



RENIECYT - LATINDEX - Research Gate - DULCINEA - CLASE - Sudoc - HISPANA - SHERPA UNIVERSIA - E-Revistas - Google Scholar  
DOI - REDIB - Mendeley - DIALNET - ROAD - ORCID

**Title:** Estudio de superficies de magnesio modificadas con fosfatos y películas  
poliméricas para aplicaciones médicas

**Authors:** GARCIA-NAVARRO, Norma, GALICIA-AGUILAR, Gonzalo, LUGO-ISLAS, Gabriela y  
GALLARDO-CASTÁN, Ernesto.

Editorial label ECORFAN: 607-8695

BCIERMMI Control Number: 2019-245

BCIERMMI Classification (2019): 241019-245

Pages: 14

RNA: 03-2010-032610115700-14

**ECORFAN-México, S.C.**

143 – 50 Itzopan Street  
La Florida, Ecatepec Municipality  
Mexico State, 55120 Zipcode  
Phone: +52 1 55 6159 2296  
Skype: ecorfan-mexico.s.c.  
E-mail: contacto@ecorfan.org  
Facebook: ECORFAN-México S. C.

Twitter: @EcorfanC

[www.ecorfan.org](http://www.ecorfan.org)

**Holdings**

Mexico	Colombia	Guatemala
Bolivia	Cameroon	Democratic
Spain	El Salvador	Republic
Ecuador	Taiwan	of Congo
Peru	Paraguay	Nicaragua

# Índice

Introducción.....	3
Metodología.....	4
Resultados.....	8
Conclusiones.....	14
Referencias.....	15

# Introducción

El uso de materiales metálicos como implantes médicos ha contribuido en tratamientos y reemplazo de estructuras óseas, principalmente por sus propiedades mecánicas. Sin embargo, se requiere cumplir con una función específica temporal o permanente sin causar reacciones adversas en el organismo. Además, los implantes metálicos pueden fallar debido a la transferencia o cambios de carga, crecimiento de la estructura ósea o por corrosión generada por procesos metalúrgicos, geometría de diseño, entre otros.

Existen aleaciones como los aceros inoxidable al molibdeno que son utilizados en implantes con fines médicos, su desventaja es que se debe recurrir a una segunda cirugía para lograr remover el implante una vez que ha cumplido su función en el cuerpo humano, además de los tóxicos que puede liberar al contacto con los fluidos corporales propio del mecanismo de oxidación.

Por tal motivo, la ciencia ha puesto su empeño en el estudio del Magnesio y sus aleaciones debido a la cinética de disolución rápida (corrosión) y su fácil degradación en el cuerpo humano. Es decir, si se logra controlar la velocidad de corrosión del magnesio, se podría utilizar en la medicina, desintegrándose totalmente una vez que haya cumplido su función y evitando así una segunda cirugía. Todo este estudio con la finalidad de buscar métodos que permitan controlar la velocidad de corrosión del Magnesio.

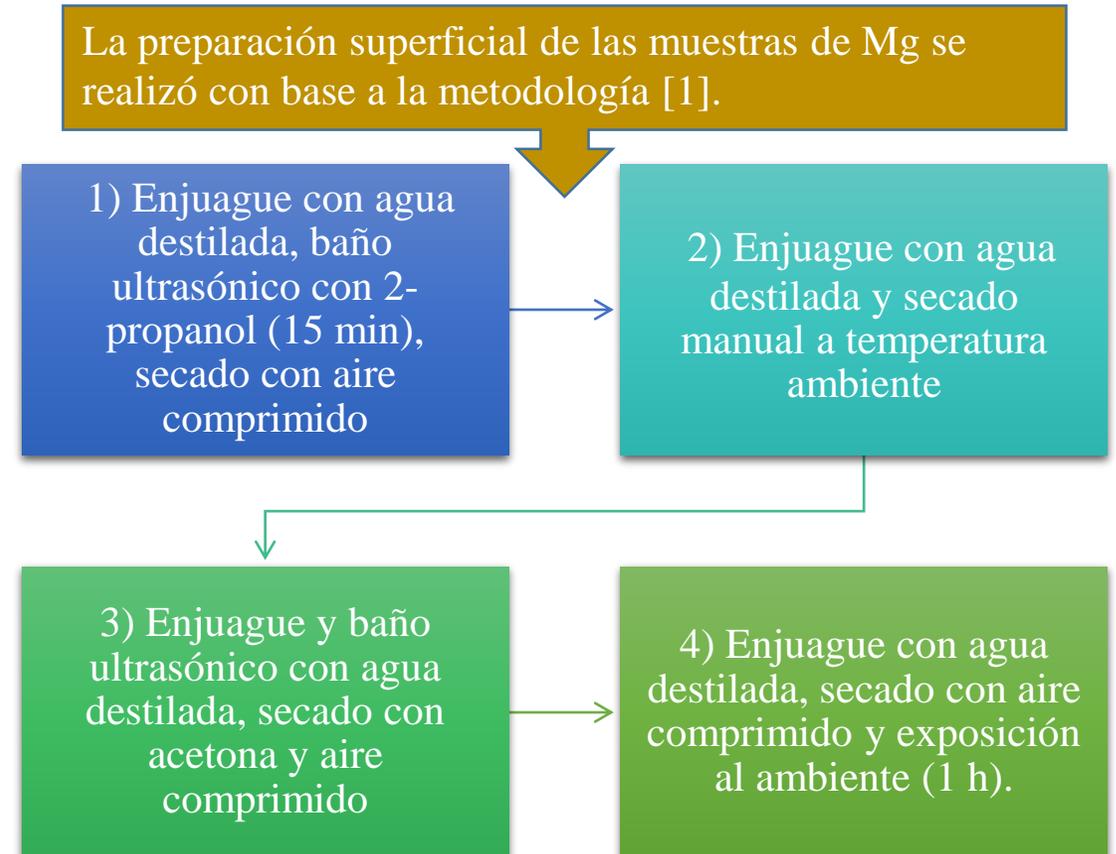
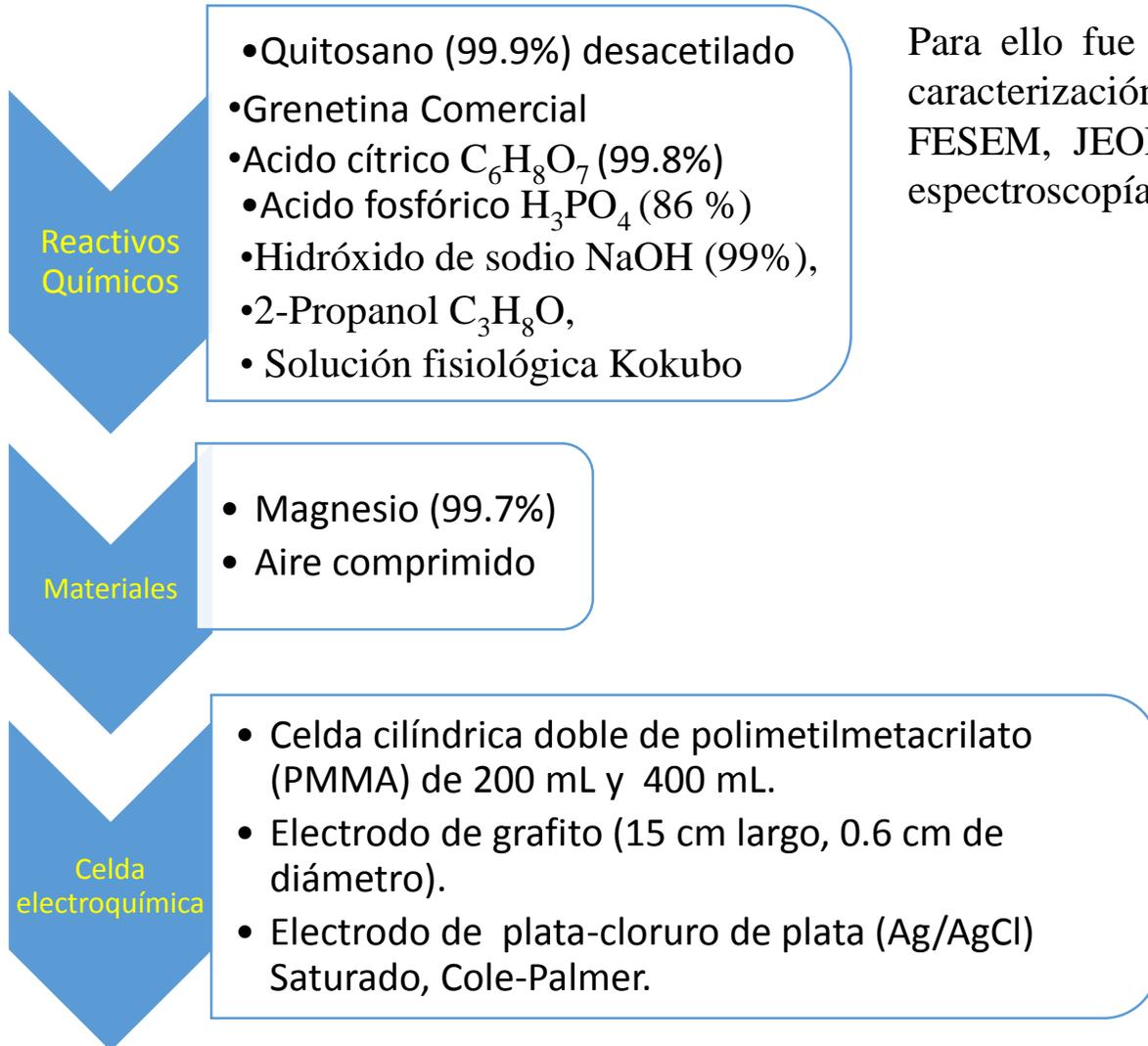
Actualmente los biomateriales reabsorbibles por el organismo como los biopolímeros, entre ellos quitosano (QS) y grenetina (GR) han sido de interés científico por sus características degradables y cumplimiento de los requerimientos de aplicación médica.

Para ello se modificara la superficie de Mg con tratamiento químico de fosfatado para control de la corrosión y como resultado una película biopolimérica para analizar el comportamiento de la interfase con el medio fisiológico Kokubo.

# Metodología

Para comprender la interfase de la Película QS-GR / Mg con Tratamiento Químico de Fosfatado (TQ) se realizó la evaluación electroquímica mediante técnicas de corriente alterna y corriente directa (con potenciostatos Gill AC ACM Instruments y Bio-Logic Science Instruments SP-150).

Para ello fue necesario partir del análisis de magnesio puro o sin tratamiento. La caracterización se realizó por microscopía electrónica de barrido-análisis elemental FESEM, JEOL JSM-7600F, difracción de Rayos X (XRD), Bruker D8 Advance, espectroscopía RAMAN Scientific DRX-RAMAN y actividad de agua, AQUA-LAB.



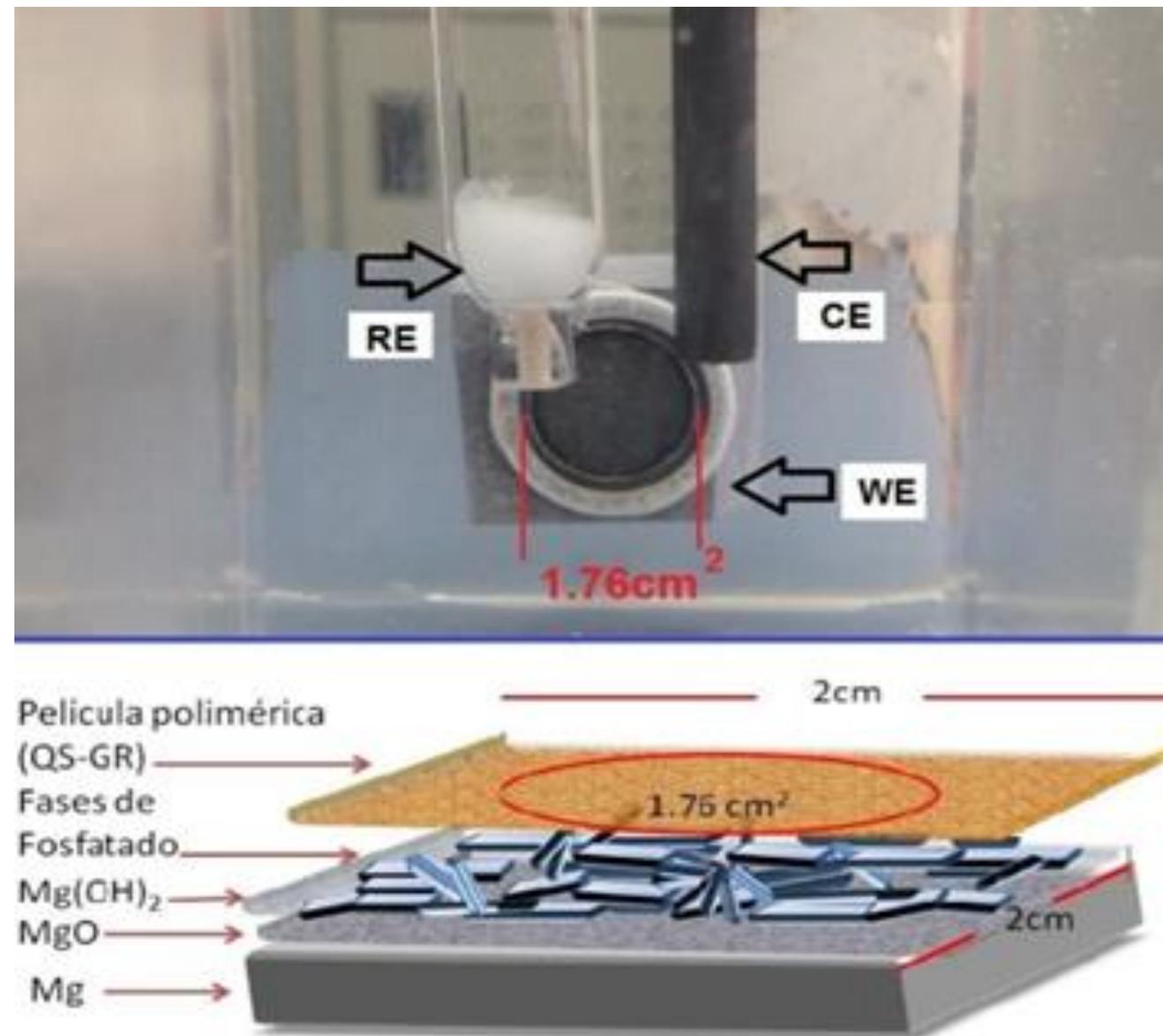
El arreglo del sistema electroquímico consistió en una celda rectangular cerrada de tres electrodos:

- Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia (RE)
- Grafito como contra electrodo (CE)
- Magnesio puro como electrodo de trabajo (WE)

Con áreas de exposición 0.78 y 1.32 cm<sup>2</sup>. Se utilizó como electrolito solución fisiológica Kokubo SBF.

Los volúmenes del electrolito fueron de 125 ml para área 0.78 cm<sup>2</sup> y 200 ml para 1.32 cm<sup>2</sup>.

Se utilizó el arreglo del sistema electroquímico de Mg desnudo con área de exposición 1.76 cm<sup>2</sup>, se seleccionó una muestra de la película QS-GR de 2 cm<sup>2</sup>, sobreponiéndola a la muestra de Mg-TQ pH 10, 11 y 12, Figura 1. El volumen de electrolito, solución fisiológica Kokubo fue 350 mL.



**Figura 1** Arreglo electroquímico de Película QS-GR / Mg-TQ. Se asume la formación de MgO previa al tratamiento químico y la formación de Mg(OH)<sub>2</sub> posterior a la inmersión en solución Kokubo.

*Fuente propia.*

**Pruebas electroquímicas realizadas**

**Resistencia a la Polarización Lineal (LRP):**

Se realizó en función del tiempo (3 h 30 min) de  $\pm 15$  mV/ $E_{corr}$  y 0.16 mV/s de acuerdo a la NOM ASTM G59-97, considerándose intervalos de 10 minutos de estabilización E vs t entre cada prueba asegurando se mantenga el potencial estable.

**Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Se consideraron distintas áreas para determinar la tendencia de la respuesta de EIS y estimar áreas sin fosfatar. Se aplicó un intervalo de frecuencias de 10-30 kHz a 10 mHz con una amplitud de 10 mV/rms y 6 puntos por década

**Extrapolación de Tafel:**

Se realizó al finalizar la prueba de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y posterior a 10 minutos de estabilización E vs t. Se aplicó un potencial de -120 a 300 mV ya que a este potencial se determinó el comportamiento de la pendiente anódica de interés para comparación con el sustrato con tratamiento químico y película polimérica. La velocidad de barrido  $V_b$  fue de 10 mV/min a  $E_{corr}$  de acuerdo con la NOM G5-94.

Con los datos obtenidos de las evaluaciones de DC y AC se realizaron gráficas utilizando el programa OriginPro8. El análisis de datos a través de circuitos equivalentes se realizó en el software Boukamp.

La solución fosfatante se realizó por inmersión en una solución de NaOH 1M-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a diferentes pH's (10, 11 y 12). El tratamiento químico se realizó por inmersión de 24 horas, 5 días y 1 mes, durante este tiempo se mantuvo cubierto el vaso de precipitado a temperatura 25 °C ± 5 °C.

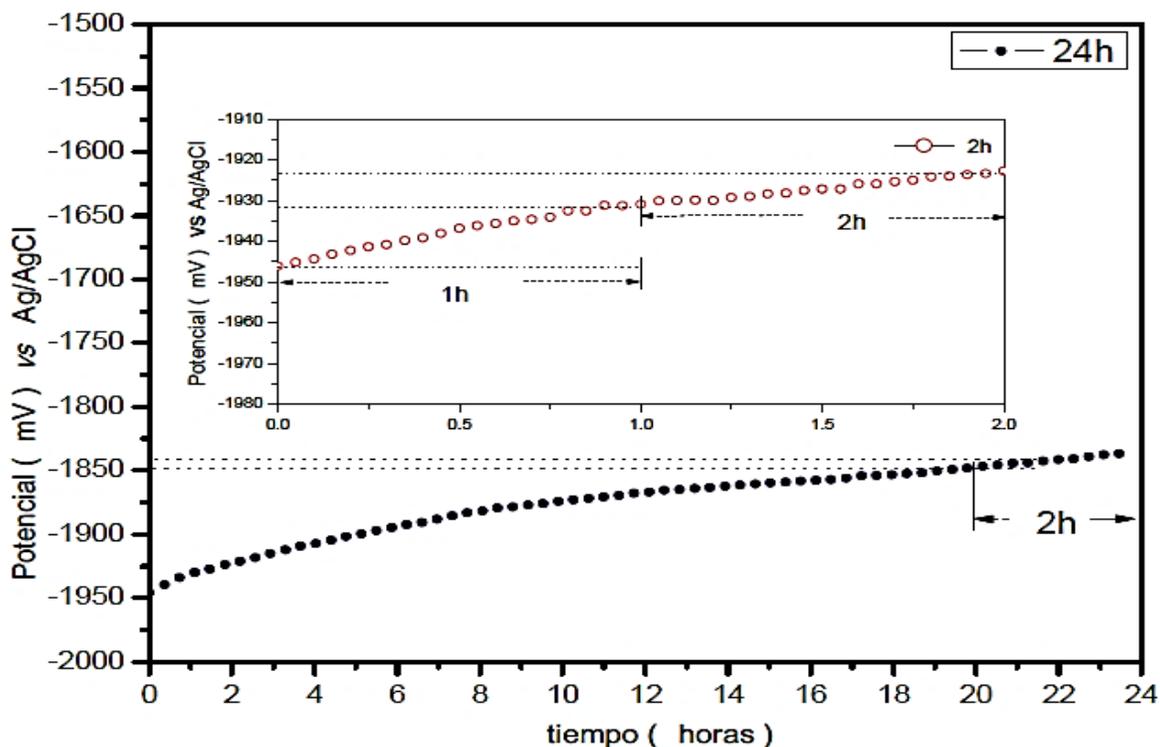
Las soluciones de biopolímeros se elaboraron con base a la metodología mencionada por Cárcamo, (2005). Se consideraron concentraciones 1 y 2 % p/v (biopolímero/Ac.Cítrico) preparando por separado las soluciones de grenetina: quitosano en agua destilada a diferentes proporciones (1:1, 0.5:1, 0.6:0.4) por agitación magnética a 4 rpm y 60 °C hasta solubilizar, posteriormente se mezclaron ambas soluciones.

La solución de Ác. Cítrico 1% se adicionó por goteo a la solución biopolimérica manteniendo la agitación. La solución final se vertió en cajas de petri de plástico a volúmenes 10, 18, 25, 36, 50 mL, para seleccionar la de mejor desprendimiento y manipulación. El tiempo de secado se varió entre 8 y 36 horas debido a los volúmenes mencionados.

Se ajustó el pH de las películas seleccionadas 6 por inmersión en solución de NaOH 0.1M durante 10 minutos, enjuagando 3 veces con agua destilada. Las muestras se secaron durante 20 minutos a 60°C.

# Resultados

En la Figura 2 se presenta el proceso de estabilización durante 24 horas. De acuerdo con la teoría electroquímica, la  $V_{corr}$  tiende a disminuir progresivamente durante el proceso de estabilización, dependiendo de la naturaleza de los productos formados. Considerando el desplazamiento del  $E_{corr}$  hacia valores menos electronegativos se asume la formación de óxidos poco protectores en la superficie de Mg, señalados en la literatura como  $MgO$  y  $Mg(OH)_2$  [2-6].



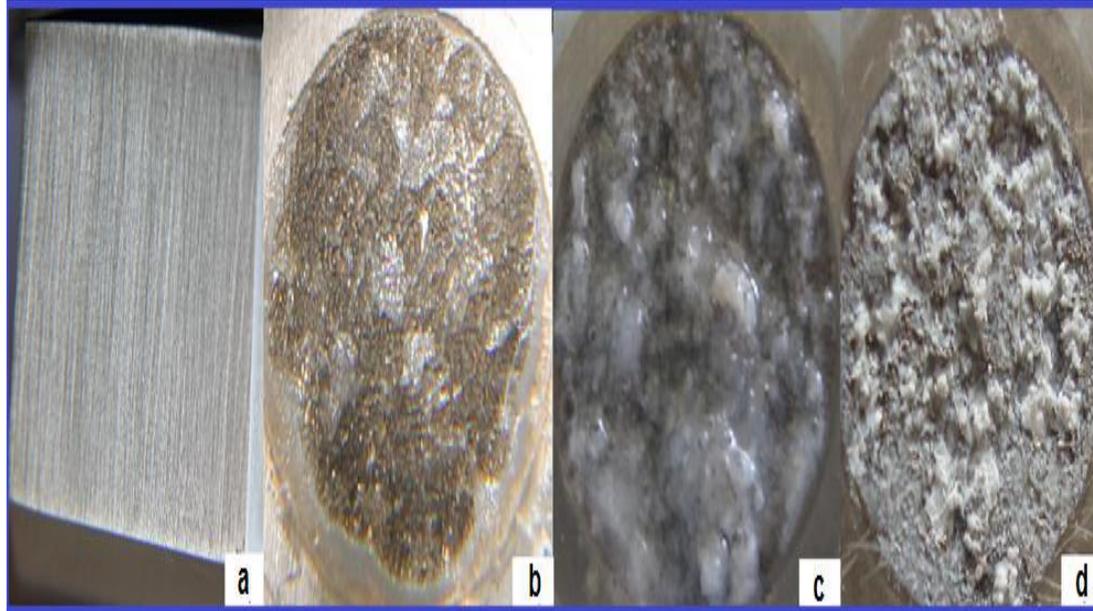
**Figura 2** Diagrama de estabilización del E vs t de Mg puro inmerso en 200 mL de solución Kokubo durante 24 horas. Fuente propia.

Tiempo (min)	$E_{corr}$ (mV) vs Ag/AgCl sat.	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Velocidad Corrosión (mm/año)
0	-1837	369	1.22
30	-1791	600	0.75
60	-1790	589	0.76
90	-1789	619	0.73
120	-1787	563	0.80
150	-1775	545	0.82
180	-1774	606	0.74
Promedio	-1792	556	0.83

**Tabla 1** Velocidades y potenciales de corrosión de Mg puro en solución Kokubo con estabilización de 24 horas. Área de exposición  $1.32 \text{ cm}^2$ . Fuente propia.

Las oscilaciones en la corriente mostradas en la Tabla 1, con alrededor de 30 a 120 minutos de exposición, se atribuyen a la interacción del ión  $\text{Cl}^{-1}$  con la capa de  $Mg(OH)_2$  para formar  $MgCl_2$ , de carácter muy soluble [3]. Por otra parte, se observa que en función del tiempo de exposición hay un desplazamiento del  $E_{corr}$  hacia valores menos electronegativos manteniéndose pequeñas oscilaciones de la velocidad de corrosión a mayor tiempo de estabilización [4].

La Figura 3 muestra la degradación de la interfase de puro en solución fisiológica Kokubo posterior al tiempo de estabilización y evaluación electroquímica. Es evidente que a menor tiempo de estabilización (1 hora) la muestra (b) presenta menor degradación comparada con la muestra (c) y (d), de 24 horas de estabilización.

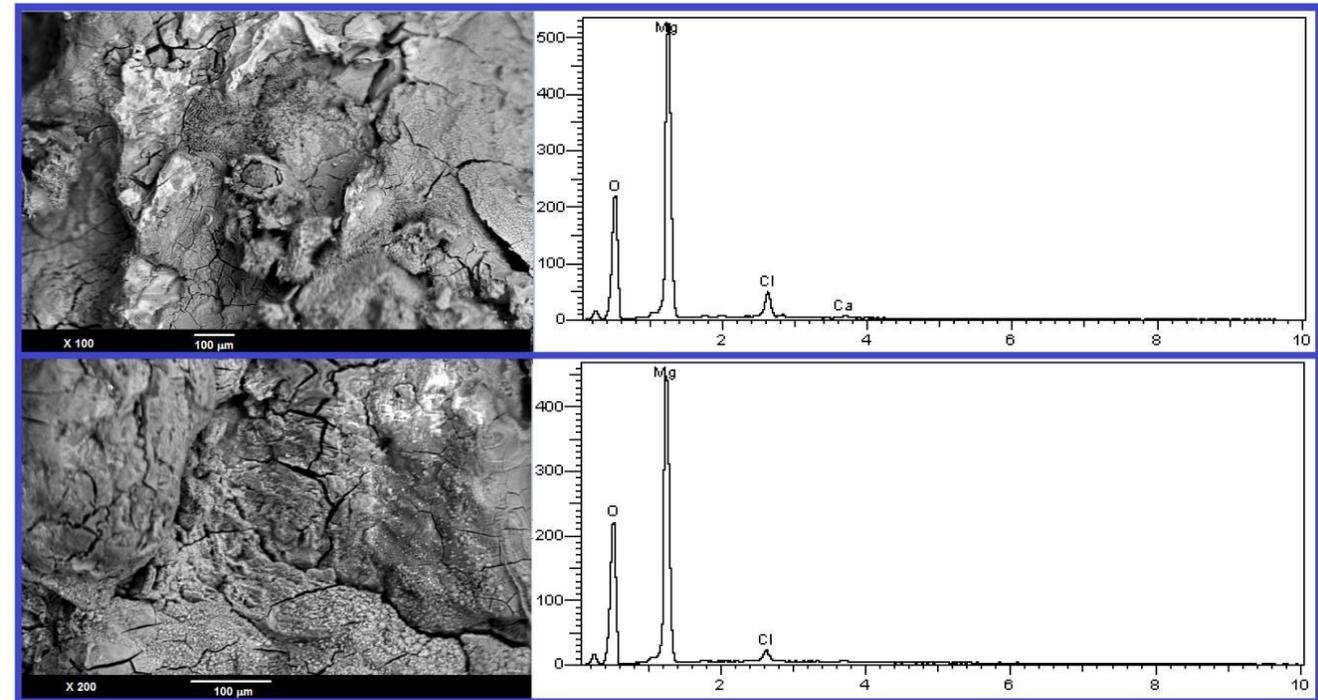


**Figura 3** Superficies de Mg puro evaluadas electroquímicamente: (a) previa a la inmersión, (b) 1 hora de estabilización, (c) y (d) muestra con 24 horas de estabilización en solución Kokubo, antes y después de enjuagar con agua destilada respectivamente.

*Fuente propia.*

La evidencia de que el tipo de corrosión filiforme puede ser ocasionado por la extensión de grietas formadas a partir de la interacción de los iones  $\text{Cl}^-$  con la capa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se observa en la micrografía SEM y análisis EDS de la Figura 4.

Este tipo de corrosión es sugerido debido al incremento del pH local por hidrólisis de  $\text{Mg}^{+2}$ , como un factor restrictivo para la corrosión localizada [5] el cual se contrapone a la corrosión por picadura mencionada en la literatura [6-9]. La presencia de Ca puede ser atribuida al agua destilada utilizada en el enjuague de la muestra.

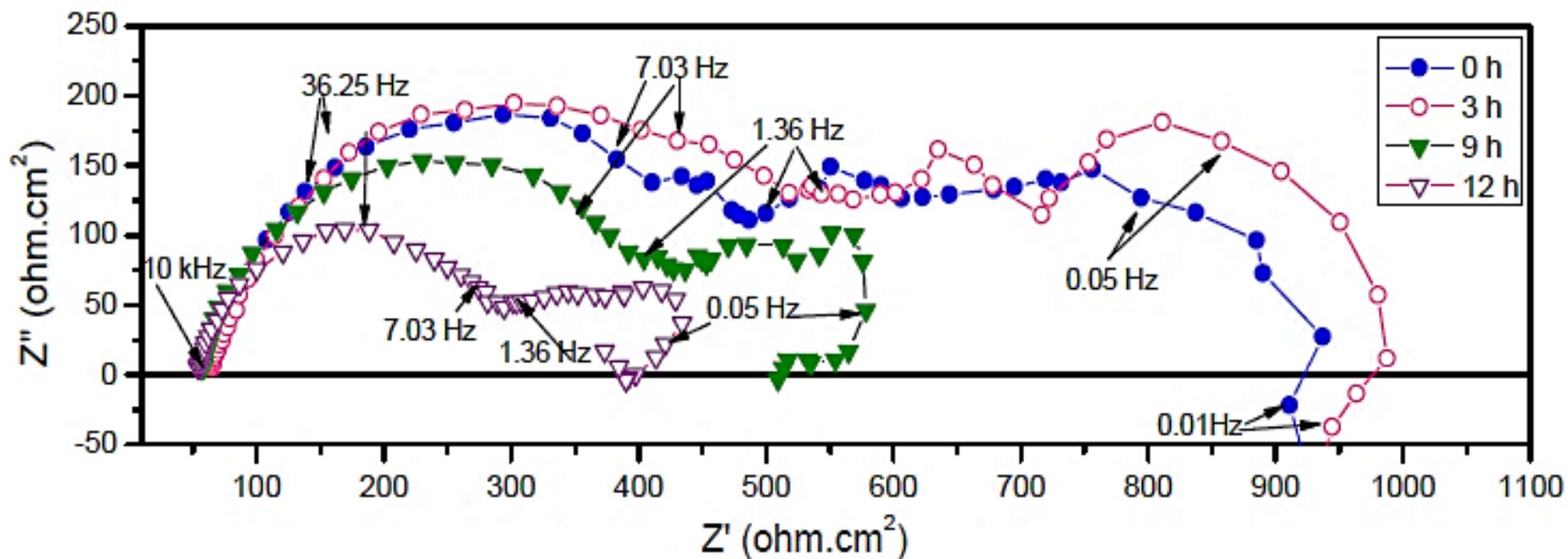


**Figura 4** Micrografías SEM Mg desnudo expuesto en solución fisiológica-Análisis EDS Elemental.

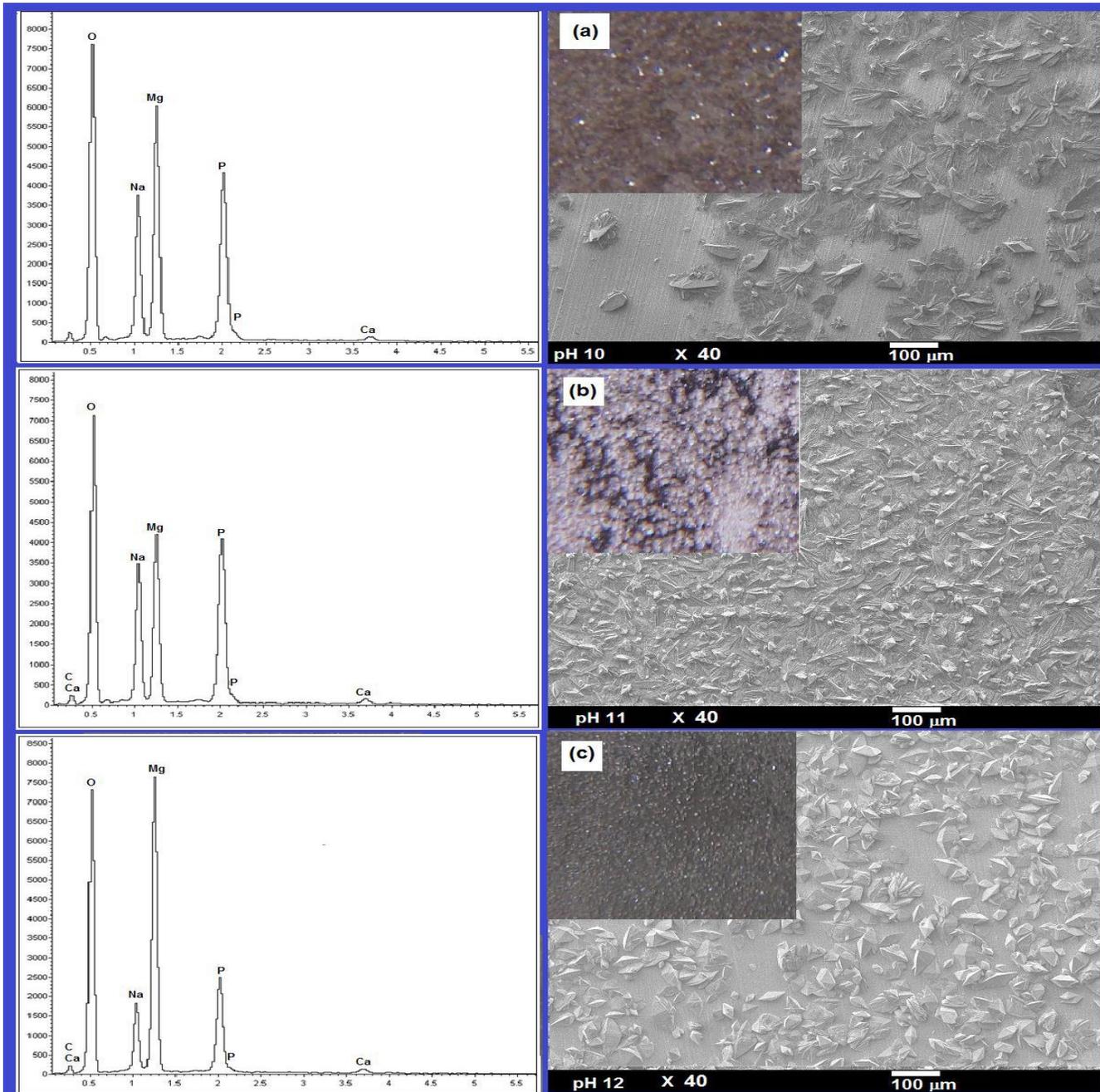
*Fuente propia.*

El análisis de la evolución de la interfase con estabilización de 1 y 24 horas se realizó mediante EIS a Ecorr. Para la interfase de 24 horas, las gráficas de Nyquist, Figura 5, se caracterizan por presentar un semicírculo capacitivo en el intervalo de altas frecuencias y en el intervalo de medianas a bajas frecuencias (1.36 Hz a  $\approx 10$  mHz) se observa un segundo semicírculo que de acuerdo con la literatura corresponden a la transferencia de carga y al transporte de materia respectivamente [10, 12]. Un tercer semicírculo de tipo inductor se presenta a muy bajas frecuencias ( $f < 10$  mHz), atribuido a la adsorción de  $Mgads+$ .

Se observa el mismo efecto encontrado en LPR debido a la presencia de los iones  $Cl^-$ , los cuales son responsables de que el sistema salga del equilibrio en la parte de bajas frecuencias, cuando  $f \rightarrow 0$ ,  $CA \cong CD$ , afectando la formación definida del segundo semicírculo. En función del tiempo la resistencia tanto del transporte de carga como de materia disminuyen, reflejándose en el decremento de los semicírculos capacitivos, atribuido al deterioro de los productos de corrosión (formados durante el tiempo de estabilización) por interacción con los iones  $Cl^-$ , que también pueden verse afectados por la perturbación a bajas frecuencias (10 mHz), como se señaló anteriormente.



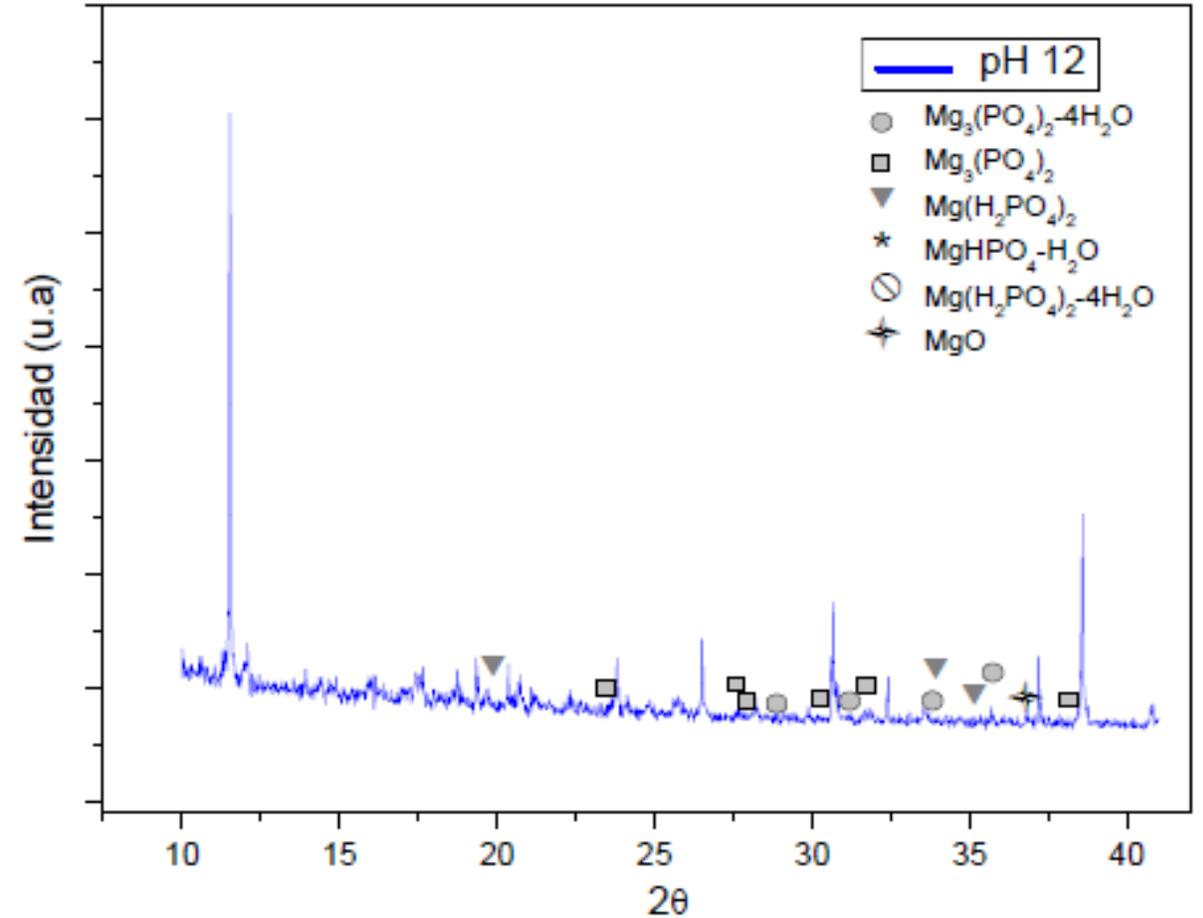
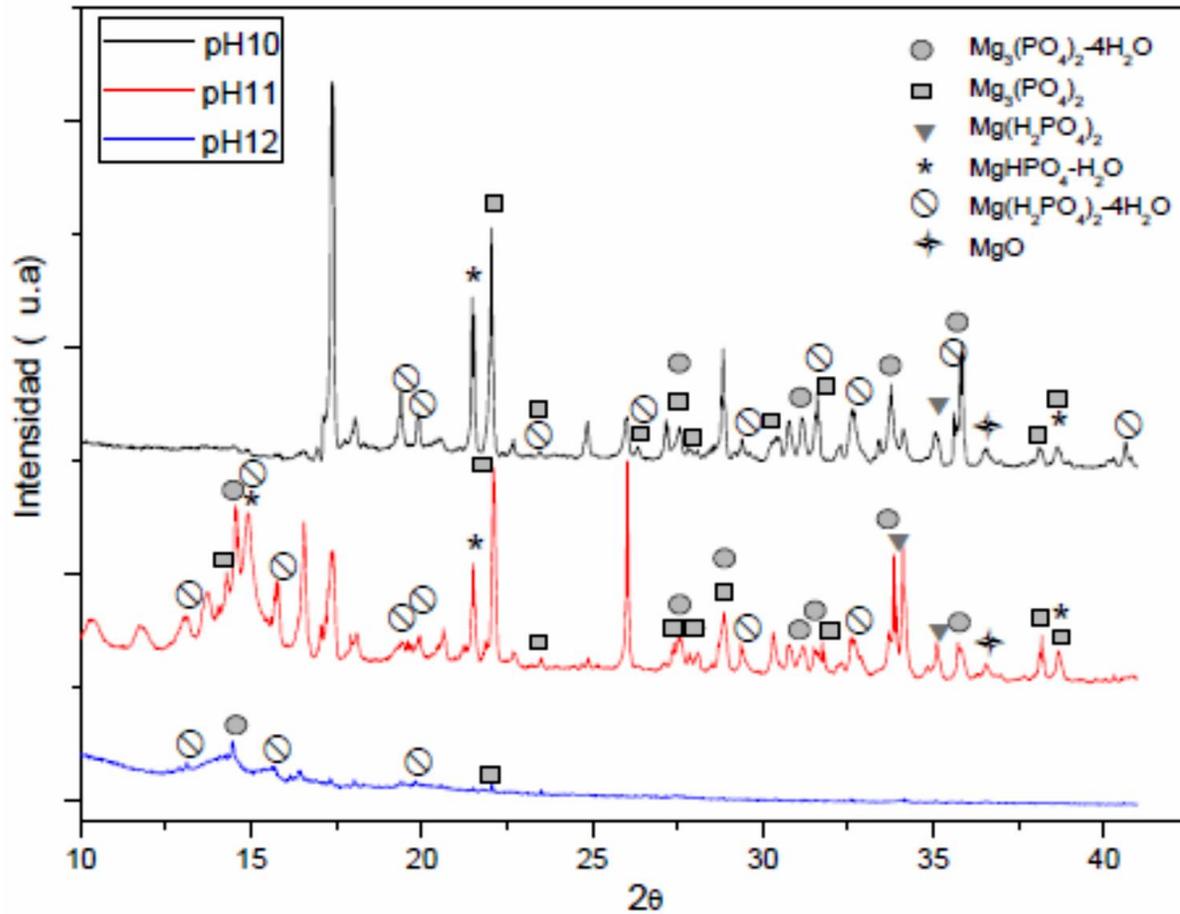
**Figura 5** Diagrama de Nyquist de Mg puro posterior a 24 h de estabilización en solución Kokubo. Fuente propia.



Las micrografías SEM de las muestras a pH 10 y 11, Figura 6 describen una combinación de fases, señaladas en la literatura como estructuras cristalinas ortorrómbicas, trigonales, triclinicas y en forma de flor con una distribución no uniforme para ambas [13-16]. Se observa para pH 10 áreas sin formación de fases, sin embargo, para pH 11 la morfología se manifiesta más compacta. En las muestras de pH12 (inciso c) se observa una morfología que puede indicar la formación de una sola fase, descrita en la literatura como ortorrómbica, con una distribución no uniforme similar a pH10. En las tres muestras se observa en el análisis EDS la presencia de fósforo (*P*), magnesio (*Mg*) y oxígeno (*O*) correspondientes al fosfatado, la presencia de *O* puede incluso atribuirse a la formación de óxidos. Por otra parte, la presencia de sodio (*Na*) se atribuye a la formación de precipitados ya que se utilizó NaOH durante el ajuste de pH, el Ca es atribuido al agua destilada utilizada.

**Figura 6** Muestras de Mg-TQ: (a) pH10, (b) pH11 y (c) pH12 e imágenes SEM-EDS a X40.  
*Fuente propia.*

En la caracterización por XRD, Figura 7, se identificaron para pH 10 y 11 a 1° y 1 segundo (s) de exposición fases de fosfatos hidratadas, correspondientes a  $Mg(HPO_4)_2$ ,  $Mg(H_2PO_4)_2$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  y  $MgO$ . Para pH12, fue necesario disminuir el ángulo de incidencia a 0.5° y aumentar el tiempo de exposición a 10 s, (Figura 8). Se observa la formación de fases de  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  y  $MgO$ , y se corroboró la tendencia a formar una sola fase cuyo espesor se sugiere es inferior al pH 10 y 11, además de observarse una mayor dispersión de la cristalinidad.



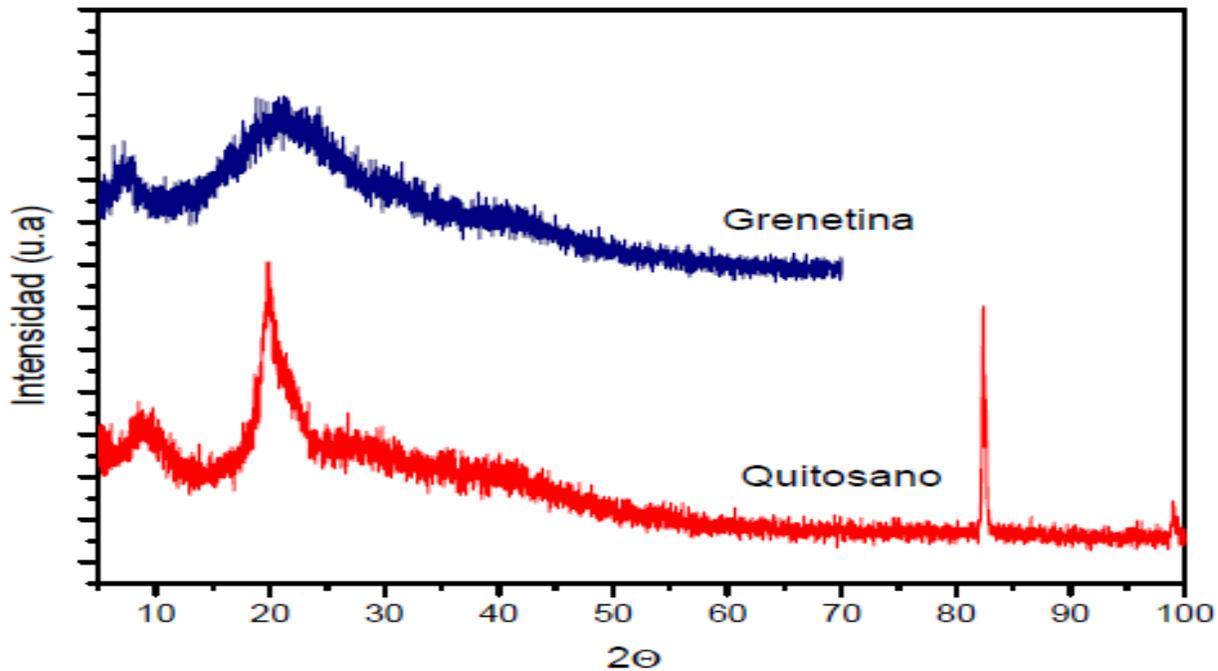
**Figura 7** Difractograma de muestras de Mg fosfatado a pH 10, 11 y 12. Condiciones medición 1° - 1s.  
Fuente propia

**Figura 8** Difractograma de muestras de Mg Fosfatado pH12. Condiciones de medición 0.5° -10s.  
Fuente propia.

## Películas de Quitosano-Grenetina QS-GR

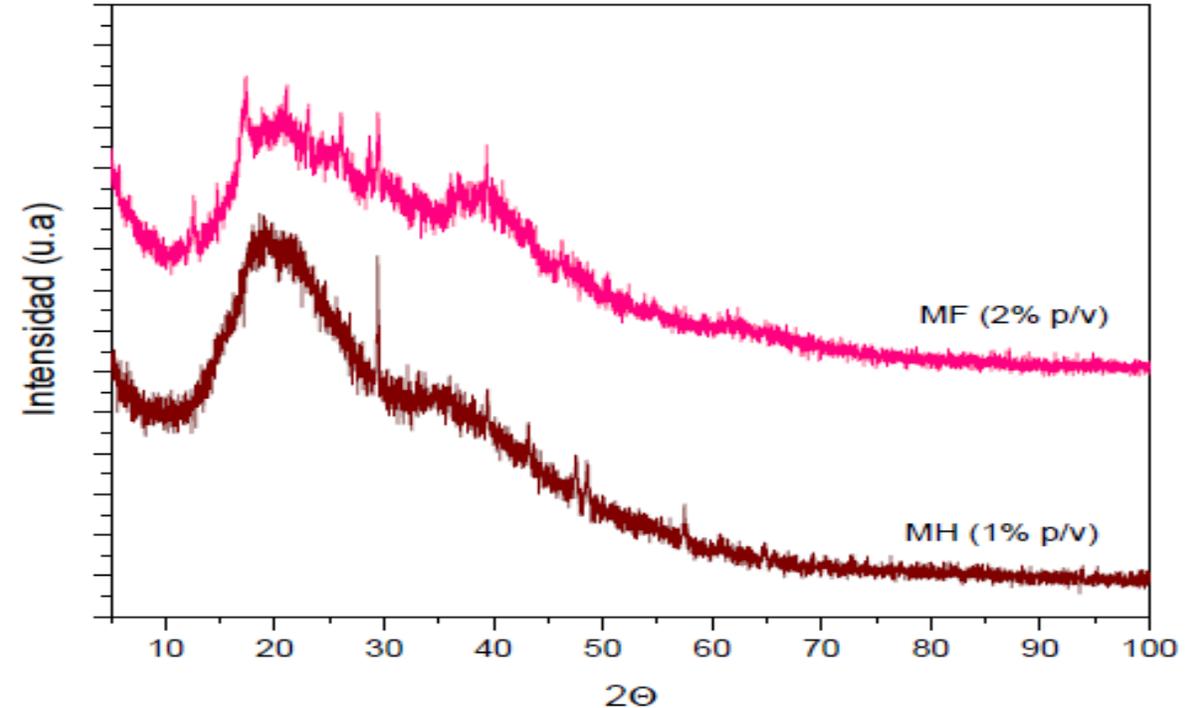
La formación de las películas se infiere por intercalación de quitosano-grenetina con ácido cítrico. De acuerdo con la literatura, el entrecruzamiento de estos polímeros es por interacción iónica de los grupos amino del quitosano y carboxílicos de la grenetina, el ácido cítrico ha sido empleado como agente entrecruzante y disolvente del quitosano [6-17].

El análisis XRD, Figura 9, presenta la estructura semicristalina correspondiente a cada polímero con picos característicos próximos a  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  [17, 19]. Comparados con los difractogramas de las películas MF (2% p/v) y MH (1% p/v), Figura 10, se observa mayor deformación para MF y únicamente para MH a  $20^\circ$  del ángulo  $2\theta$  se mantiene un pico con mayor amplitud que el presentado en los polímeros puros; ambos resultados podrían corroborar la posible formación de la estructura amorfa por entrecruzamiento, como se ha mencionado es mayormente visible con el incremento de la concentración. A mayor concentración biopolimérica se incrementan la intensidad de los grupos funcionales.



**Figura 9** Difractograma de Quitosano peso molecular medio y grenetina comercial.

*Fuente propia.*



**Figura 10** Difractograma de películas de Quitosano-Grenetina a concentración 1 % y 2% p/v.

*Fuente propia.*

# Conclusiones

La presente investigación contribuye con mejoras para el desarrollo del tratamiento químico de fosfatado y aplicaciones biopoliméricas como un método de control de la velocidad de corrosión. Para ello, es relevante comprender el comportamiento individual de los materiales en el medio fisiológico Kokubo.

El tratamiento de fosfatado requiere del control del desgaste, secado y formación de óxidos de forma natural. La evolución de la interfase se limita la formación de fosfatos, debido a que el pH controla la formación de fosfatado, a pH10 y 11 se obtuvieron capas no uniformes de fases de fosfato combinadas, mayormente compactas para pH11. A pH12 se sugiere la obtención de una fase totalmente dispersa. Las características principales del fosfatado son no conductoras, de morfología rugosa y porosa.

La película polimérica de Quitosano-Grenetina (QS-GR) presentó características plásticas, de absorción y antimicrobiana. El carácter plástico obstruye la presencia de poros y limita la transferencia de materia a través de ésta. El carácter hidrofílico de una de las caras de la película promueve el hinchamiento de la matriz polimérica evitando el contacto con el sustrato metálico. La capacidad de absorción de la película indujo al comportamiento de un electrolito desde las primeras horas de exposición al medio fisiológico, esta misma capacidad promueve la degradación de quitosano y grenetina.

El fosfatado y su morfología, así como la película biopolimérica contribuyen en la respuesta electroquímica en los primeros instantes de exposición. El proceso corrosivo de la interfase película QS-GR/Mg-TQ pH10 fue iniciado por contacto de la película en la circunferencia de la superficie metálica expuesta. Por lo tanto, la velocidad de corrosión de la interfase es aproximadamente una cuarta parte de la presentada por Mg-TQ pH10 en los primeros instantes de exposición y se mantiene en el mismo orden de magnitud durante 4 semanas de exposición en el medio fisiológico, con tendencia a un control cinético anódico.

La contribución principal de la aplicación del tratamiento fosfatado de magnesio es que permitió correlacionar el área real fosfatada y la estimación de la velocidad de corrosión, por ende, se dedujo que es posible controlar el proceso corrosivo en un medio fisiológico simulado. La desventaja presentada es que al no tener un control en la formación y distribución del fosfatado el desprendimiento del mismo es inmediato.

La aplicación de la película biopolimérica no permite contribuir en el control del proceso corrosivo. Sin embargo, siempre que se conozca la porosidad y se asegure la adherencia de la misma o de los polímeros sobre el sustrato metálico, puede considerarse una alternativa de aplicación.

# Referencias

- [1] Ramírez, J. (2013). Tesis de maestría: Estudio del mecanismo de corrosión en un biomaterial base magnesio. México.
- [2] Song, G., & Atrens, A. (2017). Recent Insights into the Mechanism of Magnesium Corrosion and Research Suggestions. *Advance Engineering Materials*, 9(3), 177-183.
- [3] Kirkland, N. T., Birbilis, N., & Staiger, M. P. (2012). Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8, 925-936.
- [4] Atrens, A., Song, G. L., Cao, F., Shi, Z., & Bowen, P. K. (2013). Advances in Mg corrosion and research suggestions. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1, 177-200.
- [5] Ma, W. H., Liu, Y. J., Wang, W., & Zhang, Z. (2015). Improved biological performance of magnesium by micro-arc oxidation. *Braz.J.Med.Biol.Res*, 48(3), 214-225.
- [6] Xue, D., Yun, Y., Tan, Z., Dong, Z., & Schulz, M. (2012). In vivo and In Vitro Degradation Behavior of Magnesium Alloys as Biomaterials. *J.Mater.Sci.Technol*, 28(3), 261-267.
- [7] Li, N., Guo, Y., Wu, H., Zheng, Y. F., & Ruan, L. Q. (2012). Comparative study on corrosion behaviour of pure Mg and WE43 alloy in static, stirring and flowing Hank's solution. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 47(5), 346-351.
- [8] Galicia, G., Pébère, N., Tribollet, B., & Vivier, V. (2016). Corrosion study of an AZ91 magnesium alloy by EIS and LEIS. *ECS Transactions*, 1(4), 157-168.
- [9] Cao, F., Shi, Z., Hofstetter, J., Uggowitzer, P. J., Song, G., Liu, M., & Atrens, A. (2013). Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub>. *Corrosion Science*, 75, 78-99.
- [10] Wu, C., Wen, Z., Dai, C., Lu, Y., & Yang, F. (2010). Fabrication of calcium/chitosan coating on AZ91D magnesium alloy with a novel method. *Surface & Coating Technology*, 294, 3336-3347.
- [11] Tamimi, F., Nihouannen, D. L., Bassett, D. C., Ibasco, S., Gbureck, U., Knowles, J., . . . Barralet, J. E. (2011). Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, 7, 2678-2685.
- [12] Zhang, E. (2015). Phosphate treatment of magnesium alloy implants for biomedical applications. In *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications* (pp. 23-57).
- [13] Narayan, S., Song, I., & Lee, M. (2015). *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications. Modification and Coating Techniques*, 2.
- [14] Chávez, A. (2013). Obtención de películas de quitosano a partir de la quitina proveniente de desechos de la industria cangrejera. Universidad de Zulia- Maracaibo-Venezuela.
- [15] Rangel, S., García, J., & Orrego, C. (2011). Inmovilización de Lipasa de *Candida antarctica* sobre soportes de Quitosano-Gelatina. *Rev.Colomn.Quím*, 40(2), 149-164.
- [16] Adar, F. (2012). Interpreting Raman Spectroscopy of Functionalized Polymers. *Applying the Tricks of the Trade. Spectroscopy*, 27(6), 14-18.
- [17] Sahoo, R., Sahoo, S., & Lochan, P. (2013). Synthesis and characterization of gelatin-chitosan nanocomposite to explore the possible use as drug delivery vehicle. *European Scientific Journal*, 9(18)



**ECORFAN®**

© ECORFAN-Mexico, S.C.

No part of this document covered by the Federal Copyright Law may be reproduced, transmitted or used in any form or medium, whether graphic, electronic or mechanical, including but not limited to the following: Citations in articles and comments Bibliographical, compilation of radio or electronic journalistic data. For the effects of articles 13, 162,163 fraction I, 164 fraction I, 168, 169,209 fraction III and other relative of the Federal Law of Copyright. Violations: Be forced to prosecute under Mexican copyright law. The use of general descriptive names, registered names, trademarks, in this publication do not imply, uniformly in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protector in laws and regulations of Mexico and therefore free for General use of the international scientific community. BCIERMMI is part of the media of ECORFAN-Mexico, S.C., E: 94-443.F: 008- ([www.ecorfan.org/](http://www.ecorfan.org/) booklets)