

OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DOBLE CAPA CON PARTÍCULAS BIOACTIVAS Y NANOTUBOS DE CARBONO PARA POSIBLES APLICACIONES BIOMÉDICAS

Lina Yáñez¹, Diana Arciniegas¹, Germán Sierra², Claudia García^{3*}
Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

¹Ingeniera Química. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

²Docente Facultad de Minas Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

³Docente Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

*Contacto: cpgarcia@unal.edu.co

RESUMEN

El acero inoxidable 316L se ha utilizado ampliamente en la fabricación de implantes y prótesis ya que el contenido de cromo en la estructura lo hace más resistente a la corrosión y su fase austenítica facilita su conformación y fabricación. Si bien este acero presenta buenas propiedades mecánicas, se ha visto que en el cuerpo humano se corroe con relativa facilidad, liberando iones que pueden llegar a ser tóxicos. Una alternativa para mejorar las prestaciones del acero inoxidable, la constituyen los recubrimientos bioactivos preparados por sol-gel. Además de constituir una protección frente a la corrosión, los recubrimientos bioactivos evitan el uso de mecanismos extrínsecos para fijar las prótesis. Sin embargo, es necesario mejorar los recubrimientos existentes hasta la fecha en cuanto a su adherencia al sustrato. Esto puede lograrse con la deposición de una capa que favorezca la interacción entre el sustrato y el recubrimiento. En el presente trabajo, se pretende mejorar la adherencia al sustrato de recubrimientos bioactivos, por medio de la deposición de una capa de nanotubos de carbono, que sirva de enlace entre el sustrato metálico y un recubrimiento vítreo bioactivo fabricado por la técnica sol-gel.

Palabras Clave: *Nanotubos de carbono, CVD, nanopartículas de titanio, partículas bioactivas.*

ABSTRACT

316L Stainless steel has been widely used in the manufacture of implants and prostheses. Its structure contains chromium making it more resistant to corrosion. Beside, its austenitic phase facilitates its production. Although this steel has good mechanical properties, it is seen that in the human body corrodes easily, releasing ions that can become toxic. An alternative to improve the performance of stainless steel, are bioactive coatings prepared by sol-gel. Besides constituting a protection against corrosion, bioactive coatings avoid the use of extrinsic mechanisms to attach the prosthesis. However, it is necessary to improve the existing coatings to date in their adhesion to the substrate. This can be achieved with the deposition of a layer which improves the interaction between the substrate and the coating. In the present work the aim is to improve the adhesion to the substrate of bioactive coatings, through the deposition of a layer of carbon nanotubes as a link between the metal substrate and bioactive glass coating manufactured by sol-gel.

Keywords: *Carbon nanotubes, CVD, bioactive particles, titanium nanoparticles.*

1. INTRODUCCIÓN

En los implantes y prótesis se usan varios tipos de materiales, tales como el acero inoxidable 316L y las aleaciones de Cobalto y Titanio, siendo estas dos últimas las más costosas, pero a su vez, las que mejores propiedades mecánicas poseen. Por esta razón se busca mejorar las propiedades de los que son fabricados con acero 316L. Una alternativa la constituyen recubrimientos bioactivos preparados por sol-gel [1] con el fin de reducir la corrosión del metal en el medio fisiológico y bioactivar la superficie del mismo. Esta bioactivación se ha visto mayoritariamente en los recubrimientos fabricados por sol-gel a los cuales se les ha añadido partículas bioactivas como las de Wollastonita que inducen la formación de apatita en la superficie. Los recubrimientos vítreos con partículas bioactivas de wollastonita mejoran la biocompatibilidad y la osteointegración, convirtiéndolos en importantes candidatos para ser usados como implantes de uso biomédico [2]. A pesar de los esfuerzos realizados, las propiedades tribológicas de los recubrimientos obtenidos por Sol-gel han sido poco estudiadas y se conoce que los recubrimientos presentan algunas falencias en cuanto a su adherencia al sustrato. Por esta razón, se propone el uso de nanotubos de carbono, como anclaje entre los recubrimientos y el sustrato. Los nanotubos de carbono poseen buenas propiedades eléctricas y superficiales, las cuales son muy importantes a la hora de fabricar implantes quirúrgicos. Por lo tanto, en el presente trabajo, se busca sintetizar un recubrimiento vítreo bioactivo con partículas de wollastonita depositado sobre una capa de nanotubos de carbono crecidos a partir de semillas de nanopartículas de titanio depositadas sobre un sustrato de acero inoxidable 316L y evaluar su resistencia a la corrosión en fluido fisiológico simulado (SBF) además de su adherencia al sustrato [3,4,5].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Sustrato

Como sustrato se usó Acero inoxidable 316L en forma de rectángulos de 1cm x 1.5cm y 0.5 cm. Los sustratos se pulieron por una sola cara, usando una serie de lijas de números 60, 80, 120,180, 220, 320, 400, 600, 800 y 1000. Se lavaron con detergente y luego con alcohol utilizando un baño de ultrasonido para quitar grasas e impurezas.

2.2 Recubrimientos de nano partículas de Titanio

Nano partículas de Titanio en su fase anatasa fueron usadas, a modo de semillas, como catalizadores para la posterior síntesis de CNT's por el método de CVD [6, 7]. Se prepararon suspensiones acuosas del 1% en peso de nanopartículas de titanio, utilizando como dispersante 0,5% en peso de policarboxilato de sodio [8]. Las nanopartículas de titanio se depositaron sobre los sustratos de acero inoxidable previamente pulido y lavado, mediante el método de inmersión-extracción. La suspensión depositada se dejó secar al aire.

2.3 Recubrimientos de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados por el método de CVD [6]. Las probetas recubiertas con las nano partículas de Titanio, se introdujeron en un tubo de cuarzo dentro de un horno eléctrico. Inicialmente se calentó el horno hasta llegar a una temperatura de 750° durante 40 minutos; luego, manteniéndose a esta temperatura, se hizo pasar una corriente de H₂ a 4 Bar con un caudal de 19,03

ml/min durante 40 minutos. Después de pasado este tiempo se conectó el horno con la salida de la corriente de metano, como fuente de carbono a 3,5 Bar con un caudal de 19,08 ml/min durante 60 minutos. Los nanotubos de carbono fueron caracterizados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar las características morfológicas de estos.

2.4 Recubrimientos de vidrio con partículas de wollastonita

Para la preparación de sol de sílice se partió de una reacción de catálisis ácida utilizando alcóxidos de sílice. Como precursores se usaron tetraetilortosilicato (TEOS, Merk) y metiltrietoxisilano (MTES, Merk). Como solvente se utilizó alcohol etílico absoluto anhidro (J.T Baker 99.7%) y como catalizadores se usaron ácido acético y ácido nítrico diluido 0,1 N. El aporte de agua se realizó a través del ácido nítrico. Fueron usadas las siguientes relaciones molares: TEOS:MTES de 40:60, H₂O:SiO₂ de 2:1 y H₂O:ácido acético de 10:1. La reacción para formar el sol se llevó a cabo a temperatura constante de 40°C y bajo agitación constante a 120 RPM durante 3 horas, obteniéndose un sol transparente e incoloro, con un pH entre 1 y 2.

Las suspensiones de las partículas de wollastonita en el sol, se prepararon adicionando 10% en peso de partículas y 3% con respecto al peso de las partículas de wollastonita de éster de fosfato como dispersante [9]. Con fines comparativos, se realizaron recubrimientos de sol con partículas de wollastonita directamente sobre el sustrato y recubrimientos depositados sobre las probetas recubiertas con los nanotubos de carbono, por el método de inmersión-extracción. Todas las capas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 450°C por un tiempo de 30 minutos. La integridad de las capas depositadas fue determinada por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.5 Caracterización mecánica de los recubrimientos

Para evaluar la adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato, se realizaron indentaciones con Rockwell C de 200µm de radio y variando las cargas desde 1Kg hasta 15Kg. Las indentaciones fueron realizadas en un durómetro universal. Para caracterizar las huellas dejadas por dichas indentaciones, se empleó microscopía óptica en un microscopio Nikkon. Las características de la huella dejada por la indentación dará cuenta de la integridad del recubrimiento de acuerdo con la carga aplicada, lo cual se puede relacionar con la capacidad del recubrimiento de permanecer adherido al sustrato al ser sometido a una carga determinada.

2.6 Curvas potenciodinámicas

Con el fin de estudiar la resistencia a la corrosión de las muestras con y sin NTCs, se evaluó su respuesta electroquímica realizando curvas potenciodinámicas, bajo condiciones que permitieran simular el entorno de trabajo al cual son expuestos estos materiales cuando se usan como implantes en organismos vivos. Las curvas de polarización fueron llevadas a cabo en una unidad de medida electroquímica GAMRY 600, utilizando una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo está constituido por la muestra, el electrodo de referencia es de calomelano saturado (ECS), y el electrodo auxiliar, una barra de grafito. Los ensayos se realizaron usando como electrolito, fluido fisiológico simulado (SBF) de pH 7.35. Las muestras se expusieron a tiempos de inmersión de 1 y 7 días en SBF a una temperatura de 37°C, para así evaluar el efecto de las reacciones de intercambio iónico a través del tiempo. La prueba se realizó desde -0.5V incrementando hasta 1.5V a una velocidad de barrido en potencial de 0.001V/s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del sustrato

Debido a que el acero es sometido a 750°C durante más de dos horas, se consideró necesario determinar la transformación que pudo haber sufrido éste. Para ello, se realizó un DRX de la muestra sin el tratamiento y con el tratamiento térmico como se ve en la Figura 1.

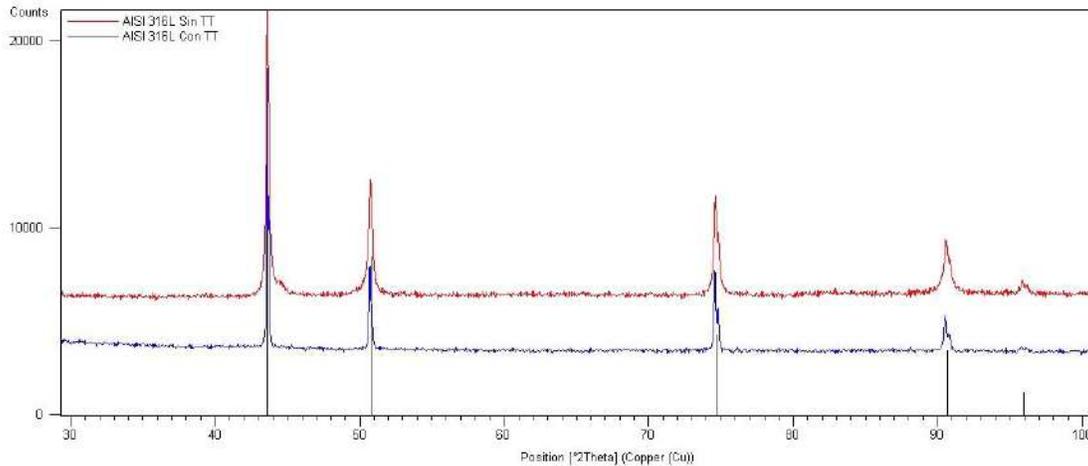


Figura 1. Difractograma del acero 316L con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico.

Con base en la figura anterior, es posible observar que el acero no sufre transformaciones de fase con el tratamiento térmico utilizado. Luego de revelar la microestructura del acero, no se observaron depositaciones de carburos en los bordes de grano.

3.2 Recubrimientos de nano partículas de Titanio

En la figura 1 se observa una imagen lograda en el microscopio electrónico de barrido, del acero 316L previamente pulido recubierto por una capa homogénea de nanopartículas de titanio en la superficie, aplicada mediante el método de inmersión-extracción. Con el método usado en el presente trabajo, se lograron buenos resultados en cuanto a distribución de las nanopartículas y adherencia de éstas al sustrato.

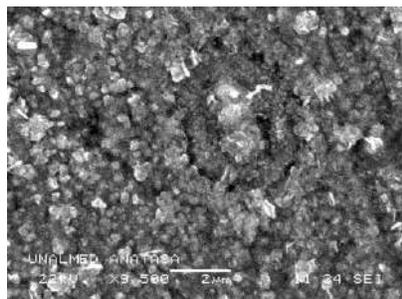


Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido para el acero 316L recubierto con nanopartículas de titanio (Anatasa)

3.3 Recubrimientos de nanotubos de carbono

Las características de la capa de nanotubos de carbono (NTC) depositadas sobre el sustrato metálico, se evidenciaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 2 muestra la formación de NTC en diferentes áreas del sustrato. Los NTCs midieron alrededor de 30 μm de longitud y se observan heterogéneamente distribuidos en la superficie del sustrato.

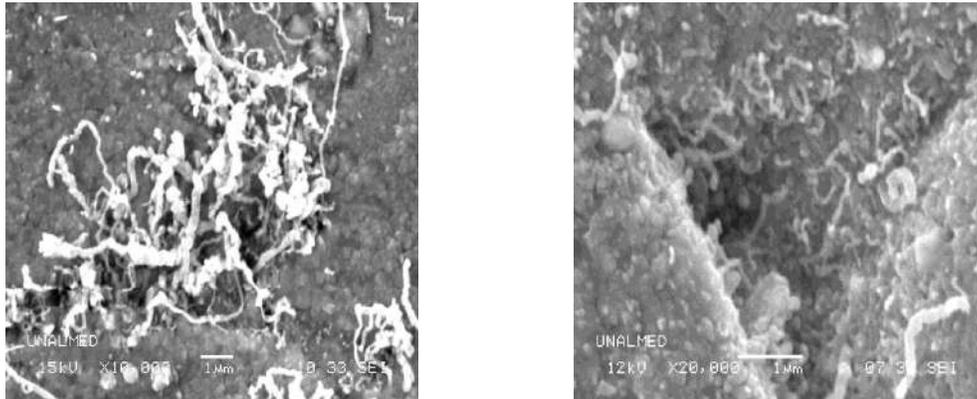


Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido de los nanotubos de carbono depositados sobre el recubrimiento de partículas de anatasa.

3.4 Recubrimientos sol-gel con partículas de Wollastonita

La suspensión de las partículas de wollastonita en el sol de sílice, se observa de color blanco y aspecto homogéneo. Este aspecto no mostró variaciones en sus características físicas, ni tampoco evidencias de gelificación en el tiempo de uso.

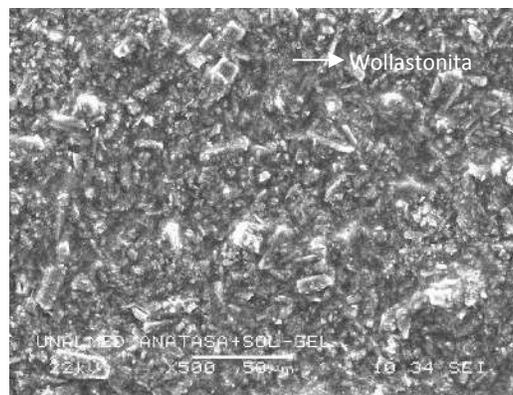


Figura 4. Recubrimientos sol-gel con partículas de Wollastonita sobre una película de nanopartículas de anatasa.

La Figura 4 muestra una fotomicrografía SEM de los recubrimientos obtenidos a partir de la deposición de las suspensiones de partículas de wollastonita en el sol de sílice y a su vez depositadas sobre la capa de nanotubos crecida sobre el sustrato metálico. Se destaca la forma tabular de las partículas de wollastonita que están distribuidas de forma homogénea en toda la superficie del sustrato.

Es posible observar la integridad del recubrimiento vítreo con partículas de wollastonita, el cual se encuentra libre de imperfecciones y/o grietas.

3.5 Caracterización mecánica de los recubrimientos

En la figura 5 se muestra la gráfica de radio vs. Carga para los sustratos recubiertos con y sin nanotubos.

Los recubrimientos vítreos depositados sobre nanotubos de carbono muestran un ligero mejor desempeño en cuanto a la resistencia a la carga dado que las huellas generadas por el indentador, son menores en relación con los recubrimientos sin CNTs. Esto implica que la presencia de los nanotubos previo a la depositación de los recubrimientos vítreos con partículas bioactivas, refuerza la cohesión del material usado como recubrimiento.

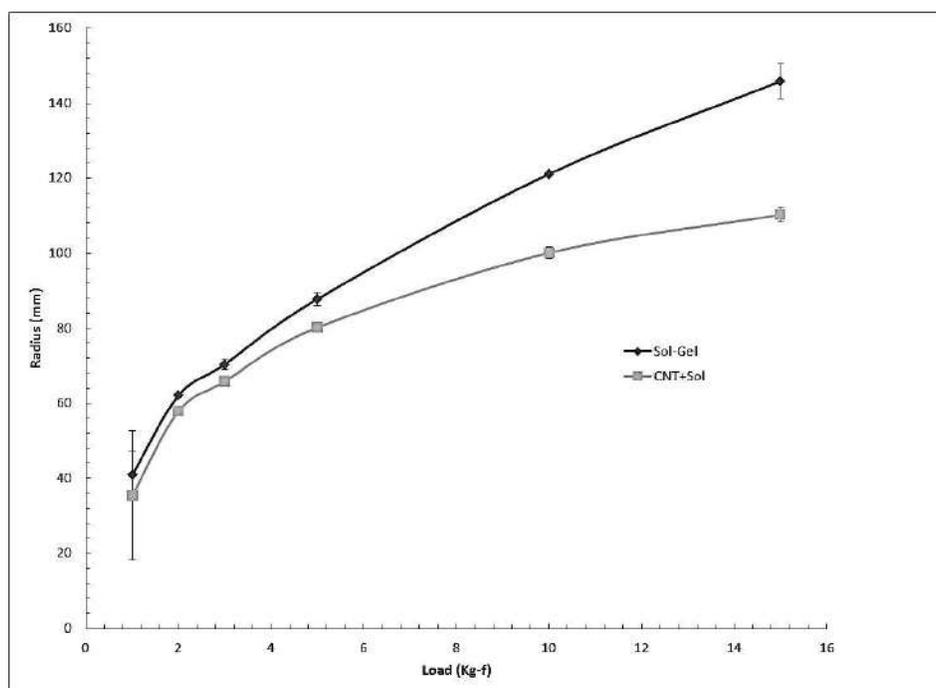


Figura 5. Radio vs. Carga y de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable directamente (sin nanotubos) y sobre una capa de nanotubos de carbono (con nanotubos de carbono).

3.6 Evaluación de la Corrosión

La figura 6 presenta las curvas de polarización de los recubrimientos obtenidos comparadas con la del acero desnudo, una vez expuestos a SBF a 37°C durante 1 y 7 días. Después de 24 horas de inmersión en SBF, las probetas con los dos tipos de recubrimientos, presentan un comportamiento ligeramente mejor que el acero desnudo. Ambos tipos de recubrimientos presentan curvas muy similares entre sí. La pasivación de las probetas recubiertas se presenta a corrientes hasta dos órdenes de magnitud menor que la del acero desnudo, aunque el voltaje de ruptura es menor en las probetas recubiertas que en el acero desnudo. Con un día de exposición a SBF, los recubrimientos no presentan grandes defectos y

como tienen en su superficie partículas bioactivas, promueven la reacción entre éstas y el SBF, comenzando el desarrollo de fases apatíticas en su superficie. Luego de 7 días de exposición en SBF, los recubrimientos con CNT y partículas bioactivas, presentan un comportamiento frente a la corrosión mejor que a 24 horas de exposición y mejor que el acero desnudo. Esto puede explicarse gracias a la formación y consolidación de fases apatíticas que pueden taponar los poros formados por el ataque de los electrolitos presentes en el SBF, tal como se referenció en trabajos anteriores [10]. Sin embargo, esto requiere corroborarse con análisis de FTIR y microscopía electrónica de barrido en la superficie de las muestras posteriormente a la inmersión en SBF.

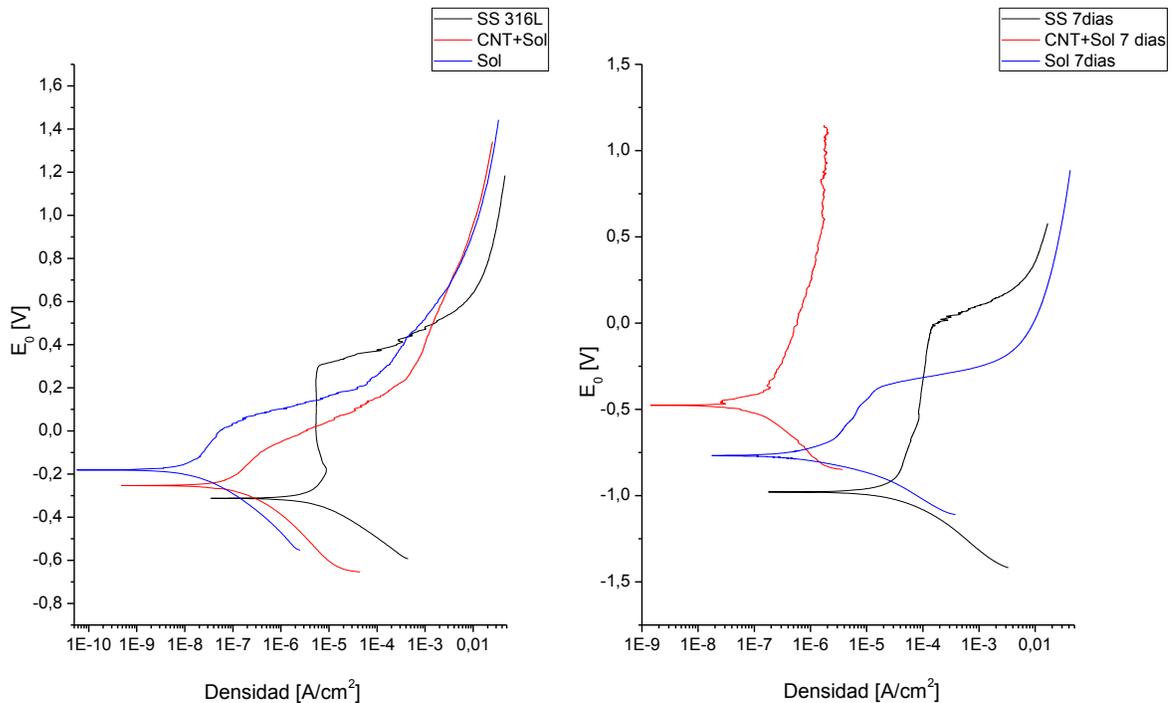


Figura 6. Curvas de polarización después de 1 y 7 días de inmersión en SBF, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

- Es posible sintetizar una capa no uniforme de nanotubos de carbono sobre acero inoxidable 316L, usando como semillas nanopartículas de anatasa depositadas a su vez por inmersión-extracción.
- Se pueden lograr recubrimientos vítreos bioactivos íntegros, sin defectos o descascaramientos sobre sustratos metálicos, mediante la técnica sol-gel.
- Mediante indentaciones con Rockwell C, se encontró que los recubrimientos en los cuales se incorporaron CNTs mostraron una ligera mayor resistencia, esto se evidenció en un menor tamaño de huella alcanzada con la indentación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. García , et al. , “Bioactive coatings prepared by sol–gel on stainless steel 316L”, *Journal of Non Crystalline Solids* 348, pp. 218-224, 2004
2. M.H. Fathi, A. Mohammadi (2008) Preparation and characterization of sol–gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. *Materials Science and Engineering A* 474, 128–133.
3. M.D Abad, et al, “Catalytic growth of carbon nanotubes on stainless steel: Characterization and frictional properties”, *Diamond & Related Materials* 17, pp 1853–1857, 2008
4. N. Sabeti Nejad., et al. “Direct growth of carbon nanotubes on Ar ion bombarded AISI 304 stainless steel substrates”, *Surface & Coatings Technology* 203 , pp. 2510–2513, 2009
5. *Material and coatings for medical devices: Cardiovascular. ASM materials for medical devices database comitee*, Publisher city: Materials Park, Ohio, pp 90-93, 2009
6. C. N. Rao, S. R. Yoganarasimhan and P. A. Faeth, "Mechanism of Crystal Structure Transformations:II", *Trans. Faraday Soc* 57, pp. 504 -507, 1961.
7. *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, edited by M.J. O’Connell, Publisher City: Menlo Park, California, pp 30-36, 2006
8. B. Faure, , J.S Lindeløv , M. Wahlberg, N. Adkins, P. Jackson , L. Bergström, “Spray drying of TiO₂ nanoparticles into redispersible granules”, *Powder Technology* 203, pp384–388, 2010
9. H. Ging, W. Li, and I. Linc, "Optimized phosphate ester structure for the dispersion of nano-size barium titanate in proper non-aqueous media", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 294, pp. 212–220, 2007.
10. Ballarre, J., Liu, Y., Mendoza, E., Schell, H., Díaz, F., Orellano, J.C., Fratzl, P., García, C. and Ceré, S.M. ‘Enhancing low cost stainless steel implants: bioactive silica-based sol-gel coatings with wollastonite particles’, *Int. J. Nano and Biomaterials*, Vol. 4, No. 1, pp.33–53. 2012