



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO DE UN SISTEMA DE
CUANTIFICACIÓN DE METALES DISUELTOS
EN FLUIDOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS
PARA LA MEJORA DE BIOMATERIALES
UTILIZADOS EN PRÓTESIS ARTICULARES**

AUTOR: CRISTINA CATALÁ MARTÍNEZ

TUTOR: ANNA IGUAL MUÑOZ

COTUTOR: JAVIER NAVARRO LABOULAIS

Curso Académico: 2013-14

ÍNDICE

DOCUMENTO 1: MEMORIA.....	1
DOCUMENTO 2: PLIEGO DE CONDICIONES	143
DOCUMENTO 3: PRESUPUESTO	155



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

DOCUMENTO 1: MEMORIA

ÍNDICE

1. OBJETIVO	9
1.1. Objetivo general.....	9
1.2. Objetivos específicos.....	9
2. JUSTIFICACIÓN	11
3. ANTECEDENTES	13
4. ALCANCE Y METODOLOGÍA	15
4.1. Alcance del TFG	15
4.2. Metodología general del TFG	15
5. LOCALIZACIÓN	19
6. GENERALIDADES DE LAS PRÓTESIS ARTICULARES	21
6.1. Prótesis articulares.....	21
6.1.1. Prótesis de cadera	21
6.2. Biomateriales utilizados en prótesis articulares	24
6.2.1. Características de los materiales.....	25
6.2.2. Tipos de biomateriales	26
6.2.3. Materiales empleados en cada uno de los componentes de la articulación	33
6.3. Problemas asociados al uso de prótesis articulares.....	36
6.3.1. Desgaste y fricción.....	36
6.3.2. Corrosión	38
6.3.3. Tribocorrosión	40
6.4. Niveles de iones metálicos en el cuerpo humano.....	42
6.5. Ensayos in vitro	46
6.5.1. Tribómetro	46
6.5.2. Simuladores.....	48
6.5.3. Fluido corporal simulado (SBF).....	54
7. SISTEMAS DE CUANTIFICACIÓN DE METALES DISUELTOS	57
7.1. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) ..	57
7.2. Espectroscopía de absorción atómica.....	58
7.2.1. Fuentes de radiación	59
7.2.2. Atomizadores	61
7.2.3. Interferencias en espectroscopía de absorción atómica	65
7.3. Elección del sistema de cuantificación.....	66

8. DISEÑO DEL SISTEMA DE MEDIDA	71
8.1. Instrumentación	73
8.1.1. Instrumentación utilizada para la toma de muestras	73
8.1.2. Instrumentación utilizada para la cuantificación de metales disueltos.....	77
8.1.3. Otra instrumentación utilizada	83
8.2. Reactivos	83
8.3. Procedimiento de análisis	84
8.3.1. Protocolos de limpieza	84
8.3.2. Preparación de los patrones	85
8.3.3. Calibración del equipo de absorción atómica	88
8.3.4. Puesta en marcha del sistema.....	91
8.3.5. Tratamiento de datos.....	98
9. MANTENIMIENTO, SEGURIDAD Y CONTROL	99
9.1. Normas generales de trabajo en el laboratorio	99
9.1.1. Plan de emergencia	100
9.1.2. Medidas contra incendios	100
9.1.3. Protocolo del laboratorio	101
9.2. Instalaciones y equipos	101
9.2.1. Área de trabajo.....	102
9.2.2. Instrumentación	102
9.3. Gestión de residuos en el laboratorio.....	108
10. CONCLUSIONES	111
11. REFERENCIAS	113
12. ANEXOS	121
Anexo I. VALIDACIÓN DEL SISTEMA DE DETECCIÓN DE METALES DISUELTOS	123
Anexo II. FICHAS DE SEGURIDAD DE LAS SOLUCIONES PATRÓN	139
Anexo III. FICHA DE SEGURIDAD DEL ÁCIDO NÍTRICO	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Detalle de un cuadro de actividad del grafo CPM.....	16
Figura 2. Representación de un grafo CPM con las duraciones, relaciones de precedencia de las actividades del TFG.	17
Figura 3. Anatomía de una cadera normal [10].	22
Figura 4. Cadera con osteoartritis [10].....	22
Figura 5. Los componentes individuales del reemplazo total de cadera (izquierda). Implante en la cadera (derecha) [10].....	23
Figura 6. Usos clínicos de los biomateriales inorgánicos [8].....	25
Figura 7. Aplicaciones de los polimeros en biología [8].....	28
Figura 8. Esquema de una situación de desgaste y corrosión.	41
Figura 9. Ilustración esquemática de los mecanismos de degradación de CoCrMo sujeta a tribocorrosión [27].	41
Figura 10. Producción de Co estimada tras un implante de cadera de CoCr [41].	44
Figura 11. Resultados del desgaste para distintas prótesis de cadera desde el implante hasta 5 millones de ciclos (5 años de servicio in vivo) [42].	44
Figura 12. Comparación de las cantidades relativas de cobalto, cromo y molibdeno, en sangre (izquierda) y en la orina (derecha) tras un implante Metalsur ($\text{Co}_{28}\text{Cr}_6\text{Mo}_{0.02}\text{C}$) [34].....	45
Figura 13. Representación esquemática de un tribómetro bola sobre disco con movimiento recíproco.	47
Figura 14. Sistemas de desgaste tribológico más utilizados. a) <i>Pin-on-Disk</i> b) <i>Crossed Cylinders</i> c) <i>Ball-on-Plate</i>	47
Figura 15. Movimiento angular y orientación de los componentes relativos a la línea de carga del fémur para un simulador de cadera [54].	50
Figura 16. Simulador de desgaste de cadera de movimiento biaxial.....	51
Figura 17. Cámara de prueba de un simulador de marcha con prótesis de cadera.	52
Figura 18. Simulador de cadera sin cámara de lubricación [55].	52
Figura 19. Esquema de un simulador de cadera [56].....	53
Figura 20. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco [81].	60
Figura 21. Sección de una lámpara de descarga sin electrodos [81].	61
Figura 22. Componentes de un atomizador de llama [84].....	62
Figura 23. Sección de un horno de grafito de tipo Massman [84].	64
Figura 24. Límites de detección para las técnicas de espectroscopia atómica más utilizadas [77].	68

Figura 25. Orden de magnitud del coste de los equipos de espectroscopia atómica [77].	69
Figura 26. Diagrama de bloques básico del sistema de medida a diseñar.	71
Figura 27. Esquema de un sistema por inyección de flujo, FIA.	74
Figura 28. FIAS 100 sistema por inyección de flujo para absorción atómica de PerkinElmer [91].	75
Figura 29. Automuestreador AS 900 PerkinElmer [92].	76
Figura 30. Espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z equipado con muestreador automático de horno de grafito AS 900 [93].	76
Figura 31. Espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [93].	77
Figura 32. Detalle del horno de grafito de un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [93].	78
Figura 33. Lámparas de cátodo hueco de distintos diámetros 37mm (izquierda y 50mm (derecha) [96].	81
Figura 34. Diagrama de bloques del sistema de detección de metales disueltos en fluidos fisiológicos simulados.	93
Figura 35. Diagrama de flujo para la detección de metales disueltos durante el periodo running-in.	96
Figura 36. Diagrama de flujo para la detección de metales disueltos durante el estado estacionario.	96
Figura 37. Electrodo de trabajo antes del pulido (izquierda), después del pulido (centro), y después del ensayo tribológico (derecha).	123
Figura 38. Tribómetro Ball-on-Disk de la casa Microtest S.A., modelo MT 60/NI/CORR.	125
Figura 39. Electrodo de referencia (izquierda) y auxiliar (derecha).	126
Figura 40. Disposición de los electrodos en la celda electroquímica.	126
Figura 41. Equipo de absorción atómica.	130
Figura 42. Curva de calibrado del cobalto por absorción atómica para $\lambda = 240.7\text{nm}$ a 20mA.	131
Figura 43. Detalle de los caudalímetros de fuel y aire en el equipo de absorción atómica.	132
Figura 44. Curva de calibrado del cromo por absorción atómica para $\lambda = 357.9\text{nm}$ a 20mA.	133
Figura 45. Concentración de cobalto frente al tiempo durante el ensayo de tribocorrosión a OCP y a potencial aplicado.	135
Figura 46. Concentración de cromo frente al tiempo durante el ensayo de tribocorrosión a OCP y a potencial aplicado.	135
Figura 47. Evolución del potencial con el tiempo durante el ensayo de tribocorrosión a OCP.	137
Figura 48. Evolución de la intensidad con el tiempo para el ensayo de tribocorrosión a potencial aplicado de 0.1V.	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de las tareas del TFG, su duración y precedencia.....	15
Tabla 2. Ventajas, desventajas y ejemplos de los biomateriales utilizados en implantes articulares.	27
Tabla 3. Porcentaje de los distintos metales para varias aleaciones de Co-Cr [4]......	33
Tabla 4. Propiedades mecánicas de algunos biomateriales ortopédicos [4]......	34
Tabla 5. Media aproximada de las concentraciones de metales en sangre, orina y fluido sinovial normal sin implante de cadera (ng/mL o ppb) [4].	42
Tabla 6. Concentración de metales en sangre, orina y fluido sinovial tras implante total de cadera (ppb)......	43
Tabla 7. Condiciones de ensayo para un simulador de cadera según la norma ISO 14242-1 [54]. .	50
Tabla 8. Concentración de metales en lubricantes para distintos ensayos en simuladores de cadera (ppm)......	53
Tabla 9. Disoluciones empleadas para la simulación de los fluidos biológicos.....	55
Tabla 10. Composición y temperatura de operación de los diferentes tipos de llamas.....	63
Tabla 11. Límites de detección para algunos elementos seleccionados [77, 81].	64
Tabla 12. Tabla resumen para la elección de la técnica analítica a utilizar [77].	69
Tabla 13. Resumen de los valores de concentración mínima y máxima de los metales disueltos in vivo (ppb).	85
Tabla 14. Concentración en metales de cada uno de los patrones.	85
Tabla 15. Volúmenes de ácido nítrico y de la primera solución necesarios para la obtención de las concentraciones de cada patrón de cobalto.....	86
Tabla 16. Volúmenes de ácido nítrico y de la primera solución necesarios para la obtención de las concentraciones de cada patrón de cromo.	87
Tabla 17. Volúmenes de agua destilada y de la primera solución necesarios para la obtención de las concentraciones de cada patrón de molibdeno.	87
Tabla 18. Frecuencia de extracción de cada una de las muestras.	91
Tabla 19. Ajustes de las lámparas utilizadas para el espectrómetro PinAAcle 900Z.	97
Tabla 20. Programa de temperaturas del horno de grafito para los metales a analizar.	97
Tabla 21. Riesgos y medidas de prevención de los equipos utilizados en el sistema de detección de metales.....	103
Tabla 22. Fallos y correcciones llevados a cabo en el automuestreador.....	108
Tabla 23. Composición de la aleación de CoCrMo de alto contenido en carbono.	124

Tabla 24. Parámetros del ensayo a circuito abierto.....	128
Tabla 25. Parámetros del ensayo a 0.1V.....	128
Tabla 26. Volumen de disolución madre necesario para la preparación de las distintas concentraciones de cobalto.....	129
Tabla 27. Absorbancia obtenida para cada uno de los patrones de cobalto para $\lambda = 240.7\text{nm}$ a 20mA.....	130
Tabla 28. Volumen de disolución madre necesario para la preparación de las distintas concentraciones de cromo.....	131
Tabla 29. Absorbancia obtenida para cada uno de los patrones de cromo para $\lambda = 357.9\text{nm}$ a 20mA.....	132
Tabla 30. Absorbancia del Co y el Cr en cada una de las muestras durante el ensayo a OCP.....	133
Tabla 31. Resumen de las concentraciones de los metales disueltos tras el ensayo a OCP.....	134
Tabla 32. Absorbancia del Co y el Cr en cada una de las muestras durante el ensayo a 0.1V.....	134
Tabla 33. Resumen de las concentraciones de los metales disueltos tras el ensayo a 0.1V.....	134
Tabla 34. Dimensiones y peso de un sistema FIAS 100 PerkinElmer.....	151
Tabla 35. Requisitos del sistema de alimentación para un sistema FIAS 100 PerkinElmer.....	151
Tabla 36. Dimensiones de un congelador de laboratorio tipo armario.....	152
Tabla 37. Requisitos del sistema de alimentación para un congelador de laboratorio.....	152
Tabla 38. Dimensiones y peso de un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].....	153
Tabla 39. Requisitos del sistema de alimentación para un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].....	153
Tabla 40. Dimensiones y peso del sistema de refrigeración del horno de grafito de PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].....	154
Tabla 41. Requisitos del sistema de refrigeración del horno de grafito PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].....	154
Tabla 42. Tareas realizadas por el operador de planta.....	161

1. OBJETIVO

1.1. Objetivo general

El objetivo del presente Trabajo Final de Grado (TFG) es diseñar un sistema de cuantificación de metales disueltos (cobalto, cromo, molibdeno) en simuladores de cadera para el diseño y ensayo de los biomateriales utilizados en prótesis articulares, cuyo mecanismo principal de degradación es la acción combinada del desgaste y la corrosión.

1.2. Objetivos específicos

Para llevar a cabo el objetivo general de este trabajo será necesario completar los siguientes objetivos parciales:

- Definir la articulación de cadera así como los componentes de las prótesis que la sustituyen.
- Definir los biomateriales utilizados para este tipo de prótesis articulares.
- Identificar y cuantificar in vivo los metales disueltos en estos fluidos en pacientes con prótesis de cadera metal-metal y concretamente de aleaciones en base cobalto.
- Seleccionar la instrumentación adecuada para llevar a cabo la instalación para la realización de medidas continuas de iones disueltos durante el periodo de operación de un simulador de cadera.
- Establecer el control, mantenimiento y seguridad del analizador de procesos diseñado.
- Realizar ensayos preliminares que permitan evaluar la viabilidad de la técnica de cuantificación de metales elegida.

La resolución de cada uno de estos objetivos parciales llevará a la mejora de la calidad de vida de los pacientes con prótesis articulares puesto que permitirá optimizar mediante ensayos in vitro las propiedades de los biomateriales utilizados así como evaluar el tipo (características físico-químicas) de los fluidos simulados que se emplean en tales ensayos.

2. JUSTIFICACIÓN

Dentro del campo de los biomateriales y el diseño de prótesis e implantes metálicos existe actualmente una problemática asociada a la degradación de las mismas como consecuencia de los fenómenos electroquímicos de la corrosión y mecánicos del desgaste. En efecto, uno de los principales problemas que presentan las prótesis articulares hoy en día es el desgaste, pues si éste es muy elevado, puede llegar a producir el fallo mecánico y/o el aflojamiento del implante, siendo entonces necesaria su revisión con una nueva intervención quirúrgica. El desarrollo de nuevos biomateriales, procesos de fabricación y tratamientos superficiales que mejoren el comportamiento tribológico de las prótesis articulares es una de las líneas de investigación con mayor importancia en el campo de los implantes quirúrgicos.

La mejora del diseño de dichos implantes pasa por la realización de ensayos de materiales in vitro, es decir en el laboratorio tanto en tribómetros como en simuladores (equipos que reproducen la geometría y las condiciones mecánicas de las prótesis de cadera) donde se puede identificar no sólo los mecanismos de degradación sino cuantificar la disolución de iones metálicos.

Por lo tanto, se pretende realizar el diseño de un sistema de medida de iones metálicos disueltos en un simulador de cadera que opera en disoluciones que simulan el fluido sinovial humano mediante una instalación para la realización de medidas continuas de iones disueltos durante el periodo de operación en el simulador.

Con ello se podrá investigar cómo optimizar los biomateriales utilizados en las prótesis para garantizar una mayor durabilidad de éstas, con el consiguiente beneficio para el paciente, mediante la cuantificación en continuo de los metales disueltos, para evaluar la idoneidad de las aleaciones biomédicas. Seleccionando así aleaciones de base cobalto que minimicen el deterioro en prótesis de cadera metal-metal como consecuencia del mecanismo de la tribocorrosión. Asimismo permitirá evaluar la idoneidad de los electrolitos que simulan el fluido sinovial humano y que se usan en los ensayos in vitro.

3. ANTECEDENTES

El reemplazo total de una articulación o artroplastia, es un procedimiento quirúrgico en el cual se extirpa todo el conjunto y se sustituye por una prótesis articular. Debido al aumento de la artrosis y afecciones incapacitantes similares, el reemplazo total de articulaciones humanas artificiales se ha convertido en un tratamiento muy utilizado.

Aunque en el pasado, los reemplazos de articulaciones se llevaron a cabo normalmente en pacientes que tenían más de 60 años de edad. Sin embargo, hoy en día, pacientes cada vez más jóvenes y activos se enfrentan a la artroplastia.

Puesto que las prótesis de las articulaciones están sometidas a fuerzas repetidas y cíclicas, causadas por la gravedad y la acción muscular los materiales utilizados deben presentar ciertas características mecánicas tales como resistencia, elasticidad, tenacidad, baja fricción, bajo desgaste y ductilidad para su buen funcionamiento [1].

Estos materiales se conocen biomateriales, y se definen como materiales naturales o artificiales que comprenden toda o parte de una estructura viva o como dispositivos biomédicos que ejecutan o reemplazan una función natural. Son usados en los componentes que se implantan en el cuerpo humano para la reparación de algunas partes dañadas [2].

Como biomateriales ortopédicos se utilizan tanto metales, como polímeros y materiales cerámicos. Sin embargo, los metales proporcionan las propiedades mecánicas apropiadas. En implantes ortopédicos tales como de cadera y de rodilla, se utilizan principalmente aleaciones con base de cobalto [3, 4].

La biocorrosión se considera un problema para la durabilidad de los implantes en el cuerpo humano y la liberación de iones metálicos la causa de los efectos fisiológicos adversos, toxicidad y alergia a los metales [3].

A pesar de la elevada resistencia a la corrosión en aleaciones de CoCrMo que se explica por la formación espontánea de una película protectora con propiedades dieléctricas, los iones metálicos todavía pueden producirse debido al daño repetido a esta capa pasiva por procesos de desgaste tales como la adhesión y la abrasión durante el deslizamiento en los sistemas de soporte de la cadera. La eliminación de la película pasiva y la consiguiente depasivación de la aleación genera altas velocidades de corrosión, y el daño global y la pérdida de material de los componentes del rodamiento pueden ser altos [3, 5].

Debido a la todavía existente problemática de corrosión y desgaste en los sistemas articulares es necesario seguir desarrollando biomateriales y por tanto llevar a cabo estos estudios in vitro en laboratorio tanto en tribómetros como mediante el uso de simuladores de cadera, como paso previo a los ensayos clínicos [1].

4. ALCANCE Y METODOLOGÍA

4.1. Alcance del TFG

El alcance del proyecto consiste principalmente en diseñar un sistema de medida que cuantifique los metales disueltos (cobalto, cromo y molibdeno) en el fluido utilizado en un simulador de cadera.

Se realizará dicho sistema a partir de una búsqueda bibliográfica inicial en la cual se determinarán las características de los materiales a analizar. Seguidamente mediante catálogos de equipos se seleccionará la instrumentación que permite cuantificar ciertas cantidades de iones metálicos en disolución. El sistema será finalmente validado en el laboratorio.

4.2. Metodología general del TFG

La metodología seguida para la realización del presente TFG se muestra en la siguiente *Tabla 1* donde se recogen las sucesivas tareas a realizar para su elaboración, así como su duración y precedencia.

Tabla 1. Descripción de las tareas del TFG, su duración y precedencia.

Actividad	Descripción	Duración (h)	Precedencia
A	Búsqueda bibliográfica de conceptos generales	20	-
B	Búsqueda bibliográfica específica	40	A
C	Selección de la instrumentación	40	B
D	Validación del sistema seleccionado	30	C
E	Descripción de los equipos	30	C
F	Diseño de la instalación	80	D, E
G	Redacción del documento	60	F

A partir de la información de la tabla anterior se realiza un diagrama Critical Path Method (CPM) en el cual se programa el desarrollo del trabajo (*Figura 2*).

Este grafo consiste en una serie de cuadros que representan cada una de las tareas a llevar a cabo para la realización del trabajo (*Figura 1*). En ellos se debe contemplar:

- El comienzo más temprano de la actividad: fecha más temprana en que puede comenzar dicha actividad.
- La duración: duración de la tarea.
- El fin más temprano: se trata del inicio más temprano más la duración de la actividad.

- El comienzo más tardío: el tiempo de terminación más tardío menos la duración de la actividad.
- El fin más tardío: es la fecha más tardía en que se puede finalizar una actividad. Comenzando a programar las tareas desde el final, las últimas actividades se completarán con la fecha de finalización del proyecto.
- El margen de demora u holgura: se puede calcular tanto la holgura total de una actividad (tiempo que se puede retrasar una actividad sin retrasar el proyecto, se calcula como el fin más tardío menos el fin más temprano), o la holgura libre de una actividad (parte de la holgura total que puede consumirse sin afectar a la holgura de las actividades siguientes, se calcula como el comienzo más temprano de la actividad siguiente menos el fin más temprano de la actividad actual). En este caso se calcula la holgura total.

Comienzo más temprano	Duración	Fin más temprano
Nombre de tarea		
Comienzo más tardío	Margen demora	Fin más tardío

Figura 1. Detalle de un cuadro de actividad del grafo CPM.

Gracias a este diagrama es posible determinar cuál es la ruta crítica de dicho trabajo, es decir la ruta de tareas con mayor duración, determinando el tiempo más corto en el que es posible terminar el trabajo. Esta ruta está compuesta por las tareas cuya holgura total es nula. Por tanto en el caso de este TFG la ruta crítica es la ruta de tareas en sí, puesto que están todas dispuestas en serie, ninguna de ellas puede retrasarse.

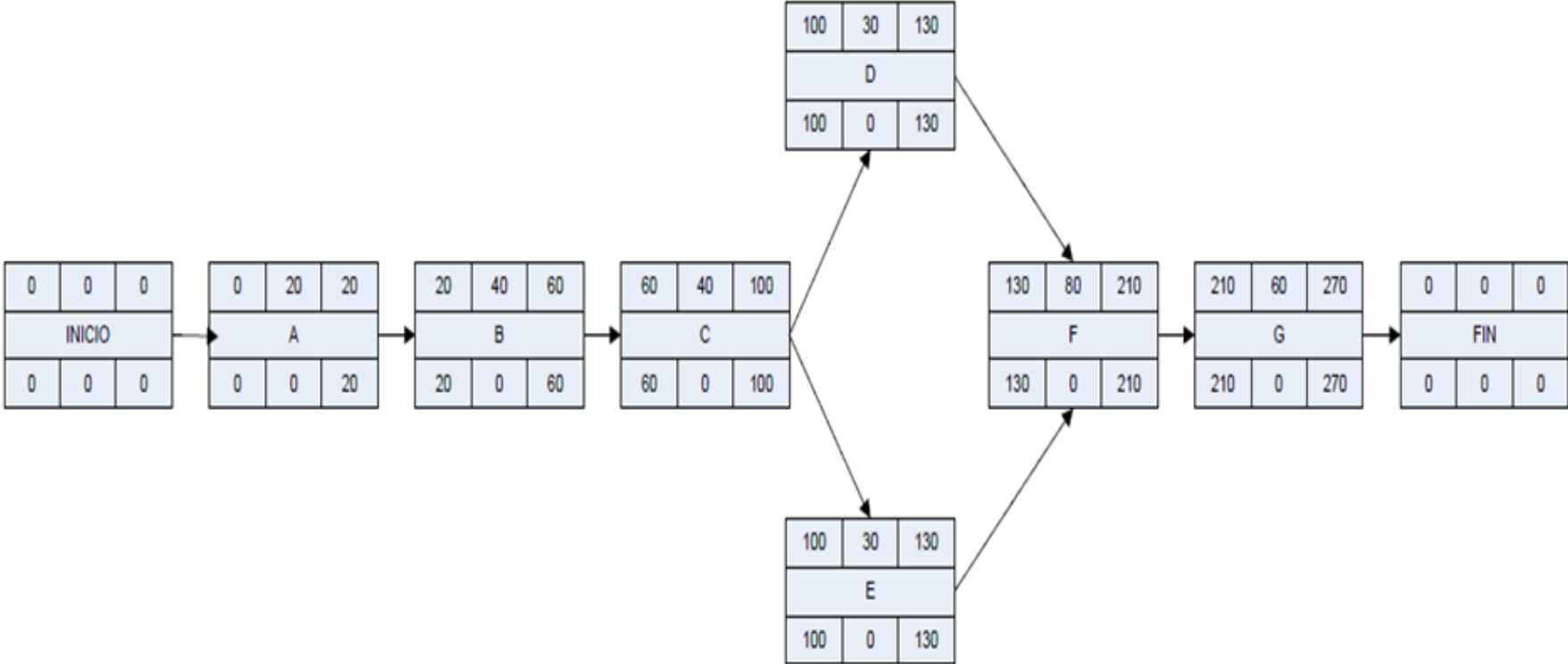


Figura 2. Representación de un grafo CPM con las duraciones, relaciones de precedencia de las actividades del TFG.

5. LOCALIZACIÓN

La instalación compuesta por el sistema de medida de iones metálicos disueltos se instalará en el Instituto de Biomecánica de Valencia (IBV), que dispone de un simulador de cadera.

El IBV es un centro tecnológico que estudia el comportamiento del cuerpo humano y su relación con los productos, entornos y servicios que utilizan las personas. Combina conocimientos provenientes de la biomecánica y la ergonomía o la ingeniería emocional y los aplica a muy diversos ámbitos con el objetivo de mejorar la competitividad del tejido empresarial a través del bienestar de las personas.

El IBV se centra en la evaluación del desgaste de las nuevas prótesis de cadera metal-metal mediante simuladores de cadera que reproducen las condiciones mecánicas y fisiológicas a las que se ve sometido el implante dentro del paciente. Mediante la instalación del sistema de cuantificación de metales disueltos, se permitirá seleccionar la aleación más adecuada para la fabricación de una nueva prótesis de cadera metal-metal con mejores prestaciones frente al desgaste y la corrosión.

Este centro dispone del espacio necesario para la realización de ensayos, la puesta a punto y el correcto funcionamiento de la instalación.

Para la realización del presente TFG se contará también con la colaboración de miembros del departamento de ingeniería mecánica y de materiales que por su parte llevarán a cabo el diseño y construcción del simulador de cadera y que permitirán dotar de un marcado carácter multidisciplinar a los trabajos propuestos.

6. GENERALIDADES DE LAS PRÓTESIS ARTICULARES

6.1. Prótesis articulares

Una prótesis es una pieza artificial, diseñada con el objetivo de sustituir una parte del cuerpo, como una articulación natural que está dañada y que no puede ser reparada. Este objeto es colocado con el fin de mejorar una función [6, 7].

Para colocar la prótesis es necesario realizar previamente la artroplastia de la articulación lesionada. La artroplastia se define como la reconstrucción quirúrgica o sustitución de una articulación degenerada o dolorosa para restablecer su movilidad en enfermedades tales como la osteoartritis o la artritis reumatoide o para corregir una deformidad congénita. Cuando se realiza una artroplastia, la colocación de una prótesis es una opción, la otra consiste en la remodelación ósea en la articulación afectada y la colocación entre los mismos de tejido blando o un disco de metal [6].

Las articulaciones sinoviales son articulaciones móviles que incluyen la cadera humana, rodilla, codo, tobillo, dedo y articulaciones de los hombros.

Muchas personas mayores se enfrentan a la degeneración de los huesos y a enfermedades de las articulaciones, por lo que requieren reemplazos articulares. Sin embargo, la complejidad de estas articulaciones y la dinámica de transferencia de cargas, plantean algunos problemas adicionales.

Las complejas configuraciones de carga en las articulaciones, como la rodilla, el codo y el tobillo hacen que estas prótesis sean muy difíciles de diseñar. Sólo el reemplazo total de la articulación de la cadera ha demostrado una gran aceptación en los últimos años [8].

6.1.1. Prótesis de cadera

La articulación de la cadera es una de las articulaciones más grandes del cuerpo humano y es lo que se conoce como una rótula. En la cadera, los huesos están conectados entre sí por ligamentos que se lubrican con el fluido sinovial (fluido viscoso que se encuentra en las articulaciones) para reducir la fricción. Se trata de una articulación esférica donde la cabeza del fémur (hueso de la cadera) se une con la pelvis en la cavidad denominada acetábulo [9, 10].

Las superficies óseas de la cabeza y la cavidad están cubiertas con cartílago articular, un tejido suave que reviste y amortigua los extremos de los huesos y les permite moverse fácilmente. El cartílago está diseñado para evitar que los huesos rocen entre sí [9, 10]. Todo esto se puede ver en la *Figura 3*.

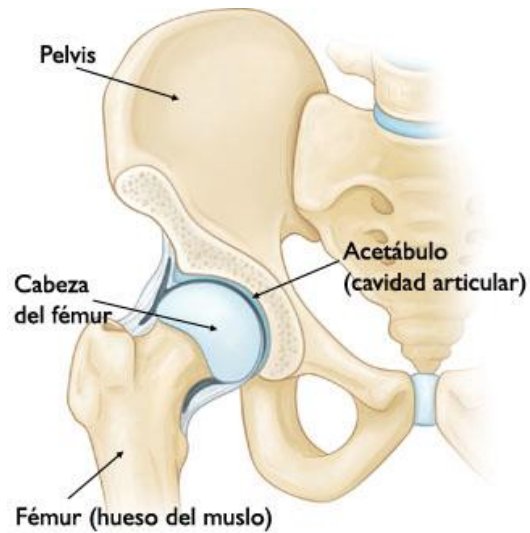


Figura 3. Anatomía de una cadera normal [10].

El objetivo principal de las articulaciones de la cadera es ayudar a apoyar la parte superior del cuerpo cuando una persona está de pie, caminando o corriendo, y para ayudar con ciertos movimientos, como la flexión y el estiramiento.

Esta articulación puede sufrir daños como un desgaste del cartílago lo que lleva a que los huesos rocen entre sí (osteoartritis) como se observa en la *Figura 4*, un ataque por error de las defensas del cuerpo al revestimiento de la articulación (artritis reumatoide) o una fractura de la cadera en sí a causa de una caída o accidente similar [9].

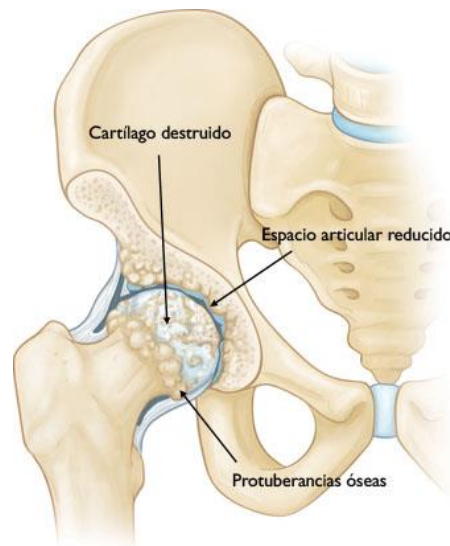


Figura 4. Cadera con osteoartritis [10].

Muchas de las condiciones tratadas con un reemplazo de cadera son relacionadas con la edad por lo que los reemplazos de cadera se realizan por lo general en los adultos mayores con edades

comprendidas entre 60 y 80 años. Sin embargo, en algunos casos puede ser necesario un reemplazo de cadera en niños o adultos jóvenes cuyas caderas se forman incorrectamente (displasia de cadera).

Desde su introducción en la década de 1960, la cirugía de reemplazo de cadera ha demostrado ser una de las formas más eficaces de la cirugía en la historia médica moderna. Con estas nuevas articulaciones de la cadera se pretende:

- Aliviar el dolor.
- Mejorar la función de la cadera.
- Mejorar la capacidad de moverse de la persona.
- Mejorar la calidad de vida.

Una articulación de cadera artificial moderna está diseñada para durar por lo menos 15 años, pero siempre existe el riesgo de que la articulación de la cadera artificial se desgaste o no funcione correctamente lo que significa que se requiere otra cirugía para repararla o reemplazarla [9].

La nueva cadera que sustituirá a la cadera dañada se compone de los siguientes componentes protésicos; *Figura 5* [10]:

- Un vástago de metal que se coloca en el centro ahuecado del fémur.
- Una cabeza de metal o cerámica que se coloca en la parte superior del vástago. Esta cabeza reemplaza la cabeza dañada del fémur.
- Una cavidad de metal que reemplaza la superficie de cartílago dañado de la cavidad (acetábulo).
- Un espaciador de plástico, cerámica o metal que se inserta entre la cabeza y cavidad nuevas para permitir una superficie con deslizamiento suave.

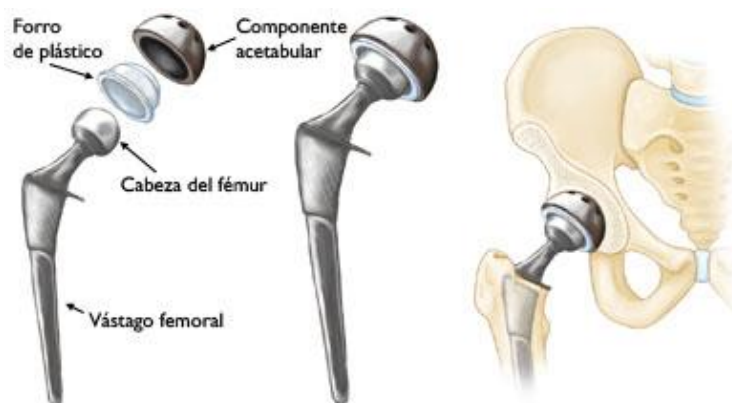


Figura 5. Los componentes individuales del reemplazo total de cadera (izquierda). Implante en la cadera (derecha) [10].

6.2. Biomateriales utilizados en prótesis articulares

Los biomateriales son usados en los componentes que se implantan en el cuerpo humano para la reparación de algunas partes dañadas. Estos materiales no deben producir sustancias tóxicas y deben ser compatibles con los tejidos del cuerpo, es decir, no deben interactuar con el sistema biológico [2, 11].

Los biomateriales ortopédicos son un gran éxito en la restauración de la movilidad y la calidad de vida en millones de personas cada año. El éxito abrumador de éstos se ejemplifica con su mercado en todo el mundo. En 2007, se gastaron 10 000 millones de dólares en implantes de rodilla y cadera [4].

Generalmente como biomateriales ortopédicos se utilizan tanto metales, como polímeros y materiales cerámicos. Sin embargo, son los metales los que se han proporcionado en los últimos años las propiedades mecánicas apropiadas tales como una alta resistencia, ductilidad, resistencia a la fractura, dureza, resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad necesaria para la mayoría de las funciones requeridas en la fijación de la fractura y la artroplastia total de cadera [4].

A pesar de las numerosas aplicaciones ortopédicas de estos biomateriales, sólo unos pocos metales, cerámicas y polímeros dominan los implantes actuales [4]. Las principales aplicaciones de algunos de estos se encuentran representados en la *Figura 6*.

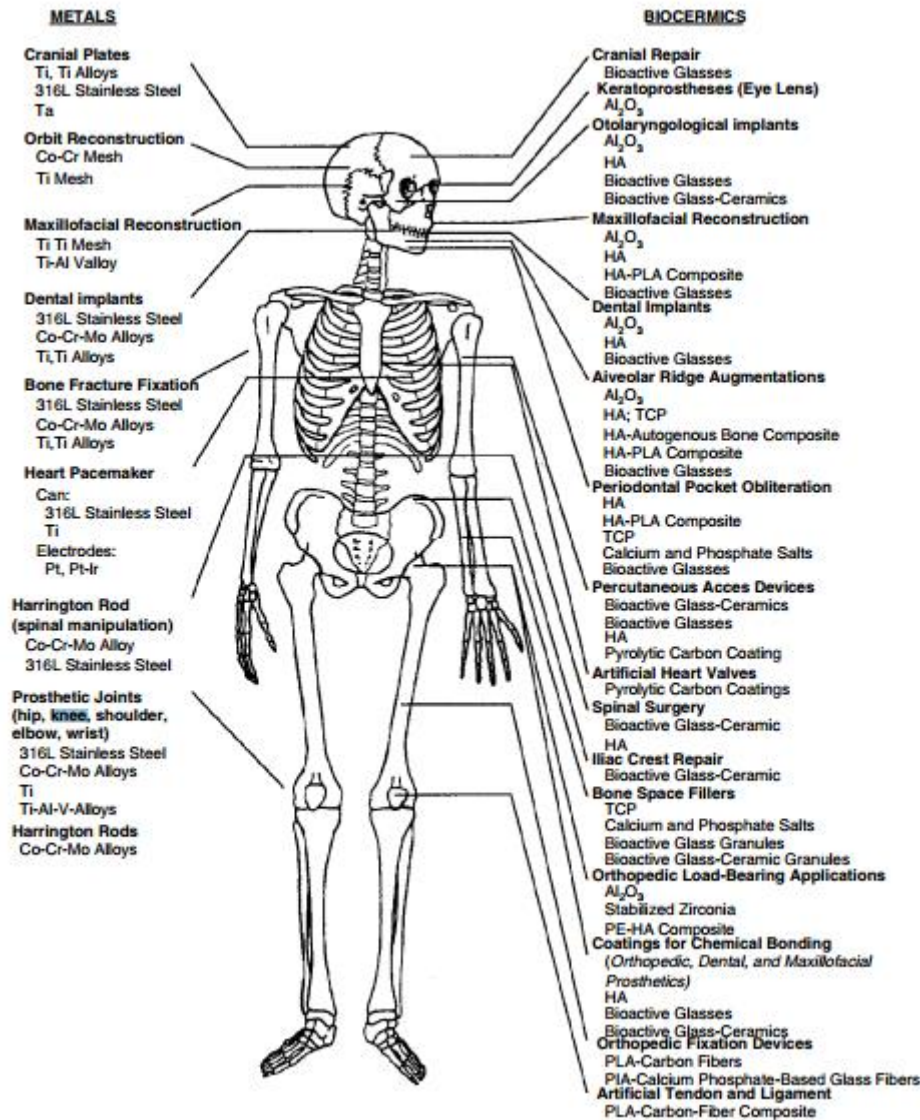


Figura 6. Usos clínicos de los biomateriales inorgánicos [8].

6.2.1. Características de los materiales

Los principios de diseño y los criterios de fabricación de los implantes ortopédicos son los mismos que para otras aplicaciones de ingeniería que requieren un miembro de soporte de carga dinámica. El esqueleto tiene numerosas funciones, pero la función principal que se representa por sus propiedades de forma, medios y materiales, es el hecho de que debe soportar carga. Entre los tejidos del cuerpo, el hueso es el que mayor resistencia ofrece frente a fuerzas de compresión. Esta resistencia se debe a su composición: el colágeno y otras moléculas le dan resistencia a la tracción, mientras que la hidroxiapatita es responsable de la resistencia a la compresión. Las cantidades relativas de estos componentes varían en diferentes etapas de la vida.

La aplicación de biomateriales para hueso y reemplazo de articulaciones sugiere que la compatibilidad mecánica, así como la biocompatibilidad son de vital importancia [8].

Cualquier material de implante debe ser biocompatible, es decir, se debe producir un grado mínimo de rechazo. Los productos resultantes de las reacciones con fluidos corporales deben ser tolerados por los tejidos corporales circundantes de tal manera que la función del tejido quede intacta.

Como se ha visto, una cadera artificial está compuesta por una serie de elementos (vástago femoral, copa acetabular, cabeza y agente fijador) cuyo diseño requiere unas restricciones de las propiedades de los materiales muy estrictas debido a la complejidad química y mecánica de la articulación de la cadera.

Los huesos y los componentes de reemplazo dentro de la articulación de la cadera deben soportar tanto fuerzas que se originan desde fuera del cuerpo, como las debidas a la gravedad; así como las fuerzas que resultan de la acción muscular al caminar [11].

Por lo tanto, se requiere que los materiales empleados en las prótesis presenten las siguientes características mecánicas:

- Módulo de elasticidad y límite elástico parecidos a los del hueso.
- Resistencia a la fatiga.
- Resistencia a la tracción.
- Ductilidad.

Por otra parte, los fluidos corporales consisten en una solución aireada y caliente que contiene aproximadamente 1% en peso de NaCl, además de otras sales y compuestos orgánicos en concentraciones relativamente bajas por lo que son muy corrosivos. Esto puede conducir, en el caso de las aleaciones de metal, no sólo a la corrosión uniforme, sino también a grietas y picaduras y, cuando hay tensiones, a la corrosión bajo tensión y a la fatiga. Se ha estimado que la tasa de corrosión máxima tolerable para las aleaciones de metales de implante es de aproximadamente $2.5 \cdot 10^{-4}$ mm por año. Es por ello por lo que también se quiere que el material sea resistente a la corrosión [11].

6.2.2. Tipos de biomateriales

Como se ha dicho anteriormente se tienen varios tipos de biomateriales que cumplen estas características y que pueden ser utilizados para la fabricación de prótesis de cadera, estos son materiales poliméricos, cerámicos y metálicos.

A continuación se presenta en la *Tabla 2* un resumen de las diferentes ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos, que serán explicadas más adelante.

Tabla 2. Ventajas, desventajas y ejemplos de los biomateriales utilizados en implantes articulares.

	Metales	Cerámicas	Polímeros
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Alta resistencia a esfuerzos de corte y tensión. - Alta resistencia al desgaste. - Buen control del acabado superficial. 	<ul style="list-style-type: none"> - Compatibilidad con el sistema músculo-esqueleto. - Similitud con las propiedades físicas del hueso. - Resistencia a la corrosión. - Inertes a los tejidos. - Resistencia a compresión alta. - Dureza alta. - Resistencia al desgaste alta. - Bajo coeficiente de fricción. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elasticidad. - Fácil moldeo y diseño de propiedades. - Biocompatibilidad en piezas grandes. - Esterilizable. - Tenacidad y alta resistencia al impacto.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Falta de compatibilidad con el medio fisiológico. - Desajuste de las propiedades mecánicas con el sistema músculo-esqueleto. - Corrosión del acero 316L. - Sensibilidad al rayado. - Disolución metálica. 	<ul style="list-style-type: none"> - Resistencia a tensión de corte baja. - Conformación difícil. - Reproducibilidad de las propiedades mecánicas baja. - Falta de resiliencia. - Resistencia al impacto baja. - Sensibilidad al mellado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja resistencia transversal y compresiva. - Alto régimen de deformación. - Desgaste alto contra superficies metálicas o cerámicas. - Degradación por oxidación. - Acabado superficial dificultoso. - Reacción adversa del organismo a partículas micrométricas.
Tipos	Co-Cr-Mo Ti-6Al-4V Ni-Ti Acero 316L	Alúmina Zirconia SiC	Politetilenos UHWHPE

6.2.2.1. Biomateriales poliméricos

Los materiales poliméricos sintéticos han sido ampliamente utilizados en suministros médicos desechables, materiales protésicos, materiales dentales, implantes, en ingeniería tisular y otros como sustitutos de metales y cerámicos (*Figura 7*) [12].

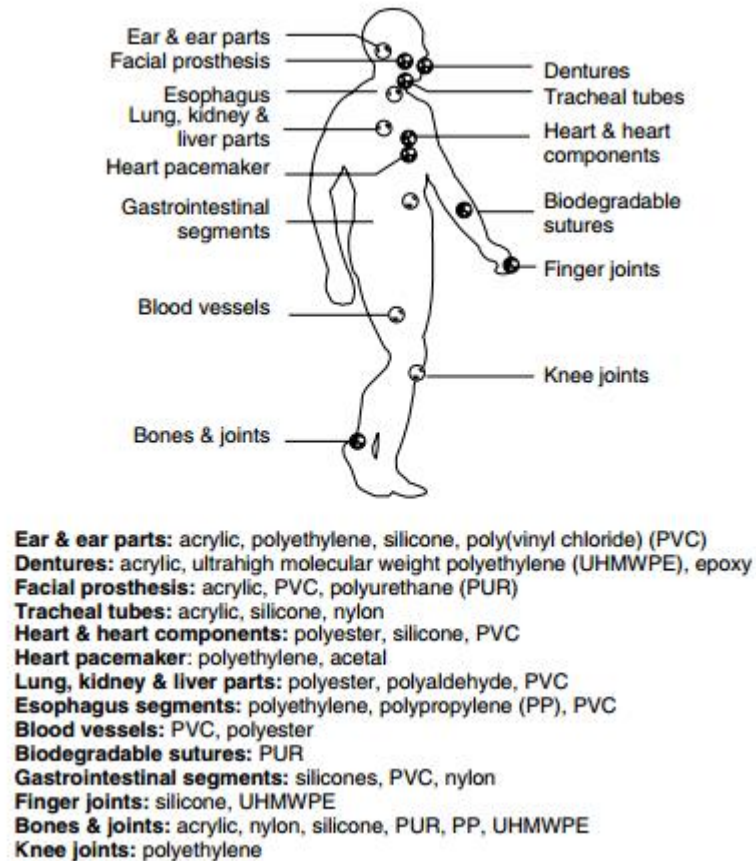


Figura 7. Aplicaciones de los polimeros en biología [8].

Las principales ventajas de los biomateriales poliméricos en comparación con los metales o materiales cerámicos son la facilidad de fabricación para producir varias formas, la facilidad de reprocesado, el coste razonable, y la disponibilidad de éstos con las propiedades mecánicas y físicas deseadas [12].

Aunque se sintetizan fácilmente cientos de polímeros que podrían ser utilizados como biomateriales, sólo entre diez y veinte se usan principalmente en fabricaciones de dispositivos médicos desechables o de implantes a largo plazo. Éstos han encontrado dos aplicaciones específicas en la ortopedia [12, 13].

En primer lugar, se utilizan como uno de los componentes de la superficie de articulación en prótesis articulares. Y en segundo lugar, se usan como interfaz entre el implante y el tejido óseo. El polímero más utilizado en este tipo de aplicaciones es el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), aunque también se utiliza el politetrafluoroetileno (PTFE) y el plexiglass (PMMA) [4, 12-14].

6.2.2.1.1. UHMWPE

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) es una resina de polietileno lineal. El peso molecular extremadamente alto de esta resina, es el responsable de sus propiedades. Tiene mayor resistencia a la abrasión y al impacto que la mayoría de los otros plásticos. Además de su tenacidad, el bajo coeficiente de fricción del polietileno produce una superficie de baja energía de adhesión. Los coeficientes de fricción tanto estáticos como dinámicos son significativamente más bajos que para el acero y la mayoría de los materiales plásticos.

Por lo tanto las aplicaciones médicas incluyen este material en prótesis y soportes quirúrgicos, debido a sus propiedades mecánicas y la excelente biocompatibilidad con tejidos humanos.

Antes de ser colocado en el cuerpo humano se le debe aplicar un tratamiento previo, como a cualquier material, esto es la esterilización. Se han utilizado varios métodos para realizarla pero el de mayor aceptación ha sido el uso de radiación gamma. Sin embargo, este tipo de esterilización tiene sus inconvenientes. Se ha mostrado que la radiación gamma propicia un ambiente que conduce a la oxidación del UHMWPE. Muchos investigadores han concluido que este proceso de oxidación es responsable de la disminución en la resistencia al desgaste del polietileno en el cuerpo humano.

Por último, el hecho de que el UHMWPE comprenda tres tipos de estructuras (cristalina, amorfa, y la interfase entre las primeras dos) provoca que la oxidación en las regiones amorfas resulte en el crecimiento de las regiones cristalinas. Este es el efecto de la oxidación que ha traído la disminución en las propiedades mecánicas del UHMWPE [15].

6.2.2.2. Biomateriales cerámicos

Los materiales cerámicos tienen como componente esencial materiales inorgánicos no metálicos. Se trata de compuestos refractarios entre los cuales se tienen los silicatos, los carburos y diversos hidruros refractarios, sulfuros y seleniuros.

Estos materiales se han utilizado por los seres humanos durante miles de años. Sin embargo, hasta hace poco, su uso era algo limitado debido a su fragilidad inherente, a la susceptibilidad a las microfisuras, a su baja resistencia a la tracción y baja resistencia al impacto. En los últimos años, gracias a las técnicas innovadoras para fabricación de cerámicas, los seres humanos se han dado cuenta de que la cerámica y sus compuestos pueden ser usados para reemplazar varias partes del cuerpo, especialmente los huesos [12].

El uso de biomateriales cerámicos ofrece como ventajas una gran estabilidad y biocompatibilidad. Las claves de la excelente biocompatibilidad de estos materiales son la resistencia química y a la corrosión. Los materiales cerámicos usados para aplicaciones biomédicas se emplean generalmente como dispositivos para la sustitución funcional de los tejidos duros. Es posible encontrarlos en diversas aplicaciones en el campo de la ortopedia (como prótesis para reemplazos articulares y reconstrucción de un hueso) y restauración dental [14].

6.2.2.2.1. Alúmina

El óxido de aluminio, también llamado alúmina (Al_2O_3) tiene una estructura monofásica policristalina. Su estado de oxidación es elevado lo cual permite estabilidad hidrodinámica, resistencia química y a la corrosión. Debido a sus propiedades mecánicas, y en particular a su rigidez y dureza, la alúmina es usada principalmente en las sustituciones de tejidos duros como huesos. La dureza de la alúmina hace que sea un material resistente al desgaste. Además no induce a procesos bioquímicos en la interfase con los tejidos biológicos. Sin embargo, la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura están limitadas [15].

6.2.2.2.2. Zirconio

El óxido de zirconio (ZrO_2) tiene una estructura bifásica policristalina. El envejecimiento del zirconio puede causar rugosidades en la superficie. El zirconio cerámico tiene una menor dureza, rigidez y un tamaño de grano que la alúmina, y una mayor densidad y resistencia a la flexión, lo cual implica un menor riesgo de rotura en las aplicaciones ortopédicas.

El zirconio cerámico es relativamente resistente a la mayoría de las condiciones de los tratamientos empleados para las cerámicas convencionales. La abrasión de partículas en el aire es considerado como el método más efectivo para el tratamiento del zirconio y la mejora de las rugosidades de la superficie. Sin embargo, este método puede introducir micro roturas entre los granos que pueden dañar la longevidad del material cerámico [15].

Las propiedades del zirconio dependen del tamaño de partícula y de la técnica de fabricación de éste [14, 15].

6.2.2.2.3. Carburo de Silicio

El carburo de silicio, SiC , es un compuesto de carbono y sílice. Se ha establecido como un material de alto rendimiento para cojinetes de fricción y juntas. Presenta una fuerte resistencia a la corrosión y al desgaste en condiciones de lubricación. Hay, sin embargo, algunas aplicaciones técnicas en las que las cerámicas todavía causan problemas, pues el comportamiento de fricción puede aumentar de forma instantánea y volverse inestable debido a la falta de agua entre los contactos deslizantes. Algunos medios químicamente agresivos, como agua pura desionizada, también pueden causar el fallo prematuro de los componentes de la cerámica, ya que tienen un alto desgaste, e incluso una alta corrosión. Experimentos de corrosión electroquímica muestran que la oxidación del SiC y la formación de sílice tienen lugar a potenciales anódicos elevados. Sin embargo, mediante el seguimiento de la concentración de sílice en el agua se ha mostrado que el desgaste es significativamente menor cuando se aplicaron los potenciales catódicos [14].

6.2.2.3. Biomateriales metálicos

Los metales son utilizados como biomateriales debido a su excelente conductividad eléctrica y térmica y a sus propiedades mecánicas. Se emplean ampliamente para la producción de muchos tipos de dispositivos médicos de usos variados. La mayoría se utilizan para la fabricación de instrumentos quirúrgicos, de prótesis ortopédicas y dentales o como dispositivos para la osteosíntesis. De hecho, los materiales metálicos se emplean generalmente para reemplazar los tejidos duros, tales como huesos (articulaciones totales de cadera y de rodilla) o dientes. Esto depende de sus propiedades mecánicas, que hacen posibles diferentes diseños de prótesis para soportar grandes cargas, incluso con pequeñas secciones de trabajo, y de su resistencia a la corrosión [12, 14].

Como ya se ha explicado, los fluidos biológicos in vivo son extremadamente corrosivos para los metales. Las consecuencias de esto son la pérdida de material seguido por el aflojamiento aséptico del implante con una contaminación no deseada y peligrosa de los tejidos circundantes [14].

Con el fin de fomentar el proceso de osteointegración los metales utilizados en los implantes ortopédicos han comenzado recientemente a ser tratados superficialmente desde un punto de vista termoquímico. Se llevan a cabo tratamientos de superficie, tales como el mecanizado superficial, grabado con ácido, electropulido, oxidación anódica, etc. Estos métodos, sin embargo, alteran la superficie no sólo químicamente y mecánicamente, sino también topográficamente. El comportamiento a la corrosión y la biocompatibilidad del sistema dentro de los tejidos son por lo tanto también alterados ya que el fenómeno de adherencia que se produce entre la interfaz del material protésico y el entorno biológico que rodea está influenciado directamente [14].

Hay tres principales aleaciones metálicas utilizadas en la ortopedia y en particular en el reemplazo total de la articulación: aleaciones a base de titanio, aleaciones basadas en hierro (acero inoxidable) y aleaciones a base de cobalto [4, 12].

6.2.2.3.1. Aleaciones de titanio

El titanio y sus aleaciones son más recientes como materiales de implante que las aleaciones de acero y cobalto. Originalmente fueron desarrollados en la década de 1950 para aplicaciones aeroespaciales, y fueron usadas por primera vez en ortopedia en la misma época [4, 14].

El titanio puro es bastante tenaz, y su resistencia mecánica y su ductilidad pueden variar considerablemente con el contenido de oxígeno. La aleación de Ti-6Al-4V es la más ampliamente utilizada para aplicaciones ortopédicas, a pesar de que persisten algunas preocupaciones en cuanto a los efectos de vanadio y aluminio, ya que se sabe que son citotóxicos [14].

Las aleaciones de titanio son particularmente buenas debido a su alta resistencia a la corrosión. La excelente resistencia a la corrosión de Ti-6Al-4V se debe a la formación de películas de óxido altamente adherentes y protectoras que cubren las superficies de metal cuando se utiliza [4, 14].

El titanio es muy reactivo y tiene una afinidad extremadamente alta por el oxígeno, por lo que se forma una película de óxido de forma espontánea cuando la superficie metálica se expone al aire o a la humedad. De hecho, una película de óxido dañado puede repararse espontáneamente si hay trazas de oxígeno o de agua en el medio ambiente. Las condiciones anhidras, debido a la ausencia de una fuente de oxígeno pueden dar lugar a la corrosión del titanio, ya que la película protectora no se puede regenerar [14].

6.2.2.3.2. Aleaciones de acero inoxidable

Los aceros inoxidables fueron los primeros metales que se utilizaron en la ortopedia en 1926. Sin embargo, no fue hasta 1943, cuando se empezaron a utilizar los aceros como materiales fiables en los implantes.

Todos los aceros están compuestos de hierro y carbono, y pueden contener típicamente trazas de cromo, níquel y molibdeno. Otros elementos tales como manganeso, fósforo, azufre y silicio también están presentes. Todos estos elementos de la aleación afectan a las propiedades mecánicas del acero a través de la alteración de su microestructura.

Aunque las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables son generalmente menos deseables que las de las otras aleaciones de implante (menor dureza y resistencia a la corrosión), éstos poseen una mayor ductilidad en comparación con los otros metales utilizados. Este aspecto del acero le ha permitido seguir siendo popular como un material para los componentes de fijación en la artroplastia total de rodilla y una alternativa al titanio y cobalto de bajo coste [4].

Las principales desventajas de esta aleación son la susceptibilidad a la corrosión y al agrietado y su relativamente baja resistencia a la fatiga. Como resultado de esto su uso se ha visto disminuido [11].

6.2.2.3.3. Aleaciones de cobalto

Dentro de las aleaciones de cobalto se tienen dos categorías principales: las aleaciones Co-Cr-Mo y las aleaciones de Co-Ni-Cr-Mo [4, 14]. Las aleaciones a base de cobalto se utilizan en aplicaciones que requieren una buena resistencia al desgaste y la corrosión, típicamente en entornos hostiles. Estas aleaciones poseen una buena resistencia a las altas temperaturas y por lo tanto se utilizan como materiales estructurales en aplicaciones como turbinas de motor a reacción y turbinas de gas. Este tipo de aleaciones también se utilizan en las industrias de procesos químicos así como en centrales nucleares. Por último, la buena resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga, y la biocompatibilidad de las aleaciones a base de cobalto también ha llevado a su utilización como implantes ortopédicos [14].

Los dispositivos médicos fabricados con aleaciones a base de cobalto tienen que ser altamente fiables, ya que el fracaso de ciertos implantes puede ser peligroso o incluso mortal para el paciente. La longevidad de los implantes es un requisito crítico. Estas aleaciones de cobalto son ampliamente utilizadas en los reemplazos totales de cadera y, en menor medida, como tornillos y

placas óseas. También se utilizan para las válvulas del corazón y una variedad de implantes dentales [14].

Generalmente, las aleaciones de cobalto contienen altos niveles de cromo, y se añade molibdeno para reducir el tamaño de los granos y aumentar las propiedades mecánicas [14]. En la *Tabla 3* se presentan los porcentajes de los distintos metales para aleaciones de Co-Cr.

Tabla 3. Porcentaje de los distintos metales para varias aleaciones de Co-Cr [4].

Aleaciones	Ni	Co	Cr	Ti	Mo	Fe	Mn	W	C	Si
ASTM F75	<2,0	61-66	27-30	<0,05	4,5-7	<1,5	<1	<0,05	<0,35	<0,1
ASTM F90	9-11	46-51	19-20	<0,05	<0,05	<3	<2,5	14-16	<0,15	<1,0
ASTM F562	33-37	35	19-21	<1,0	9-11	<1	<0,15	<0,05	<0,05	<0,15

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de cobalto viene determinada por el cromo, el molibdeno y el contenido de tungsteno. Las características de desgaste de las aleaciones de Co-Cr-Mo y Co-Cr-Ni-Mo son similares, pero estos últimos tienen coeficientes de fricción más altos con otros materiales. Sin embargo, tiene propiedades superiores de resistencia a la fatiga mecánica. En particular en aleaciones de cobalto, se produce la formación de una película de Cr_2O_3 que actúa como una película pasiva en respuesta a la corrosión. La aleación de Co-Cr-Mo tiene una buena compatibilidad y es bien tolerado por el cuerpo humano [14].

La reactividad biológica del níquel liberado de las aleaciones de Co-Ni-Cr es un motivo de preocupación, y debido a sus escasas propiedades de fricción (desgaste) las aleaciones de Co-Ni-Cr también son inapropiadas para el uso en los componentes de una articulación. Por lo tanto, la aleación más utilizada para los componentes de los implantes totales de articulaciones es Co-Cr-Mo [4].

Aunque las aleaciones de Co-Cr-Mo son las más fuertes y más resistentes de las aleaciones utilizadas para los componentes de reemplazo de articulaciones, se debe tener cuidado para mantener estas propiedades, debido a que el uso de tratamientos de acabado también puede reducirlas [4].

6.2.3. Materiales empleados en cada uno de los componentes de la articulación

Según las propiedades mecánicas (*Tabla 4*) de cada uno de los biomateriales existentes, así como de sus características descritas en los apartados anteriores, se seleccionan los materiales óptimos a utilizar en el caso de las prótesis de cadera.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de algunos biomateriales ortopédicos [4].

Biomateriales	Designación ASTM	Módulo de elasticidad (Young) (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Resistencia a la fatiga (MPa)	Dureza (HVN)	Elongación a la fractura (%)
Hueso cortical							
Baja tensión		15,2	114t	150c/90t	30-45	*	*
Alta tensión		40,8	*	400c-270t	*	*	*
Polímeros							
UHMWPE		0,5-1,3	20-30	30-40t	13-20	60-90 (MPa)	130-500
PMMA		1,8-3,3	35-70	38-80t	19-39	100-200 (MPa)	2.5-6
Cerámicos							
Al ₂ O ₃		366	*	3790c/310t	*	20-30 (GPa)	*
ZrO ₂		201	*	7500c/420t	*	12 (GPa)	*
Metales							
Acero inoxidable	ASTM F138	190	792	930t	241-820	130-180	43-45
Aleaciones de Co-Cr							
	ASTM F75	210-253	448-841	655-1277t	207-950	300-400	4-14
	ASTM F90	210	448-1606	1896t	586-1220	300-400	10-22
	ASTM F562	200-230	300-2000	800-2068t	340-520	8-50 (RC)	10-40
	ASTM 1537	200-300	960	1300t	200-300	41 (RC)	20
Aleaciones de Ti							
CPTi	ASTM F67	110	485	760t	300	120-200	14-18
Ti-6Al-4V	ASTM 136	116	897-1034	965-1103t	620-689	310	8

c: Compresión / t: Tracción / RC: Escala de dureza Rockwell.

5.2.3.1. *Vástago femoral y cabeza del fémur*

En los diseños de prótesis de cadera primarios, tanto el vástago femoral como la cabeza del fémur eran del mismo material, un acero inoxidable. Se han introducido mejoras posteriores, incluyendo la utilización de otros materiales a parte del acero inoxidable y, además, la construcción del vástago y la cabeza de diferentes materiales. De hecho, actualmente el vástago femoral se construye a partir de una aleación de metal que puede ser cobalto-cromo-molibdeno o titanio y únicamente se utiliza el acero inoxidable 316L que tiene un contenido muy bajo de azufre.

Varias aleaciones de Co-Cr-Mo se utilizan para prótesis de cadera artificial. Se ha encontrado una aleación que es especialmente adecuada, el diseño F75, cuyas características de corrosión y la fatiga son excelentes.

Las recientes mejoras para este tipo de prótesis incluyen el uso de un material cerámico para la cabeza del fémur en lugar de las aleaciones metálicas anteriormente mencionadas. Los materiales cerámicos utilizados son un óxido de aluminio de elevada pureza y policristalino u óxido de zirconio, que son más duros y más resistentes al desgaste que los metales, y generan tensiones de fricción más bajas en la articulación. Sin embargo, los módulos de elasticidad de estas cerámicas son muy grandes y la tenacidad a la fractura de la alúmina es relativamente baja. Por lo tanto, el vástago femoral se fabrica mediante alguna de las aleaciones anteriores, y luego se une a la bola de cerámica. Es así como en muchas ocasiones se encuentra este componente como una unidad de dos piezas [11].

5.2.3.2. *Copa acetabular*

Algunas de las copas acetabulares se hacen de aleaciones metálicas biocompatibles o de óxido de aluminio. Sin embargo, es más común que éstas estén hechas de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Este material es prácticamente inerte en el entorno del cuerpo y tiene una excelente resistencia al desgaste, además, tiene un muy bajo coeficiente de fricción cuando está en contacto con los materiales utilizados para el componente de la cabeza del fémur [11].

5.2.3.3. *Agente fijador*

En las caderas artificiales es importante la unión del vástago femoral en el fémur y de la copa acetabular a la pelvis. Una fijación insegura de cualquiera de los componentes conduce a un aflojamiento de ese componente y a la degradación acelerada de la articulación. El agente de fijación se utiliza por tanto para unir estos dos componentes protésicos a sus estructuras de hueso circundante. El agente de fijación más utilizado es el polimetacrilato de metilo o un cemento óseo poliacrílico que se polimeriza in situ durante la cirugía. Esta reacción debe controlarse cuidadosamente debido a que el calor liberado durante la polimerización puede conducir a daños en el tejido óseo. El cemento acrílico ha contribuido en algunos casos al

aflojamiento del vástago femoral ya que es frágil y no se adhiere bien con el implante metálico y tejido óseo. Se ha encontrado que se forma una unión implante-hueso más segura cuando el vástago y la copa están recubiertos con una capa de superficie porosa que consiste en un metal sinterizado en polvo. Después de la implantación, el tejido óseo crece en la red de poros de tres dimensiones y de ese modo fija el implante al hueso [11].

6.3. Problemas asociados al uso de prótesis articulares

Aunque los materiales metálicos que se utilizan en la fabricación de implantes ortopédicos se consideran altamente biocompatibles, esto no quiere decir que sean inertes, puesto que una vez implantados en el cuerpo humano éstos se degradan con el tiempo. A pesar de su gran éxito en el largo plazo también se han asociado con respuestas de los tejidos locales y remotos adversos. Por lo general, la degradación (generada por el desgaste y la corrosión electroquímica) de estos biomateriales es la causante de estos efectos adversos. Se pueden distinguir tres mecanismos por los cuales produce este deterioro del material metálico implantado: desgaste mecánico, corrosión (disolución electroquímica) o una combinación de ambos procesos (tribocorrosión) [4, 16, 17].

Esta degradación es indeseable por dos razones: en primer lugar disminuye la integridad estructural del implante, pudiendo llegar a perder su función, y en segundo lugar provoca la liberación de residuos metálicos que pueden provocar reacciones biológicas adversas en el paciente [17].

La biocompatibilidad del implante depende por lo tanto del tipo y cantidad de la degradación producida por el desgaste y la corrosión electroquímica.

A pesar de que los beneficios proporcionados por estas prótesis a los pacientes, en términos de dolor, movilidad y calidad de vida son inmensurables, es importante conocer los problemas asociados con los implantes para la comprensión de la investigación ortopédica actual [4].

6.3.1. Desgaste y fricción

Los problemas de la fricción y el desgaste de la prótesis de sustitución de articulaciones de cadera se han tratado por muchos autores debido a su importancia crucial en el funcionamiento de estos dispositivos y a la consiguiente reacción de estos residuos en los tejidos humanos. En efecto, el factor más importante que afecta a la longevidad de los implantes ortopédicos es la formación de partículas de desgaste, que se ha vinculado a problemas tales como la inflamación del tejido, la pérdida ósea y aflojamiento del implante [4, 18].

El desgaste implica la pérdida de material en forma de partículas como consecuencia del movimiento relativo entre dos superficies. Cuando se colocan dos materiales juntos bajo carga sólo estarán en contacto en una pequeña área donde haya picos más altos o imperfecciones del material. Las interacciones de uniones electro-repulsivas y atómicas se producen en los contactos

individuales y cuando las dos superficies se deslizan una respecto a la otra, estas interacciones se interrumpen; lo que resulta en la liberación de material en forma de partículas (partículas de desgaste). Estas partículas liberadas se pueden perder del sistema, transferirse a la superficie de contacto o permanecer entre las superficies deslizantes [4].

Existen principalmente tres procesos de desgaste [4, 17]:

- Desgaste por abrasión: es el resultado de la acción de corte o rayado de las superficies de fricción debido a asperezas en dichas superficies o la presencia entre ellas de partículas de alta dureza (abrasivas).
- Desgaste por adhesión o fricción: se produce como resultado del rozamiento entre superficies en contacto.
- Desgaste por fatiga: en este proceso se alternan episodios de carga y descarga resultando en la formación de grietas superficiales que se propagan formando partículas que a su vez se desprenden de la superficie.

Durante el desgaste, en un periodo inicial, el movimiento relativo de las superficies hace que un gran número de asperezas se formen, lo que resulta en una alta tasa de desgaste. Después de este período inicial, el contacto real se incrementa y se puede decir que las dos superficies se han adaptado la una a la otra. Con el tiempo, las tasas de desgaste disminuyen y eventualmente se vuelven linealmente dependientes de la fuerza de contacto [4].

Los distintos tipos de materiales ortopédicos y parejas de éstos producen diferentes cantidades y tipos de partículas de desgaste.

Se ha encontrado que las tasas de desgaste de los implantes aumentan con [4]:

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

El resultado del desgaste mecánico es la liberación de partículas metálicas al organismo. En efecto, se ha descrito que las prótesis metal-metal producen aproximadamente de $6,7 \times 10^{12}$ a $2,5 \times 10^{14}$ partículas por año, las cuales tienen un tamaño del orden de los nanómetros (20-90 nm), con un tamaño medio de 50 nm. Estas partículas están presentes en el líquido sinovial, en los tejidos alrededor de la prótesis, y además se han encontrado en los ganglios linfáticos, en el hígado y en el bazo de pacientes con artroplastias [17, 19, 20].

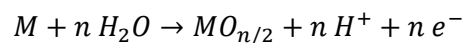
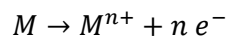
6.3.2. Corrosión

La corrosión es una reacción interfacial de un material con su medio que produce una pérdida de material o la disolución de alguno de los constituyentes del material en el medio. Ésta ha sido considerada como uno de los principales problemas para los biomateriales metálicos [1, 21].

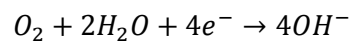
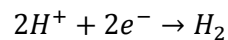
Se produce cuando los átomos del metal se ionizan en solución, o se combinan con el oxígeno u otros elementos en solución, formando compuestos químicos que, o bien se desprenden de la pieza principal del metal o se disuelven [14].

Se trata de un mecanismo electroquímico resultante de dos reacciones de electrodos complementarios, la reacción anódica y catódica. Éstas se dan a una diferencia de potencial entre el metal y la disolución [14, 21, 22].

La reacción anódica tiene lugar cuando el metal (M) se oxida, lo cual produce óxido y/o sales y provoca la liberación de n electrones (e^-) [14, 21]:



La reacción catódica consume los electrones liberados por la reacción anódica a través de una reducción de los elementos químicos presentes en el ambiente [14, 21]:



Debido al necesario equilibrio de cargas, las reacciones anódica y catódica deben ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad. Durante el fenómeno existe un flujo de corriente a nivel microscópico causado por el paso de los electrones producidos en el ánodo para ser consumidos en el cátodo. Por otra parte, la reacción catódica tiene un potencial electroquímico que depende entre otros factores del pH de la solución [14].

Para determinar cómo y porqué se corroe un determinado material metálico existen dos características fundamentales [17]:

- La fuerza termodinámica (variación en la energía libre de Gibbs) que impulsa al proceso de corrosión (reacción redox) a producirse.
- La barrera cinética que limita la velocidad de dicha reacción.

El fenómeno de corrosión puede afectar a toda la superficie del implante (corrosión generalizada) y/o puede producirse solamente en áreas discretas o localizadas afectando a regiones del implante donde existen grietas o fisuras en las cuales los fluidos biológicos se quedan estancados (corrosión por fisura), o puede afectar a sitios puntuales, orificios de la superficie del implante (corrosión por picadura).

El comportamiento a la corrosión de los materiales metálicos utilizados en implantes está influenciada por varios factores tales como [22]:

- El propio material (composición química, microestructura, condiciones de la superficie).
- El ambiente externo que lo rodea (pH, temperatura, contenido de oxígeno, presencia de proteínas).
- Proceso fabricación del biomaterial (tratamientos térmicos, presencia de grietas o irregularidades).

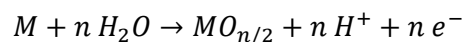
El entorno del cuerpo humano casi siempre contiene oxígeno y el pH es generalmente neutro. Sin embargo hay condiciones en las que la corrosión puede estar presente para todos los metales (a excepción del oro y el platino). En este sentido, el problema principal para los componentes metálicos implantados en el cuerpo humano es el riesgo de corrosión que puede causar la pérdida de resistencia, desgaste del material o fenómenos indeseables en el tejido circundante debido al exceso de iones metálicos. La prevención y el control de la velocidad de esta corrosión son esenciales [14].

Los materiales metálicos utilizados en los implantes de cadera son aleaciones resistentes a la corrosión y entran en la categoría de materiales pasivos, ya que poseen una capa pasiva extremadamente tenaz y delgada [5].

6.3.2.1. Película pasiva

La mayoría de las aleaciones utilizadas en los dispositivos ortopédicos se basan en la formación de películas pasivas para evitar que tenga lugar una oxidación significativa. Estas películas consisten en óxidos metálicos, que se forman de manera espontánea al reaccionar con el agua en la superficie del metal de forma que impiden su posterior transporte de los iones metálicos y/o electrones al otro lado de la película [4, 21].

Esta película se forma siguiendo la reacción que se presenta a continuación [21]:



La composición de esta capa en el caso de la aleación de CoCrMo es predominantemente óxido de cromo (Cr_2O_3) con algunas contribuciones de otros óxidos [3].

Estas películas pasivas deben presentar ciertas características para ser capaces de limitar aún más la oxidación. Deben ser compactas y cubrir totalmente la superficie del metal, además deben tener una estructura atómica que limite la migración de iones y/o electrones a través de la interfase metal-óxido-solución y por último deben ser capaces de permanecer en la superficie de estas aleaciones incluso con la presencia de tensión mecánica y abrasión que se puede esperar en los dispositivos ortopédicos [4].

Las propiedades físico-químicas de la película pasiva determinan el comportamiento a la corrosión del material, la interacción con los tejidos y la parte que rodea los reemplazados en el cuerpo y por lo tanto el grado de biocompatibilidad del material [23].

De acuerdo con la teoría de la pasivación, en disolución acuosa existe un equilibrio de disolución/precipitación de la capa de óxido protectora de la superficie del material metálico pasivado. Sin embargo, los iones metálicos todavía pueden producirse en algunos casos, como en los sistemas de soporte de la cadera, en los cuales éste equilibrio es alterado debido al daño repetido a esta capa pasiva por procesos de desgaste tribológicos tales como la adhesión y la abrasión durante el deslizamiento. La eliminación de la película pasiva genera altas velocidades de corrosión y el daño global y la pérdida de material de los componentes del rodamiento pueden ser altos [5].

La corrosión puede limitar gravemente la resistencia a la rotura de los materiales, lo que lleva al fallo mecánico de los implantes. Los productos de corrosión se han visto implicados en la causa de dolor e hinchazón de la región del implante afectando en el desempeño de los implantes que resultan en fracaso y revisión [1].

El problema de la corrosión se asocia con la liberación de iones y partículas peligrosas de partículas de desgaste. Como se ha visto, la corrosión electroquímica se produce en cierta medida en todas las superficies metálicas incluyendo los implantes. Esto no es deseable por dos razones principales [4, 22]:

- El proceso de degradación puede reducir la integridad estructural del implante.
- La liberación de productos de degradación es potencialmente tóxico para el paciente.

La degradación del biomaterial metálico puede ser el resultado de fenómenos de disolución electroquímicos o desgaste, pero más comúnmente se produce a través de una combinación sinérgica de los dos fenómenos denominado tribocorrosión [4].

6.3.3. Tribocorrosión

La tribocorrosión es un proceso de degradación de un material donde se producen simultáneamente desgaste y corrosión. Debido a la acción de mecanismos mecánicos (desgaste), químicos y electroquímicos (corrosión) se produce la pérdida de material cuando éste se encuentra sometido a un contacto tribológico e inmerso en un ambiente corrosivo. La degradación es el resultado de la acción combinada de la corrosión y la carga mecánica y es sabido que estos efectos son sinérgicos, reforzándose mutuamente y como consecuencia, pueden acentuar la tasa de desgaste-corrosión (*Figura 8*) [24].

Las consecuencias del desgaste y la corrosión son complejas (hay una serie de reacciones que se producen en la interfaz metal/fluido). El conocimiento del comportamiento tribológico en ausencia de medio corrosivo y la del comportamiento electroquímico en ausencia de desgaste no es suficiente para predecir el comportamiento frente a la tribocorrosión. La fricción y el desgaste modifican la sensibilidad del material a la corrosión y por otra parte la corrosión modifica las condiciones de fricción [25, 26].

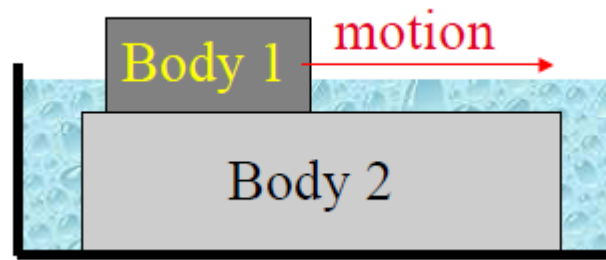


Figura 8. Esquema de una situación de desgaste y corrosión.

En la *Figura 9* se muestran los tres fenómenos involucrados en un sistema de tribocorrosión:

- La corrosión acelerada por el desgaste como consecuencia de la eliminación mecánica de la capa pasiva.
- El desgaste mecánico, que ocurre en el área de contacto.
- La disolución pasiva: que tiene lugar en el resto de la zona no dañada.

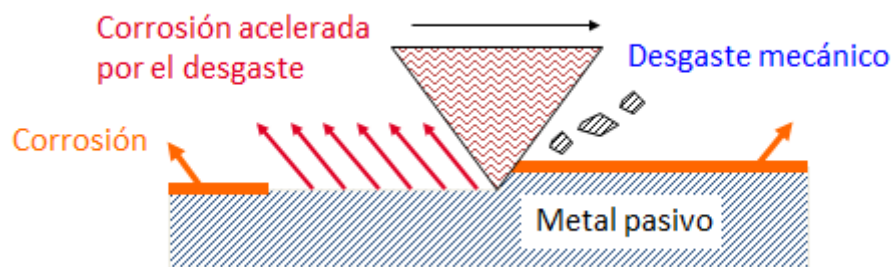


Figura 9. Ilustración esquemática de los mecanismos de degradación de CoCrMo sujeta a tribocorrosión [27].

Las aleaciones de CoCrMo con aplicación biomédica pueden estar sometidas a condiciones de deslizamiento o desgaste por rozamiento y corrosión de forma que la capa pasiva protectora de óxido de cromo no es lo suficientemente fuerte para proteger el material base frente al desgaste y la liberación de partículas metálicas en el cuerpo humano. Si las condiciones de deslizamiento son suficientemente severas y se elimina la capa de óxido (capa pasiva) se genera una corrosión acelerada por el desgaste. Las partículas liberadas pueden entonces actuar como un tercer cuerpo que actúa como lubricante sólido o infectando el fluido corporal humano, dando lugar a una degradación más pronunciada de la prótesis metálica lo cual conduce a diversos problemas como la necrosis celular [27].

Por último, es importante saber que la adsorción de iones y de especies tales como proteínas, así como la naturaleza y el espesor de la película pasiva son controlados por el campo eléctrico (potencial de electrodo) establecido de forma espontánea en la interfaz del fluido del metal-cuerpo. Por lo tanto, se espera que el comportamiento de las aleaciones frente a la tribocorrosión dependa del potencial de electrodo [16].

6.4. Niveles de iones metálicos en el cuerpo humano

Los productos de degradación de todos los implantes ortopédicos son de dos tipos básicos: partículas o iones metálicos tal y como se ha visto en el apartado anterior, generados por el fenómeno de tribocorrosión [4].

Cuando se implanta una prótesis de cadera metal-metal (MoM) diseñadas con aleaciones de Co-Cr-Mo se liberan iones de Co, Cr, Mo y partículas de desgaste metálico a los tejidos del paciente. Con el tiempo el nivel de los iones metálicos pueden llegar a ser clínicamente significativos [28, 29].

En la sangre y la orina de los pacientes que tienen reemplazos de articulaciones artificiales MoM se han detectado niveles elevados de iones metálicos. Una gran cantidad de iones metálicos liberados puede ser perjudicial para la salud humana. En efecto, numerosos estudios sugieren que los iones metálicos disueltos en los fluidos fisiológicos pueden contribuir a reacciones inflamatorias y de hipersensibilidad, así como a cambios en los procesos de modelado y remodelación ósea que conducen al aflojamiento aséptico y a cambios en las poblaciones de células de linfocitos circulantes, citotoxicidad y necrosis de los tejidos [29, 30].

La liberación de iones metálicos a partir de materiales metálicos in vivo debe entenderse para determinar la seguridad y la biocompatibilidad de los materiales [31].

La presencia de desechos metálicos puede ser debida a diversos factores, pues en las artroplastias totales de cadera la existencia de varios componentes implica superficies de fricción que generan desechos metálicos, cerámicos o de polietileno; la mayoría de los desechos proceden de la superficie de fricción [29].

La aparición de metales en el suero puede ser un indicador del inicio del desgaste de una prótesis. Es por ello que existe una preocupación continua con respecto a la liberación de iones metálicos pues además estos metales son químicamente activos y se unen a las proteínas y permanecen en solución ya que a continuación pueden difundir en los tejidos circundantes, en el torrente sanguíneo y en los órganos remotos. Los niveles de metales en suero humano normal se presentan en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Media aproximada de las concentraciones de metales en sangre, orina y fluido sinovial normal sin implante de cadera (ng/mL o ppb) [4].

Tipo de metal	Ti	Al	V	Co	Cr	Mo	Ni
Suero	<4,1	1-10	<0,01	0,1-0,2	0,15	*	0,4-3,6
Orina	<1,9	6,4	0.5	*	0,06	*	*
Sangre	17	13	6	0,1-0,12	2,4	0,5-1,8	2,9-7,0
Fluido sinovial	13	109	5	5	3	21	5

*No experimentado.

A raíz de la artroplastia total de la articulación, se ha demostrado que los niveles de metales en circulación aumentan [4] tal y como se muestra en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Concentración de metales en sangre, orina y fluido sinovial tras implante total de cadera (ppb).

Referencia	Modelo	Tiempo	Fluido	Co	Cr	Mo	Ni
Masse et al [32]	Metasul	6 meses	Sangre	2,32	1,7	*	*
Hasegawa et al [33]	Cormet	1 año	Sangre	2,3	1,6	*	*
Schaffer [34]	SM21	1-3 años	Sangre	1,5	2,2	*	*
Savarino [34]	Metalsur	1,17-3,17 años	Sangre	1,29	1,51	0,46	*
MacDonald et al [32]	Mallory-Head	2 años	Sangre	1,1	2,5	*	1,8
MacDonald [34]	Co28Cr6M0,08C	2 años	Sangre	14,7	1,1	*	*
Karamat [35]	Metasul	2,3 años	Sangre	0,84	0,77	*	*
Pfister [35]	Metasul	4 años	Sangre	0,78	1,14	*	*
Pfister [35]	Sikomet	5 años	Sangre	1,51	2,33	*	*
Johnson et al [36]	-	5 años	Sangre	2,86	2,94	*	*
Newton et al [37]	CoCr BHR	6 años	Sangre	2,704	2,096	*	2,994
Springer [35]	Metasuk	8 años	Sangre	2,31	0,67	*	*
Hallab [34]	-	-	Sangre	0,2-0,6	0,25	10	*
Masse et al [32]	Metasul	6 meses	Orina	10,07	2,81	*	*
Schaffer [34]	SM21	1-3 años	Orina	5,5	2,7	*	*
MacDonald et al [32]	Mallory-Head	2 años	Orina	14,73	4,73	*	0,39
Newton et al [37]	CoCr BHR	6 años	Orina	19,673	5,06	*	2,418
Witzeleb et al	-	-	Suero	2,1-4,2	0,8-1,6	*	*
Milosev et al	-	-	Suero	0,2-0,9	0,2-6,5	*	*
Lothka et al	-	-	Suero	1,2-5,2	4,9-10,7	*	*
Kretzer et al [38]	-	-	Suero	0,96	1,02	1,08	*

*No experimentado.

En la tabla anterior no es posible apreciar con claridad si existe un aumento de la cantidad de iones disueltos con el tiempo, puesto que cada estudio ha sido realizado en personas distintas con modelos prótesis diferentes.

Para estudios realizados de continuo sobre un mismo paciente se observa que existe un periodo de operación inicial, denominado periodo *running-in* en el cual el desgaste obtenido es mayor y por tanto las partículas liberadas al fluido están en mayor cantidad.

Este periodo inicial suele tener lugar durante el primer año tras la operación. Una vez pasado este periodo se entra en una fase estacionaria en la cual los iones metálicos y las partículas de desgaste se mantienen constantes [39-42].

Estos dos estados pueden verse en las siguientes figuras (*Figura 10* y *Figura 11*):

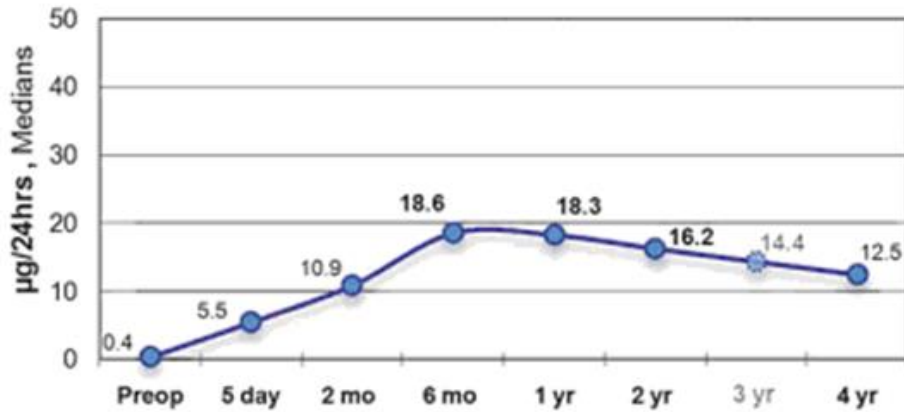


Figura 10. Producción de Co estimada tras un implante de cadera de CoCr [41].

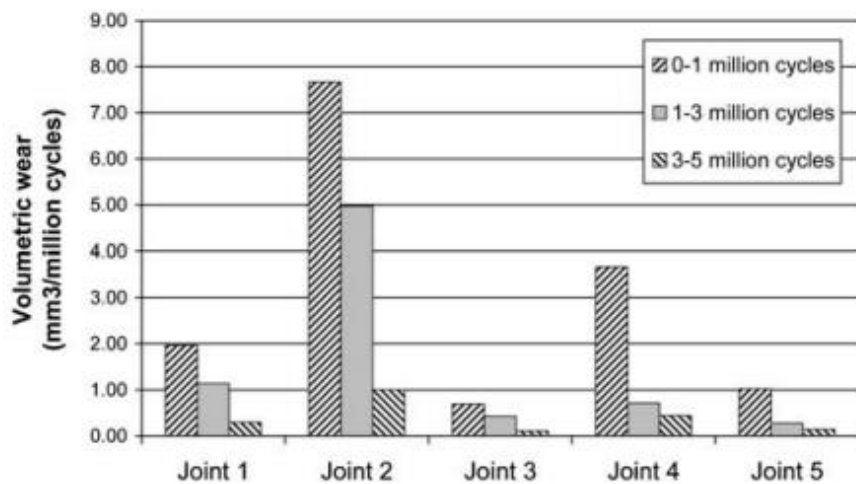


Figura 11. Resultados del desgaste para distintas prótesis de cadera desde el implante hasta 5 millones de ciclos (5 años de servicio in vivo) [42].

Los riesgos biológicos de los iones metálicos incluyen partículas de desgaste, complejos organometálicos coloidales, iones metálicos libres, y sales de metales inorgánicos u óxidos formados. Estos complejos organometálicos se forman por iones metálicos que se unen a proteínas. Así, los iones metálicos cargados positivamente, incluyendo cobalto (Co^{2+}), cromo (Cr^{3+} , Cr^{6+}), y níquel se unen a las proteínas, cambiando el pH de las soluciones de albúmina. Las proteínas aumentan la tasa de corrosión de un implante mediante el aumento de la disolución de metales, especialmente de cobalto y cromo [34].

Una vez que el metal se une a una proteína, éste puede ser transportado y, o bien es almacenado o excretado. El cobalto es transportado desde los tejidos a la sangre y se elimina en la orina a las 48 h, mientras que el cromo se acumula en los tejidos y las células rojas de la sangre. El único ion tomado intracelularmente por las células rojas de la sangre es el cromo hexavalente.

En la *Figura 12* se pueden ver las proporciones de cobalto, cromo y molibdeno encontradas tanto en sangre como en orina tras un implante de cadera.

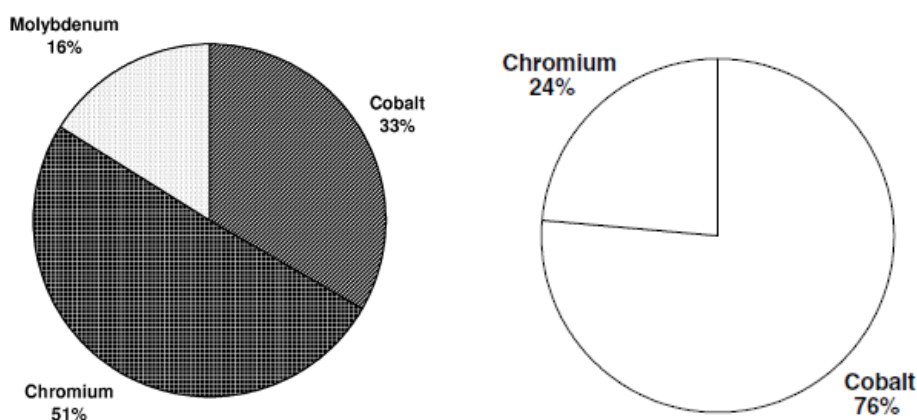


Figura 12. Comparación de las cantidades relativas de cobalto, cromo y molibdeno, en sangre (izquierda) y en la orina (derecha) tras un implante Metalsur ($\text{Co}_{28}\text{Cr}_6\text{Mo}_{0.02}\text{C}$) [34].

El cromo hexavalente pasa a través de los transportadores aniónicos no específicos en la membrana celular y se reduce a cromo trivalente. El Cr^{6+} se une a las células rojas de la sangre y a las células blancas de la sangre, mientras que sólo muy pequeñas cantidades de Cr^{3+} se unen a las células (cabe destacar que el ion Cr^{3+} es esencial para el metabolismo de la glucosa, y por tanto no tóxico, mientras que Cr^{6+} está clasificado por la Organización Mundial de la Salud como cancerígeno de clase 1, siendo 1000 veces más tóxico que el Cr^{3+} [37]). Mientras que el níquel tiene una baja afinidad por las células de la sangre, el cobalto se une tanto a las células rojas como a las células blancas de la sangre [34].

Por lo tanto, a pesar de que el Co y el Cr son elementos traza esenciales, es decir, elementos cuya deficiencia en el organismo provoca alteraciones en el funcionamiento del mismo, se ha comprobado que a elevadas concentraciones pueden ser tóxicos. Así, el Co puede producir cardiomiopatía, hipotiroidismo, neuropatía periférica y discapacidad auditiva y visual; y el Cr puede dar lugar a daños en el hígado y el riñón.

Los organismos reguladores que se ocupan de gestionar los riesgos para la salud humana asociados a la exposición ambiental u ocupacional a determinados agentes químicos y físicos, establecen niveles máximos de exposición para el Co y el Cr. Así, el umbral de toxicidad establecido por la Comisión Alemana del Senado para la investigación de riesgos para la salud de los compuestos químicos en el área de trabajo son: niveles de Co en sangre de $5 \mu\text{g/L}$ y de Cr en sangre de $17 \mu\text{g/L}$. Aunque en ocasiones se ha visto que las concentraciones de estos elementos en sangre y suero de paciente portadores de prótesis metálicas supera estos valores permitidos (*Tabla 6*), aún no se tienen establecidos límites de exposición para los metales liberados de las prótesis [17].

6.5. Ensayos in vitro

Los estudios in vivo de las prótesis de cadera han proporcionado información valiosa sobre el comportamiento de los materiales en el cuerpo humano. Sin embargo, tales estudios a menudo consisten en un número relativamente pequeño de muestras donde las propiedades metalúrgicas de los materiales empleados son muchas veces desconocidas o inciertas. Además, hay grandes variaciones entre los estudios, en el diseño de dispositivos y las condiciones en las que fueron tomadas las muestras. Es por ello por lo que se proponen investigaciones in vitro de ensayo de las prótesis que intenten reproducir las condiciones de operación de cualquier implante [43].

Estos ensayos in vitro se realizan de dos formas distintas. Por una parte se llevan a cabo ensayos en simuladores donde se estudian algunos parámetros geométricos, mecánicos, uso de diferentes materiales y lubricantes y con elementos reales y condiciones cinemáticas y dinámicas similares a las del cuerpo humano, y por otra se realizan ensayos de laboratorio en tribómetros donde las condiciones de operación son idealizadas pero que permiten dilucidar mecanismos de tribocorrosión y comportamiento de materiales.

6.5.1. Tribómetro

Para entender mejor el efecto sinérgico entre el desgaste y la corrosión producido en la tribocorrosión se han desarrollado técnicas experimentales y modelos teóricos a partir de los cuales se ha estudiado la influencia de cada uno de los parámetros que actúan en el proceso de tribocorrosión (fuerza normal, potencial aplicado, acabado superficial, velocidad de deslizamiento, dureza del material ensayado, concentración de la disolución en contacto con el material y pH) sobre los mecanismos de degradación.

Para realizar pruebas y simulaciones de desgaste, fricción y de lubricación se utiliza un tribómetro. Se trata un instrumento que mide las cantidades tribológicas, tales como el coeficiente de fricción, la fuerza de fricción, y el volumen de desgaste, entre dos superficies en contacto. Los tribómetros reproducen con precisión los movimientos y fuerzas que se producen en las articulaciones de la cadera humana de una forma simplificada para que puedan realizar pruebas de desgaste acelerado de los materiales utilizados en éstas. Pueden trabajar en seco, en medio lubricante o en condiciones de atmósfera controlada de temperatura y humedad [44]. En la *Figura 13* se representa un esquema de un tribómetro acoplado a una celda electroquímica para llevar a cabo ensayos de tribocorrosión.

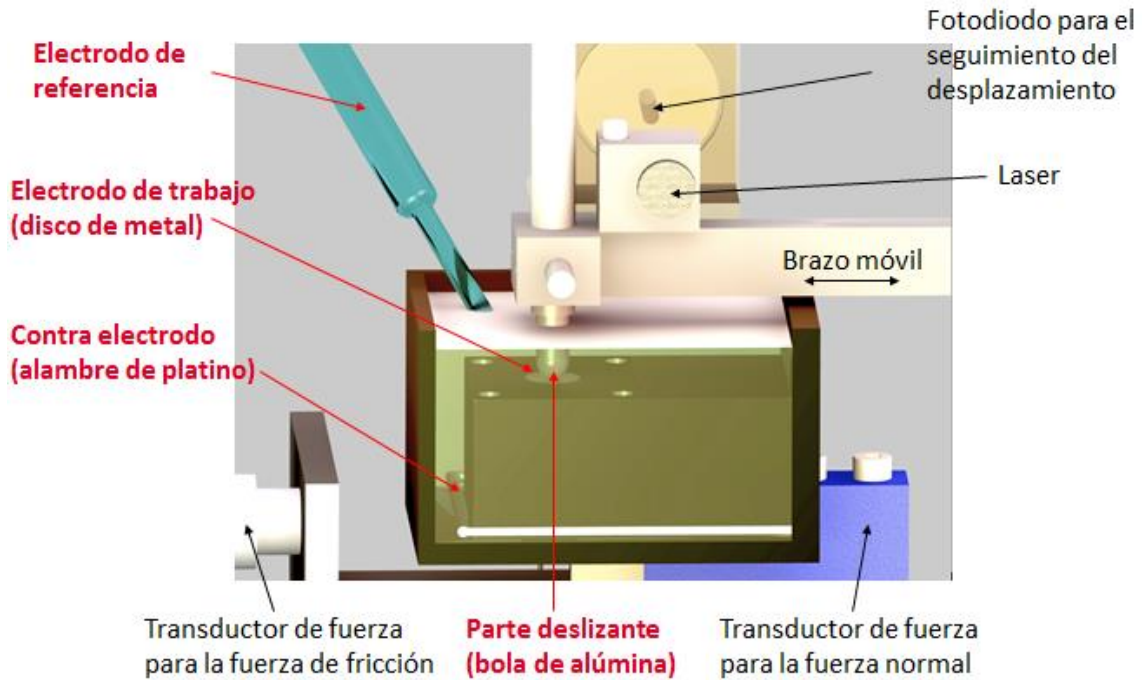


Figura 13. Representación esquemática de un tribómetro bola sobre disco con movimiento recíproco.

Hay una gran variedad de pruebas con las que se puede estudiar la tribología de los materiales [43]. Para poder simular condiciones de operación en los ensayos de tribocorrosión lo más cercano a la aplicación real, muchos equipos han sido desarrollados con finalidades específicas, pero los sistemas que son más comunes y que mejor se adaptan en un mayor rango de casos son los representados en la *Figura 14*.

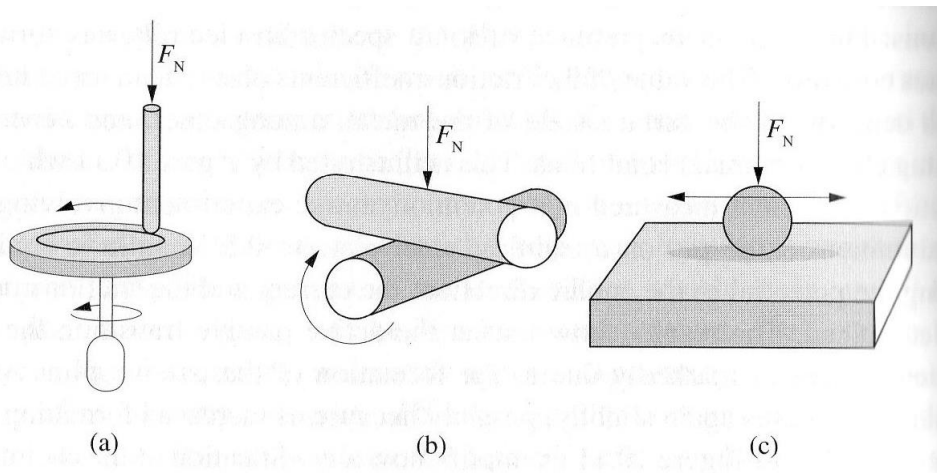


Figura 14. Sistemas de desgaste tribológico más utilizados. a) *Pin-on-Disk* b) *Crossed Cylinders* c) *Ball-on-Plate*.

Una prueba ampliamente utilizada es la prueba de *Pin-on-Disk*. Esta prueba tribológica es un estudio basado en el comportamiento de dos probetas (pin y disco) cuando las mismas interactúan entre sí, friccionando una con la otra a razón de una velocidad constante y una carga aplicada. El equipo consiste en un disco rotatorio en el que un pin o una bola presiona la muestra con una fuerza normal constante. La medida de la fuerza normal y del momento angular permite la determinación del coeficiente de fricción [43, 45-47].

El sistema es controlado por ordenador (velocidad regulable) y se puede obtener y registrar diferentes parámetros [47]:

- Fuerza de rozamiento.
- Coeficiente de rozamiento.
- Desgaste.
- Temperatura.

Para llevar a cabo este ensayo existe un “método de ensayo normalizado para la prueba de desgaste con un aparato de *Pin-on-Disk*” regulado por ASTM G99-05 (2010).

En segundo lugar, el sistema *Crossed cylinder* consiste en dos cilindros perpendiculares, uno estacionario y el otro en rotación. En este caso el coeficiente de fricción también es obtenido a partir del momento angular y de la fuerza normal aplicada.

Por último, en el sistema *Ball-on-plate* se tiene en una superficie estática donde una bola, sometida a una fuerza normal constante, desliza sobre ésta. En este caso la medida de la fuerza normal y de la fuerza tangencial detectada sobre la pieza a estudiar permite determinar el coeficiente de fricción.

Estos tipos de montajes, sobre todo los *Pin-on-Disk* y *Ball-on-Plate* pueden ser fácilmente adaptados a los estudios de tribocorrosión que incluyen estudios de corrosión. En estos casos el contacto es sumergido en un electrolito, que a su vez es contenido en una celda equipada con un electrodo de referencia y un contraelectrodo. La superficie metálica de fricción es usada como el electrodo de trabajo, permitiendo así realizar experimentos de desgaste bajo un control electroquímico (potencial y/o intensidad).

6.5.2. Simuladores

Con el fin de evaluar el rendimiento de los biomateriales utilizados en prótesis articulares, así como los problemas que generan se han realizado muchos estudios sobre simuladores de cadera utilizando componentes reales en condiciones próximas a las in vivo. Existen varios simuladores de cadera creados con diferentes finalidades, sin embargo se desarrollan normalmente para probar aspectos tribológicos. Simuladores de cadera complejos han sido desarrollados para probar la calidad de las prótesis de la articulación de cadera, la durabilidad del implante, el desgaste en la cabeza femoral con diferentes condiciones, la resistencia mecánica, etc. [43, 48].

El simulador de articulación de la cadera está, por lo tanto, diseñado para proporcionar condiciones de desgaste similares a los que aparecen en el cuerpo humano, incluyendo el movimiento, la carga, la lubricación, el medio ambiente y geometrías de la articulación [49].

Puesto que tiene como objetivo reproducir las condiciones de carga variable y movimientos complejos en tres dimensiones en las superficies de contacto, tan cercanamente posible a las condiciones in vivo, otros los factores que necesariamente se tienen que considerar son: velocidad, composición del lubricante y temperatura [50].

Aun así, las condiciones que se dan en un simulador sólo representan una aproximación de lo que ocurre en una cadera humana. En efecto, los simuladores de cadera generalmente implican la aplicación repetida de un único perfil de la carga y la cinemática de caminar, mientras que in vivo se tienen diferentes actividades como subir escaleras, y correr. Por lo tanto el desgaste promedio obtenido con un simulador no es necesariamente la predicción exacta del comportamiento clínico, pero es importante porque sin su información la realidad del desgaste sólo podría ser obtenida por los implantes en pacientes. El desgaste obtenido en estudios previos de simuladores es contrastado con observaciones clínicas, lo que sugiere que su aproximación es realista. Para la comparación de ambos resultados es necesario saber que un millón de ciclos in vitro son equivalentes a aproximadamente 1 año de servicio in vivo. Cabe destacar que según algunos estudios las tasas de desgaste hallados en los simuladores de cadera metal-metal son ligeramente inferiores a los publicados in vivo. Además, se ha demostrado que un mismo material tiene un orden de magnitud de diferencia en las tasas de desgaste cuando se prueba en simuladores diferentes. Por lo tanto, este tipo de pruebas se utiliza normalmente como un segundo paso una vez se ha evaluado las propiedades del material [1, 20, 43, 51, 52].

De la misma manera que los tribómetros, la cinemática de los simuladores de cadera viene descrita por las normas ISO 14242-1, ISO 14242-2, ISO 14242-3.

El simulador de cadera consta de un sistema mecánico dividido en los siguientes subsistemas [52, 53]:

- Estructura base o soporte de la máquina: es la parte estructural de la máquina destinada a soportar los demás subsistemas conceptualizados para producir los distintos movimientos de la marcha de manera sincronizada.
- Sistema de abducción-aducción: movimiento alrededor de un eje dispuesto en una dirección anterior-posterior a través de la articulación de la cadera. El movimiento del fémur lejos de la línea media del torso es el que se denomina abducción, mientras que el movimiento del fémur hacia la línea media del torso se conoce como aducción (*Figura 15a*).
- Sistema flexión-extensión: movimiento que se produce alrededor de un eje transversal a través de la articulación de la cadera. El movimiento en una articulación que disminuye el ángulo entre el torso y el fémur, se denomina flexión. La acción opuesta se denomina extensión, donde se aumenta el ángulo entre el torso y el fémur (*Figura 15b*).
- Rotación interna y externa: se trata de un componente de movimiento interno/externo (*Figura 15c*).
- Sistema de estructura de carga.
- Eje polar: eje del componente acetabular, que corta el centro de la superficie de articulación esférica y es perpendicular al plano de la brida o, si no hay brida está presente, perpendicular al plano del diámetro de entrada.

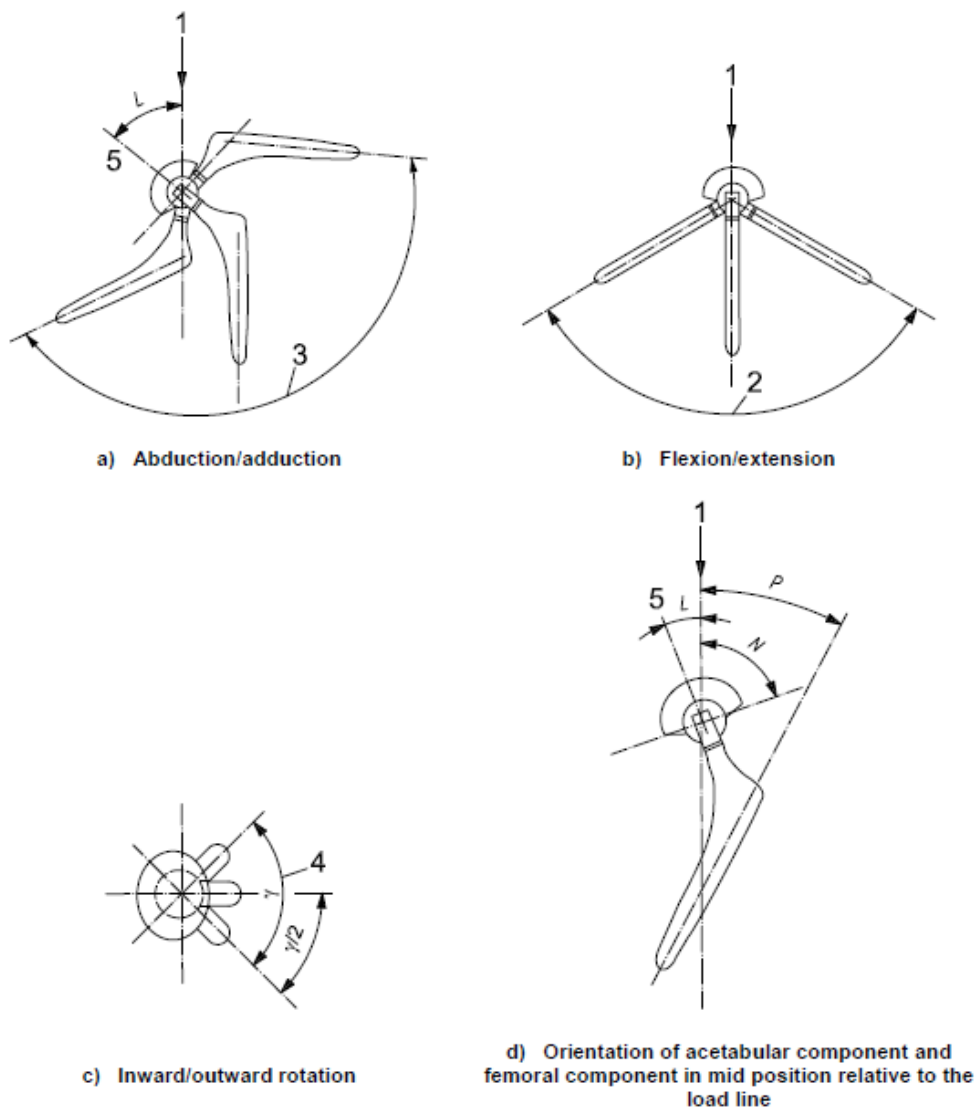


Figura 15. Movimiento angular y orientación de los componentes relativos a la línea de carga del fémur para un simulador de cadera [54].

En la *Tabla 7* se muestran las condiciones de ensayo empleadas en simuladores de cadera recogidas en la norma ISO 14242-1.

Tabla 7. Condiciones de ensayo para un simulador de cadera según la norma ISO 14242-1 [54].

Propiedades	Valores
Flexión/Extensión	25°/18°
Abducción/Aducción	7°/4°
Rotación interna/externa	10°/2°
Carga máxima	3000N
Temperatura del fluido	37°C
Frecuencia	1Hz
nº de ciclos	5 millones

En el simulador las características de conexión del componente acetabular al equipo de prueba deben evitar cualquier movimiento y no se deben aplicar fuerzas en las regiones restringidas porque podrían desarrollar puntos localizados de alto estrés [54].

Los componentes femorales y acetabulares de la prótesis de prueba se colocan en posición de su configuración normal. El aparato de prueba transmite una fuerza variable en el tiempo especificado entre los componentes junto con los desplazamientos angulares relativos especificados. Una muestra de control se somete a la misma fuerza variable en el tiempo para determinar la fluencia de la muestra de ensayo y/o la cantidad de cambio de masa debido a la transferencia de fluido. La prueba se lleva a cabo en un ambiente controlado que simule las condiciones fisiológicas [54].

A continuación se presenta una serie de fotografías de simuladores de cadera comerciales (*Figura 16, Figura 17, Figura 18*).



Figura 16. Simulador de desgaste de cadera de movimiento biaxial.

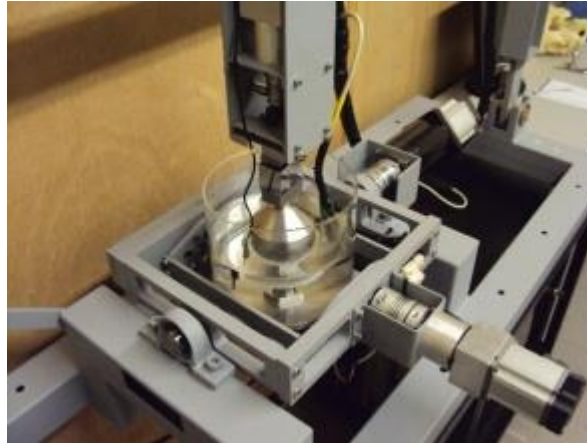


Figura 17. Cámara de prueba de un simulador de marcha con prótesis de cadera.



Figura 18. Simulador de cadera sin cámara de lubricación [55].

Los simuladores de cadera se han convertido en una importante herramienta tanto dentro del campo de la investigación, como para evaluaciones preclínicas, minimizando el riesgo del paciente cuando recibe nuevos tipos de implantes quirúrgicos. Además, puede proporcionar información valiosa para mejorar el diseño de la nueva generación de implantes de cadera metal-metal [50].

En estos momentos se están desarrollando los primeros simuladores instrumentados para poder realizar medidas electroquímicas tal y como se muestra en la *Figura 19*. Estos dispositivos permiten obtener resultados relevantes para el estudio del fenómeno de la tribocorrosión.

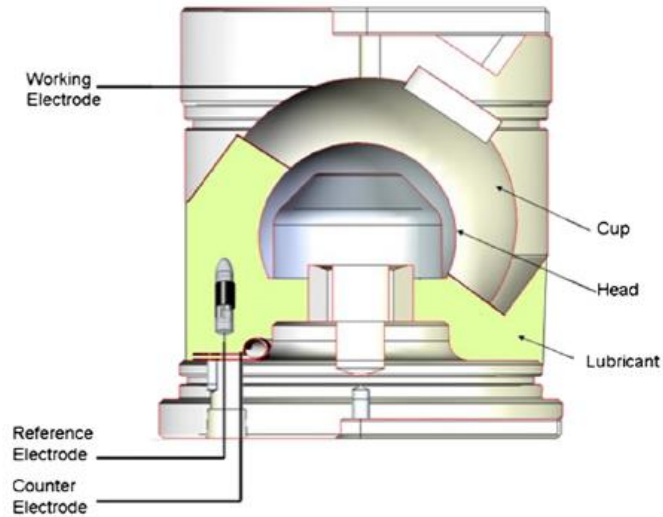


Figura 19. Esquema de un simulador de cadera [56].

De la misma manera que se han publicado los valores de concentraciones de iones metálicos disueltos in vivo, en la *Tabla 8* se presentan las concentraciones de estos metales tras ensayos en laboratorio en simuladores de cadera.

Tabla 8. Concentración de metales en lubricantes para distintos ensayos en simuladores de cadera (ppm).

Referencia	Diámetro de la cabeza (mm)	Tiempo (Millones de ciclos)	Fluido	Co	Cr	Mo
Yan et al [57]	36	0,6	SBF	4	0,7	0,2
Leslie et al [20]	39	0,13	Suero bovino	9	3	828
Leslie et al [20]	39	0,5	Suero bovino	11	4	1
Leslie et al [20]	39	3,6	Suero bovino	206	57	23
Leslie et al [20]	55	0,13	Suero bovino	11	0,003	1
Leslie et al [20]	55	0,5	Suero bovino	1	0,4	0,1
Leslie et al [20]	55	3,6	Suero bovino	0,1	0,04	0,01
Yan et al [58]	36	0,5	NaCl	8	*	*
Yan et al [58]	36	0,5	Suero bovino	12	*	*

6.5.3. Fluido corporal simulado (SBF)

Los principales componentes de los fluidos del cuerpo humano son sales (NaCl, KCl, CaCl₂), moléculas orgánicas (proteínas), y especies inorgánicas (fosfatos). La composición química y las propiedades del fluido pueden cambiar como resultado de una enfermedad, del envejecimiento o por la ingestión de drogas.

Los ensayos in vitro necesitan la formulación de un electrolito con propiedades similares a las del fluido corporal con el fin de llevar a cabo estudios realistas sobre el comportamiento de implantes en el cuerpo [59].

Hace dos décadas, se empezaron a usar fluidos corporales simulados (SBF) para llevar a cabo simulaciones in vitro cercanas a las condiciones in vivo. Después de 20 años de investigación en este campo, la opinión compartida por una gran parte de la comunidad de profesionales del campo de los biomateriales es que la formación de apatita sobre un material sumergido en SBF es una prueba de su bioactividad y se puede utilizar para anticipar su capacidad de unión ósea in vivo [60].

En el fluido corporal simulado se pretende tener concentraciones de iones casi iguales a los de plasma sanguíneo humano. El SBF ha sido ampliamente utilizado para la evaluación de la bioactividad de los biomateriales. Se han desarrollado muchas composiciones químicas diferentes pero todavía hay margen de mejora [60, 61].

Una disolución empleada en muchos ensayos electroquímicos consiste en suero bovino con aditivos, que simula de manera aproximada el fluido sinovial humano que permanece en contacto con la prótesis dentro del organismo [19, 20, 62].

Existe una norma internacional (ISO 16428) "Implants for surgery- Test solutions and environmental conditions for static and dynamic corrosion tests on implantable materials and medical devices", que especifica las condiciones estándar (condiciones fisiológicas, temperatura, composición química, tamaño de muestra, etc.) para la prueba electroquímica y el desgaste de los materiales metálicos para implantes quirúrgicos y dispositivos médicos. Sin embargo, en la literatura revisada la composición química de la solución problema en estudios de corrosión varía desde agua pura hasta electrolitos complejos que contienen más de 40 especies, incluyendo moléculas orgánicas y antibióticos [59].

A continuación se muestran algunas de las disoluciones empleadas para simular los distintos fluidos fisiológicos humanos (*Tabla 9*).

Tabla 9. Disoluciones empleadas para la simulación de los fluidos biológicos.

Disolución	Referencias
NaCl	[63-65]
NaCl + Albúmina	[66, 67]
Suero Bovino	[19, 62, 65]
PBS: Phosphate Buffer Solution	[67, 68]
NaCl + Suero Bovino	[20, 65, 69]
FBS: Fetal Bovine Serum	[70, 71]
SPS: Simulated Physiological Solution	[72, 73]
SBF: Simulated body fluid	[28, 74]
DMEM: Dubelcco's Modified Eagle's Medium	[75]
E-MEM: Eagle's Minimum Essential Medium	[70]
HBSS: Hank's balanced salt solution	[70, 76]

La variedad de los fluidos simulados hallada en la bibliografía se debe a su diferente uso en función de lo que se pretenda determinar. Sin embargo, cabe destacar, que la elección de los fluidos corporales complejos que se aproxima a las condiciones del cuerpo más realistas limita la interpretación mecanicista de los componentes en el comportamiento de la corrosión y tribocorrosión de la aleación [59].

Por último, es necesario señalar que el pH de cada una de las disoluciones mencionadas se debe ajustar al valor de 7.4 (pH correspondiente al del suero humano) y la temperatura de los ensayos se debe mantener a 37°C pues esta temperatura es equivalente al valor de la temperatura corporal media.

7. SISTEMAS DE CUANTIFICACIÓN DE METALES DISUELTOS

Los resultados recogidos en la *Tabla 6* ponen de manifiesto que, en general, se produce un aumento en la concentración de Co, Cr y Mo en los fluidos biológicos de los pacientes portadores de prótesis de cadera metal-metal con respecto a las personas sin implantes. Estos metales se encuentran a niveles de concentración muy bajos, por lo que la necesidad de utilizar metodologías analíticas de elevada sensibilidad y selectividad resulta evidente.

Hay diversos métodos de análisis ampliamente aceptados para la cuantificación de metales disueltos en fluidos fisiológicos, entre ellos se encuentran: la absorción atómica y la espectrometría de masas. Sin embargo, la alta sensibilidad y selectividad requeridas sólo se puede conseguir mediante el empleo de técnicas acopladas [17, 77].

Las técnicas más comunes en uso hoy en día son las siguientes [77]:

- Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).
- Espectroscopía de absorción atómica con llama.
- Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito.
- Espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros.

7.1. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite determinar los pesos moleculares de los compuestos analizados así como su identificación y cuantificación. Se basa en la separación y la detección de los iones formados en una fuente de ionización o una cámara de colisión. Estos iones provienen de la molécula a analizar [78].

El espectrómetro de masas es un instrumento que consta de varias partes dispuestas en serie y que permiten [79]:

- La introducción de la muestra.
- La evaporación y la ionización de las moléculas en un elemento denominado fuente (transformación de moléculas de origen natural iones en estado gaseoso).
- Aceleración de los iones formados.
- Separación de estos iones en un elemento llamado analizador de masas de acuerdo con su relación m/z (masa a carga).
- La detección, es decir la obtención del espectro de masas.

La aparición de la técnica de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) supuso una revolución dentro del análisis inorgánico. Su desarrollo se produjo por el deseo de combinar la capacidad multielemental y el amplio rango lineal de la espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), con

los bajos límites de detección de la espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito [17].

En la técnica de ICP-MS la muestra líquida se introduce generalmente por nebulización neumática y se transforma en un aerosol en un sistema de nebulización. Este aerosol es transportado por un flujo de gas (argón) al interior de un plasma de argón, generado en una antorcha de cuarzo mediante la aplicación de radiofrecuencias. Dicho plasma alcanza una temperatura entre 800 y 1000 K, lo cual permite que la muestra sea desolvatada, vaporizada, atomizada e ionizada, formándose principalmente iones monoatómicos y monopositivos. A continuación, los iones formados pasan a través de una interfase de extracción, formada por dos conos metálicos, que se encuentra a vacío moderado (1-2 torr), hasta un sistema de lentes electrostáticas (zona de alto vacío) que enfoca el haz de iones hacia un analizador de masas, el cual separa los iones en función de su relación m/z seguido de un sistema de detección.

Esta técnica se ha convertido en una herramienta poderosa para el análisis elemental por sus siguientes características analíticas [17]:

- Rapidez.
- Especificidad elemental e isotópica.
- Versatilidad (se pueden detectar el 90% de los elementos de la tabla periódica).
- Límites de detección entre 0.001 y 10 $\mu\text{g/L}$.
- Buena precisión (2-4%).
- Capacidad multielemental.

No obstante, esta técnica también posee inconvenientes como son las interferencias, tanto de matriz como espectrales.

7.2. Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica engloba las técnicas de espectroscopía de absorción atómica con llama, espectroscopía de absorción atómica en horno de grafito y espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros. Entre sus aplicaciones están el análisis de alimentos, cementos, productos cerámicos, vidrios y metales, así como los análisis bioquímicos, geoquímicos y medioambientales [80].

La espectroscopía de absorción atómica de llama es uno de los métodos espectrales atómicos más utilizados debido a su simplicidad, efectividad y bajo coste [81].

Esta técnica se basa fundamentalmente en los siguientes principios [82]:

- Todos los átomos pueden absorber luz.
- La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica para cada elemento.
- La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de átomos absorbentes.

La medida de la absorbancia se basa en la ley de Lambert-Beer, siendo ésta proporcional a la concentración, a la longitud (l) y al coeficiente de extinción molar (ϵ):

$$A = l \cdot \epsilon \cdot C$$

Un espectrómetro de absorción atómica consta de una fuente de radiación, que emite el espectro del elemento analito; un atomizador, como la llama o el horno de grafito, en el cual se forman los átomos de la muestra que se va a analizar; un monocromador para seleccionar la línea de resonancia; un detector que permita la lectura de la intensidad de radiación, seguido por un amplificador y sistema eléctrico de lectura.

7.2.1. Fuentes de radiación

Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son muy estrechas y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento. El problema derivado de la poca anchura de los picos de absorción atómica se ha resuelto empleando fuentes de radiación con anchuras de banda aún más estrechas que los picos de absorción [81].

Se hace pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz que emite la línea espectral correspondiente a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación [83].

Así, el principal inconveniente de esta técnica es la necesidad de una fuente de lámpara distinta para cada elemento, puesto que cada elemento dado emite la longitud de onda distinta necesaria para excitar los electrones del mismo elemento y así cuantificarlo. Generalmente se utiliza una lámpara diferente para cada elemento a ser determinado, sin embargo, en algunos casos, se pueden determinar varios elementos a la vez utilizando lámparas multi elemento [77, 81].

7.2.1.1. Lámparas de cátodo hueco

Las lámparas de cátodo hueco son la fuente más común para las medidas de absorción atómica.

Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr (*Figura 20*). El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener o sirve de soporte para una capa de dicho metal [81].

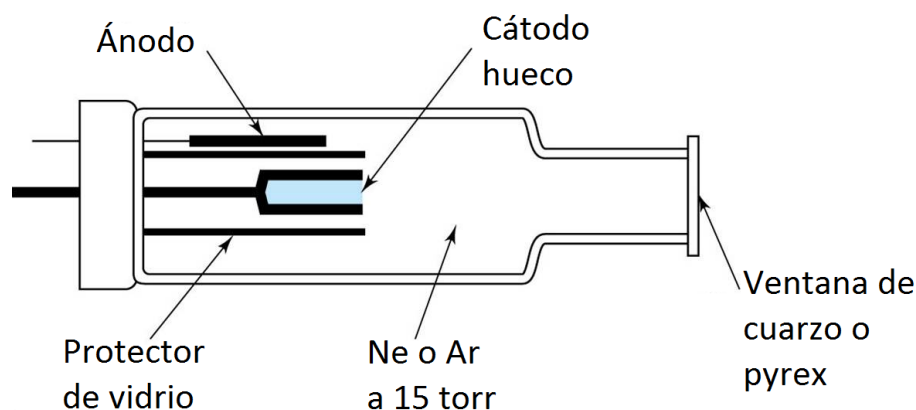


Figura 20. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco [81].

Al aplicar un potencial suficientemente grande entre los electrodos los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estados excitados y de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. Finalmente los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiéndose de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes de vidrio del tubo [81].

7.2.1.2. Lámparas de descarga sin electrodos

Las lámparas de descarga sin electrodos son fuentes de espectros atómicos de líneas muy utilizadas y, por lo general, producen intensidades radiantes que son uno o dos órdenes de magnitud superiores a las lámparas de cátodo hueco. Una lámpara de estas características está constituida por un tubo de cuarzo herméticamente cerrado que contiene un gas inerte, como el argón, a unos pocos torr y una pequeña cantidad del metal (o de su sal) cuyo espectro se desea obtener. Esta lámpara no contiene electrodos, pero en su lugar, para su activación se utiliza un campo intenso de radiofrecuencias o radiación de microondas. De esta forma se produce la ionización del argón, originándose iones que son acelerados por la componente de radiofrecuencia del campo hasta que adquieren la suficiente energía para excitar a los átomos del metal cuyo espectro se desea [81].

Existen lámparas de descarga sin electrodos comercializadas para 15 o más elementos. Su funcionamiento no parece ser tan fiable como el de las lámparas de cátodo hueco. La *Figura 21* muestra un esquema de una lámpara de descarga sin electrodos comercial que utiliza una fuente de radiofrecuencia de 27 MHz [81].

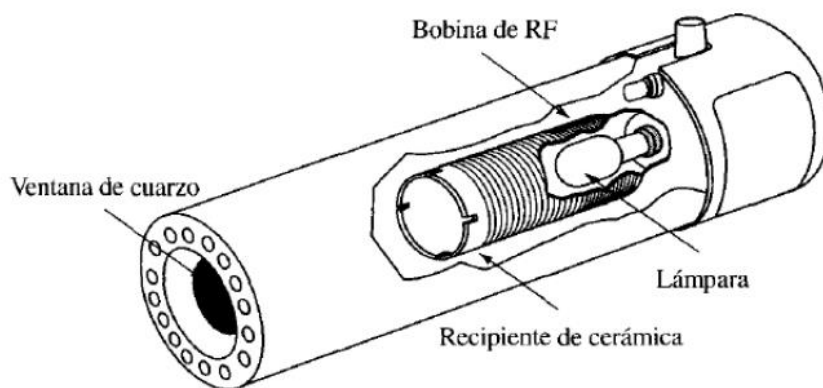


Figura 21. Sección de una lámpara de descarga sin electrodos [81].

7.2.1.3. Modulación de la fuente

En un instrumento de absorción atómica típico es necesario eliminar las interferencias producidas por la emisión de radiación. La mayor parte de la radiación que se emite se elimina mediante un monocromador. Sin embargo, la radiación emitida correspondiente a la longitud de onda seleccionada por el monocromador está inevitablemente presente en la llama, debido a la excitación y emisión de los átomos del analito. A fin de eliminar los efectos de la emisión en la llama es necesario modular la salida de la fuente para que su intensidad oscile a una frecuencia constante. De este modo, el detector recibe dos tipos de señal, una alternante de la fuente y otra continua que proviene de la llama. Estas señales se convierten en las correspondientes respuestas eléctricas. Para eliminar la señal de corriente continua no modulada y dejar pasar la señal de corriente alterna para su amplificación se puede utilizar un simple filtro de paso alto [81].

7.2.2. Atomizadores

Para conseguir átomos en estado fundamental es necesario suministrar a la muestra una dosis de energía para disociar las moléculas, romper sus enlaces y llevar los átomos al estado fundamental procurando no rebasar este estado energético [84].

Las técnicas desarrolladas para la atomización de las muestras y obtención de átomos en estado fundamental son:

- Técnica de llama.
- Horno de grafito.
- Generación de hidruros.
- Técnica del vapor frío.

7.2.2.1. Atomizador de llama

Los componentes necesarios para obtener los átomos en estado fundamental se esquematizan en la *Figura 22* y son [85]:

- Nebulizador: cuya misión es convertir la muestra aspirada en una nube de tamaño de gota muy pequeño. El tipo más común de nebulizador es un tubo concéntrico en el que la muestra líquida se aspira a través de un tubo capilar mediante un flujo de gas a alta presión alrededor de la punta del capilar (efecto Venturi). También se emplean nebulizadores de flujo cruzado en los que el gas a alta presión atraviesa el extremo del capilar en ángulo recto.
- Cámara de mezcla: donde penetra la muestra una vez se ha nebulizado. En ella se separan las pequeñas gotitas que forman la niebla mezclándose la muestra nebulizada con el oxidante y el combustible íntimamente.
- Mechero: se sitúa sobre la cámara de mezcla, y por él sale la llama con temperatura suficiente para poder comunicar a la muestra la energía suficiente para llevar los átomos a su estado fundamental.
- Llama: es el medio de aporte de energía a la muestra. Entre las llamas se diferencia entre la de aire-acetileno y la de óxido nitroso-acetileno. En la llama se pueden distinguir tres zonas:
 - La zona interna: es la más próxima al mechero, de color azul y con temperatura relativamente baja.
 - La zona de reacción: donde se produce la atomización.
 - La zona externa: Es la parte más fría de la llama.

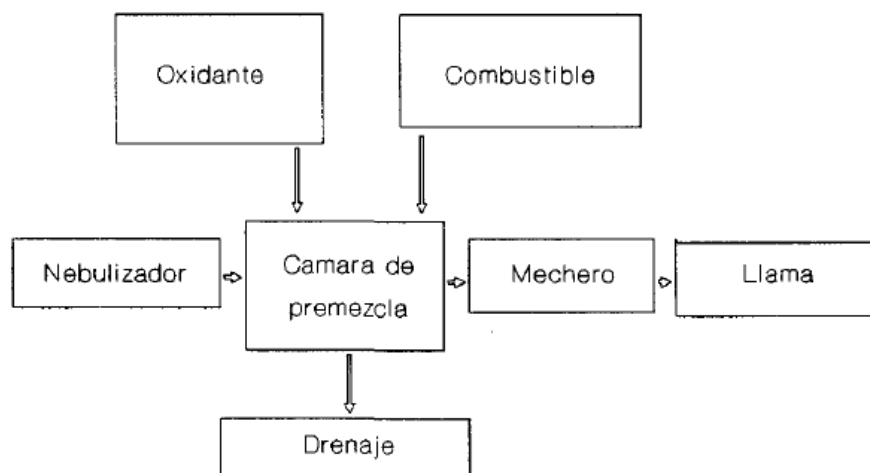


Figura 22. Componentes de un atomizador de llama [84].

En la mayoría de atomizadores, el gas a alta presión es el oxidante de manera que el aerosol que se forma contiene el oxidante y a continuación se mezcla con el combustible.

Los quemadores de flujo laminar proporcionan una llama relativamente estable y con una trayectoria larga. Estas propiedades tienden a aumentar la sensibilidad y la reproducibilidad. La cámara de mezcla de este tipo de quemador contiene una mezcla potencialmente explosiva, y si su caudal no es suficiente se puede encender por el retroceso de la llama. Por esta razón el quemador suele estar equipado con unas válvulas para disminuir la presión.

En espectroscopía de llama los caudales de oxidante y combustible constituyen variables importantes que se deben controlar de forma precisa. Es deseable poder variar cada uno de ellos en un intervalo amplio para poder encontrar experimentalmente las condiciones óptimas para la atomización [81].

Existen diferentes tipos de llamas que vienen representados en la siguiente tabla [84]:

Tabla 10. Composición y temperatura de operación de los diferentes tipos de llamas.

Oxidante	Combustible	Temperatura (K)
Aire	Gas ciudad	1980
Aire	Butano	2170
Aire	Propano	2200
Aire	Acetileno	2600
Oxígeno	Acetileno	3300
N ₂ O	Acetileno	3220
Aire	Hidrógeno	2275
Oxígeno	Hidrógeno	2825

A la hora de elegir la más conveniente, hay que tener en cuenta varios factores [81]:

- Fácil disponibilidad.
- Manejo sencillo.
- Temperatura adecuada.
- Gran transparencia.
- Espectro de pocas líneas.
- Seguridad.

Para trabajar entre 190 y 850 nm la llama de aire/acetileno es la más ventajosa. Para elementos refractarios como el silicio, molibdeno, vanadio, cromo, aluminio y titanio a veces se recomienda la llama de nitroso/acetileno pues aporta más cantidad de oxígeno que el aire, proporcionando por tanto una temperatura superior.

7.2.2.2. Horno de grafito

El aporte energético más utilizado es la llama pero en ocasiones se necesita mayor sensibilidad. Una forma de controlar las etapas necesarias para llevar los átomos que constituyen una muestra hasta el estado fundamental es suministrar la energía por medios electrotérmicos. Es decir, se sustituye la llama por la cámara de grafito. Con ello aumenta la proporción de átomos en estado fundamental y, por tanto, la sensibilidad aumenta. Con la cámara de grafito (*Figura 23*) se aumenta la sensibilidad unas 1000 veces la de la llama, pudiéndose llegar a detectar niveles de ng/L [85].

En la *Tabla 11* se comparan los límites de detección del horno de grafito y la espectrometría de llama para los metales a estudiar en este TFG.

Tabla 11. Límites de detección para algunos elementos seleccionados [77, 81].

Elemento	AA Llama	AA Electrotérmica
Cr	3 ppb	0,004 – 0,01 ppb
Co	9 ppb	0,15 ppb
Mo	30 - 45 ppb	0,005 – 0,03 ppb

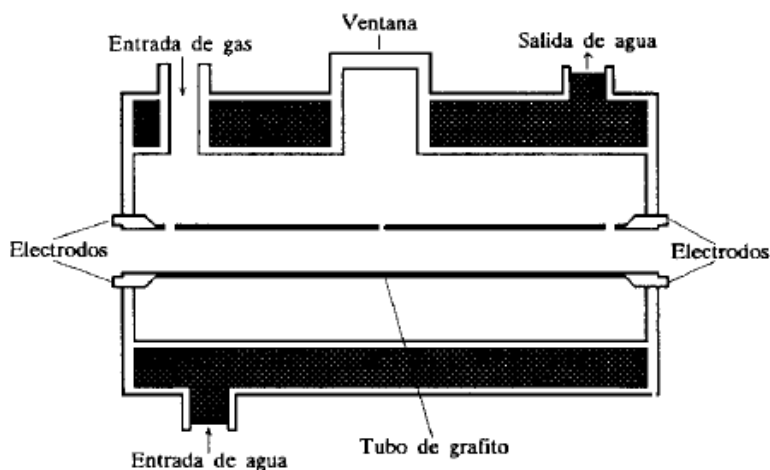


Figura 23. Sección de un horno de grafito de tipo Massman [84].

Los hornos de grafito constan de un cilindro hueco de grafito situado en la trayectoria del haz luminoso procedente de la lámpara de cátodo hueco que está en contacto con unos electrodos, también de grafito, situados en sus extremos entre los que se aplica una corriente eléctrica de 500 amperios y de 1000 voltios.

El cilindro de grafito está encerrado en una caja metálica con una ventana superior por la que se introduce la muestra (1-100 μ L) la cual va a parar directamente al centro del interior del tubo de grafito. Por efecto de la corriente eléctrica aplicada la muestra primeramente se deseca a unos

100°C, luego se incinera, se atomiza y finalmente se volatiliza. Todo ello se logra programando temperaturas creciente a intervalos de tiempo previamente determinados. Una vez terminado el ciclo del programador, que dura unos pocos minutos, el circuito se desconecta automáticamente [84].

Durante todo el proceso circula por el interior de la caja metálica un flujo continuo de gas inerte (argón o nitrógeno) para prevenir la oxidación del grafito a las altas temperaturas y también para evitar la formación de óxidos refractarios y por una camisa exterior a la caja metálica circula agua, refrigerando todo el sistema, para evitar el excesivo calentamiento del horno.

7.2.3. Interferencias en espectroscopia de absorción atómica

En los métodos de absorción atómica con llama se presentan dos tipos de interferencias: espectrales y químicas. Las interferencias espectrales que se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito [81].

7.2.3.1. Interferencias espectrales

Dado que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas, es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas. Para que exista esta interferencia, la separación entre las dos líneas tendría que ser menor de aproximadamente $0,1\text{Å}$. Además se trata de una interferencia fácil de evitar pues únicamente habría que tomar otra línea de emisión.

Las interferencias espectrales también se producen debido a la presencia de productos de combustión que poseen bandas de absorción anchas o de productos en forma de partículas, que dispersan la radiación. Ambos disminuyen la potencia del haz transmitido y dan lugar a errores analíticos positivos. Cuando la procedencia de estos productos es la mezcla de combustible y oxidante se puede realizar fácilmente la corrección midiendo la absorbancia de un blanco [81].

Cuando la absorción o dispersión se debe a la matriz de la muestra, entonces el problema es más complicado. En este caso la potencia del haz transmitido se reduce por la presencia de los componentes de la matriz, mientras que la potencia del haz incidente no resulta afectada. Por ello se produce un error positivo en la absorbancia y por lo tanto en la concentración.

La interferencia espectral debida a la dispersión por los productos de la atomización se produce más frecuentemente cuando se aspiran en la llama disoluciones concentradas que contienen elementos, tales como Ti, Zr y W, que forman óxidos refractarios. En estos casos se forman partículas de óxidos metálicos cuyos diámetros son mayores que la longitud de onda de la luz, lo que origina una dispersión del haz incidente.

La interferencia debida a la dispersión también puede ser un problema cuando la muestra contiene especies orgánicas o cuando se utilizan disolventes orgánicos para disolver la muestra. En este caso la combustión incompleta de la matriz orgánica deja partículas carbonosas que son capaces de dispersar la luz.

Afortunadamente, en la atomización con llama, las interferencias espectrales que provienen de los componentes de la matriz no siempre se producen y con frecuencia se pueden evitar modificando los parámetros analíticos, como la temperatura y la relación combustible/oxidante. De una forma alternativa, si se conoce la causa de la interferencia, se puede añadir un exceso de la sustancia interferente tanto a la muestra como a los patrones. Si el exceso añadido a la muestra patrón es grande con respecto a su concentración en la matriz de la muestra, la contribución de esta última será insignificante. La sustancia añadida se denomina amortiguador de radiación [81].

Actualmente se han desarrollado varios métodos para reducir las interferencias espectrales debidas a los componentes de la matriz [81]:

- Método de corrección de las dos líneas.
- Método de corrección con una fuente continua.
- Corrección de fondo basada en el efecto Zeeman.
- Corrección de fondo basada en una fuente con autoinversión.

7.2.3.2. Interferencias químicas

Las interferencias químicas son más comunes que las espectrales. En muchos casos sus efectos pueden minimizarse escogiendo las condiciones de trabajo adecuadas [81].

El tipo más común de interferencia es probablemente el producido por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen así su velocidad de atomización, lo que origina resultados menores a los esperados.

Estas interferencias debidas a la formación de especies poco volátiles pueden eliminarse o atenuarse aumentando la temperatura o empleando agentes liberadores que son cationes que reaccionan preferentemente con la interferencia e impiden su interacción con el analito [81].

7.3. Elección del sistema de cuantificación

Sabiendo la disponibilidad que se tiene de una variedad de técnicas de espectroscopía atómica se debe decidir cuál de ellas se adapta mejor a las necesidades de análisis particulares. Sin embargo, puede que no siempre sea claro cuál es la solución óptima para una aplicación particular.

Para decidir si un determinado método instrumental es o no adecuado para resolver un problema analítico se tiene una serie de criterios cuantitativos de funcionamiento de los instrumentos. Estas características se expresan en términos numéricos y se denominan parámetros de calidad [86].

A continuación se definen cada uno de los parámetros de calidad [86]:

- **Precisión**

La precisión de los datos analíticos se define como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión mide el error aleatorio de un análisis. Los parámetros de calidad de la precisión son la desviación estándar absoluta, la desviación estándar relativa, la desviación estándar relativa de la media, el coeficiente de variación y la varianza.

- **Exactitud**

La exactitud mide el error sistemático, o determinado de un método analítico. Se define por la ecuación:

$$exactitud = \mu - x_i$$

Siendo μ la media de la población para la concentración de un analito de una muestra cuya concentración verdadera es x_i .

- **Sensibilidad**

La sensibilidad de un instrumento mide su capacidad de discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibración y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. Para que dos métodos tengan igual precisión, el que tenga mayor pendiente de la curva de calibración será el más sensible.

- **Límite de detección**

La definición cualitativa más aceptada del límite de detección viene dada por la concentración o el peso mínimos de analito que pueden detectarse para un nivel de confianza dado. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Es decir, a menos que la señal analítica sea mayor que la del blanco en un múltiplo k de las variaciones del blanco debidas a errores aleatorios, no será posible detectar con certeza la señal analítica. Así, cuanto más cerca se está del límite de detección, la señal analítica se aproxima a la señal media del blanco.

- **Intervalo de concentración**

El intervalo útil de un método analítico que va desde la concentración más pequeña con la que pueden realizarse medidas cuantitativas (límite de cuantificación) hasta la concentración a la que la curva de calibrado se desvía de la linealidad (límite de linealidad).

- **Selectividad**

La selectividad de un método analítico denota el grado de ausencia de interferencias debidas a otras especies contenidas en la matriz de la muestra. Sin embargo, ningún método analítico está totalmente libre de interferencias de otras especies, por lo que con frecuencia, se deben realizar diversas etapas para minimizar los efectos de estas interferencias.

La elección de una técnica requiere además la consideración de otros criterios importantes, incluyendo [77]:

- Rendimiento de la muestra.
- Calidad de los datos.
- Costo.
- Interferencias.
- Facilidad de uso.

A continuación se presentan una serie de figuras y tablas que ayudarán a la elección de una de las técnicas explicadas anteriormente.

En primer lugar el límite de detección alcanzable para cada uno de los elementos es importante para determinar la utilidad de una técnica analítica para un problema analítico dado. Sin las capacidades de detección adecuadas se requerirán largos procedimientos de concentración del analito antes de su análisis.

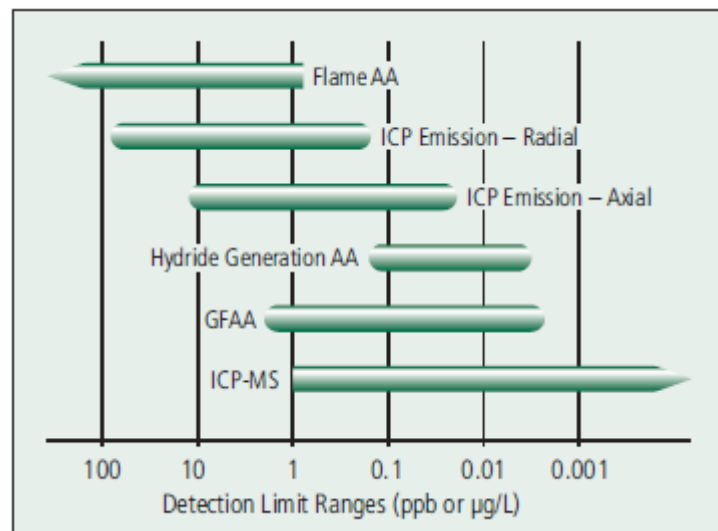


Figura 24. Límites de detección para las técnicas de espectroscopia atómica más utilizadas [77].

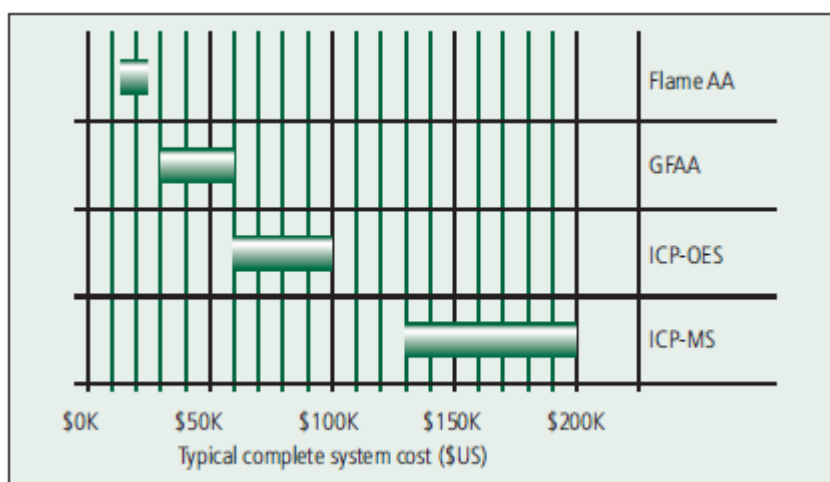
Se pretenden analizar muestras que contienen Co, Cr y Mo del orden de ppb (aproximadamente entre 0.46 y 20 ppb, según la *Tabla 6*).

Tabla 12. Tabla resumen para la elección de la técnica analítica a utilizar [77].

	AA con llama	AA con horno de grafito	ICP-MS
¿Cuántos elementos?			
Uno	X		
Algunos		X	
Muchos			X
¿Qué rango de concentraciones?			
ppb elevados	X		
ppb bajos		X	X
ppb-ppm		X	X
ppt			X
¿Cuántas muestras?			
Muy pocas	X	X	
Pocas	X	X	X
Muchas			X
¿Qué volumen de muestra?			
> 5mL	X	X	X
< 1-2mL		X	

Puesto que se quieren determinar 3 elementos (Co, Cr y Mo) según la *Figura 24* y la *Tabla 12*, se utilizará la técnica de absorción atómica con llama o con horno de grafito, siendo recomendable la absorción con horno de grafito pues el rango de concentraciones a detectar se encuentra dentro de sus límites de detección.

Por último, en la *Figura 25* se comprueba que estas dos técnicas son las de menor coste, por lo que se descarta el uso de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), priorizando el uso de absorción atómica con llama y con horno de grafito.

**Figura 25.** Orden de magnitud del coste de los equipos de espectroscopia atómica [77].

A diferencia de la técnica de espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), donde los átomos en estado fundamental se difunden rápidamente en el aire circundante, la espectrometría

de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), siendo una técnica de consumo total, ofrece la posibilidad de secar y atomizar la muestra en un ambiente más controlado dentro del tubo de grafito. Esto aumenta significativamente la sensibilidad y proporciona límites de detección superiores con volúmenes de muestra del orden del micro litro (μl). Sólo la ICP-MS puede proporcionar el mismo nivel de detección como GFAAS, sin embargo GFAAS es más rentable, más sencillo de manejar y tiene menores requisitos de las instalaciones de laboratorio [87].

8. DISEÑO DEL SISTEMA DE MEDIDA

Como se ha puesto de manifiesto en la introducción del presente TFG, el empleo de implantes metálicos en ortopedia ha experimentado un crecimiento constante, asociado en gran parte al envejecimiento de la población. Dichos implantes contienen elementos como cobalto, cromo, molibdeno, níquel, titanio, etc., que pueden liberarse, circular y depositarse en distintos órganos como consecuencia del fenómeno de la tribocorrosión. Por este motivo, parece imprescindible el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan tanto la detección de dichos elementos liberados a bajos niveles de concentración como su cuantificación a lo largo del tiempo. Por tanto, se va a llevar a cabo el diseño de un sistema de cuantificación de estos metales en simuladores de cadera y fluidos fisiológicos simulados para el diseño, ensayo y mejora de los biomateriales utilizados.

Dicho sistema deberá estar provisto de un sistema de muestreo así como de un sistema de detección y cuantificación (*Figura 26*).

Además, para el diseño de éste se requiere la determinación de las operaciones previas, la puesta en marcha del equipo, así como la calibración de éste.



Figura 26. Diagrama de bloques básico del sistema de medida a diseñar.

Uno de los principales progresos de la química analítica durante estas tres últimas décadas ha sido la aparición en el comercio de sistemas analíticos automáticos que proporcionan datos con una mínima intervención del operador. Al principio estos sistemas se diseñaron para satisfacer las necesidades de los laboratorios clínicos en los que se determinan, de forma rutinaria, del orden de treinta o más especies con fines de diagnóstico y prevención. Cada año se realizan por lo tanto varios centenares de millones de análisis clínicos y de ahí la necesidad de mantener su coste a un nivel razonable. Estas dos consideraciones motivaron el desarrollo de los primeros sistemas analíticos automáticos. Hoy en día dichos instrumentos se aplican en áreas tan diferentes como el control de procesos industriales y la determinación rutinaria de un amplio espectro de especies en el aire, aguas, suelos, productos farmacéuticos y agrícolas [88].

En primer lugar se debe distinguir entre sistemas automáticos y automatizados. Según la terminología de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) la automatización se define como “el uso de dispositivos instrumentales y mecánicos para sustituir, refinar, extender o complementar el esfuerzo humano en la ejecución de un proceso determinado, en el cual, al menos una operación principal debe ser controlada sin la intervención humana a través de un proceso de realimentación”. Sin embargo un sistema automático es un sistema que mantiene una condición deseada o determinada dentro de un rango o conjunto de condiciones, de forma autónoma y consistente [88, 89].

Inicialmente, el término automatización era utilizado en el sentido opuesto a los sistemas manuales, ya que en los sistemas en flujo no había manipulación de las disoluciones de muestras y reactivos. Actualmente, el término automatización de sistemas es mucho más exigente y se incluye, principalmente, en campos del área del análisis en flujo [89].

En este caso se quiere reducir la intervención humana por lo que se pretende diseñar un sistema automatizado, en el cual las disoluciones de muestras y las disoluciones de reactivos se introduzcan a través de muestreadores automáticos y/o válvulas controladas electrónicamente. Además, se quiere que la adquisición de datos y el control del módulo de análisis sean realizados por un ordenador equipado con las interfaces adecuadas, gracias al uso de programas informáticos. Así se permitirá la medida continua o periódica de uno o más parámetros físicos o químicos a lo largo de la simulación de la prótesis de cadera.

8.1. Instrumentación

En esta sección se describirá la instrumentación requerida para el diseño del sistema de cuantificación de metales disueltos.

8.1.1. Instrumentación utilizada para la toma de muestras

Las dos funciones básicas del equipo de toma de muestras son el transporte de la solución que contiene el analito a analizar hasta el sensor y el mantenimiento de las condiciones de la muestra [90].

8.1.1.1. Análisis por inyección de flujo (FIA)

Se pretende la automatización de las distintas etapas del proceso analítico, que conectan la muestra con el instrumento de medida. Sin embargo, la automatización de estas etapas no es una tarea fácil. Se ha demostrado que para la automatización de las etapas preliminares, las técnicas continuas y particularmente el analizador por inyección de flujo es la forma más versátil, flexible y de menor coste que se tiene.

La técnica de análisis por inyección de flujo (FIA) se fundamenta en la inyección de una muestra líquida dentro de una corriente continua no segmentada de un líquido portador. Se basa en la combinación de tres principios: inyección de muestra, dispersión controlada de la muestra inyectada y sincronización reproducible de su movimiento desde el punto de inyección hasta el interior del detector.

El análisis por inyección de flujo es una técnica analítica que se caracteriza por un fundamento simple, un manejo sencillo y cómodo, mínimo volumen de muestra, una gran capacidad para lograr unos buenos resultados en cuanto a rapidez, exactitud y precisión y un bajo coste relativo. Se trata de un sistema totalmente automatizado que simplifica y acelera los análisis que requieren una preparación de muestras compleja [90, 91].

Este sistema de inyección de flujo es un complemento para sistemas de absorción atómica como un medio de preparación y entrega de la muestra. Se trata de un sistema integrado y automatizado, que puede aumentar considerablemente la productividad del laboratorio y la capacidad [91]. Cabe mencionar que métodos tales como la absorción atómica unidos al sistema analítico de inyección de flujo (FIAS) dan resultados precisos y exactos.

Estas características se consiguen en equipos simples que constan de las siguientes partes [90]:

- Un elemento de propulsión, que establece un flujo de caudal lo más constante posible de una disolución que lleva disuelto el reactivo o hace de simple portador. Generalmente es una bomba peristáltica de elevada precisión. Estas bombas consisten básicamente en un

tambor conteniendo una serie de rodillos, los cuales comprimen un tubo flexible por el que circula el reactivo.

- Un sistema de inyección, que permite insertar o introducir en el flujo un volumen exactamente medido de la muestra con gran reproducibilidad de operación y sin interrumpir el mismo. Es importante que el volumen de muestra insertada sea exacto, perfectamente reproducible y variable dentro de un margen amplio. Se suele emplear una válvula de inyección.
- Una zona de transporte, que es donde tiene lugar el transporte con o sin proceso adicional. Puede ser un tubo recto o en forma de serpentín.

Estas partes se muestran en la *Figura 27*:

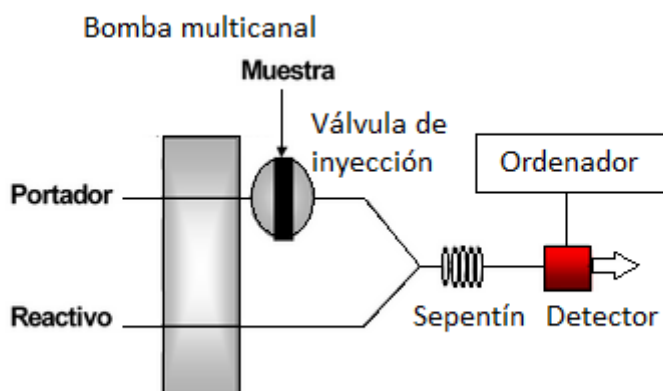


Figura 27. Esquema de un sistema por inyección de flujo, FIA.

La combinación de los beneficios de la inyección de flujo con la excelente sensibilidad del horno de grafito proporciona un rendimiento adicional así como la capacidad de manipulación de la muestra. El espectrómetro con horno de grafito es una de las técnicas más sensibles para la determinación de trazas de metales. A pesar de que con esta técnica, los límites de detección se ven limitados por la reducida capacidad de muestra (típicamente de 10 a 50 μL), esto no impide la determinación de las concentraciones de los metales en las muestras, ya que el horno de grafito no requiere mayores volúmenes de muestra.

Además este sistema de análisis por inyección de flujo permite que ciertos elementos de analito se eliminen de la matriz de la muestra, evitando interferencias químicas y mejorando la precisión analítica.

El equipo FIAS que se va a utilizar se muestra en la *Figura 28*.



Figura 28. FIAS 100 sistema por inyección de flujo para absorción atómica de PerkinElmer [91].

Este equipo va conectado tanto al simulador de cadera como al equipo de absorción atómica mediante tubos de aspiración/impulsión de plástico flexible de entre 0.13 y 3.18 mm de diámetro interior.

La velocidad de la bomba peristáltica puede seleccionarse entre 20 y 120 rpm.

8.1.1.2. Automuestreador

Para el análisis de la muestra por el equipo de absorción atómica, ésta puede ser inyectada en el interior del tubo de grafito mediante el uso de micropipetas. No obstante, para mejorar la reproducibilidad de los resultados, la mejor opción es un sistema automático como puede ser el sistema FIAS descrito anteriormente o un automuestreador. El automuestreador toma la muestra de manera automatizada y la analiza en el equipo de absorción atómica.

El automuestreador AS 900, que se muestra en la *Figura 29*, tiene capacidad para 148 muestras. Está provisto de microbombas que le proporcionan precisión y reproducibilidad. Este muestreador automático está totalmente automatizado, lo cual reduce el tiempo del operador y la eliminación de errores de dilución en caso de que una dilución sea necesaria. Se puede programar para agregar automáticamente modificadores de matriz, realizar múltiples inyecciones y diluir muestras que estén fuera de rango. Además, las soluciones pueden inyectarse automáticamente en tubos precalentados para optimizar las condiciones de secado y velocidades de análisis [92].



Figura 29. Automuestreador AS 900 PerkinElmer [92].

El sistema de muestreo automático es casi imprescindible en absorción atómica cuando se utiliza el horno de grafito para la atomización de la muestra, pues solo así se consigue buena reproducibilidad. En la *Figura 30* se tiene el espectrómetro de absorción atómica equipado con dicho automuestreador.



Figura 30. Espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z equipado con muestreador automático de horno de grafito AS 900 [93].

8.1.2. Instrumentación utilizada para la cuantificación de metales disueltos

Como sistema de detección de los metales disueltos se utiliza un espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito pues como se ha visto se trata de un equipo cuyos límites de detección y sensibilidad son compatibles con las muestras a analizar. Asimismo es necesaria la determinación de las lámparas a utilizar así como el software requerido para la automatización del método.

8.1.2.1. Espectrómetro de absorción atómica

Dentro de la gama de espectrómetros de absorción atómica de PerkinElmer se tienen tanto espectrómetros de llama como de horno de grafito y ambos combinados. Se elige el espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito ya que sus límites de detección son suficientes para la detección de los metales disueltos en los fluidos fisiológicos utilizados en el simulador de cadera.

El espectrómetro elegido se muestra en la *Figura 31*:



Figura 31. Espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [93].

Se trata de un espectrómetro diseñado con corrección longitudinal de Zeeman patentado por PerkinElmer que [94]:

- Permite el calentamiento transversal del tubo de grafito, reduciendo drásticamente los efectos de matriz.
- Proporciona el doble de transmisión óptica que otros sistemas con corrección de Zeeman.
- Permite alcanzar los mejores límites de detección posibles.

Además, el calentamiento transversal del horno garantiza la distribución uniforme del calor en el tubo de grafito, permitiendo así un análisis preciso incluso en el caso de elementos refractarios como son el vanadio y el molibdeno [93].

Este instrumento también incluye un compartimento versátil de 8 lámparas compatible con las lámparas de cátodo hueco (HLC) Lumina™ y lámparas de descarga sin electrodo (EDL) patentadas por PerkinElmer. Este compartimento flexible permite [93]:

- La configuración automática (con precalentamiento de la lámpara) para tener una mayor productividad.
- La supervisión continuada del uso de la lámpara para ofrecer un rendimiento constante y unos resultados fiables.



Figura 32. Detalle del horno de grafito de un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [93].

Para el tratamiento de las muestras en un espectrómetro con horno de grafito (*Figura 32*) se lleva a cabo un programa de temperaturas:

- Temperatura de pirólisis:

La situación ideal en la etapa de pirólisis consiste en emplear una temperatura lo más elevada posible que permita eliminar la mayoría de los componentes de la matriz sin vaporizar al analito para no sufrir pérdidas. Por lo tanto la optimización de esta temperatura para cada elemento y tipo de muestra es uno de los parámetros más importantes del GFAAS. Para llevar

a cabo la optimización de la temperatura de pirólisis se han de realizar diferentes medidas de absorbancia de una disolución patrón o de una muestra a una temperatura de atomización constante y empleando diferentes temperaturas de pirólisis [95].

- Temperatura de atomización:

En la etapa de atomización, la temperatura del tubo de grafito aumenta rápidamente ($>1000^{\circ}\text{C/s}$) justo hasta la temperatura requerida para atomizar el analito ($1600\text{--}2700^{\circ}\text{C}$). La medida analítica se lleva a cabo durante la etapa de atomización obteniéndose una señal de absorción de carácter transitorio. Generalmente también se requiere de una optimización de la temperatura de atomización para las disoluciones estándar y las muestras. Para ello, se mide la absorbancia de una disolución patrón o de una muestra trabajando con una temperatura de pirólisis constante y empleando diferentes temperaturas de atomización [95].

- Por último se incrementa unos 100°C la temperatura para la limpieza del tubo de grafito.

Las ventajas de utilizar este método son el pequeño volumen de muestra, la posibilidad de introducir las muestras directamente, con una alta sensibilidad, y los tiempos de análisis rápidos.

8.1.2.2. Lámparas de cátodo hueco

Para el análisis del cobalto, cromo y molibdeno en la muestra extraída del simulador de cadera, mediante un espectrómetro de absorción atómica se pueden utilizar tanto lámparas de cátodo hueco como lámparas de descarga sin electrodos.

En la *sección 7.2.1.2* se explica que el funcionamiento de las lámparas de descarga sin electrodos no es tan fiable como el de las lámparas de cátodo hueco, por lo que en esta aplicación se seleccionan estas últimas.

Las lámparas de cátodo hueco (HCL) son lámparas de descarga diseñadas para el uso en instrumentos de absorción atómica (*Figura 33*). Se componen de un cátodo hecho del elemento de interés, un ánodo y un gas de relleno inerte contenido en una envoltura de vidrio.

Además de las lámparas mono elemento se fabrican lámparas de múltiples elementos que permiten llevar a cabo análisis de rutina en una serie de diferentes elementos en la misma muestra, tales como aleaciones. Estas lámparas se construyen de la misma manera que las lámparas de un solo elemento. Es decir, un cátodo en forma de cilindro hueco rodeado por una envoltura de vidrio. La diferencia es que en este caso el cátodo contiene más de un elemento, por lo general entre dos y seis [96].

La mayor ventaja de estas lámparas es el poder usar una única para el análisis de varias sustancias. También son de gran utilidad cuando varios elementos van a ser determinados sucesivamente, puesto que una lámpara multi elemento puede reducir la frecuencia de cambio de lámpara. Además, si se requiere la determinación analítica de varios elementos, este tipo de lámparas puede reducir el inventario de lámparas requerido ahorrando dinero. Sin embargo, este tipo de lámparas presentan inconvenientes. En efecto, conforme aumenta el número de

elementos, disminuye el rendimiento. Normalmente hay poca pérdida de rendimiento con dos elementos, pero cuando se incluyen seis elementos en un único cátodo la pérdida de rendimiento puede ser significativa. Por otro lado, puesto que hay muchos menos átomos de cada elemento, es inevitable que la intensidad de la luz emitida por cada elemento sea significativamente menor que la de una lámpara de un solo elemento estándar. Esta menor intensidad conduce a altos niveles de ruido de referencia y límites de detección más pobres. Otra limitación de estas lámparas es que no todos los elementos pueden ser combinados en una sola lámpara [96-98].

En este caso se quiere analizar tanto la concentración de cobalto, como de cromo y molibdeno en la muestra, por lo que se requiere una lámpara capaz de medir estas tres sustancias. Para minimizar la interferencia de otros elementos, se seleccionaría una lámpara de cátodo hueco de tres elementos frente a una de seis elementos entre los cuales se incluyen los deseados. También pueden seleccionarse tres lámparas, una de cada elemento a analizar.

Debido a que se requiere el mejor límite de detección y una elevada precisión para el análisis de las muestras, es recomendable el uso de lámparas de un único elemento ya que la intensidad de emisión para un elemento en una lámpara multi elemento no es tan grande como para el mismo elemento en una lámpara de elemento sencillo. Además, el incremento en la complejidad espectral de una lámpara multi elemento puede para ciertos análisis requerir el uso de longitudes de onda alternas o anchos de ventana espectral más estrechos, lo cual también puede afectar la sensibilidad y precisión.

Se busca una lámpara de cátodo hueco diseñada para ser utilizada directamente en los equipos de absorción atómica de PerkinElmer puesto que éste es el espectrómetro que se va a usar y que cumpla las siguientes características [98]:

- Líneas de resonancia de emisión intensas.
- Anchura de bandas estrechas para una sensibilidad y una linealidad máximas.
- Mínimas interferencias espectrales provenientes de la emisión continua del gas de llenado o de las impurezas del metal presentes en el cátodo.
- Calentamiento rápido para conseguir una luz de emisión estable durante largo tiempo.
- Trabajo sin ruido.
- Largo tiempo de trabajo y larga vida de almacenamiento (5 años).
- Los materiales del cátodo y su geometría consiguen combinar una pureza espectral y una buena intensidad de trabajo. (A mayor intensidad menor es la vida de la lámpara, menor sensibilidad y linealidad).



Figura 33. Lámparas de cátodo hueco de distintos diámetros 37mm (izquierda y 50mm (derecha) [96].

Corriente de funcionamiento

Cada lámpara de cátodo hueco tiene una corriente máxima que no debe sobrepasarse. Exceder este límite reduce considerablemente la vida útil de la lámpara y puede dañar el cátodo por pulverización catódica o incluso la fusión de algunas de las aleaciones y los elementos más volátiles.

La corriente indicada en una lámpara de cátodo hueco de 37 mm es la corriente máxima a la que esta lámpara se debe ejecutar en un instrumento con una fuente de alimentación modulada típica de la mayoría de fabricantes.

La corriente que se muestra en una lámpara de 50 mm es la corriente máxima a la que la lámpara se debe utilizar en un instrumento con un suministro continuo de energía típico de la mayoría de los instrumentos PerkinElmer. También es posible utilizar una lámpara de 37 mm en un instrumento PerkinElmer con una fuente de alimentación continua con los adaptadores adecuados y a la corriente requerida por las lámparas de 50 mm.

En general las lámparas deben operar al 75% de su corriente máxima para lograr una mejor precisión y entre el 65 y el 75% de su corriente máxima para alcanzar su máxima sensibilidad. Sin embargo, el rendimiento de algunos elementos no se ve afectado por la operación en cualquier lugar entre 65 y 100%. Las lámparas no deben ser operadas por debajo del 50% de la intensidad máxima que se deterioran significativamente [99].

Estabilización

Después de un cambio en el funcionamiento, la mayoría de las lámparas actuales requiere un período de calentamiento antes de obtener la estabilidad completa. Dependiendo del elemento,

el tiempo de calentamiento puede ser de entre 5 y 30 minutos. Si las lámparas no se han utilizado durante un tiempo considerable o se han almacenado antes de su uso inicial con la que pueden requerir un periodo más largo de lo habitual para estabilizarse. Este plazo será normalmente de alrededor de 2 horas. Para conseguir un rendimiento óptimo, al recibir una nueva lámpara, es recomendable ejecutarla en el instrumento para que ésta se aclimate a dicha fuente de alimentación en concreto [99].

Alineación

Las lámparas de cátodo hueco producen un haz de luz muy estrecho por lo que si no están alineados correctamente habrá una pérdida aparente en la señal y los niveles de ruido aumentarán. La lámpara debe realinearse hasta que se consiga la salida máxima de la señal [99].

8.1.2.3. *Software WinLab32*

Todos los equipos descritos, es decir, el analizador por inyección de flujo, el automuestreador y el espectrómetro de absorción atómica se controlan y programan mediante el uso de un ordenador equipado con el software WinLAB32.

En el caso del analizador por inyección de flujo, este software permite seleccionar la velocidad de la bomba, así como el volumen de muestra extraer e inyectar y los intervalos de tiempos.

Para el automuestreador, se pueden programar diluciones si fueran necesarias, y las múltiples inyecciones seleccionando el orden en el que las muestras serán analizadas.

Por último, mediante una serie de componentes electrónicos y un microprocesador la señal proveniente del detector (espectrómetro de absorción atómica) debe ser tratada para obtener la absorbancia, la altura de pico, la intensidad de fondo, etc. Además de recoger los datos, el microprocesador también sirve para controlar varios componentes del instrumento tales como el horno de grafito, la fuente, el monocromador y el sistema de detección. Los parámetros instrumentales para cada uno de esos componentes se introducen a través del ordenador donde son almacenados y pueden volverse a utilizar en un análisis posterior [100].

También se recopilan los datos de unos estándares para producir una gráfica de calibrado. Tras la recogida de datos se puede calcular la concentración de analito mediante un análisis estadístico. Algunos instrumentos pueden almacenar el número total de ciclos que ha sufrido un horno de grafito, o el número de horas de uso de la lámpara de cátodo hueco lo cual facilita su mantenimiento.

Independientemente del usuario y de la aplicación, el software WinLab32 de la serie PinAAcle facilita y agiliza el paso de las muestras a los resultados.

Al reducir el tiempo necesario para el desarrollo de métodos, el análisis de muestras y la generación de informes, WinLab32 optimiza todos los pasos del procedimiento de trabajo para aumentar la productividad del laboratorio. El software automatiza totalmente el desarrollo de métodos de horno, lo cual permite optimizar las temperaturas de pirólisis y atomización, así como

los volúmenes de muestra y modificador. También permite crear métodos, revisar o reprocesar datos fuera de línea, e incluso añadir muestras en cualquier momento sin interrumpir el análisis activo.

WinLab32 permite almacenamiento automático de métodos y resultados, así como funciones de detección de alteración de datos con la finalidad de garantizar el cumplimiento de las normativas de laboratorio.

Se pueden representar los resultados de muestras de control de calidad, patrones, blancos o cualquier muestra. En el gráfico se pueden incluir rangos de límites, promedios o valores esperados. Incluso se pueden exportar los resultados en formatos compatibles con los formatos de procesador de texto y hoja de cálculo comerciales, incluso HTML para su uso en otras aplicaciones [100].

8.1.3. Otra instrumentación utilizada

Como otra instrumentación utilizada se tiene el material de laboratorio empleado para la puesta en marcha de dicho sistema. Se tienen:

- Viales desechables de poliestireno, de fondo cónico, de 2 mL de capacidad, para el almacenamiento de las muestras.
- Pipetas dosificadoras de vidrio de varios volúmenes de capacidad, y micropipeta equipada con puntas de distintas capacidades.
- Matraces volumétricos de vidrio de borosilicato de 100 mL y 10 mL.

8.2. Reactivos

Respecto a los materiales de referencia para la calibración de espectrómetros de absorción atómica debe indicarse que en la actualidad son asequibles en distintas fuentes patrones (mono o multielementales) con la suficiente trazabilidad. Cabe señalar, por otra parte, que la concentración de dichos patrones suele ser elevada (típicamente de 1000 mg/L) y que, por tanto, el usuario deberá efectuar diluciones de los mismos para poderlos emplear en las correspondientes calibraciones del equipo, debiéndose extremar en dicho caso las precauciones tanto materiales (empleando materiales volumétricos y/o gravimétricos calibrados, utilizando agua y reactivos exentos de impurezas, etc.) como operativas (encargando dicha actividad a personal cualificado) [101].

Para la preparación de los patrones se utilizan soluciones de alta pureza que se han analizado y certificado para obtener unos resultados fiables y precisos. En este caso, se realizará una recta de calibrado para cada uno de los elementos a cuantificar, mediante el uso de patrones a partir de soluciones puras de cada uno de los elementos.

- Cobalto, solución patrón 1000 mg/L Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/L).
- Cromo, solución patrón 1000 mg/L Cr para AA (cromo (III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/L).
- Molibdeno, solución patrón 1000 mg/L Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua).

Se deben de preparar distintas disoluciones (siempre en número superior a 3). La concentración de estos patrones deberá estar dentro del rango de aplicación del método abarcando el rango lineal de determinación del elemento.

Además de las soluciones patrón también se tienen los reactivos con los cuales se lleva a cabo la dilución y la preparación de los distintos patrones. En el caso del cobalto y el cromo éstos se hacen con ácido nítrico HNO_3 , y en el caso del molibdeno con agua destilada, por lo que se tiene:

- Ácido nítrico, solución 0,5 mol/L (0,5 N).
- Agua destilada.

Las fichas técnicas y de seguridad de cada una de estas soluciones se presentan en los Anexos II y III.

8.3. Procedimiento de análisis

Una vez seleccionados cada uno de los equipos que componen el sistema de detección de metales disueltos se procede a la puesta en marcha de éstos mediante el procedimiento que se describe a continuación.

8.3.1. Protocolos de limpieza

En primer lugar se debe asegurar que tanto los equipos como el material de laboratorio estén limpios y en buen estado. Es por ello que antes de la puesta en marcha del sistema FIAS, y la extracción de la primera muestra por éste, debe lavarse con agua destilada durante unos 30 minutos a un caudal de 0.5 mL/min.

Los tubos de grafito usados deben acondicionarse siguiendo las recomendaciones del fabricante. De la misma manera, las ventanas de cuarzo de la cámara de grafito deben limpiarse periódicamente para eliminar las salpicaduras que se depositan sobre ellas.

Por otro lado los conos de plástico para las micropipetas y los viales de poliestireno deben mantenerse en sus bolsas de origen hasta el momento de su uso para evitar cualquier contaminación. En caso de que estas bolsas sean abiertas los recipientes de plástico utilizados serán sometidos a una previa etapa de limpieza con una disolución de ácido nítrico durante al menos 48 h. A continuación se lavaran varias veces con agua destilada y se secarán antes de su uso.

Además, todo el material de vidrio utilizado en el análisis deberá ser lavado en primer lugar con un detergente y mantenerse sumergido varios minutos en ácido nítrico y finalmente ser cuidadosamente enjuagado con agua destilada.

8.3.2. Preparación de los patrones

Para llevar a cabo la calibración del equipo de absorción atómica es necesaria la preparación de los patrones de calibrado a partir de las soluciones estándar por el operador de planta (técnico medio de laboratorio).

En las siguiente *Tabla 13* se resumen los valores mínimos y máximos de concentración de cada uno de los metales a detectar, que se han encontrado in vivo (*Tabla 6*):

Tabla 13. Resumen de los valores de concentración mínima y máxima de los metales disueltos in vivo (ppb).

	Concentración mínima	Concentración máxima
Co	0,3	14,73
Cr	0,2	10,7
Mo	0,46	10

Se deben preparar 6 patrones que abarquen estas concentraciones pues la muestra a analizar estará comprendida entre estos valores. Puesto que se trata de formular unas condiciones y un electrolito que reproduzcan la disolución metálica in vivo, se tomarán los valores de referencia in vivo para la preparación de los patrones recogidos en la tabla anterior. La concentración de cada uno de ellos se muestra en la *Tabla 14*.

Tabla 14. Concentración en metales de cada uno de los patrones.

Metales	Concentración (ppb)					
	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4	Patrón 5	Patrón 6
Co	0,2	0,5	2	5	10	20
Cr	0,2	0,5	1	5	10	15
Mo	0,2	0,5	1	5	7	10

Sabiendo que se parte de una solución patrón de 1000 mg/L de cada uno de los elementos, se debe proceder a la dilución de ésta para la preparación de cada una de las concentraciones anteriores.

Para el cálculo del volumen necesario de disolución madre de cobalto se resuelve la siguiente ecuación para cada concentración:

$$C \cdot V = C' \cdot V' \quad (1)$$

Cobalto

Puesto que la solución inicial está muy concentrada, se va a proceder a una primera dilución, en un matraz de 100 mL, a partir del cual se prepararan los patrones.

Para la preparación de la primera dilución:

$$1000 \frac{mg}{L} \cdot V = 20 \frac{\mu g}{L} \cdot 100 mL$$

$$1000 \cdot 10^3 \frac{\mu g}{L} \cdot V = 20 \frac{\mu g}{L} \cdot 100 mL$$

$$V = 2 \cdot 10^{-3} mL = 2 \mu L$$

Se toman 2 μ L de la disolución madre con la ayuda de una micropipeta provista de una punta de éste volumen y se diluyen con ácido nítrico en un matraz de 100 mL.

A continuación se preparan el resto de patrones a partir de esta disolución siguiendo el mismo procedimiento en matraces de 10 mL. Los volúmenes a añadir en función de la concentración de cobalto que se quiera tener en el patrón se tienen en la *Tabla 15*.

Tabla 15. Volúmenes de ácido nítrico y de la primera solución necesarios para la obtención de las concentraciones de cada patrón de cobalto.

	Concentración (ppb)	Volumen solución 1 (mL)	Volumen ácido nítrico (mL)
Patrón 1	0,2	0,10	9,90
Patrón 2	0,5	0,25	9,75
Patrón 3	2,0	1,00	9,00
Patrón 4	5,0	2,50	7,50
Patrón 5	10	5,00	5,00
Patrón 6	20	10,00	0,00

Cromo

De la misma manera, puesto que se parte de una solución inicial muy concentrada de cromo (1000 mg/L) se lleva a cabo una primera dilución a partir de la cual se prepararán los demás patrones.

$$1000 \frac{mg}{L} \cdot V = 20 \frac{\mu g}{L} \cdot 100 mL$$

$$1000 \cdot 10^3 \frac{\mu g}{L} \cdot V = 20 \frac{\mu g}{L} \cdot 100 mL$$

$$V = 2 \cdot 10^{-3} mL = 2 \mu L$$

Se toman 2 μ L de la disolución madre con la ayuda de una micropipeta provista de una punta de este volumen y se diluyen con ácido nítrico en un matraz de 100 mL.

En este caso los volúmenes necesarios se presentan en la *Tabla 16*.

Tabla 16. Volúmenes de ácido nítrico y de la primera solución necesarios para la obtención de las concentraciones de cada patrón de cromo.

	Concentración (ppb)	Volumen solución 1 (mL)	Volumen ácido nítrico (mL)
Patrón 1	0,2	0,1	9,9
Patrón 2	0,5	0,25	9,75
Patrón 3	1	0,5	9,5
Patrón 4	5	2,5	7,5
Patrón 5	10	5	5
Patrón 6	15	7,5	2,5

Molibdeno

Para la preparación de los patrones de molibdeno se parte de una solución estándar de 1000 mg/L Mo (amonio heptamolibdato en agua), por lo que se realiza una primera dilución de ésta en un matraz de 100 mL:

$$1000 \frac{mg}{L} \cdot V = 20 \frac{\mu g}{L} \cdot 100 mL$$

$$1000 \cdot 10^3 \frac{\mu g}{L} \cdot V = 20 \frac{\mu g}{L} \cdot 100 mL$$

$$V = 2 \cdot 10^{-3} mL = 2 \mu L$$

De este modo se obtiene una disolución de 20 ppb de la cual se toman distintos volúmenes para la preparación del resto de patrones (*Tabla 17*).

Cabe destacar que en este caso todas las diluciones se llevan a cabo con agua destilada pues la solución patrón es amonio heptamolibdato en agua.

Tabla 17. Volúmenes de agua destilada y de la primera solución necesarios para la obtención de las concentraciones de cada patrón de molibdeno.

	Concentración (ppb)	Volumen solución estándar (mL)	Volumen ácido nítrico (mL)
Patrón 1	0,2	0,1	9,9
Patrón 2	0,5	0,25	9,75
Patrón 3	1	0,5	9,5
Patrón 4	5	2,5	7,5
Patrón 5	7	3,5	6,5
Patrón 6	10	5	5

8.3.3. Calibración del equipo de absorción atómica

La calibración es una operación que compara un estándar de medición, o un equipo, con un estándar o equipo de mayor exactitud, para detectar y cuantificar imprecisiones y reportarlas. Bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

Las prácticas analíticas y los requisitos de las normativas que conciernen a los sistemas de aseguramiento de la calidad analítica (como por ejemplo ISO 17025) establecen como criterio general que todos los equipos de medición y ensayo utilizados en el laboratorio, deben calibrarse antes de su puesta en servicio y posteriormente, cuando sea necesario de acuerdo con el programa de calibración establecido (sin excluir la necesidad u oportunidad de la calibración en cada uso) y, además, deben estar sometidos a un adecuado mantenimiento preventivo. En consecuencia, el laboratorio debe disponer de un plan y un programa estrictos tanto por lo que se refiere a las operaciones de calibración como a las de mantenimiento de los equipos. Además, se dispondrá de los registros de calibración (así como de los de verificación, mantenimiento preventivo y mantenimiento correctivo) convenientes que permitan asegurar la trazabilidad de las medidas realizadas con dichos equipos [101].

La mayoría de métodos analíticos contemplan por lo tanto una etapa de calibración analítica. En esta etapa se relaciona la respuesta instrumental con la propiedad que se está buscando, generalmente la concentración del analito o analitos de interés, normalmente mediante un modelo de línea recta. Por lo general sí para el análisis mediante espectroscopía es posible preparar curvas de calibración que pueden usarse para varios lotes de análisis, durante varios meses. Se preparará una nueva curva de calibración cuando los patrones muestren un cambio de pendiente o cuando se comience a usar un nuevo lote de reactivos [102].

Dado que la absorción atómica se rige teóricamente por la ley de Beer-Lambert que expresa la proporcionalidad directa entre la absorbancia y la concentración del analito (tanto en la disolución de muestra a ensayar como en los patrones de calibración), es posible el establecimiento de curvas (o rectas) de calibración que representen estadísticamente la correspondiente relación absorbancia/concentración del elemento objeto de análisis.

Los equipos y materiales necesarios para la realización de la calibración de los equipos de espectrometría de absorción atómica ya se han presentado anteriormente y se recogen a continuación [101]:

- Espectrómetro de absorción atómica.
- Equipos auxiliares (inyector automático).
- Fuente de radiación apropiada (lámpara del elemento objeto de la calibración).
- Gases necesarios: argón para sistemas de atomización electrotérmica.
- Sistema de aporte de muestra: inyector de flujo segmentado (FIAS).
- Sistema de atomización: tubos de grafito para atomización electrotérmica.

- Equipos volumétricos necesarios, calibrados.
- Reactivos: para la preparación de los patrones.
- Manual/es de instrucciones o procedimiento/s de uso y mantenimiento de los equipos, sus partes y/o accesorios.
- Otros materiales auxiliares: matraces, pipetas, etc.

Antes de iniciar la calibración se realizarán las siguientes operaciones previas [101]:

1. Con el objeto que la persona que realice la calibración esté familiarizada con el manejo del equipo, se comprobará la disponibilidad del manual de instrucciones del fabricante y, si lo hubiera, del procedimiento de uso y/o mantenimiento del mismo.
2. Dicho proceso se realizará manteniendo una temperatura ambiente comprendida entre 15°C y 30°C que es el margen normal de tolerancia en el que, según los fabricantes, los equipos de espectrometría de absorción atómica mantienen sus especificaciones.
3. Se comprobará que el Espectrómetro de Absorción Atómica y los accesorios correspondientes estén conectados a una base de enchufe que incluya un conductor de protección o toma de tierra.
4. Comprobar en los indicadores de presión de las botellas de los gases correspondientes (combustible, oxidante o purga) que existen suficientes reservas de cada uno de los que deban utilizarse con el equipo para llevar a cabo la presente calibración y análisis de la posterior secuencia de muestras.
5. Comprobar que se hallan efectivamente instalados y conectados correctamente los dispositivos de tratamiento de muestras y de atomización que sean necesarios para la determinación del elemento objeto de estudio.

Una vez realizadas las comprobaciones indicadas anteriormente se procederá a la puesta en marcha el equipo [101]:

1. Conectar a la red el equipo, sus partes y/o accesorios y dejar transcurrir unos 15-30 minutos para permitir un calentamiento homogéneo de las partes electrónicas.
2. Conectar la aspiración del extractor de aire ambiente (normalmente estará instalado en conexión con una campana).
3. Seleccionar la lámpara del elemento correspondiente, ubicarla en la posición de trabajo y comprobar, siguiendo las instrucciones del fabricante, su correcto alineamiento físico.
4. Seleccionar la intensidad media de corriente de la lámpara tal como se describe en el manual de instrucciones del equipo u otro documento donde figuren especificaciones o información de interés.
5. Ajustar las presiones apropiadas en los manorreductores de las botellas de gases.
6. Ajustar (o programar) los caudales de los gases a las condiciones de trabajo adecuadas al elemento objeto de la calibración, teniendo en cuenta las características específicas de la fuente de atomización tal como se describe en el manual de instrucciones (o uso) del equipo.
7. Seleccionar la anchura de rendija adecuada.

8. Seleccionar la longitud de onda correspondiente tal como se describe en el manual de instrucciones del equipo, tal como se describe en el manual de instrucciones del equipo.
9. Ajustar la ganancia tal que el indicador esté situado en la parte central de la escala de medida de dicha magnitud.
10. Efectuar un ajuste fino de la longitud de onda para obtener la máxima indicación del dispositivo de medición de la energía, teniendo en cuenta que, si se sobrepasa el límite superior del intervalo admisible de trabajo, deberá graduarse convenientemente la ganancia.
11. Verificar el correcto alineamiento óptico de la lámpara, disminuyendo el nivel de la ganancia, si fuera preciso, hasta situarlo en la zona óptima de trabajo.
12. Seleccionar un programa de temperatura adecuado para la muestra a atomizar.

Cabe destacar que en los equipos modernos de absorción atómica, como es el caso del utilizado en el presente trabajo, la mayoría de estas operaciones se realizan de forma automática. En efecto, se llevan a cabo automáticamente una serie de comprobaciones iniciales sobre las prestaciones de los distintos componentes significativos. Además, en algunos casos, los programas correspondientes disponen de utilidades que verifican la optimización de las distintas condiciones de trabajo.

Por último, el procedimiento a seguir para la calibración del equipo es el siguiente:

1. Estabilización preliminar del sistema: medir la solución de lavado en forma continua hasta que la respuesta del instrumento sea estable.
2. Selección de las soluciones patrón o estándares de calibración: se emplearán 7 soluciones patrón (incluyendo el blanco).
 - a) Preparación del blanco: sistema físico que no contiene el analito de interés pero si todos los demás reactivos utilizados en el método de análisis (en matraces de 10 mL).
3. Análisis de los estándares de calibración en el orden adecuado: se lleva a cabo la toma de la muestra y la introducción de ésta en el interior del horno. Se colocan cada uno de los patrones en el automuestreador y que se programa éste para la lectura por el espectrómetro de cada uno de los patrones en orden creciente de concentración, es decir del más diluido al más concentrado.
4. Preparación de la curva de calibración: la señal analítica es registrada y a partir de la absorbancia medida para cada uno de los patrones, se grafica la absorbancia frente a las concentraciones conocidas de éstos para cada uno de los elementos estudiados.
5. Verificación de la curva de calibración: se comprueba que la gráfica de absorbancia frente a concentración de los patrones es una línea recta. Para dar como aceptada la curva de calibrado el coeficiente de regresión r^2 debe ser superior o igual a 0.995.
6. Control final de la calibración: debe existir la seguridad de que la curva de calibración sea lineal durante todo el periodo, de lo contrario deberá analizarse de nuevo todo el conjunto de soluciones estándares de calibración.

8.3.4. Puesta en marcha del sistema

La puesta en marcha del sistema de detección de metales comienza con la puesta en marcha del simulador según las condiciones de la *Tabla 7*.

El ensayo tiene una duración de 5 millones de ciclos, a una frecuencia de 1 Hz, lo que equivale aproximadamente a dos meses de ensayo. El lubricante utilizado se cambia cada 0.5 millones de ciclos, es decir cada 500 000 ciclos, pues las proteínas y algunas de las moléculas de éste se desnaturalizan pasado este tiempo y ya no simulan correctamente los fluidos corporales.

Para llevar a cabo la detección de los metales liberados al fluido fisiológico ensayado se debe determinar la frecuencia de extracción de muestra, teniendo en cuenta que durante un primer periodo (*running-in*), el desgaste y la aparición de iones y partículas disueltas en el fluido será mayor, es decir la cantidad de iones liberados crecerá con mayor velocidad. Mientras que una vez pasado este periodo se tiene un estado estacionario en el cual esta cantidad se mantiene prácticamente constante. De esta manera se extraerá muestra con mayor frecuencia durante el periodo *running-in* y con menor frecuencia en el estado estacionario.

Tabla 18. Frecuencia de extracción de cada una de las muestras.

Periodo	Ciclos de extracción (millones de ciclos)
<i>RUNNING-IN</i>	0
	0,1
	0,2
	0,3
	0,4
	0,5
	0,6
	0,7
	0,8
	0,9
	1
Estado ESTACIONARIO	1,5
	2
	2,5
	3
	3,5
	4
	4,5
	5

Nótese que en el estado estacionario los ciclos de extracción coinciden con el cambio de fluido.

El volumen de muestra necesario para que el espectrómetro con horno de grafito sea capaz de cuantificar los metales disueltos en ésta es de 20 μ L. Puesto que se quiere estudiar la cantidad de

iones y partículas de tres elementos diferentes se escoge un volumen de muestra de 60 μL . Puesto que en las estaciones de simuladores de cadera se trabaja con volúmenes de 230 mL, la toma de muestras no afectará al correcto funcionamiento del ensayo.

Las muestras tomadas del simulador de cadera no han de ser diluidas pues la concentración en partículas disueltas en el lubricante está dentro del rango de detección del equipo de absorción atómica.

Cabe destacar que el procedimiento seguido para el análisis de cada una de las muestras variará según el periodo en el que se encuentre el simulador.

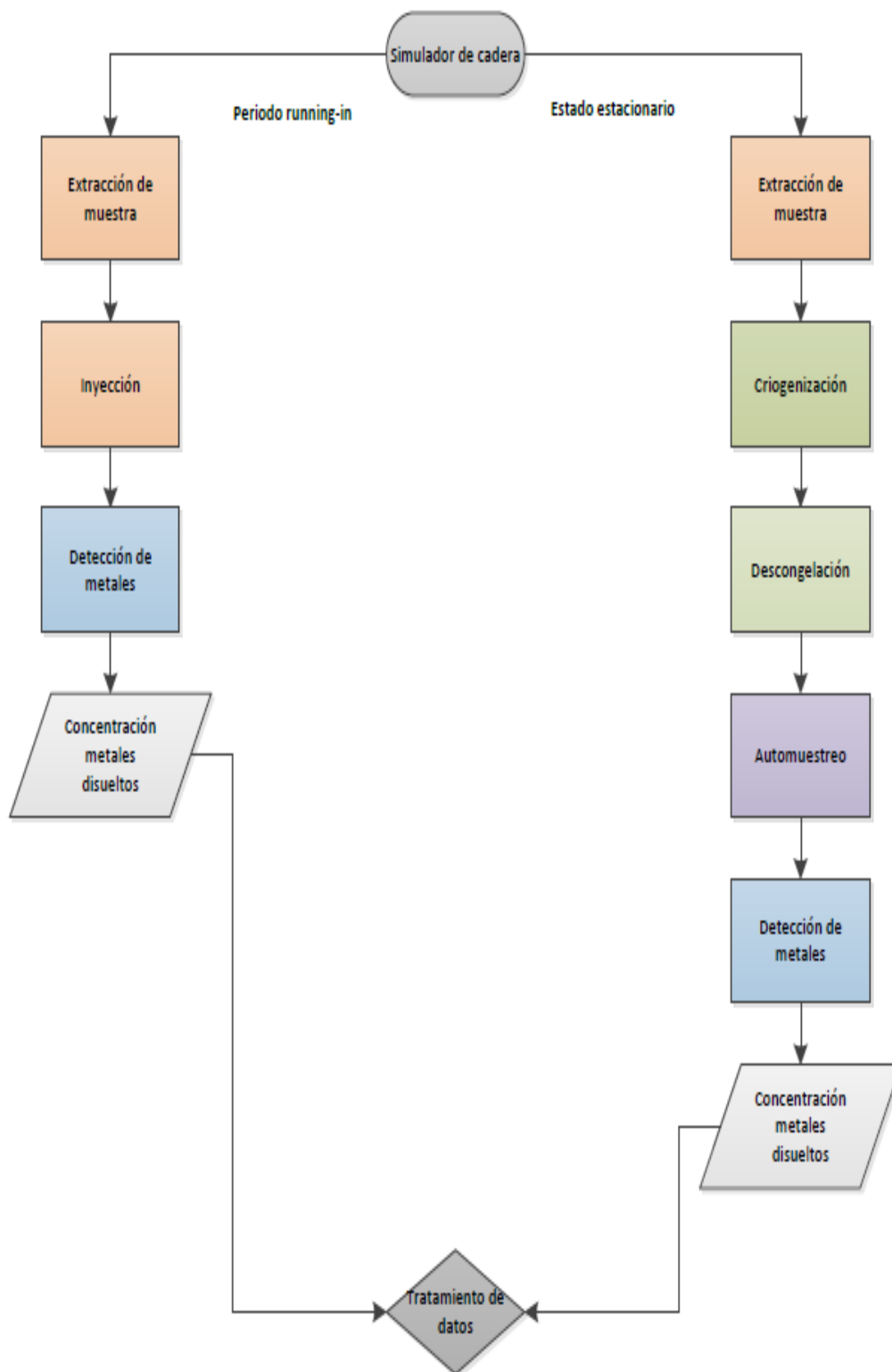


Figura 34. Diagrama de bloques del sistema de detección de metales disueltos en fluidos fisiológicos simulados.

7.3.4.1. Toma de muestras

7.3.4.1.1. Periodo RUNNING-IN

Como se ha explicado anteriormente, durante el primer millón de ciclos, las muestras se extraerán cada 100 000 ciclos, lo que equivale aproximadamente a unas 28 h.

Durante este periodo tanto la extracción como la detección y cuantificación de los metales disueltos en el fluido fisiológico se hará de manera automática. Esto es, se programa el software WinLab 32 para la extracción de un volumen de muestra de 60 μL cada 28 horas, mediante el sistema FIAS 100.

El sistema FIAS 100 está provisto de una bomba de extracción y de una válvula de inyección que llevará la muestra hasta el horno de grafito donde será inyectada y analizada.

Previo a esto se debe programar el espectrómetro de manera que analice sucesivamente la muestra con las lámparas de cada uno de los elementos a estudiar, esto es, cobalto, cromo y molibdeno.

Tanto la automatización como la supervisión de éste proceso es llevada a cabo por el técnico medio.

En la *Figura 35* se presenta el diagrama de flujo de dicho proceso, para la extracción y detección de muestra de manera automatizada. En el diagrama se tiene en primer lugar el simulador de cadera del cual se quiere extraer una muestra de fluido. A continuación se ha elegido representar el sistema FIA mediante una bomba hidráulica de desplazamiento positivo (bomba peristáltica) seguido de una válvula de tres vías, pues estos sistemas por inyección de flujo están provistos de este tipo de válvulas de manera que se pueden realizar mezclas antes de llegar al detector. Tras el sistema FIA, se representa el espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito en el cual se detecta la absorbancia de la muestra a partir de la cual se obtiene la concentración en metales de ésta. Finalmente los datos obtenidos son procesados en un ordenador.

7.3.4.1.2. Estado estacionario

Durante la fase estacionaria se llevará a cabo la toma de muestras en cada cambio del lubricante. Puesto que los cambios se realizan cada 500 000 ciclos y que el simulador se encontrará parado, el sistema FIA también lo estará. De esta manera, antes del cambio de fluido el operador tomará aproximadamente 2 mL de fluido que se introducen en los viales de poliestireno recomendados para el posterior uso del automuestreador. Estos viales se cierran, y se congelan a -25°C hasta que se tenga la última muestra tras los 5 millones de ciclos, cuando serán analizadas.

Una vez se tienen todas las muestras, se sacan del congelador y se dejan a temperatura ambiente para que se descongelen, pudiendo a continuación ser analizadas. Para ello se colocarán en el automuestreador en un orden conocido y por el medio del software específico se programará la

lectura automática de la absorbancia de cada muestra para los tres metales. En este caso las muestras serán directamente pipeteadas hacia el horno de grafito gracias al automuestreador AS 900, *Figura 36*.

Para la realización de dicho diagrama de flujo, se ha seleccionado una caja que representa el simulador de cadera del cual el operador de planta extraerá la muestra cuando el equipo esté parado. Seguidamente, mediante un intercambiador de calor se simula la etapa de criogenización durante la cual la muestra se congela. Puesto que una vez se tiene todas las muestras a analizar la descongelación se lleva a cabo a temperatura ambiente, de manera natural, se ha representado una línea de flujo en la cual las muestras alcanzan esta temperatura y son colocados en el automuestreador. Tras el automuestreador se representa el espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito en el cual se detecta la absorbancia de la muestra a partir de la cual se obtiene la concentración en metales de ésta. Finalmente los datos obtenidos son procesados en un ordenador.

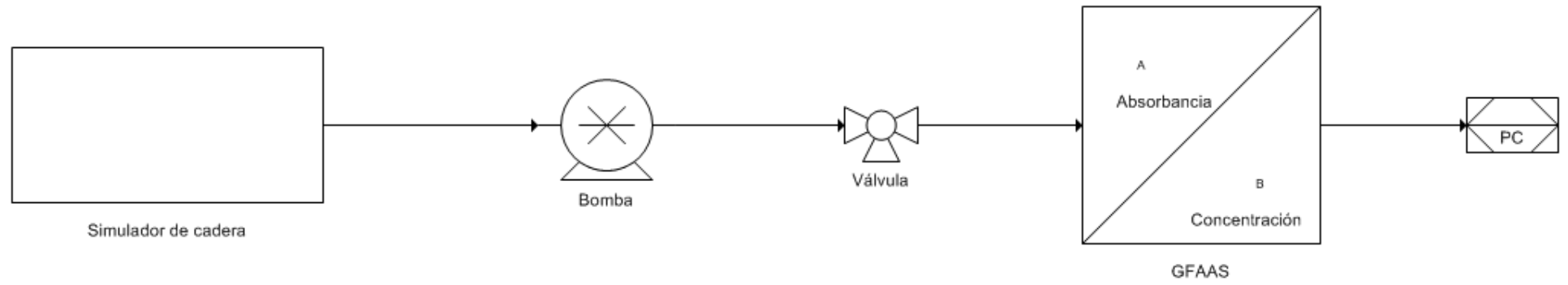


Figura 35. Diagrama de flujo para la detección de metales disueltos durante el periodo running-in.

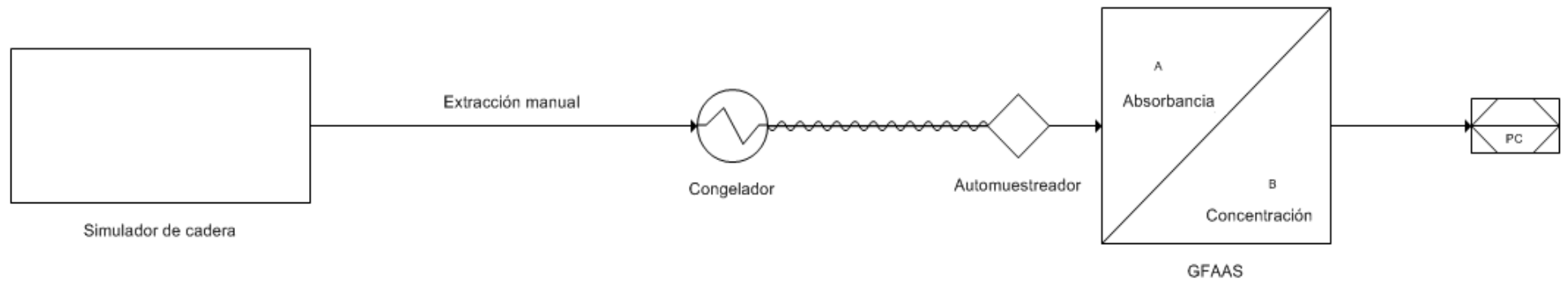


Figura 36. Diagrama de flujo para la detección de metales disueltos durante el estado estacionario.

7.3.4.2. Parámetros de funcionamiento del sistema

Para que el sistema de cuantificación de metales disueltos funcione de manera automática, en primer lugar, se deben introducir los parámetros de funcionamiento de cada uno de los equipos que componen el sistema, en el software WinLab32 mediante el uso de un ordenador.

Sistema FIAS 100

Como se ha explicado anteriormente, la bomba del sistema FIAS 100 se programa de manera que durante el primer millón de ciclos del simulador de cadera se extraiga una muestra de lubricante de 60µL cada 28 horas.

De la misma manera, la válvula de inyección de éste se sincronizará con el espectrómetro de absorción atómica de manera que la muestra será inyectada en partes de 20 µL para el análisis de éstos con cada una de las tres lámparas, distinguiendo así la cantidad de cobalto, cromo y molibdeno.

Espectrómetro de absorción atómica

El espectrómetro previamente calibrado es capaz de cuantificar los metales disueltos en el fluido fisiológico gracias al uso de las lámparas de cada uno de los elementos que se quieren estudiar. Los parámetros de éstas vienen definidos en la siguiente tabla:

Tabla 19. Ajustes de las lámparas utilizadas para el espectrómetro PinAAcle 900Z.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Paso (nm)	Tipo de lámpara	Intensidad (mA)
Co	240,7	0,7	HCL	20
Cr	357,9	0,7	HCL	20
Mo	313,3	0,2	HCL	20

HCL: Hollow Cathode Lamp (lámpara de cátodo hueco).

Una vez introducidos estos parámetros, se introduce el programa de temperaturas para cada uno de los metales a estudiar:

Tabla 20. Programa de temperaturas del horno de grafito para los metales a analizar.

Metal	Co		Cr		Mo	
	Temperatura (°C)	Duración (s)	Temperatura (°C)	Duración (s)	Temperatura (°C)	Duración (s)
Secado	125	30	125	30	125	30
Calcinación	900	30	100	30	1400	30
Atomización	2700	10	2700	10	2800	15

Asimismo, para la obtención de una elevada precisión en la absorbancia y por tanto en la concentración de partículas e iones presentes en el lubricante, el espectrómetro se programa para realizar 3 réplicas para cada uno de los metales, con un intervalo de un segundo entre cada réplica, siendo la duración de cada una de un segundo.

Automuestreador AS 900

Una vez colocadas las muestras tomadas los últimos cuatro millones de ciclos del simulador de cadera en posiciones conocidas del automuestreador, desde el software WinLab32, se dan las directrices necesarias para que éste tome las muestras en el orden indicado y las inyecte en el equipo de absorción atómica.

8.3.5. Tratamiento de datos

El espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito ha sido calibrado previamente, por lo que a cada absorbancia medida, se le asocia una concentración de metal determinada.

El tratamiento de los datos obtenidos, es decir el análisis de la concentración de metales disueltos en los fluidos fisiológicos simulados en el simulador de cadera se lleva a cabo por un ingeniero. Éste deberá estudiar la tendencia de los datos a lo largo del tiempo del ensayo, comprobando si se encuentran dentro de los límites de concentración permitidos para el cuerpo humano (*Tabla 6*). Además podrá comparar los valores con los reportados in vivo y proponer mejoras en el uso de biomateriales para el diseño de las prótesis de cadera y en los fluidos utilizados.

Se debe tener en cuenta que en el fluido extraído del simulador de cadera se tienen tanto iones metálicos disueltos como partículas metálicas de desgaste, por lo que al no haber provisto el sistema de una unidad de digestión y filtrado, el equipo de absorción atómica cuantifica el total de iones y partículas en la muestra. De esta manera, las concentraciones obtenidas pueden ser superiores a las reportadas in vivo. Sin embargo, es importante conocer el valor total pues tanto los iones como las partículas son dañinos para la salud de la persona portadora de la prótesis de cadera.

Con el fin de obtener únicamente el contenido de iones metálicos presentes en las muestras sería necesario llevar a cabo una previa digestión ácida, seguida de una filtración que retenga las partículas de desgaste, antes de su inyección en el sistema de detección.

Mediante el conocimiento de la evolución de dichas cantidades es también posible mejorar el seguimiento in vivo de los pacientes.

9. MANTENIMIENTO, SEGURIDAD Y CONTROL

La instalación para la detección de metales disueltos puede operar con un mínimo de atención. Generalmente sólo se deben realizar inspecciones periódicas de los equipos durante las extracciones de muestra.

El ambiente del laboratorio puede tener impacto en la calidad de los resultados, por lo que el área de trabajo debe permanecer limpia, despejada y ventilada. Además, se debe separar el área de preparación de muestras del área de análisis.

Los instrumentos en buenas condiciones de funcionamiento son una necesidad en cualquier laboratorio analítico. Este nivel de integridad se puede lograr mediante un programa de mantenimiento regular con un mínimo de trabajo.

Los beneficios de una rutina de mantenimiento incluyen:

- ✓ Aumento de la vida útil del instrumento.
- ✓ Reducción de tiempo muerto.
- ✓ Mejora general de funcionamiento del instrumento; dando una mayor confianza en la validez de sus resultados analíticos.

Además un laboratorio se caracteriza por una variedad de operaciones, instalaciones y equipos, productos químicos y personal, lo cual implica riesgos múltiples y de diferente naturaleza. Por tanto, existen una serie de normas básicas de seguridad que todo profesional debe tener en cuenta en el desarrollo de su actividad en los laboratorios químicos de análisis o de investigación.

Las normas del laboratorio así como las reglas de utilización y mantenimiento de cada uno de los equipos están basadas en el Manual de Seguridad en Laboratorios Químicos de *Panreac*, y en los manuales de usuario de cada uno de éstos.

9.1. Normas generales de trabajo en el laboratorio

Se sabe que todos los accidentes pueden ser evitados, siendo las personas la base fundamental en la gestión de la prevención de riesgos laborales. Una gestión eficaz de la Prevención de Riesgos Laborales produce una mejora en el sistema de calidad, así como en el aumento de producción, es decir, la prevención efectiva de riesgos laborales evita días perdidos debidos a las bajas causadas por accidentes o por enfermedades derivadas del trabajo.

Ha de ser tenida muy en cuenta en:

- El diseño del laboratorio (organización, ubicación de aparatos, distribución de superficies, instalación de aparatos, etc.).
- Los procedimientos de trabajo.
- La selección de los elementos de emergencia más adecuados (duchas, lavajojos, mantas ignífugas, extintores, etc.).

- La puesta en marcha de nuevo instrumental o instalaciones (estudiar antes su modo de funcionamiento y características técnicas).
- Los experimentos nuevos (advertir a los responsables y recabar el máximo de información sobre posibles riesgos).

9.1.1. Plan de emergencia

Cada laboratorio debe tener su plan de emergencia o debe estar incluido en el plan de emergencia del edificio donde está ubicado. Todo plan de emergencia debe incluir:

- La organización y coordinación de:
 - Equipo de primera intervención
 - Equipo de segunda intervención
 - Equipo de primeros auxilios
 - Jefe de seguridad y emergencia
 - Personal encargado de activar las alarmas
 - Otros
- Actuaciones a seguir en cada tipo de emergencia (incendio, accidente de una persona, emisión de sustancias peligrosas, aviso de bomba, etc.)
- Identificación y situación de los elementos de emergencia existentes (bocas de incendio, mangueras, extintores, mantas ignífugas, lavaojos...) y sus revisiones.
- Calendario de simulacros.

Se debe tener en un lugar bien visible toda la información necesaria para la actuación en caso de emergencia (incendio, accidente): cómo actuar, a quién avisar, números de teléfono internos (equipos de primera y segunda intervención, equipo de primeros auxilios...), y externos (ambulancias, bomberos, mutua, ayuntamiento, taxis...), direcciones y otros datos que pudieran ser útiles en caso de emergencia.

9.1.2. Medidas contra incendios

Para hacer frente al riesgo de incendio el laboratorio debe estar dotado de: alarmas, sistemas contraincendios automáticos, elementos de primera intervención (extintores, mantas ignífugas, duchas de emergencia, mangueras), procedimientos de trabajo, instalaciones adecuadas, salidas de emergencia adecuadas, etc. Todo el personal presente en el laboratorio debe conocer el funcionamiento de estos equipos y practicar de forma periódica con ellos.

En caso de incendio del laboratorio o de algún equipo de éste se debe dar la alarma inmediatamente.

Como norma general, en caso de evacuación, deben cerrarse las puertas. Nunca una persona sola debe hacer frente a un incendio. La persona que descubre el fuego, debe ponerse a salvo, y lo que

debe hacer en primer lugar es avisar. Cuando se avisa se debe decir quién llama, qué ha ocurrido y dónde ha ocurrido. A continuación, si está capacitada para actuar y no pone en peligro su integridad física, puede hacer frente al incendio con los medios de extinción más adecuados.

9.1.3. Protocolo del laboratorio

Como ya se ha explicado, el ORDEN y la LIMPIEZA son imprescindibles en cualquier laboratorio. Además, en el laboratorio el personal debe:

- Estar informado sobre el plan de emergencia.
- Estar formado sobre:
 - las peligrosidades de los productos
 - el funcionamiento de las instalaciones y aparatos
 - los procedimientos de trabajo
- Lavarse las manos al entrar y salir del laboratorio y cuando se haya entrado en contacto con algún producto químico.
- Llevar siempre las batas y ropa de trabajo abrochadas, con las mangas bajadas.
- Llevar los cabellos recogidos.
- Comprobar el correcto etiquetado de los productos químicos que se reciben en el laboratorio.
- Etiquetar apropiadamente todos los recipientes que contengan productos químicos (sustancias y preparados).
- Comprobar que los productos que va a utilizar están en buen estado.
- Tomar los tubos de ensayo con los dedos.
- Calentar de lado los tubos de ensayo y para ello utilizar pinzas.
- Guardar los tubos de ensayo en gradillas.
- Desconectar los equipos y cortar el suministro de agua corriente al finalizar la actividad.
- Procurar trabajar en las vitrinas.

9.2. Instalaciones y equipos

Todos los equipos y las instalaciones del laboratorio requieren revisiones periódicas. En efecto, se debe realizar un mantenimiento preventivo de las instalaciones y equipos. Además, no se debe dejar nunca aparatos en funcionamiento sin vigilancia.

9.2.1. Área de trabajo

El entorno en el que se encuentra cualquier instrumento es una consideración importante. La temperatura ambiente debe estar entre 15 y 35°C con una tasa máxima de cambio de 3°C por hora. La humedad relativa debe estar entre el 20 y el 80%, sin condensación.

Es necesario un ambiente relativamente libre de polvo. Esto es especialmente importante cuando se trabaja con técnicas de ultra-traza, como el muestreo de horno de grafito. Otras consideraciones importantes para situar el equipo son que la zona esté libre de humos y que no reciba luz solar directa.

Los espectrómetros de absorción atómica se instalan normalmente en los bancos de trabajo de laboratorio. La mesa de trabajo o área en la que se va a instalar el instrumento debe ser lo suficientemente grande como para acomodar el instrumento y todos los accesorios. Hay que asegurarse de que hay espacio en la parte trasera y los laterales del sistema para que el aire circule libremente. La parte posterior del instrumento no debe estar pegada a la pared, ya que el instrumento debe ser accesible desde la parte posterior para fines de servicio. Un espacio accesible de al menos 60 cm debe estar disponible detrás del equipo.

Es importante que el laboratorio esté ventilado ya que la ventilación permite la dilución y evacuación de contaminantes. Para ello se deben controlar varios factores como son la temperatura, el índice de ventilación y la humedad del aire.

Por último, la instalación eléctrica del laboratorio debe cumplir con el Reglamento Electrotécnico de Baja Tensión (REBT). Siempre que se incorpore instrumental nuevo, debe tenerse en cuenta sus requisitos de conexión a la red eléctrica. Los conductores deben estar protegidos y disponer de una sección suficiente. Las tomas de corriente para usos generales deben ser adecuadas a las necesidades.

Se comprobará que el Espectrómetro de Absorción Atómica y los accesorios correspondientes estén conectados a una base de enchufe que incluya un conductor de protección o toma de tierra.

9.2.2. Instrumentación

Para los distintos equipos y materiales utilizados en la *Tabla 21* se recogen los riesgos asociados a su uso así como algunas medidas de prevención:

Tabla 21. Riesgos y medidas de prevención de los equipos utilizados en el sistema de detección de metales.

	Riesgos asociados	Medidas de prevención
Espectrómetro de absorción atómica	Desprendimiento de vapores irritantes y corrosivos	Realizar las operaciones con ácidos en vitrinas
	Quemaduras químicas (manipulación de ácidos concentrados)	Utilizar guantes, gafas y equipos de protección personal
	Quemaduras térmicas (contacto con el horno de grafito)	Sistema de extracción sobre horno de grafito
	Fugas de gases	Buena ventilación general
	Radiaciones UV	No mirar directamente a las lámparas
Botellas de gases	Caída de la botella	Utilizar una cadena para sujetar las botellas a un soporte sólido
	Intoxicación en caso de fuga de un gas tóxico	Contemplar las medidas de actuación en caso de fugas e incendio provocados por gases
	Quemaduras, irritaciones en caso de fuga de gases corrosivos	
	Fuga de un gas explosivo	
	Fuga de un gas inerte	
	Incendio en la boca de una botella de un gas inflamable	
Material de vidrio	Cortes y heridas debidos a la rotura del material	Desechar material que haya sufrido golpes
	Explosión o incendio originados por trabajos a alta presión o a vacío	Examen previo al uso del material (desechas cualquier pieza que presente algún defecto)
	Contacto de un líquido tóxico o corrosivo	No calentar directamente el vidrio a la llama
	Ingestión de un líquido tóxico o corrosivo	Prohibido pipetear con la boca
		Utilizar tapones de plástico

Seguidamente se detalla el programa de mantenimiento para cada uno de los instrumentos utilizados.

9.2.2.1. *Espectrómetro de absorción atómica*

Se requiere que el siguiente procedimiento de mantenimiento sea llevado a cabo diariamente por el operador del instrumento durante los períodos de análisis y se registre en el libro de registro del instrumento. El Manual del Usuario de Perkin Elmer debe mantenerse cerca del instrumento.

Para el uso de este equipo es necesario disponer de un sistema de ventilación para eliminar los humos de la combustión y los vapores del horno de grafito. En este caso, la ventilación es importante para:

- Proteger al personal de laboratorio de los vapores tóxicos que pueden ser producidos por algunas muestras.
- Ayudar a proteger el instrumento de vapores corrosivos que pueden provenir de las muestras.
- Eliminar el calor disipado que se produce por el horno.

El polvo y los vapores condensados se pueden acumular en la caja del instrumento, y los líquidos corrosivos pueden derramarse en el instrumento. Para minimizar el daño, se debe limpiar el instrumento con un paño suave y húmedo con agua o con una solución de detergente suave (no utilizar disolventes orgánicos).

Por otro lado, las ventanas del compartimiento de la muestra y las ventanas de la lámpara pueden acumular polvo o las huellas dactilares. En tales casos, limpiar las ventanas con un paño suave humedecido con una solución de metanol o etanol y agua. Si las ventanas no están limpias, el operador observará señales luminosas y resultados analíticos no reproducibles.

El resto de componentes ópticos están sellados, pero no deben ser expuestos a vapores corrosivos. En los laboratorios donde las altas concentraciones de polvo o vapores son inevitables, programar un control anual por un ingeniero de servicio para mantener la eficiencia de la transmisión de luz visible en el instrumento. No hay necesidad de un operador para limpiar los componentes ópticos sellados.

El mantenimiento de los accesorios de horno de grafito se puede dividir en tres grandes partes: el gas, el abastecimiento de agua y el cabezal de trabajo. Cada una desempeña un papel importante en la obtención de resultados analíticos válidos.

Gas

Normalmente los gases utilizados en los espectrómetros de llama son gases inertes tales como nitrógeno y argón. Cualquiera de los dos puede ser utilizado para el horno de grafito, pero debe estar limpio, seco y ser de alta pureza. La presión regulada será de 100-340 kPa (15-50 psi). El aire no debe ser utilizado a temperaturas más altas que 500°C debido al deterioro de los componentes de grafito a temperaturas elevadas.

Para evitar la combustión del tubo de grafito a altas temperaturas, el horno se purga con argón. No se recomienda el uso de nitrógeno como gas de purga del horno ya que su uso puede conducir a la reducción de la sensibilidad de algunos elementos, y también es posible que el nitrógeno reaccione con el tubo de grafito a temperaturas superiores a 2300°C para formar cianógeno, un gas tóxico.

Abastecimiento de agua

Se requiere un suministro de agua para enfriar el horno rápidamente a temperatura ambiente después de alcanzar altas temperaturas de atomización. Se puede suministrar ya sea desde un grifo en el laboratorio o una bomba de enfriamiento de recirculación. Si se utiliza una bomba de recirculación el agua debe mantenerse por debajo de 40°C.

El suministro de agua debe estar libre de sedimentos, tener un pH entre 6.5 y 7.5 y una dureza inferior 2.5 mmol/L. El flujo será de 1.5-2 litros/minuto y la presión máxima admisible es de 200 kPa (30 psi).

Como tanto la tasa de flujo como la temperatura del agua afectan a la velocidad de enfriamiento, es deseable ser capaz de variar el flujo para compensar las variaciones en la temperatura del agua de refrigeración.

Cabezal de trabajo

El cabezal de trabajo es un conjunto cerrado con ventanas de cuarzo en cada extremo. Antes de iniciar el análisis, revisar las ventanas para quitar el polvo o las huellas dactilares. Si es necesario, limpiar ambos lados de las ventanas de cuarzo con un pañuelo de papel suave humedecido con una solución de alcohol/agua. No utilizar nunca paños gruesos o productos de limpieza abrasivos. Además, inspeccionar las entradas de gas ya que si los componentes de grafito se han deteriorado, las partículas de grafito pueden haber caído en las entradas de gas, bloqueando el flujo adecuado de éste. Para limpiar, eliminar con cuidado las partículas con un suministro de aire. Inspeccionar también el interior de los soportes de las ventanas y limpiar cualquier residuo de muestra que se pueda haber depositado con el tiempo.

En el centro del cabezal de trabajo están los componentes de grafito. A intervalos frecuentes y regulares, se debe quitar el pulverizador e inspeccionar el interior del tubo de grafito. Asegurándose de que el orificio y el área del agujero están libres de partículas de carbono sueltas o restos de muestras. Comprobar los electrodos en cada extremo del tubo de grafito. Si el estrechamiento está desgastado o quemado, los electrodos no hacen el contacto correcto con el tubo de grafito, causando fluctuaciones en la potencia aplicada lo que resulta en una menor reproducibilidad.

Finalmente, cabe destacar que los instrumentos de absorción atómica fondo de corrección Zeeman generan un campo magnético fuerte, por lo que a las personas con marcapasos cardíacos se les recomienda no operar o frecuentar la vecindad de éstos instrumentos mientras están en funcionamiento.

9.2.2.2. Botellas de gas

El argón se requiere para corrientes de gas externas e internas a través del horno de grafito. Normalmente, para la operación de horno de grafito, se utiliza argón gaseoso, aunque también se puede utilizar argón líquido. La elección de los tanques de argón líquido o argón gaseoso se determina principalmente por la disponibilidad de cada uno y la tasa de uso. El argón líquido es generalmente más barato por unidad de volumen, pero no puede ser almacenado durante períodos prolongados. Si se utiliza argón líquido, el tanque debe estar equipado con un regulador de sobre-presión para ventilar el tanque cuando sea necesario con el fin de mantener el argón líquido suficientemente frío y que permanezca en estado líquido. Por otro lado, los tanques de argón gaseoso no requieren de ventilación y por consiguiente se pueden almacenar durante largos períodos de tiempo sin pérdida.

Para la manipulación de los tanques de gas se sigue el procedimiento expuesto:

- Cuando los tanques de gas se almacenan en locales cerrados, como una habitación, la ventilación debe ser adecuada para evitar acumulaciones tóxicas o explosivas. Éstos deben permanecer en posición vertical con la tapa de la válvula en su lugar.
- Mantener los tanques de gas alejados de fuentes de calor o ignición, incluidas las lámparas de calor. Disponen de un dispositivo de alivio de presión que liberará el contenido del tanque si la temperatura supera los 52°C.
- Cuando se almacenan los tanques en el exterior de un edificio, deben ser almacenados de modo que estén protegidos contra temperaturas extremas (incluyendo los rayos directos del sol) y se deben almacenar por encima del suelo en un piso adecuado.
- Marcar los cilindros de gas para identificar el contenido y el estado (lleno, vacío, etc.)
- No rellenar de gas.
- Organizar las mangueras de gas en un lugar donde no sean dañadas ni pisadas.
- Realizar pruebas de fugas de gas periódicas mediante la aplicación de una solución de jabón en todas las juntas y sellos.
- Cuando el equipo esté apagado, cerrar todas las válvulas del tanque de gas herméticamente. Purgar el resto de la línea a la atmósfera antes de que el extractor de aire (ventilación) esté apagado.

9.2.2.3. Sistema FIAS

Los sistemas FIAS requieren poco mantenimiento. Después de su uso, el sistema debe ser cuidadosamente enjuagado con agua desionizada, el agua debe ser bombeada. Los rodillos de la bomba peristáltica deben ser puestos en libertad de manera que el tubo no esté comprimido.

La presión de los rodillos de la bomba peristáltica y la elasticidad de la tubería pueden tener un efecto sobre el rendimiento de la bomba y la sensibilidad. Ambos deben ser revisados diariamente y ajustarse o sustituirse si es necesario.

La integridad de las conexiones del sistema y de la tubería debe ser supervisada periódicamente y sustituida cuando sea necesario. Las dimensiones de los conjuntos de tubos de bomba son críticos para el funcionamiento libre de problemas y para obtener las sensibilidades adecuadas. Si los ensamblajes de tubos van a ser sustituidos, deben ser sustituidos por réplicas exactas de la misma longitud, composición y conectores.

El diámetro de la tubería de la bomba para la muestra sólo necesita ser lo suficientemente grande como para garantizar que el bucle de muestra está totalmente lleno de solución de la muestra en el tiempo prescrito.

9.2.2.4. Automuestreador

En lo referente al automuestreador, han de tomarse las siguientes medidas de seguridad para evitar posibles accidentes:

- El uso del automuestreador debe llevarse a cabo en interiores.
- No debe usarse en atmósferas húmedas.
- No bloquear la extracción de aire.
- Desconectar siempre la fuente de alimentación antes de intentar reemplazar cualquier parte del instrumento.
- Antes de conectar el cable de alimentación a la unidad de detección, comprobar que el valor del voltaje del inyector automático coincide con la tensión de red local y los fusibles principales.
- No sobrepasar los 50°C.

Los componentes del inyector automático que requieren de un mantenimiento rutinario son la botella de enjuague, la jeringa, y el tubo capilar. El cuidado apropiado de los éstos minimiza la contaminación y mejora la reproducibilidad de los resultados analíticos.

Se debe eliminar regularmente la botella de enjuague para limpiarla. Esto implica sumergir la botella en HNO₃ seguido de un enjuague con agua destilada. Volver a llenar la botella con una solución de 0,01 a 0,05% de HNO₃ y agua destilada.

A veces, las partículas de grafito se pueden acumular en la punta capilar por lo que deben sacarse cuidadosamente con un pañuelo de papel. Si no se eliminan estas partículas, las características de inyección del capilar pueden cambiar.

El capilar de PTFE debe ser tratada cuidadosamente durante la limpieza y el funcionamiento. Si aparecen curvas o dobleces, puede tomar tiempo para formar de nuevo, y mientras lo hace la capacidad de repetición de la inyección puede ser degradada. Si la punta capilar está dañada, esta parte debe cortarse en un ángulo de 90°.

La última parte del inyector automático es la jeringa. Se debe comprobar diariamente si hay burbujas, tanto en el capilar como en la jeringa. Cualquier burbuja en el sistema puede causar errores de dispensación y dar lugar a resultados erróneos. La jeringa se puede lavar con una

solución de detergente suave y aclararse a fondo con agua desionizada. Tener especial cuidado de no doblar el émbolo mientras se lava la jeringa.

En la *Tabla 22* se recogen algunos de los fallos producidos en el automuestreador y medidas a llevar a cabo para poder evitarlos.

Tabla 22. Fallos y correcciones llevados a cabo en el automuestreador.

Fallos	Medidas
Mala reproducibilidad Pico pequeño o no presencia de pico Aire en la jeringa	Problema en la jeringa. Reemplazo de jeringa. Eliminar el aire con la opción de autosamplercontrol
Válvula de inyección funciona despacio	Rotor desgastado. Cambio del rotor.
Ruido en el motor, mal funcionamiento de la jeringa	La jeringa no está bien apretada. Apretar la jeringa.
Mensaje de error durante el inicio	Jeringa mal puesta. Verificar la instalación de la jeringa.
Aguja destrozada en la inyección	Brazo del automuestreador mal orientado. Remplazar la aguja.
AS 900 no ejecuta ninguna acción	Jeringa en la posición END. Desde el ordenador posicionar la jeringa en la posición 1
Picos inesperados o inexistentes	Limpieza incorrecta. Llevar a cabo la limpieza de la jeringa.

9.3. Gestión de residuos en el laboratorio

Como en toda gestión de residuos, en primer lugar deberían no generarse residuos o que éstos fueran mínimos. Si esto no es posible, los residuos se deberían reutilizar. Si tampoco es posible se deberán tratar y finalmente eliminar de forma segura. En cada laboratorio debe establecerse un procedimiento de gestión de residuos que considere todos los tipos de residuos que se generan: no peligrosos o peligrosos.

Para la correcta gestión de los residuos es necesario:

- Inventariar todos los posibles residuos.
- Definir los grupos de residuos (según sus características fisicoquímicas, peligrosidades y tratamiento/ eliminación posterior).
- Considerar las posibilidades de minimización.
- Gestionar las compras correctamente (evitar tener stocks elevados para disminuir la cantidad de residuos generada por reactivos caducados, o no usados).
- Implantar sistema de recogida selectiva en función de los grupos establecidos.
- Destinar recipientes adecuados a las características de los residuos.
- Identificar y etiquetar los envases y contenedores que contienen residuos.
- Informar y formar al personal del laboratorio sobre el procedimiento de gestión de residuos.

- Contactar con una empresa externa autorizada (gestor de residuos) para la recogida, tratamiento y eliminación de aquellos residuos que no puedan tratarse en el propio laboratorio.
- Cumplir con la legislación vigente.

Antes de proceder al envío a gestores autorizados, los residuos obtenidos pueden ser tratados de modo que se disminuya su peligrosidad y acondicionados en recipientes preparados al efecto.

Los recipientes donde se deben depositar estos residuos tienen que ser de un material y tamaño apropiados a las características del residuo a transportar. Deben estar cerrados herméticamente y poseer una etiqueta identificativa que informe del tipo de residuo que contienen y su peligrosidad.

10. CONCLUSIONES

En el desarrollo del presente TFG se ha realizado el diseño de un sistema de medida de iones metálicos disueltos en un simulador de cadera que opera en disoluciones que simulan el fluido sinovial humano. Se han determinado, seleccionado y descrito las técnicas experimentales para la cuantificación de iones metálicos disueltos en las condiciones de trabajo definidas y se ha diseñado una instalación para la realización de medidas continuas de iones disueltos durante el periodo de operación de un simulador de cadera. Además, para la validación de dicho diseño, se han llevado a cabo ensayos a nivel de laboratorio.

Las conclusiones extraídas son las siguientes:

- Dentro del campo de los biomateriales y el diseño de prótesis e implantes metálicos existe actualmente una problemática asociada a la degradación de las mismas como consecuencia de los fenómenos electroquímicos de la corrosión y mecánicos del desgaste.
- Para la mejora del diseño de dichos implantes se ha identificado y cuantificado los iones metálicos disueltos in vivo y a continuación se han simulado en simuladores de cadera que reproducen en la medida de lo posible sus condiciones de operación en el interior del cuerpo humano para así identificar las causas de fallo principales.
- Existen distintas técnicas instrumentales a partir de las cuales se puede determinar la concentración de dichos metales mediante el estudio de una propiedad física. De entre estas técnicas se selecciona la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito basándose en el estudio de una serie de parámetros de calidad (precisión, sensibilidad, coste, etc.).
- En un ensayo acelerado como es el ensayo de tribocorrosión en laboratorio con un tribómetro acoplado a una celda electroquímica se valida la técnica de absorción atómica para el análisis de los distintos metales disueltos. Cabe destacar que puesto que se trata de un ensayo acelerado, la concentración de metales en el fluido será mayor y por tanto se permite el uso de un espectrómetro de absorción atómica con llama cuyos límites de detección son superiores a los del espectrómetro con horno de grafito.
- Además, mediante este ensayo se pone de manifiesto la dependencia de las condiciones electroquímicas y la duración del ensayo en la cantidad de metales disueltos.
- Durante el funcionamiento de un simulador de cadera se identifican dos periodos que definen dos procedimientos distintos a la hora de la extracción de muestras.
- En el primer periodo denominado *running-in* se realizan medidas continuas de los cationes disueltos. La cuantificación de éstos se lleva a cabo de manera automatizada mediante un sistema por inyección de flujo capaz de extraer la cantidad de muestra deseada del simulador de cadera e inyectarla en el detector seleccionado.
- Por otro lado, en el segundo periodo conocido como estado estacionario, los iones disueltos se cuantifican de manera discontinua con la ayuda de un operador de planta. Éste extrae el volumen necesario de fluido el cual se congela para su mejor conservación. Una vez se tienen todas las muestras almacenadas en condiciones de criogenización, los metales son cuantificados en el espectrómetro con horno de grafito gracias a un automuestreador.

- Se ha diseñado por tanto un sistema sencillo que requiere únicamente un técnico medio para la supervisión de los equipos y la realización de algunas tareas de laboratorio y un técnico superior para el análisis de los datos; así como tres equipos para la toma y tratamiento de muestras (FIA, automuestreador y congelador) y uno para la cuantificación de los metales (espectrómetro de absorción atómica) para el estudio de un problema complejo como es el fenómeno de tribocorrosión presente en las prótesis de cadera metal-metal.
- Por último, a pesar de que la instalación diseñada puede operar con un mínimo de atención es importante mantener el área de trabajo limpia, despejada y ventilada para conseguir resultados de calidad. Para ello también se requiere el establecimiento de un procedimiento de mantenimiento para cada uno de los equipos empleados.

11. REFERENCIAS

1. Y. Yan, Bio-tribocorrosion: surface interactions in total joint replacements (TJR), in: Yu Yan (Ed.), Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants, Woodhead Publishing Limited, USA, 2013, pp. 309-340.
2. Ratner Buddy D., Hoffman Allan S., Schoen Frederick J., LemonsJack E., Introduction. Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor., in: Ratner Buddy D., Hoffman Allan S., Schoen Frederick J., LemonsJack E. (Ed.), BIOMATERIALS SCIENCE. An Introduction to Materials in Medicine, 2013, pp. xxv-xxxviii.
3. C.V. Vidal, A.I. Muñoz, Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1798-1809.
4. Hallab N.J., Jacobs J.J., Orthopedic Applications, in: Ratner Buddy D., Hoffman Allan S., Schoen Frederick J., Lemons Jack E. (Ed.), BIOMATERIALS SCIENCE. An Introduction to Materials in Medicine., 2013, pp. 841-882.
5. Yan Y., Growth of passive tribofilms in medical implants, in: Yu Yan (Ed.), Woodhead Publishing Limited, USA, 2013, pp. 147-167.
6. Diccionario de Medicina Océano Mosby, 4ª ed., Océano Grupo Editorial, Barcelona, 2009.
7. Albornoz J.C., Reemplazo articulares 2014.
8. Sujata V. Bhat, Biomaterials, 2ª ed., Alpha Science International, oxford, 2009.
9. Hip replacement 2014 (2013).
10. American Academy of Orthopaedic Surgeons, *Reemplazo total de cadera (Total Hip Replacement)* 2014.
11. Callister W.D., Artificial total hip replacement, in: John Wiley & Sons, Inc. (Ed.), *Materials Science and Engineering. An Introduction*, 2007, pp. 165-172.
12. B.J.D. Wong J.Y., Biomaterials, 1ª ed., CRC Press. Taylor & Francis Group., USA, 2007.
13. Guy A.G., Introduction to Materials Science and Engineering, in: *Introduction to Materials Science*, McGraw-Hill, 1972, pp. 2-23.
14. 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.
15. García Rincón O., Influencia del tratamiento térmico en el comportamiento tribológico de la aleación Co-Cr-Mo para uso en implantes (2001).
16. J. Antonio, M. Morlock, N. Espallargas, Tribocorrosion in Orthopedic Implants – A New Approach to an Old Problem, Workshop 3 (2013).

17. Y. Nuevo Ordoñez, Empleo de medidas químicas y bioquímicas como indicadoras de la liberación de metales traza procedentes de implantes ortopédicos y odontológicos (2011).
18. 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.
19. 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).
20. 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.
21. A. Igual Muñoz, Ensayos de Tribocorrosión en materiales y recubrimientos en condiciones de comportamiento combinada corrosión–desgaste. (2011).
22. C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz, Study of the adsorption process of bovine serum albumin on passivated surfaces of CoCrMo biomedical alloy, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8445-8452.
23. C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz, Effect of physico-chemical properties of simulated body fluids on the electrochemical behaviour of CoCrMo alloy, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8239-8248.
24. IBV, Instituto de Biomecánica de Valencia 2014 (2014).
25. S. Mischler, Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation, *Tribol. Int.* 41 (2008) 573-583.
26. L. Casabán Julián, A. Igual Muñoz, Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids, *Tribol. Int.* 44 (2011) 318-329.
27. 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.
28. O. Öztürk, U. Türkan, A.E. Eroǧlu, Metal ion release from nitrogen ion implanted CoCrMo orthopedic implant material, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5687-5697.
29. Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, Biotribocorrosion of CoCrMo orthopaedic implant materials—Assessing the formation and effect of the biofilm, *Tribol. Int.* 40 (2007) 1492-1499.
30. H. Lin, J.D. Bumgardner, In vitro biocorrosion of Co–Cr–Mo implant alloy by macrophage cells, *Journal of Orthopaedic Research* 22 (2004) 1231-1236.
31. T. Hanawa, Metal ion release from metal implants, *Materials Science and Engineering: C* 24 (2004) 745-752.
32. J.H. Dumbleton, M.T. Manley, Metal-on-Metal Total Hip Replacement: What Does the Literature Say?, *J. Arthroplasty* 20 (2005) 174-188.

33. M. Hasegawa, K. Yoshida, H. Wakabayashi, A. Sudo, Cobalt and Chromium Ion Release After Large-Diameter Metal-on-Metal Total Hip Arthroplasty, *J. Arthroplasty* 27 (2012) 990-996.
34. A. Sargeant, T. Goswami, Hip implants – Paper VI – Ion concentrations, *Mater Des* 28 (2007) 155-171.
35. Zimmer, Articulación metal-metal Metasul. Información científica. Articulación metal-metal avanzada. (2009) 1-32.
36. A.J. Johnson, M.J. Le Duff, J.P. Yoon, M. Al-Hamad, H.C. Amstutz, Metal Ion Levels in Total Hip Arthroplasty Versus Hip Resurfacing, *J. Arthroplasty* 28 (2013) 1235-1237.
37. A.W. Newton, L. Ranganath, C. Armstrong, Peter V., N.B. Roberts, Differential distribution of cobalt, chromium, and nickel between whole blood, plasma and urine in patients after metal-on-metal (MoM) hip arthroplasty, *Journal of Orthopaedic Research* (2012) 1640-1646.
38. J.P. Kretzer, M. Krachler, J. Reinders, E. Jakubowitz, M. Thomsen, C. Heisel, Determination of low wear rates in metal-on-metal hip joint replacements based on ultra trace element analysis in simulator studies, *Tribology Letters* 37 (2010) 23-29.
39. 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 and in vitro metal ion analysis, *The Journal of Bone Joint Surgery* 3 (2008) 125-133.
40. H. Oonishi, I.C. Clarke, V. Good, H. Amino, M. Ueno, Alumina hip joints characterized by run-in wear and steady-state wear to 14 million cycles in hip-simulator model., *The Journal of Biomedicine* 70 (2004) 523-532.
41. J. Daniel, H. Ziaee, Metal ions, in: D. McMinn (Ed.), *Modern hip resurfacing*, Springer, Birmingham, UK, 2009, pp. 135-162.
42. K. Vassiliou, A.P.D. Elfick, S.C. Scholes, 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.
43. J. Cawley, J.E.P. Metcalf, A.H. Jones, T.J. Band, D.S. Skupien, A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty, *Wear* 255 (2003) 999-1006.
44. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), Tribómetro pin-on-disk. Servicios Científico-técnicos de la UPC 2014.
45. C.E. Abreu de Lánser, De los Santos Brito, J.J., J.L. Soto Trinidad, De los Santos Villamán, H.A., E.J. García Brito, *Diseño configurado de una máquina Pin-on-Disk*, LACCEI (2013).
46. ASTM, *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus* (1999).
47. Microtest S.A., *Equipos para ensayos de materiales. Ensayos de desgaste, tipo PIN-ON-DISK*. 2014.

48. M. Delgado Rosas, V.H. López Enríquez, H. Orozco Mendoza, V. Granados Alejo, Un nuevo simulador para ensayos experimentales de la interacción vástago-hueso femoral, MEMORIAS DEL 14 CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM (2008) 535-546.
49. A. Wang, C. Stark, J.H. Dumbleton, Mechanistic and morphological origins of ultra-high molecular weight polyethylene wear debris in total joint replacement prostheses, Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med. 210 (1996) 141-155.
50. J.A. Rangel, F. Talavera, Simulador de Cadera Mecánico Automatizado con Celdas de Carga y LabVIEW.
51. M. Alvarez-Vera, J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodríguez, A study of the wear performance in a hip simulator of a metal-metal Co-Cr alloy with different boron additions, Wear 301 (2013) 175-181.
52. J.L. Villae, J. De Gracia, C. Pérez Cid, J.R. Caeiro, Comportamiento del polietileno, en un simulador de cadera, Cirugía Osteoarticular 32 (1997) 162-168.
53. AFNOR, ISO 14242-3:2009. Implants for surgery .Wear of total hipjoint prostheses. Part 3: Loading and displacement parameters for orbital bearing type wear testing machines and corresponding environmental conditions for test (2009).
54. AFNOR, ISO 14242-1:2012. Implants for surgery. Wear of total hipjoint prostheses. Part 1: Loading and displacement parameters for wear-testing machines and corresponding environmental conditions for test. (2012).
55. V. Saikko, T. Ahlroos, H. Revitzer, O. Ryti, P. Kuosmanen, The effect of acetabular cup position on wear of a large-diameter metal-on-metal prosthesis studied with a hip joint simulator, Tribol. Int. 60 (2013) 70-76.
56. J. Hesketh, X. Hu, Y. Yan, D. Dowson, A. Neville, Biotribocorrosion: Some electrochemical observations from an instrumented hip joint simulator, Tribol. Int. 59 (2013) 332-338.
57. Y. Yan, D. Dowson, A. Neville, In-situ electrochemical study of interaction of tribology and corrosion in artificial hip prosthesis simulators, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 18 (2013) 191-199.
58. Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams, J. Fisher, Effect of metallic nanoparticles on the biotribocorrosion behaviour of Metal-on-Metal hip prostheses, Wear 267 (2009) 683-688.
59. 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.
60. M. Bohner, J. Lemaitre, Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?, Biomaterials 30 (2009) 2175-2179.
61. J.T.Y. Lee, Y. Leng, K.L. Chow, F. Ren, X. Ge, K. Wang, X. Lu, Cell culture medium as an alternative to conventional simulated body fluid, Acta Biomaterialia 7 (2011) 2615-2622.

62. J.G. Bowsher, I.C. Clarcke, P.A. Williams, T.K. Donaldson, What is a "normal" wear pattern for a metal-on-metal hip bearings?, Wiley InterScience (2009) 297-308.
63. A. Dorner-Reisel, C. Schürer, G. Irmer, E. Müller, Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co₂₈Cr₆Mo, Surface and Coatings Technology 177–178 (2004) 830-837.
64. 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.
65. 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.
66. C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz, Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids, Corros. Sci. 50 (2008) 1954-1961.
67. 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.
68. A. Ouerd, C. Alemany-Dumont, B. Normand, S. Szunerits, Reactivity of CoCrMo alloy in physiological medium: Electrochemical characterization of the metal/protein interface, Electrochim. Acta 53 (2008) 4461-4469.
69. M.A. Wimmer, J. Loos, R. Nassutt, M. Heitkemper, A. Fischer, The acting wear mechanisms on metal-on-metal hip joint bearings: in vitro results, Wear 250 (2001) 129-139.
70. 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.
71. F. Contu, B. Elsener, H. Böhni, Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum, Corrosion Science 47 (2005) 1863-1875.
72. I. Milošev, H.-. Strehblow, The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, Electrochim. Acta 48 (2003) 2767-2774.
73. A. Kocijan, I. Milošev, D.K. Merl, B. Pihlar, Electrochemical Study of Co-Based Alloys in Simulated Physiological Solution, Journal of Applied Electrochemistry 34 (2004) 517-524.
74. J. Baszkiewicz, D. Krupa, B. Rajchel, J.A. Kozubowski, A. Barcz, J.W. Sobczak, A. Kosiński, Effect of sodium-ion implantation on the properties of the surface layers formed on CoCrMo alloy (Endocast SL), Vacuum 81 (2007) 1306-1309.
75. Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments, Wear 263 (2007) 1105-1111.
76. M. Metikoš-Huković, R. Babić, Some aspects in designing passive alloys with an enhanced corrosion resistance, Corros. Sci. 51 (2009) 70-75.

77. PerkinElmer, Atomic Spectroscopy. A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. 2014 (2013).
78. M.C. Menet, Principes de la spectrométrie de masse (2011) 41-54.
79. J. Ingrand, La spectrométrie de masse et ses principales applications en biologie médicale, Immuno-analyse & Biologie Spécialisée 27 (2012) 47-53.
80. Air Products, Aplicaciones para laboratorios de analítica. Espectroscopia de absorción atómica (AA) 2014.
81. D.A. Skoog, J.J. Learly, Espectroscopia atómica basada en la atomización con llama y electrotérmica, in: Análisis Instrumental, McGraw-Hill, Madrid, 1994, pp. 227-271.
82. A.M. Restrepo Muñoz, Principios de absorción atómica y plomo (2013).
83. D. Mauricio Gómez, Validacion de la metodologia por el metodo estandar 3111^a – absorción atómica para el analisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales. (2011).
84. M.V. Seijas Martínez-Echevarría, Determinacion de selenio en suero por espectrofotometría de absorcion atómica (1992).
85. Espectroscopia de emision y absorción atómica (2000).
86. D.A. Skoog, J.J. Learly, Introducción, in: Análisis Instrumental, McGraw-Hill, Madrid, 1994, pp. 1-11.
87. D. Bass, C.P. Bosnak, The Determination of Toxic, Trace, and Essential Elements in Food Matrices using THGA Coupled with Longitudinal Zeeman Background Correction., Application note. PerkinElmer (2011) 1-5.
88. D.A. Skoog, J.J. Learly, Métodos automatizados de análisis, in: Análisis Instrumental, McGraw-Hill, Madrid, 1994, pp. 791-813.
89. E. Ródenas Torralba, Aplicaciones de la multiconmutación en química analítica (2006).
90. F. Valero Barranco, Instrumentación, in: F. Gòdia Casablanca, J. López Santín (Eds.), Ingeniería Bioquímica, Síntesis S.A., Madrid, 2005, pp. 235-272.
91. PerkinElmer, Expanding Laboratory Productivity and Capabilities. FIAS Flow Injection for Atomic Spectroscopy (2004).
92. PerkinElmer, HGA 900 Graphite Furnace (2005).
93. PerkinElmer, PinAAcle Series Atomic Absorption Spectrometers (2011).
94. PerkinElmer, PinAAcle 900 AA Spectrometers (2011).
95. J. Mora, J. Montiel, G. Grindlay, L. Gras, Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito. GFAAS. 2014 (2008).

96. Heraeus, Fuentes de Luz para la Instrumentación Óptica y Analítica (2010).
97. J. Green, Developments in Hollow Cathode Lamps, Photron (2010).
98. BECO INTERNACIONAL LTDA., Lámparas de Cátodo Hueco y de Descarga sin Electrodo para Absorción Atómica (2010).
99. Heraeus, Hollow Cathode Lamps. High Quality Lamps for all Instrument Brands, 2009.
100. PerkinElmer, WinLab32 for AA – Combining Ease-Of-Use and Flexibility to Improve Productivity (2002).
101. Centro Español de Metodología (CEM), Procedimiento QU-001 para la calibración equipos de espectrofotometría de absorción atómica, Metodología. Procedimiento de calibración (2009) 1-48.
102. J. Riu, R. Boqué, Calibración Lineal Departamento de Química Analítica y Química Orgánica 2014.
103. A.W.E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-A. Olsson, S. Mischler, Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions, Electrochim. Acta 49 (2004) 2167-2178.
104. A. Bazzoni, S. Mischler, N. Espallargas, Tribocorrosion of pulsed plasma-nitrided CoCrMo implant alloy, Tribology Letters 49 (2012) 157-167.
105. PerkinElmer, Preparing Your Laboratory for PinAAcle AA Spectrometers (2011).

12.ANEXOS

Anexo I. VALIDACIÓN DEL SISTEMA DE DETECCIÓN DE METALES DISUELTOS.

Anexo II. FICHAS DE SEGURIDAD DE LAS SOLUCIONES PATRÓN.

Anexo III. FICHA DE SEGURIDAD DEL ÁCIDO NÍTRICO.

Anexo I. VALIDACIÓN DEL SISTEMA DE DETECCIÓN DE METALES DISUELTOS

Para la validación del sistema de cuantificación de metales disueltos en fluidos fisiológicos simulados se lleva a cabo un ensayo de bio-tribocorrosión acelerado y la posterior detección de los metales generados durante el ensayo mediante absorción atómica de llama.

1. REACTIVOS

Para la realización de los ensayos en el tribómetro se ha simulado el fluido sinovial corporal utilizando una disolución de NaCl.

El pH de esta disolución se supone aproximadamente neutro (pH correspondiente al del suero humano) y la temperatura a la que se realiza el ensayo ha sido 37°C (temperatura del cuerpo humano).

2. MATERIALES

Por lo que respecta a los materiales estudiados se selecciona una aleación de CoCrMo.

Las probetas de CoCrMo son barras cilíndricas macizas de 9 mm de espesor y 30 mm de diámetro, dejando como superficie de trabajo una sección transversal de área 2,98 cm² (Figura 37).

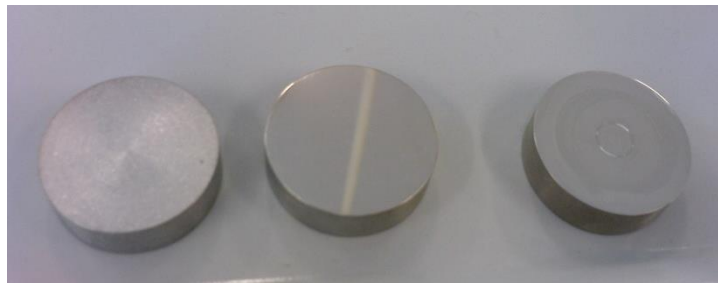


Figura 37. Electrodo de trabajo antes del pulido (izquierda), después del pulido (centro), y después del ensayo tribológico (derecha).

En la siguiente tabla se indica la composición de la aleación de CoCrMo de alto contenido en carbono:

Tabla 23. Composición de la aleación de CoCrMo de alto contenido en carbono.

Elemento	Contenido (%)
C	0,259
Si	0,9
Mn	0,38
P	0,05
Si	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
Ni	74,9 ppm
O	10,6 ppm

3. MONTAJE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental básico empleado para llevar a cabo el ensayo de tribocorrosión consiste en un equipo de desgaste tribológico *Ball-on-Disk* (bola sobre disco) que contiene una celda electroquímica vertical conectada a un potenciostato-analizador de frecuencias de tres electrodos. El tribómetro gira sobre un eje fijo a una velocidad de rotación de 60 rpm y aplicando sobre el CoCrMo unas fuerzas normales de 5 y 10 N a través de un elemento contraparte y una bola de aluminio. El montaje experimental se muestra en siguiente figura:



Figura 38. Tribómetro Ball-on-Disk de la casa Microtest S.A., modelo MT 60/Nl/CORR.

El material de contacto es una esfera de alúmina de 6mm de diámetro con una rugosidad máxima de $0,02 \mu\text{m}$.

La celda electroquímica se encuentra formando parte del tribómetro, lo que permite llevar a cabo las medidas electroquímicas simultáneamente a la aplicación de una fuerza normal y registro de la fuerza tangencial.

Los electrodos del sistema son:

- Electrodo de Trabajo (probetas de CoCrMo).
- Electrodo Auxiliar (electrodo de platino).
- Electrodo de Referencia (Ag/AgCl KCl 3M).

En la *Figura 39* se muestran los electrodos de referencia y auxiliar, y en la *Figura 40* aparece la disposición de dichos electrodos en el interior de la celda electroquímica.

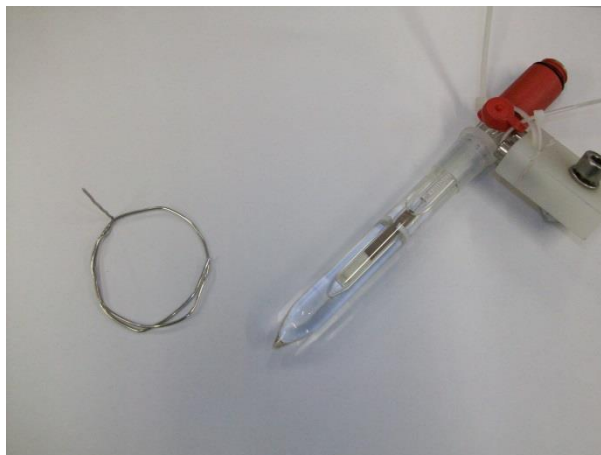


Figura 39. Electrodo de referencia (izquierda) y auxiliar (derecha).



Figura 40. Disposición de los electrodos en la celda electroquímica.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Electrolitos y materiales

Preparación disolución de NaCl

Se utiliza una disolución de 8g/L de NaCl. La disolución se precalienta a la temperatura de trabajo (37°C) antes de ser introducida en la celda. Una vez esté a la temperatura de trabajo se llevará a cabo el ensayo de tribocorrosión.

Preparación superficial de la probeta

En primer lugar se procede a la preparación superficial de los electrodos siguiendo la norma ASTM-G5. Según esta norma los electrodos se someten a un esmerilado húmedo con lija de SiC 500 para eliminar los defectos más groseros, como son poros, picaduras, etc., seguido de un desbastado húmedo con lija de SiC 1000 para eliminar las rayas profundas que ha dejado la lija anterior. A continuación, para conseguir un acabado casi perfecto, se lija con papel de SiC 4000, con lo que se consigue una superficie prácticamente pulida (casi espejo). Finalmente, la pieza es sometida a un pulido con pasta de diamante de 1 μ m en un paño de aluminio, dejando la superficie pulida con un acabado tipo espejo.

Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se realizan en una pulidora-desbastadora de plato giratorio Struers Labopol-21.

Una vez terminado el pulido, se procede al lavado de la superficie transversal con alcohol y agua destilada, secándose finalmente con aire.

4.2. Ensayo de tribocorrosión

Tras ser lijada la superficie del material, éste se coloca en el soporte del tribómetro para poder realizar los ensayos de tribocorrosión.

A través del tribómetro se establece una conexión eléctrica entre la pieza (electrodo de trabajo) y el potencióstato a partir del cual se pueden llevar a cabo medidas electroquímicas.

Se van a realizar dos ensayos de tribocorrosión en función de las condiciones electroquímicas impuestas: un primer ensayo a potencial a circuito abierto (OCP) y otro a potencial aplicado de 0.1V.

4.2.1. Ensayo a potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto es el potencial que se establece entre un metal sumergido en un electrolito con respecto a un electrodo de referencia.

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones biomédicas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante 60 minutos de inmersión seguido de una medida de OCP bajo condiciones de desgaste.

La secuencia de medidas realizadas se detalla en la *Tabla 24*.

Tabla 24. Parámetros del ensayo a circuito abierto.

Potencial (V)	Duración (h)	Carga aplicada (N)	Velocidad (rpm)
OCP	1	5	60
OCP	1	10	60
OCP	1	10	60

Tras cada hora de desgaste se extrae una muestra de 5mL del lubricante utilizado para su posterior análisis.

4.2.2. Ensayo a potencial aplicado de 0.1 V

En este ensayo se aplica un potencial constante de 0.1V, correspondiente al dominio de pasividad de la aleación CoCrMo, durante el que se registra la respuesta en corriente del CoCrMo. Tras dejar pasivar la muestra durante una hora se inicia el desgaste simultáneo al mantenimiento del potencial aplicado. Así, debido a la acción mecánica la muestra es depasivada y el potencial de 0.1V hace que posteriormente ésta se repasive de forma que acaba sufriendo ciclos de repasivación-depasivación durante el ensayo de tribocorrosión.

En un primer lugar se programa una hora de deslizamiento a 5N y 0.1 V. Una vez extraída la muestra de líquido tras esta primera hora se incrementa la carga a 10N dejando el equipo durante otra hora de deslizamiento, tras la cual se extrae una segunda muestra de NaCl. Por último, bajo estas mismas condiciones (10N), se realiza otra hora de deslizamiento, y se obtiene una tercera muestra.

En la siguiente tabla se recogen las condiciones de funcionamiento:

Tabla 25. Parámetros del ensayo a 0.1V.

Potencial (V)	Duración (h)	Carga aplicada (N)	Velocidad (rpm)
0,1	1	5	60
0,1	1	10	60
0,1	1	10	60

En todo momento el potencial aplicado es constante e igual a 0.1V.

Finalmente se dejará la muestra diez minutos al potencial de pasivación para poder analizar su recuperación.

4.3. Curva de calibrado absorción atómica

4.3.1. Cobalto

Para realizar la curva de calibrado del cobalto se preparan 4 patrones de una disolución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se prepara una primera disolución de 10 ppm en un matraz de 100 mL y a partir de éste se diluirá para obtener los demás patrones.

Conociendo el peso molecular del sulfato de cobalto heptahidratado así como el peso molecular del cobalto, se calcula la masa necesaria de éste para que la disolución tenga 10ppm de cobalto:

$$m_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{mL} \cdot \frac{281.10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{58.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Co}} = 4.77 \text{ mg}$$

Aplicando una pureza del 99%:

$$m_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{4.77}{0.99} = 4.81 \text{ mg} = 0.0048 \text{ g}$$

Se pesan 0.0048g de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en la balanza de precisión y se diluyen en un matraz de 100 mL.

A continuación se prepara el resto de patrones:

Tabla 26. Volumen de disolución madre necesario para la preparación de las distintas concentraciones de cobalto.

Patrón	Concentración (ppm)	Volumen (mL)
Blanco	0,0	0,0
1	0,5	2,5
2	1,0	5,0
3	3,0	15
4	7,0	35

Para el cálculo del volumen necesario de disolución madre de cobalto se resuelve la siguiente ecuación para cada concentración:

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

Por ejemplo para la preparación del patrón 1:

$$10 \text{ ppm} \cdot V = 0.5 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ mL}$$

$$V = 2.5 \text{ mL}$$

Se toman 2.5mL de la disolución madre y se diluyen con agua destilada en un matraz de 50mL.

Una vez se tienen estos patrones se introducen las condiciones requeridas en el equipo de absorción atómica (*Figura 41*). Para el cobalto:

- Corriente de la lámpara de cobalto: 20mA.
- Longitud de onda del cobalto: 240.7nm.
- Ancho de banda: 0.2nm.
- Llama: aire-acetileno oxidante (color azulado).



Figura 41. Equipo de absorción atómica.

Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 27* y se representan en la *Figura 42*.

Tabla 27. Absorbancia obtenida para cada uno de los patrones de cobalto para $\lambda = 240.7\text{nm}$ a 20mA.

Concentración (ppm)	Absorbancia	Desviación
0	0,000	0,000
0,5	0,019	0,0003
1	0,04	0,0005
3	0,119	0,0006
7	0,272	0,0007
10	0,378	0,0018

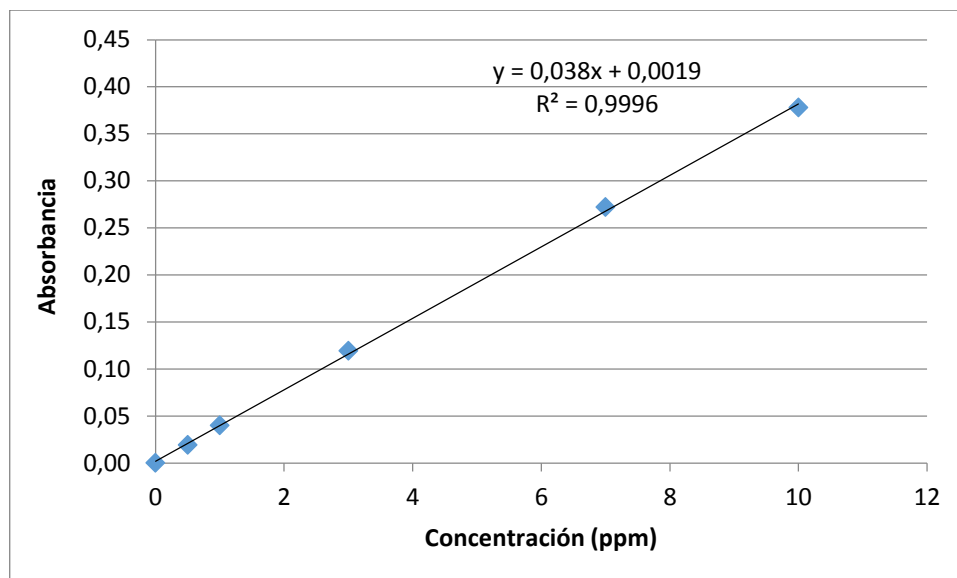


Figura 42. Curva de calibrado del cobalto por absorción atómica para $\lambda = 240.7\text{nm}$ a 20mA.

4.3.2. Cromo

Análogamente se prepara una disolución inicial de 10ppm de Cr en un matraz de 100 mL, a partir de CrO_3 de peso molecular 99.99 g/mol y pureza 99%.

$$m_{\text{CrO}_3} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{mL} \cdot \frac{99.99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{CrO}_3}{51.99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Cr}} = 1.92 \text{mg}$$

$$m_{\text{CrO}_3} = \frac{1.92}{0.99} = 1.94 \text{mg} = 0.0019 \text{g}$$

En la balanza de precisión se pesan 0.0019g de CrO_3 que se diluyen en un matraz de 100 mL con agua destilada.

A partir de esta disolución madre se preparan los patrones siguientes:

Tabla 28. Volumen de disolución madre necesario para la preparación de las distintas concentraciones de cromo.

Patrón	Concentración (ppm)	Volumen (mL)
Blanco	0,0	0,0
1	2,0	10
2	3,0	15
3	5,0	25
4	8,0	40

Las condiciones impuestas al equipo en el caso del cromo son:

- Corriente de la lámpara de cromo: 10mA.
- Longitud de onda del cromo: 357.9nm.
- Ancho de banda: 0.2nm.
- Llama: aire-acetileno reductora (color amarillento).

Se construye una nueva curva de calibrado, teniendo en cuenta que el cobalto puede actuar como una interferencia para la detección de cromo. Para evitar esta interferencia se utiliza una llama de aire-acetileno con carácter oxidante. Se obtiene una llama más oxidante disminuyendo el caudal de fuel y aumentando el de aire.



Figura 43. Detalle de los caudalímetros de fuel y aire en el equipo de absorción atómica.

Los resultados correspondientes al cromo se muestran y representan en la *Tabla 29* y *Figura 44* respectivamente.

Tabla 29. Absorbancia obtenida para cada uno de los patrones de cromo para $\lambda = 357.9\text{nm}$ a 20mA.

Concentración (ppm)	Absorbancia	Desviación
0	0,000	0,000
2	0,041	0,0026
3	0,061	0,0008
5	0,105	0,0009
8	0,168	0,0025

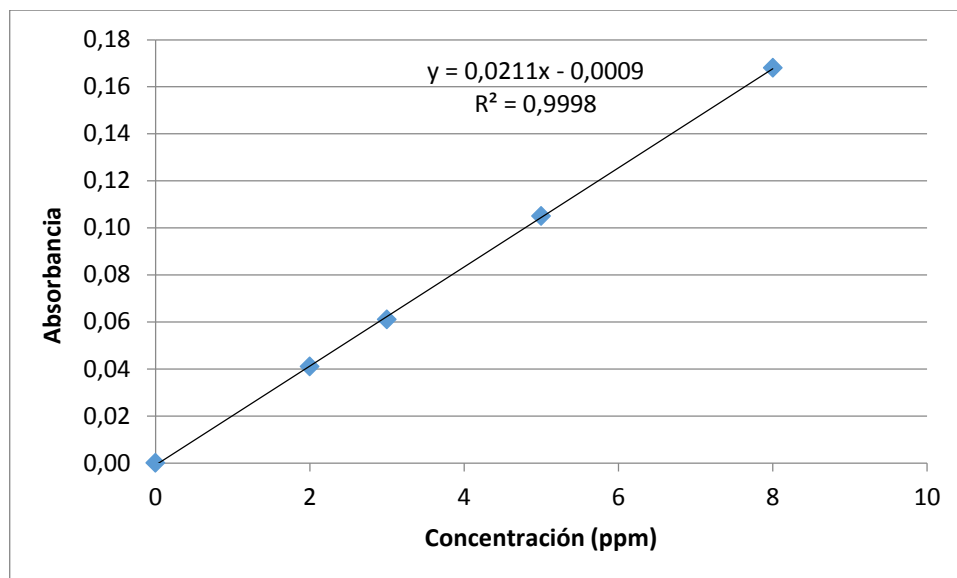


Figura 44. Curva de calibrado del cromo por absorción atómica para $\lambda = 357.9\text{nm}$ a 20mA.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Cuantificación de iones disueltos

Se mide la absorbancia de las muestras obtenidas tras los ensayos de tribocorrosión de forma que se determina la concentración de metales disueltos en el fluido fisiológico simulado a partir de las ecuaciones de las rectas de calibrado de cada uno de los metales estudiados.

5.1.1. Ensayo a potencial a circuito abierto

Al analizar las muestras en el espectrómetro de absorción atómica se obtienen las absorbancias que se muestran a continuación:

Tabla 30. Absorbancia del Co y el Cr en cada una de las muestras durante el ensayo a OCP.

Cation disuelto	Co			Cr		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Absorbancia	0,017	0,044	0,09	0,003	0,005	0,007

A partir de las ecuaciones de las rectas de calibrado de las Gráficas I y II, se puede obtener la concentración en iones disueltos en cada una de ellas (*Tabla 31*):

$$A = 0.038 \cdot [\text{Co}^{2+}] + 0.0019 \quad (2)$$

$$A = 0.0211 \cdot [\text{Cr}^{3+}] - 0.0009 \quad (3)$$

Tabla 31. Resumen de las concentraciones de los metales disueltos tras el ensayo a OCP.

Catión disuelto / nº muestra	[Co] (ppm)	[Cr] (ppm)	% Co	% Cr	Δ Co (ppm)	Δ Cr (ppm)
M1	0,398	0,185	68,27	31,73	0,398	0,185
M2	1,108	0,28	79,83	20,17	0,710	0,095
M3	2,318	0,374	86,11	13,89	1,210	0,094

5.1.2. Ensayo a potencial aplicado de 0.1 V

En la *Tabla 32* se recogen los resultados correspondientes a la absorbancia obtenida para cada una de las muestras extraídas:

Tabla 32. Absorbancia del Co y el Cr en cada una de las muestras durante el ensayo a 0.1V.

Catión disuelto	Co			Cr			
	nº muestra	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Absorbancia		0,048	0,12	0,23	0,006	0,007	0,013

A partir de las ecuaciones de las rectas de calibrado (*Ecuaciones 2 y 3*) se despeja la concentración de iones cobalto y cromo en cada una de las muestras, obteniéndose los resultados que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 33. Resumen de las concentraciones de los metales disueltos tras el ensayo a 0.1V.

Catión disuelto / nº muestra	[Co] (ppm)	[Cr] (ppm)	% Co	% Cr	Δ Co (ppm)	Δ Cr (ppm)
M1	1,213	0,327	78,77	21,23	1,213	0,327
M2	3,108	0,374	89,26	10,74	1,895	0,047
M3	6,003	0,659	90,11	9,89	2,895	0,285

5.1.3. Cantidad de iones disueltos en función del tiempo de ensayo

En la *Figura 45* y *Figura 46* se representa la concentración de cobalto y cromo respectivamente en función del tiempo para las dos condiciones electroquímicas consideradas.

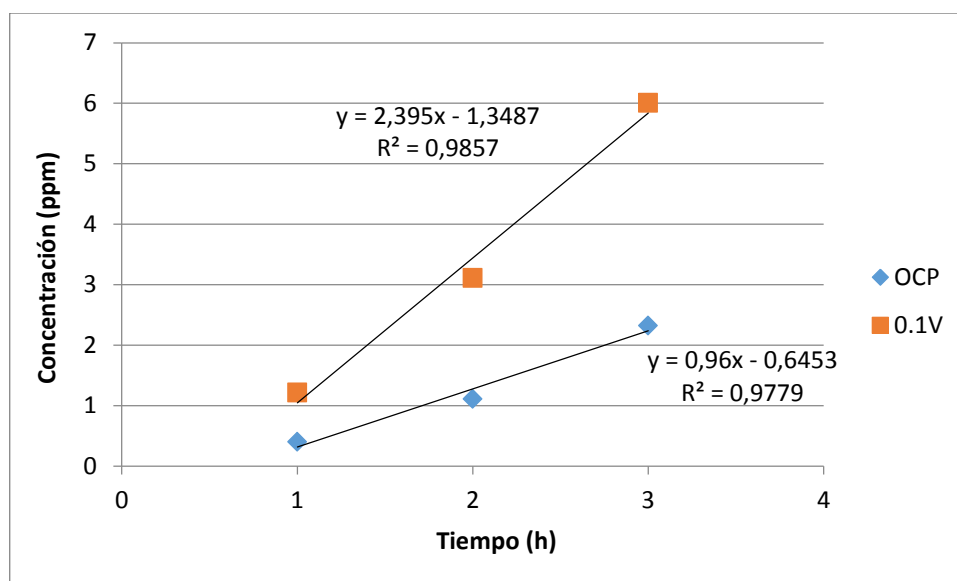


Figura 45. Concentración de cobalto frente al tiempo durante el ensayo de tribocorrosión a OCP y a potencial aplicado.

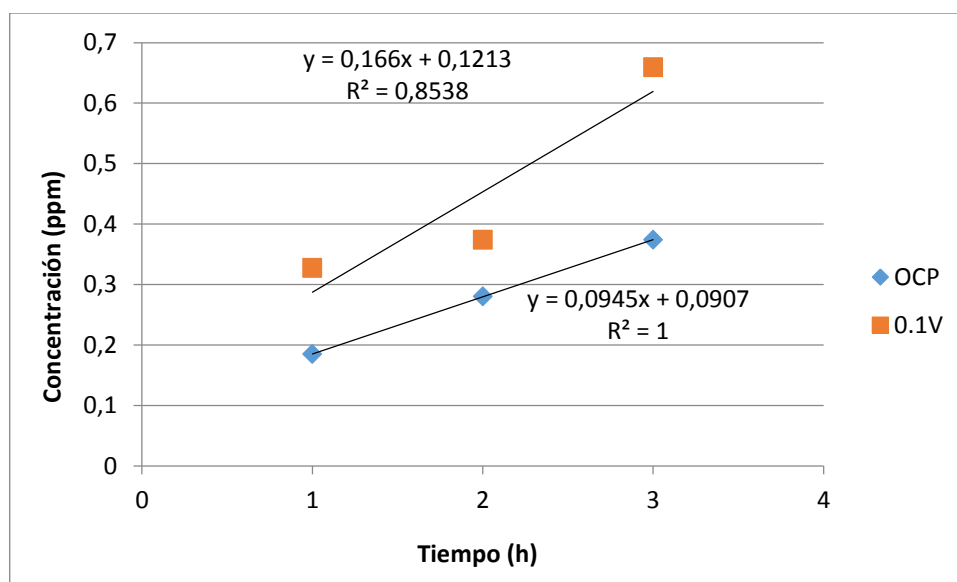


Figura 46. Concentración de cromo frente al tiempo durante el ensayo de tribocorrosión a OCP y a potencial aplicado.

En ambos casos la cantidad de cationes disueltos en el fluido es mayor para el ensayo a potencial aplicado de 0.1V que a OCP. Esto es debido a que a mayor potencial, mayor es el espesor de la capa pasiva que se forma y por lo tanto al eliminarla mecánicamente mayor cantidad de material se disuelve en el fluido [103].

Además, a pesar de que entre la primera y la segunda hora de ensayo se incrementa la carga aplicada de 5 a 10 N, no se observa un punto de inflexión en ninguna de las gráficas puesto que ya el valor de carga más bajo, 5 N se corresponde con un valor de presión máxima de contacto de unos 900 MPa, muy por encima del límite elástico del material (500 MPa). Por tanto en ambos casos, 5 N y 10 N, se está sometiendo al material al mismo tipo de desgaste, deformación plástica.

La cantidad de cationes disueltos aumenta linealmente con el tiempo y la influencia de éste es mayor al potencial aplicado de 0.1V, más significativamente en el caso del cobalto.

Se comprueba que la concentración en cobalto es mayor que la concentración obtenida de cromo, debido a que en la aleación de CoCr hay un mayor porcentaje de éste. Además, la mayor parte del Cr oxidado se combina con el oxígeno presente en el agua para formar Cr_2O_3 insoluble (compuesto principal de la capa pasiva de las aleaciones de CoCrMo) mientras que el cobalto forma iones que se disuelven en el fluido. Estos resultados están totalmente de acuerdo con los presentados recientemente por Bazzoni et al [104].

Por último, si se extrapolan las medidas de Co y Cr disueltos en los ensayos llevados a cabo a OCP y se calcula dicha cantidad tras 280 horas de ensayo utilizando las Ecuaciones 2 y 3, lo que corresponde a un millón de ciclos en un simulador, se obtiene

Para el cobalto:

$$[\text{Co}]_{280h} = 0.96 \cdot 280 - 0.6453 = 270 \text{ ppm}$$

Para el cromo:

$$[\text{Cr}]_{280h} = 0.0945 \cdot 280 + 0.0907 = 26 \text{ ppm}$$

Se observa que estos valores están en el orden de magnitud, ligeramente por encima de los encontrados en simuladores (Tabla 8). Esto es lógico si se tiene en mente que en los ensayos con tribómetro la presión de contacto está por encima del límite elástico del material mientras que en los simuladores esta presión es muy inferior al límite elástico del CoCrMo, siendo típicamente de 20 MPa.

Con todo ello se puede concluir que la técnica empleada permite llevar a cabo una adecuada cuantificación de metales disueltos generados por el fenómeno de tribocorrosión.

5.2. Comportamiento frente a la tribocorrosión

Cuando el material es sometido al efecto del deslizamiento bajo carga mecánica ocurre la eliminación o rotura parcial de la película pasiva formada en la superficie acelerando el proceso de corrosión del metal.

El uso combinado de técnicas electroquímicas durante los ensayos de tribocorrosión permite estudiar cómo afecta el desgaste a la respuesta electroquímica del sistema, ya sean fenómenos de depasivación-repasivación, formación de picadura, etc., y también la posibilidad de estudiar cómo afectan las condiciones electroquímicas (ensayos bajo control potencioestático) en las propiedades tribológicas del sistema (volumen total desgastado, etc.).

La *Figura 47* muestra la evolución del potencial a circuito a abierto con el tiempo en el ensayo de tribocorrosión.

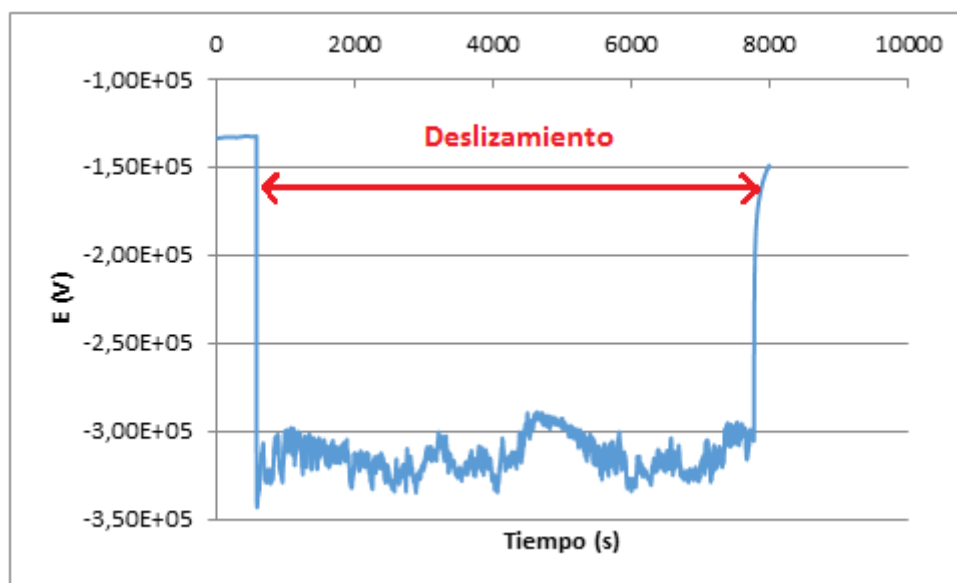


Figura 47. Evolución del potencial con el tiempo durante el ensayo de tribocorrosión a OCP.

En el inicio de deslizamiento el potencial se desplaza hacia valores más catódicos. Tal caída de potencial se observa por lo general en metales pasivos cuando la capa de la aleación es eliminada localmente por la fricción, y, como consecuencia, una diferencia de potencial se establece entre las zonas depasivadas (zonas anódicas) y las áreas todavía pasivas (zonas catódicas). Por lo tanto, la caída de potencial refleja el grado de depasivación causado por el desgaste. Por último, se tiene una recuperación del potencial una vez se detiene el deslizamiento.

La evolución de la corriente durante un ensayo de tribocorrosión a potencial aplicado de 0.1V se muestra en la *Figura 48*. En este caso al inicio del deslizamiento la corriente presenta un incremento brusco y alcanza un valor más o menos constante de corriente después de pocos segundos. Este aumento de la corriente se atribuye a la eliminación mecánica de la capa pasiva del metal. La superficie metálica expuesta se somete a la corrosión hasta que la película pasiva se regenera. Esta secuencia cíclica de depasivación-repasivación da resultado a un aumento de la corrosión (corrosión acelerada por desgaste) y por lo tanto presenta una corriente anódica mayor en condiciones potencioestáticas. Cuando se detiene el desgaste la corriente disminuye otra vez hasta los valores obtenidos durante la pasivación de las aleaciones, antes de comenzar el desgaste.

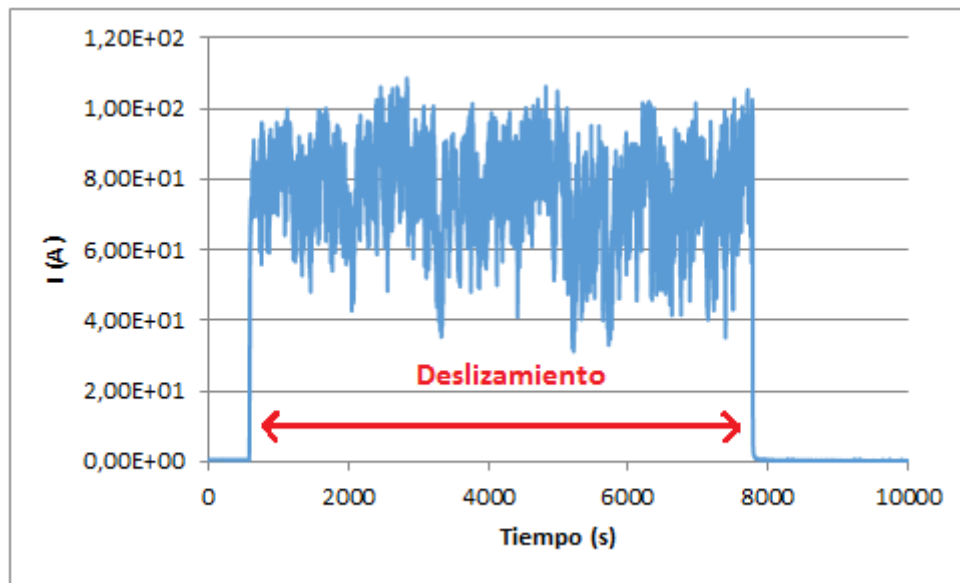


Figura 48. Evolución de la intensidad con el tiempo para el ensayo de tribocorrosión a potencial aplicado de 0.1V.

6. CONCLUSIONES

Tras el ensayo de una aleación de CoCrMo en una solución de 8 g/L de NaCl, se han evaluado tanto el comportamiento frente a la tribocorrosión de la aleación como la cantidad de cationes disueltos en el fluido fisiológico simulado tras varios periodos de inmersión en diferentes condiciones electroquímicas (OCP y potencial aplicado), extrayéndose las siguientes conclusiones:

- Los iones de cobalto y cromo disueltos en el fluido han sido cuantificados mediante un espectrómetro de llama, validando por tanto el uso de este sistema en los simuladores de cadera.
- La cantidad de metales disueltos depende tanto de las condiciones electroquímicas del ensayo como del tiempo de ensayo.
- Se tiene una mayor cantidad de cationes cobalto que cromo debido a la formación del óxido de cromo con los cationes de Cr^{3+} oxidados.
- Debido a la presencia de una capa pasiva en este tipo de metales, tanto en las señales electroquímicas de intensidad y de potencial se detecta un salto brusco de su valor al inicio del desgaste, seguido de un periodo estacionario donde se observa la repasivación-depasivación del material y finalmente una recuperación de los respectivos valores iniciales.
- Se comprueba que la cantidad de iones disueltos en los fluidos fisiológicos simulados son del mismo orden de magnitud aunque ligeramente superiores a los encontrados en la bibliografía para el caso del ensayo en simuladores, pues la carga aplicada en tribómetros está por encima del límite elástico del material mientras que en simuladores ésta es muy inferior.

Anexo II. FICHAS DE SEGURIDAD DE LAS SOLUCIONES PATRÓN

Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)**Identificación**

Taric code: 3822 00 00

Aplicaciones

analytical chemistry, atomic absorption analysis.

Especificaciones

concentración 995 - 1005 mg/l

incertidumbre \pm 5 mg/l**Presentaciones****Presentaciones Codigo**100 ml  CO00120100500 ml  CO00120500**Datos físicos**

- Densidad: ~ 1,01 g/cm³
- : (20 °C): miscible
- pH(20 °C) < 1

Seguridad - GHS**Palabra de advertencia:** Atención**Indicaciones de peligro:**

- H315: Provoca irritación cutánea.
- H319: Provoca irritación ocular grave.

Indicaciones de precaución:

- P280: Llevar guantes / prendas / gafas / máscara de protección.
- P305+P351+P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
- P321: Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).
- P362: Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.
- P332+P313: En caso de irritación cutánea: consultar a un médico.
- P337+P313: Si persiste la irritación ocular: consultar a un médico.

Seguridad - DSD/DPD

- Pictogramas de peligro Xi (Irritante)



Xi

Freses R

Irritante

- 36/38: Irrita los ojos y la piel.

Frases S

- 26: En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.
- 37: Usen guantes adecuados.

Datos Toxicológicos

- WGK: 1

Transporte/Almacenamiento

- ADR: 8 C1 III • UN 3264 • CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Cobalt, standard solution 1000 mg/l Co for AA (cobalt nitrate in nitric acid 0,5 mol/l))
- IMDG: 8 III • UN 3264 • CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Cobalt, standard solution 1000 mg/l Co for AA (cobalt nitrate in nitric acid 0,5 mol/l))
- IATA/ICAO: 8 III • UN 3264 • CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Cobalt, standard solution 1000 mg/l Co for AA (cobalt nitrate in nitric acid 0,5 mol/l))
- PAX: 818
- CAO: 820
- Store between 15°C and 25°C

1 Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

- **Identificador del producto**
- **Nombre comercial:** Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)
- **Número del artículo:** CO0012
- **Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Utilización del producto / de la elaboración:** Reactivo de laboratorio
- **Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**
- **Fabricante/distribuidor:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) SPAIN
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Representante regional:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) ESPAÑA
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Área de información:** Departamento técnico
- **Teléfono de emergencia:** Scharlab, S.L. (+34) 93 715 18 11

2 Identificación de los peligros

- **Clasificación de la sustancia o de la mezcla**
- **Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**



GHS07

Skin Irrit. 2 H315 Provoca irritación cutánea.
Eye Irrit. 2 H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE** Nulo
- **Indicaciones adicionales sobre los riesgos para personas y el medio ambiente:**
Es obligatorio identificar el producto según el procedimiento de cálculo de la última versión válida de la "Directiva general de clasificación de preparaciones de la UE".
- **Sistema de clasificación:**
La clasificación corresponde a las listas actuales de la CE, pero siempre completada por la literatura especializada y los informes de las empresas.
- **Elementos de la etiqueta**
- **Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**
El producto se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.
- **Pictogramas de peligro**



GHS07

- **Palabra de advertencia** Atención

(continúa en la página 2)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 1)

- **Indicaciones de peligro**

H315 Provoca irritación cutánea.
H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Consejos de prudencia**

P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.
P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
P321 Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).
P362 Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.
P332+P313 En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.
P337+P313 Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.

- **Datos adicionales:**

Contiene Cobalto(II) nitrato hexahidrato. Puede provocar una reacción alérgica.

- **Otros peligros**

- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**











• **PBT:** No aplicable.
• **mPmB:** No aplicable.

3 Composición/información sobre los componentes

- **Caracterización química: Mezclas**

- **Descripción:** Disolución acuosa

- **Componentes peligrosos:**

CAS: 7697-37-2	ácido nítrico	1-5%
EINECS: 231-714-2	 C R35;  O R8	
Reg.nr.: 01-2119487297-23-XXXX	 Ox. Liq. 3, H272;  Skin Corr. 1A, H314	
CAS: 10026-22-9	Cobalto(II) nitrato hexahidrato	0,1-1%
EINECS: 233-402-1	 Xn R22-40;  Xi R43	
	 Ox. Sol. 2, H272;  Carc. 2, H351;  Acute Tox. 4, H302;  Skin Sens. 1, H317	

- **Indicaciones adicionales:**

El texto de los posibles riesgos aquí indicados se puede consultar en el capítulo 16.

4 Primeros auxilios

- **Descripción de los primeros auxilios**

- **En caso de inhalación del producto:**

Suministrar aire fresco. En caso de trastornos, consultar al médico.

- **En caso de contacto con la piel:** Por regla general, el producto no irrita la piel.

- **En caso de contacto con los ojos:**

Limpian los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.

- **En caso de ingestión:** Consultar un médico si los trastornos persisten.

- **Indicaciones para el médico:**

- **Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

No existen más datos relevantes disponibles.

- **Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

No existen más datos relevantes disponibles.

(continúa en la página 3)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 2)

5 Medidas de lucha contra incendios

- **Medios de extinción**
- **Sustancias extintoras apropiadas:**
CO₂, polvo extintor o chorro de agua rociada. Combatir incendios mayores con chorro de agua rociada o espuma resistente al alcohol.
- **Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
- **Equipo especial de protección:** No se requieren medidas especiales.

6 Medidas en caso de vertido accidental

- **Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
No es necesario.
- **Precauciones relativas al medio ambiente:**
Evitar que penetre en la canalización /aguas de superficie /agua subterráneas.
- **Métodos y material de contención y de limpieza:**
Quitar con material absorbente (arena, kieselgur, aglutinante de ácidos, aglutinante universal, aserrín).
- **Referencia a otras secciones**
Ver capítulo 7 para mayor información sobre una manipulación segura.
Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.
Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

7 Manipulación y almacenamiento

- **Manipulación:**
- **Precauciones para una manipulación segura**
Si se manipulan correctamente, no se requieren medidas especiales.
- **Prevención de incendios y explosiones:** No se requieren medidas especiales.
- **Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
- **Almacenamiento:**
- **Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:** No se requieren medidas especiales.
- **Normas en caso de un almacenamiento conjunto:** No es necesario.
- **Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:** Ningunos, -as.
- **Usos específicos finales** No existen más datos relevantes disponibles.

8 Controles de exposición/protección individual

- **Instrucciones adicionales para el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**
Sin datos adicionales, ver punto 7.
- **Parámetros de control**
- **Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:**
7697-37-2 ácido nítrico
LEP () Valor de corta duración: 2,6 mg/m³, 1 ppm
VLI
- **Indicaciones adicionales:**
Como base se han utilizado las listas vigentes en el momento de la elaboración.

(continúa en la página 4)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 3)

- **Controles de la exposición**
- **Equipo de protección individual:**
- **Medidas generales de protección e higiene:**
Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.
- **Protección respiratoria:** No es necesario.
- **Protección de manos:**
El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto / sustancia / preparado.
Ante la ausencia de tests específicos, no se puede recomendar ningún material específico para guantes de protección contra el producto / preparado / mezcla de sustancias químicas.
Selección del material de los guantes en función de los tiempos de rotura, grado de permeabilidad y degradación.
- **Material de los guantes**
La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro. Teniendo en cuenta que el producto está fabricado a partir de diferentes materiales, su calidad no puede ser evaluada de antemano, de modo que los guantes deberán ser controlados antes de su utilización.
- **Tiempo de penetración del material de los guantes**
El tiempo de resistencia a la penetración exacto deberá ser pedido al fabricante de los guantes. Este tiempo debe ser respetado.
- **Protección de ojos:**
Se recomienda el uso de gafas de protección durante el trasvase del producto.

9 Propiedades físicas y químicas

- **Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**
- **Datos generales**
- **Aspecto:**
- Forma:** Líquido
- Color:** Según denominación del producto
- **Olor:** Característico
- **Umbral olfativo:** No determinado.
- **valor pH:** No determinado.
- **Cambio de estado**
- Punto de fusión /campo de fusión:** Indeterminado.
- Punto de ebullición /campo de ebullición:** Indeterminado.
- **Punto de inflamación:** No aplicable.
- **Inflamabilidad (sólido, gaseiforme):** No aplicable.
- **Temperatura de ignición:**
- Temperatura de descomposición:** No determinado.
- **Autoinflamabilidad:** El producto no es autoinflamable.
- **Peligro de explosión:** El producto no es explosivo.
- **Límites de explosión:**
- Inferior:** No determinado.
- Superior:** No determinado.
- **Presión de vapor a 20 °C:** 23 hPa
- **Densidad:** Indeterminado.
- **Densidad relativa** No determinado.
- **Densidad de vapor** No determinado.

(continúa en la página 5)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

	(viene de la página 4)
· Velocidad de evaporación	No determinado.
· Solubilidad en / miscibilidad con agua:	Poco o no mezclable.
· Coefficiente de reparto (n-octanol/agua):	No determinado.
· Viscosidad:	
Dinámica:	No determinado.
Cinemática:	No determinado.
· Concentración del disolvente:	
Disolventes orgánicos:	0,0 %
Agua:	96,4 %
Contenido de cuerpos sólidos:	0,5 %
· Información adicional	No existen más datos relevantes disponibles.

10 Estabilidad y reactividad

- **Reactividad**
- **Estabilidad química**
- **Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse:**
No se descompone al emplearse adecuadamente.
- **Posibilidad de reacciones peligrosas** No se conocen reacciones peligrosas.
- **Condiciones que deben evitarse** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Materiales incompatibles:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Productos de descomposición peligrosos:**
No se conocen productos de descomposición peligrosos.

11 Información toxicológica

- **Información sobre los efectos toxicológicos**
- **Toxicidad aguda:**
- **Efecto estimulante primario:**
- **en la piel:** No produce irritaciones.
- **en el ojo:** No produce irritaciones.
- **Sensibilización:** No se conoce ningún efecto sensibilizante.

12 Información ecológica

- **Toxicidad**
- **Toxicidad acuática:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Persistencia y degradabilidad** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Comportamiento en sistemas ecológicos:**
- **Potencial de bioacumulación** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Movilidad en el suelo** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Indicaciones medioambientales adicionales:**
- **Indicaciones generales:**
Nivel de riesgo para el agua 1 (autoclasificación): escasamente peligroso para el agua
En estado no diluido o no neutralizado, no dejar que se infiltre en aguas subterráneas, aguas superficiales o en alcantarillados.
- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**
- **PBT:** No aplicable.
- **mPmB:** No aplicable.

(continúa en la página 6)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

· **Otros efectos adversos** No existen más datos relevantes disponibles.

(viene de la página 5)

13 Consideraciones relativas a la eliminación

- **Métodos para el tratamiento de residuos**
- **Recomendación:** No debe desecharse con la basura doméstica. No debe llegar al alcantarillado.
- **Embalajes sin limpiar:**
- **Recomendación:** Eliminar conforme a las disposiciones oficiales.

14 Información relativa al transporte

- **Número UN** UN3264
- **ADR, IMDG, IATA**
- **Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas** 3264 LÍQUIDO CORROSIVO, ÁCIDO, INORGÁNICO, N.E.P. (ÁCIDO NÍTRICO)
- **ADR** CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (NITRIC ACID)
- **IMDG, IATA**
- **Clase(s) de peligro para el transporte**
- **ADR**



- **Clase** 8 Materias corrosivas
- **Etiqueta** 8

- **IMDG, IATA**



- **Class** 8 Corrosive substances.
- **Label** 8
- **Grupo de embalaje**
- **ADR, IMDG, IATA** III
- **Peligros para el medio ambiente:**
- **Contaminante marino:** No
- **Precauciones particulares para los usuarios** Atención: Materias corrosivas
- **Número Kemler:** 80
- **Número EMS:** F-A,S-B
- **Segregation groups** Acids
- **Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC** No aplicable.

- **Transporte/datos adicionales:**

- **ADR**
- **Cantidades limitadas (LQ)** 5L
- **Categoría de transporte** 3
- **Código de restricción del túnel** E

(continúa en la página 7)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

· **"Reglamentación Modelo" de la UNECE:** UN3264, LÍQUIDO CORROSIVO, ÁCIDO, INORGÁNICO, N.E.P. (ÁCIDO NÍTRICO), 8, III (viene de la página 6)

15 Información reglamentaria

· **Evaluación de la seguridad química:**
Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.

16 Otra información

Los datos se fundan en el estado actual de nuestros conocimientos, pero no constituyen garantía alguna de cualidades del producto y no generan ninguna relación jurídica contractual.

· **Frases relevantes**

H272 Puede agravar un incendio; comburente.
H302 Nocivo en caso de ingestión.
H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
H351 Se sospecha que provoca cáncer.

R22 Nocivo por ingestión.
R35 Provoca quemaduras graves.
R40 Posibles efectos cancerígenos.
R43 Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel.
R8 Peligro de fuego en contacto con materias combustibles.

· **Departamento de creación de MSDS:** Departamento de seguridad de productos

· **Interlocutor:** msds@scharlab.com

· **Abreviaturas y acrónimos:**

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)
ICAO: International Civil Aviation Organization
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)
IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods
IATA: International Air Transport Association
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
ELINCS: European List of Notified Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)**Identificación**


Taric code: 3822 00 00

Aplicaciones

analytical chemistry, atomic absorption analysis.

Especificaciones

concentración 995 - 1005 mg/l

incertidumbre \pm 5 mg/l**Presentaciones****Presentaciones Codigo**100 ml  CR02220100500 ml  CR02220500**Datos físicos**• Densidad: \sim 1,01 g/cm³

• : (20 °C): miscible

• pH(20 °C) < 1

Seguridad - GHS**Palabra de advertencia:** Atención**Indicaciones de peligro:**

H315: Provoca irritación cutánea.

H319: Provoca irritación ocular grave.

Indicaciones de precaución:

P280: Llevar guantes / prendas / gafas / máscara de protección.

P305+P351+P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P321: Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).

P362: Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.

P332+P313: En caso de irritación cutánea: consultar a un médico.

P337+P313: Si persiste la irritación ocular: consultar a un médico.

Seguridad - DSD/DPD

• Pictogramas de peligro Xi (Irritante)



Xi

Freses R

Irritante

36/38: Irrita los ojos y la piel.

Frases S

26: En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

37: Usen guantes adecuados.

Datos Toxicológicos

• WGK: 1

Transporte/Almacenamiento

• ADR: 8 C1 III • UN 3264 • CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S.(Chromium, standard solution 1000 mg/l Cr for AA (chromium(III) nitrate in nitric acid 0,5 mol/l))

• IMDG: 8 III • UN 3264 • CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Chromium, standard solution 1000 mg/l Cr for AA (chromium(III) nitrate in nitric acid 0,5 mol/l))

• IATA/ICAO: 8 III • UN 3264 • CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Chromium, standard solution 1000 mg/l Cr for AA (chromium(III) nitrate in nitric acid 0,5 mol/l))

• PAX: 818

• CAO: 820

• Store between 15°C and 25°C

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

1 Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

- **Identificador del producto**
- **Nombre comercial:** Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)
- **Número del artículo:** CR0222
- **Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Utilización del producto / de la elaboración:** Reactivo de laboratorio
- **Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**
- **Fabricante/distribuidor:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) SPAIN
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Representante regional:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) ESPAÑA
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Área de información:** Departamento técnico
- **Teléfono de emergencia:** Scharlab, S.L. (+34) 93 715 18 11

2 Identificación de los peligros

- **Clasificación de la sustancia o de la mezcla**
- **Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**



GHS07

Skin Irrit. 2 H315 Provoca irritación cutánea.
Eye Irrit. 2 H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE** Nulo
- **Indicaciones adicionales sobre los riesgos para personas y el medio ambiente:**
Es obligatorio identificar el producto según el procedimiento de cálculo de la última versión válida de la "Directiva general de clasificación de preparaciones de la UE".
- **Sistema de clasificación:**
La clasificación corresponde a las listas actuales de la CE, pero siempre completada por la literatura especializada y los informes de las empresas.
- **Elementos de la etiqueta**
- **Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**
El producto se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.
- **Pictogramas de peligro**



GHS07

- **Palabra de advertencia** Atención

(continúa en la página 2)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 1)

- **Indicaciones de peligro**

H315 Provoca irritación cutánea.

H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Consejos de prudencia**

P280

Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P321

Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).

P362

Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.

P332+P313

En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.

P337+P313

Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.

- **Otros peligros**

- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**

- **PBT:** No aplicable.

- **mPmB:** No aplicable.

3 Composición/información sobre los componentes

- **Caracterización química: Mezclas**

- **Descripción:** Disolución acuosa

- **Componentes peligrosos:**

CAS: 7697-37-2

ácido nítrico

1-5%

EINECS: 231-714-2

C R35; O R8

Reg.nr.: 01-2119487297-23-XXXX Ox. Liq. 3, H272; Skin Corr. 1A, H314

- **Indicaciones adicionales:**

El texto de los posibles riesgos aquí indicados se puede consultar en el capítulo 16.

4 Primeros auxilios

- **Descripción de los primeros auxilios**

- **En caso de inhalación del producto:**

Suministrar aire fresco. En caso de trastornos, consultar al médico.

- **En caso de contacto con la piel:** Por regla general, el producto no irrita la piel.

- **En caso de contacto con los ojos:**

Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.

- **En caso de ingestión:** Consultar un médico si los trastornos persisten.

- **Indicaciones para el médico:**

- **Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

No existen más datos relevantes disponibles.

- **Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

No existen más datos relevantes disponibles.

5 Medidas de lucha contra incendios

- **Medios de extinción**

- **Sustancias extintoras apropiadas:**

CO₂, polvo extintor o chorro de agua rociada. Combatir incendios mayores con chorro de agua rociada o espuma resistente al alcohol.

(continúa en la página 3)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 2)

- **Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
- **Equipo especial de protección:** No se requieren medidas especiales.

6 Medidas en caso de vertido accidental

- **Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
No es necesario.
- **Precauciones relativas al medio ambiente:**
Diluir con mucha agua.
Evitar que penetre en la canalización /aguas de superficie /agua subterráneas.
- **Métodos y material de contención y de limpieza:**
Quitar con material absorbente (arena, kieselgur, aglutinante de ácidos, aglutinante universal, aserrín).
- **Referencia a otras secciones**
Ver capítulo 7 para mayor información sobre una manipulación segura.
Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.
Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

7 Manipulación y almacenamiento

- **Manipulación:**
- **Precauciones para una manipulación segura**
Si se manipulan correctamente, no se requieren medidas especiales.
- **Prevención de incendios y explosiones:** No se requieren medidas especiales.
- **Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
- **Almacenamiento:**
- **Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:** No se requieren medidas especiales.
- **Normas en caso de un almacenamiento conjunto:** No es necesario.
- **Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:** Ningunos, -as.
- **Usos específicos finales** No existen más datos relevantes disponibles.

8 Controles de exposición/protección individual

- **Instrucciones adicionales para el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**
Sin datos adicionales, ver punto 7.
- **Parámetros de control**
- **Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:**
7697-37-2 ácido nítrico
LEP () Valor de corta duración: 2,6 mg/m³, 1 ppm
VLI
- **Indicaciones adicionales:**
Como base se han utilizado las listas vigentes en el momento de la elaboración.
- **Controles de la exposición**
- **Equipo de protección individual:**
- **Medidas generales de protección e higiene:**
Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.
- **Protección respiratoria:** No es necesario.

(continúa en la página 4)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 3)

- **Protección de manos:**

El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto / sustancia / preparado. Ante la ausencia de tests específicos, no se puede recomendar ningún material específico para guantes de protección contra el producto / preparado / mezcla de sustancias químicas. Selección del material de los guantes en función de los tiempos de rotura, grado de permeabilidad y degradación.

- **Material de los guantes**

La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro. Teniendo en cuenta que el producto está fabricado a partir de diferentes materiales, su calidad no puede ser evaluada de antemano, de modo que los guantes deberán ser controlados antes de su utilización.

- **Tiempo de penetración del material de los guantes**

El tiempo de resistencia a la penetración exacto deberá ser pedido al fabricante de los guantes. Este tiempo debe ser respetado.

- **Protección de ojos:**

Se recomienda el uso de gafas de protección durante el trasvase del producto.

9 Propiedades físicas y químicas

- **Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

- **Datos generales**

- **Aspecto:**

Forma:

Líquido

Color:

Según denominación del producto

- **Olor:**

Característico

- **Umbral olfativo:**

No determinado.

- **valor pH:**

No determinado.

- **Cambio de estado**

Punto de fusión /campo de fusión:

Indeterminado.

Punto de ebullición /campo de ebullición: 100 °C

- **Punto de inflamación:**

No aplicable.

- **Inflamabilidad (sólido, gaseiforme):**

No aplicable.

- **Temperatura de ignición:**

Temperatura de descomposición:

No determinado.

- **Autoinflamabilidad:**

El producto no es autoinflamable.

- **Peligro de explosión:**

El producto no es explosivo.

- **Límites de explosión:**

Inferior:

No determinado.

Superior:

No determinado.

- **Presión de vapor a 20 °C:**

23 hPa

- **Densidad:**

Indeterminado.

- **Densidad relativa**

No determinado.

- **Densidad de vapor**

No determinado.

- **Velocidad de evaporación**

No determinado.

- **Solubilidad en / miscibilidad con agua:**

Completamente mezclable.

- **Coefficiente de reparto (n-octanol/agua):**

No determinado.

(continúa en la página 5)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 4)

- **Viscosidad:**
- Dinámica:** No determinado.
- Cinemática:** No determinado.
- **Concentración del disolvente:**
- Disolventes orgánicos:** 0,0 %
- Agua:** 96,1 %
- **Contenido de cuerpos sólidos:** 0,8 %
- **Información adicional** No existen más datos relevantes disponibles.

10 Estabilidad y reactividad

- **Reactividad**
- **Estabilidad química**
- **Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse:**
No se descompone al emplearse adecuadamente.
- **Posibilidad de reacciones peligrosas** No se conocen reacciones peligrosas.
- **Condiciones que deben evitarse** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Materiales incompatibles:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Productos de descomposición peligrosos:**
No se conocen productos de descomposición peligrosos.

11 Información toxicológica

- **Información sobre los efectos toxicológicos**
- **Toxicidad aguda:**
- **Efecto estimulante primario:**
- **en la piel:** No produce irritaciones.
- **en el ojo:** No produce irritaciones.
- **Sensibilización:** No se conoce ningún efecto sensibilizante.

12 Información ecológica

- **Toxicidad**
- **Toxicidad acuática:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Persistencia y degradabilidad** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Comportamiento en sistemas ecológicos:**
- **Potencial de bioacumulación** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Movilidad en el suelo** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Indicaciones medioambientales adicionales:**
- **Indicaciones generales:**
Nivel de riesgo para el agua 1 (autoclasificación): escasamente peligroso para el agua
En estado no diluido o no neutralizado, no dejar que se infiltre en aguas subterráneas, aguas superficiales o en alcantarillados.
- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**
- **PBT:** No aplicable.
- **mPmB:** No aplicable.
- **Otros efectos adversos** No existen más datos relevantes disponibles.

(continúa en la página 6)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

(viene de la página 5)

13 Consideraciones relativas a la eliminación

- **Métodos para el tratamiento de residuos**
- **Recomendación:** No debe desecharse con la basura doméstica. No debe llegar al alcantarillado.
- **Embalajes sin limpiar:**
- **Recomendación:** Eliminar conforme a las disposiciones oficiales.
- **Producto de limpieza recomendado:** Agua, eventualmente añadiendo productos de limpieza.

14 Información relativa al transporte

- **Número UN** UN3264
- **ADR, IMDG, IATA**
- **Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas** 3264 LÍQUIDO CORROSIVO, ÁCIDO, INORGÁNICO, N.E.P. (ÁCIDO NÍTRICO)
- **ADR** CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (NITRIC ACID)
- **IMDG, IATA**
- **Clase(s) de peligro para el transporte**
- **ADR**



- **Clase** 8 Materias corrosivas
- **Etiqueta** 8

- **IMDG, IATA**



- **Class** 8 Corrosive substances.
- **Label** 8
- **Grupo de embalaje** III
- **ADR, IMDG, IATA**
- **Peligros para el medio ambiente:**
- **Contaminante marino:** No
- **Precauciones particulares para los usuarios** Atención: Materias corrosivas
- **Número Kemler:** 80
- **Número EMS:** F-A,S-B
- **Segregation groups** Acids
- **Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC** No aplicable.
- **Transporte/datos adicionales:**

- **ADR**
- **Cantidades limitadas (LQ)** 5L
- **Categoría de transporte** 3
- **Código de restricción del túnel** E

(continúa en la página 7)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 04.11.2013

Revisión: 04.11.2013

Nombre comercial: Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo(III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l)

· **"Reglamentación Modelo" de la UNECE:** UN3264, LÍQUIDO CORROSIVO, ÁCIDO, INORGÁNICO, N.E.P. (ÁCIDO NÍTRICO), 8, III (viene de la página 6)

15 Información reglamentaria

- **Evaluación de la seguridad química:**
Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.

16 Otra información

Los datos se fundan en el estado actual de nuestros conocimientos, pero no constituyen garantía alguna de cualidades del producto y no generan ninguna relación jurídica contractual.

Frases relevantes

- H272 Puede agravar un incendio; comburente.
H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
R35 Provoca quemaduras graves.
R8 Peligro de fuego en contacto con materias combustibles.

· **Departamento de creación de MSDS:** Departamento de seguridad de productos

· **Interlocutor:** msds@scharlab.com

Abreviaturas y acrónimos:

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)
ICAO: International Civil Aviation Organization
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)
IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods
IATA: International Air Transport Association
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
ELINCS: European List of Notified Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)



MO0021

Ficha de Datos Técnicos

Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)

Identificación

Taric code: 3822 00 00

Aplicaciones

analytical chemistry, atomic absorption analysis.

Especificaciones

concentración 995 - 1005 mg/l

incertidumbre \pm 5 mg/l

Presentaciones

Presentaciones Código

100 ml  MO00210100

500 ml  MO00210500

Datos físicos

• Densidad: ~ 1,0 g/cm³

• : (20 °C): miscible

Datos Toxicológicos

• Poison class CH (Swiss): F

Transporte/Almacenamiento

• Store between 15°C and 25°C

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

1 Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

- **Identificador del producto**
- **Nombre comercial:** Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)
- **Número del artículo:** MO0021
- **Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Utilización del producto / de la elaboración:** Reactivo de laboratorio
- **Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**
- **Fabricante/distribuidor:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) SPAIN
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Representante regional:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) ESPAÑA
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Área de información:** Departamento técnico
- **Teléfono de emergencia:** Scharlab, S.L. (+34) 93 715 18 11

2 Identificación de los peligros

- **Clasificación de la sustancia o de la mezcla**
- **Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**
El producto no se ha clasificado de conformidad con el reglamento CLP.
- **Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE** Nulo
- **Indicaciones adicionales sobre los riesgos para personas y el medio ambiente:**
No obligatorio identificar el producto según el procedimiento de cálculo de la última versión válida de la "Directiva general de clasificación de preparaciones de la UE".
- **Sistema de clasificación:**
La clasificación corresponde a las listas actuales de la CE, pero siempre completada por la literatura especializada y los informes de las empresas.
- **Elementos de la etiqueta**
- **Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008** suprimido
- **Pictogramas de peligro** suprimido
- **Palabra de advertencia** suprimido
- **Indicaciones de peligro** suprimido
- **Otros peligros**
- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**
- **PBT:** No aplicable.
- **mPmB:** No aplicable.

3 Composición/información sobre los componentes

- **Caracterización química: Mezclas**
- **Descripción:** Disolución acuosa
- **Componentes peligrosos:** suprimido

(continúa en la página 2)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)

(viene de la página 1)

Indicaciones adicionales:

El texto de los posibles riesgos aquí indicados se puede consultar en el capítulo 16.

4 Primeros auxilios

- **Descripción de los primeros auxilios**
- **Instrucciones generales:** No se precisan medidas especiales.
- **En caso de inhalación del producto:**
Suministrar aire fresco. En caso de trastornos, consultar al médico.
- **En caso de contacto con la piel:** Por regla general, el producto no irrita la piel.
- **En caso de contacto con los ojos:**
Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.
- **En caso de ingestión:** Consultar un médico si los trastornos persisten.
- **Indicaciones para el médico:**
- **Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**
No existen más datos relevantes disponibles.

5 Medidas de lucha contra incendios

- **Medios de extinción**
- **Sustancias extintoras apropiadas:**
CO₂, polvo extintor o chorro de agua rociada. Combatir incendios mayores con chorro de agua rociada o espuma resistente al alcohol.
- **Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
- **Equipo especial de protección:** No se requieren medidas especiales.

6 Medidas en caso de vertido accidental

- **Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
No es necesario.
- **Precauciones relativas al medio ambiente:** No se requieren medidas especiales.
- **Métodos y material de contención y de limpieza:**
Quitar con material absorbente (arena, kieselgur, aglutinante de ácidos, aglutinante universal, aserrín).
- **Referencia a otras secciones**
No se desprenden sustancias peligrosas.
Ver capítulo 7 para mayor información sobre una manipulación segura.
Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.
Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

7 Manipulación y almacenamiento

- **Manipulación:**
- **Precauciones para una manipulación segura** No se requieren medidas especiales.
- **Prevención de incendios y explosiones:** No se requieren medidas especiales.

(continúa en la página 3)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)

(viene de la página 2)

- **Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
- **Almacenamiento:**
- **Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:** No se requieren medidas especiales.
- **Normas en caso de un almacenamiento conjunto:** No es necesario.
- **Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:** Ningunos, -as.
- **Usos específicos finales** No existen más datos relevantes disponibles.

8 Controles de exposición/protección individual

- **Instrucciones adicionales para el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**
Sin datos adicionales, ver punto 7.
- **Parámetros de control**
- **Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:**
El producto no contiene cantidades relevantes de sustancias con valores límite que exijan un control en el puesto de trabajo.
- **Indicaciones adicionales:**
Como base se han utilizado las listas vigentes en el momento de la elaboración.
- **Controles de la exposición**
- **Equipo de protección individual:**
- **Medidas generales de protección e higiene:**
Se deben observar las medidas de seguridad para el manejo de productos químicos.
- **Protección respiratoria:** No es necesario.
- **Protección de manos:**
El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto / sustancia / preparado.
Ante la ausencia de tests específicos, no se puede recomendar ningún material específico para guantes de protección contra el producto / preparado / mezcla de sustancias químicas.
Selección del material de los guantes en función de los tiempos de rotura, grado de permeabilidad y degradación.
- **Material de los guantes**
La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro. Teniendo en cuenta que el producto está fabricado a partir de diferentes materiales, su calidad no puede ser evaluada de antemano, de modo que los guantes deberán ser controlados antes de su utilización.
- **Tiempo de penetración del material de los guantes**
El tiempo de resistencia a la penetración exacto deberá ser pedido al fabricante de los guantes. Este tiempo debe ser respetado.
- **Protección de ojos:**
Se recomienda el uso de gafas de protección durante el trasvase del producto.

9 Propiedades físicas y químicas

- **Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**
- **Datos generales**
- **Aspecto:**
- Forma:** Líquido
- Color:** Según denominación del producto
- **Olor:** Característico
- **Umbral olfativo:** No determinado.
- **valor pH:** No determinado.
- **Cambio de estado**
- Punto de fusión /campo de fusión:** Indeterminado.

(continúa en la página 4)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)

(viene de la página 3)

- Punto de ebullición /campo de ebullición:** 100 °C
- **Punto de inflamación:** No aplicable.
 - **Inflamabilidad (sólido, gaseiforme):** No aplicable.
 - **Temperatura de ignición:**
 - Temperatura de descomposición:** No determinado.
 - **Autoinflamabilidad:** El producto no es autoinflamable.
 - **Peligro de explosión:** El producto no es explosivo.
 - **Límites de explosión:**
 - Inferior:** No determinado.
 - Superior:** No determinado.
 - **Presión de vapor a 20 °C:** 23 hPa
 - **Densidad:** Indeterminado.
 - **Densidad relativa** No determinado.
 - **Densidad de vapor** No determinado.
 - **Velocidad de evaporación** No determinado.
 - **Solubilidad en / miscibilidad con agua:** Poco o no mezclable.
 - **Coefficiente de reparto (n-octanol/agua):** No determinado.
 - **Viscosidad:**
 - Dinámica:** No determinado.
 - Cinemática:** No determinado.
 - **Concentración del disolvente:**
 - Disolventes orgánicos:** 0,0 %
 - Agua:** 99,8 %
 - **Contenido de cuerpos sólidos:** 0,2 %
 - **Información adicional** No existen más datos relevantes disponibles.

10 Estabilidad y reactividad

- **Reactividad**
- **Estabilidad química**
- **Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse:** No se descompone al emplearse adecuadamente.
- **Posibilidad de reacciones peligrosas** No se conocen reacciones peligrosas.
- **Condiciones que deben evitarse** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Materiales incompatibles:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Productos de descomposición peligrosos:** No se conocen productos de descomposición peligrosos.

11 Información toxicológica

- **Información sobre los efectos toxicológicos**
- **Toxicidad aguda:**
- **Efecto estimulante primario:**
- **en la piel:** No produce irritaciones.
- **en el ojo:** No produce irritaciones.

(continúa en la página 5)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)

(viene de la página 4)

- **Sensibilización:** No se conoce ningún efecto sensibilizante.
- **Indicaciones toxicológicas adicionales:**
En conformidad con el procedimiento de cálculo contenido en la última versión de la Normativa General de Clasificación de la CE para Preparados, el producto no requiere etiquetaje. Según nuestra experiencia y las informaciones que tenemos al respecto, el producto no produce ningún efecto perjudicial para la salud cuando se maneja adecuadamente y se emplea con los fines especificados.

12 Información ecológica

- **Toxicidad**
- **Toxicidad acuática:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Persistencia y degradabilidad** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Comportamiento en sistemas ecológicos:**
- **Potencial de bioacumulación** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Movilidad en el suelo** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Indicaciones medioambientales adicionales:**
- **Indicaciones generales:** Por regla general, no es peligroso para el agua
- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**
- **PBT:** No aplicable.
- **mPmB:** No aplicable.
- **Otros efectos adversos** No existen más datos relevantes disponibles.

13 Consideraciones relativas a la eliminación

- **Métodos para el tratamiento de residuos**
- **Recomendación:** Pequeñas cantidades pueden ser desechadas con la basura doméstica.
- **Embalajes sin limpiar:**
- **Recomendación:** Eliminar conforme a las disposiciones oficiales.

14 Información relativa al transporte

- **Número UN**
- **ADR, ADN, IMDG, IATA** suprimido
- **Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas**
- **ADR, ADN, IMDG, IATA** suprimido
- **Clase(s) de peligro para el transporte**
- **ADR, ADN, IMDG, IATA**
- **Clase** suprimido
- **Grupo de embalaje**
- **ADR, IMDG, IATA** suprimido
- **Peligros para el medio ambiente:**
- **Contaminante marino:** No
- **Precauciones particulares para los usuarios** No aplicable.
- **Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC** No aplicable.
- **"Reglamentación Modelo" de la UNECE:** -

(continúa en la página 6)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua)

(viene de la página 5)

15 Información reglamentaria

- **Evaluación de la seguridad química:**
Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.

16 Otra información

Los datos se fundan en el estado actual de nuestros conocimientos, pero no constituyen garantía alguna de cualidades del producto y no generan ninguna relación jurídica contractual.

- **Departamento de creación de MSDS:** Departamento de seguridad de productos
- **Interlocutor:** msds@scharlab.com
- **Abreviaturas y acrónimos:**
RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)
ICAO: International Civil Aviation Organization
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)
IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods
IATA: International Air Transport Association
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
ELINCS: European List of Notified Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

Anexo III. FICHA DE SEGURIDAD DEL ÁCIDO NÍTRICO

Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)**Identificación**

HNO₃
M = 63,01 g/mol
CAS [7697-37-2]
EC number: 231-714-2
Taric code: 2808 00 00

Aplicaciones

analytical chemistry, atomic absorption analysis, titrant in volumetric analysis, oxidizing agent.


Especificaciones

factor..... 0,999 - 1,001
incertidumbre ± 0,001

1 ml = 0,031505 g HNO₃

Esta solución volumétrica fue medida por medio de métodos potenciométricos usando tris(hidroximetil)-de Scharlau standard volumétrico de aminometano patrones volumétricos de Scharlau son directamente traceable al Patrón Materiales de Referencia de NIST (Nacional Instituto de Patrones y Tecnología, USA).

Presentaciones**Presentaciones Código**

1 l  AC16151000

Datos físicos

- Densidad: 1,02 g/cm³
- pH(20 °C) < 1

Seguridad - GHS

Palabra de advertencia: Atención

**Indicaciones de peligro:**

H315: Provoca irritación cutánea.

Indicaciones de precaución:

- P280: Llevar guantes / prendas / gafas / máscara de protección.
- P264: Lavarse concienzudamente tras la manipulación.
- P321: Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).
- P362: Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.
- P332+P313: En caso de irritación cutánea: consultar a un médico.
- P302+P352: EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

Seguridad - DSD/DPD

- Pictogramas de peligro Xi (Irritante)
- EC Index no.: 007-004-00-1



Xi
Irritante

Freses R

36/38: Irrita los ojos y la piel.

Frases S

- 26: En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.
- 37: Usen guantes adecuados.

Datos Toxicológicos

- MAK: 2 ml/m³, 5,2 mg/m³

Transporte/Almacenamiento

- ADR: 8 C1 II • UN 2031 • NITRIC ACID
- IMDG: 8 II • UN 2031 • NITRIC ACID
- IATA/ICAO: 8 II • UN 2031 • NITRIC ACID
- PAX: 807
- CAO: 813
- Store between 15°C and 25°C

1 Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

- **Identificador del producto**
- **Nombre comercial:** Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)
- **Número del artículo:** AC1615
- **Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Utilización del producto / de la elaboración:** Reactivo de laboratorio
- **Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**
- **Fabricante/distribuidor:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) SPAIN
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Representante regional:**
Scharlab, S.L.
C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa
08181 Sentmenat (Barcelona) ESPAÑA
Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65
email: scharlab@scharlab.com
Internet Web Site: www.scharlab.com
- **Área de información:** Departamento técnico
- **Teléfono de emergencia:** Scharlab, S.L. (+34) 93 715 18 11

2 Identificación de los peligros

- **Clasificación de la sustancia o de la mezcla**
- **Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**



GHS07

Skin Irrit. 2 H315 Provoca irritación cutánea.
Eye Irrit. 2 H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE** Nulo
- **Indicaciones adicionales sobre los riesgos para personas y el medio ambiente:**
Es obligatorio identificar el producto según el procedimiento de cálculo de la última versión válida de la "Directiva general de clasificación de preparaciones de la UE".
- **Sistema de clasificación:**
La clasificación corresponde a las listas actuales de la CE, pero siempre completada por la literatura especializada y los informes de las empresas.
- **Elementos de la etiqueta**
- **Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**
El producto se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.
- **Pictogramas de peligro**



GHS07

- **Palabra de advertencia** Atención

(continúa en la página 2)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)

(viene de la página 1)

- **Indicaciones de peligro**

H315 Provoca irritación cutánea.

H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Consejos de prudencia**

P280

Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P321

Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).

P362

Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.

P332+P313

En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.

P337+P313

Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.

- **Otros peligros**

- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**

- **PBT:** No aplicable.

- **mPmB:** No aplicable.

3 Composición/información sobre los componentes

- **Caracterización química: Mezclas**

- **Descripción:** Disolución acuosa

- **Componentes peligrosos:**

CAS: 7697-37-2

ácido nítrico

1-5%

EINECS: 231-714-2

C R35; O R8

Reg.nr.: 01-2119487297-23-XXXX Ox. Liq. 3, H272; Skin Corr. 1A, H314

- **Indicaciones adicionales:**

El texto de los posibles riesgos aquí indicados se puede consultar en el capítulo 16.

4 Primeros auxilios

- **Descripción de los primeros auxilios**

- **En caso de inhalación del producto:**

Suministrar aire fresco. En caso de trastornos, consultar al médico.

- **En caso de contacto con la piel:** Por regla general, el producto no irrita la piel.

- **En caso de contacto con los ojos:**

Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.

- **En caso de ingestión:** Consultar un médico si los trastornos persisten.

- **Indicaciones para el médico:**

- **Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

No existen más datos relevantes disponibles.

- **Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

No existen más datos relevantes disponibles.

5 Medidas de lucha contra incendios

- **Medios de extinción**

- **Sustancias extintoras apropiadas:**

CO₂, polvo extintor o chorro de agua rociada. Combatir incendios mayores con chorro de agua rociada o espuma resistente al alcohol.

- **Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**

No existen más datos relevantes disponibles.

(continúa en la página 3)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)

(viene de la página 2)

- **Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
- **Equipo especial de protección:** No se requieren medidas especiales.

6 Medidas en caso de vertido accidental

- **Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
No es necesario.
- **Precauciones relativas al medio ambiente:**
Diluir con mucha agua.
Evitar que penetre en la canalización /aguas de superficie /agua subterráneas.
- **Métodos y material de contención y de limpieza:**
Quitar con material absorbente (arena, kieselgur, aglutinante de ácidos, aglutinante universal, aserrín).
- **Referencia a otras secciones**
Ver capítulo 7 para mayor información sobre una manipulación segura.
Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.
Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

7 Manipulación y almacenamiento

- **Manipulación:**
- **Precauciones para una manipulación segura**
Si se manipulan correctamente, no se requieren medidas especiales.
- **Prevención de incendios y explosiones:** No se requieren medidas especiales.
- **Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
- **Almacenamiento:**
- **Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:** No se requieren medidas especiales.
- **Normas en caso de un almacenamiento conjunto:** No es necesario.
- **Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:** Ningunos, -as.
- **Usos específicos finales** No existen más datos relevantes disponibles.

8 Controles de exposición/protección individual

- **Instrucciones adicionales para el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**
Sin datos adicionales, ver punto 7.
- **Parámetros de control**
- **Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:**
7697-37-2 ácido nítrico
LEP () Valor de corta duración: 2,6 mg/m³, 1 ppm
VLI
- **Indicaciones adicionales:**
Como base se han utilizado las listas vigentes en el momento de la elaboración.
- **Controles de la exposición**
- **Equipo de protección individual:**
- **Medidas generales de protección e higiene:**
Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.
- **Protección respiratoria:** No es necesario.
- **Protección de manos:**
El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto / sustancia / preparado.

(continúa en la página 4)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)

(viene de la página 3)

Ante la ausencia de tests específicos, no se puede recomendar ningún material específico para guantes de protección contra el producto / preparado / mezcla de sustancias químicas.

Selección del material de los guantes en función de los tiempos de rotura, grado de permeabilidad y degradación.

- **Material de los guantes**

La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro. Teniendo en cuenta que el producto está fabricado a partir de diferentes materiales, su calidad no puede ser evaluada de antemano, de modo que los guantes deberán ser controlados antes de su utilización.

- **Tiempo de penetración del material de los guantes**

El tiempo de resistencia a la penetración exacto deberá ser pedido al fabricante de los guantes. Este tiempo debe ser respetado.

- **Protección de ojos:**

Se recomienda el uso de gafas de protección durante el trasvase del producto.

9 Propiedades físicas y químicas

- **Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

- **Datos generales**

- **Aspecto:**

Forma:

Líquido

Color:

Según denominación del producto

- **Olor:**

Característico

- **Umbral olfativo:**

No determinado.

- **valor pH:**

No determinado.

- **Cambio de estado**

Punto de fusión /campo de fusión:

Indeterminado.

Punto de ebullición /campo de ebullición: 100 °C

- **Punto de inflamación:**

No aplicable.

- **Inflamabilidad (sólido, gaseiforme):**

No aplicable.

- **Temperatura de ignición:**

Temperatura de descomposición:

No determinado.

- **Autoinflamabilidad:**

El producto no es autoinflamable.

- **Peligro de explosión:**

El producto no es explosivo.

- **Límites de explosión:**

Inferior:

No determinado.

Superior:

No determinado.

- **Presión de vapor a 20 °C:**

23 hPa

- **Densidad a 20 °C:**

1,0158 g/cm³

- **Densidad relativa**

No determinado.

- **Densidad de vapor**

No determinado.

- **Velocidad de evaporación**

No determinado.

- **Solubilidad en / miscibilidad con agua:**

Completamente mezclable.

- **Coefficiente de reparto (n-octanol/agua):**

No determinado.

- **Viscosidad:**

Dinámica:

No determinado.

(continúa en la página 5)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)

Cinemática:	No determinado.	(viene de la página 4)
· Concentración del disolvente:		
Disolventes orgánicos:	0,0 %	
Agua:	96,8 %	
· Información adicional	No existen más datos relevantes disponibles.	

10 Estabilidad y reactividad

- **Reactividad**
- **Estabilidad química**
- **Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse:**
No se descompone al emplearse adecuadamente.
- **Posibilidad de reacciones peligrosas** No se conocen reacciones peligrosas.
- **Condiciones que deben evitarse** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Materiales incompatibles:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Productos de descomposición peligrosos:**
No se conocen productos de descomposición peligrosos.

11 Información toxicológica

- **Información sobre los efectos toxicológicos**
- **Toxicidad aguda:**
- **Efecto estimulante primario:**
- **en la piel:** No produce irritaciones.
- **en el ojo:** No produce irritaciones.
- **Sensibilización:** No se conoce ningún efecto sensibilizante.

12 Información ecológica

- **Toxicidad**
- **Toxicidad acuática:** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Persistencia y degradabilidad** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Comportamiento en sistemas ecológicos:**
- **Potencial de bioacumulación** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Movilidad en el suelo** No existen más datos relevantes disponibles.
- **Indicaciones medioambientales adicionales:**
- **Indicaciones generales:**
Nivel de riesgo para el agua 1 (autoclasificación): escasamente peligroso para el agua
En estado no diluido o no neutralizado, no dejar que se infiltre en aguas subterráneas, aguas superficiales o en alcantarillados.
- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**
- **PBT:** No aplicable.
- **mPmB:** No aplicable.
- **Otros efectos adversos** No existen más datos relevantes disponibles.

13 Consideraciones relativas a la eliminación

- **Métodos para el tratamiento de residuos**
- **Recomendación:** No debe desecharse con la basura doméstica. No debe llegar al alcantarillado.
- **Embalajes sin limpiar:**
- **Recomendación:** Eliminar conforme a las disposiciones oficiales.

(continúa en la página 6)

Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)

(viene de la página 5)

- **Producto de limpieza recomendado:** Agua, eventualmente añadiendo productos de limpieza.

14 Información relativa al transporte

- **Número UN**
- **ADR, IMDG, IATA**
- **Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas**
- **ADR**
- **IMDG, IATA**
- **Clase(s) de peligro para el transporte**

UN2031

2031 ÁCIDO NÍTRICO

NITRIC ACID

- **ADR**



- **Clase**
- **Etiqueta**

8 Materias corrosivas

8

- **IMDG, IATA**



- **Class**
- **Label**
- **Grupo de embalaje**
- **ADR, IMDG, IATA**
- **Peligro para el medio ambiente:**
- **Contaminante marino:**
- **Precauciones particulares para los usuarios**
- **Número Kemler:**
- **Número EMS:**
- **Segregation groups**
- **Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC**
- **Transporte/datos adicionales:**

8 Corrosive substances.

8

II

No

Atención: Materias corrosivas

80

F-A,S-B

Acids

No aplicable.

- **ADR**

- **Cantidades limitadas (LQ)**
- **Categoría de transporte**
- **Código de restricción del túnel**
- **"Reglamentación Modelo" de la UNECE:**

1L

2

E

UN2031, ÁCIDO NÍTRICO, 8, II

15 Información reglamentaria

- **Evaluación de la seguridad química:**
Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.

16 Otra información

Los datos se fundan en el estado actual de nuestros conocimientos, pero no constituyen garantía alguna de cualidades del producto y no generan ninguna relación jurídica contractual.

(continúa en la página 7)

**Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31 (REACH)**

fecha de impresión 03.11.2013

Revisión: 03.11.2013

Nombre comercial: Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N)

(viene de la página 6)

• Frases relevantes

H272 Puede agravar un incendio; comburente.

H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

R35 Provoca quemaduras graves.

R8 Peligro de fuego en contacto con materias combustibles.

• Departamento de creación de MSDS: Departamento de seguridad de productos**• Interlocutor:** msds@scharlab.com**• Abreviaturas y acrónimos:**

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)

ICAO: International Civil Aviation Organization

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)

IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

IATA: International Air Transport Association

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

ELINCS: European List of Notified Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

DOCUMENTO 2: PLIEGO DE CONDICIONES

ÍNDICE

1. OBJETIVO.....	147
2. PLIEGO DE CONDICIONES FACULTATIVAS, ECONÓMICAS Y LEGALES	147
3. PLIEGO DE CONDICIONES TÉCNICAS	151

1. OBJETIVO

El objetivo del presente pliego de condiciones es recoger las exigencias de índole técnica y legal que rigen la construcción de un sistema de detección de metales disueltos para el IBV con fines de investigación y desarrollo (I+D).

El pliego establece los elementos, equipos, necesidades y condiciones de operación y de montaje de la instalación sin fines lucrativos, establecida debido a la necesidad de investigación en el campo de las prótesis articulares.

La ejecución de dicho sistema está sujeta a los cuadros de precios del presupuesto.

2. PLIEGO DE CONDICIONES FACULTATIVAS, ECONÓMICAS Y LEGALES

2.1. Condiciones facultativas

La Dirección Facultativa constituida por el investigador del Instituto de Biomecánica de Valencia, José Luis Peris Serra, dentro de la plena capacidad investigadora, encargará el diseño y seguimiento de la instalación a un alumno de Grado en Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Éste realizará las funciones de Contratista según el presente pliego.

El citado Instituto tiene la total responsabilidad de la realización del proyecto por parte del personal autorizado.

La Dirección deberá asesorar y conocer en todo momento el material escogido, su disposición, y aprobar en cada caso la elección realizada con arreglo al proyecto.

De todos los materiales y elementos a emplear en la instalación, se presentarán los certificados de los mismos al Director, y con arreglo a ellos se efectuarán los trabajos.

Al IBV se le redactará, conjuntamente Director y encargado del diseño, una vez la instalación esté realizada, un resumen de los pasos seguidos para su diseño así como una relación detallada del presupuesto de ejecución de la misma.

2.1.1. Controles de calidad y ensayos

Los tipos y número de ensayos a realizar para la aprobación previa de procedencias de materiales serán fijados en cada caso.

Una vez fijadas las procedencias de los materiales la calidad de los mismos será controlada periódicamente durante la ejecución de los trabajos mediante ensayos. La Dirección Facultativa podrá fijar la frecuencia y tipo de los mencionados ensayos, a fin de poder alcanzar el acuerdo control de los materiales.

En caso de que los resultados de los ensayos sean desfavorables, el Director se encargará de rechazar el material o exigirá la revisión del mismo.

El máximo número de ensayos lo determinará el Director en función de los resultados obtenidos en las primeras pruebas.

2.1.2. Periodo de prueba

El periodo de prueba incluirá la puesta a punto del sistema. En caso de un funcionamiento defectuoso de la misma la persona encargada de la construcción deberá solucionar el problema hasta su resolución a menos que el Director disponga lo contrario.

2.1.3. Recepción definitiva

Una vez transcurrido el periodo de prueba, se realiza una nueva inspección de la instalación, y se procede a la completa disponibilidad de la misma por parte del IBV.

Todo el material inventariable, quedará a disposición del IBV una vez realizado el Trabajo.

2.1.4. Suministro de materiales

La procedencia de los materiales destinados al sistema será determinada por el Director en función de las necesidades incluidas en el Trabajo.

La recepción de materiales excluye la responsabilidad del encargado del montaje por la calidad de los mismos.

2.1.5. Materiales defectuosos

Cuando los materiales no reúnan las especificaciones necesarias que señala el presente Pliego, el Contratista informará al Director y se atenderá a las órdenes recibidas por ellos.

2.1.6. Ejecución de las instalaciones

El Contratista será el responsable de que toda la ejecución de la instalación de la maquinaria a emplear cumpla estrictamente las condiciones estipuladas, así también tendrá la obligación de cumplir cuantas órdenes verbales o escritas que le sean dadas por el Director.

2.1.7. Trabajos defectuosos

Será obligación del Contratista que el personal especializado de las casas suministradoras ejecuten correctamente el trabajo de la instalación, quedando el Director facultado para no admitir aquellas instalaciones que consideren defectuosas, en cuyo caso el Contratista será el responsable de que se proceda de nuevo a la correcta ejecución de la instalación y sin que por ello pueda el Contratista formular reclamación alguna en concepto de perjuicios de cualquier clase que le haya podido ocasionar.

2.2. Condiciones generales económicas

Dentro de los capítulos presupuestarios del Instituto de Biomecánica de Valencia, existen fondos económicos que junto a los proyectos de investigación obtenidos de los fondos europeos del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte y la Generalitat Valenciana permiten la construcción del proyecto con finalidad investigadora.

Se encarga a los distintos proveedores, seleccionados según las exigencias del proyecto por el contratista bajo el consejo y la supervisión del Director, el material y equipos necesarios. Tras la recepción de los mismos, se tramita su pago.

2.2.1. Precios contradictorios

Las partidas no presupuestadas en el proyecto original y que aparecen durante la ejecución del mismo, se asumirán por el Instituto bajo la supervisión y aprobación de la Dirección Facultativa.

2.2.2. Mejoras, modificaciones, instalaciones y maquinaria

Las posibles mejoras que no supongan un aumento elevado respecto del presupuesto general serán consideradas por la Dirección del proyecto quién decidirá su aplicación.

2.2.3. Condiciones de pago de los materiales y equipos

Se abonará la cantidad estipulada previo pedido, una vez cumplimentadas las condiciones de recepción y calidad de todos los elementos según se especifica en el presente Pliego.

2.3. Condiciones generales legales

La puesta en marcha y ejecución de la instalación se realiza de acuerdo con las disposiciones generales vigentes de contratación del IBV.

2.3.1. Accidentes de trabajo

Se exige el cumplimiento de la Ordenación de Higiene y Seguridad en el Trabajo y de las normas de seguridad en laboratorios.

El Contratista adoptará cuantas medidas de seguridad sean necesarias para evitar cualquier tipo de accidente que pudiera herir o dañar a alguna persona.

Cada equipo tendrá que estar conectado a tierra.

3. PLIEGO DE CONDICIONES TÉCNICAS

3.1. Ámbito de aplicación

El objeto de este Pliego es la descripción detallada de las especificaciones técnicas de los elementos que intervienen en el sistema de cuantificación de metales disueltos en simuladores de cadera. Dichos elementos se distribuirán según correspondan a la toma de muestras o a la propia detección de los metales. En el primer grupo se incluirán los materiales empleados para la calibración de los equipos, y los equipos de extracción y acondicionamiento de la muestra, mientras que en el segundo se tiene el espectrómetro de absorción atómica y la instrumentación asociada a éste.

3.2. Elementos de toma de muestras

A continuación se especifican las características técnicas de los equipos utilizados para la toma y el acondicionamiento de las muestras.

3.2.1. Sistema FIAS

El sistema FIAS de la marca PerkinElmer es un sistema automatizado de inyección de flujo que posee una bomba peristáltica y una válvula de inyección mediante las cuales se extrae la muestra del simulador de cadera y se inyecta de manera automatizada en el espectrómetro para ser analizada, *Tabla 34* y *Tabla 35*.

Está clasificado como un instrumento de laboratorio. Cumple con las directivas de la Unión Europea aplicables y las normas de seguridad y compatibilidad electromagnética para el mercado CE. El instrumento ha sido desarrollado y es producido de acuerdo con la norma ISO 9001.

Tabla 34. Dimensiones y peso de un sistema FIAS 100 PerkinElmer.

Modelo	Anchura (cm)	Altura (cm)	Profundidad (cm)	Peso (kg)
FIAS 100	42	18	41	11,2

Tabla 35. Requisitos del sistema de alimentación para un sistema FIAS 100 PerkinElmer.

Modelo	Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)	Potencia máxima (VA)
FIAS 100	115 o 230 (±10%)	50/60 (±1%)	750

3.2.2. Congelador de laboratorio

El congelador de laboratorio se emplea para la criogenización de las muestras extraídas durante el estado estacionario del simulador de cadera. Las muestras de fluido fisiológico son almacenadas en viales a una temperatura programada de -25°C .

La gama de temperaturas del congelador dinámico de laboratorio es de -10°C a -35°C .

Las características de éste equipo se muestran en la *Tabla 36* y *Tabla 37*.

Tabla 36. Dimensiones de un congelador de laboratorio tipo armario.

Modelo	Anchura (cm)	Altura (cm)	Profundidad (cm)	Capacidad bruta (L)
Congelador dinámico para laboratorio	62	155	85	850

Tabla 37. Requisitos del sistema de alimentación para un congelador de laboratorio.

Modelo	Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)	Consumo energético (kWh/ 24h)
Congelador dinámico para laboratorio	220-230	50	5500

3.2.3. Automuestreador

El automuestreador AS 900, tiene capacidad para 148 muestras. Está provisto de varias microbombas y está totalmente automatizado gracias al software WinLab32.

Este inyector automático va acoplado al equipo de absorción atómica.

3.2.4. Material de laboratorio

Como otra instrumentación utilizada para la puesta en marcha del sistema de cuantificación de metales disueltos se tiene el material de laboratorio siguiente:

- Viales desechables de poliestireno, de fondo cónico, de 2 mL de capacidad, para el almacenamiento de las muestras.
- Pipetas dosificadoras de vidrio de varios volúmenes de capacidad, y micropipeta equipada con puntas de distintas capacidades.
- Matraces volumétricos de vidrio de borosilicato normalizado de 100mL y 10 mL.

3.3. Elementos de detección

Para la detección de los metales disueltos en los fluidos fisiológicos simulados se ha elegido un espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito, al cual se le acoplan las lámparas de los distintos elementos a analizar.

3.3.1. Espectrómetro de absorción atómica

El espectrómetro de absorción atómica utilizado es un espectrómetro con horno de grafito de la gama PinAAcle 900 de PerkinElmer controlado totalmente por ordenador mediante el software WinLab32.

Incorpora un corrector de interferencias, corrección de fondo de Zeeman que utiliza un de campo magnético de Tesla modulado en 0.8 y orientado longitudinalmente al camino óptico.

Tabla 38. Dimensiones y peso de un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].

Modelo	Anchura (cm)	Altura (cm)	Profundidad (cm)	Peso (kg)
PinAAcle 900Z	95	64	68	127

Tabla 39. Requisitos del sistema de alimentación para un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].

Modelo	Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)	Tipo de corriente	Potencia máxima (VA)
PinAAcle 900Z	230 (±10%)	50/60 (±1%)	Corriente alterna monofásico	10100

Para su correcto uso la temperatura ambiente debe estar comprendida entre 10°C y 35°C, y la humedad relativa debe estar entre el 20 y el 80%.

Admite un volumen máximo de muestra de 90 µL.

Está diseñado y probado para cumplir con los requisitos legales para instrumentos de laboratorio. Ha sido desarrollado y fabricado en conformidad con las normas ISO 9001 e ISO 13485.

3.3.2. Sistema de refrigeración

Este sistema viene acoplado al espectrómetro de absorción atómica. Es un sistema de recirculación con intercambiador de calor para una refrigeración constante de la cámara de grafito. La temperatura del agua durante la operación debe ser de 36 ° C y flujo de agua de 2,5 L/ min.

Tabla 40. Dimensiones y peso del sistema de refrigeración del horno de grafito de PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].

Modelo	Anchura (cm)	Altura (cm)	Profundidad (cm)	Peso (kg)
PinAAcle 900Z	20	37,5	50	18

Tabla 41. Requisitos del sistema de refrigeración del horno de grafito PerkinElmer PinAAcle 900Z [105].

Modelo	Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)	Potencia máxima (VA)
PinAAcle 900Z	230 (±10%)	50/60 (±1%)	140



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

DOCUMENTO 3: PRESUPUESTO

ÍNDICE

1. COSTES Y PRECIOS UNITARIOS	159
2. CUADRO DE PERSONAL	161
3. CUADRO DE MATERIALES FUNGIBLES.....	162
4. CUADRO DE MATERIALES INVENTARIABLES	163
5. JUSTIFICACIÓN DE PRECIOS	164
6. PRESUPUESTO.....	167
7. RESUMEN DEL PRESUPUESTO	169

1. COSTES Y PRECIOS UNITARIOS

Consideraciones previas

El presupuesto que se detalla a continuación, hace referencia a un proyecto de diseño de un sistema de cuantificación de metales disueltos en fluidos fisiológicos simulados utilizados en simuladores de cadera. En la materialización de este proyecto se han empleado varios equipos e instrumentos así como reactivos químicos y la mano de obra necesaria para llevar a cabo la puesta en marcha de dicho sistema.

El presupuesto se va a realizar con la ayuda del programa informático CYPE que incluye la aplicación Arquímedes en la cual se introducen cada una de las unidades de obra y los precios descompuestos de cada partida así como las mediciones y cantidades, obteniendo finalmente el presupuesto de ejecución material. A los costes directos de los equipos, productos y mano de obra utilizados se les suman los costes indirectos.

Costes indirectos

Los costes indirectos son costes que no se pueden asociar directamente a la unidad de obra terminada, pero su trabajo es necesario para dar una cobertura global a todas las demás actividades. Son considerados en los precios como porcentaje de los costes directos. Estos comprenden el alquiler, los sueldos administrativos, los gastos de mantenimiento como pueden ser de los coches de empresa, etc.

Puesto que en este caso no se tiene ninguno de los costes anteriores, se tomará un valor nulo para estos.

Costes directos complementarios

Se trata de conceptos difíciles de cuantificar que se imputan por vía porcentual de los costes directos.

A continuación al presupuesto de ejecución material se le aplica un porcentaje de gastos generales y un beneficio industrial que dependen del proyecto que se esté llevando a cabo y dan lugar al presupuesto total de ejecución por contrata.

Gastos generales

En un proyecto los gastos generales son los gastos de tener una actividad en funcionamiento. Esto son los costes de gas, electricidad, limpieza, agua, etc. Estos costes no están directamente relacionados con los productos o servicios que ofrecen, es decir, no aumentan los beneficios de una empresa.

Los gastos generales son costes sobre el estado de resultados, con excepción del trabajo directo, materiales directos y gastos directos. Estos gastos generales también incluyen la amortización de los equipos.

Éstos suelen estar comprendidos entre el 9 y el 16% según el tipo de proyecto. En el caso de la ejecución de un sistema de detección de metales se tomará un valor de gastos generales del 10%.

Beneficio industrial

El beneficio industrial es el margen de ganancia que el contratista debe obtener libremente en retribución de su labor o trabajo de empresario, para el que pone en juego su prestigio, capacidad, experiencia, capital, equipos y otros factores imponderables. La cantidad fijada como beneficio, generalmente es expresada como un porcentaje del costo neto del trabajo o sobre el precio o presupuesto total. Este porcentaje depende, como es lógico, de las condiciones del trabajo, tales como el lugar, peligro o dificultades de la construcción, tamaño del trabajo, condiciones de pago, tiempo requerido para la ejecución y claro está la ganancia neta que simplemente quiera el contratista por ese trabajo.

El porcentaje de beneficio suele variar en la práctica desde el 5 al 25%. En este caso, no se aplicará al presupuesto ningún beneficio industrial, pues la empresa encargada de diseñar el sistema no extraerá ningún beneficio adicional con la ejecución de la instalación.

Finalmente, si en los precios de cada uno de los equipos empleados no se ha tenido en cuenta el IVA, deberá aplicarse un 21% al presupuesto total de ejecución por contrata, obteniendo así el presupuesto base de licitación, es decir, el presupuesto del sistema.

El presupuesto se va a dividir en distintas unidades de obra que estarán formadas por diversos materiales que precisarán de mano de obra y utilización de instrumentos y maquinaria para su puesta en marcha.

Unidades de obra

Las unidades de obra elegidas para el cálculo del presupuesto son:

- Bienes fungibles (comprende las disoluciones utilizadas para la calibración y la limpieza así como los instrumentos de laboratorio).
- Bienes inventariables (tiene en cuenta los equipos empleados desde la toma de muestras hasta la detección de los metales).
- Personal (considera el personal necesario para el funcionamiento de la instalación).

Precios utilizados

Los precios tanto de los reactivos como de los materiales de laboratorio ha sido consultado en varias casas comerciales como PANREAC, QUIRUMED, TECNYLAB, y tomando un valor promedio entre los distintos encontrados.

Por otro lado, los equipos del propio sistema de cuantificación de metales disueltos, como son el sistema FIAS, el automuestreador y el espectrómetro se han elegido de la empresa PerkinElmer, por lo que los precios de éstos han sido consultados en su página web.

Por último se ha estimado un precio por hora para el operador de planta (8.60€) y para el ingeniero (10.65€). Además se considera que el ingeniero trabajará 15 horas durante las cuales analizará los resultados obtenidos. En el caso del operador se presenta en la *Tabla 42* las tareas realizadas por éste así como una duración estimada.

Tabla 42. Tareas realizadas por el operador de planta.

Tareas	Duración (h)
Curso de formación	40
Preparación de patrones	2
Calibrado de los equipos	2
Puesta en marcha de la instalación	1
Control durante las extracciones	20

2. CUADRO DE PERSONAL

Nº	Designación	Importe		
		Precio (euros)	Cantidad (Horas)	Total (euros)
1	Técnico superior encargado del tratamiento y análisis de los datos obtenidos.	10,650	15,000 h	159,75
2	Técnico medio de laboratorio encargado del manejo y la supervisión del sistema.	8,600	65,000 h	559,00
			Importe total:	718,75

3. CUADRO DE MATERIALES FUNGIBLES

Nº	Designación	Importe		
		Precio (euros)	Cantidad Empleada	Total (euros)
1	Frasco de plástico lavador para el agua destilada.	3,150	2,000 ud	6,30
2	Botella de 1L de agua destilada.	17,500	1,000 ud	17,50
3	Ácido nítrico, solución 0,5 mol/l (0,5 N). Botella de 1L.	45,900	1,000 ud	45,90
4	Lámpara de cátodo hueco de Cobalto. 50mm de diámetro. PerkinElmer.	279,890	1,000 ud	279,89
5	Lámpara de cátodo hueco de Cromo. 50mm de diámetro. PerkinElmer.	320,510	1,000 ud	320,51
6	Lámpara de cátodo hueco de Molibdeno. 50mm de diámetro. PerkinElmer.	320,510	1,000 ud	320,51
7	Micropipeta para tomar volúmenes variables según las puntas utilizadas.	232,490	1,000 ud	232,49
8	Bolsa de 250 puntas de plástico desechables para micropipeta. Volúmenes de 0.1-20 microlitros.	100,000	1,000 ud	100,00
9	Cobalto, solución patrón 1000 mg/l Co para AA (cobalto nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l).	32,640	1,000 ud	32,64
10	Cromo, solución patrón 1000 mg/l Cr para AA (cromo (III) nitrato en ácido nítrico 0,5 mol/l).	32,640	1,000 ud	32,64
11	Molibdeno, solución patrón 1000 mg/l Mo para AA (amonio heptamolibdato en agua).	32,640	1,000 ud	32,64
12	Viales de polietileno de capacidad 2mL. PerkinElmer.	50,000	8,000 ud	400,00
13	WinLab32™ es el software de AA. Es fácil de aprender y utilizar por el diseño con asistentes para guiarle a través de tareas complejas. Utilizado para la automatización del sistema FIAS 100, Autosampler AS 900 y el espectrofotómetro pinAAcle 900Z.	1.903,850	1,000 ud	1.903,85
14	Matraz volumétrico de capacidad 10 mL. Matraz de vidrio normalizado. Incluye tapón.	93,500	21,000 ud	1.963,50
15	Matraz volumétrico de capacidad 100 mL. Matraz de vidrio normalizado. Incluye tapón.	126,230	3,000 ud	378,69
			Importe total:	6.067,06

4. CUADRO DE MATERIALES INVENTARIABLES

Nº	Designación	Importe		
		Precio (euros)	Cantidad	Total (euros)
1	Automuestreador de la marca PerkinElmer. Automatiza la introducción de muestras con las fuentes y los accesorios genuinos de PerkinElmer. Operación controlada por ordenador que ofrece una alta precisión, bajos costos y la mejora de los resultados analíticos	3.000,000	1,000 ud	3.000,00
2	Circulación de aire forzado con frío dinámico. Cerradura en el panel de mandos. Control electrónico de temperatura. Temperaturas regulables desde -10°C a-35°C. Incluye 4 estantes regulables en altura resistentes a ácidos y sustancias químicas. Mueble exterior en acero inoxidable o chapa de acero en color blanco (según modelos). Sistema de descongelación automática. Alarma óptica de temperatura. 220-230V/50 Hz	3.000,000	1,000 ud	3.000,00
3	Sistema automatizado de inyección de flujo que proporciona nuevos niveles de automatización y manipulación de muestras de AA aumentando la productividad del laboratorio. El sistema FIAS 100 está disponible con una bomba peristáltica controlada de forma independiente y se ha integrado plenamente con WinLab32™ para AA (no incluido)	8.935,850	1,000 ud	8.935,85
4	Espectrofotómetro de Absorción Atómica con horno de grafito pinAAcle 900Z. PerkinElmer. Provisto de un sistema de Zeeman longitudinal con un diseño de doble haz real para una rápida puesta en marcha y excepcional estabilidad a largo plazo, El PinAAcle 900Z es controlado por el software WinLab32 que optimiza cada paso de su flujo de trabajo para mejorar la productividad del laboratorio (no incluido)	30.000,000	1,000 ud	30.000,00
5	Ordenador a partir del cual mediante la instalación del software WinLab 32 se controle y programe la detección de metales disueltos. Windows 7	400,000	1,000 ud	400,00
Importe total:				45.335,85

5. JUSTIFICACIÓN DE PRECIOS

Anejo de justificación de precios

Num	Código	Ud	Descripción		Total
1	1.1	ud	Precio de las distintas soluciones empleadas para la realización de la recta de calibrado del equipo de absorción		
		SCo	1,000 ud	Solución patrón de Co	32,640
					32,64
		SCr	1,000 ud	Solución patrón de Cr	32,640
					32,64
		SMo	1,000 ud	Solución patrón de Mo	32,640
					32,64
		%11	3,000 %	Costes directos	97,920
					2,94
			0,000 %	Costes indirectos	100,860
					0,000
				Total por ud	100,86
			Son CIEN EUROS CON OCHENTA Y SEIS CÉNTIMOS por ud.		
2	1.2	ud	Precio de los reactivos adicionales empleados para la preparación de las disoluciones patrón y para la limpieza de los instrumentos y equipos utilizados.		
		H2O	1,000 ud	Agua destilada	17,500
					17,50
		HNO3	1,000 ud	Solución de ácido nítrico	45,900
					45,90
		%12	3,000 %	Costes directos	63,400
					1,90
			0,000 %	Costes indirectos	65,300
					0,000
				Total por ud	65,30
			Son SESENTA Y CINCO EUROS CON TREINTA CÉNTIMOS por ud.		
3	1.3	ud	Precios de los distintos materiales empleados en el laboratorio tanto para la preparación de los patrones como para la limpieza de los equipos.		
		PMPP	1,000 ud	Puntas para micropipeta	100,000
					100,00
		BH2O	2,000 ud	Frasco lavador de agua destilada	3,150
					6,30
		Vi	8,000 ud	Viales para el almacenamiento de la muestra	50,000
					400,00

m10	21,000 ud	Matraz volumétrico 10 mL	93,500	1.963,50
m100	3,000 ud	Matraz volumétrico de 100 mL	126,230	378,69
Mp	1,000 ud	Micropipeta	232,490	232,49
%13	3,000 %	Costes directos	3.080,980	92,43
	0,000 %	Costes indirectos	3.173,410	0,000
		Total por ud		<u>3.173,41</u>

Son TRES MIL CIENTO SETENTA Y TRES EUROS CON CUARENTA Y UN CÉNTIMOS por ud.

4 1.4

ud Precio de los materiales utilizados junto con el espectrómetro de absorción atómica para la detección de metales.

LCo.	1,000 ud	Lámpara de cobalto	279,890	279,89
LCr.	1,000 ud	Lámpara de cromo	320,510	320,51
LMo.	1,000 ud	Lámpara de molibdeno	320,510	320,51
WL32	1,000 ud	WinLab32	1.903,850	1.903,85
%14	3,000 %	Costes directos	2.824,760	84,74
	0,000 %	Costes indirectos	2.909,500	0,000
		Total por ud		<u>2.909,50</u>

Son DOS MIL NOVECIENTOS NUEVE EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS por ud.

5 2.1

ud Precio de los distintos equipos empleados para la toma de muestras y el transporte de estas desde el simulador de cadera hasta el equipo de detección y cuantificación

FIAS	1,000 ud	FIAS 100	8.935,850	8.935,85
AS	1,000 ud	Automuestreador AS 900	3.000,000	3.000,00
CG	1,000 ud	Congelador de laboratorio	3.000,000	3.000,00
%21	3,000 %	Costes directos	14.935,850	448,08
	0,000 %	Costes indirectos	15.383,930	0,000
		Total por ud		<u>15.383,93</u>

Son QUINCE MIL TRESCIENTOS OCHENTA Y TRES EUROS CON NOVENTA Y TRES CÉNTIMOS por ud.

6	2.2	ud	Incluye los precios del espectrómetro de absorción atómica así como el software necesario para el procesado de los datos.			
		GFAA	1,000 ud	Espectrofotómetro de Absorción Atómica	30.000,00 0	30.000,00
		PC	1,000 ud	Ordenador	400,000	400,00
		%22	3,000 %	Costes directos	30.400,00 0	912,00
			0,000 %	Costes indirectos	31.312,00 0	0,000
				Total por ud		<u>31.312,00</u>
			Son TREINTA Y UN MIL TRESCIENTOS DOCE EUROS por ud.			
7	3.1	h	Precio del técnico de laboratorio encargado de la puesta en marcha y supervisión de la instalación.			
		Op	65,000 h	Operador	8,600	559,00
		%31	3,000 %	Costes directos	559,000	16,77
			0,000 %	Costes indirectos	575,770	0,000
				Total por h		<u>575,77</u>
			Son QUINIENTOS SETENTA Y CINCO EUROS CON SETENTA Y SIETE CÉNTIMOS por h.			
8	3.2	h	Precio del ingeniero encargado del análisis de los resultados			
		Ing	15,000 h	Ingeniero	10,650	159,75
		%32	3,000 %	Costes directos	159,750	4,79
			0,000 %	Costes indirectos	164,540	0,000
				Total por h		<u>164,54</u>
			Son CIENTO SESENTA Y CUATRO EUROS CON CINCUENTA Y CUATRO CÉNTIMOS por h.			

6. PRESUPUESTO

Num.	Código	Ud	Denominación	Cantidad	Precio (€)	Total (€)
1.1	1.1	ud	Precio de las distintas soluciones empleadas para la realización de la recta de calibrado del equipo de absorción	1,000	100,86	100,86
1.2	1.2	ud	Precio de los reactivos adicionales empleados para la preparación de las disoluciones patrón y para la limpieza de los instrumentos y equipos utilizados.	1,000	65,30	65,30
1.3	1.3	ud	Precios de los distintos materiales empleados en el laboratorio tanto para la preparación de los patrones como para la limpieza de los equipos.	1,000	3.173,41	3.173,41
1.4	1.4	ud	Precio de los materiales utilizados junto con el espectrómetro de absorción atómica para la detección de metales.	1,000	2.909,50	2.909,50
Total presupuesto parcial nº 1 Fungible :						6.249,07

Num.	Código	Ud	Denominación	Cantidad	Precio (€)	Total (€)
2.1	2.1	ud	Precio de los distintos equipos empleados para la toma de muestras y el transporte de estas desde el simulador de cadera hasta el equipo de detección y cuantificación	1,000	15.383,93	15.383,93
2.2	2.2	ud	Incluye el precio del espectrómetro de absorción atómica.	1,000	31.312,00	31.312,00
Total presupuesto parcial nº 2 Inventariable :						46.695,93

Num.	Código	Ud	Denominación	Cantidad	Precio (€)	Total (€)
3.1	3.1	h	Precio del técnico de laboratorio encargado de la puesta en marcha y supervisión de la instalación.	1,000	575,77	575,77
3.2	3.2	h	Precio del ingeniero encargado del análisis de los resultados	1,000	164,54	164,54
Total presupuesto parcial nº 3 Personal :						740,31

	<u>Importe (€)</u>
	6.249,07
	46.695,93
	740,31
Total	<u>53.685,31</u>

Asciende el presupuesto de ejecución material a la expresada cantidad de CINCUENTA Y TRES MIL SEISCIENTOS OCHENTA Y CINCO EUROS CON TREINTA Y UN CÉNTIMOS.

7. RESUMEN DEL PRESUPUESTO

Proyecto: Sistema de cuantificación de metales disueltos en fluidos fisiológicos simulados

Capítulo	Importe
Capítulo 1 Fungible	6.249,07
Capítulo 2 Inventariable	46.695,93
Capítulo 3 Personal	740,31
Presupuesto de ejecución material	53.685,31
10% de gastos generales	5.368,53
0% de beneficio industrial	0,00
Suma	59.053,84
0% IVA	0,00
Presupuesto de ejecución por contrata	59.053,84

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de CINCUENTA Y NUEVE MIL CINCUENTA Y TRES EUROS CON OCHENTA Y CUATRO CÉNTIMOS.