

Obtención de compuesto de Ti – HA por sinterizado a baja temperatura.

Luciano S. Grinschpun¹, Carlos R. Oldani¹ y E. M. Schneiter^{1,2}

¹ *Departamento de Materiales y Tecnología, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina*

² *Instituto de Astronomía Teórica y Experimental, CONICET, Córdoba, Argentina*

Fecha de recepción del manuscrito: 23/02/2021

Fecha de aceptación del manuscrito: 26/10/2021

Fecha de publicación: 31/10/2021

Resumen—Desde el punto de vista de la ingeniería, uno de los factores que determina el éxito del proceso de osteointegración de una prótesis metálica es el relacionado con el material del implante. Entre los diversos biomateriales, el titanio es un material bioinerte que no desarrolla procesos inflamatorios, lo que generaría el rechazo del material. Por otro lado, la hidroxiapatita (HA) es un cerámico bioactivo que incentiva la adhesión celular. Se espera, por lo tanto, que un material compuesto de titanio e hidroxiapatita promueva un proceso de osteointegración uniendo al implante de titanio con el tejido óseo. El problema es que la HA se descompone a las altas temperaturas de sinterización del titanio (mayor a los 1000 °C). En este trabajo se exponen los resultados obtenidos en el desarrollo de un método para fabricar mediante técnica pulvimetalúrgica, un biomaterial a base de titanio que contiene partículas de hidroxiapatita como agente bioactivo. El proceso propuesto requiere sinterizar a baja temperatura para evitar las reacciones químicas que ocurren a las temperaturas usuales de sinterizado del titanio. En este trabajo se consiguió fabricar un compuesto de titanio-hidroxiapatita sinterizado a una temperatura de 800°C. El compuesto obtenido presenta un módulo elástico comprendido dentro del rango de valores del hueso cortical.

Palabras clave—Biomateriales, compuestos, hidroxiapatita, sinterizado, titanio

Abstract—From the engineering point of view, one of the factors that determine the success of a metallic prosthesis in the process of osteointegration is related to the implant material. In this sense, the study of the response of the organism to a strange body is somehow a description of the immunologic response of the organism to implanted materials. Since the forties, studies that describe the biological phenomena that take place when a strange body is introduced into the organism have been carried on. Among the several materials studied, titanium is the bio-inert material that does not develop inflammatory processes that does not generate rejection from the body. But, due to its resistance to corrosion it does not promote osteointegration processes since there is no bond between the titanium and the bone-tissue. This work presents the results obtained in the development of a laboratory method to manufacture a titanium-based biomaterial that contains hydroxyapatite as a bioactive agent using powder metallurgical technique.

Keywords—Biomaterials, composites, hydroxyapatite, sintering, titanium.

INTRODUCCIÓN

Las pruebas in vivo realizadas en 1951 por Leventhal (Leventhal, 1951) mostraron que el titanio (Ti) era un material sorprendente que permitía unir e integrar tejido óseo sin afectar de manera perjudicial al tejido circundante logrando una unión firme. Los trabajos realizados por Breine et al. (1964); Brånemark et al. (1969); Brånemark (1977) documentan extensamente este fenómeno y muestran la viabilidad del Ti y de algunas de sus aleaciones para ser utilizado

como material para fabricar prótesis óseas. En Brånemark (1977) se acuñó el término osteointegración para indicar los fenómenos de unión hueso-prótesis estudiados por él y sus equipos. Desde el punto de vista de la ingeniería uno de los factores que determina el éxito de una prótesis metálica en el proceso de osteointegración está relacionado con el material del implante (Albrektsson et al., 1981). Por otro lado la respuesta a cuerpos extraños del organismo describe la respuesta inmunológica no especificada del organismo frente a materiales implantados (Rolfe et al., 2011; Anderson, 2001). Distintos estudios muestran que el Ti usado como material de implante óseo, presenta dos respuestas: 1. Encapsulamiento fibroso 2. Puede actuar como andamio (scaffold) que permita la adhesión y crecimiento de tejido óseo (Weiss, 1987; Schroeder et al., 1981). El fenómeno indicado en el segundo

punto es el que ha permitido el desarrollo de líneas de investigación que han mostrado buenos resultados hasta el momento y ha permitido el uso del Ti en la fabricación de distintos tipos de prótesis para remplazo óseo (Leventhal, 1951; Breine et al., 1964; Brånemark et al., 1969; Branemark, 1977). La terminología utilizada para describir al Ti como biomaterial se basa en la respuesta biológica de organismos vivos frente a cuerpos extraños. Es así que se define al Ti como material biocompatible debido a que no se produce un rechazo del material por parte del organismo, desencadenando un proceso inflamatorio. Para el Ti, la interacción con tejido óseo genera una buena adhesión que permite la fijación de la prótesis (Branemark, 1977). Por otro lado, el carácter bioinerte del titanio debido a la muy buena resistencia a la corrosión de este metal no promueve procesos biológicos que formen una unión química entre hueso e implante siendo la causa de fijación de la prótesis al sustrato óseo, la interferencia mecánica que se produce cuando crece el hueso sobre la superficie del implante. Distintos autores han estudiado métodos para promover y acelerar el crecimiento de tejido óseo sobre la superficie de una prótesis incorporando agentes tales como: factores de crecimientos (Froum et al., 2002; Forni et al., 2013), recubrimientos biocerámicos (Melero et al., 2011; Faig-Martí y Gil-Mur, 2008; Park et al., 2010) o realizando tratamientos superficiales al Ti (Lario-Femenía et al., 2016; Le Guéhennec et al., 2007). Uno de los métodos utilizados para dar propiedades bioactivas a las prótesis fabricadas con titanio es la incorporación de hidroxiapatita en las superficies. Este biocerámico, componente principal del tejido óseo, funciona como un material que el organismo reconoce, favoreciendo el proceso de osteointegración (Canavosio L., 2010). Para el caso de los biocerámicos existen distintas técnicas que permiten incorporar recubrimientos de hidroxiapatita al titanio con el objetivo de mejorar la interfaz hueso-implante a largo plazo (L. E. Valenti y Giacomelli, 2015; Paz et al., 2011). En este caso el problema se debe a que la interfaz Ti- HA presenta una unión con pobres propiedades mecánicas [20-21]. Integrar en un proceso de fabricación, técnicas que permitan obtener un compuesto de titanio que contenga HA, plantea algunos problemas constructivos para las muestras. Canavosio L. (2010) señalan los problemas de sinterizar muestras a partir de un mezcla de polvo de titanio e hidroxiapatita a temperaturas por encima de los 1000 °C. Estos autores indican que las muestras que obtenían, presentaban desgranamiento al final del tratamiento térmico, o se desgranaban a los pocos días. Distintos autores (Yang et al., 2004; Momose, 2009; Marcelo et al., 2006; Balbinotti, 2011) han estudiado el proceso de descomposición de la hidroxiapatita en presencia de titanio en polvo a alta temperatura, indicando que el problema se debe a la alta reactividad del titanio y el calcio. Durante el sinterizado a temperaturas superiores a los 1000 °C se forman titanatos de calcio (Ca TiO_3) y compuestos de titanio y fósforo del tipo Ti_xP_y que se depositan en las partículas de titanio dando como resultado compuestos con pobres propiedades mecánica. Una manera de incorporar hidroxiapatita a un compuesto de Ti sería bajar la temperatura de sinterizado. En este trabajo se propuso desarrollar una técnicas de laboratorio para la fabricación de un compuesto sinterizado de una mezcla de hidruro de titanio en polvo e hidroxiapatita de origen bobino en condiciones tales de sinterizado que eviten las reacciones químicas entre titanio e

hidroxiapatita que ocurren a las temperaturas usuales de sinterizado de este metal (1000 C- 1300 C).

MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de poder comparar, en este trabajo se fabricaron dos tipos de muestra: 1 - titanio denso y 2 –compuesto titanio-hidroxiapatita. En la fabricación de las muestras se uso polvo de hidruro de titanio (TiH_2) (Sigma Aldrich mesh-325) como fuente de titanio metálico e hidroxiapatita de origen bobino. La forma de preparación de las muestras son similares a las utilizadas por Padilla (2013). Las muestra se compactaron en matriz de acero cilíndrica de diámetro 8 mm. Los verdes para sinterizado se fabricaron por compactado de una mezcla de polvos en fracciones de 1 g de hidruro de titanio para la muestra de titanio denso y el mismo peso total para la muestra 2 donde el 20% en peso correspondía a la hidroxiapatita. Para la mezcla de polvos previo a la operación de compactado, se utilizó mezclador de vidrio en Y. El prensado de los polvos se realizó en matriz metálica cilíndrica uniaxial de simple efecto. La presión de compactación de los verdes fue de 140 MPa. El sinterizado se realizó en horno con cámara tubular de acero inoxidable con atmósfera protectora de Argón 5.0. El ciclo térmico seguido (Oldani y Padilla, 2015) fue: deshidruración: 30 minutos a 500°C, sinterizado: 90 minutos a 800°C, enfriamiento en atmósfera de argón hasta temperatura ambiente. Las muestras obtenidas fueron preparadas mediante técnica metalográfica y analizadas usando microscopía óptica convencional. La caracterización mecánica se hizo mediante ensayo de compresión con máquina universal INSTRON 4486 (INTI Córdoba). La detección de elementos químicos presentes en las muestras se hizo con difracción de rayos X (XRD) con difractor Philips PW 1800/10. (LAMARX-Famaf).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la imagen metalográfica del compuesto titanio-hidroxiapatita (ver Fig. 1) se observan partículas de hidroxiapatita con distribución uniforme (zona de color gris indicadas en la imagen), rodeadas de matriz metálica de Ti (zona claras indicadas en la imagen). Debido a la falta de unión química entre el Ti y la HA, la fijación de las partículas de hidroxiapatita al compuesto se debe a la interferencia mecánica entre partícula y matriz metálica, la que ocurre una vez que el titanio densifica como resultado del proceso de sinterizado. Los huecos que se observan en la Fig. 1 (zona oscuras indicadas en la imagen) se deben a partículas de hidroxiapatita faltantes en la muestra que se desprendieron durante el proceso de pulido de la muestra metalográfica. La matriz metálica presenta porosidad intrínseca homogénea con poros de morfología irregular. De la caracterización mecánica se obtuvieron los siguientes resultados: para titanio denso, módulo elástico $E = 18 \text{ GPa}$ y para el compuesto titanio-hidroxiapatita, módulo elástico $E = 15,5 \text{ GPa}$. Ambos valores están comprendido dentro del rango del hueso cortical que esta en el rango de 10 a 30 GPa (Oldani y Padilla, 2015).

La temperatura de sinterizado usada en la fabricación del compuesto da como resultado una matriz metálica de titanio con características de sinterizado incompleto. En la imagen metalográfica se observan zonas metálicas con porosidad in-

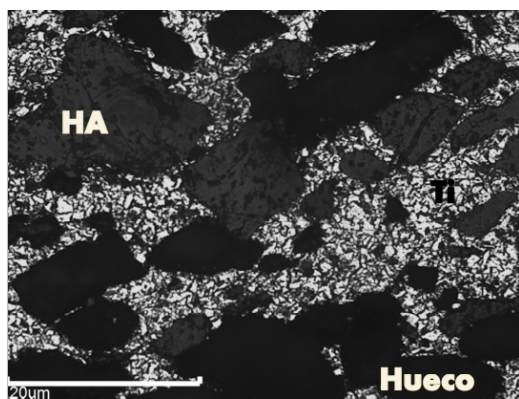


Fig. 1: Metalografía del compuesto Ti-HA.

trínseca y poros de formas irregulares. Esta estructura es propia de un proceso de sinterizado incompleto. A esto se debe la diferencia entre el módulo elástico teórico de titanio (110 GPa) y el del compuesto titanio-hidroxiapatita obtenido en este trabajo.

La falta de unión química entre la matriz de titanio y las partículas de hidroxiapatita permite pensar al compuesto como un material poroso donde los lugares en la matriz ocupados por partículas de hidroxiapatita actúan como huecos disminuyendo el módulo elástico del material. La diferencia de módulo elástico entre el material de titanio denso y el compuesto titanio-hidroxiapatita la diferencia se debería a la misma causa. Los estudios de caracterización superficial mediante difracción de rayos X indican que la muestra del compuesto titanio-hidroxiapatita presenta picos característicos 20-40 coincidentes con los del titanio metálico (puntos llenos en la Fig. 2) y picos en el rango de 31 a 34 correspondientes a la hidroxiapatita de calcio (rombos en la Fig. 2). Esto indica que el material está compuesto de sustancias simples. Esto sugiere que la temperatura de sinterizado usada en la fabricación del compuesto fue lo suficientemente baja como para que no ocurrieran las reacciones de descomposición de la hidroxiapatita durante el sinterizado.

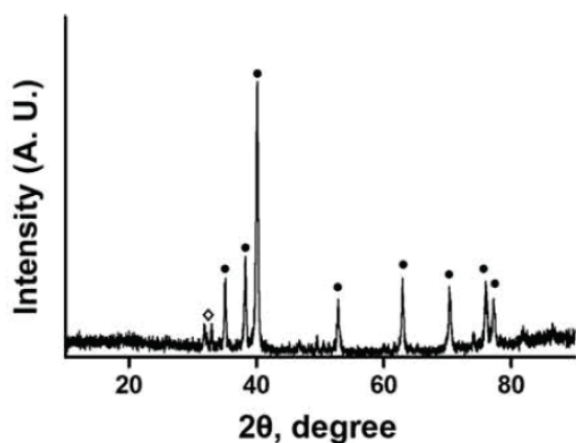


Fig. 2: ig. 2. Diagrama de DRX de la muestra de compuesto Ti - HA.

CONCLUSIONES

En este trabajo se buscó desarrollar una técnica de fabricación por sinterizado de un biomaterial de titanio e hidroxiapatita para uso en implantología ósea. Se pudo desarrollar un método para fabricar un compuesto de titanio-hidroxiapatita sinterizado a una temperatura de 800 °C. Esta baja temperatura de sinterizado provoca dos efectos: por un lado permite que la HA incorporada como partículas en el compuesto no se degrade químicamente, manteniendo sus características cristalográficas iniciales y su bioactividad. Por otra parte, la baja temperatura de tratamiento provoca la presencia de microporosidad debida al sinterizado incompleto que sumado a las partículas de HA, que se comportan como huecos en la matriz de titanio, dan como resultado una disminución del módulo elástico del material. El compuesto obtenido presenta un módulo elástico de 15,5 GPa, valor comprendido dentro del rango de valores del hueso cortical.

REFERENCIAS

- [1] Albrektsson, T., Brånemark, P.-I., Hansson, H.-A., y Lindström, J. (1981). "Osseointegrated titanium implants: requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man". *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 52(2):155–170.
- [2] Anderson, J. M. (2001). "Biological responses to materials". *Annual review of materials research*, 31(1):81–110.
- [3] Balbinotti, P. (2011). *Elaboração e caracterização de compósitos titânio/hidroxiapatita por metalurgia do pó para aplicações biomédica*, Tesis doctoral. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Estado de Santa Catarina, Brazil.
- [4] Brånemark, P.-I. (1977). "Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. experience from a 10-year period". *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. Suppl.*, 16.
- [5] Brånemark, P.-I., Breine, U., Adell, R., Hansson, B., Lindström, J., y Ohlsson, Å. (1969). "Intra-osseous anchorage of dental prostheses: I. experimental studies". *Scandinavian journal of plastic and reconstructive surgery*, 3(2):81–100.
- [6] Breine, U., Johansson, B., Roylance, P., Roeckert, H., y Yoffey, J. (1964). "Regeneration of bone marrow. a clinical and experimental study following removal of bone marrow by curettage." *Acta anatomica*, 59:1.
- [7] Canavosio L., G. M. (2010). *Sinterizado de titanio con Hidroxiapatita*. Dept. De Materiales y Tecnología, FCEFyN. UNC.
- [8] Faig-Martí, J. y Gil-Mur, F. (2008). "Los recubrimientos de hidroxiapatita en las prótesis articulares". *Revista española de cirugía ortopédica y traumatología*, 52(2):113–120.
- [9] Forni, F., Marzagalli, M., Tesi, P., y Grassi, A. (2013). "Platelet gel: applications in dental regenerative surgery". *Blood Transfusion*, 11(1):102.
- [10] Froum, S. J., Wallace, S. S., Tarnow, D. P., y Cho, S.-C. (2002). "Efecto del plasma rico en plaquetas sobre el crecimiento óseo y la osteointegración en injertos de seno maxilar en seres humanos: tres informes de casos bilaterales". *Revista Internacional de Odontología Restauradora & Periodoncia*, 6(1):45–53.
- [11] L. E. Valenti, N. Maggia, C. P. D. P. y Giacomelli, C. E. (2015). "Diferentes estrategias para la preparación de recubrimientos bioactivos sobre titanio". En: *XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica*.
- [12] Lario-Femenía, J., Amigó Mata, A., Vicente-Escuder, Á., Segovia-López, F., y Amigó, V. (2016). "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes". *Revista de metalurgia*, 52(4):e084–e096.
- [13] Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., y Amouriq, Y. (2007). "Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration". *Dental materials*, 23(7):844–854.
- [14] Leventhal, G. S. (1951). "Titanium, a metal for surgery". *J Bone Joint Surg Am*, 33(2):473–474.
- [15] Marcelo, T. M., Livramento, V., Oliveira, M. V. d., y Carvalho, M. H. (2006). "Microstructural characterization and interactions in ti-and tih2-hydroxyapatite vacuum sintered composites". *Materials Research*, 9(1):65–71.

- [16] Melero, H., Fernández, J., y Guilemany Casadamon, J. M. (2011). “Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titania”. *Biomecánica*, 19(1):35–48.
- [17] Momose, R. (2009). *Desenvolvimento de interfaces com gradiente funcional para a sinterização simultânea do titânio/hidroxiapatita*. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Brazil, São José dos Campos, Brazil.
- [18] Oldani, C. y Padilla, R. L. (2015). “Titanio poroso para implantes óseos”. En: *VI Congreso Latinoamericano de ingeniería biomédica*. pp. 261–4.
- [19] Padilla, R. L. (2013). *Desarrollo de estructuras porosas de titanio biocompatible, obtenidas por pulvimetalurgia*. Tesis Doctoral, FCEFYN-UNC, Córdoba, Argentina.
- [20] Park, D.-S., Kim, I.-S., Kim, H., Chou, A. H. K., Hahn, B.-D., Li, L.-H., y Hwang, S.-J. (2010). “Improved biocompatibility of hydroxyapatite thin film prepared by aerosol deposition”. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 94(2):353–358.
- [21] Paz, A., Martín, Y., Pazos, L. M., Parodi, M. B., Ybarra, G. O., y González, J. E. (2011). “Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético”. *Revista de Metalurgia*, 47(2):138–145.
- [22] Rolfe, B., Zhang, B., Campbell, G., Wang, H., Mooney, J., Campbell, J., Huang, Q., Jahnke, S., Le, S.-J., y Chau, Y.-Q. (2011). *The fibrotic response to implanted biomaterials: implications for tissue engineering*. Citeseer.
- [23] Schroeder, A., van der Zypen, E., Stich, H., y Sutter, F. (1981). “The reactions of bone, connective tissue, and epithelium to endosteal implants with titanium-sprayed surfaces”. *Journal of maxillofacial surgery*, 9:15–25.
- [24] Weiss, C. (1987). “A comparative analysis of fibro-osteal and osteal integration and other variables that affect long term bone maintenance around dental implants”. *J Oral Implantol*, 13:467–487.
- [25] Yang, Y., Kim, K.-H., Agrawal, C. M., y Ong, J. L. (2004). “Interaction of hydroxyapatite–titanium at elevated temperature in vacuum environment”. *Biomaterials*, 25(15):2927–2932.