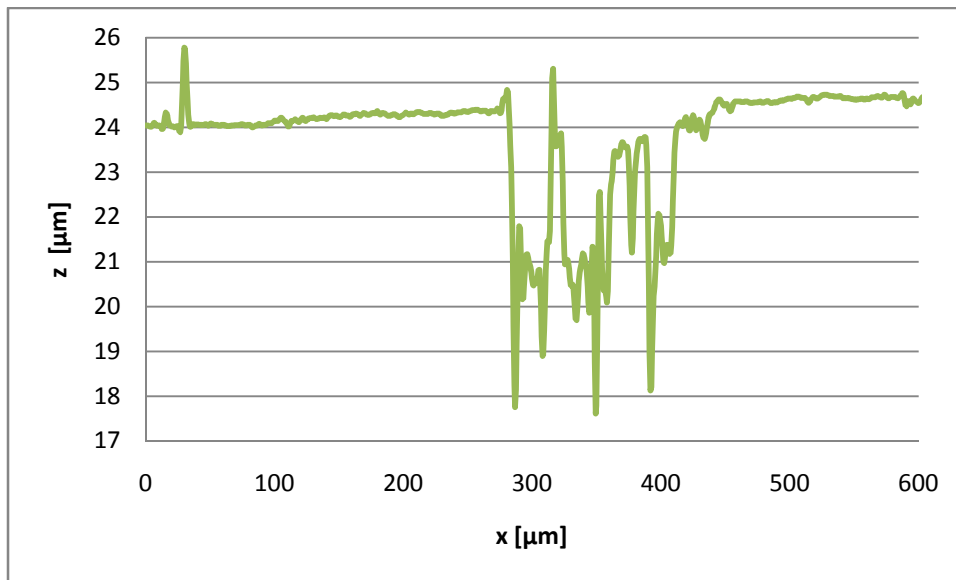


Figura 21. Ejemplo de perfil obtenido mediante microscopía confocal.

- Una vez cargados los datos y, con la finalidad de identificar la superficie de la muestra con el valor 0, se restará a cada uno de los datos de altura de la probeta el valor medio de la altura correspondiente a la superficie. Se descartarán los valores positivos, es decir, aquellos que eran superiores a lo considerado la altura de la probeta (**Figura 22**).

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

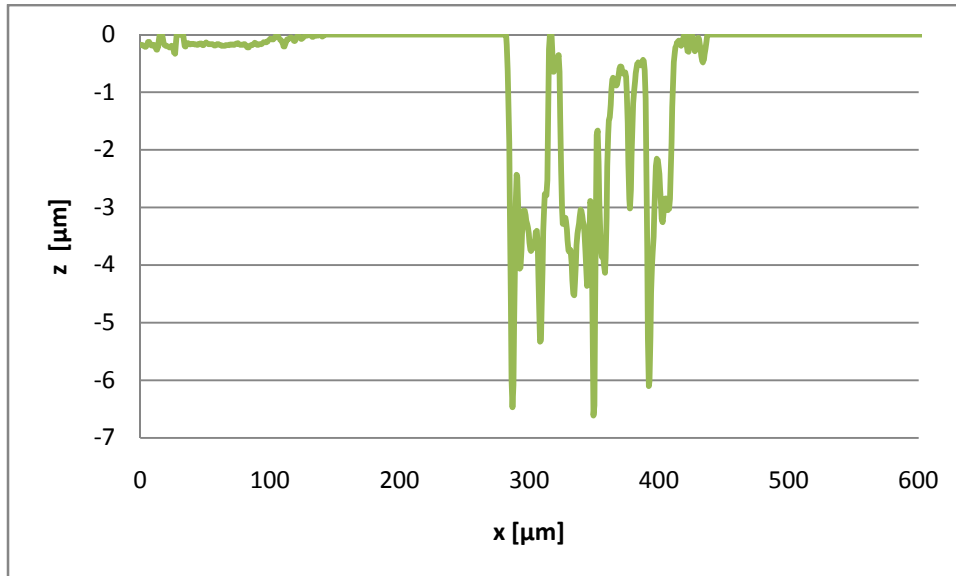


Figura 22. Representación de los datos obtenidos mediante microscopía confocal tras el tratamiento descrito anteriormente.

- Tras ello, se calculará el valor absoluto del resultado anterior para poder utilizar la función creada expresamente para el cálculo del área de la huella.
- Mediante el uso de la siguiente función que aplica el método de los trapecios a los datos con los que se trabaja se calculará el área graficada (**Figura 23**) la cual coincide con el área transversal de la huella:

```
Public Function AreaPol(x As Range, y As Range) As Double
```

```
Dim n As Long, area As Double, i As Long
```

```
area = 0
```

```
n = x.Cells.Count
```

```
If x.Columns.Count <> 1 Or y.Columns.Count <> 1 Or n <> y.Cells.Count Or n < 3 Then Exit Function
```

```
For i = 2 To n
```

```
area = area + (((x(i) - x(i - 1)) * y(i))) + (((x(i) - x(i - 1)) * (y(i) - y(i - 1)) / 2))
```

```
Next i
```

```
AreaPol = Math.Abs(area)
```

```
End Function
```

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

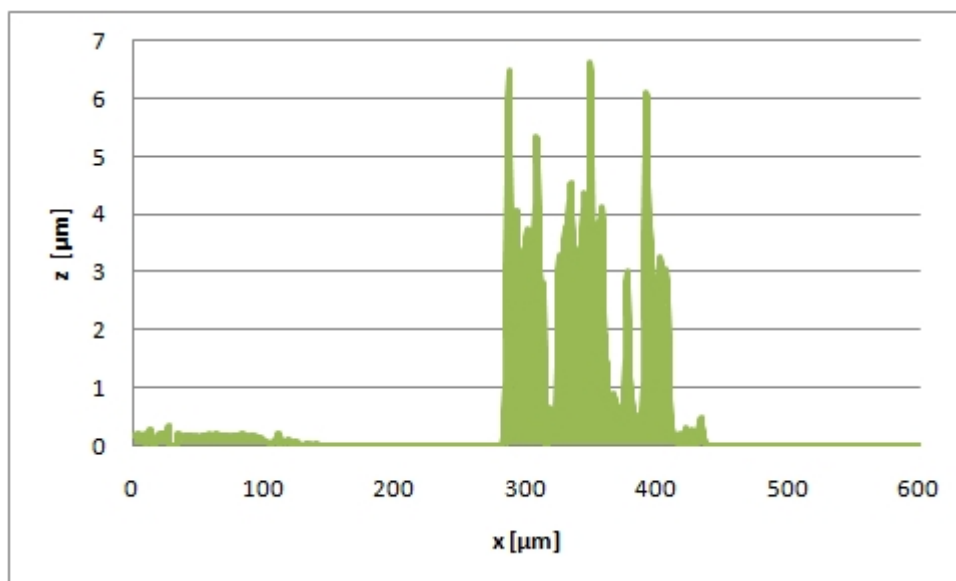


Figura 23. Área transversal de la huella.

- Finalmente, para calcular el volumen de desgaste y puesto que la huella es circular (6 mm de diámetro) bastará con multiplicar el área transversal anteriormente calculada por el perímetro ($2 \cdot \pi \cdot r$).

Para la realización de este TFG se han analizado cuatro puntos de cada una de las probetas de CoCrMo. De cada uno de estos puntos se han obtenido 11 perfiles. Esto permite tener 44 datos de volumen para cada una de las probetas y observar si, aparentemente, existen irregularidades en las huellas. El volumen perdido de cada una de las probetas corresponde a la media de los datos anteriores.

Una vez calculado el volumen total es posible calcular el volumen perdido debido al fenómeno de la corrosión (volumen químico). Para ello se utilizará la siguiente expresión (ecuación 13):

$$V_{\text{Químico}} = \frac{Q_r \cdot M_{\text{mol}}}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (13)$$

Donde M_{mol} es la masa molecular de la aleación (58.59 g/mol), n es la carga y toma un valor de 2.36 [51], F es la constante de Faraday (96500 C/mol) y ρ es la densidad de la aleación (7.44 g/cm³). Q_r es el valor que toma la carga eléctrica que fluye en la huella de desgaste obtenida mediante la integración de la corriente i_a durante el tiempo que dura el experimento (3600 segundos).

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Cuando los ensayos de tribocorrosión se llevan a cabo al potencial de circuito abierto no hay corriente que circule a través del sistema por lo que la densidad de corriente anódica (la correspondiente a la despasivación de la aleación como consecuencia del efecto mecánico) se obtiene mediante el uso de acoplamiento galvánico desarrollado por Vieiria et al [52] mostrado en la siguiente ecuación:

$$\log i_a = E_{cor} - E_c + a_c - b_c \cdot \log \left(\frac{A_a}{A_c} \right) \quad (14)$$

Donde E_{cor} es el potencial de corrosión (en V) obtenido mediante las curvas potenciodinámicas, E_c es el potencial registrado durante el ensayo de tribocorrosión (en V), a_c y b_c son las constantes de Tafel obtenidas de las curvas potenciodinámicas, A_a corresponde al área de la huella (calculada como se indica anteriormente, en cm^3) y A_c es el área catódica (en cm^2) la cual puede ser aproximada al área de la probeta de CoCrMo.

Finalmente, como se indica en la expresión 15, para calcular el volumen perdido debido a la fricción del par de trabajo bastará con restarle el volumen químico al volumen total.

$$V_{Mecánico} = V_{Total} - V_{Químico} \quad (15)$$

6-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo de la memoria se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado. En primer lugar (apartado 6.1) figuran los resultados correspondientes a la caracterización electroquímica del CoCrMo con la finalidad de evaluar su resistencia y mecanismos de corrosión. En segundo y último lugar se mostrarán los resultados de los ensayos de tribocorrosión con los que se pretende analizar la influencia del material de la contraparte (apartado 6.2) y la de presencia de iones Co^{2+} en el electrolito (apartado 6.3) sobre el efecto combinado del desgaste y corrosión del CoCrMo.

6.1- Comportamiento electroquímico de la aleación de CoCrMo

Las **Figuras 25, 27, 29 y 31** muestran la evolución temporal del OCP del CoCrMo en los distintos electrolitos objeto de estudio. En general se observa una tendencia del OCP a aumentar con el tiempo como consecuencia de la formación espontánea de la capa pasiva sobre la superficie del metal. Asimismo, tras unos 1800 segundos, el potencial se estabiliza en torno a un estado estacionario que depende de la concentración de iones Cobalto en la disolución.

En las **Figuras 25, 27, 29 y 31** se muestran las curvas potenciodinámicas del CoCrMo en los electrolitos de trabajo con las que analizar el comportamiento general frente a la corrosión de la aleación. En todas las curvas se pueden apreciar cuatro dominios de potencial independientemente del electrolito en que se halle sumergida la probeta de CoCrMo:

- El dominio catódico corresponde a los potenciales más bajos (aproximadamente entre -1.5V y -0.8 V). En dicho dominio la densidad de corriente es de signo negativo y se genera por la reacción de reducción del agua y al oxígeno disuelto durante la realización de los ensayos.
- La zona de transición corresponde a la zona de potencial en la cual la densidad de corriente pasa de signo negativo (densidad de corriente catódica) a positivo (densidad de corriente anódica). Cabe destacar que en esta zona se encuentra el potencial y la densidad de corriente de corrosión de la aleación.
- La zona pasiva, donde la densidad de corriente permanece prácticamente constante durante un rango de potenciales. Dicho fenómeno se produce debido a la formación de una capa de óxidos (compuesta principalmente por Cr_2O_3 y una pequeña cantidad de óxidos de cobalto y de molibdeno) [11].
- Finalmente, cuando se observa un aumento brusco de la densidad de corriente, se habla del dominio transpasivo. Dicho aumento se debe principalmente a la oxidación del agua así como parte de los óxidos formados y de la disolución de los óxidos de Cromo en el electrolito.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

En algunos casos (**Figuras 26, 30 y 32**) se puede observar que las curvas potenciodinámicas presentan varios mínimos, es decir, distintos valores de E_{corr} . Este fenómeno se puede explicar mediante la ayuda de un diagrama de Evans en el que se representan esquemáticamente la rama catódica y la anódica. La **Figura 24** muestra un diagrama de Evans de una curva potenciodinámica del CoCrMo en NaCl 8 g/L y Co^{2+} . Dicha representación permite visualizar que la rama catódica corta en tres puntos distintos a la rama anódica, lo que equivale a obtener varios potenciales de corrosión en función de parámetros diversos como pueden ser el estado superficial inicial de la aleación, la concentración de oxidante, etc.

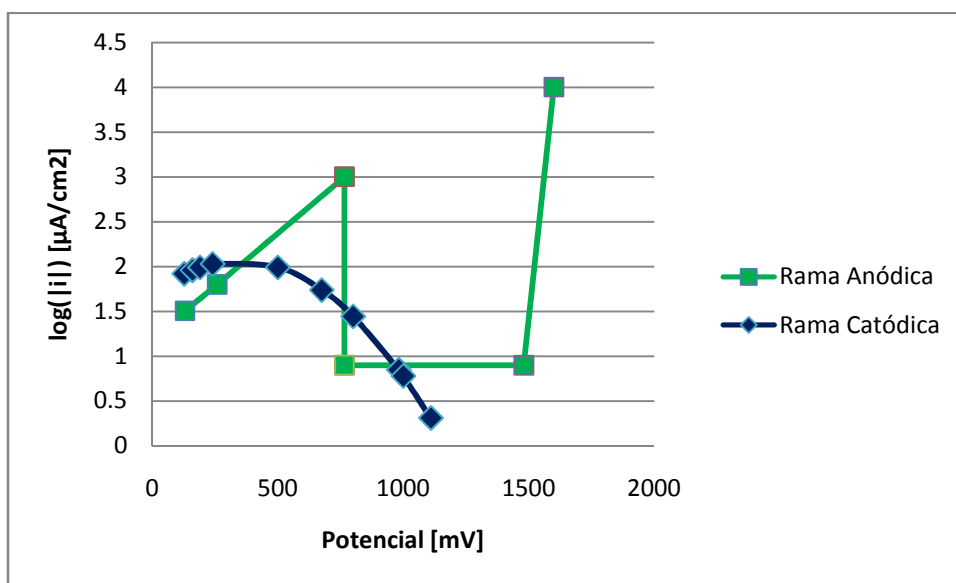


Figura 24. Diagrama de Evans del CoCrMo en NaCl 8 g/L con 4 ppm de Co^{2+} .

En los siguientes subapartados se muestran los resultados de OCP y curvas potenciodinámicas para cada uno de los electrolitos.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.1.1- Electrolito: NaCl 8 g/L

La **Figura 25** muestra la evolución temporal del OCP en una disolución de NaCl 8 g/L.

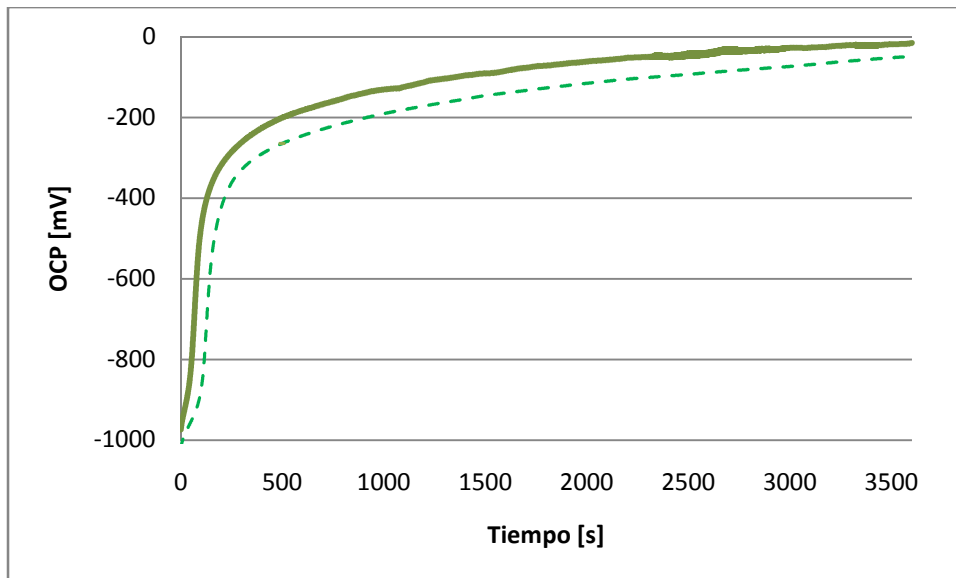


Figura 25. Evolución temporal del OCP de CoCrMo en NaCl 8 g/L.

La **Figura 26** muestra la curva potenciodinámica del CoCrMo obtenida en 8 g/L de NaCl.

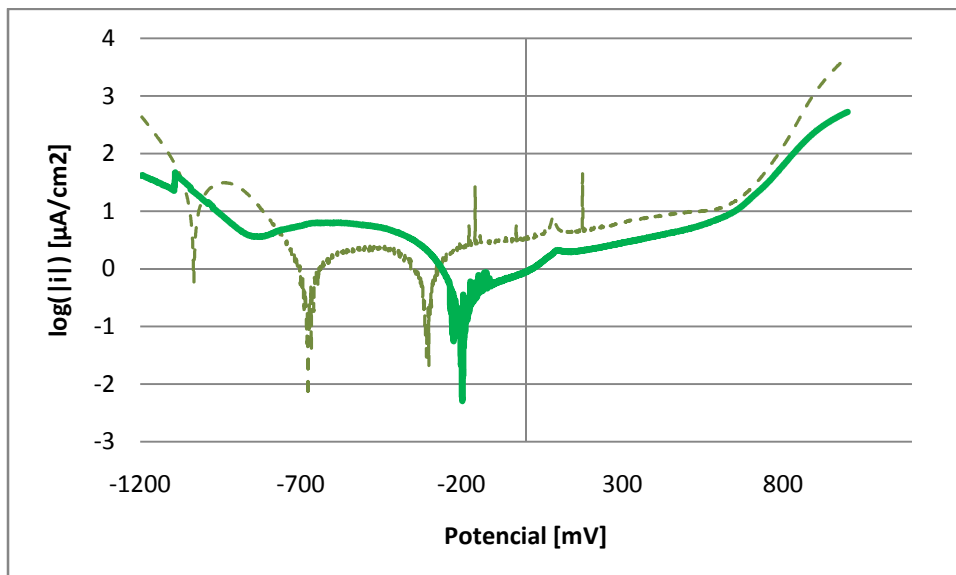


Figura 26. Curva potenciodinámica del CoCrMo en NaCl 8 g/L.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.1.2- Electrolito: NaCl 8 g/L + 4 ppm de [Co²⁺]

La **Figura 27** muestra la evolución temporal del OCP en una disolución de NaCl 8 g/L con 4 ppm de [Co²⁺].

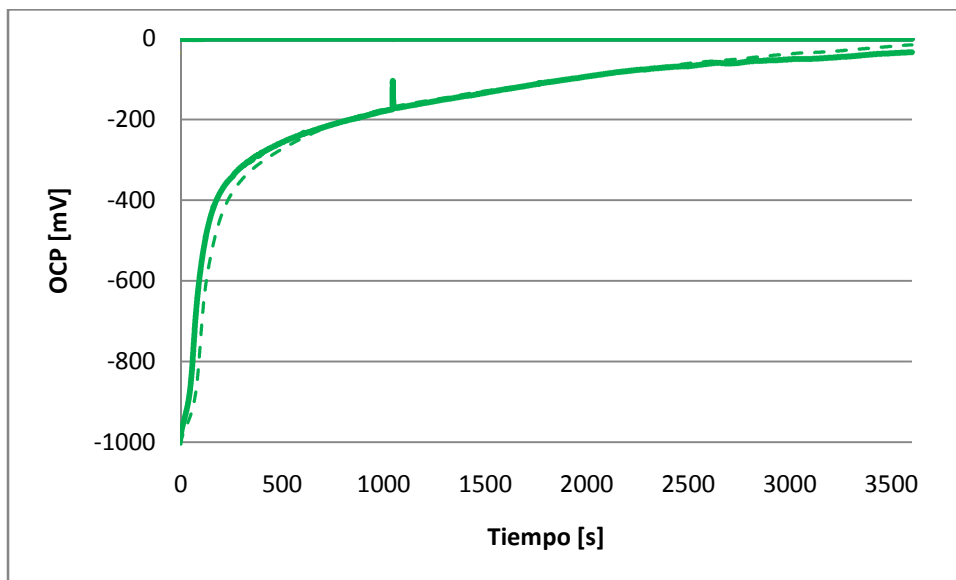


Figura 27. Evolución temporal del OCP de CoCrMo en NaCl 8 g/L con 4 ppm de [Co²⁺].

La **Figura 28** muestra la curva potenciodinámica del CoCrMo obtenida en 8 g/L de NaCl.

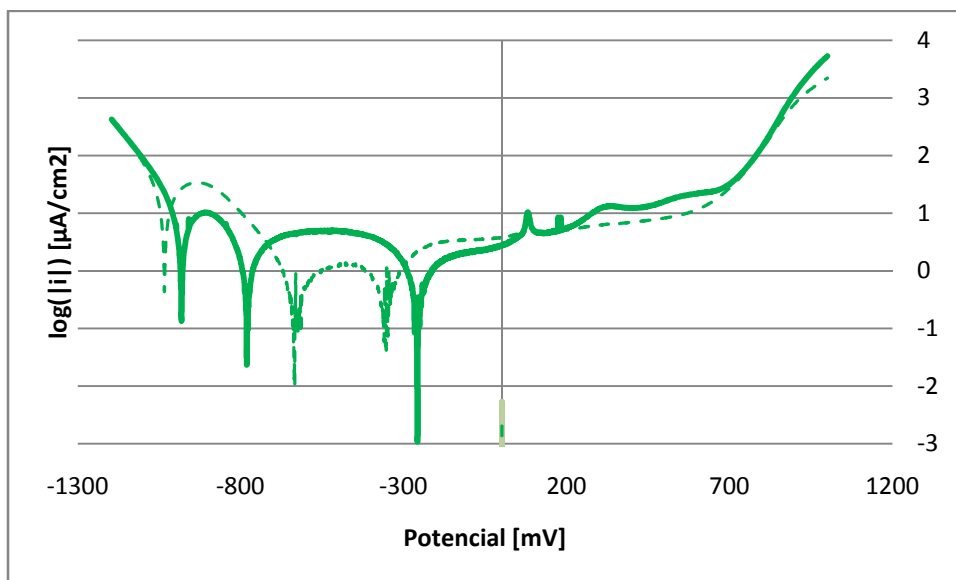


Figura 28. Curva potenciodinámica del CoCrMo en NaCl 8 g/L con 4 ppm de [Co²⁺].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.1.3- Electrolito: NaCl 8 g/L + 40 ppm de [Co²⁺]

La **Figura 29** muestra la evolución temporal del OCP en una disolución de NaCl 8 g/L con 40 ppm de [Co²⁺].

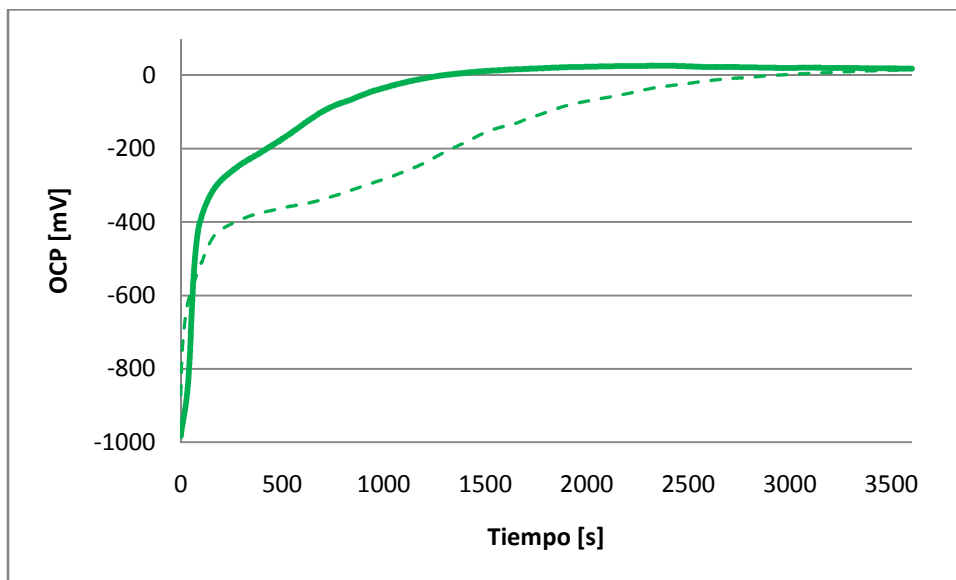


Figura 29. Evolución temporal del OCP de CoCrMo en NaCl 8 g/L con 40 ppm de [Co²⁺].

La **Figura 30** muestra la curva potenciodinámica del CoCrMo obtenida 8 g/L de NaCl con 40 ppm de [Co²⁺].:

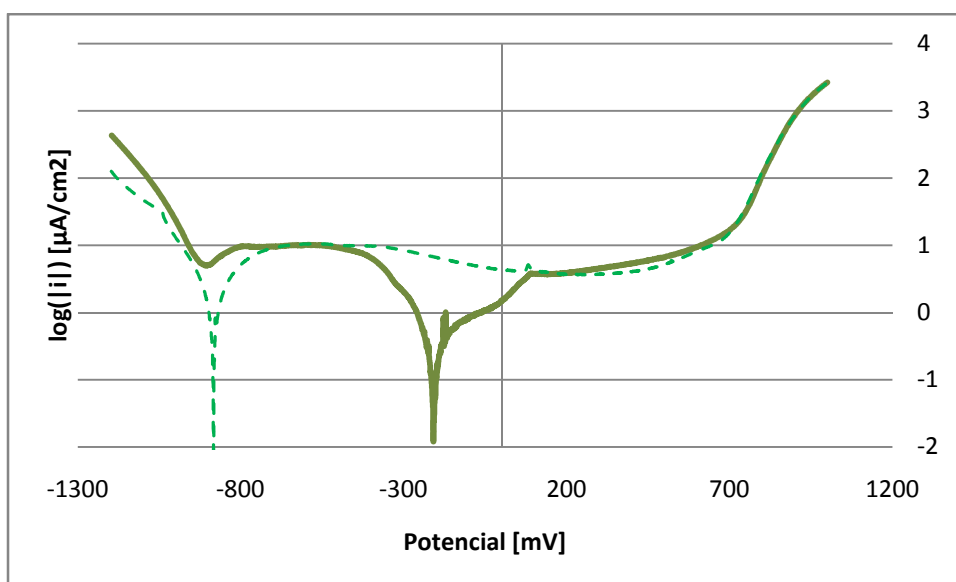


Figura 30. Curva potenciodinámica del CoCrMo en NaCl 8 g/L con 40 ppm de [Co²⁺].

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.1.4- Electrolito: NaCl 8 g/L + 400 ppm de $[Co^{2+}]$

La **Figura 31** muestra la evolución temporal del OCP en NaCl 8 g/L con 400 ppm de $[Co^{2+}]$.

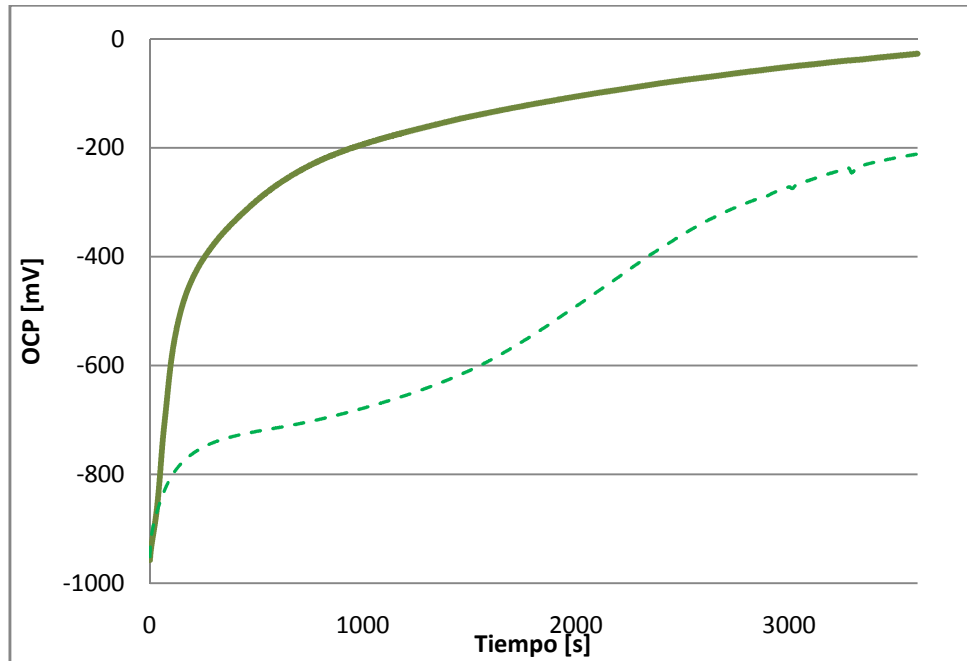


Figura 31. Evolución temporal del OCP de CoCrMo en NaCl 8 g/L con 400 ppm de $[Co^{2+}]$.

La **Figura 32** muestra la curva potenciodinámica del CoCrMo en 8 g/L de NaCl con 400 ppm de $[Co^{2+}]$:

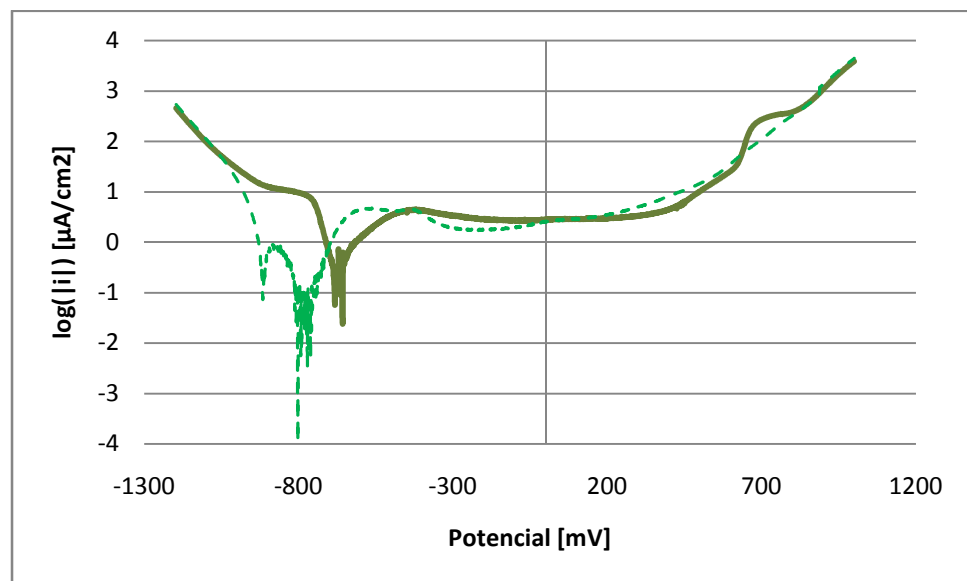


Figura 32. Curva potenciodinámica del CoCrMo en NaCl 8 g/L con 400 ppm de $[Co^{2+}]$.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.1.5- Influencia de la concentración de iones Cobalto

En la **Tabla 9** se muestran los valores medios y la desviación estándar de los valores de OCP obtenidos durante los ensayos anteriores. Además, para facilitar la comparación de los mismos, en la **Figura 33** se muestra el valor del OCP en función de la concentración de cationes Cobalto presentes en la disolución de NaCl.

Tabla 9. Valor de OCP para los distintos electrolitos utilizados.

	Blanco	Co 4 ppm	Co 40 ppm	Co 400 ppm
OCP (mV)	-32 ± 23	-25 ± 13	17 ± 2	-119 ± 130

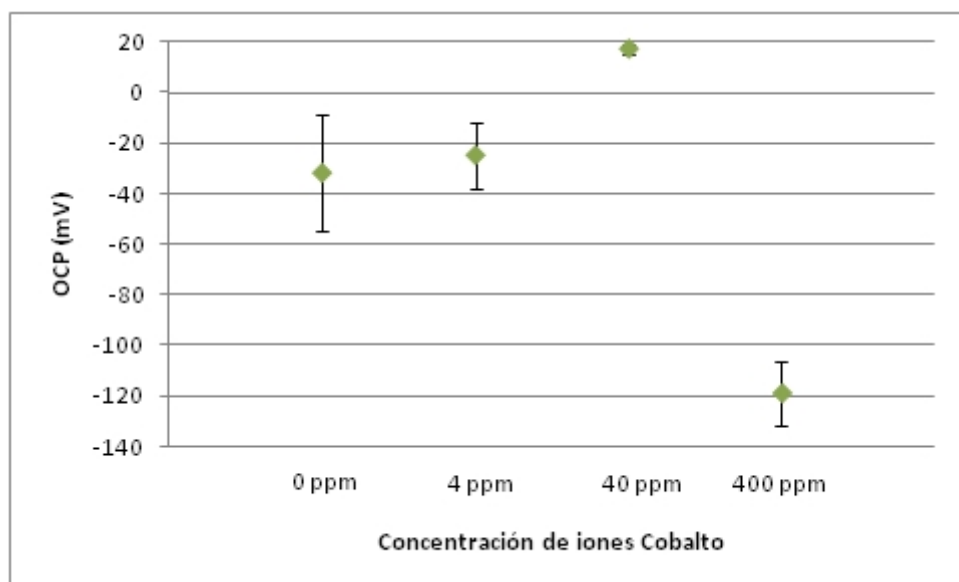


Figura 33. Valores de OCP en función de la concentración de Cobalto.

Del las **Figuras 25, 27, 29 y 31** se puede deducir que la presencia de Cobalto en el electrolito mantiene la pasivación de la aleación de CoCrMo puesto que el valor de OCP aumenta con el tiempo hasta estabilizarse en torno a un valor que está dentro del dominio pasivo de la aleación. En el gráfico anterior, **Figura 33**, se puede observar que existe cierta tendencia en el OCP a desplazarse hacia potenciales más altos con aumento de cationes cobalto entre 0 a 40 ppm. Sin embargo, cuando la concentración de Co^{2+} aumenta a 400 ppm se observa una disminución brusca del valor medio del OCP y una falta de reproducibilidad en las medidas con respecto a los valores de OCP registrados en las disoluciones menos concentradas en Co^{2+} .

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Con los resultados obtenidos se puede concluir que pequeñas concentraciones de cationes de Co^{2+} favorecen la pasivación del CoCrMo pero, una vez se superado cierto límite, dicha concentración disminuiría la resistencia de la aleación a la corrosión. Para comprobar esta hipótesis sería necesario realizar múltiples ensayos con diferentes concentraciones de Cobalto en el electrolito.

En la siguiente tabla (**Tabla 10**) se muestran los distintos parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas (**Figuras 26, 28, 30 y 32**) del CoCrMo para los distintos electrolitos utilizados.

Tabla 10. Valor de los parámetros característicos en los distintos electrolitos utilizados.

	Blanco	Co 4 ppm	Co 40 ppm	Co 400 ppm
E_{corr} [mV]	-253.3 ± 92	-301.1 ± 85	-545.8 ± 492	-737.3 ± 58
i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0.57 ± 0.3	1.19 ± 1.1	1.23 ± 1.1	0.59 ± 0.8
E_b [mV]	663.9 ± 11	682.1 ± 42	708.6 ± 11	416.3 ± 46
i_p [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	10.19 ± 3.3	41.14 ± 43.3	14.45 ± 1.1	7.79 ± 1.6

De manera análoga a lo realizado con los resultados de los ensayos de OCP, en la **Figura 34** se muestra el valor de los distintos parámetros electroquímicos en función de la cantidad de Cobalto presente en el electrolito para facilitar la comparación de los mismos.

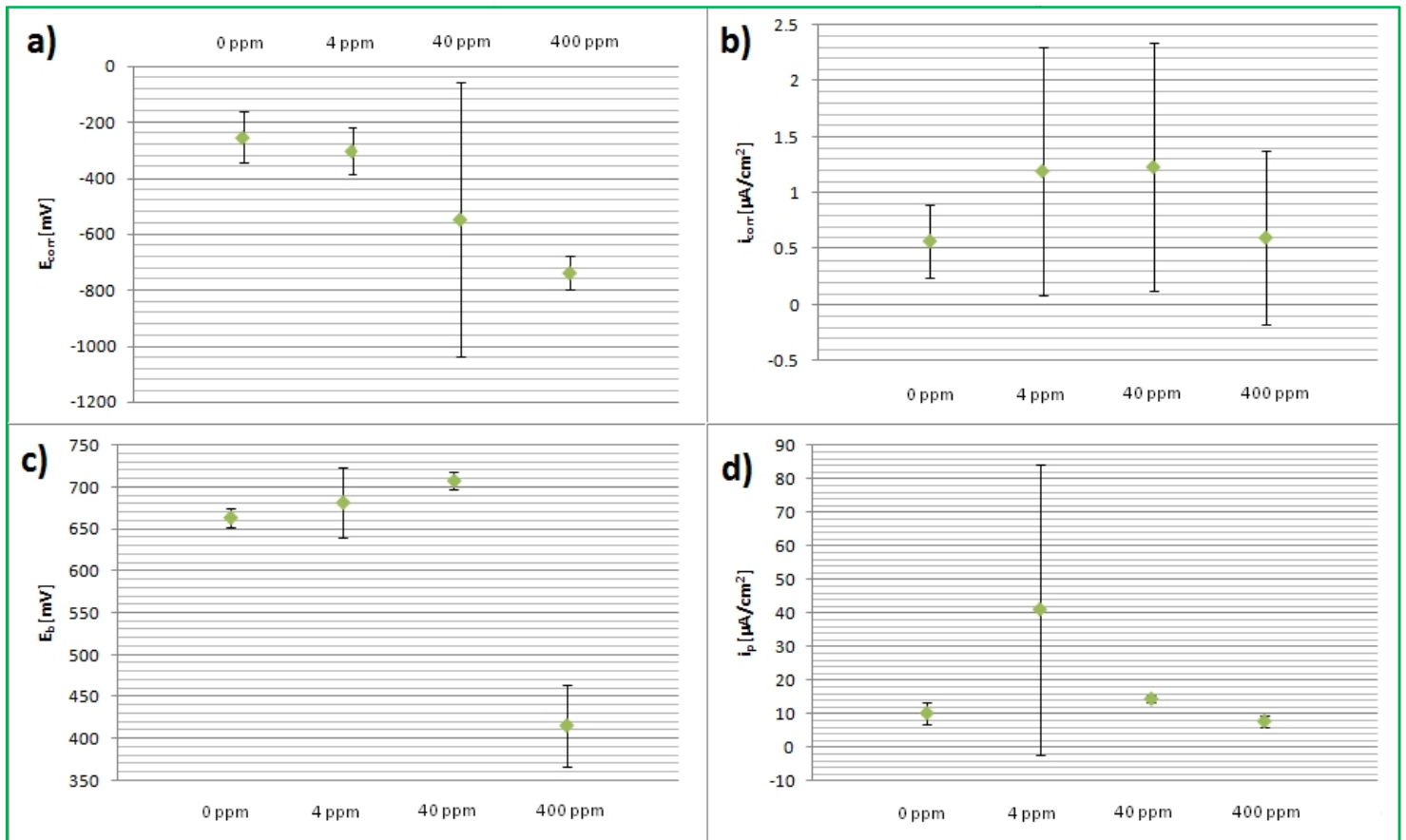


Figura 34. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas potenciodinámicas del CoCrMo en NaCl 8 g/L con distintas concentraciones de Cobalto.

Se puede observar como el potencial de corrosión (**Figura 34 a**) se desplaza hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de Cobalto en la disolución lo que indica que el Co^{2+} disminuye la resistencia a la corrosión del CoCrMo. Además, en la **Figura 34 b** se observa que también aumenta el valor de la densidad de corriente de corrosión (excepto para una concentración de iones de Cobalto de 400 ppm) lo cual corrobora la aceleración de la reacción de oxidación.

Por otra parte, en la **Figura 34 c** se puede observar que, si bien concentraciones moderadas (de hasta 40 ppm) de Cobalto parecen no afectar significativamente a la resistencia de la disolución transpasiva del CoCrMo (se observan valores similares de E_b), a concentraciones elevadas la resistencia de dicha disolución transpasiva disminuye. Sin embargo, los valores de la densidad de corriente de pasivación (**Figura 34 d**) parece que no se ven afectados significativamente puesto que, excepto en el caso de 4 ppm, el valor es similar en todas las experiencias.

6.2- Ensayos de tribocorrosión

El estudio del fenómeno de la tribocorrosión requiere de la realización de varios tipos de ensayos diferentes y el análisis conjunto de los resultados obtenidos. Al igual que en el apartado anterior, una de los ensayos realizados será la determinación del potencial a circuito abierto (OCP) para las distintas contrapartes.

En la **Figura 35** se muestran los resultados obtenidos para el CoCrMo antes de los ensayos de desgaste durante 60 minutos en 8 g/L de NaCl a 37°C.

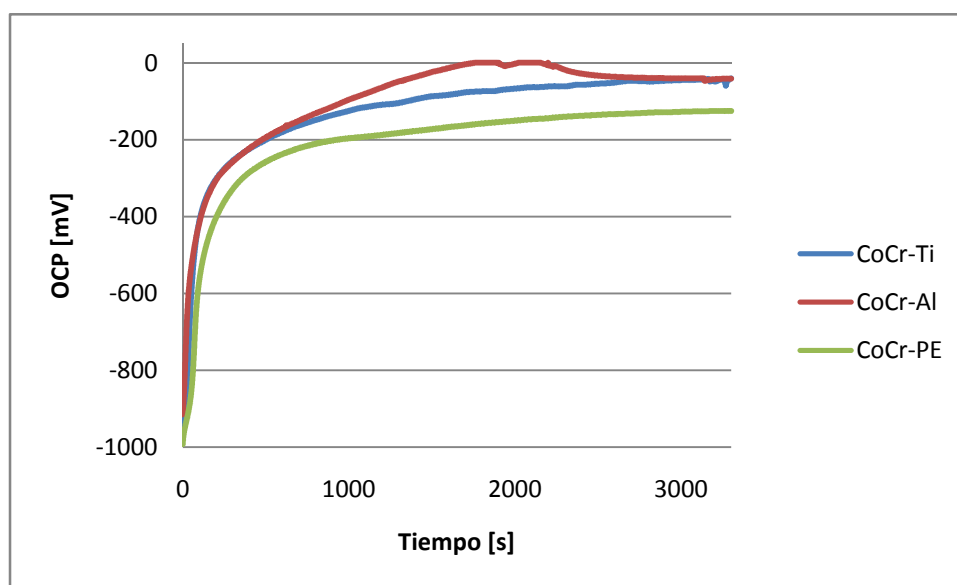


Figura 35. Evolución temporal del OCP para el CoCrMo y los distintos pares de trabajo.

Con ello, se comprueba que, a pesar del contacto entre el CoCrMo y las distintas contrapartes, la aleación mantiene el mismo OCP. Además, si se compara la figura anterior con la **Figura 25** (evolución temporal del OCP para una probeta de CoCrMo en el mismo medio de trabajo) se observa que, efectivamente, la existencia de una contraparte no influye en la evolución temporal del OCP de manera significativa.

No obstante, cuando se inicia el deslizamiento y por tanto comienza el desgaste (**Figura 36**), se observa una caída del potencial hacia valores más catódicos. Esta disminución se debe al par galvánico establecido entre las zonas del metal despasivado (debido a la eliminación mecánica de la capa pasiva de la aleación mediante la fricción causada por la rotación) y la zona del metal que sigue pasivada. Una vez detenido el desgaste, el OCP recupera su valor original alcanzando valores más anódicos que los registrados durante la rotación (la aleación se repasiva).

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

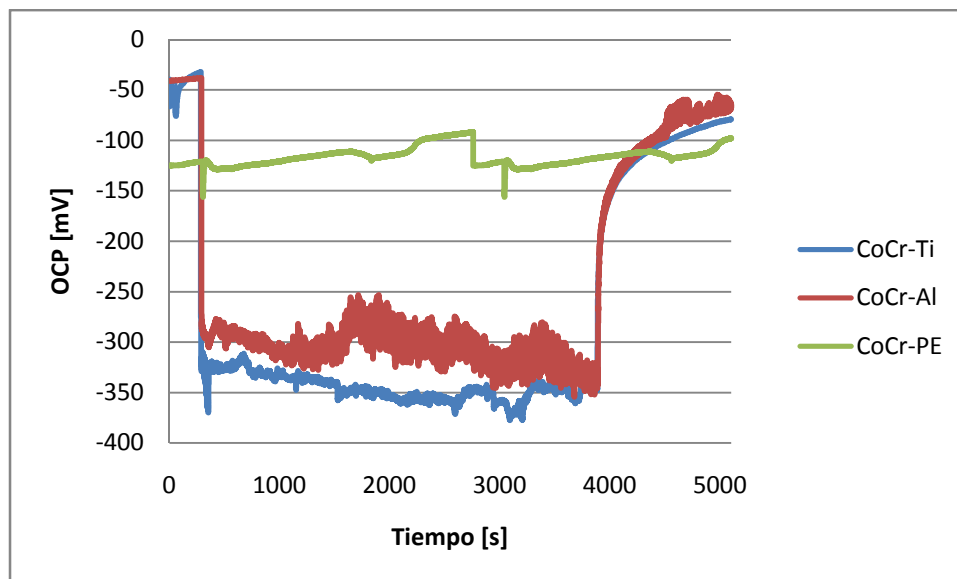


Figura 36. Evolución temporal del OCP en un ensayo triboelectroquímico con una carga aplicada de 5N y una velocidad de rotación de 60 rpm.

A la vista de los valores de OCP registrados para cada par de trabajo se observa que la disminución del mismo es mayor cuanto mayor es la presión de contacto ejercida por la contraparte. El cálculo y valor de las respectivas presiones de contacto ejercidas por cada material se encuentra detallado en el punto 5.1.2 de este documento. Las caídas de potencial para los pares CoCr-Ti y CoCr-Al₂O₃ son muy similares, estabilizándose en ambos casos en torno a valores de -350 mV durante el desgaste. Sin embargo, en el par CoCr-PE no existe caída de potencial debido a que, al ser más duro el CoCr que el PE, no se produce una despasivación de la superficie y es el polímero el que se desgasta.

La cantidad de volumen perdido tras el ensayo triboelectroquímico se ha realizado mediante microscopía confocal. Esto permite generar un perfil de la huella tras el ensayo de tribocorrosión y, por tanto, calcular el volumen total de materia perdido durante el ensayo tal y como se ha indicado el apartado 5.7.1. En la **Figura 37** se muestra un perfil característico de la probeta de CoCrMo tras el ensayo tribológico para cada uno de los pares de trabajo.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

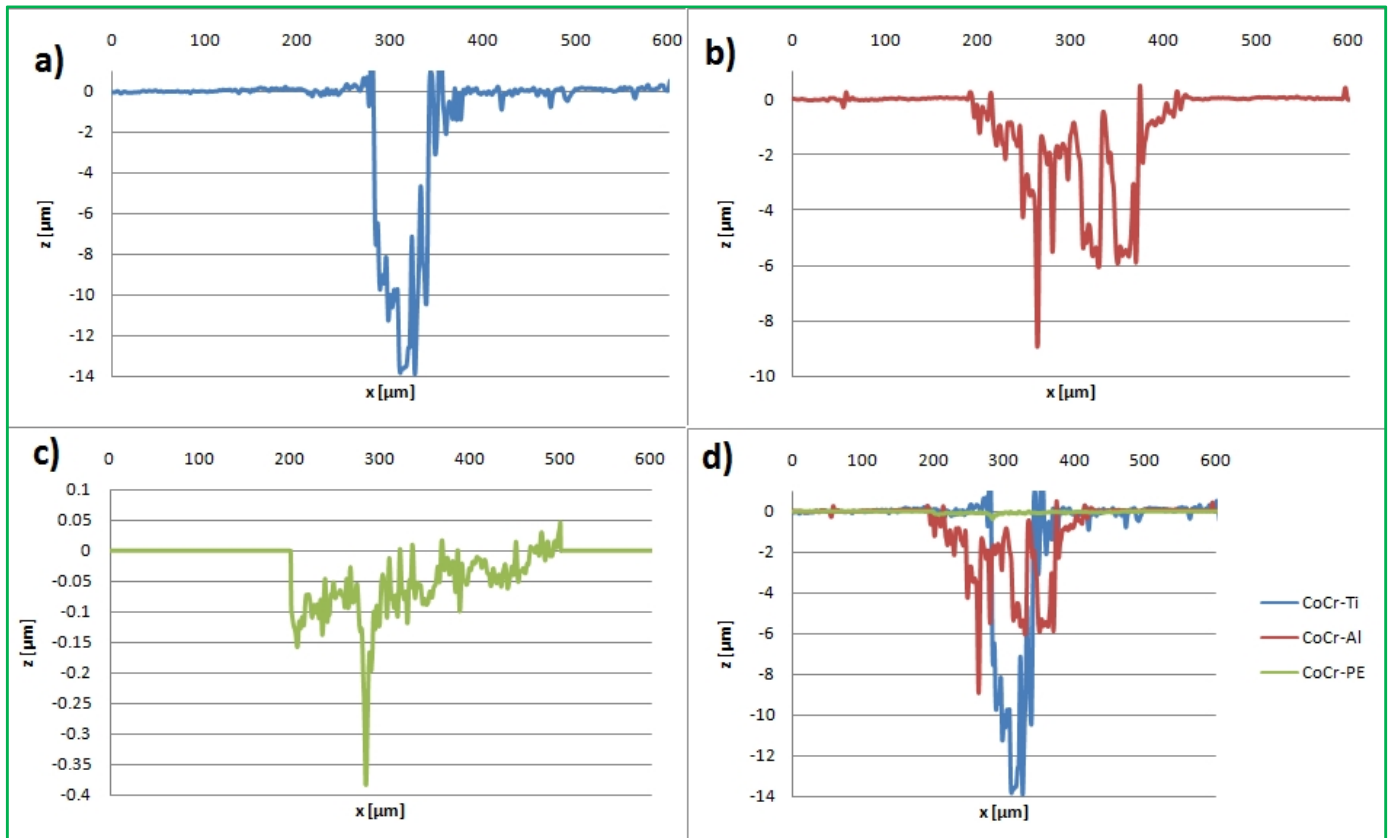


Figura 37. Perfiles característicos de la huella de desgaste del CoCrMo para cada uno de los pares de trabajo. a) CoCr-Titanio b) CoCr-Alúmina c) CoCr-PE d) Comparación.

A primera vista, se puede apreciar en la figura anterior que cuanto mayor es la presión de contacto ejercida por la contraparte más profunda es la huella que esta deja en la probeta de CoCrMo. En la **Tabla 11** se muestra el volumen perdido desglosado en volumen químico (debido a la corrosión), volumen debido a la acción mecánica y volumen total (la suma de ambos). Como se puede observar, pese a que la pérdida de material es mayor en los ensayos en los que la contraparte ejerce una presión mayor de contacto, el aporte electroquímico al fenómeno es similar independientemente de la misma. Al mismo tiempo, en la **Figura 38** se muestran los mismos resultados de forma gráfica.

Tabla 11. Volumen de material perdido traseal ensayo triboelectroquímico.

	$V_{\text{Químico}}[\text{mm}^3 \cdot 10^3]$	%V	$V_{\text{Mecánico}}[\text{mm}^3 \cdot 10^3]$	%V	$V_{\text{Total}}[\text{mm}^3 \cdot 10^3]$
CoCr-Ti	0.58 ± 0.1	4.55	12.04 ± 1.9	95.45	12.62 ± 2.1
CoCr-Al	0.34 ± 0.1	4.42	7.15 ± 1.2	95.58	7.48 ± 1.3
CoCr-PE	0.03 ± 0.0	4.63	0.68 ± 0.7	95.37	0.71 ± 0.7

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

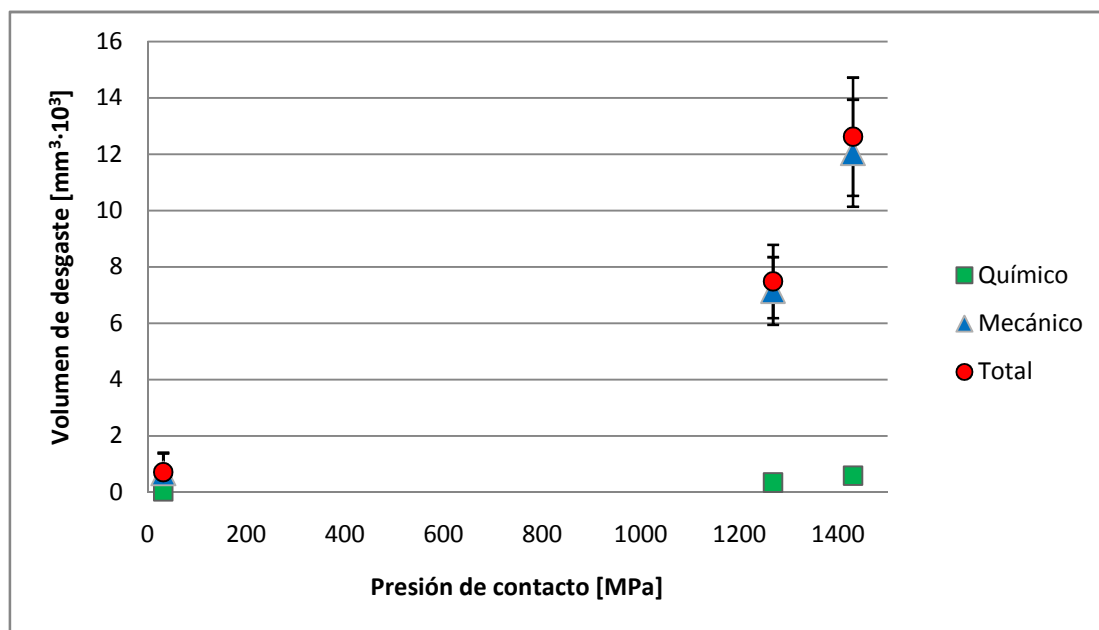


Figura 38. Volumen de material perdido tras el ensayo triboelectroquímico en función de la presión de contacto.

De manera adicional, mediante el análisis simultáneo de las **Figuras 36 y 37** se observa que en aquellos pares de trabajo en que la disminución del OCP es mayor también se observa un mayor desgaste en la superficie de las probetas. Es decir, análogamente a lo ocurrido en los ensayos a OCP, cuanto mayor es la presión de contacto de la contraparte mayor es la cantidad de material arrancada de la aleación de CoCrMo. En el caso del par de trabajo CoCr-PE el límite elástico del PE (30 MPa) es menor que el del CoCr (490 MPa) por lo que no se produce deformación plástica de la aleación biomédica. Esto significa que no hay despasivación y que el desgaste que sufre el CoCr es tan pequeño que se encuentra en el límite de detección de los instrumentos de medida.

Por otra parte, también se ha realizado una caracterización morfológica del daño producido durante el ensayo triboloelectroquímico con microscopía electrónica de barrido. En la **Figura 39** se puede apreciar que en los ensayos realizados con una contraparte de titanio se produce una huella con más abrasión y deformación plástica. Comparando las huellas producidas por cada par de trabajo se observa cómo, a medida que disminuye la presión de contacto entre la contraparte y la probeta, la huella se vuelve más suave por lo que cabe suponer que existe una disminución del volumen de desgaste. Dicha observación se afirma con los datos reflejados en la tabla anterior.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

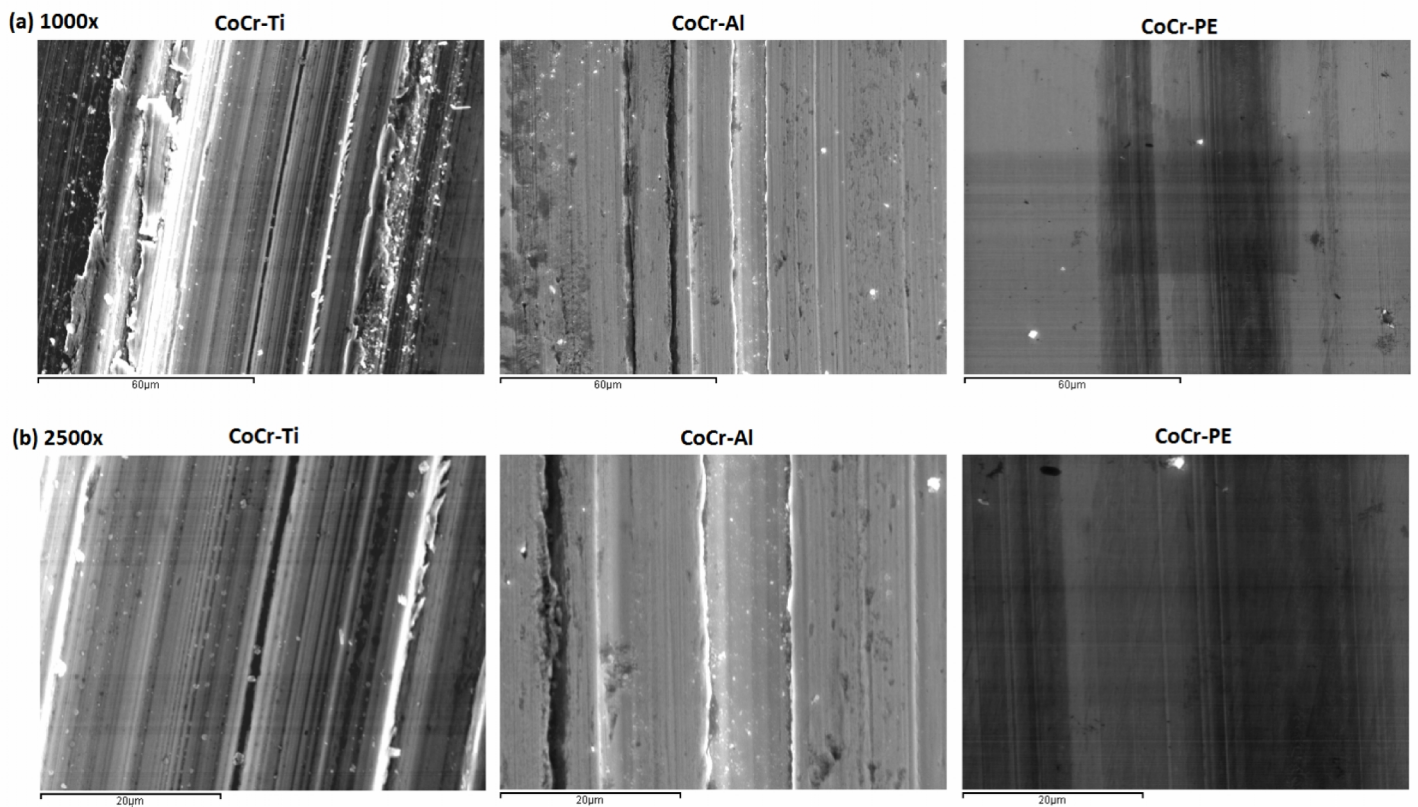


Figura 39. Comparación entre las huellas producidas tras el ensayo de tribocorrosión para los pares de trabajo CoCr-Titanio (izquierda), CoCr-Alúmina(centro) y CoCr-PE (derecha). Imágenes obtenidas mediante microscopía SEM a 1000x (a) y 2500x (b) aumentos respectivamente.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Adicionalmente, si se analiza la superficie de la contraparte tras el ensayo triboelectroquímico (**Figura 40**) se puede observar el efecto contrario: a medida que disminuyen las propiedades mecánicas de la contraparte (ej. dureza) hacen que esta se desgaste en mayor o menor medida. Es decir, la menor dureza del PE con respecto al CoCr y al resto de materiales mayor es el desgaste de la contraparte.

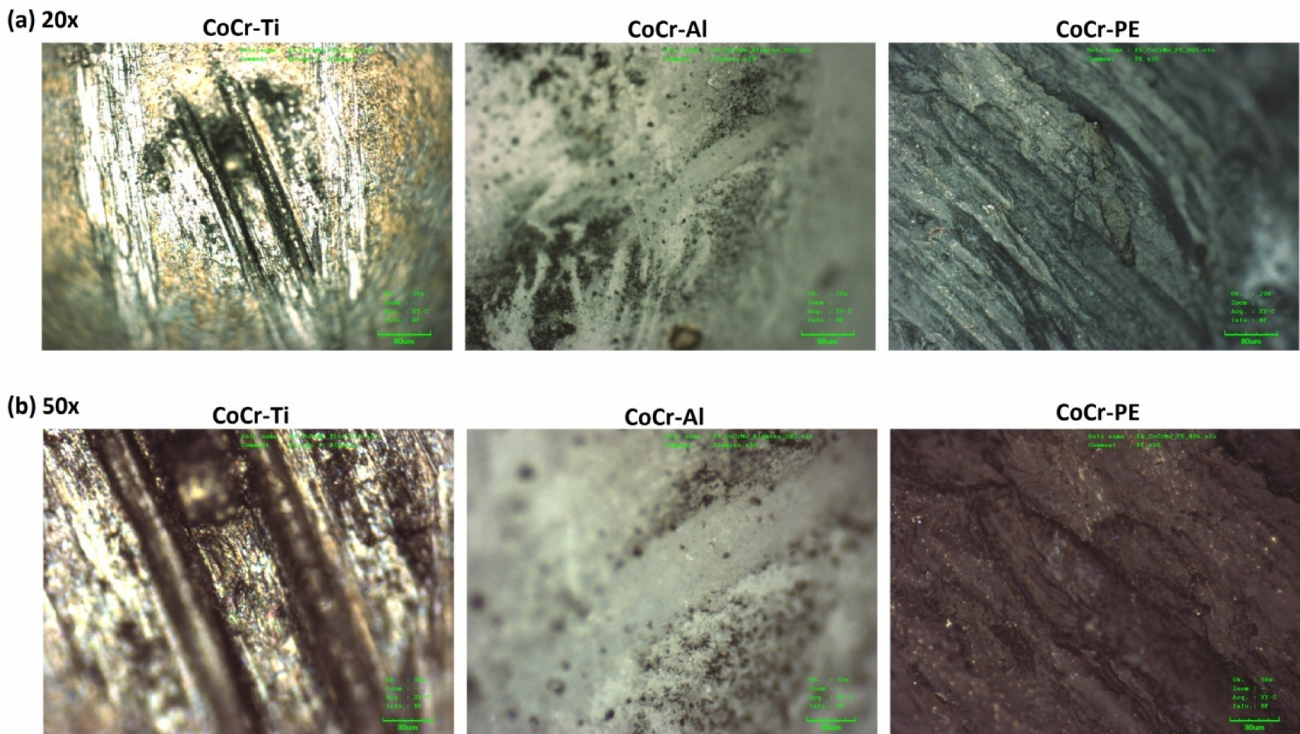


Figura 40. Comparación del estado de la superficie de la contraparte esférica tras el ensayo triboelectroquímico para los pares de trabajo CoCr-Ti (izquierda), CoCr-Al (centro) y CoCr-PE (derecha). Imágenes obtenidas mediante un microscopio confocal a 20x (a) y 50x (b) aumentos respectivamente.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

6.3- Influencia de la presencia de Co^{2+} en el fenómeno de la tribocorrosión

Para determinar la posible influencia de los iones Co^{2+} en el fenómeno de la tribocorrosión del CoCrMo se han realizado los mismos ensayos que en el punto anterior con la particularidad de que la contraparte utilizada siempre será alúmina debido a que es la contraparte más inerte y de que en esta ocasión la variable a estudiar será la composición química del electrolito. Como ya se ha mencionado anteriormente, los electrolitos empleados será el NaCl con una concentración de 8 g/L y en ausencia y presencia de distintas cantidades de iones Cobalto en concentraciones de 4, 40 y 400 ppm.

En la **Figura 41** se muestra la evolución temporal del OCP del CoCrMo en los diferentes electrolitos.

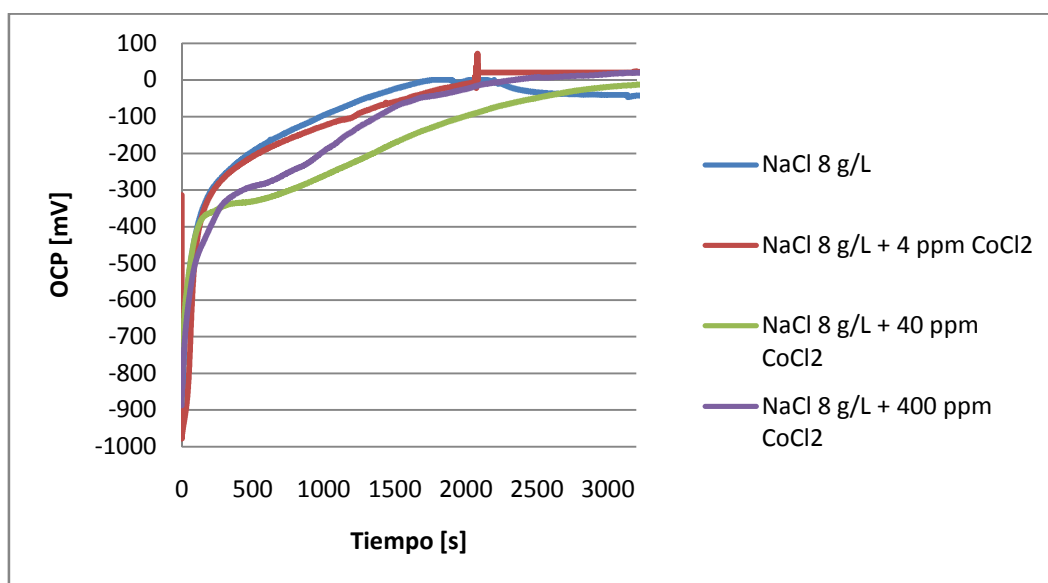


Figura 41. Evolución temporal del OCP para el CoCrMo en los distintos electrolitos.

Al igual que en el apartado anterior, se observa que el cambio de composición química del electrolito no modifica significativamente la evolución temporal del OCP. No obstante, parece existir cierta tendencia en el OCP a disminuir a medida que aumenta la concentración de Co^{2+} . Por otra parte, la velocidad a la cual se alcanza un valor constante de OCP disminuye cuando la cantidad de iones cobalto está por encima de 4 ppm.

La **Figura 42** muestra la evolución temporal del OCP del CoCr en los ensayos tribocorrosión en presencia de distintas concentraciones de iones Cobalto. Una vez se inicia el deslizamiento y comienza el desgaste se observa que durante la rotación el OCP se desplaza hacia valores más catódicos y dicha disminución responde al motivo anterior: se establece un par galvánico entre las zonas despasivadas de la aleación y la zona que sigue pasivada.

Idénticamente al caso representado en la **Figura 36**, tras la rotación el OCP registra valores más anódicos (la aleación se repasiva).

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

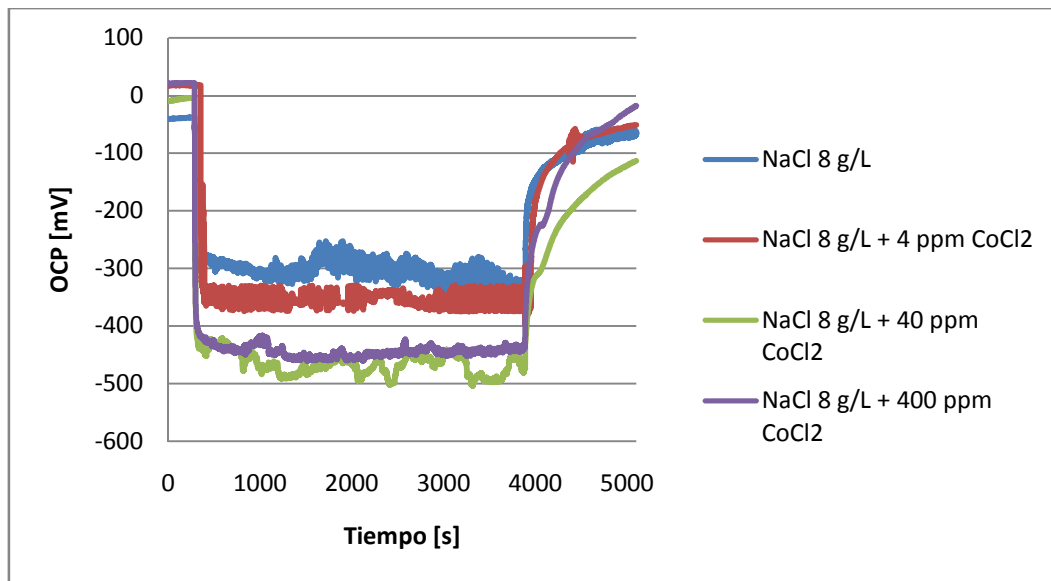


Figura 42. Evolución temporal del OCP en un ensayo triboelectroquímico con una carga aplicada de 5N y una velocidad de rotación de 60 rpm para cada uno de los electrolitos.

Se puede observar una disminución de entre 100-200 mV del OCP del CoCr durante el desgaste cuando la concentración de iones Cobalto en la disolución salina es de 40 y 400 ppm. En cambio, la variación de OCP cuando la concentración de iones Cobalto es de 4 ppm es muy similar a la evolución en una disolución de 8 g/L de NaCl.

Para determinar el volumen desgastado se realiza un análisis superficial de la huella mediante microscopía confocal tras el ensayo anterior. En la **Figura 43** se muestra un perfil característico de la probeta de CoCrMo tras el ensayo tribológico para cada uno de los distintos electrolitos.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

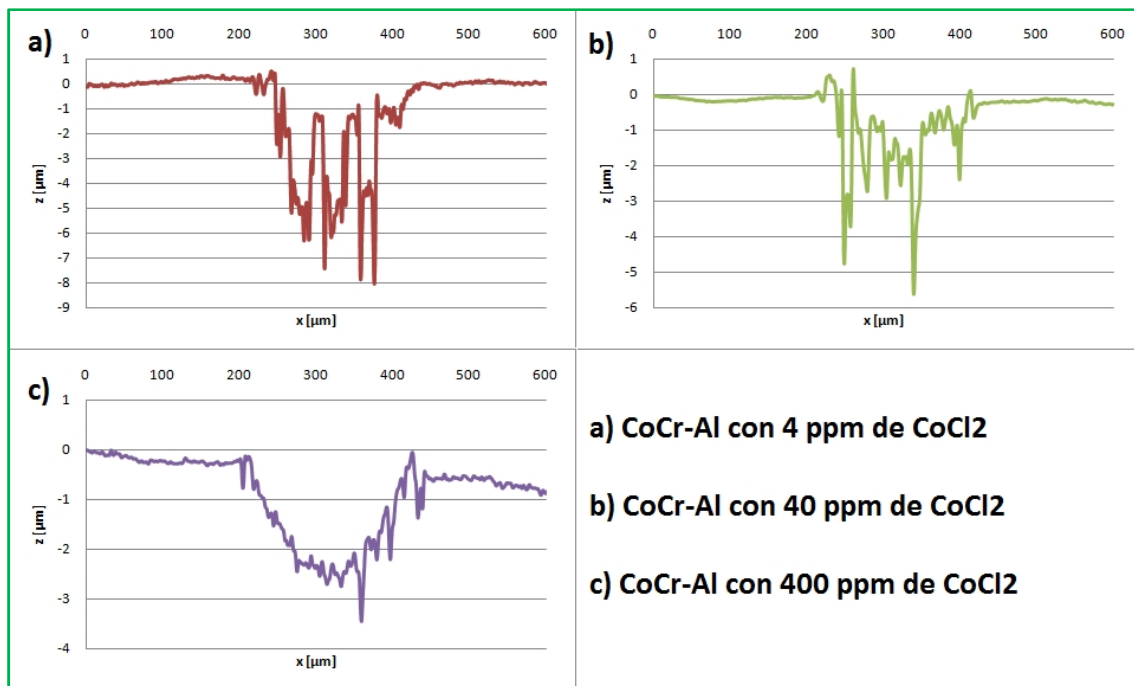


Figura 43. Perfiles característicos de la huella de desgaste del CoCrMo tras los ensayos de tribocorrosión en los distintos electrolitos estudiados.

A medida que aumenta la concentración de Co^{2+} disminuye el volumen perdido coincidiendo con la disminución del OCP durante el desgaste. También se observa que la huella es más uniforme a medida que aumenta la concentración de Co^{2+} . En la **Figura 44** se muestran los perfiles de la huella del CoCr en las distintas disoluciones de NaCl con presencia de iones cobalto. Para poder comparar se ha incluido también la huella correspondiente al ensayo sin iones Cobalto.

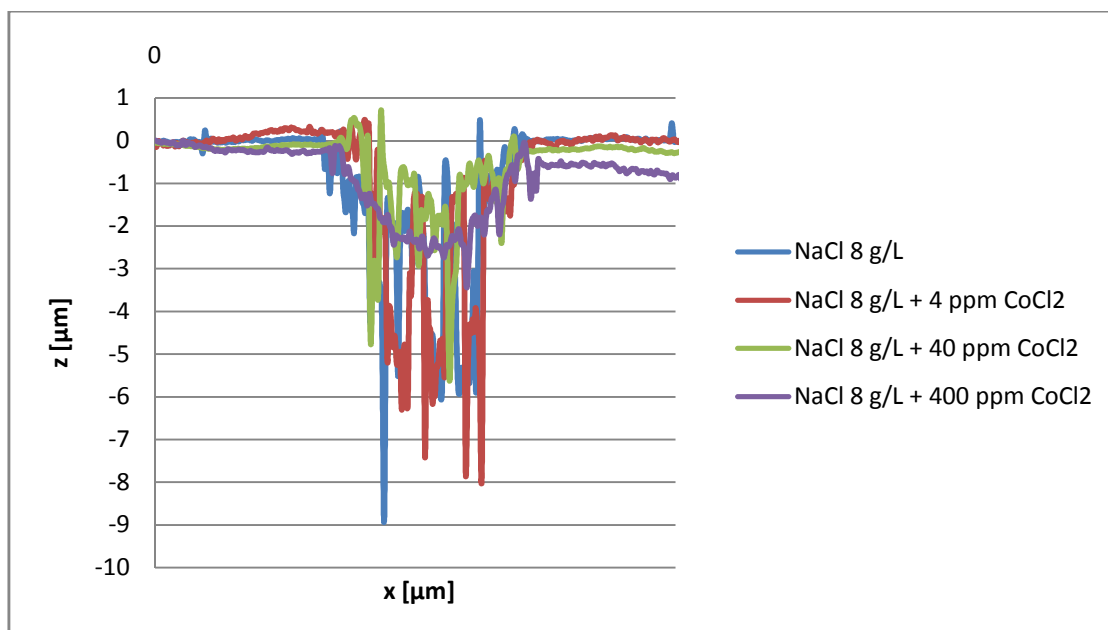


Figura 44. Perfiles característicos de la huella de desgaste del CoCrMo al final de los ensayos de tribocorrosión en cada uno de los electrolitos utilizados.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Si se observa detenidamente la figura anterior es posible detectar que existe una disminución y "suavización" de los perfiles a medida que aumenta la presencia de Co^{2+} diluidos en el electrolito. En la **Tabla 12** se muestran los volúmenes perdidos tras cada ensayo calculados tal y como se indica en el punto 5.7.1. Al igual que en el caso anterior, dichos datos son representados de forma gráfica en la **Figura 45**.

Tabla 12. Volumen de material perdido debido al ensayo triboelectroquímico.

	$V_{\text{Químico}}[\text{mm}^3 \cdot 10^3]$	%V	$V_{\text{Mecánico}}[\text{mm}^3 \cdot 10^3]$	%V	$V_{\text{Total}}[\text{mm}^3 \cdot 10^3]$
0 ppm	0.34 ± 0.1	4.42	7.15 ± 1.2	95.58	7.48 ± 1.3
4 ppm	0.39 ± 0.1	4.55	8.02 ± 0.8	95.45	8.41 ± 0.8
40 ppm	0.24 ± 0.2	3.87	3.96 ± 0.5	96.14	4.19 ± 0.7
400 ppm	0.38 ± 0.0	13.59	2.41 ± 1.6	86.41	2.79 ± 1.7

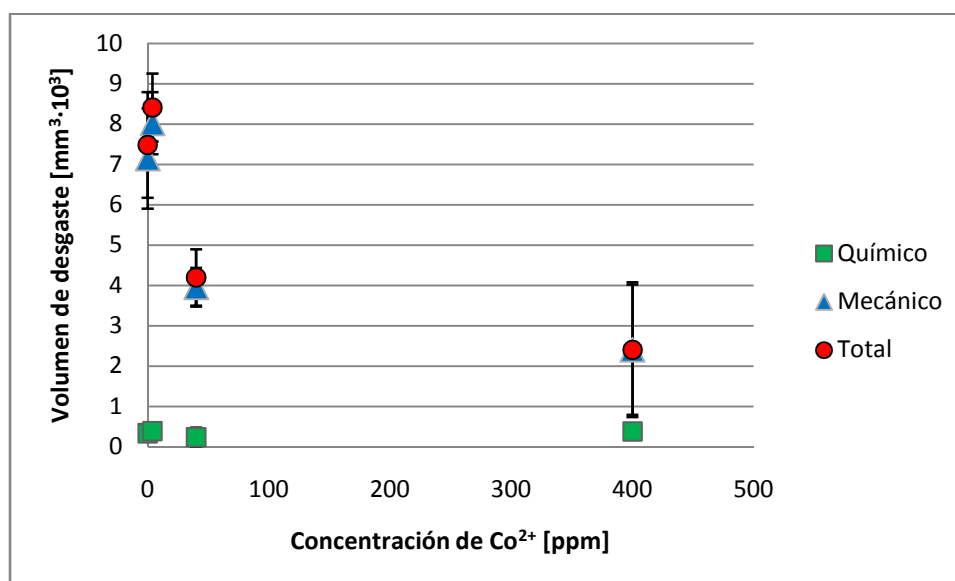


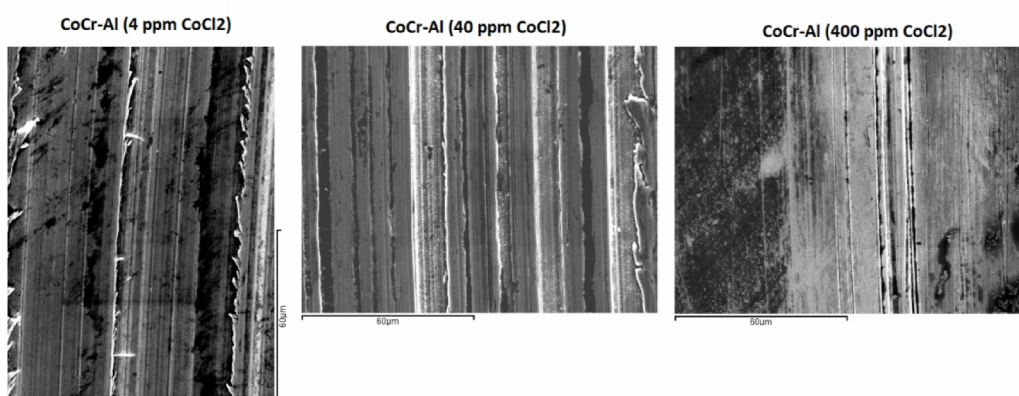
Figura 45. Volumen de material perdido tras el ensayo triboelectroquímico en función de la concentración de Co^{2+} .

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

Atendiendo a los resultados reflejados en la tabla anterior, efectivamente existe una disminución del volumen perdido a medida que aumenta la concentración de iones Co^{2+} en el electrolito. No obstante, parece ser que aunque disminuya el volumen total perdido durante el ensayo existe un aumento significativo del aporte químico a esta pérdida de volumen debido a la corrosión. Es decir, parece existir una relación directa entre la concentración de Co^{2+} y la cantidad de volumen perdido debido al fenómeno de la corrosión que pasa de representar el 4% a más del 13% en la disolución con 400 ppm de Cobalto.

De manera idéntica al apartado anterior, también se ha realizado una caracterización morfológica del daño producido durante el ensayo triboelectroquímico mediante microscopía SEM. En la **Figura 46** se puede apreciar que a medida que aumenta la presencia de iones Co^{2+} en el electrolito la huella que se observa tras el ensayo triboelectroquímico es menos rugosa.

(a) 1000x



(b) 2000x

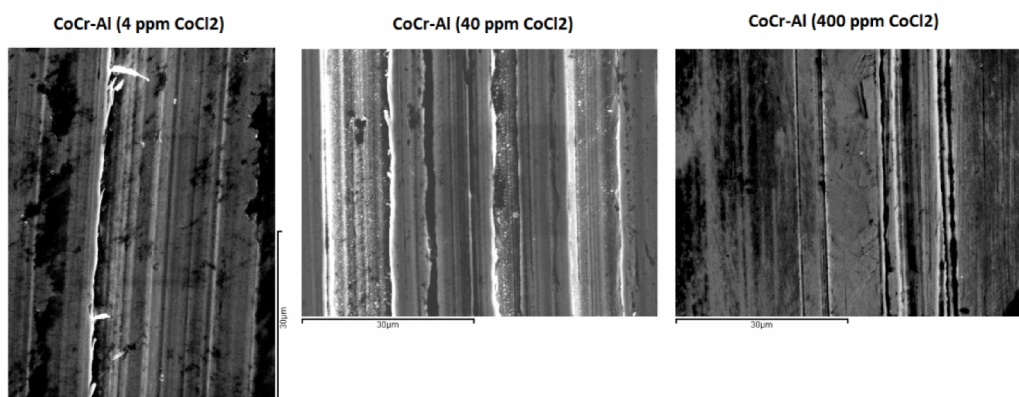


Figura 46. Imágenes SEM de las huellas de desgaste producidas tras el ensayo triboelectroquímico para los distintos electrolitos: 4 ppm(izquierda), 40 ppm(centro) y 400 ppm (derecha). Imágenes obtenidas mediante microscopía SEM a 1000x (a) y 2000 (b) aumentos respectivamente.

7-CONCLUSIONES

Durante la realización de este Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio del comportamiento electroquímico y triboelectroquímico de una aleación biomédica de CoCrMo bajo distintas condiciones de trabajo. Tras el análisis de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

El CoCrMo se pasiva de forma espontánea en condiciones de equilibrio cinético (potencial a circuito abierto). No obstante, cuando la presencia de iones Co^{2+} en el electrolito supera los 4 ppm, se observa una disminución de la velocidad a la que se produce este fenómeno. Por otro lado, la presencia de iones Co^{2+} provoca que la resistencia a la corrosión y la resistencia a la disolución transpasiva de la aleación disminuyan. Extrapolando estos resultados al implante de una prótesis se traduce en que la presencia de iones Co^{2+} en el organismo del paciente disminuirá la resistencia a la corrosión de la aleación biomédica; actuando de catalizador del fenómeno de la corrosión.

La respuesta triboelectroquímica del CoCrMo está muy influenciada por las propiedades mecánicas de la contraparte utilizada. Puesto que cuanto mayor es la presión de contacto que ejerce la contraparte sobre la aleación, menor será el potencial registrado durante el desgaste. Este potencial es el producido por el par galvánico establecido entre las zonas pasivadas y despasivadas del CoCr. Además, en función de dicha presión de contacto y de si el módulo de la elasticidad de la contraparte y su dureza superan a la del CoCrMo, se producirá una mayor pérdida de volumen (desgaste) durante el ensayo triboelectroquímico.

Se ha observado una disminución de la resistencia del CoCr al fenómeno de la corrosión a medida que aumenta la presencia de iones Co^{2+} en el seno de la disolución, al igual que también se produce un aumento significativo de la pérdida de material asociada a la corrosión debido a la disminución de la resistencia a la misma.

Por todo ello, a la hora de diseñar nuevos materiales o diseños para prótesis articuladas, es de vital importancia tener en cuenta las propiedades mecánicas y electroquímicas de los materiales empleados, así como de la composición química del medio particular en el que se implantan. Si un paciente ha tenido con anterioridad una prótesis en la que se haya producido una liberación de cationes metálicos debido al desgaste, el tiempo de vida útil de una nueva prótesis metálica se verá condicionado si dicha concentración es lo suficientemente elevada.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

8-BIBLIOGRAFIA

- [1] Doctor Manuel Villanueva Martínez. *Educación de pacientes prótesis total de cadera*. Disponible en <<http://www.protesiscaderarodilla.com>>.
- [2] American Academy of Orthopaedic Surgeons. *Total Hip Replacement*. Disponible en <<http://orthoinfo.aaos.org/>>.
- [3] M Fernández-Fairén, F J Gil-Mur. *Nuevos materiales en artroplastia total de cadera*. Revista Española de Cirugía Ortopédica y Traumatológica Vol. 47. Núm. 06. Noviembre 2003.
- [4] J. Park and R. S. Lakes. *Biomaterials: An introduction*. Springer, 2007.
- [5] Luis Miguel Navarrete López. *Materiales para prótesis internas*. Materiales para ingeniería.
- [6] M Fernández-Fairén, F J Gil-Mur. *Handbook of biomaterial properties (Blood and related fluids)*. London (United Kingdom), 1988.
- [7] G. de la Herrán y J. Usabiaga. *Propiedades de lubricación del líquido sinovial en la artroplastia total de cadera*. RevOrtopTraumatol Vol. 48, (2004) 221-223.
- [8] Hallab N.J., Jacobs J.J. Ratner Buddy D., Hoffman Allan S., Schoen Frederick J., Lemons Jack E. *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. Orthopedic Applications 2013 (841-882).
- [9] J. Antonio, M. Morlock, N. Espallargas. *Tribocorrosion in Orthopedic Implants-A New Approach to an Old Problem*. Workshop 3 (2013).
- [10] Y. Nuevo Ordoñez. *Empleo de medidas químicas y bioquímicas como indicadoras de la liberación de metales traza procedentes de implantes ortopédicos y odontológicos*. 2011.
- [11] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz. *Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids*. Corrosion Science 50 (2008) 1954-1961.
- [12] Affatato S., Grillini L. *Topography in bio-tribocorrosion*, in: Yu Yan (Ed.), *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants* Woodhead Publishing Limited, USA, 2013, pp. 1-21.
- [13] A. Igual Muñoz. *Ensayos de Tribocorrosión en materiales y recubrimientos en condiciones de comportamiento combinado corrosión-desgaste*. 2011.
- [14] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp. *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*. Electrochimica acta 46 (2001) 3913-3929.
- [15] S. Virtanen, I. Milosev, E. Gomez-Barrena, R. Trebse, J. Salo, Y.T.Konttinen. *Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions*. Acta biomaterialia 4 (2008) 468-476.
- [16] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt. *The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid*. Wear 255 (2003) 466-475.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

- [17] S.A. Brown, C.A. Fleming, J.S. Jawalec, H.E. Placko, C. Vassaux, K. Merrit. *Fretting corrosion accelerates crevice corrosion of modular hip tapers*. Journal applications biomaterials 6 (1995) 19-26.
- [18] J.L. Gilbert, C.A. Buckley, J.J. Jacobs. *In vivo corrosion modular hip prosthesis components in mixed and similar metal combination. The effect of crevice, stress, motion and alloy coupling*. Journal of biomedical materials resistance 27 (1993) 1533-1544.
- [19] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp. *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*. Electrochimica acta 46 (2001) 3913-3929.
- [20] D. Landolt, S. Mischler. *Tribocorrosion Book*.
- [21] R. Alonso Gil, A. Igual Muñoz. *Influence of the sliding velocity and the applied potential on the corrosion and wear behavior of HC CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 4 (2011) 2090-2102.
- [22] HenrykMatusiewicz. *Potential release in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: From ions to nanoparticles - A systematic analytical review*. ActaBiomaterialia 10 (2014) 2379-2403.
- [23] C. Heisel, N. Streich, M. Krachler, E. Jakubowitz, J. P. Kretzer *Characterization of the running-in period in total hip resurfacing arthroplasty: an in vivo metal ion analysis*. The Journal of Bone Joint Surgery 3 (2008) 125-133.
- [24] J. Daniel, H. Ziaee, Metal ions, in: D. McMinn (Ed.). *Modern hip resurfacing*. Springer, Birmingham, UK, 2009, pp. 135-162.
- [25] K. Vassiliou, A.P.D. Elfick, S.C. Sholes, A. Unsworth. *The effect of 'running-in' on the tribology and surface morphology of metal-on-metal Birmingham hip resurfacing device in simulator studies, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H: Journal of Engineering in Medicine 2 (2010) 269-277*.
- [26] *Reemplazo total de cadera (Total Hip Replacement)*. American Academy of Orthopaedic Surgeons. 2014.
- [27] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz. *9 - Influence of protein adsorption on corrosion of biomedical alloys in: Y. Yan (ED). Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants*. Woodhead Publishing, 2013, pp. 187-219.
- [28] A. Dorner-Reisel, C. Schürer, G. Irmer, E. Müller. *Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6M*. Surface and Coatings Technology 177-178 (2004) 4912-4923.
- [29] S. Hiromoto, E. Onodera, A. Chiba, K. Asami, T. Hanawa *Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co-Cr-Mo alloys.. Biomaterials 26 (2005) 4912-4923*.
- [30] D. Sun, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, L. Ma, W.M. Rainforth. *Microabrasion-corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids* Tribol. Int. 42 (2009) 99-110.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

- [31] A. Ouerd, C. Alemany-Dumont, B. Normand, S. Szunerits. *Electrochim. Reactivity of CoCrMo alloy in physiological medium: Electrochemical characterization of the metal/protein interface*. Acta 53 (2008) 4461-4469.
- [32] A. Igual Muñoz, S. Mischler. *Interactive effects of albumin and phosphate ions on the corrosion of a CoCrMo implant alloy*. Journal of The Electrochemical Society 154 (2007) C562-C570.
- [33] K.R.S. John, L.D. Zardiackas, R.A. Poggie. *Wear evaluation of cobalt-chromium alloy for use in a metal-on-metal hip prosthesis*. 2003.
- [34] J.G. Bowsher, I.C. Clarke, P.A. Williams, T.K. Donaldson. *What is a "normal" wear pattern for a metal-on-metal hip bearings?* Wiley InterScience (2009) 297-308.
- [35] I.J. Leslie, S. Williams, C. Brown, J. Anderson, G. Isaac, P. Hatto, E. Ingham, J. Fisher. *Surface Engineering: a low wearing solution for metal-on-metal hip surface replacements*. Wiley InterScience (2009) 558-565.
- [36] M.A. Wimmer, J. Loos, R. Nassut, M. Heitkemper, A. Fischer. *The acting wear mechanisms on metal-on-metal hip joint bearings: in vitro results*. Wear 250 (2001) 129-139.
- [37] F. Contu, B. Helsener, H. Bönhi. *Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum*. Corrosion Science 47 (2005) 1863-1875.
- [38] I. Milosev, H. Strehblow. *The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution*. Electrochim. Acta 48 (2003). 2767-2774.
- [39] A. Kocijan, I. Milosev, D. K. Merl, B. Pihlar. *Electrochemical Study of Co-Based Alloys in Simulated Physiological Solution*. Journal of Applied Electrochemistry 34 (2004) 517-524.
- [40] O. Öztürk, U. Türkan, A. E. Eroglu. *Metal ion release from nitrogen ion implanted CoCrMo orthopedic implant material*. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5687-5697.
- [41] J. Baszkiewicz, D. Krupa, B. Rajchel, J.A. Kozubowski, A. Barcz, J.W. Sobczak, A. Kosinski. *Effect of sodium-ion implantation on the properties of the surface layers formed on CoCrMo alloy (Endocast SL)*. Vacuum 81 (2007) 1306-1309.
- [42] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson. *Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments*. Wear 263 (2007) 1105-1111.
- [43] M. Metikos-Hukovic, B. Rabic. *Some aspects in designing passive alloys with an enhanced corrosion resistance*. Corros. Sci. 51 (2009) 70-75.
- [44] D. Landolt. *Corrosion and surface chemistry of metals*. EPFL Press, Lausanne, Switzerland, 2007.
- [45] Carlos Valero Vidal, Anna Igual Muñoz. *Electrochemical aspects in biomedical alloy characterization: electrochemical impedance spectroscopy*. Biomedical engineering, trends, researches and technologies.
- [46] A.W.E Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O.A. Olsson, S. Mischler. *Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions*. Electrochimica Acta 49 (2004) 2167-2178.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

[47] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz. *Study of the adsorption process of bovine serum albumin on passivated surfaces of CoCrMo biomedical alloy*. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8445-8452.

[48] John H. Dumbleton, PhD, DSc, Michael T. Manley. *Metal on metal total hip replacement*. *The journal of arthroplasty*. Vol. 20 No. 2 2005.

[49] T. Hanawa. *Metal ion release from metal implants*. *Material sciences and engineering*. 24 (2004) 745-752.

[50] Cyrille Fleury, Alain Petit, Fackson Mwale, John Antoniou, David J. Zukor, Maryam Tabrizim, Olga L. Hulk. *Effect of cobalt and chromium ions on human MG-63 osteoblasts in vitro: Morphology, cytotoxicity and oxidative stress*. *Biomaterials* 27 (2006) 3351-3360.

[51] S. G. Maldonado, S. Mischler, M. Cantoni, W. J. Chitty, C. Falcand, D. Hertz. *Wear*, 308 (2013), 213-221.

[52] A. C. Viera, L. A. Rocha, N. Papageorgiou, S. Mischler. *Corrosion Science*, 54 (2012), 26-35.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

9. ANEXOS

Anexo I: Lista y significado de abreviaturas

- UHMWPE: *Ultra-high-molecular-weight polyethylene.*
- ASTM: *American Society for Testing Materials.*
- ISO: *International Organization for Standardization.*
- SBS: *Simulated Body Solution.*
- SBF: *Simulated Body Fluid.*
- PBS: *Phosphate Buffer Solution.*
- FBS: *Fetal Bovine Serum.*
- SPS: *Simulated Physiological Solution.*
- DMEM: *Dubelcco's Modified Eagle's Medium.*
- E-MEM: *Eagle's Minimum Essential Medium.*
- HBSS: *Hank's Balanced Salt Solution.*
- ppb: Partes por billón.
- THA: *Total Hip Arthroplasty.*
- HRS: *Hip Replacement Surgery.*
- MOM: *Metal On Metal.*
- THR: *Total Hip Replacement.*
- HRA: *Hip Replacement Arthroplasty.*
- OCP: *Open Circuit Potential.*
- WE: Electrodo de trabajo.
- Ref: Electrodo de referencia.
- Aux: Electrodo auxiliar.
- E_{corr} : Potencial de corrosión.
- i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión.
- E_b : Potencial de rotura (*breakdown*).
- i_p : Densidad de corriente de pasivación.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

ÍNDICE

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL.....	75
1.1 Preparación de la muestra	76
1.2 Ensayos triboelectroquímicos	76
1.3 Caracterización morfológica.....	77
1.4 Materiales auxiliares, Reactivos y EPI's	77
1.4.1- <i>Materiales auxiliares</i>	77
1.4.2- <i>Reactivos</i>	78
1.4.3- <i>Equipos de protección individual (EPI's)</i>	78
1.5 Mano de obra	78
2. PRESUPUESTO TOTAL.....	79

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1. PRESUPUESTO PARCIAL

A continuación se detalla el presupuesto necesario para llevar a cabo el proyecto anteriormente descrito. Para ello, se presentará la justificación de precios por capítulos y unidad de obra. Para el cálculo del presupuesto, se han tenido en cuenta los siguientes puntos:

- Algunos equipos se han amortizado empleando la fórmula (16) en la que c es el coste del equipo, n el tiempo de uso y T el periodo de amortización. Se ha considerado $T = 10$ años, considerando 200 días laborales para cada uno de ellos debido a que es el periodo utilizado para maquinaria industrial. El valor residual de los equipos es de 0 euros.

$$A = \frac{c \cdot n}{T} \quad (16)$$

- El uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) no es un gasto a amortizar. El precio de este servicio es de 13 €/hora.
- Los gastos generales se corresponden a los gastos de tener una actividad en funcionamiento (gas, electricidad limpieza, etc.) Suelen estar comprendidos entre el 9 y el 16% según el tipo de proyecto. Para este caso se ha tomado un 10% de gastos generales.
- Los costes indirectos son costes que no se pueden asociar directamente a la unidad de obra terminada y por ello son considerados como un porcentaje de los costes directos. Ejemplos de costes indirectos el alquiler, sueldos, mantenimiento, etc. Puesto que en este trabajo no se tienen dichos costes se tomará un valor nulo de los mismos.
- El beneficio industrial es el margen de ganancia que el contratista debe obtener libremente por la labor o trabajo realizados. Generalmente se expresa como un porcentaje del coste neto del trabajo o sobre el presupuesto total. En este caso no se aplicará al presupuesto ningún beneficio industrial.
- Aquellos elementos a los que se les puede aplicar el I.V.A. ya lo tienen aplicado en los precios que aparecen en las tablas El I.V.A. es del 21%.

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1.1 Preparación de la muestra

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
7	u	Probetas de CoCrMo	50	350
3	u	Papel lija SiC 220	1.25	3.75
3	u	Papel lija SiC 500	1.25	3.75
3	u	Papel lija SiC 2000	1.25	3.75
3	u	Papel lija SiC 4000	1.25	3.75
1	u	Paño de pulido base metal	20	20
15	d	Pulidora Struers LaboPol21	1.69	25.35
1	u	Spray diamante 1 micra	80	80
1	u	Ultrasonidos J.P. Selecta Ultrasons	331.66	331.66
TOTAL elementos de la preparación de la muestra: 822.01 €				

1.2 Ensayos triboelectroquímicos

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
2	u	Bola de titanio	30	60
6	u	Bola de alúmina	30	180
3	u	Bola de polietileno	30	90
22	d	Potenciostato SOLARTRON 1860	12	264
1	u	Electrodo de referencia Ag/AgCl	215	215
1	u	Electrodo auxiliar de Platino	240	240
1	m	Cable conexión electrodo trabajo - bnc	33.65	33.65
1	m	Cable conexión electrodo referencia - bnc	33.65	33.65
1	m	Cable conexión electro auxiliar - bnc	33.65	33.65
2	u	Adaptador Banana - Cocodrilo	4	8
11	d	Tribómetro MT 60/NI/CORR	33	363
1	u	Ordenador personal potenciostato (portátil)	400	400
1	u	Ordenador personal tribómetro (torre)	600	600
TOTAL elementos de los ensayos electroquímicos: 2520.95 €				

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1.3 Caracterización morfológica

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
6	h	Microscopio de barrido Jeol SEM 6200	13	78
6	d	Microscopio confocal Olympus 3100 lext	24	144
TOTAL elementos de la caracterización morfológica: 222€				

1.4 Materiales auxiliares, Reactivos y EPI's

1.4.1- Materiales auxiliares

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
2	u	Vaso precipitados 250 mL	5.4	10.8
3	u	Matraz aforado 500 mL	8.77	26.31
1	u	Pinzas de laboratorio	1.8	1.8
10	l	Bala de aire ABELLÓ LINDE	4.3	43
1	u	Balanza electrónica NJW - 300	470	470
1	u	Espátula cuchara acero	22	22
1	u	Jeringuilla	10.39	10.39
1	u	Frasco de plástico graduado 1 L	1.62	1.62
1	u	Soporte universal laboratorio	14.4	14.4
1	u	Pinza con nuez giratoria	14.4	14.4
TOTAL elementos de materiales auxiliares: 614.72 €				

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

1.4.2- Reactivos

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
2	L	Etanol 96 % v/v PANREAC	5.4	10.8
15	L	Agua destilada	4.9	73.5
1	u	NaCl	17.78	17.78
1	u	CoCl ₂	134	134
TOTAL reactivos: 236.08 €				

1.4.3- Equipos de protección individual (EPI's)

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
1	ud	Bata de laboratorio	15	15
1	1 x 100 ud	Guantes desechables	7	7
TOTAL elementos EPI's: 22 €				

1.5 Mano de obra

Cantidad	Ud	Concepto	Precio unitario (€)	Total (€)
300	h	Ingeniero Químico	50	15000
60	h	Tutor	80	4800
TOTAL elementos mano de obra: 19800 €				

Estudio y selección de biomateriales para el diseño de prótesis articulares de cadera que operan bajo condiciones de desgaste y corrosión inmersas en líquido sinovial

2. PRESUPUESTO TOTAL

Capítulo	Concepto	Importe (€)
1.1	Preparación superficial de la muestra	822.01
1.2	Ensayos electroquímicos y triboelectroquímicos	2520.95
1.3	Caracterización morfológica	222
1.4	Materiales auxiliares. Reactivos. EPI's	872.8
1.5	Mano de obra	19800
TOTAL:		24237.76 €

Asciende el Presupuesto anterior a la expresada cantidad de **VEINTICUATRO MIL DOSCIENTOS TREINTA Y SIETE EUROS CON SETENTA Y SEIS CÉNTIMOS.**

PRESUPUESTO	24,237.76 €
Gastos generales	2,423.76 €
PRESUPUESTO TOTAL	26,661.54 €

Asciende el Presupuesto total a la expresada cantidad de **VEINTESEIS MIL SEISCIENTOS SESENTA Y UN EUROS CON CINCUENTA Y CUATRO CÉNTIMOS.**

