



Caracterización tribológica de hidrogel ácido algínico de sodio con adición de nanotubos de haloisita con posible aplicación como lubricante para cápsulas articulares

J. Moreno¹, D. Quintanilla¹, L. Peña-Parás^{1*}

¹Departamento de Ingeniería, Universidad de Monterrey, Ave. Morones Prieto 4500 Pte., Col. Jesús M. Garza, 66238 San Pedro Garza García, NL, México.

*Autor de Correspondencia

Resumen— Los hidrogeles son polímeros cuya consistencia está basada principalmente en agua. Dependiendo de la concentración de agua, los hidrogeles pueden tener excelentes propiedades mecánicas, lo que los hace excelentes candidatos para aplicaciones biomédicas como lo son la electroforesis, sustratos para cultivo celular y para transporte de fármacos. Asimismo, en la literatura han sido descritos como posibles sustitutos como lubricantes para cápsulas articulares. El objetivo principal de la investigación es estudiar las capacidades tribológicas del Hidrogel compuesto de Ácido Algínico de Sal de Sodio y evaluar su comportamiento tribológico en presencia de Nanotubos de Haloisita (HNTs), nanopartículas (NPs) que según la literatura son biocompatibles y excelentes candidatos para aplicaciones biomédicas de lubricación de articulaciones. Con el objetivo de evaluar el comportamiento del hidrogel, se llevaron a cabo pruebas tribológicas de presiones extremas en la máquina T02, donde el coeficiente de fricción y el torque friccional fueron evaluados. En los resultados se notó que entre mayor fuera la concentración de HNTs en el hidrogel, la calidad del lubricante empeoraba debido al fenómeno de formación de aglomerados de HNTs.

Palabras clave—Biocompatibilidad, desgaste, dispersión mecánica, hidrogel ácido algínico de sodio, nanotubos de Haloisita (HNTs).

I. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales principalmente compuestos de agua. Estos polímeros acuosos generalmente son hechos de componentes naturales, como lo es el quitosano [1] o materiales sintéticos [2], como el polyHEMA [3]. Estas sustancias son polímeros altamente entrecruzados cuyas respectivas cadenas están conectadas por enlaces covalentes. Para que un polímero pueda ser denominado “hidrogel” debe de ser capaz de al menos tener 10% de su peso total conformado por agua.

El interés en los hidrogeles se ha ido levantado en los últimos años debido a sus propiedades y utilidad como lubricantes. Teniendo una gran gama de aplicaciones, desde sistemas de lubricación [4] hasta lubricantes sintéticos complejos que asisten al líquido sinovial en cartílagos articulares [3]. Debido a que el enfoque de esta investigación es para aplicaciones dentro del cuerpo humano, específicamente dentro de las

cápsulas articulares, con el propósito de brindar asistencia al líquido sinovial y al cartílago, el hidrogel utilizado en este experimento debe ser altamente biocompatible.

Tomando en consideración la gran capacidad de los hidrogeles de almacenar componentes dentro de sus matrices, mientras que al mismo tiempo ofrece un porcentaje de absorción de impacto, es altamente posible que pueda asistir al líquido sinovial humano, en caso de que este sea ineficiente o incapaz de cumplir sus funciones. Si el hidrogel en investigación es capaz de brindar suficiente apoyo mecánico, aplicaciones como esta serían realmente benéficas en el sector salud, debido a que podría llegar a introducirse como tratamiento a pacientes que sufren de osteoartritis. Aplicaciones como esta podrían llegar a ser una realidad, debido a que el polímero actuaría como amortiguador y al mismo tiempo reduciría la fricción dentro de la cápsula articular. Además, podría llegarse a dopar el hidrogel con proteínas que habitan normalmente en el líquido sinovial, por ejemplo, condroblastos, los cuales funcionan como precursores celulares de cartílagos.

Debido a su biocompatibilidad, sencilla preparación y sobretodo, que pequeñas variaciones en el método de producción no producen cambios drásticos en la estructura del polímero [5], el hidrogel Ácido Algínico de Sodio fue elegido para las pruebas. Es importante mencionar que el principal componente de este hidrogel, el alginato, ya ha sido establecido como un biopolímero con gran versatilidad, es por ello que ya ha sido utilizado en una amplia gama de aplicaciones. Según González, el uso de este componente en fármacos generalmente depende de su estabilidad, viscosidad y su capacidad para formar una sustancia similar a un gel. [1]

Los nanotubos de haloisita (HNTs) pueden ser definidos como estructuras tubulares huecas formadas como el resultado de la tensión causada por el montaje de células entre las capas adyacentes de SiO₂ y Al₂O₃ [6]. A pesar de que los nanotubos de carbono (CNTs) poseen mejores propiedades mecánicas que los HNTs, existe una gran evidencia que sugiere que no son biocompatibles. Es por ello que los HNTs han tenido un gran impulso en la industria médica, debido a que son compuestos ecológicos, biocompatibles y económicos. Otra característica de los HNTs es que su superficie interna está cargada positivamente debido a la

presencia de grupos funcionales Al-OH, mientras que su superficie externa tiene carga negativa gracias a la presencia de SiO₂. Esta peculiaridad hace que los HNTs sean un material ideal para aplicaciones médicas como transporte de fármacos, debido a que el nanotubo puede ser cargado con fármacos tomando como ventaja su carga positiva interna y su carga negativa externa puede ser utilizada para hacer que las nanopartículas (NPs) sean atraídas únicamente a las células cancerígenas [6,7,8]. Los HNTs cuentan con excelentes propiedades mecánicas, como su módulo de Young, que se encuentra en el rango de 230-240 GPa [9].

Hoy en día existen muchas aplicaciones para los hidrogeles. Muchas de ellas son aplicadas como lubricantes en la industria; por ejemplo, muchos polímeros cargados con otros componentes logran una reducción masiva de fricción entre las superficies y el material al que se encuentran unidos, utilizados en la colocación de implantes artificiales o utilizados para obtener una mejor comprensión de la fricción en los sistemas biológicos [10]. También existen aplicaciones especializadas para la industria médica, como lo son el transporte de fármacos. Un ejemplo de ello es que el alginato es un medio de transporte para la liberación de diclofenaco; en esta aplicación el fármaco anti inflamatorio es disuelto en un medio acuoso, el cual contiene al polímero. El compuesto tiene una forma de microesferas debido a la adición de iones de calcio y aluminio al alginato [1].

Cabe mencionar que esta investigación se enfoca en las aplicaciones de la industria médica, y es por ello que se tomara la dirección del uso de hidrogeles como biolubricantes, con la finalidad de crear un posible asistente para el líquido sinovial encontrado dentro de cápsulas articulares humanas.

II. METODOLOGÍA

A. Materiales

Ambos elementos utilizados, “Alginate Acid Sodium Salt Hydrogel” y los nanotubos de haloisita (HNTs), fueron comprados de Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Los HNTs son estructuras nanotubulares con un diámetro menor de 100 nm, los cuales tienen una estructura como la que se muestra en la Fig. 1.

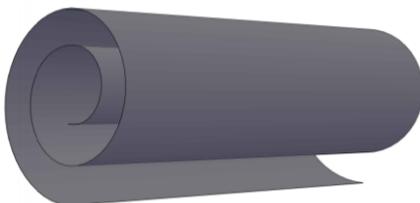


Fig. 1. Representación de un Nanotubo de Haloisita (HNT).

B. Método de procesamiento

Ya que en esta investigación el objetivo es evaluar las capacidades tribológicas del hidrogel, se decidió crear cuatro

grupos en los que se variaron las concentraciones de HNTs, siendo estos grupos: Control (0% HNTs), hidrogel + 0.01% de concentración de HNTs, Hidrogel + 0.05% de HNTs, e Hidrogel + 0.1% de HNTs.

Una vez que se estableció la cantidad de componentes para hacer el compuesto, se procedió a elaborar los cuatro grupos de hidrogel para el experimento. El proceso consiste en agregar 40 ml de agua destilada por cada gramo de polvo de hidrogel de ácido algínico, al mezclar estos componentes se crea una mezcla muy heterogénea, por lo cual se utilizó un homogenizador para mezclar de manera constante y obtener la consistencia deseada.

Una vez que la mezcla ha sido homogeneizada, se procede a utilizar un sonicador de punta (Fig. 2) para dispersar mecánicamente y calentar el hidrogel, este proceso dura 10 minutos aproximadamente. En el caso del grupo de control, el proceso de elaboración de muestra termina aquí.



Fig. 2. Dispersión mecánica de HNTs en el hidrogel con uso de sonicador de punta.

En los grupos restantes, se debe de agregar diferentes cantidades de HNTs y esparcir uniformemente dentro del hidrogel, para este proceso se reutiliza el sonicador de punta, este proceso dura aproximadamente 5 min debido a que el sonicador genera calor, el cual si se prolonga por largo tiempo podría alterar la consistencia del hidrogel al romper las cadenas poliméricas.



Fig. 3. Grupos del experimento.

C. Experimentación

Como se mencionó con anterioridad, el objetivo de esta investigación es analizar las propiedades tribológicas del hidrogel de Ácido Algínico, esto a través de la medida del límite de presión de atascamiento (ρ_{oz}), para saber si la mezcla se comportara como buen lubricante dentro de la cápsula articular. Para obtener estas medidas, se realizaron pruebas de presión extrema en máquina tribológica de 4 bolas. La prueba consistió en aplicar presión al lubricante, en un rango de 0 a 7200 N. Utilizando los valores y gráficas obtenidos en la prueba se puede obtener el límite de fuerza donde el lubricante falla. Es por esta razón que se utilizó un grupo de control en el experimento, para tener un punto de referencia de los límites de fuerza que soporta el lubricante, y así poder observar si la adición de distintas concentraciones de HNTs incrementa sus propiedades mecánicas.

III. RESULTADOS

Después de interpretar los datos arrojados por las pruebas se encontró que las mezclas con bajas concentraciones de NPs estaban cumpliendo su propósito. Analizando los valores P_{oz} (fuerza de atascamiento), y obteniendo los valores de ρ_{oz} , se obtuvo una mejora de 35.4% por parte del grupo con 0.01% de NPs, en comparación con la lubricación que otorga el grupo control. Además, como se representa en la Fig. 4, los grupos con mayores concentraciones de HNTs fueron, deterioraron en 1% para el grupo de 0.05% y 23.5% para el grupo de 0.1% de concentración, en contraste con los resultados de lubricación otorgados por el grupo de control.

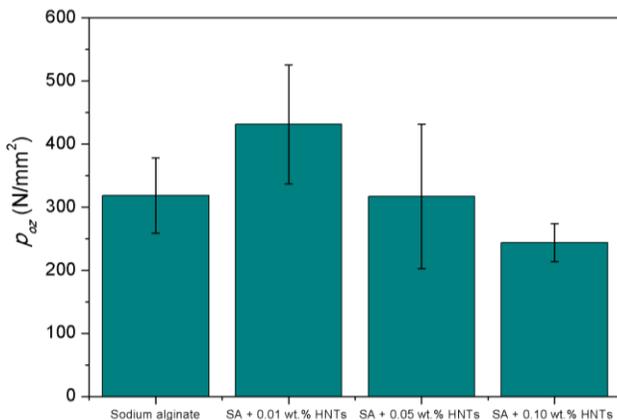


Fig. 4. Valor de ρ_{oz} con diferentes concentraciones de HNTs.

Apoyando los valores obtenidos de ρ_{oz} , el torque friccional del compuesto resultó ser menor en el grupo con concentración de 0.01% de HNTs, con una eficiencia de 35.45%, comparado con el lubricante base, cómo se puede apreciar en la Fig. 5. La carga de falla también aparece 4 s después que en el lubricante base.

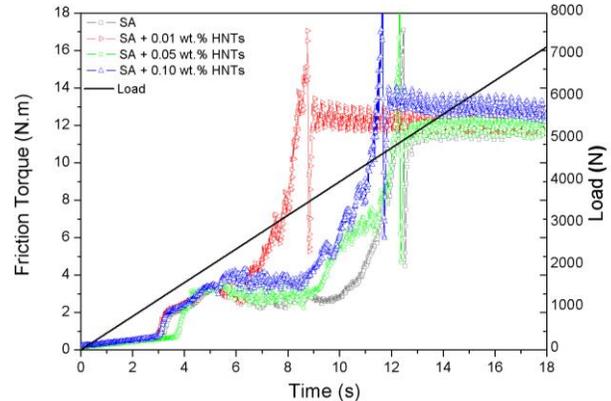


Fig. 5. Torque friccional en los grupos con diferentes concentraciones.

De la misma forma de los resultados otorgados por los análisis de P_{oz} y ρ_{oz} , los grupos con mayor concentración de NPs resultaron tener la misma eficiencia que el grupo control, para el lubricante con concentración de 0.05% de HNTs. E inclusive un deterioro del 23.5% de eficacia contra el lubricante base, para el grupo con concentración de 0.01% de NPs.

IV. DISCUSIÓN

Los resultados del estudio mostraron que el grupo con 0.01% de concentración cumplió con su propósito de mejorar el lubricante base cuando fue sometido a presiones extremas; sin embargo, en medida que la concentración de HNTs se incrementó, se consiguió un deterioro en la lubricación en comparación con el grupo de control.

De acuerdo a la información acerca de las altas concentraciones de NPs que Wu et al. [11] otorga, se puede concluir que el grupo con concentración de 0.01% cumple sus mecanismos lubricantes para producir un efecto de laminado, un efecto de reparación, un efecto pulidor y una película protectora en la superficie. Asimismo, mientras la concentración de NPs aumenta, el proceso de lubricación comienza a fallar, este fenómeno sucede debido a la formación de aglomerados de HNTs. Según Wu et al. [11], estos aglomerados tienden a acumularse alrededor de la zona de desgaste, bloqueando el suministro continuo de lubricante en dicha zona, provocando así un mayor deterioro durante el proceso de fricción.

A pesar de que la literatura describe a los HNTs como materiales biocompatibles, en investigaciones anteriores que tenían como objetivo caracterizar compuestos basados en Polietilenglicol y HNTs, se demostró que estos últimos tienden a formar aglomerados dentro de la escala de los micrómetros. Según la literatura, al tener estos aglomerados en lugar de la estructura tubular ideal de los HNTs, algunas aplicaciones biomédicas como el transporte de fármacos puede verse limitado, debido a que podría resultar peligroso el hecho de tener estructuras del mismo tamaño que las células dentro del cuerpo humano, ya que estas podrán obstruir espacios intersticiales, vasos sanguíneos

o ser procesadas por el cuerpo de no ser lo suficientemente pequeñas.

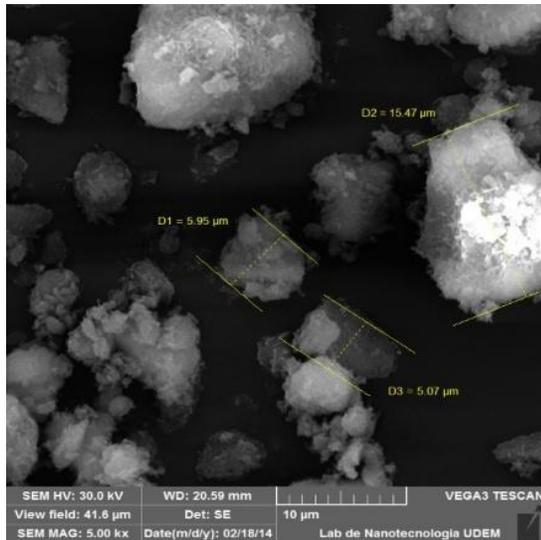


Fig. 6. Aglomerados de HNTs.

Sin embargo, este fenómeno no afecta al presente estudio, debido a que el objetivo de esta investigación no es cargar los nanotubos con ningún tipo de fármaco, si no verificar si pueden ser o no utilizados para mejorar las propiedades mecánicas del Hidrogel de Ácido Algínico de Sodio como lubricante para cápsulas articulares, específicamente para tratar el desgaste del cartílago.

En un estudio realizado por Peña-Parás, en el que se utilizaron lubricantes basados en distintas concentraciones de HNTs, en compañía de un lubricante polimérico utilizado para las aplicaciones de formación de metales. Se realizaron pruebas tribológicas bajo presiones extremas para obtener valores de pérdida de masa y coeficiente de fricción, con el objetivo de evaluar la calidad del lubricante. Donde la adición de HNTs retrasó el inicio del proceso de atascado en los lubricantes de todos los grupos del experimento. Asimismo, el lubricante que mostró un desempeño carente en comparación con los demás, fue la muestra con una concentración de 0.10 wt% de HNTs, esto debido al fenómeno anteriormente mencionado, de la aglomeración de dichos nanotubos. En cuanto a los valores de ρ_{oz} , el que logró un mejor desempeño fue el lubricante con concentración de 0.05% wt de HNTs, teniendo un valor aproximado de 3500 N/mm², superando por mucho el valor de ρ_{oz} del lubricante sin NPs (2300 N/mm²) [12].

V. CONCLUSIONES

En este estudio se preparó y sometió a pruebas tribológicas el hidrogel compuesto de ácido algínico, en las

cuales se comprobó su posible funcionalidad como lubricante obteniendo un valor de ρ_{oz} de 318.57 N/mm². La mezcla con 0.01% de NPs resultó ser un lubricante con una eficiencia de 35.4% en contraste con el lubricante base. Mayores concentraciones de HNTs resultaron en una lubricación carente, debido a la aglomeración de partículas alrededor del área de desgaste.

RECONOCIMIENTOS

Nuestro equipo agradece al departamento de Ingeniería de la Universidad de Monterrey por brindarnos las herramientas necesarias para llevar a cabo nuestro proyecto, así como facilitarnos el uso de los laboratorios de nanotecnología y tribología. De igual manera, los autores agradecen al Dr. Antonio Sánchez Fernández por proveernos los hidrogeles que utilizamos en nuestra investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. González; M. Holgado. "Alginate/chitosan particulate systems for sodium diclofenac release". *International Journal of Pharmaceutics* vol. 232, pp. 225–234, 2002.
- [2] M. Burdick. "Biological lubricant composition and method of applying lubricant". US Patent, US007867985B2, Octubre 05 del 2004.
- [3] Freeman, M. et al. (2000). "Friction, wear, and lubrication of hydrogels as synthetic articular cartilage". *Wear*, vol. 241, pp. 129-135, 2000, [Online] Available: doi: 10.1016/S0043-1648(00)00387-2
- [4] Orloff, G. (2011). "Lubricating Stip". US Patent, US006993846B2, febrero 07 del 2006.
- [5] J. Sonego; P. Santagapita. "Ca(II) and Ce(III) homogeneous alginate hydrogels from parent alginate precursor: a structural study". *Dalton Trans.*, vol. 45, pp. 10050-10057, 2016. [Online] Available: doi: 10.1039/C6DT00321D.
- [6] D. Rawtani y Y.K. Agrawal. "Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review". *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 282-295, abril 2012.
- [7] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikawad, B. Kumar Panda, "Halloysite Nanotubes and Applications: A Review," *Journal of Advanced Scientific Research*, vol.3, no. 2, pp. 25-29, 2012.
- [8] L. Guimaraes, A. N. Enyashin, G. Seifert y A. Duarte. "Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models". *J. Phys. Chem. C*, vol.114, pp. 11358–11363, 2010. [Online] Available: doi: 10.1021/jp301048p
- [9] Vidaltamayo R, Peña-Parás L, Sánchez-Fernández A, Kort-Mascort J, Flores-Torres S, Zomosa-Signoret V. Cytotoxicity, Viability, and Luminescence Testing of Silane Modified Halloysite Nanotubes. MONTREAL/2016 AES-ATEMA International Conference. 2016.
- [10] U. Raviv; S. Glasson. "Lubrication by charged polymers". *Nature*, vol. 245, pp. 163-165, 2003. [Online] Available: doi:10.1038/nature01970
- [11] Wu, H. "A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubricants". *Tribology International*, vol. 109, Pages 398-408, 2017. [Online] Available: doi: 10.1016/j.triboint.2017.01.013
- [12] Laura Peña-Parás, Demófilo Maldonado-Cortés, Patricio García, Mariana Irigoyen, Jaime Taha-Tijerina, Julia Guerra, "Tribological performance of halloysite clay nanotubes as green lubricant additives", *Wear*, vol. 376-377, pp.885–892, 2017. [Online] Available: doi: https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.044