

Material compuesto biodegradable para aplicaciones ortopédicas: algunas consideraciones sobre caracterización microestructural, electroquímica y propiedades mecánicas.

<https://doi.org/10.53358/ideas.v5i1.870>

Juan Carlos Rincón Montenegro ¹

¹ Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte, Km 5 Antigua Vía Puerto Colombia, Barranquilla, 080001, Atlántico, Colombia.

¹rinconcj@uninorte.edu.co

Fecha de envío, marzo 30/2023 - Fecha de aceptación, mayo 19/2023 - Fecha de publicación, Julio10/2023

RESUMEN

En los últimos años se ha desarrollado una nueva ola de biomateriales para una diversidad de aplicaciones. Los investigadores se han centrado en mejorar las características y propiedades esenciales en los biomateriales en aplicaciones ortopédicas; la biocompatibilidad, bioactividad y el control de los mecanismos de corrosión en materiales biodegradables han sido blanco de estudio y desarrollo de nuevos materiales innovadores en esta área de la biomédica. Al implementar la adición de un material cerámico de refuerzo en una matriz de aleación metálica biodegradable, se pueden mejorar varias de estas características, y en adición a estas, propiedades mecánicas, superficiales y hasta de osteointegración. En esta revisión, se intentará dar un contexto de la caracterización microestructural, electroquímica y mecánica de estos biomateriales, al igual que aplicaciones y técnicas de síntesis.

Palabras Clave: Materiales biodegradables, Materiales compuestos, Corrosión, Técnicas de caracterización, Biocompatibilidad, Implantes ortopédicos.

Abstract. In recent years, a new wave of biomaterials has been developed for a variety of applications. Researchers have focused on enhancing the essential characteristics and properties of biomaterials in orthopedic applications. Biocompatibility, bioactivity, and control of corrosion mechanisms in biodegradable materials have been the focus of study and the development of innovative materials in this area of biomedicine. By implementing the addition of a ceramic reinforcement material in a biodegradable metal alloy matrix, several of these characteristics can be improved, along with mechanical, surface, and even osteointegration properties. This review aims to provide an overview of the microstructural, electrochemical, and mechanical characterization of these biomaterials, as well as their applications and synthesis techniques.

Keywords: Biodegradable materials, Composite materials, Corrosion, Characterization techniques, Biocompatibility, Orthopedic implants

Introducción

El estudio de la ortopedia tiene sus inicios en la época prehistórica y el Antiguo Egipto, donde los hombres del paleolítico utilizaban la técnica de entablillado para reparar la fractura de huesos [1]. No obstante, el uso de los metales en aplicaciones ortopédicas se remonta al siglo XVI [2]. Petronuis, en 1565, fue el primero en utilizar una lámina de oro para corregir la hendidura de paladar, y posteriormente, en 1775, Lapeyode y Sicre emplearon un alambre para reparar una fractura ósea. Langenbeck, en 1840, utilizó un clavo para reparar una fractura de cadera. Lane, en 1895 y Lambotte, en 1907, utilizaron metales para fijaciones internas en las fracturas por primera vez [3]. Hasta el siglo XVIII, los implantes ortopédicos eran producidos en plata y oro, debido a sus propiedades antisépticas que ayudan en la prevención de infecciones. Luego, se introdujo el acero y en el siglo XX, tomaron protagonismo el acero inoxidable y aleaciones metálicas, como el cromo (63%)-cobalto (30%)- molibdeno (5%), denominada Vitalium por Venable y Stuck en 1936, quienes lo usaron para reemplazar la pérdida de piezas dentales [1], [4].

En 1940, Küntcher, un traumatólogo alemán creó un sistema para tratar fracturas diafisarias de tibia y fémur por medio de la inserción de un clavo de acero inoxidable en hospitales de campaña durante la Segunda Guerra Mundial. En esta misma época, se empezó a emplear titanio y sus aleaciones como material quirúrgico. En el año 1949, Robert Danis, considerado el padre de la osteosíntesis, propuso el uso de placas con tornillos para la reducción de fracturas, con una formación de callo inicial y una rápida recuperación funcional [5]. En la segunda mitad del siglo XX, John Charnley, traumatólogo inglés, creó la prótesis de metal e implantes de polietileno de elevada densidad, las cuales sintetizaba al hueso utilizando cemento metil-metacrilato [1].

Materiales biodegradables en la medicina

Existe una motivación muy grande en investigar materiales biodegradables como contraparte a los materiales utilizados tradicionalmente en implantes ortopédicos, en aplicaciones en las que es necesaria una segunda cirugía para retirar el implante, tienen una ventaja muy grande debido a que no necesita una nueva cirugía que puede conllevar complicaciones y nuevos cuidados posoperatorios. Las características importantes para tomar en cuenta al desarrollar y analizar materiales biodegradables para implantes ortopédicos son la biocompatibilidad de los elementos que componen el implante que va a absorber el cuerpo, la velocidad de corrosión paulatina de estos elementos, para que el cuerpo los pueda absorber en dosis aceptables. Luego de cumplir con estas propiedades de una manera correcta, las propiedades mecánicas como resistencia al desgaste, alta capacidad de carga y baja densidad son optimizadas [6], [7].

Los polímeros biodegradables fueron los primeros materiales desarrollados para estas aplicaciones en implantes comerciales biodegradables para ortopedia, obtenidos a partir del ácido poliglicólico (PGA), poliláctico (PLA) y el ácido poliláctico glicólico (PLGA), estos han sido investigados y desarrollados para un sinnúmero de aplicaciones biomédicas, entre ellas, hilos para suturas, dispositivos de administración de fármacos y en la industria ortopédica como pines y tornillos [7],[8],[9].

Materiales compuestos biodegradables en aplicaciones ortopédicas

Los biomateriales compuestos se presentan como una unión de una matriz, hecha de una aleación metálica y partículas cerámicas de refuerzo como carburo de tungsteno (WC), Diboruro de titanio (TiB₂), alúmina (Al₂O₃), zirconia (ZrO₂), HA y β-TCP [10], [11]. En los materiales biodegradables para aplicaciones ortopédicas, tanto la matriz metálica como el refuerzo deben ser biodegradables y biocompatibles en el ambiente del cuerpo humano [11]. Siendo ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas el Al₂O₃, gracias a ser químicamente inerte, al combinarlo con una aleación basada en Zinc aumenta la resistencia al desgaste y la biocompatibilidad [12][13]. Al combinar hidroxiapatita con una aleación basada en Mg por el método de sinterización por plasma, se obtienen propiedades mecánicas superiores y una mejor resistencia a la corrosión [14]. En aleaciones basadas en titanio (Ti-13Nb-13Zr), la adición de hidroxiapatita tiende a impedir la transformación de α-Ti en β-Ti y en adiciones de aproximadamente 10% posee excelentes propiedades mecánicas y una resistencia a la corrosión óptima en un fluido corporal artificial [15]. Los fosfatos de calcio tienen una composición similar a la del hueso humano y poseen una excelente biocompatibilidad y estimula la osteointegración en los procesos de sanación del hueso. Al utilizar fosfatos de calcio en un material, ya sea por recubrimiento o sinterizado, se ha evidenciado una mejora en la adhesión y proliferación de los osteoblastos en el sustrato [16], [17].

Caracterización y mecanismos de corrosión en materiales biodegradables en aplicaciones ortopédicas

En aplicaciones ortopédicas, los materiales biodegradables son caracterizados con respecto a sus propiedades electroquímicas por medio de ensayos in vivo e in vitro, en los que el material es expuesto a un medio que simula el medio de trabajo en el que será implementado este. En los ensayos in vitro, el comportamiento de la corrosión del material es medido utilizando métodos electroquímicos de pérdida de masa, principalmente la polarización potenciodinámica estándar (PP) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [10]. Con respecto a los medios corrosivos, los más comunes son la solución salina equilibrada de Hanks (HBSS), solución salina tamponada con fosfato (PBS), fluido corporal simulado (SBF) y solución salina de Ringer (RSS) [18].

Según el método estándar para medir la tasa de corrosión y el potencial electroquímico de un material metálico, ASTM G59-97 [19], la tasa de corrosión del material se evalúa usando la ecuación (1).

$$C.R = 3,27 \times 10^3 \frac{i_{corr}EW}{\rho} \quad (1)$$

Donde, ρ es la densidad (g/cm³) del material, i_{corr} es la densidad de corrosión electroquímica, EW es el peso equivalente (g/eq).

La densidad de corrosión electroquímica se calcularía utilizando la ecuación (2).

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_b}{2,303 R_p (\beta_a + \beta_b)} \quad (2)$$

Del mismo modo, se puede utilizar la norma estándar ASTM G31-72 [20] para estandarizar los procedimientos y factores que influyen en los test de inmersión para corrosión, enfocados en pérdida de masa, que es calculada según la ecuación (3).

$$C.R = \frac{KW}{At\rho} \quad (3)$$

Donde W , A , t y K son la pérdida de masa en gramos, el área superficial de la muestra en cm^2 , el período de inmersión en horas y una constante igual a 8.76×10^4 mm/año , respectivamente.

Caracterización superficial y microestructural

Cui, et al. [21], para evaluar la morfología de la superficie de una matriz de una aleación de Mg ZK61 con distintos porcentajes de β -TCP, las composiciones químicas y la microestructura transversal han utilizado microscopía electrónica de barrido (SEM, TESCAN Mira3L MH), equipada con espectrómetro de dispersión de energía (EDS). Esta técnica utiliza electrones en lugar de luz para generar una imagen, permite evaluar visualmente la integridad y disposición final de la superficie del material de prueba con una resolución de 0.2 nm, tal como se muestran en las figuras 1-3.

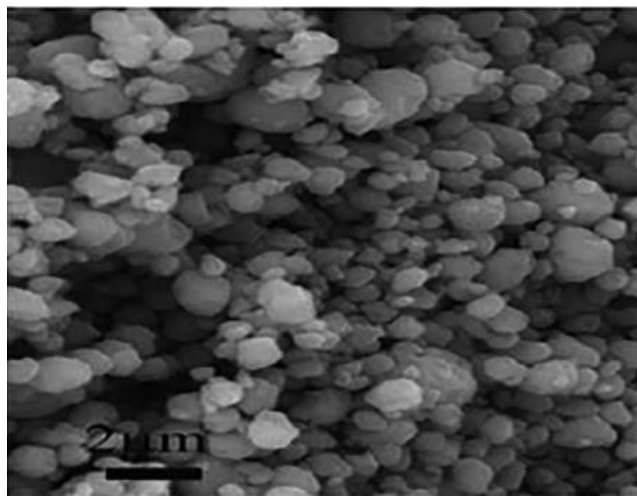


Figura 1. Micrografía SEM de las partículas de fosfato de calcio [11]

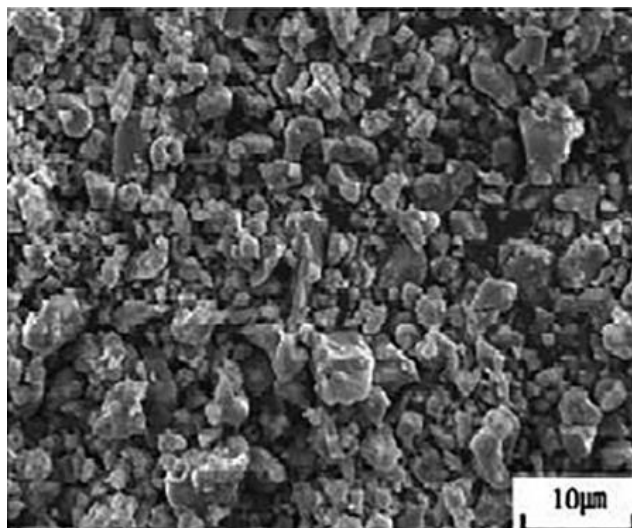


Figura 2. Micrografía SEM de polvo de HA [11]

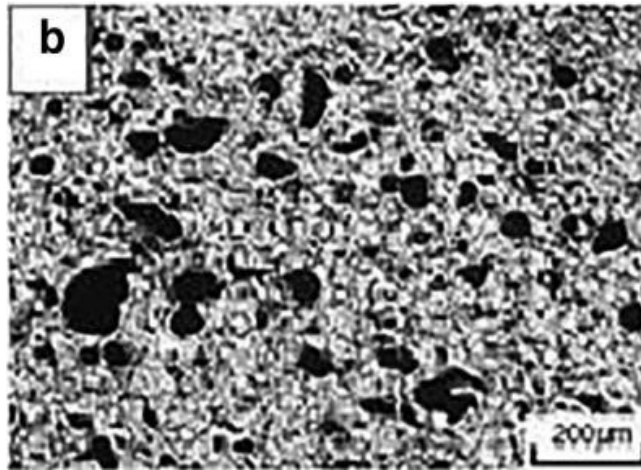


Figura 3. Micrografía de compuesto matriz de Mg - 10%wt HA [11]

Con un difractómetro de rayos X (XRD), se observó la fase de compuesta y los productos de corrosión, utilizando un XRD DX2700, con $\lambda=0.5406 \text{ \AA}$ que opera a 40 kV y 30 mA.

Caracterización de propiedades mecánicas

Los ensayos más comunes para determinar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos para ser implementados en aplicaciones ortopédicas, son los ensayos de dureza y de esfuerzos a compresión, de la misma forma, dependiendo de las aplicaciones del implante, estas cargas varían y se hacen necesarios otros ensayos, como cargas cíclicas que producen fatiga y a desgaste, para determinar propiedades tribológicas. El ensayo de dureza Vickers consiste en presionar una punta de diamante contra la superficie del material a examinar, se realiza luego de lustrar la superficie de la muestra mecánicamente, en una máquina de ensayos de microdureza (HVS-1000A). El ensayo de cargas a compresión, en cambio, se realiza en una máquina de ensayos mecánico universal (D2-20) en muestras de 5mm de diámetro x 5mm de alto [21].

Técnicas de fabricación de materiales compuestos biodegradables para implantes ortopédicos

Desde los años 80, la sinterización por plasma es el método más común para fabricar cermets y aleaciones metálicas a partir de polvos metálicos y cerámicos. El proceso se lleva a cabo introduciendo los polvos en un molde conductor que es prensado por unos pistones, generalmente fabricados de grafito, que aplican presiones hasta de 100 MPa. Esto, a la vez que, pulsos de corriente atraviesan los pistones y el molde, permite calentar de una manera muy veloz los polvos, hasta 500°C/min. Este proceso tiene ventajas como un bajo tiempo de sinterización y evita que, los materiales sinterizados reaccionen durante el calentamiento [22]. Véase la figura 4.

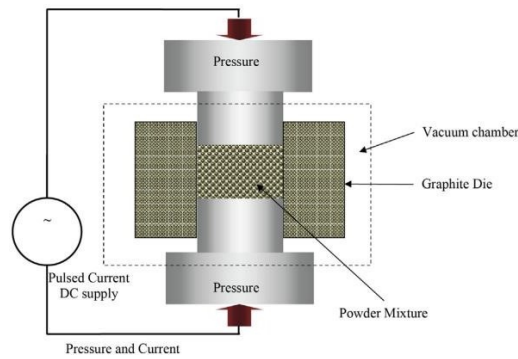


Figura 4. Mecanismo para la sinterización por plasma [23]

Al combinar hidroxiapatita con una aleación basada en Mg por el método de sinterización por plasma, se obtienen propiedades mecánicas superiores y una mejor resistencia a la corrosión [14].

Los efectos de la temperatura de sinterizado y la presión de sinterizado son evaluados por D. Kumar [24] en aleaciones basadas en Mg, reforzadas con Silicio e Hidroxiapatita.

La fabricación de materiales compuestos puede ser realizada por fundición y agitación en un horno equipado con un dispositivo de agitación de alto cizallamiento, bajo una atmósfera de protección. Se funde y más tarde es recocido a 420°C por 13h para homogeneizar el material, luego es extruido y cortado para realizar pruebas [25]. El método de mezclar, mientras se funden los componentes de la aleación, es ventajoso porque elimina posibles impurezas y burbujas de gas en el material y deja una mezcla uniforme. Ver figura 5.

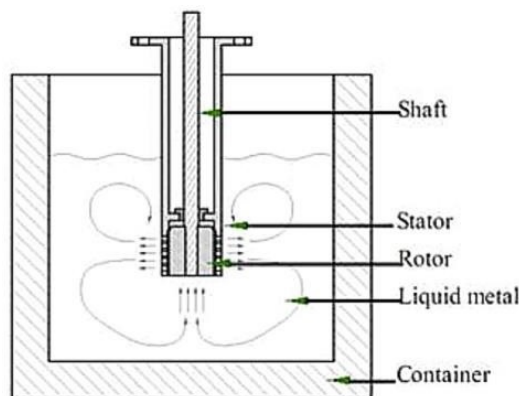


Figura 5. Diagrama de un dispositivo de agitación de alto cizallamiento [25]

El proceso de metalurgia de polvos se compone de distintas fases que son necesarias para producir un material con buenas propiedades, primero se precisan las partículas de los materiales que componen la aleación, luego se muelen y mezclan hasta el tamaño óptimo para realizar el sinterizado, ahora, se compactan en una prensa hidráulica y se procede a sinterizar la mezcla seguido a esto, dependiendo de la aplicación y las propiedades deseadas, se puede forjar en frío o en caliente, extruir, maquinar, entre otros procesos secundarios [26].

Conclusiones

En esta revisión se investigó los últimos años de desarrollo en materiales compuestos biodegradables en implantes ortopédicos, centrándose en las técnicas de caracterización y de fabricación de estos biomateriales.

Se puede observar con base en todas las investigaciones nombradas en esta revisión, que espera un futuro prometedor en los materiales compuestos para aplicaciones en implantes biodegradables, gracias a la capacidad de conseguir propiedades mecánicas y de corrosión ideales para las aplicaciones en las que va a desempeñarse el implante.

Del mismo modo, hay que estar consciente que aún falta mucho por investigar en esta área y se hace necesario por el impacto que puede tener el uso de estos materiales en los pacientes.

Referencias

1. P. Gutiérrez de Rozas Astigarraga, "Una visión histórica de la cirugía ortopédica y traumatológica a través del desarrollo de los bioimplantes," Universidad de Cantabria, 2013.
2. E. Marchetti, O. May, J. Girard, H.-F. Hildebrand, H. Migaud, and G. Pasquier, "Biomateriales en cirugía ortopédica", EMC - Técnicas Quirúrgicas - Ortopedia y Traumatología, 2(3), pp. 1–24, 2010.
3. A. Aybar, "Historia- concepto de deformidad y disfuncion- clasificacion de enfermedades del aparato locomotor", pp. 63–72, [Online]. Available: <http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitacion-doc/clase06.pdf>.
4. Espinoza Coronado, W. (2020). Distribución de planta y su influencia en la productividad en el área de producción en una empresa del sector metalmecánica en los últimos 10 años. N. Eliaz, "Degradation of implant material", Degradation of Implant Materials, 9781461439, pp. 1–516, 2012
5. J. María Varaona, "Historia de la osteosíntesis," Revista de la Asociación Argentina de Ortopedia y Traumatología, 75(3), 2010.
6. A. Vennimalai Rajan, C. Mathalai Sundaram, and A. Vembathu Rajesh, "Mechanical and morphological investigation of bio-degradable magnesium AZ31 alloy for an orthopedic application," Materials Today: Proceedings, 21, pp. 272–277, 2020.
7. M. Carboneras Chamorro et al., "Materiales metálicos biodegradables en el campo biomédico", Acta Científica y Tecnológica, 19, pp. 30–34, 2011, [Online]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/36133460.pdf>.
8. M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, and J. A. Planell, "Biomaterials in orthopaedics," Journal of the Royal Society Interface, 5(27). Royal Society, pp. 1137–1158, Oct. 06, 2008.
9. S. V. Gohil, S. Suhail, J. Rose, T. Vella, and L. S. Nair, "Polymers and Composites for Orthopedic Applications," in Materials and Devices for Bone Disorders, Elsevier Inc., 2017, pp. 349–403.

10. H. Kabir, K. Munir, C. Wen, and Y. Li, "Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives," *Bioactive Materials*, 6(3). KeAi Communications Co., pp. 836–879, Mar. 01, 2021.
11. V. K. Bommala, M. G. Krishna, and C. T. Rao, "Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(1). National Engg. Research Center for Magnesium Alloys, pp. 72–79, Mar. 01, 2019.
12. J. B. Park, "Aluminum Oxide: Biomedical Applications," in *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Elsevier, 1991, pp. 13–16.
13. H. Aghajani Derazkola and A. Simchi, "Effects of alumina nanoparticles on the microstructure, strength and wear resistance of poly(methyl methacrylate)-based nanocomposites prepared by friction stir processing," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 79, pp. 246–253, Mar. 2018.
14. Prakash, S. Singh, K. Verma, S. S. Sidhu, and S. Singh, "Synthesis and characterization of Mg-Zn-Mn-HA composite by spark plasma sintering process for orthopedic applications," *Vacuum*, 155, pp. 578–584, Sep. 2018.
15. Y. H. He, Y. Q. Zhang, Y. H. Jiang, and R. Zhou, "Effect of HA (Hydroxyapatite) content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of ([Formula presented])-xHA biocomposites synthesized by sparkle plasma sintering," *Vacuum*, 131, pp. 176–180, Sep. 2016.
16. S. V. Dorozhkin, "Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys," *Acta Biomaterialia*, 10(7). Elsevier Ltd, pp. 2919–2934, Jul. 2014.
17. B. Heimann, "Magnesium alloys for biomedical application: Advanced corrosion control through surface coating," *Surface and Coatings Technology*, p. 126521, Oct. 2020.
18. P. Li et al., "Selection of extraction medium influences cytotoxicity of zinc and its alloys," *Acta Biomaterialia*, 98, pp. 235–245, Oct. 2019.
19. ASTM, "ASTM G59-97(2020)," Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. <http://www.astm.org/> (accessed Dec. 06, 2020).
20. ASTM, "ASTM G31-72(2004)," Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004. <https://www.astm.org> (accessed Dec. 06, 2020).
21. Z. Cui, Y. Zhang, Y. Cheng, D. Gong, and W. Wang, "Microstructure, mechanical, corrosion properties and cytotoxicity of beta-calcium polyphosphate reinforced ZK61 magnesium alloy composite by spark plasma sintering," *Materials Science and Engineering C*, 99, pp. 1035–1047, Jun. 2019.

22. P. Díaz Campbell-Smith, "Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de materiales compuestos para herramientas de corte-Trabajo fin de máster-Universidad de Oviedo."
23. C. Prakash, S. Singh, B. S. Pabla, S. S. Sidhu, and M. S. Uddin, "Bio-inspired low elastic biodegradable Mg-Zn-Mn-Si-HA alloy fabricated by spark plasma sintering," *Materials and Manufacturing Processes*, 34(4), pp. 357–368, Mar. 2019.
24. D. Kumar, "Bio-mechanical characterization of Mg-composite implant developed by spark plasma sintering technique," *Materials Today: Proceedings*, Jul. 2020.
25. H. R. Zheng, Z. Li, C. You, D. B. Liu, and M. F. Chen, "Effects of MgO modified β -TCP nanoparticles on the microstructure and properties of β -TCP/Mg-Zn-Zr composites," *Bioactive Materials*, 2(1), pp. 1–9, Mar. 2017.
26. S. Jayasathyakawin, M. Ravichandran, N. Baskar, C. A. Chairman, and R. Balasundaram, "Magnesium matrix composite for biomedical applications through powder metallurgy – Review," in *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2020, 27, pp. 736–741.