

Influencia de algunas variables fisicoquímicas sobre recubrimiento electroforético de hidroxiapatita sintética

A. GUZMÁN¹, C. RANDALL², P. W. BROWN², E. DELGADO³.

1 Instituto Colombiano del Petróleo ICP, Km 14 Bucaramanga -Piedecuesta, Santander, Colombia.

2 Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, U.S.A.

3 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Fax 57-1-3165220, edelgado@ciencias.ciencias.unal.edu.co

Resumen

La deposición electroforética es un método alterno de poco uso para formar recubrimientos sobre sustratos conductores. En este trabajo se sintetizó hidroxiapatita (HA) por dos métodos, los productos se caracterizaron por análisis químico, difracción de rayos X (DRX) espectroscopía infrarroja (FTIR) y se determinó su distribución de tamaño de partícula. Se determinó la curva de potencial zeta vs pH de la HA para proceder a trabajar sus suspensiones acuosas. Se determinó la influencia del gradiente de potencial, del tiempo transcurrido, de la corriente y de la fracción sólida de las suspensiones en la masa de HA depositada electroforéticamente tanto en suspensión acuosa como suspendida en etanol absoluto. El depósito se caracterizó por DRX y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se hallaron dos problemas que son la aglomeración y la formación de grietas en el secado. Se ensayaron algunas soluciones obteniéndose recubrimientos satisfactorios.

Summary

The electrophoretic deposition for coating conductive substrates with electrically charged colloidal solid particles is an alternative technique seldom used. In this work, two hydroxyapatites(HA) obtained by two synthesis methods were produced and characterized by Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), X Ray Diffraction(XRD) and Chemical Analysis and its particle size distribution determined. HA zeta potential as a function of suspension pH was measured to choose conditions for electrophoretic aqueous deposition. The influence of electric potential gradient, elapsed time, current intensity and solid fraction on the coatings obtained from aqueous and ethanol suspension was studied. Deposits were characterized by XRD and Scanning Electron Microscopy(SEM). Cracks on drying and agglomeration were the two major obstacles, solutions proposed led to satisfactory coatings.

Keywords : Hydroxyapatite, Coatings, Suspensions, Electrophoresis, Non aqueous electrophoresis.

Correspondencia:

E. Delgado Mejía
Departamento de Química,
Facultad de Ciencias,
Universidad Nacional de Colombia,
Bogotá, Colombia.
Fax 57-1-3165220,
Email: edelgado@ciencias.ciencias.unal.edu.co

Introducción

La obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos cuenta con una variada selección de métodos de los cuales los más comunes son : La aplicación por cepillo, inmersión, rodillo, spray con aire, hidráulico y electrostático. La electrodeposición para iones en solución es antigua pero la electroforesis para depositar partículas coloidales es relativamente reciente siendo sus aplicaciones industriales el tratamiento anticorrosivo de carrocerías de automóviles y el recubrimiento de aluminio extruido(1).

En el área de los biomateriales la deposición de HA sobre metales o aleaciones ha sido poco estudiada y las variables fisicoquímicas en las cuales se realiza han sido escasamente o incompletamente divulgadas por la literatura.

La deposición electroforética presenta ventajas como producir películas en sitios de poca accesibilidad como oquedades , poros y ranuras protegiendo contra la corrosión , puede permitir un control más efectivo sobre el espesor del depósito , posee buena reproducibilidad, las películas recién depositadas son relativamente secas por efecto de la electroósmosis, pueden ser manipuladas inmediatamente y además requiere poco trabajo, equipo y energía eléctrica.

La electroforesis junto con otras técnicas de tipo coloidal como el colaje y sus variantes son métodos muy promisorios porque facilita la obtención de recubrimientos desde el orden de pocos micrómetros hasta capas gruesas con elevado grado de homogeneidad y además el recubrimiento puede ser mucho más rápido que otros métodos(2).

Electroforesis es el movimiento de partículas coloidales eléctricamente cargadas por efecto de un campo eléctrico externamente aplicado a la suspensión(3). Una vez depositadas las partículas sobre la superficie luego de perder su estabilidad por colapso de la doble capa eléctrica y de su potencial zeta, aumentan el contenido de sólidos cerca a la superficie e incrementan la cohesión interna del depósito(4). La velocidad de deposición es proporcional al valor absoluto del potencial zeta y este a su vez es influenciado por la presencia de iones determinantes de potencial, por la solubilidad de iones de la red cristalina, por la relación de números de solvatación y por el efecto del medio dispersante que altera la solubilidad, la permitividad eléctrica relativa, el espesor de la doble capa y el potencial zeta.(5,6).

En este trabajo se busca establecer las condi-

ciones eléctricas y de la suspensión de hidroxiapatita sintética bajo las cuales producir por electroforesis recubrimientos homogéneos sobre electrodos de acero inoxidable 316L.

Materiales y métodos

Se sintetizó HA por dos métodos, la primera se llamará HAI y se obtuvo por reacción de soluciones de nitrato de calcio y de fosfato dibásico de amonio en medio alcalino amoniaco a pH 11 con hidróxido de amonio concentrado y se empleó un exceso de 40% de fosfato respecto al calcio. La mezcla de reacción se dejó en agitación 20 horas, se centrifugó, se lavó con agua desmineralizada(7) hasta que la conductividad eléctrica no disminuyó con lavados sucesivos. La suspensión resultante se usó para la electroforesis.

La segunda HA, aquí llamada HAI, se obtuvo por reacción heterogénea ácido base con solución de ácido fosfórico sobre suspensión de hidróxido de calcio en agua desionizada con agitación y en proporción estequiométrica. El producto se centrifugó, se lavó con agua desionizada dos veces, se redispersó en etanol absoluto y se centrifugó dos veces más en el mismo medio. La suspensión se usó para la electrodeposición. Los espectros infrarrojos(FTIR) se realizaron en un aparato Perkin Elmer FTIR 1750, la difracción de RX en un aparato Scintag Inc. Sunnyvale, California. La MEB en un aparato Cambridge Instruments Stereoscan 240 o en un Electroscan ES-39(ESEM) Environmental scanning electron microscope.

Los electrodos de acero se prepararon siguiendo la especificación de la ASTM(8) sobre preparación de aceros de bajo contenido de carbono para electroplateado. Para la medición de los potenciales zeta y del punto isoeléctrico de la HA se empleó un zetámetro de microelectroforesis Zeta Meter Inc. New York, modelo ZM-80 tipo II-UVA con iluminación de campo oscuro, electrodos de platino recubiertos de platino coloidal negro electrodepositado. La deposición se realizó con una fuente de alto voltaje CEIF CD modelo HM-500 con modos galvanostático y potencioestático. Tanto los ánodos como los cátodos fueron de acero 316L.

Resultados y discusión

La relación Ca / P para las muestras secas fue de 1.62 para la HAI y de 1.75 para la HAI. La diferencia con el valor estequiométrico para la HAI se debe a la sustitución parcial de calcio por amonio

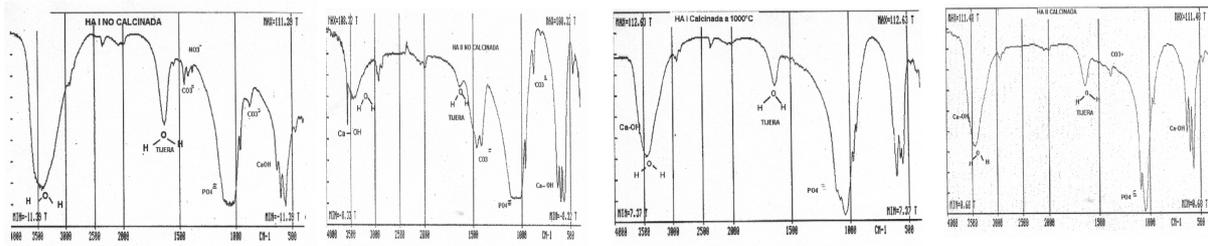


Figura 1 Espectros FTIR(Izquierda a derecha) HAI no calcinada, HAII no calcinada, HAI sinterizada, HAII sinterizada

en la red de la apatita(9). En el método empleado se dan dos factores con efecto opuesto, el primero es que el exceso de fosfato podría conducir a inclusiones de éste en la red del sólido y el segundo es el efecto del elevado pH de la solución que puede inducir la absorción del CO₂ y que puede desplazar parcialmente al fosfato como puede verse en los espectros FTIR. La suspensión alcalina de hidróxido de calcio de la síntesis actúa atrapando dióxido de carbono y consecuentemente puede elevar la relación Ca / P.

Los espectros FTIR de las muestras secas no sinterizadas muestran la banda característica de vibración del enlace Ca—OH de la HA en 633 cm⁻¹. En el espectro de la HAI no es aparente la banda de tensión del OH— de la HA en 3572 aproximadamente debido a la superposición del OH del agua superficial pero el pico si aparece en la tabla suministrada por el instrumento. En el espectro de la HAI calcinada es clara la presencia de los dos picos. Igualmente se observa la presencia del pico de carbonatos en 1460 y 875 cm⁻¹ antes de sinterizar lo mismo que un pequeño pico hacia 1420 atribuible al nitrato. Se ve mayor intensidad de los picos de carbonatos en la HAII no calcinada. El pico de 1638 corresponde a la vibración en tijera de la molécula de agua. El grupo fosfato se manifiesta con cuatro modos de vibración entre 400 y 600 y entre 960 y 1100 cm⁻¹ (9). El tamaño del pico de aprox. 3480 depende del agua adsorbida que genera hidroxilos

superficiales. Las HAS sinterizadas tienen picos más agudos y definidos. En los FTIR de las HAS sinterizadas desaparecen los picos de carbonatos. Por la sinterización se dan dos cambios que son el aumento de la cristalinidad (difractogramas figura 2) y que en la HAI se forma beta TCP(fosfato tricálcico) como se ve en la misma figura.

El comportamiento de la HAI es típico de apatitas con relación Ca / P inferiores a 1.67(11).

La suspensión de HAI lavada con agua desmineralizada no bajó su conductividad de 7.3 m S cm⁻¹ a pesar de repetidas extracciones posiblemente a causa del nitrato de amonio y el exceso de hidróxido de amonio, esto afecta negativamente el rendimiento de la electroforesis. El pH de la suspensión es de 8.0 valor al cual el potencial zeta es negativo y su recubrimiento se da en el ánodo(ver fig 2). La HAII en etanol genera una diferencia de potencial con electrodo de vidrio de -0.03 mV(6.5 en escala de pH definida para el agua) y la conductividad fue de 1.1 m S cm⁻¹. La curva de potencial zeta en función del pH se ve en la figura 2 .

El punto isoeléctrico de aproximadamente 4.4 calculado con la ecuación ajustada a los datos $z = -0.322 \text{ pH}^3 + 7.2386 \text{ pH}^2 - 55.503 \text{ pH} + 130.59$ con $R^2 = 0.9973$ es bajo comparado con el reportado con otras HAS pero se debe recordar que la síntesis se efectuó con exceso de anión fosfato y que este es un poderoso ión determinante de potencial

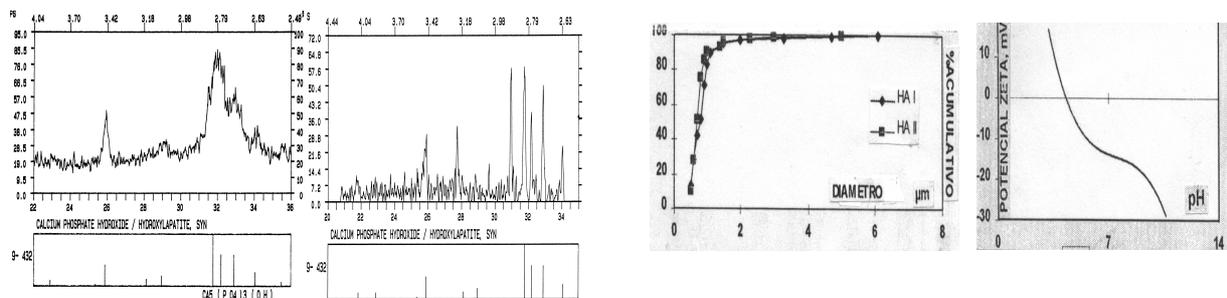


Figura 2 Desde la izquierda, DRX de HAII/ Etanol aún amorfa sobre acero 316L(picos acero fuera de rango 2q), DRX HAI sinterizada(picos extras al patrón inferior que es HA son beta TCP), frecuencias acumuladas distribución tamaño partícula(HAI rombos) y extrema derecha es potencial zeta contra pH.

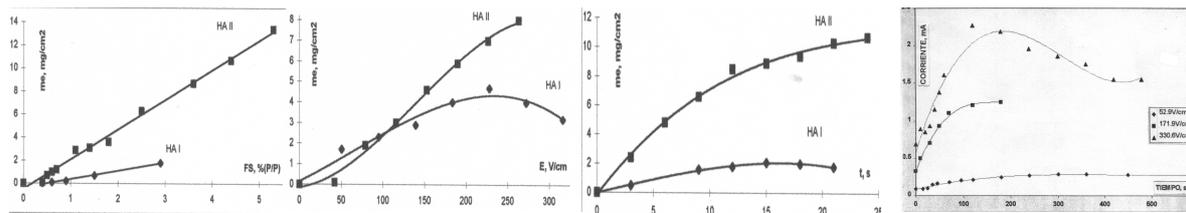


Figura 3 Desde la izquierda, masa depositada(y) vs fracción sólida, masa depositada vs campo eléctrico y masa vs tiempo(HAI rombo, HAI cuadrado), extrema derecha corriente(y) vs tiempo a 53(rombo),172(cuadrado) y 330(triángulo) V/cm para HAI en etanol.

que fácilmente puede desplazar la curva hacia la izquierda de valores reconocidos como los pHs de 5.3 a 5.4 a fuerza iónica constante para HA estequiométrica o sea Ca / P de 1.67(6,10). La estabilidad de las suspensiones evaluada por el tiempo de sedimentación en celda de subsidencia es indicativa de las condiciones de la interfase sólido-líquido, así las suspensiones acuosas sedimentan en tiempos del orden de horas y las etanólicas en orden de días.

La distribución de tamaño de partícula de los dos productos secos madurados se observa en la figura #2 donde se ve que son similares y contienen un alto porcentaje por debajo de un micrómetro. El tamaño de partícula de la HAI recién sintetizada se trató de medir en un aparato de dispersión de laser Microtrak II con límite inferior de detección de 0.1 micrómetro y mostró que el tamaño es inferior a ese valor en esas condiciones, condición comprobable al observar las micrografías MEB de la figura #4. Se estudió la dependencia de la masa específica me (mg/cm^2) determinada en una balanza de cinco decimales en función del campo eléctrico (V/cm), del tiempo, de la fracción sólida así como la dependencia de la corriente respecto al tiempo. Los resultados aparecen en las figura 3.

Además de los factores estudiados, es muy importante considerar la microestructura de los depósitos, ésta se estudió por MEB. Los recubrimientos obtenidos con HAI acuosa muestran ser escasos, dispares y aglomerados. El intenso burbujeo de

oxígeno de la hidrólisis en el ánodo causa desprendimiento de partículas y perturba el depósito. Las capas obtenidas a voltajes inferiores a 1.5V para evitar el burbujeo presentan poco depósito, agregación y disparidad (fig 4). La HAI etanólica se deposita sobre el cátodo, su cambio de polaridad puede ser debido a los cambios de solubilidad, solvatación diferencial de iones, cambio de permitividad eléctrica y por tanto de espesor de la doble capa eléctrica y de potencial zeta. No se observó burbujeo en ningún electrodo ni aumento de temperatura. La formación de grietas fue atribuida a la rápida evaporación de la fase continua y se trató de dos formas. La primera con deposición de multicapas ya que se halló que capas inferiores a 6 mm no forman grietas. Una segunda opción fue controlar la evaporación con mezclas binarias zeotrópicas como etanol-acetilacetona en las que la transición se va haciendo gradualmente. Las capas obtenidas se ven en la figura 4

Conclusiones

La síntesis ácido-base presenta frente al método I ventajas como producto más puro sin productos secundarios que afectan la conductividad, sus FTIR son también más limpios y similares a los de literatura(9), además por no ser calcio-deficiente no genera beta TCP al sinterizar. La HAI acuosa a pH 8 tiene potencial zeta negativo y deposita anódicamente, la HAI en etanol deposita en el cátodo. Las partículas maduradas secas de las dos

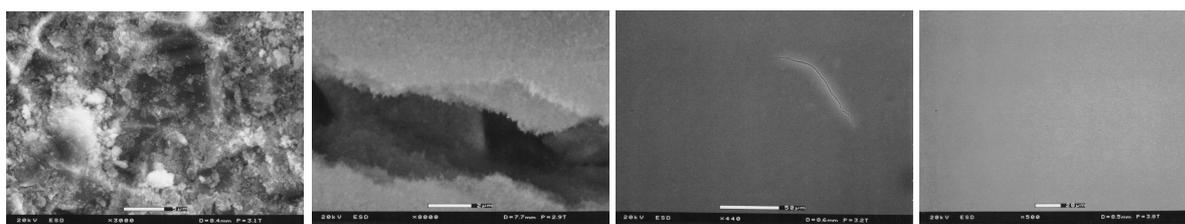


Figura 4 De izquierda a derecha MEB de depósito HAI acuosa, detalle grieta de depósito HAI con partículas inferiores a 0.1 μm , depósito multicapas con grieta y último a derecha depósito con etanol-acetilacetona.

apatitas tienen distribución de tamaño de partícula similar y con alto porcentaje por debajo de un micrómetro. Las suspensiones acuosas sedimentan más rápido (horas) que las etanólicas (días). La electrólisis del agua afecta los recubrimientos por burbujeo de oxígeno, disminución de pH en el ánodo y aumento de la temperatura, especialmente a altos voltajes $V > 230$ y $t > 16$ s a fracción sólida de 2.89%. La HAI y la HAI envejecen (maduración Ostwald) tanto en agua como en etanol pero en este el proceso es considerablemente más lento. La electroforesis no acuosa es más eficiente (más masa depositada), no presenta máximos respecto al tiempo o al voltaje comparada con la acuosa y sus depósitos varían menos con el tiempo, son más controlables en masa, ausencia de poros y microestructura en general. Los recubrimientos de HAI etanólica no forman grietas a espesores menores que 6 micrómetros. Se pueden obtener espesores mayores no agrietados por aplicación en multicapas o controlando la velocidad de evaporación del etanol.

Agradecimientos

A la Comisión Fulbright de Colombia y a Colciencias por la financiación parcial de este trabajo. A Jaime Moreno R. por su colaboración en la preparación del documento final.

Referencias

1. **Usmani, A.M.**, Electrodeposition of Polymers and Coatings. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1980 ; **15**(2) : 115-135.
2. **Ryan, W., Massoud, E.**, Electrophoretic Deposition Could Speed up Ceramic Casting. *Inter Ceram*, 1979 ; **28**(2) : 117-119
3. **Moreno, R., Moya, J.S. y Requena, J.**, Electroquímica de Suspensiones Cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 1987 ; **26**(6) : 355-365
4. **Ferrari, B., Moreno, R.**, Obtención de Depósitos de Alúmina por Electrophoresis. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 1995, **34**(4) : 215-218
5. **Delgado, E., Nancollas, G.** Potenciales Zeta de Sulfatos de Bario y Estroncio. *Rev. Col. Quim.*, 1991 ; **20**(1) : 25-31
6. **Delgado, E.** Efecto de Algunos Iones Inorgánicos Salivares en las Propiedades Electrocinéticas de Hidroxiapatita Sintética. *Rev. Col. Quim.*, 1991, **20**(2) : 41-49
7. **Paredes, M.C. y Rodríguez, B.M.D.**, Síntesis de Hidroxiapatita y su Adecuación como Material Utilizable en Prótesis de Tejido Duro. Tesis Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, Bogotá, (1989).
8. **ASTM Standards Annual Book**, Preparation of Low Carbon Steel for Electroplating, 1986, vol 13.01. B 183-1985
9. **Elliot, J.C.**, Studies in Inorganic Chemistry 18. Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates. Elsevier, Netherlands, (1994), p 169-179
10. **Leach, S. A.**, Electrophoresis of Synthetic Hydroxyapatite. *Arch. Oral Biol.* 1960 ; **3** : 48-56
11. **Ducheyne, P., Radin, S. et al.**, Calcium Phosphate Ceramic Coatings on Porous Titanium. *Biomaterials*, 1990 ; **11**(mayo) : 244-254