

Estudio de las Propiedades de Recubrimientos de Hidroxiapatita (HA) Depositados por Proyección Térmica por Plasma sobre Ti-6Al-4V

Study of the Properties of Coatings of Hydroxyapatite (HA) Deposited by Thermal Plasma on Ti-6Al-4V

Guillermo Arturo Muñoz Medina ^a *

^aDepartamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

Recibido: 2/08/2011; revisado: 24/10/2011; aceptado: 27/12/2011.

Resumen

El uso de recubrimientos de hidroxiapatita sintética (HA) para prótesis ortopédicas u odontológicas ha sido ampliamente usado alrededor del mundo en personas de todas las edades debido a que estos ayudan a una recuperación más rápida de los pacientes. El depósito mediante proyección térmica para este tipo de películas ha sido estudiado por distintos grupos de investigación usándose principalmente proyección térmica por plasma (PTP). La HA utilizada fue desarrollada en la Universidad de Antioquia por el método de precipitación, el cual se encuentra en proceso de patente, para estudiar su posible uso en aplicaciones biomédicas. El uso de Ti-6Al-4V se debe a que es la aleación más utilizada para este tipo de aplicaciones.

Palabras Claves: Hidroxiapatita, Proyección Térmica por Plasma, Osteointegración, Aplicaciones Biomédicas.

Abstract

The use of synthetic hydroxyapatite coatings (HA) for orthopedic or dental prosthesis has been widely used around the world in people of all ages because they help faster recovery of patients. The deposit by thermal spraying for these films has been studied by different research groups being used mainly by plasma thermal spraying (PTP). The HA used was developed at the University of Antioquia by the precipitation method, which is patent pending, to study its possible use in biomedical applications. Use of Ti-6Al-4V is because it is the most commonly used alloy for such applications.

Keywords: Hydroxyapatite, Plasma Thermal Spraying, Osseointegration, Biomedical Applications.

1. Introducción

El uso de materiales para tratar lesiones corporales ha sido una constante en la historia, desde los primitivos trozos de madera unidos por lianas vegetales usados por los hombres primitivos hasta las modernas prótesis recubiertas con biocerámicos. El hombre en su infinito ingenio ha ido evolucionando y mejorando día a día

estos dispositivos, todo ello con el fin de mejorar la calidad de vida de sus congéneres que lo necesitan, y a su vez, hacer la vida un poco más longeva.

Los materiales usados han sido de gran variedad, inicialmente madera, y en los últimos tiempos materiales poliméricos, aleaciones metálicas y biocerámicos. Pero estos materiales no pueden ser usados indiscriminadamente debido a que puede traer más problemas de los

* Actualmente en el Departamento de Física, Universidad de la Plata, Argentina.

que solucionan, es por ello que en el mundo se han desarrollado investigaciones para determinar el comportamiento y consecuencias de implantar un elemento extraño al cuerpo humano. En dichos estudios se ha llegado a un consenso respecto a la definición y clasificación de los biomateriales. Estos se definen, según el acuerdo alcanzado en el Consensus Conference of the European Society for Biomaterials celebrado en Chester (Inglaterra) en Marzo de 1986, como “cualquier sustancia o combinación de sustancias (a excepción de los fármacos), de origen natural (tejidos o proteínas animales) o sintético (metales, polímeros o cerámicos), que puedan ser usados por algún periodo de tiempo, como todo o como una parte de un sistema que trata, aumenta, o reemplaza algún tejido, órgano o función del cuerpo”[1]. En esta definición sobresalen los biocerámicos como la HA, debido a que su uso ha sido favorable en el tratamiento de lesiones óseas disminuyendo el uso de fármacos y mejorando ostensiblemente el tiempo y calidad de la recuperación en los pacientes [1].

1.1. Hidroxiapatita (HA)

La hidroxiapatita constituye aproximadamente el 65 % de la componente mineral del hueso humano, (presencia que depende de factores como la edad, la alimentación y la salud en general) es una estructura cristalina cuya síntesis ha sido perfeccionada en el último siglo por distintos métodos de producción. La síntesis de hidroxiapatita en laboratorios especializados, unido al desarrollo de recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos ha abierto la puerta a la creación de prótesis ortopédicas u odontológicas las cuales han probado ser eficaces para pacientes de todas las edades.

La HA sintética emula a su par natural, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, la cual es constituida principalmente por fósforo y calcio con una relación Ca/P ideal de 1.67. El primer investigador que usó HA sintética fue Werner en 1798; sin embargo, fue en el año 1926, con el desarrollo de la difracción de rayos X, que se comprobó la presencia de una fase inorgánica del hueso la cual fue llamada apatita [2]. A partir de ese momento se empezaron a hacer estudios en animales y humanos donde se comprobó el fenómeno de osteointegración, el cual consiste en que las células óseas (osteoblastos) se fijan y absorben la HA sintética formando tejido nuevo [1]. El primer implante de una prótesis recubierta con HA fue hecho en 1986, el estudio fue hecho en conejos, su principal conclusión fue: el recubrimiento de prótesis de titanio estudiados en animales conlleva a un notorio efecto benéfico y puede además ser usa-

do para implantes articulares humanos, esta aplicación fue reglamentada por la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) en 1988 [3].

En las síntesis hechas en los laboratorios se pueden obtener relaciones de Ca/P entre 1.3 y 2, las cuales son aceptables para recubrimientos con aplicaciones médicas. A pesar de que la relación Ca/P es importante, no es tan relevante como la cristalinidad de la hidroxiapatita y el espesor del recubrimiento final el cual no debe ser menor de $30\mu\text{m}$, ya que se degradaría prematuramente, ni mayor de $150\mu\text{m}$ debido a que los esfuerzos por tensiones fracturarían el mismo o se podrían presentar problemas de adhesión, un espesor óptimo estaría en el rango entre los $80\mu\text{m}$ y $130\mu\text{m}$ [1].

En cuanto al porcentaje de hidroxiapatita en el hueso, éste depende de muchos factores como son: la edad, antecedentes alimentarios y enfermedades, a pesar de esto, se aceptan órdenes de concentración entre el 60 % y el 70 % en una persona sana. Es en este porcentaje donde radica la importancia de los estudios de recubrimientos de hidroxiapatita en prótesis ortopédicas u odontológicas, ya que debido a esta concentración se puede presentar un proceso llamado osteointegración, el cual consiste en que la HA depositada en la prótesis es reabsorbida por el cuerpo, esto conlleva a que la fractura sane en menor tiempo, y además, los efectos de rechazo por parte del cuerpo disminuyan sustancialmente. Esto ha sido verificado en estudios de prótesis de cadera recubiertos con HA (97 % de pureza) depositada mediante proyección térmica por plasma sobre Ti-6Al-4V con espesores de $130\mu\text{m} (\pm 30\mu\text{m})$, realizados en pacientes con edades que oscilan entre 30 y 72 años por parte de J. M. Navarrete et. al., en el Hospital Español de México (México D. F.) donde se detectó mediante seguimientos radiográficos un crecimiento de tejido óseo a partir de la décima semana de ser implantada la prótesis [4].

1.2. Proyección Térmica por Arco no Transfrido (PTP)

La antorcha de plasma está basada en el generador de plasma tipo Gerdien - Lotz (1922). El proceso de proyección por plasma fue patentado por Gage et. al. (1962), así como Giannini por y Ducati en 1960. La antorcha de plasma (Fig. 1) consta de un ánodo circular usualmente de Cobre (1) y un cátodo de Tungsteno aleado con Torio (2) y entre ellos se produce una descarga de arco eléctrico a partir de la aplicación de una corriente continua que se alimenta en los electrodos (3 y 4), los gases de trabajo son inyectados por (5). Los polvos son inyectados a la llama por (6), para luego ser proyectados y depositados sobre el sustrato [5]. Los

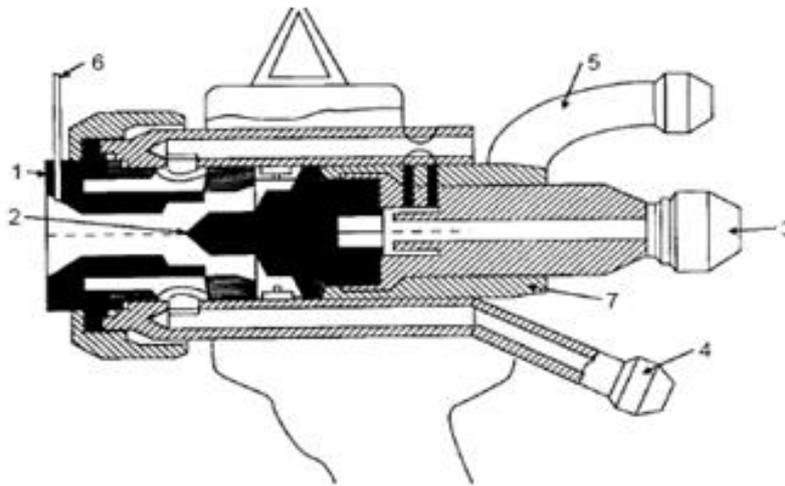


Figura 1. Esquema de una antorcha de Plasma. Tomado Ref. [5].

nombres específicos de cada una de las partes de la antorcha de plasma utilizada en la presente investigación serán descritos más adelante. Dicho arreglo se observa en la Figura 1

La PTP requiere un dispositivo que cree las condiciones necesarias para generar una alta temperatura, para este caso el jet de plasma. La temperatura que puede alcanzar este jet es del orden de los 17.000 K y depende principalmente de la corriente aplicada para la formación del arco eléctrico y del tipo y flujo de los gases formadores del plasma [6]. Por ser un proceso de depósito donde la temperatura es más alta respecto a otras técnicas como la PTC (3200 °C aproximadamente), se espera que las partículas fundan de una mejor manera, lo que conlleva a la elaboración de un recubrimiento más uniforme, con un factor de empaquetamiento más alto y en consecuencia con una porosidad baja. Estas características redundan en una mejor respuesta del recubrimiento para ciertas aplicaciones.

2. Metodología Experimental

Los recubrimientos por PTP fueron depositados en el laboratorio de cerámicos y tratamientos de superficies de la Universidad de Limoges (Francia), con una antorcha de PTF4. El equipo utilizado se muestra en la Figura 2. En la foto a, se muestra la antorcha PTF4 utilizada para depositar los recubrimientos, así como el

portamuestras y los sistemas de desplazamiento vertical y horizontal de dicha antorcha. En b, se muestra de una manera más detallada el portamuestras y la forma en que se fijan las probetas de trabajo, también aparecen la boquilla que es el lugar por donde sale el jet de plasma, y los sistemas de refrigeración por aire comprimido, y por último también se muestra el sistema de traslación y rotación del portamuestras. En c, se muestra el esquema general del equipo utilizado para hacer los depósitos de la HA. Siendo, 1) antorcha de plasma, 2) fuente de corriente, 3) Hidrógeno, 4) Argón, 5) medidores de flujo de gases, 6) sistema de mezcla de gases para la generación del plasma, 7) medidor del gas portador de los polvos, 8) distribuidor de polvos, 9) inyector de polvos, 10) bomba de agua para refrigerar la antorcha, 11) flujómetro para el agua que refrigera la antorcha, 12) compresor de aire, 13) flujómetros para el aire comprimido, 14) sistemas de refrigeración por aire comprimido, 15) portamuestras, 16) muestras.

2.1. Condiciones Experimentales

Las condiciones utilizadas para la PTP se muestran en la Tabla 1 en ella la variable principal fue la temperatura del plasma, dicha variación se obtiene modificando los valores de potencia eléctrica y/o flujo de gases de trabajo.

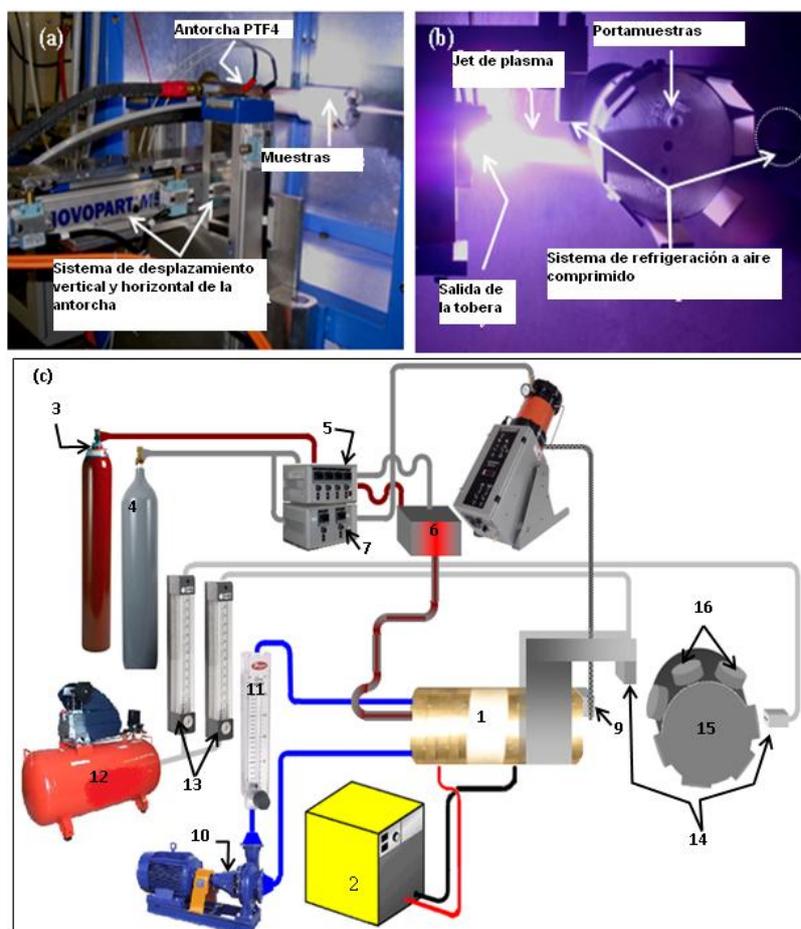


Figura 2. Equipo de PTP. Imagen facilitada por el Ph.D. Fabio Vargas.

Tabla 1. Condiciones Experimentales PTP.

Muestra	Relación Ar/H ₂ (NL/ min)	Corriente (A)	Voltaje (V)	Potencia (kW)	Temperatura Pre calentamiento (°C)	Gas portador Ar (NL/ min)	Flujo de Polvos (g/min)
HA 1	40/30	700	36.1	25.27	150	10	10

3. Resultados

3.1. Polvos de Hidroxiapatita

Después de ser sintetizados por el método de precipitación en los laboratorios especializados de la Universidad de Antioquia, el material pulverizado fue sometido a distintas pruebas de caracterización como son: difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (WD-FRX). Todo esto con el fin de determinar la cristalinidad y fases presentes y relación Ca/P. Los resultados obtenidos y su análisis se presentan a continuación.

3.1.1. Difracción de Rayos X

Esta caracterización es utilizada con la finalidad de asegurar la cristalinidad de la HA sintetizada ya que esta característica es muy relevante si a futuro se quiere tener aplicaciones en ortopedia u odontología. Se tomó una muestra representativa para el análisis por DRX en el difractómetro PANalytical referencia X^{pert} PRO MPD con fuente de radiación de cobre (CuK α , $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), polarizado con una potencia de 1.8 KW en el rango de 2θ entre 10° y 60° , con un paso de 0.02° por paso. La variación en el paso se hizo debido a que se requería un análisis más detallado de los polvos en lo concier-

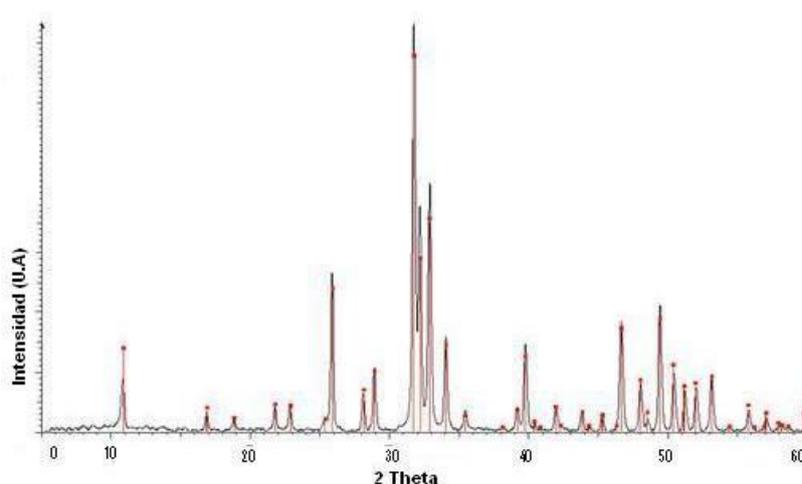


Figura 3. Difractograma de Rayos X de los polvos de HA.

te a su cristalinidad y fases presentes. El difractograma obtenido se observa en la Figura 3.

El análisis de este difractograma fue realizado con el software TOPAS 3 perteneciente al laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, donde se encontró en la base de datos asociada a este software un patrón de HA (rojo en la Fig. 3) a partir del cual se identificaron los picos característicos del material sintetizado. Se evidencia claramente una concordancia bastante alta entre la HA sintetizada y el patrón suministrado en dicho soft-

ware. Los picos asociados a los fosfatos tricálcico y tetracálcico no están presentes por lo que se puede afirmar que se trata de HA de alta pureza [7]. Además se comprobó que esta fase posee una celda cristalina hexagonal con parámetros de red $a = 9.37$ y $c = 6.84$. La relación molar Ca/P obtenida es de 1.715, la cual se encuentra en el rango entre 1.4 y 2 que recomienda la literatura, siendo 1.64 la relación ideal. El equipo utilizado fue el espectrómetro marca Thermo, referencia Optimix RLX. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. Composición por Compuestos y Elementos de la HA.

Elemento/Compuesto	Porcentaje en Peso	Error	Número de Moles
Ca	40.22	0.18	1.0035
P	18.12	0.11	0.5851
CaO	56.27	0.17	N.A.
P ₂ O ₅	41.53	0.13	N.A.

3.2. Recubrimientos de Hidroxiapatita por PTP

Los recubrimientos por PTP fueron obtenidos según las condiciones experimentales reseñadas en la tabla 1. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

3.2.1. Caracterización por Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica fundamental para el análisis de este tipo de aplicaciones, ya que permite identificar las fases que se tienen después de la proyección, la cristalinidad, magnitud y tipo de tensiones residuales y la variación en los parámetros de red

entre otros resultados. A continuación se presentan el difractograma obtenido para el recubrimiento elaborado mediante PTP de HA en las condiciones descritas anteriormente.

3.2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

Con la caracterización por fluorescencia de rayos X se buscó cuantificar el porcentaje de CaO presente en el recubrimiento, el cual es de vital importancia en el análisis e identificación de fases nuevas. A continuación se presenta una tabla con los resultados obtenidos:

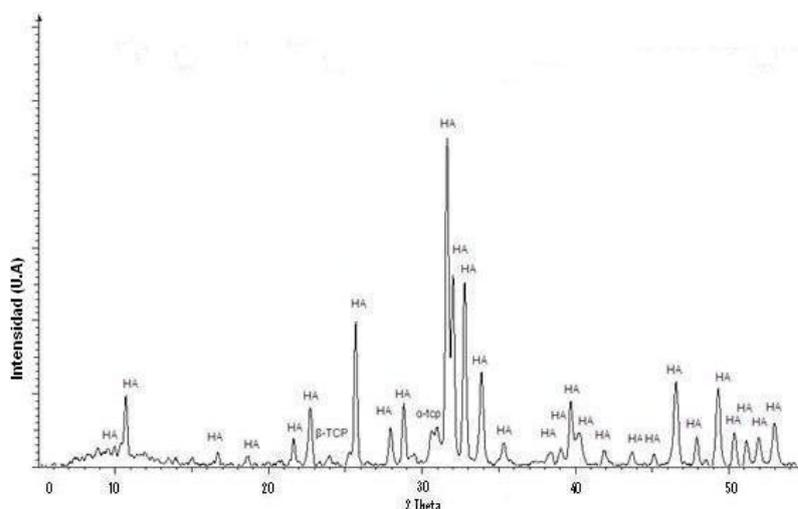


Figura 4. Difractograma condición HA 1.

Tabla 3. Caracterización por FRX de los Recubrimientos de HA por PTP.

Condición de Proyección	Porcentaje de CaO	Error
HA 1	55.64	0.25

Para este análisis se parte de un porcentaje de CaO de 56.27 que fue el obtenido en la caracterización de los polvos de HA antes de la proyección, dicho porcentaje es el óptimo para estas aplicaciones lo cual se vio reflejado en el difractograma mostrado en la Figura 4, en donde se tuvo un resultado sobresaliente al ser cotejado con un patrón de HA. Las variaciones en el porcentaje de CaO suponen la aparición de fosfato tricálcico y fosfato tetracálcico (α -TCP y β -TCP respectivamente) según se observa en la figura anteriormente mencionada. La condición HA 1 presenta el porcentaje de CaO de 55.64 el cual es muy cercano al de referencia, debido a esto se espera la presencia de picos asociados a α -TCP y β -TCP con baja intensidad, como se observa en el difractograma de la Figura 4.

4. Conclusiones

- La HA sintetizada en la Universidad de Antioquia cumple, en primera aproximación, con los propiedades necesarias para su uso en procedimientos médi-

cos.

- Los recubrimientos proyectados por proyección térmica por plasma cumplen con lo esperado para este tipo de aplicaciones.
- Se necesitan estudios complementarios para verificar el comportamiento in vivo de los recubrimientos.

Referencias

- Pizá Vallespir. Clavos de fijación externa recubiertos de Hidroxiapatita: Estudio clínico en alargamiento de extremidades. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, p.p. 115, 2001.
- W.L. Jaffe, D. Scott. Current Concepts Review - Total Hip Arthroplasty with Hydroxyapatite-Coated Prostheses, The Journal de Bone Joint Surgery. Núm. 78, p.p. 1918-1934, 1996.
- R. Petit. The use of hydroxyapatite in orthopaedic surgery: a ten-year review, European Journal of Orthopaedic Surgery Traumatology. Vol. 9, p.p. 71-74, 1999.
- J. M. Navarrete, F. Gil-Orbezo, C. Trueba-Davilillo, Ll. Carrera, A. Navarro Quillis, Estudio de la osteointegración del vástago femoral revestido de Hidroxiapatita mediante tomografía computada. Acta Ortopédica Mexicana. Volumen 6, p.p. 287 ? 291, 2003.
- Pawlowski, L. The science and engineering of thermal spray coatings. Wiley. Segunda edición, p.p. 95-120, 2008.
- R. B. Heimann. Plasma-Spray coating: Principles and applications. VCH. Primera edición, p.p. 23-26, 1996.
- M.F. Morks, A. Kobayashi. Influence of spray parameters on the microstructure and mechanical properties of gas-tunnel plasma sprayed hydroxyapatite coatings. Materials science Ingeniering B, p.p. 209-215, 2007.