

## ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO Y MORFOLÓGICO DE UNA VÁLVULA ARTIFICIAL PARA EL CORAZÓN

Diana Shirley Galeano-Osorio<sup>1,2</sup>  
Santiago Vargas<sup>3</sup>

### RESUMEN

Los materiales que están en contacto con el sistema corporal requieren de la característica primordial que les permita su aceptación e integración en el organismo: la biocompatibilidad. De igual manera, deben exhibir excelentes propiedades mecánicas, tribológicas y topográficas para que su prestación del servicio en el tejido especificado sea el más óptimo, pudiendo esbozar estas características mediante la caracterización de estos materiales a través de técnicas espectroscópicas y microscópicas. En el presente trabajo, una válvula artificial para el corazón fabricada en titanio y recubierta con diamond-like carbon (DLC), material altamente biocompatible, fue sometida a análisis XPS, FTIR y morfológico. En estos se encontró una alta interdifusión del recubrimiento con el sustrato junto con una gran señal de enlaces  $sp^3$ . Los enlaces terminales  $CH_3$  suponen una película poco compacta. La rugosidad del recubrimiento fue baja y adecuada para fines hemocompatibles.

**Palabras clave:** DLC, XPS, FTIR, rugosidad, hemocompatibilidad.

### SPECTROSCOPIC AND MORPHOLOGIC ANALYSIS OF AN ARTIFICIAL CARDIAC VALVE

### ABSTRACT

The materials that are in contact with the body system require the fundamental characteristic that allows their acceptance and integration in the organism, the biocompatibility. Likewise, they must show excellent mechanical, tribological and morphological properties, so that their provision of a service in the specific tissue is the most optimal, being able to sketch such characteristics through the characterization of these materials by spectroscopic and microscopic techniques. In this work, an artificial valve for the heart made of titanium and coated with diamond-like carbon (DLC), highly biocompatible material, was subjected to XPS, FTIR, and morphological analysis. A high interdiffusion of the coating and the substrate was found, together with a large signal of  $sp^3$  bonds. The  $CH_3$  terminal bonds represent a little compact film. The film roughness of the coating was low and adequate for hemocompatible purposes.

**Key words:** DLC, XPS, FTIR, roughness, hemocompatibility.

<sup>1</sup> Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia. Manizales, Colombia.

<sup>2</sup> Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería, Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Dosquebradas, Colombia. E-mail: dsgaleanoos@unal.edu.co ORCID: 0000-0002-8520-3725

<sup>3</sup> Head of engineering, ION HEAT. Medellin, Colombia. E-mail: engineering@ionheat.com ORCID: 0000-0002-0984-4256

## INTRODUCCIÓN

La manufactura de materiales que presten su servicio en el tejido corporal es un campo atractivo para la ingeniería, el desafío que implica que hallar nuevos biomateriales con características más deseables abre las puertas a la mejora de la calidad de vida de la raza humana. La respuesta inicial del tejido biológico frente al biomaterial depende en gran medida de las propiedades de su superficie (1) y generalmente es poco corriente encontrar materiales con óptimas características mecánicas que luzcan buenas propiedades superficiales, como inercia química, resistencia a la corrosión y al desgaste, o viceversa. Por ende, la modificación de la superficie se presenta como proceso clave en los biomateriales (2). La producción de estos a nivel industrial a modo de película delgada se ha presentado como un método alternativo para la fabricación de prótesis e instrumental quirúrgico; así mismo, la buena adherencia de la película del biomaterial al sustrato abona al buen comportamiento de la prótesis en términos generales (3). Gracias a la tecnología del recubrimiento, las válvulas artificiales para el corazón presentan un mejor comportamiento en el organismo y ofrecen menos complicaciones al paciente. Generalmente se usa carbón pirolítico isotrópico (LTIC) para la fabricación o recubrimiento de la misma, pero se ha demostrado que presenta una limitada biocompatibilidad, siendo superada por los óxidos de titanio (4). Actualmente los materiales a base de carbono, como el diamond-like carbon (DLC), se presentan como excelente candidato para ser usado como recubrimientos en implantes cardiovasculares, no solo debido a sus excelentes propiedades mecánicas, sino también a su composición química conteniendo únicamente carbono e hidrógeno, los cuales se encuentran en el organismo naturalmente, lo que lo hace altamente biocompatible. Entre los métodos para su producción a modo de película delgada se incluyen ablación láser pulsada (5), magnetron sputtering (6), CVD (Chemical Vapour Deposition) asistido por plasma (7).

Aunque la calidad del DLC depende de la técnica de su obtención, en general los estudios realizados alrededor de la hemocompatibilidad de recubrimientos de DLC están de acuerdo en que su compatibilidad sanguínea es óptima, como lo demuestran algunas investigaciones. Los resultados alcanzados por Navanetha et al. (7) mostraron que películas de DLC depositadas en PET (polietileno tereftalato), mediante técnicas CVD, resistieron la adhesión de plaquetas y adsorción de proteínas sanguíneas, en contraste con PET sin recubrimiento.

El polimetilmetacrilato (PMMA) recubierto de DLC presenta menor grado de hemólisis que el PMMA sin recubrir, mejorando por tanto la hemocompatibilidad (8).

Tang et al. (9) demostraron que el DLC dopado con Mo, como recubrimiento en Si, fue más resistente a la formación de coágulos que el LTIC.

Si bien el sometimiento de las películas al tejido sanguíneo a través de pruebas *in vitro* y/o *in vivo* dan resultados certeros acerca de la hemocompatibilidad de la misma, el análisis de su composición y enlazamiento químicos dan una proximidad acerca del comportamiento del biomaterial en el organismo.

El objetivo de este trabajo fue el de apoyar los pasos iniciales en un campo potencial en la investigación del país, como es el campo de la ingeniería de superficies para su aplicación en el campo de los biomateriales. En el presente trabajo una válvula artificial para el corazón, fabricada en titanio y recubierta con una película de DLC, fue caracterizada mediante técnicas espectroscópicas para su estudio composicional.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El experimento fue desarrollado sobre una válvula artificial para el corazón de dimensiones aproximadas: 11 mm de largo, 8,6 mm de ancho, fabricada totalmente en titanio y recubierta con una película de DLC, depositada mediante

Chemical Vapor Deposition (CVD) en ambiente de metano. Los estados químicos del carbón fueron analizados en un equipo Vg Scientific ESCALAB 250 XPS/ISS con una fuente de rayos X de Al-Ka monocromático, y se tomaron espectros de alta resolución en la región de energía correspondiente a C1s. Para ajustar el pico C1s se usó el software de tratamiento de datos CASA-XPS de SPECS y ajustados en una mezcla de funciones gaussianas/lorentzianas (70/30). Los espectros fueron calibrados para la energía de C1s = 284,6 eV. Posteriormente se hizo un ataque iónico con argón sobre la zona media de la válvula con una energía de 3KV.05 mA de corriente iónica, con el fin de analizar en perfil de profundidad del recubrimiento depositado.

Para detectar los enlaces de hidrógeno en el recubrimiento se usó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum BX II, con un accesorio de reflectancia total atenuada, recolectando 100 espectros. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

Se realizaron medidas de rugosidad en un microscopio de barrido por sonda (SPM) en el

modo de fuerza atómica (AFM) modo contacto, Park Scientific Instruments Autoprobe CP, barriendo áreas de 100  $\mu\text{m}^2$  en cinco diferentes regiones.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro FTIR del recubrimiento de DLC se muestra en la Figura 1, donde se manifiestan intensas bandas de absorción entre 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se asignan a las diferentes vibraciones correspondientes a sitios  $\text{sp}^3$  y  $\text{sp}^2$  en la película. También se observaron vibraciones de estiramiento simétrico  $\text{sp}^3\text{CH}_3$  (10) alrededor de 1863  $\text{cm}^{-1}$  y asimétrico  $\text{sp}^3\text{CH}_3$  alrededor de 1970  $\text{cm}^{-1}$  (11). Esto sugiere que la mayoría de los átomos de hidrógeno en el recubrimiento de DLC están enlazados a átomos de C terminales con hibridación  $\text{sp}^3$ . Estos enlaces al ser terminales no dan continuidad a la estructura, lo que podría debilitar la misma, conduciendo a una baja compactación o densificación del recubrimiento. Otros pequeños picos entre 3200-3000  $\text{cm}^{-1}$  igualmente se correlacionan a enlaces  $\text{sp}^3\text{CH}$  y  $\text{sp}^2\text{CH}$  (olefínicos  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) (12) o  $\text{sp}^2\text{CH}_2$  (10).

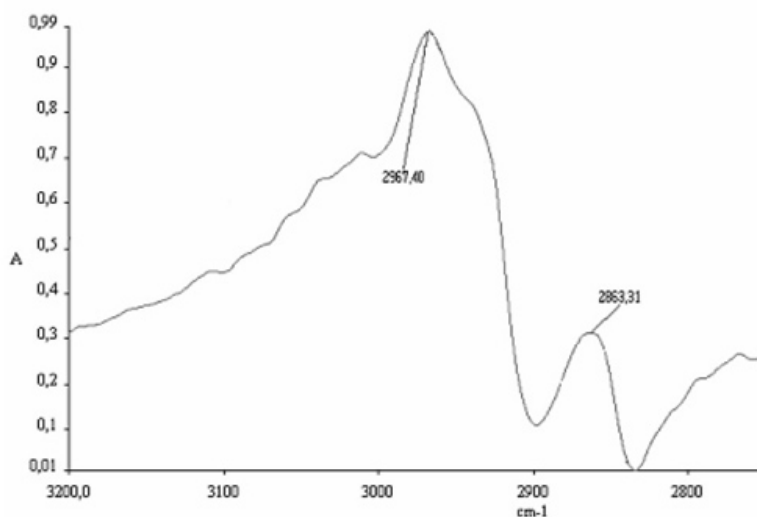


Figura 1. Espectro FTIR de la película de DLC.

En la Figura 2 se observa el espectro amplio, obtenido mediante XPS, de la superficie de la válvula artificial. En el espectro se revela un pico pronunciado de carbono, lo que evidencia una película carbonada. De igual manera, se observa oxígeno como la posible contribución de la contaminación ambiental al ser expuesta la válvula al ambiente.

El espectro de alta resolución de la región energética C1s se visualiza en la Figura 3. Se observan 4 contribuciones energéticas en esta región, las cuales son características de la presencia del carbono en la estructura del DLC.

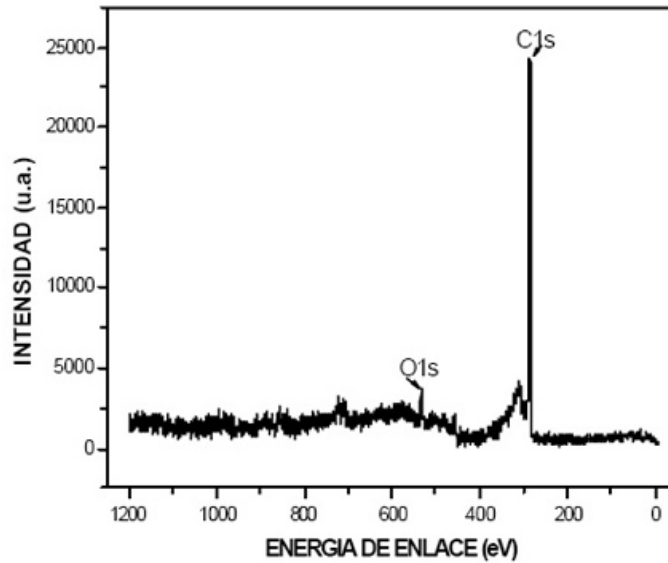


Figura 2. Espectro amplio de la superficie de la válvula artificial.

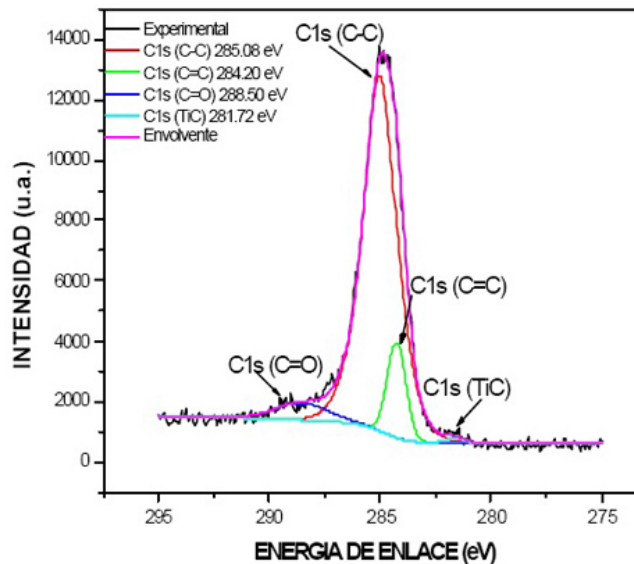


Figura 3. Espectro de alta resolución de la región energética de C1s.

Se advierte una contribución importante de enlaces  $sp^3$ , y de acuerdo a la literatura, la dureza de películas basadas en carbono, como el DLC, está determinada por la presencia de enlaces de C con hibridación  $sp^3$ . Por tanto, la existencia de estos enlaces le podría conferir una alta dureza a las películas. Una alta dureza está vinculada a la disminución del desgaste de la película (13), la cual es una propiedad primordial en la válvula, puesto que las partículas producto del desgaste pueden causar pérdida de asepsia, siendo necesaria la reintervención quirúrgica del paciente; sin embargo, es necesario realizar estudios específicos para caracterizar la dureza de la superficie de la válvula. Otra contribución, aunque algo menor, la otorga enlaces trigonales del C, hibridación  $sp^2$ , lo que confirma la presencia de DLC. Contribuciones menores de enlaces carbono con titanio y oxígeno son observadas.

En la Figura 4 se presenta el perfil de profundidad realizado en el recubrimiento de DLC. De acuerdo a la figura es posible suponer una interfase difusa, infiriéndose una buena

adherencia de la película de DLC al sustrato de Ti. La interfase es una región crítica, ya que esta garantiza el éxito o el fracaso del sistema sustrato/recubrimiento (14). Para fines hemocompatibles es muy importante una buena adherencia entre el recubrimiento biocompatible y el sustrato, ya que el recubrimiento estará en contacto continuo y permanente con los fluidos y tejidos corporales; si el recubrimiento se desprende, los tejidos estarán en contacto con un material poco o nada biocompatible, lo que podría generar respuestas adversas en el organismo (1); no obstante, se hace necesario realizar pruebas que caractericen esta propiedad mecánica, como pruebas de *scratch*. Así mismo, se visualiza que la válvula presentaba una capa de óxido,  $TiO_2$ , antes de la deposición de la película de DLC. El oxígeno vinculado con carbono (O-C), existente en la superficie de la película, se presenta como contaminante durante el proceso de crecimiento del recubrimiento, puesto que este aparece y posteriormente se desvanece junto con la capa de DLC, una vez se realiza el ataque iónico con Ar.

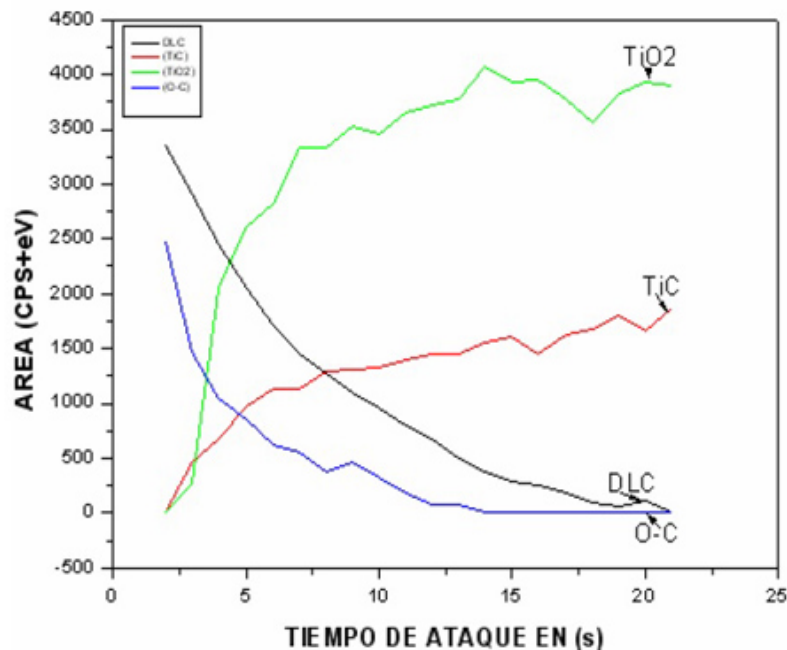


Figura 4. Perfil de profundidad realizado a la superficie de la válvula.

La Figura 5 muestra la morfología de la superficie de la válvula recubierta. El recubrimiento de DLC está caracterizado por una topografía montañosa, presentando una rugosidad promedio,  $R_a$ , de  $6,38 \pm 1,2$  nm. El valor de  $R_a$  obtenido sugiere que la superficie de la válvula recubierta es poco rugosa, en comparación con otras investigaciones (15, 16). Las superficies

en contacto con la sangre deben ser lisas, con rugosidad menor a la escala de la adsorción de proteínas ( $< 50$  nm) (17), como lo obtenido en nuestro estudio. En las superficies lisas las células tienen menor oportunidad de ser ancladas mecánicamente y de ser lesionadas por las irregularidades morfológicas.

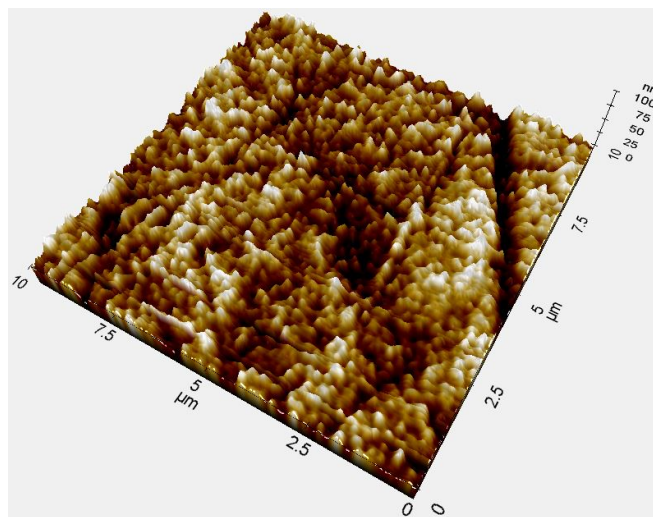


Figura 5. Morfología de la válvula recubierta.

## CONCLUSIONES

Se caracterizó una película de DLC mediante la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier. La interdifusión película-substrato provee una buena adherencia de la película que combinado con el alto grado de enlaces  $sp^3$ , que referencia una alta dureza, hace suponer una conveniente resistencia al desgaste, propiedad indispensable para un óptimo comportamiento de la válvula en su

servicio corporal. La gran contribución de enlaces terminales  $CH_3$  hacen suponer una estructura poco compacta. La rugosidad que mostró el recubrimiento de DLC permite suponer que la válvula puede tener un buen desempeño frente al torrente sanguíneo. De acuerdo a los resultados obtenidos, fue posible esbozar un buen desempeño de las propiedades mecánicas como dureza y adherencia; sin embargo, es indispensable realizar pruebas mecánicas específicas que caractericen estas propiedades.

## REFERENCIAS

1. Park J, Lakes RS. Biomateriales An Introduction. Third edition, New York: Springer Science+Business Media; 2007.
2. De Mel A, Rafiei Y, Cousins BG, Seifalian AM. Modifying biomaterial surfaces to optimise interactions with blood. En: Williams R, editor. Surface Modification of Biomaterials. Methods Analysis and Applications. 1st Edition. Cambridge, UK: WoodHead; 2011. p. 255-283.
3. Mahapatro A. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. Mater. Sci. Eng. C. 2015;55:227-251.
4. Kwok SCH, Ha PCT, McKenzie DR, Bilek MMM, Chu PK. Biocompatibility of calcium and phosphorus doped diamond-like carbon thin films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition. Diam. Relat. Mater. 2006;15:893-897.
5. Butt MZ, Khaleeq-ur-Rahman M, Ali D, Akmal A, Naseem S. Deposition and characterization of multilayer DLC:Mo thin films grown on silicon substrate by off-axis pulsed laser deposition technique. Appl. Surf. Sci. 2015;331:407-414.
6. Bociaga D, Sobczyk-Guzenda A, Szymanski W, Jedrzejczak A, Jastrzebska A, Olejnik A, et al. Mechanical properties, chemical analysis and evaluation of antimicrobial response of Si-DLC coatings fabricated on AISI 316 LVM substrate by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method for potential biomedical applications. Appl. Surf. Sci. 2017;417:23-33.
7. Dey RM, Patil D, Kulkarni S. Integrated characterization study of diamond like carbon (DLC) synthesized by 2.45GHZ microwave electron cyclotron resonance (ECR) plasma CVD. Surf. Coat. Technol. 2017;328:30-43.
8. Sharma R, Pandey AK, Sharma N, Sasmal D, Barhai PK. Diamond like carbon films as a protective surface on PMMA for biomedical applications. Surf. Coat. Technol. 2010;205:2495-2502.
9. Tang XS, Wang HJ, Feng L, Shao LX, Zou CW. Mo doped DLC nanocomposite coatings with improved mechanical and blood compatibility properties. Appl. Surf. Sci. 2014;311:758-762.
10. Chen T-S, Shiue S-T. Hydrogenated amorphous carbon films used for carbon-sealed double-coated optical fibers. Thin Solid Films. 2012;520:6765-6773.
11. Antonov VE, Bashkin IO, Bazhenov AV, Bulychiev BM, Fedotov VK, Fursova TN, et al. Multilayer graphane synthesized under high hydrogen pressure. Carbon. 2016;100:465-473.
12. Couderc P, Catherine Y. Structure and physical properties of plasma-grown amorphous hydrogenated carbon films. Thin Solid Films. 1987;146:93-117.
13. Toyoda T, Sutou Y, Komiyama S, Ando D, Koike J, Wang M. Mater. Trans. 2016;57:362-367.
14. Itoh H, Sasai R, Kamiya M, Lee S, Kuroda K, Tsutsumoto T. Adhesion improvement of diamond films to silicon nitride substrate for cutting tool. En: Mittal KL, Zeist AH, editores. Adhesion aspect of thin films. Vol. 1. The Netherlands: Ridderprint bv, Ridderkerk; 2001. p. 141-158.
15. Wang J, Ma J, Huang W, Wan L, He H, Liu C. The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys. Surf. Coat. Technol. 2017;316:22-29.
16. Zhang D, Shen B, Sun F. Study on tribological behavior and cutting performance of CVD diamond and DLC films on Co-cemented tungsten carbide substrates. Appl. Surf. Sci. 2010;256:2479-2489.
17. Liu JX, Yang DZ, Shi F, Cai YJ. Sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. Thin Solid Films. 2003;429:225-230.