

Estudio preliminar acerca de recubrimientos de hidroxiapatita HAP-200 obtenidos por plasma atmosférico

A preliminary study about HAP-200 hydroxyapatite coatings obtained by atmospheric plasma

Abel Fumero Pérez^I, Héctor López Salinas^{II} † Leonardo Goyos Pérez^{III}, Clodomiro Alves Junior^{IV}, Carlos Lariot Sánchez^V

^I Máster en Ciencias de Materiales. Asistente. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría". La Habana, Cuba.

^{II} Doctor en Ciencias. Profesor Titular. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. La Habana, Cuba.

^{III} Doctor en Ciencias. Profesor Titular. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. La Habana, Cuba.

^{IV} Doctor en Ciencias. Profesor Titular. Universidad Federal Rio Grande del Norte, Brasil.

^V Doctor en Ciencias. Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales. La Habana, Cuba.

RESUMEN

La hidroxiapatita es catalogada como un material bioactivo cuya capacidad de interacción con el hueso ha permitido su uso de forma satisfactoria para aplicaciones ortopédicas y dentales. En el presente trabajo la hidroxiapatita producida por el Centro Nacional de Investigaciones Científicas fue proyectada mediante una antorcha de plasma atmosférico sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. El tamaño de partículas fue determinado por dispersión láser y la distancia de proyección fue variada entre 20 y 60 mm. La microestructura y composición de fase del polvo, así como la del recubrimiento obtenido fueron examinados por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X (DRX). La composición química puntual del recubrimiento fue analizada por espectrometría de dispersión de energía (EDS), también fueron medidos la dureza, el espesor de capa y la cristalinidad. Los resultados indican que la cristalinidad disminuye con el incremento de la distancia de proyección, no así su dureza y espesor de capa.

Palabras clave: Distancia de proyección, hidroxiapatita, microestructura, plasma térmico.

ABSTRACT

Hydroxyapatite is classified as a bioactive material whose ability of interaction with bone allowed its use in a satisfactory way for orthopedic and dental application. In present paper the hydroxyapatite produced by the National Center of Scientific Researches, was projected by means of an atmospheric plasma torch on an austenitic stainless steel substrate. The particles' size was determined by laser dispersion and the projection distance fluctuates between 20 and 60 mm. The microstructure and the powder phase composition, as well as the coating achieved were examined by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-rays diffraction (XRD). The coating's point chemical composition was analyzed by energy-dispersion spectrometry (EDS) and the hardness, layer thickness and crystallization were measured. Results showed that crystallization decreases according to the increase of projection distance, but not its hardness and layer thickness.

Key words: Projection distance, hydroxyapatite, microstructure, thermal plasma.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, para todas aquellas aplicaciones clínicas que requieran soportar cargas, son usados implantes metálicos de diferentes aleaciones. Al margen de su elevada resistencia estos implantes presentan como inconvenientes:

- Diferencia de los valores del módulo elástico de la aleación y el hueso.
- Corrosión en los fluidos corporales.
- Imposibilidad de regenerar el hueso natural debido a la aparición de una cápsula fibrosa en la interfase metal hueso producto de la respuesta del organismo ante el metal.

Una alternativa para paliar tales deficiencias, es recubrir el implante metálico con cerámicas.

Actualmente se comercializan prótesis recubiertas con hidroxiapatita, por ser el material más parecido al componente mineral de los huesos. Esto permite que el organismo lo reconozca como propio, y el hueso puede crecer en contacto con la prótesis, evitando la formación de la cápsula fibrosa.

En Cuba existen diferentes centros de investigación que se han dedicado a desarrollar biomateriales para aplicaciones biomédicas. Uno de los pioneros ha sido el Centro Nacional de Investigaciones Científicas el cual posee, dentro de sus logros científicos, la obtención de hidroxiapatita porosa coralina HAP-200 de origen natural.

Durante los 15 años de aplicaciones clínicas en Cuba, se han tratado 9 613 pacientes en las especialidades de estomatología, incluyendo la cirugía maxilofacial, 783 personas han recibido implantes oculares y 2 592 han sido tratadas por defectos óseos de los huesos largos y otros en ortopedia y traumatología. Solo se ha reportado un 3,2 % de fracaso de los implantes por diferentes causas asociadas al tratamiento quirúrgico y en ningún caso por causa del biomaterial, demostrando este último una excelente biocompatibilidad con integración e incorporación a la dinámica natural del tejido óseo al cabo del tiempo.¹

A nivel mundial existe una gran demanda para implantes de caderas, rodillas y dentales; hoy en los Estados Unidos y en Europa se realizan anualmente más de 1 millón de intervenciones quirúrgicas para colocar y tienden a incrementarse.² En Cuba existe la misma tendencia, debido al envejecimiento de la población y al desarrollo alcanzado en ortopedia.

El estudio de las propiedades y procesos en la interfaz entre el material sintético y el entorno biológico constituye un campo de gran actualidad, al igual que la fabricación de superficies funcionales para mejorar la unión entre el implante y el tejido vivo. La porosidad del recubrimiento cerámico constituye una solución de compromiso. En general se busca, un tamaño de poros entre 100 y 300 μm de forma que en dichos poros se produzca crecimiento óseo y se alcance una buena fijación del implante al hueso,³ por otro lado una elevada porosidad degrada de forma considerable las propiedades mecánicas del recubrimiento lo cual constituye un problema básico de todas las estructuras porosas.

Una de las técnicas de recubrimientos más ampliamente utilizada en la industria, es la deposición por plasma térmico atmosférico de la hidroxiapatita.

El presente tiene como objetivo la obtención a escala de laboratorio y la caracterización de recubrimientos porosos de hidroxiapatita coralina sobre sustratos de acero inoxidable mediante la proyección térmica por plasma atmosférico.

MÉTODOS

Polvo de hidroxiapatita

El polvo usado se obtuvo por reacción hidrotérmica. Las partículas presentaron dimensiones de 48 a 190 μm y un diámetro medio de 119 μm . La figura 1 muestra la morfología del polvo en la cual se aprecia una forma irregular.

El patrón de difracción de rayos X es mostrado en la figura 2 sugiriendo que el polvo posee elevada cristalinidad.

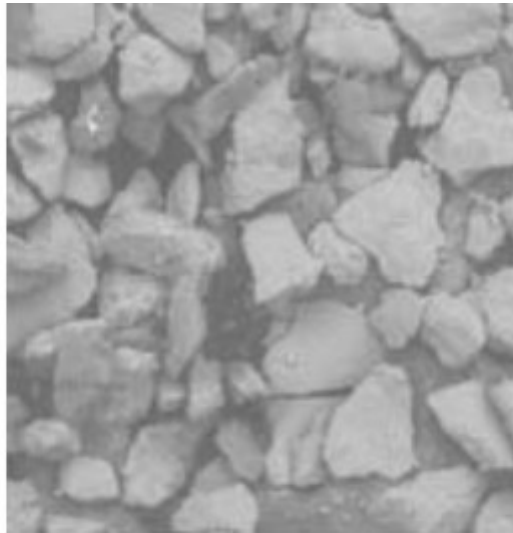


Fig. 1. Micrografía electrónica de barrido del polvo inicial.

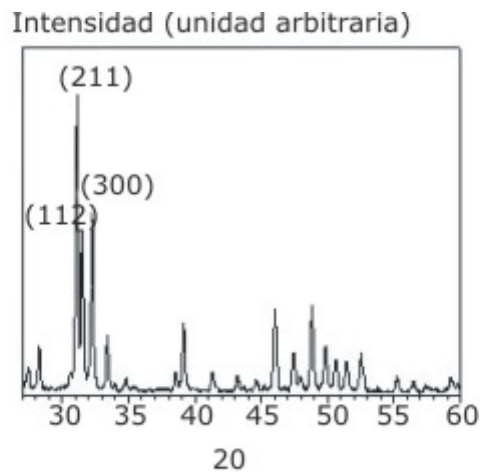


Fig. 2. Difractograma del polvo inicial.

Proyección por plasma atmosférico

La proyección fue realizada sobre chapas de acero inoxidable austenítico con dimensiones $15 \times 15 \times 3$ mm cuyas condiciones experimentales se muestran en la tabla 1. Antes de la proyección la superficie del sustrato fue granallada con partículas de acero y limpiada en acetona y alcohol durante 15 min en baño ultrasónico.

Tabla 1. Condiciones experimentales de proyección

| | |
|---|----------|
| Flujo de gas formador de plasma (L/min) | 45 |
| Flujo de gas transportador de polvo (L/min) | 1 |
| Razón de alimentación de polvo (g/min) | 10 |
| Distancia de proyección (mm) | 40,50,60 |
| Corriente (A) | 250 |
| Potencia eléctrica (Kw) | 7,5 |

Técnicas de caracterización del polvo y del recubrimiento

Distribución de tamaño de partículas

La granulometría del polvo fue evaluada con un equipamiento de dispersión láser Cilas 920 L. El polvo fue mantenido en una solución de agua con hexametafosfato de sodio como agente dispersante. La solución fue agitada ultrasónicamente antes de realizar la medición.

Difracción de rayos X

La composición de fase del polvo y del recubrimiento fue determinada usando un difractómetro Shimadzu XRD-6000. Los ensayos fueron realizados con ángulo de barrido (2θ) entre 27 y 60° . Como fuente fue usado radiación $\text{CuK}\alpha$.

Las fases cristalinas fueron identificadas usando las siguientes cartas de la base de datos del centro internacional para la difracción:

- Hidroxiapatita (HA), JCPDS No. 90432
- Sustrato metálico, JCPDS No 654150
- α -tricalcio fosfato (α -TCP), JCPDS No 290359
- β -tricalcio fosfato (β -TCP), JCPDS No 090169
- Tetracalcio fosfato (TTCP), JCPDS No 701379
- Óxido de calcio (CaO), JCPDS No 741226

La identificación de fases fue realizada haciendo uso del programa computacional PMGR, del paquete de programas de Shimadzu XRD-6000, superponiendo los difractogramas experimentales con aquellos de la base de datos.

Cristalinidad relativa del recubrimiento

El grado de cristalinidad relativo del recubrimiento (Cr) es determinado a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Cr} = \frac{A[211]}{A_{\text{HA}}[211]}$$

Donde:

A[211]: la intensidad del área integrada del pico principal del difractograma del recubrimiento.

A_{HA}[211]: la intensidad del área integrada del pico principal del difractograma del polvo.

Microscopía óptica y electrónica de barrido

La morfología del polvo y de la superficie del recubrimiento, así como la microestructura en la sección transversal del recubrimiento, fue examinada usando un microscopio BX60-M Olympus. El sustrato metálico y el recubrimiento fueron cortados transversalmente con un disco de corte de diamante e incluido en resina poliéster. Las muestras fueron entonces lijadas y pulidas en paño con solución de alúmina de 0,03 μm .

La microscopía electrónica de barrido presentada fue realizada en el microscopio DSM 960 Zeiss.

Las muestras fueron previamente montadas en un portamuestras de aluminio y posteriormente el conjunto fue recubierto con oro.

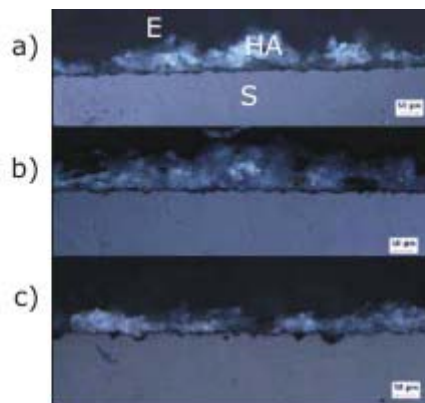
Ensayos de dureza

La dureza Vickers de los recubrimientos fue medida usando un microdurómetro Pantec HVS 1000 empleando carga de 50 gf y manteniéndola aplicada durante 15 s. El resultado promedio de 10 indentaciones en la capa fue considerado como la dureza del recubrimiento.

RESULTADOS

Microestructuras de los recubrimientos proyectados por plasma

La figura 3 muestra los recubrimientos obtenidos bajo las diferentes condiciones de proyección. En general ningún recubrimiento presenta buena adherencia al sustrato.



(a) 250 A, 60 V- 40 mm S: sustrato
(b) 250 A, 60 V-50 mm HA: recubrimiento de hidroxiapatita
(c) 250 A, 60 V-60 mm E: resina.

Fig. 3. Microestructura de la sección transversal.

En la figura 4 se observa una zona de la sección transversal de la capa obtenida a 250 A y 60 mm, así como su composición química por EDS.

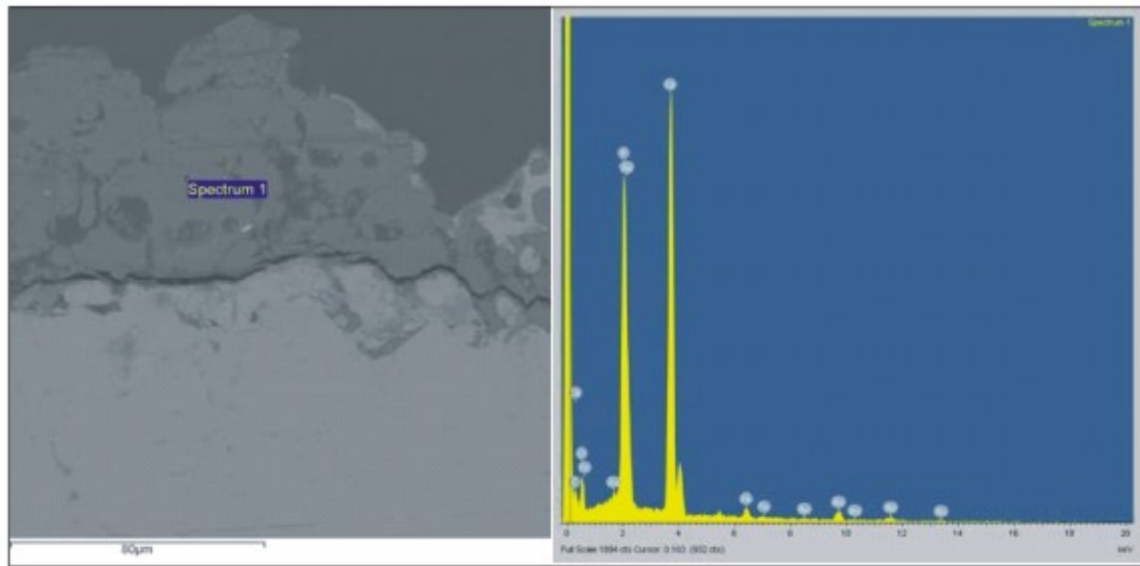


Fig. 4. Sección transversal, recubrimiento a 250 A y 60 mm (x500) y composición química por EDS.

En las micrografías de la sección transversal se observan microgrietas y grietas provocadas por las tensiones residuales, así como poros en los espectros por EDS, aparecen los picos de calcio, fósforo y oxígeno, elementos constituyentes de la hidroxiapatita y las otras fases presentes en el recubrimiento. Se observa también un pico de oro que corresponde a la capa conductora que se le aplicó a la muestra para ser observada.

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción del polvo inicial de hidroxiapatita y los correspondientes al recubrimiento obtenido para las diferentes distancias de proyección se muestran en la figura 5. Los difractogramas correspondientes a los recubrimientos muestran picos que coinciden bien con los del patrón de difracción del polvo de hidroxiapatita inicial. Sin embargo, al comparar los difractogramas de las capas se aprecian cambios en la composición de fases y cristalinidad similares a resultados reportados por otros autores,^{4,5} donde además de la fase de hidroxiapatita aparecen las fases α -TCP, β -TCP, TTCP y CaO.

Intensidad (unidad arbitraria)

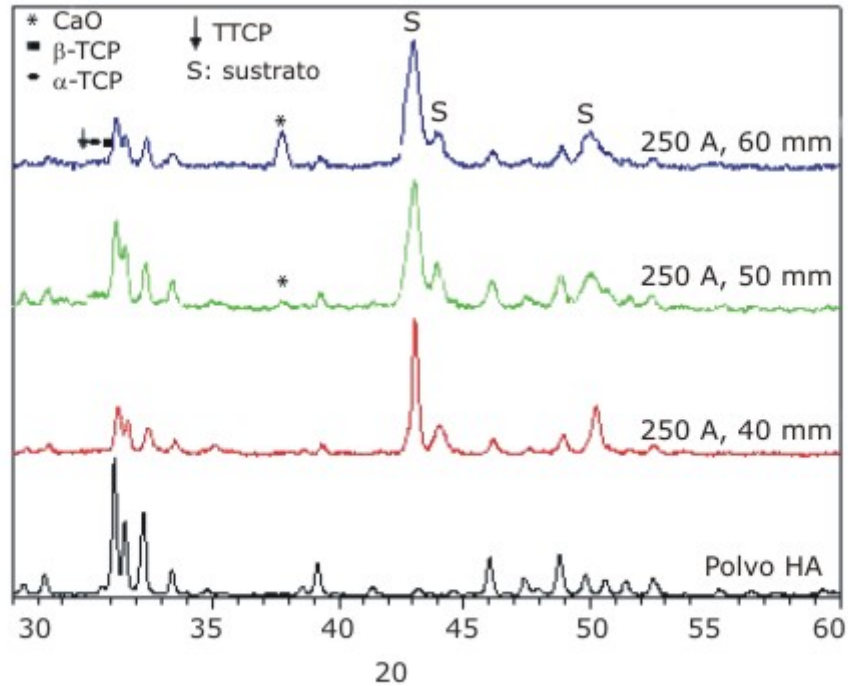


Fig. 5. Comparación de los difractogramas para las diferentes condiciones de proyección. Los picos no marcados pertenecen a la hidroxiapatita (HA).

Cristalinidad, espesor de capa y dureza de los recubrimientos

El comportamiento de la cristalinidad en función de la distancia de proyección usada es mostrado en la figura 6.

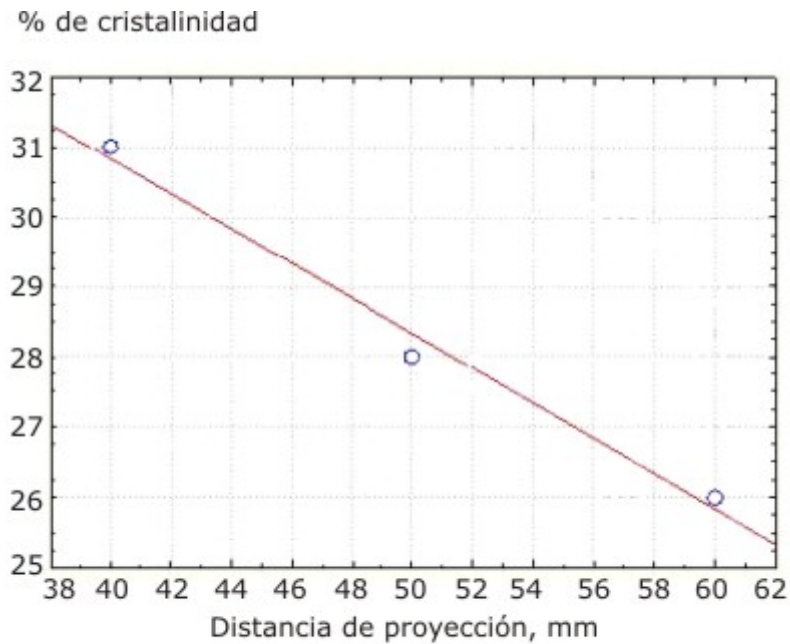


Fig. 6. Variación de la cristalinidad con la distancia de proyección.

Los resultados obtenidos para el espesor de capa se resumen en la siguiente tabla 2. En los tres casos se obtuvieron espesores que cumplen con la recomendación especificada por las normas de que los mismos tengan entre 50-150 μm para estimular la osteointegración entre el implante y el hueso en tiempos más prolongados.

Tabla 2. Valores del espesor de capa para las diferentes condiciones de proyección

| Condiciones de proyección | Espesor de capa (μm) |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 250-40 | 69,74 \pm 26,4 |
| 250-50 | 111,45 \pm 20,76 |
| 250-60 | 58,57 \pm 12,33 |

En la figura 7 se muestra el comportamiento del espesor de capa según la distancia de proyección empleada.

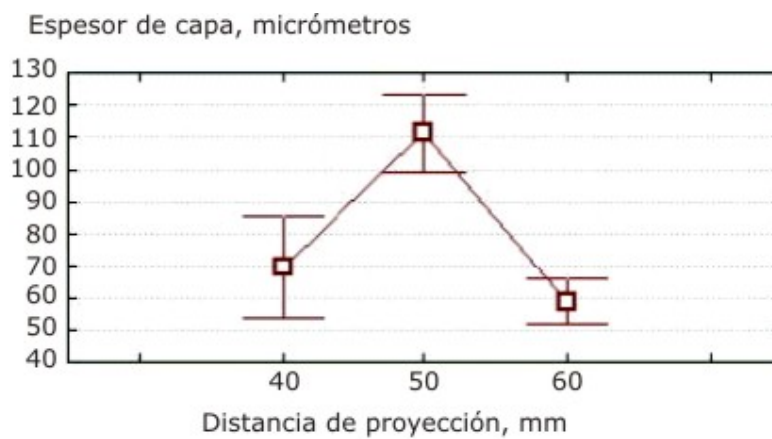


Fig. 7. Variación del espesor de capa con la distancia de proyección.

En la tabla 3 se muestran los valores promedios de dureza realizados en la capa para las diferentes condiciones de proyección.

Tabla 3. Valores de dureza para las diferentes condiciones de proyección

| Recubrimientos | 250-40 | 250-50 | 250-60 |
|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| HV | 125,4 \pm 7,7 | 224,8 \pm 20,5 | 154,2 \pm 10,8 |

En la figura 8 se muestra el comportamiento de la dureza con la distancia de proyección.

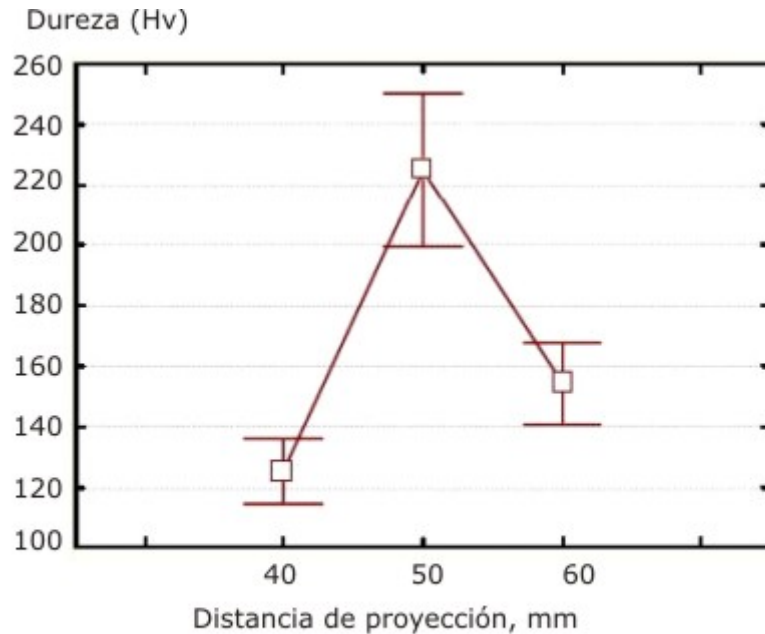


Fig. 8. Variación de la dureza con la distancia de proyección.

DISCUSIÓN

Análisis de la adherencia de los recubrimientos

La teoría y los experimentos que se han realizado sobre recubrimientos cerámicos han establecido que se obtienen recubrimientos densos y con buena adherencia al utilizar valores de potencia eléctrica alta, cuyo alto contenido calórico provoca una mejor fusión del polvo y en consecuencia un mejor empaquetamiento del recubrimiento. En nuestro estudio utilizamos niveles de potencia eléctrica baja, de ahí que se observe en la figura 3 descohesión parcial en todos los recubrimientos. Los equipos de plasma trabajan en un rango de nivel de potencia entre 10-100 Kw.⁶

Análisis del difractograma

Los picos de los recubrimientos son menos intensos y más anchos que los del polvo inicial, lo que se explica por la formación de fosfato de calcio amorfo. Las posibles razones para el ancho de los picos son tamaño de cristales más pequeños, tensiones en el material; cuando el recubrimiento solidifica rápidamente después de ser proyectado por plasma, debido a las diferencias del coeficiente de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato pueden desarrollarse tensiones residuales compresivas sobre el recubrimiento después del enfriamiento.^{7,8}

Cristalinidad, espesor de capa y dureza de los recubrimientos

Se observa en la figura 4 que la cristalinidad disminuye al aumentar la distancia de proyección lo cual está en concordancia con lo reportado en anteriores trabajos.^{5,9} Debido a las altas temperaturas del plasma las partículas de hidroxiapatita pueden fundir parcial o totalmente o deshidrolizarse y convertirse en oxihidroxiapatita. La deshidrolización crea una barrera a la nucleación de la hidroxiapatita y promueve la formación de fase amorfa. El grado de fusión de la partícula y deshidrolización se incrementa con la temperatura de plasma y su tiempo de residencia en la pluma del plasma.

Puede apreciarse en la figura 5 que el espesor máximo se obtuvo para la distancia de proyección de 50 mm. A esta distancia de proyección existe una combinación óptima entre el estado de fusión y la velocidad de la partícula al chocar contra el sustrato. A la distancia de 40 mm la velocidad de la partícula es elevada, pero el tiempo de vuelo en el plasma es poco, lo que no garantiza la fusión total de la partícula. A la distancia de 60 mm ocurre lo contrario, el aumento del tiempo en el plasma produce una fusión excesiva. *Latorre*¹⁰ obtiene los mismos resultados utilizando una antorcha industrial a distancias de proyección de 80, 100 y 120 mm.

La presencia de porosidad y fase amorfa usualmente conduce a valores bajos de dureza.^{5,9} Los recubrimientos proyectados a mayores distancias de proyección tienen un alto contenido de fase amorfa pero baja porosidad, la fase amorfa no tiene un punto de fusión definido sino un rango de temperatura de transición vítrea, por tanto puede exhibir un flujo viscoso a temperaturas más baja que el punto de fusión de la fase cristalina; esto ayuda a llenar los poros entre las láminas del recubrimiento, por lo que el resultado de la dureza depende del balance de estos dos factores.^{5,9} La mayor dureza como se aprecia en la figura 6 se obtuvo para el recubrimiento proyectado a una distancia de proyección de 50 mm.

Se concluye que:

Se pudo comprobar la factibilidad de obtener a escala de laboratorio recubrimientos de hidroxiapatita, producida en el centro nacional de investigaciones científicas, sobre implantes metálicos que actualmente no tiene ese uso.

Al aumentar la distancia de proyección disminuyó la cristalinidad del recubrimiento, no así su dureza.

El recubrimiento a 250 A y a 50 mm de distancia de proyección fue el de mayor espesor y dureza obtenida, los espesores de los recubrimientos obtenidos están dentro de los requisitos exigidos para este tipo de implante.

Los resultados obtenidos son una base para el desarrollo de trabajos futuros, pues las matrices cerámicas obtenidas pueden ser utilizadas como sistema de liberación controlada de fármacos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer al Centro Nacional de Investigaciones Científicas, en especial al director del departamento de química, Dr. Ramón González Santos por facilitarnos la hidroxiapatita coralina y a la entidad brasileña Capes (Coordinación de Perfeccionamiento de Personal de Nivel Superior) por el apoyo económico para el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Santos RG. Hidroxiapatita Porosa Coralina Hap-200. 15 Años de Aplicaciones Clínicas. Revista CENIC Ciencias Biológicas. 2005; 36.
2. Heimann RB. Thermal spraying of biomaterials. Surface & Coatings Technology. 2006; 201:2012-9.
3. Vassilis Karageorgiou DK. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. Biomaterials. 2005; 26:5474-91.
4. YP Lu, STL, RF Zhu, MS Li. Further studies on the effect of stand-off distance on characteristics of plasma sprayed hydroxyapatite coating. Surface and Coatings Technology. 2002; 157:221-5.
5. Limin Sun , CCB, Clare P. Grey Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. Materials Science and Engineering A. 2003; 360:70-84.
6. Venkatramani N. Industrial plasma torches and applications. Current Science. 2002; 83(3).
7. YC Yang EC. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress. Thin Solid Films. 2003; 260-75.
8. Yung-Chin Yang, EC. Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy. Surface & Coatings Technology. 2004; 190:122-31.
9. Z Mohammadi, AAZ-M, A.Sheikh-Mehdi Mesgar. Adhesive and cohesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. Applied Surface Science. 2006. 253:4960-5.
10. Latorre GM. Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio *in vitro* de la función osteoblástica. Universidad de Barcelona: Ciencias Químicas; 2007.

Recibido: 10 de enero de 2011.

Aprobado: 20 de enero de 2011.

MSc. *Abel Fumero Pérez*. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría".
Calle 114 No. 11901, entre 119 y 127. Marianao. La Habana, Cuba. CP 19390.
Correo electrónico: afumero@mecanica.cujae.edu.cu