

# Lubricante Natural a base de Quitosano reforzado con Nanopartículas de Haloisita para aplicaciones Biomédicas

A. GarzaFox<sup>1</sup>, L. Guzman<sup>1</sup>, J. Moreno<sup>1</sup>, E. Poncio<sup>1</sup>, L. Peña-Paras<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias de la Salud, Universidad de Monterrey, Nuevo León, México

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería y Tecnología, Universidad de Monterrey, Nuevo León, México

*Resumen*—Este trabajo explora la viabilidad del lubricante polimérico a base de quitosano para aplicaciones biomédicas, así como los efectos que las nanopartículas de halloysita en una concentración de .1% del peso total inicial tienen sobre las propiedades mecánicas del lubricante. Para sintetizar los lubricantes a base de hidrogel se utilizó el método sol-gel, seguido por un proceso de homogeneizado en agua destilada. Para probar las propiedades mecánicas del material se utilizó la máquina T-02 de presión máxima basada en el método polaco para determinar la presión máxima a la que un lubricante falla; y se calculó la capacidad de carga  $p_{oz}$ . Los resultados mostraron que ambos lubricantes toleraban fuerzas mayores a los 4000 N por lo que su aplicación en implantes de articulación se considera viable. Sin embargo, el lubricante con nanopartículas demostró poseer mejores propiedades mecánicas al incrementar su capacidad de carga en un 398% y reducir la huella de desgaste en el material en un 52%, sin mencionar que su coeficiente de fricción no superó los .02 durante el transcurso de la prueba de 18 segundos.

*Palabras clave*— **Biolubricantes, Implantes de Articulación, Hidrogeles, Biomateriales, Nanopartículas**

## I. INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta investigación es probar la viabilidad del uso de lubricantes a base de quitosano para aplicaciones biomédicas; específicamente en aplicaciones de implantes de articulación, donde el desgaste representa uno de los principales factores de fallas al producir partículas que pueden causar abrasión y a su vez incrementar el desgaste de los materiales o pueden migrar a otras regiones y causar problemas en los pacientes. Se sabe que la lubricación es esencial para minimizar la fricción y el desgaste entre los pares de fricción [1]. Esta investigación también busca conocer el efecto que el añadir nanopartículas biocompatibles, como la halloysita, tiene sobre las propiedades mecánicas del lubricante polimérico a base de quitosano. En otros estudios se han encontrado que agregar nanopartículas a los lubricantes como aditivo favorece las propiedades de presión extrema de los mismos, propiedad que se busca observar en este estudio [2].

En el cuerpo existen situaciones donde la carga en las articulaciones, como la cadera, puede llegar a ser de hasta 2.5 veces el peso corporal, estando incluso en un estado de reposo, o de hasta 4 veces el peso corporal en la

rodilla al caminar [3]. Lo que representa una fuerza de aproximadamente 2500 N en la cadera y hasta 4000 N en la rodilla, para una persona de 100 kilogramos. Esto quiere decir que los lubricantes utilizados en las articulaciones no solo deben ser biocompatibles, sino que también deben de ser capaces de soportar cargas superiores a los 2500 N o 4000 N, según la aplicación, para evitar que fallen mientras se encuentran en uso dentro de la articulación del paciente.

Existen diversos estudios sobre las aplicaciones de hidrogeles en articulaciones, desde cartílagos artificiales hasta lubricantes para reducir el desgaste de los pares de fricción en implantes de rodilla o cadera. Un estudio realizado por Yarimitsu, S; et al sobre las propiedades de un cartílago artificial a base de hidrogel demostró que el poli (vinil alcohol) de alto contenido de agua poseía un coeficiente de fricción con una aleación de cromo-cobalto-molibdeno de apenas .004, sin mencionar que el desgaste producido en las muestras era mínimo [4]. Otro estudio llevado a cabo por Freeman, M; et al demostró que incrementar la hidratación en hidrogeles de poliHEMA en cartílagos artificiales aumentaba el desgaste en un 130%, mientras que incrementar el entrecruzamiento del polímero reducía el desgaste en un 60% [5]. En relación a los lubricantes, Ravivi, U; et al demostraron que los lubricantes poliméricos en general poseían excelentes propiedades lubricantes con coeficientes de fricción efectivos menores a 0.3. Este mismo estudio también demostró que los lubricantes hidratados con iones eran más eficientes que los lubricantes neutros [6]. En cuanto a lubricantes de quitosano, Bani-Jaber, A; et al observaron las propiedades de un lubricante a base de quitosano y ácido láurico en el que se reveló que a concentraciones de 3% el radio de transmisión de presión era comparable al del estearato de manganeso (MgSt), un lubricante ampliamente utilizado, comprobando su viabilidad [7]. Mientras que en relación al uso de nanopartículas como aditivo para incrementar las propiedades de capacidad de carga de los lubricantes, Peña-Paras, L; et al demostraron que agregar nanopartículas de CuO en una concentración de .01% del peso total incrementaba la capacidad de carga de un lubricante sintético en 137% [8].

## II. METODOLOGÍA

### A. Síntesis de Materiales

La síntesis de los materiales fue llevada a cabo mediante el método Sol-Gel, que consiste en utilizar una plancha agitadora magnética para controlar la temperatura y la velocidad a la que se mezclan los sustratos en el solvente para promover la polimerización. La metodología utilizada consistió en mezclar 5 g de quitosano en polvo con 4 ml de ácido acético en 80 ml de agua destilada. Después se colocó la mezcla sobre la plancha a 300 rpm a 90 °C durante 1 h. Habiendo transcurrido los 60 min, se agregaron 6.4ml de etanol a la solución y se aumentó la velocidad a 400 rpm. Al cabo de 30 minutos se agregaron 90 mg de nanopartículas de halloysita y se sonicó la solución durante 5 ms, para dispersar las nanopartículas en todo el fluido y prevenir la formación de aglomerados. Todas las muestras se calentaron a 90 °C a una velocidad de 340 rpm durante 18 h para evaporar el agua y obtener como producto final un cristal de hidrogel de quitosano. Una vez que la solución se evaporaba y se formaba el cristal, se prosiguió a diluir el cristal en 25 ml de agua destilada para después homogeneizar la solución con la ayuda de un mortero y obtener la base del lubricante. Este método se utilizó para preparar 2 lubricantes diferentes, un lubricante a base de quitosano sin nano partículas y un lubricante a base de quitosano reforzado con nano partículas de halloysita al 0.1% del peso total.

### B. Prueba de Presión Máxima

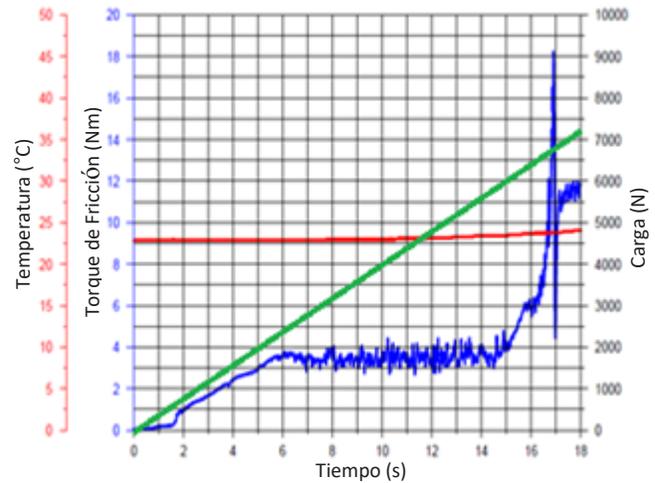
Los 2 lubricantes fueron sometidos a una prueba de presión extrema utilizando la maquina T-02 para pruebas de presión extrema de 4 bolas basada en el método polaco para medir la presión máxima que soporta un lubricante antes de fallar. La prueba tiene una duración de 18 segundos y aplica una carga que va desde 0 hasta 7200 N en un incremento lineal, mientras hace girar un balín a 500 rpm sobre 3 balines que permanecen estáticos. Para cada prueba se requirió de 4 balines de acero al cromo de 12.7 mm y 15 ml del lubricante en cuestión. Los resultados de la prueba incluyen el coeficiente de fricción medido a lo largo de la prueba, el torque de fricción alcanzado, en N·m en un determinado tiempo, y la carga aplicada, en N en un determinado tiempo. Para determinar la carga  $P_{oz}$  a la que el lubricante falla, se consideró la falla como un sobrepaso a los 10 N·m en el torque de fricción y se tomó el valor de la carga aplicada en ese instante de tiempo. La capacidad de carga  $p_{oz}$  del lubricante se calculó por medio de Formula (1)

$$p_{oz} = \frac{0.52 \cdot P_{oz}}{d^2} \quad (1)$$

Donde  $p_{oz}$  representa la capacidad de carga del lubricante,  $P_{oz}$  representa la carga de falla del lubricante y  $d$  es el diámetro en mm de la huella de desgaste en los balines estáticos al finalizar la prueba. El diámetro de la huella de desgaste en los balines fue medido con la ayuda de un vernier digital para huellas mayores a 2mm de diámetro. Las huellas menores a 2 mm de diámetro fueron medidas con la ayuda del Sistema de Medición de Superficies en 3D Alicona InfiniteFocusSL, Fig. 2. El diámetro de la huella de desgaste en los balines fue medido con la ayuda de un vernier digital para huellas mayores a 2mm de diámetro. Las huellas menores a 2 mm de diámetro fueron medidas con la ayuda del Sistema de Medición de Superficies en 3D Alicona InfiniteFocusSL.

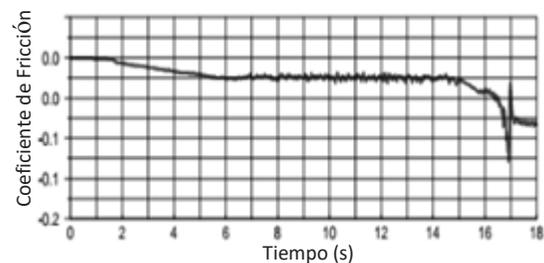
## III. RESULTADOS

GRAFICA 1



Torque de Fricción, Temperatura y Carga en Lubricante de Quitosano sin Nanopartículas

GRAFICA 2



Coeficiente de Fricción en Lubricante de Quitosano sin Nanopartículas

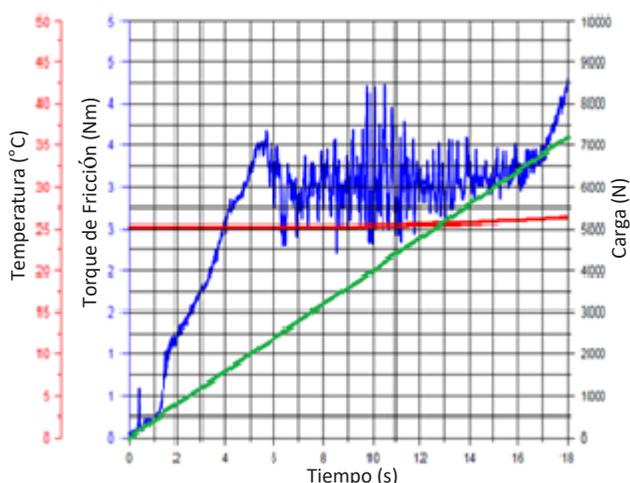
TABLA 2

Propiedades del Lubricante de Quitosano sin Nanopartículas

$P_1$	2420 N
$P_{oz}$	6660 N
$d$	2.136 mm
$p_{oz}$	759 N
$CoF_{max}$	0.1

Donde  $P_1$  es la carga a la que inicia el desgaste del material,  $P_{oz}$  es la carga de falla,  $d$  es el diámetro de la huella de desgaste,  $p_{oz}$  es la capacidad de carga y  $CoF_{max}$  es el coeficiente de fricción máximo alcanzado durante la prueba.

GRAFICA 3



Torque de Fricción, Temperatura y Carga en Lubricante de Quitosano con 0.1% de Nanopartículas de Halloysita

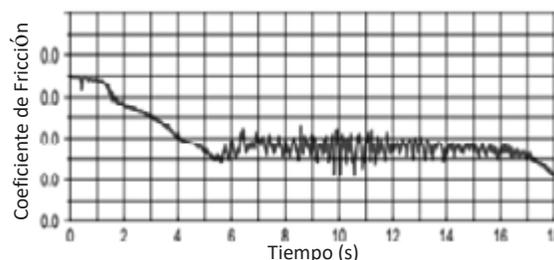
TABLA 3

Propiedades del Lubricante de Quitosano con 0.1% de Nanopartículas de Halloysita

$P_1$	2260 N
$P_{oz}$	7200 N
$d$	1.112 mm
$p_{oz}$	3027 N
$CoF_{max}$	0.02

Donde  $P_1$  es la carga a la que inicia el desgaste del material,  $P_{oz}$  es la carga de falla,  $d$  es el diámetro de la huella de desgaste,  $p_{oz}$  es la capacidad de carga y  $CoF_{max}$  es el coeficiente de fricción máximo alcanzado durante la prueba.

GRAFICA 4



Coeficiente de Fricción en Lubricante de Quitosano con 0.1% de Nanopartículas de Halloysita

#### IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Grafica 1 se observa un punto de inflexión alrededor del segundo 6.05. Esto indica el inicio del desgaste del material  $P_1$  ya que se pierde el incremento lineal en el torque de fricción, y ocurre a una carga de aproximadamente 2420 N para el lubricante de quitosano sin nanopartículas. Del mismo modo, en la Grafica 3 se puede observar un punto de inflexión alrededor del segundo 5.65, lo que indica el inicio del desgaste del material para el quitosano con 0.1% de nanopartículas de halloysita, y ocurre a una carga  $P_1$  de aproximadamente 2260 N. La diferencia en la carga a la que inicia el desgaste puede observarse en la inclinación de la pendiente de ambas gráficas, siendo está un poco más pronunciada para el quitosano con .01% de nanopartículas de halloysita. Esto pudiera deberse a que en primera instancia las nanopartículas actúan como un abrasivo que promueve el desgaste del material.

No obstante, a partir del punto de inflexión se puede observar que el torque de fricción en ambas gráficas comienza a oscilar, debido a la acción de los aditivos en cada lubricante; el quitosano en el caso del lubricante sin nanopartículas, y tanto el quitosano como las nanopartículas de halloysita para el lubricante con nanopartículas.

En la Gráfica 1 se puede observar que las oscilaciones terminan alrededor del segundo 15, a partir del cual el torque de fricción comienza a incrementar exponencialmente hasta sobrepasar los 10 N·m y romper la capa lubricante entre los balines, indicando la falla del lubricante sin nanopartículas, alrededor del segundo 16.65. Lo que indica una carga de falla  $P_{oz}$  de aproximadamente 6660 N. En cambio las oscilaciones en la Gráfica 3 terminan

alrededor del segundo 17, a partir del cual observa un incremento pronunciado en el torque de fricción. Sin embargo, este no llega a superar los 4.3 N·m en el transcurso de la prueba, indicando que la capa lubricante se mantiene incluso a una carga de 7200 N y no existe falla por parte del lubricante con nanopartículas. Por lo que se considera una carga de falla  $P_{oz}$  de 7200 N para calcular la capacidad de carga  $p_{oz}$  del lubricante. Cabe mencionar que esta diferencia puede deberse a que tras ocurrir el desbaste en los balines, las nanopartículas de halloysita se tribosinterizan en la superficie [9], por lo que comienzan a rellenar valles en la superficie del material, reduciendo la rugosidad y minimizando el contacto entre las superficies, lo que permite mantener un coeficiente de fricción menor a 0.02 durante toda la prueba, como se observa en la Grafica 5; en contraste con el coeficiente de fricción en la prueba sin nanopartículas que logra llegar a 0.1 antes de terminar la prueba.

La reducción en el desgaste del material provocada por la capacidad del lubricante con nanopartículas para mantener un coeficiente de fricción menor a 0.02 durante toda la prueba se ve reflejada en el diámetro de la huella de desbaste que queda en los balines al finalizar la prueba. Como se observa en la Figura 4, la huella resultante para el lubricante con nanopartículas de halloysita tiene un diámetro promedio de 1.112 mm, mientras que el diámetro de la huella para lubricante sin nanopartículas fue de aproximadamente 2.136 mm, como se observa en la Figura 5. Cabe recalcar que el Sistema de Medición de Superficie en 3D Alicona InfiniteFocusSL tiene como limitante 2 mm de diámetro, por lo que las medidas en el caso del lubricante sin nano partículas fueron realizadas con un vernier digital.

Como se observa en la Tabla 3, la acción de las nanopartículas de halloysita a una concentración de 0.1% producen un incremento en la capacidad de carga del lubricante, con un  $p_{oz}$  de aproximadamente 3027 N, en comparación un  $p_{oz}$  de aproximadamente 759 para el lubricante de quitosano sin nanopartículas. Esto indica que las nanopartículas de halloysita favorecen la capacidad de carga del lubricante. Esto puede deberse a la morfología tubular de las nanopartículas, que las vuelve resistentes contra la compresión.

## V. CONCLUSIÓN

Ambos lubricantes demostraron ser viables para aplicaciones biomédicas en implantes de articulación en cuanto a su carga de falla ya que lograron resistir los 4000

N, que representan las condiciones de carga extremas para la articulación de rodilla, con una carga de falla de 6660 N para el lubricante de quitosano sin nanopartículas, y una tolerancia de al menos 7200 N para el lubricante de quitosano con nanopartículas de halloysita a una concentración de 0.1% del peso total, ya que este no presentó ruptura de la capa de lubricación durante el transcurso de la prueba de presión extrema. Sin embargo el lubricante con nanopartículas de halloysita demostró poseer mejores propiedades lubricantes, ya que mantuvo un coeficiente de fricción menor a .02 durante toda la prueba y logro reducir la huella de desbaste en los balines en aproximadamente 52%, sin mencionar que incremento la capacidad de carga del lubricante en un 398%. Por lo que se considera una mejor opción para aplicaciones de implantes de articulación en relación al lubricante de quitosano sin nanopartículas, debido al margen de seguridad que provee su capacidad de carga.

Cabe recalcar que el lubricante a base de quitosano reforzado con nanopartículas de halloysita no es apto únicamente para aplicaciones biomédicas en implantes de articulación, sino que, debido a su gran capacidad de carga, con un  $p_{oz}$  de 3027, este también pudiera ser utilizado en la industria en aplicaciones de altas y bajas presiones.

A pesar de que ambos lubricantes se encuentran hechos de componentes biocompatibles como el quitosano y las nanopartículas, cuya biocompatibilidad ha sido demostrada en estudios previos [10]. Es necesario realizar pruebas de biocompatibilidad utilizando el lubricante para validar su potencial en aplicaciones biomédicas. Del mismo modo es necesario realizar otras pruebas tribológicas como pruebas de desgaste para observar si realmente existe o no un incremento significativo en la vida útil de los materiales al utilizar lubricantes a base de quitosano.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Carter, «Challenges on formulating metal forming fluids,» *Tribology and Lubrication Technology*, vol. 65, n° 3, pp. 56-63, 2009.
- [2] B. Hernandez, A. Gonzalez, R. Felgueroso y e. al., «Wear prevention behavior of nanoparticle suspension under extreme pressure conditions,» *Wear*, vol. 263, n° 7, pp. 1568-1574, 2007.

- [3] H. Kurosawa, T. Fukubayashi y H. Nakajima, «Load-Bearing Mode of the Knee Joint.» *Clinical Orthopedic and Related Research*, vol. 149, pp. 283-290, 1980.
- [4] S. Yarimitsu, S. Sasaki y A. Suzuki, «Evaluation of lubricant properties of hydrogel artificial cartilage materials for joint prosthesis.» *Biosurface and Biotribology*, vol. 2, n° 1, pp. 40-47, 2016.
- [5] M. Freeman, M. Furey, B. Love y J. Hampton, «Friction, Wear, and Lubrication of Hydrogels as Synthetic Articular Cartilage.» *WEAR*, vol. 241, pp. 129-135, 2000.
- [6] U. Ravivi, S. Glasson, N. Kampf y e. al, «Lubrication by Charged Polymers.» *Nature*, vol. 425, pp. 163-165, 2003.
- [7] A. Bani-Jaber, A. Kobayashi, K. Yamada y e. al, «A newly developed lubricant, chitosan laurate, in the manufacture of acetaminophen tablets.» *International Journal of Pharmaceutics*, 2015.
- [8] L. Peña-Paras, J. Taja y e. al., «Extreme pressure properties of nanolubricants for metal forming applications.» Emerald Group Publishing Limited, 2016.
- [9] L. Peña-Paras, J. Taha-Tijerina, A. Garcia y e. al., «Anti-wear and extreme pressure properties of nanofluids for industrial application.» *Trinology Transactions*, vol. 57, n° 1, pp. 1072-1076, 2014.
- [10] R. Vidal-Tamayo, L. Peña-Paras, A. Sanchez y e. al., «Cytotoxicity, Viability, and Luminescence Testing of Silane Modified Halloysite Nanotubes.» de *Montreal 2016 AES-ATEMA International Conference*, Montreal, 2016.