

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIORECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/ Al_2O_3

Oscar M. Bravo¹, Jhon H. Sierra¹, Próspero Acevedo², Elcy M. Córdoba^{3*}

1: Ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

2: Ph.D. Ing. Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

3: Ph.D. Profesora Asociada, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

*Contacto: ecordova@uis.edu.co

RESUMEN

A pesar de que el carácter bioactivo de los biovidrios es favorable para la formación de hueso nuevo durante su uso como recubrimiento de implantes óseos, su excesiva reactividad conlleva a una deficiente estabilidad del implante durante los primeros tiempos de formación del hueso. Por tal motivo, en esta investigación se evaluó el efecto de la alúmina en la reactividad de un biovidrio, con el fin de determinar si es posible controlar su cinética de disolución con la adición de tal material bioinerte. A partir de soles estables y mediante la técnica dip-coating se desarrollaron recubrimientos de biovidrio/ Al_2O_3 en diferentes proporciones, sobre sustratos de acero quirúrgico. Los recubrimientos se caracterizaron mediante las técnicas SEM-EDS, FT-IR y pruebas electroquímicas y de bioactividad. Se encontró que las características bioactivas del biovidrio son afectadas por la adición de alúmina, por la formación del enlace Si-O-Al. El estudio electroquímico mostró que la película más electro-reactiva frente al SBF fue el biovidrio. No obstante, luego de su inmersión en SBF durante 7 días se aumentó notablemente la resistencia a la polarización de la película por el sellamiento de los poros con las apatitas precipitadas.

Palabras Clave: *Biorecubrimientos, Biovidrio, Al_2O_3 , Sol-gel, Dip-coating, Bioactividad*

ABSTRACT

Although bioactive character of bioglasses is favorable for the new bone formation during its use as a coating of osteoimplants, its excessive reactivity leads to poor stability of the implant during the early stages of bone formation. Therefore, the effect of the alumina in the reactivity of a bioglass was evaluated in this study to determine whether it is possible to control its dissolution kinetics by adding of such bioinert material. Starting from stable sols and by dip-coating technique the bioglass/ Al_2O_3 coatings were developed in different proportions on surgical steel substrates. The coatings were characterized by SEM-EDS and FT-IR techniques and electrochemical and bioactivity assays. It was found that the bioglass bioactivity was affected by the addition of alumina, due to formation of the Si-O-Al bond. Electrochemical study showed that the bioglass coating was the most electro-reactive with SBF. However, after immersion of the film in SBF for 7 days its polarization resistance was markedly increased due to sealing of the pores with the precipitated apatites.

Keywords: *Bio-coatings, Bioglass, Al_2O_3 , Sol-gel, Dip-coating, Bioactivity*

1 INTRODUCCIÓN

En el funcionamiento de los implantes de cadera, uno de los aspectos más críticos es la fijación del vástago metálico al hueso, pues la forma común de fijación es mediante el empleo de un cemento polimérico, que polimeriza durante la intervención quirúrgica, fijando rápidamente el implante al hueso. Sin embargo, en algunas ocasiones la polimerización de tal cemento es incompleta dejando monómero libre encapsulado que puede posteriormente ser extraído y entrar al torrente sanguíneo ocasionando reacciones alérgicas [1]. Otro inconveniente que presenta el cemento polimérico es que la reacción de polimerización es fuertemente exotérmica lo que puede causar muerte celular originando tejidos fibrosos, los cuales encapsulan la prótesis y producen una deficiente fijación de la misma. Como método alternativo para la fijación del implante surgieron los recubrimientos del implante con cerámicos bioactivos [2], los cuales se unen directamente al hueso a través de una capa de carbohidroxiapatito, biológicamente activa, que proporciona la unión interfacial con el tejido y crea las condiciones adecuadas para el posterior crecimiento de hueso nuevo. Entre los cerámicos bioactivos sobresalen los biovidrios dada su gran reactividad con los fluidos fisiológicos. No obstante, esta misma característica origina poca estabilidad del implante durante los primeros tiempos de crecimiento de hueso nuevo.

Lo anterior deja de manifiesto que para sistematizar y masificar el uso de recubrimientos de cerámicos bioactivos, para la fijación de las prótesis metálicas, se debe primero desarrollar un material que garantice un equilibrio entre las cinéticas de su disolución y de formación de hueso nuevo, de tal forma que se asegure la estabilidad del sistema a corto, mediano y largo plazo. En este sentido, la combinación de un cerámico altamente bioactivo, como el biovidrio, con uno bioinerte podría tener una alta efectividad como recubrimiento de implantes óseos; dado que controlando su composición, se controlaría también su carácter bioactivo. Por lo anterior, el objetivo principal de esta investigación fue evaluar el efecto de la adición de alúmina a los recubrimientos de biovidrio en sus características bioactivas y electroquímicas.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de soles estables de biovidrio, alúmina y biovidrio/alúmina

El sol de biovidrio fue desarrollado siguiendo el procedimiento de una investigación previa [3]. La composición del biovidrio deseado era de 64% SiO_2 , 31% CaO y 5% P_2O_5 , el cual es reconocido por su alta bioactividad [4]. Como precursores de tales óxidos se usó Tetraetilortosilicato (TEOS), Nitrato de Calcio Tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Trietil Fosfito (TEP). Por su parte, el sol de alúmina fue desarrollado modificando el procedimiento propuesto por Yoldas [5]. Como precursor del óxido de aluminio se empleó Tetraisopropóxido de Aluminio (AIP), además se usó acetyl acetona (AcAc) como agente quelante para favorecer la estabilidad del sol. Los soles mixtos Biovidrio/Alúmina se obtuvieron a partir de la mezcla de los soles individuales con las siguientes relaciones molares Biovidrio/Alúmina: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 y 0/1.

2.2 Obtención y caracterización de polvos y recubrimientos de biovidrio/alúmina

Mediante el secado de los soles de biovidrio/alúmina a 70°C durante 12h se obtuvieron xerogeles, los cuales fueron calcinados a 700°C para finalmente obtener los polvos cerámicos, los cuales se caracterizaron con ayuda de la técnica de espectroscopia de infrarrojos (FTIR). A partir de los

soles y con ayuda de la técnica dip-coating, se depositaron películas biocerámicas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, las cuales se sinterizaron a 700°C. Las películas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, con el fin de evaluar sus diferencias morfológicas.

2.3 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos

Los recubrimientos fueron sumergidos en 100 mL de fluido corporal simulado (SBF), manteniéndolos durante 7 días a una temperatura de 36.5°C. Los cambios morfológicos de las películas por su exposición al SBF se determinaron por SEM-EDS. Además se hizo seguimiento del pH y de la concentración de Ca en el SBF por espectroscopia de absorción atómica.

2.4 Caracterización electroquímica de las probetas

El objetivo de esta última etapa de la investigación fue evaluar las variaciones del carácter protector de los recubrimientos por efecto de su exposición al fluido corporal simulado. Se utilizaron las técnicas de Resistencia a la polarización lineal y Polarización potenciodinámica, tales pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en un potenciostato GAMRY 600. De estos ensayos se obtuvieron parámetros electroquímicos, tal como resistencia a la polarización (R_p).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de polvos de biovidrio/alúmina

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR de los cerámicos de estudio. En el espectro de la muestra de Al_2O_3 (Relación 0:1) se observan bandas asociadas al enlace Al-O y ubicadas a 551, 620 y 1070 cm^{-1} [6]. Mientras que a 3356 cm^{-1} se encontró la banda de estiramiento correspondiente al enlace Al-OH, característico de los hidróxidos de aluminio [6]. La banda ubicada a 1420 cm^{-1} está relacionada con el enlace $-CH_3$, que indica que la componente orgánica no se descompone completamente o no se eliminó con el tratamiento térmico empleado [7]. Por su parte, para la muestra de biovidrio (Relación 1:0) se distinguen las bandas típicas de dicho cerámico, aquellas ubicadas a 1082, 719 y 450 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace Si-O-Si [8]; mientras que la banda presente a 936 cm^{-1} está relacionada con el enlace Si-O-Ca [8].

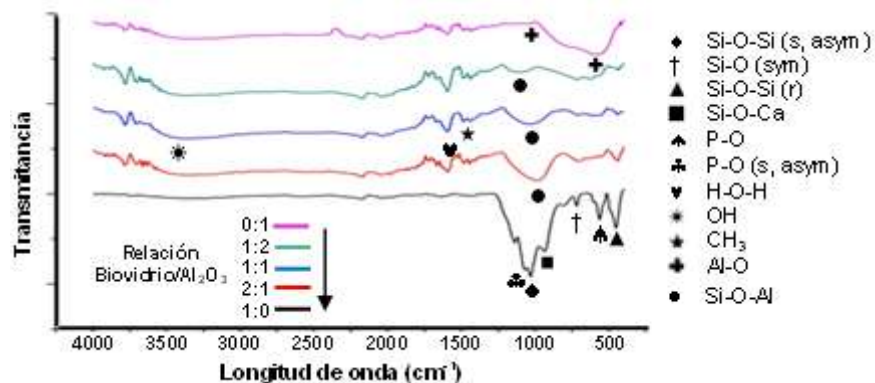


Figura 1. Espectros FT-IR de los polvos de Biovidrio/ Al_2O_3 sinterizados a 700°C.

Finalmente, las vibraciones del grupo P-O se ubican a $562\text{-}603\text{ cm}^{-1}$ y 1043 cm^{-1} [8]. En los espectros correspondientes a las relaciones 1:2, 1:1 y 2:1 sobresale la formación de una nueva banda a $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, relacionada con la formación del enlace Al-O-Si [9]. Con respecto al espectro del biovidrio, es evidente la desaparición de los enlaces P-O y Si-O-Ca. A partir de estos resultados, se puede inferir la reorganización de la estructura interna del composite por la formación del enlace Al-O-Si, en el cual los átomos de aluminio reemplazan los de calcio. Es de esperarse que tal modificación afecte las características reactivas y bioactivas del biovidrio.

3.2 Evaluación de la bioactividad de los recubrimientos

En la Figura 2(a) se comparan las curvas de concentración de calcio en el SBF para los diferentes recubrimientos. Se observa que las curvas presentaron un máximo común para todas las relaciones a los 3 días, sin embargo la relación 1:0 (biovidrio) presentó el mayor valor de concentración de calcio (148 ppm), mostrando que es la más reactiva. A medida que se aumentó el contenido de alúmina en el composite, se fue haciendo más pequeño el valor del máximo, indicando el efecto de disminución de la bioactividad por parte de ésta. Por su parte, la curva para la película de Al_2O_3 (relación 0:1) no mostró variación en la concentración de Ca, indicando su carácter inerte. El decaimiento en la concentración de calcio después del máximo es un indicativo de que se ha presentado la precipitación de apatitas, al consumirse iones Ca^{2+} para su formación.

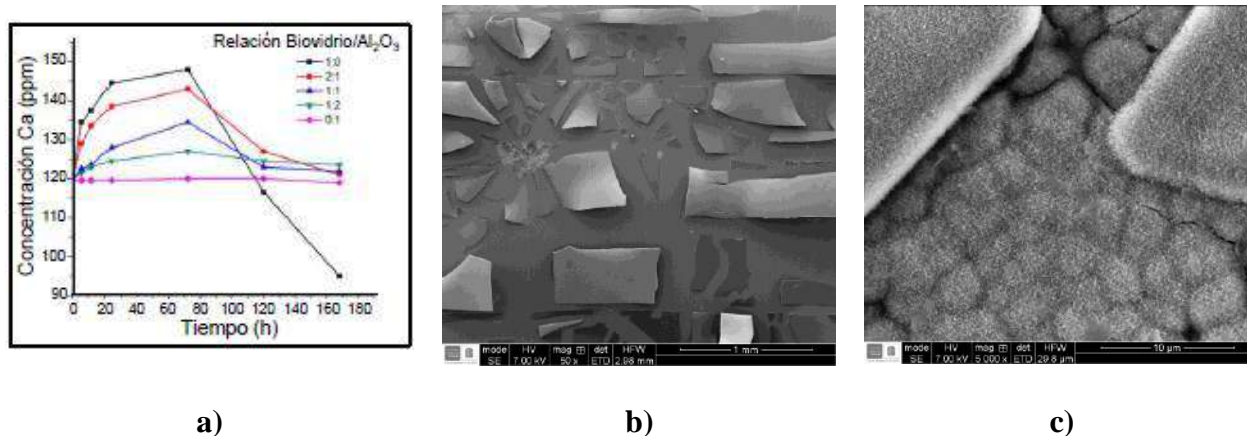


Figura 2. Evaluación de la bioactividad de las películas: Variación de la concentración de Ca en el SBF (a), micrografías SEM de la película de biovidrio antes (b) y después de 7 días de inmersión en SBF (c).

En las figuras 2(b) y 2(c) se presentan las micrografías SEM del recubrimiento de biovidrio antes y después de su inmersión en el fluido fisiológico simulado durante 7 días. Se observa que la película de Biovidrio se recubre completamente de apatitas por su exposición al SBF, lo que demuestra el carácter bioactivo del material. Por su parte, los recubrimientos mixtos de Biovidrio/ Al_2O_3 no fueron completamente recubiertos con precipitados, no obstante, fue evidente que la cantidad de precipitados fue menor con el aumento de la cantidad Al_2O_3 en la película. El menor carácter bioactivo de estos recubrimientos estaría relacionado con el reemplazo parcial de los enlaces Si-O-Ca; actuando el aluminio como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, disminuyéndose así los sitios de nucleación disponibles. De esta forma el aluminio controla la bioactividad de los recubrimientos. Tal como se esperaba, no se formaron precipitados sobre el recubrimiento de Al_2O_3 , lo que comprueba su carácter bioinerte.

3.3 Caracterización electroquímica de las probetas

Las curvas RPL para las diferentes probetas (Figura 3(a)) mostraron, de forma general, que los sustratos recubiertos presentaron mayores valores de OCP en comparación al acero desnudo, es decir, se desplazaron hacia potenciales más nobles, indicando que hay un carácter protector por parte de la película frente a la corrosión del metal. Sin embargo la probeta recubierta con biovidrio (Relación 1:0) presentó un valor de OCP menor respecto al acero, ocasionado por la acelerada disolución del recubrimiento, dejando zonas libres por donde el *SBF* penetra hasta llegar a la superficie del metal, oxidándolo y haciendo que éste presente potenciales en una zona activa. Se observa que las curvas con mayor pendiente corresponden a las probetas recubiertas con los composites Biovidrio/ Al_2O_3 1:1, 1:2 y 0:1, evidenciándose mayores valores de resistencia a la polarización (R_p) con respecto al acero desnudo, es decir, dichas películas hacen que el acero 316L presente menores velocidades de corrosión. Mientras que las curvas de las películas de la relación 1:0 y 2:1 tuvieron pendientes menores a la del acero descubierto, lo que indica menor valor de R_p . Tal comportamiento está relacionado con la alta reactividad del biovidrio.

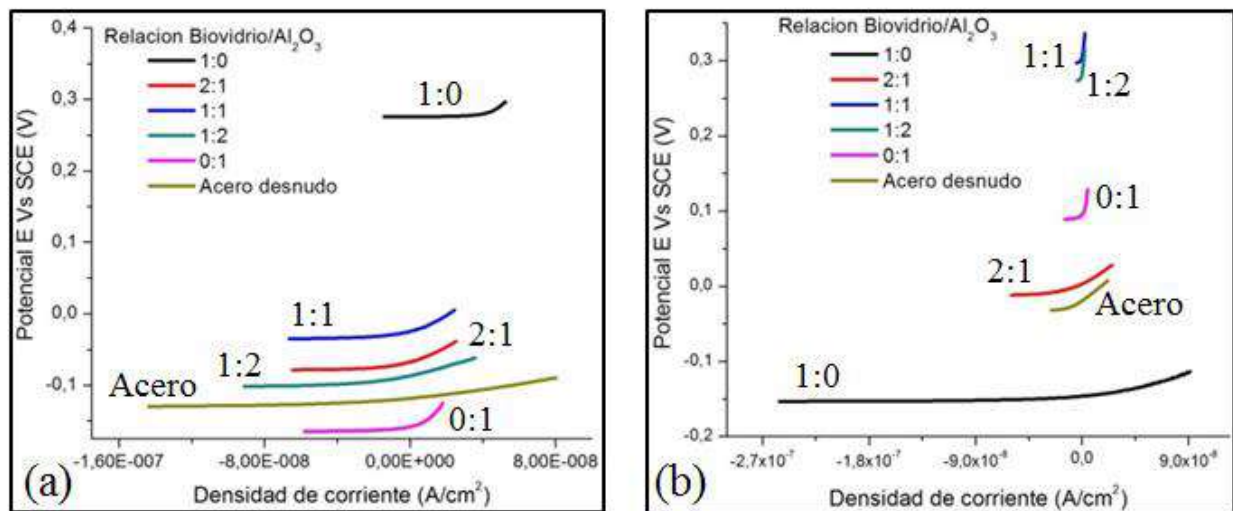


Figura 3. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos antes (a) y luego de su inmersión en SBF durante 7 días (b).

En la Figura 3(b), se observan las curvas de RPL para las muestras luego de siete días de inmersión. El cambio más llamativo de las curvas con relación a las obtenidas para las películas originales, ocurre para la probeta recubierta con biovidrio (Relación 1:0), encontrándose que su OCP se desplazó hacia una zona más noble o a un valor más positivo respecto a las demás relaciones. Es decir, dicha película tuvo un comportamiento más protector, característica proporcionada por la formación de una capa homogénea de apatitas después de los siete días de inmersión en SBF (ver Figura 2(c)). En este sentido, mediante pruebas de polarización potenciodinámica se determinó que el recubrimiento de biovidrio fue el único que aumentó la resistencia a la polarización por efecto de su inmersión en SBF, pasando de $2.498 \times 10^5 \text{ Ohm-cm}^2$ a $2.22 \times 10^6 \text{ Ohm-cm}^2$. Tales resultados permiten concluir que la capa de producto del fenómeno de bioactividad (apatitas) aumenta el carácter protector de la película sobre el sustrato.

4 CONCLUSIONES

En los composites Biovidrio/ Al_2O_3 , los átomos de aluminio sustituyen a los de calcio en el enlace Si-O-Ca, formándose el enlace Si-O-Al. Este nuevo enlace disminuye las características bioactivas del biovidrio dado que el aluminio actúa como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, necesarios para la nucleación de las apatitas desde el fluido fisiológico simulado.

Todos los recubrimientos sintetizados, el de biovidrio es el que le confiere menor carácter protector al acero AISI 316L al ponerlo en contacto con el fluido fisiológico simulado, por efecto de su alta reactividad con el medio. Sin embargo, tal comportamiento se invierte una vez se ha generado la capa de apatitas, que actúa como una barrera difusional a las especies electroactivas del medio, aumentándose la Resistencia a la Polarización de 2.5×10^5 a $2.2 \times 10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

La adición de alúmina a los recubrimientos de biovidrio aumenta la Resistencia a la Polarización del sustrato metálico, por efecto de la disminución de la reactividad del biovidrio con el medio.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de esta investigación, a través del proyecto 5441 “Obtención por sol-gel de recubrimientos de biovidrio reforzado con Al_2O_3 y TiO_2 sobre Ti6Al4V y acero inoxidable AISI 316L para su uso en implantes ortopédicos”.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sastre, R., De Aza, S., San Román, J., “Biomateriales”, Faenza, Italia, editado por Faenza Editrice Iberica S.L., 2004.
2. Ng, B.S., Annergren, I., Soutar, A.M., Khor, K.A., Jarfors, A.E., “Characterization of a duplex TiO_2/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement”, *Biomaterials*, Vol. 26, No. 10, pp. 1087-1095, 2005.
3. Quiroga, S., “Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/ TiO_2 en sus características bioactivas”, Trabajo de grado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2011.
4. Ravarian, R., Moztafzadeh, F., Solati Hashjin, M., Rabiee, S.M., Khoshakhlagh, P., Tahriri, M., “Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite”. *Ceramics International*, Vol. 36, No. 1, pp. 291-297, 2010.
5. Yoldas, B. E., “Alumina sol preparation from alkoxides”. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 54, pp. 289–290, 1975.
6. Majhi, A., Monash, P., Puhazhenth, G., “Fabrication and characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -clay composite ultrafiltration membrane for the separation of electrolytes from its aqueous solution”. *Journal of Membrane Science*, Vol. 340, No. 1, pp. 181-191, 2009.

7. Jing, Ch., Zhao, X., Zhang, Y., “Elimination of a zero-growth in thickness of Al_2O_3 protective film deposited by cycles of dip-coating method”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 42, pp. 151–156, 2007.
8. Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., “Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ bioglass”, *Ceramics International*, Vol. 36, No. 6, pp. 1911–1916, 2010.
9. Zhang, X., Wu, Y., He, S., Yang, D., “Investigation on the atomic oxygen erosion resistance of sol-gel alumina-silica composite films on Kapton”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 114, No. 1, pp. 179–184, 2009.