

GUIA DE ESTUDIO DE LA UNIDAD III

INTRODUCCIÓN A LOS BIOMATERIALES E IMPLANTES POLIMERICOS

UNIDAD III

COMPETENCIA ESPECIFICA A DESARROLLAR: Clasifica los tipos y las propiedades de los biomateriales poliméricos para relacionarlos con la estructura y propiedades de algunos polímeros usados en implantes y su método de síntesis.

3.1. Definición, tipos de polímeros de aplicación biológica.

Un biopolímero es un polímero cuyo fin es el de interactuar con un sistema biológico. Evaluar, curar, corregir o reemplazar algún tejido, órgano o función del organismo son las posibles interacciones entre el biopolímero y el ser vivo.

El biopolímero es una sustancia sólida tipo orgánico, inorgánico o inerte con la propiedad de ser biocompatible con el ser vivo, normalmente el cuerpo humano. Los biopolímeros, al igual que los polímeros, son macromoléculas formadas por la unión covalente de pequeñas unidades moleculares llamadas meros, que han sido obtenidos mediante un proceso de polimerización a partir de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. A su vez las cadenas están unidas entre sí por enlaces de tipo secundario como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc. que son débiles. En la figura 3.1 se pueden ver unos ejemplos de estas cadenas.

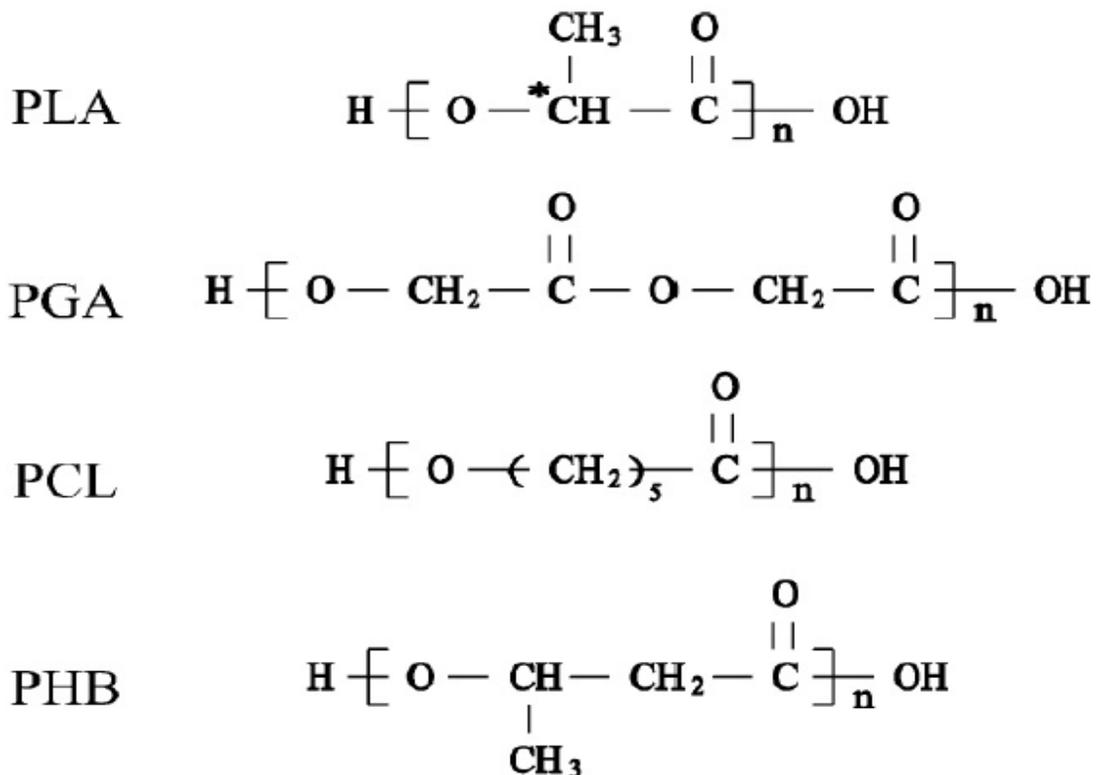


Figura 3.1. Fórmulas estructurales de los biopolímeros PLA (ácido poliláctico), PGA (ácido poliglicólico), PCL (policaprolactona) y PHB (polihidroxibutirato).

Gracias a estas configuraciones de las cadenas, los biopolímeros tienen una gran capacidad para adaptar sus propiedades al tejido receptor, además poseen una gran versatilidad, lo cual hacen ser a los biopolímeros los materiales más usados en la bioingeniería.

Para conseguir la adaptación de las propiedades para una aplicación determinada es común utilizar la copolimerización. También es importante que estos materiales mantengan su funcionalidad en ambientes agresivos durante el periodo deseado. Este periodo deseado es un factor decisivo en la siguiente propiedad, la biodegradación.

No es una característica de todos los biopolímeros, ya que sólo es necesario en aquellos cuya aplicación sea temporal, como por ejemplo las suturas o los sistemas de liberación de fármacos. Las propiedades del biopolímero afectan a su grado de biodegradación. Estos factores son la cristalinidad, las temperaturas de fusión y transición vítrea, el peso molecular, su secuencia de distribución (al azar, en bloque...) y la presencia de monómero residual o aditivos. Aunque parecidos, los biopolímeros no son iguales que los polímeros. A continuación, se describe alguna desigualdad entre ellos. Los biopolímeros naturales, como por ejemplo una proteína, están constituidos por cadenas que se organizan formando una estructura característica y única para cada biopolímero.

Esta estructura es un parámetro característico del biopolímero que se denomina estructura primaria. La función biológica viene determinada por la estructura secundaria y terciaria. Los polímeros sintéticos tienen una estructura más simple y más aleatoria, lo que deriva en una distribución de masa molecular, la cual en los biopolímeros no existe.

Todos los biopolímeros de un tipo tendrán el mismo número de monómeros, por lo tanto, tendrán la misma masa. Este fenómeno se denomina monodispersión o polidispersión con valor igual a 1. Una posible clasificación de biopolímeros según su origen, organiza a éstos en tres grandes categorías:

- **Biopolímeros naturales**, sintetizados por los seres vivos, como ácidos nucleicos (ADN, ARN, etc.), proteínas (fibrinas, globulinas, etc.), polisacáridos (celulosa, alginatos, etc.).
- **Biopolímeros derivados**, sintetizados artificialmente, pero a partir de sustancias naturales, como los celuloideos.
- **Biopolímeros sintéticos**, empleados en implantes, como siliconas. Además, éstos últimos se dividen, en aplicaciones de la ingeniería de tejidos de la siguiente manera:
 - Poliésteres alipáticos saturados: ácido poli-láctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), ácido poliláctico-glicólico (PLGA) y copolímeros y ácido policaprolactona (PCL).
 - Poliésteres lineales no saturados: Polipropileno fumarato (PPF).
 - Poliésteres alipáticos: Polihidroxialcanoatos (PHB, PHBV, P4HB).

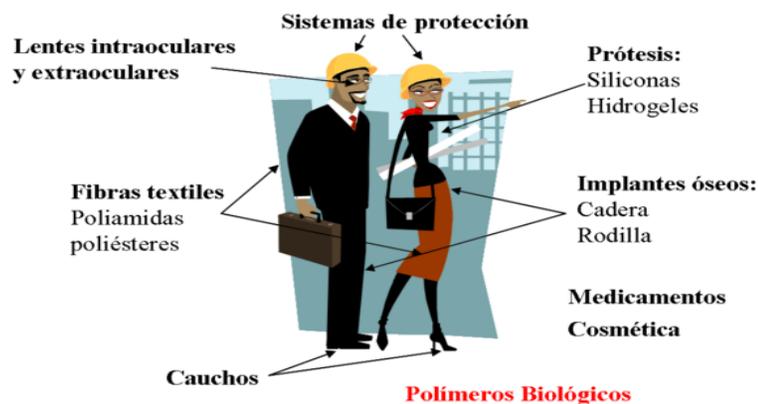


Figura 3.2. Ejemplos de los usos de los polímeros biológicos.

Los biopolímeros sintéticos son capaces de experimentar una degradación hidrolítica, por lo que es el grupo de polímeros a tener más en cuenta en este proyecto fin de carrera, en concreto, el ácido poli-láctico y sus copolímeros.

El desarrollo de los biopolímeros en las aplicaciones incluye prótesis faciales, partes de prótesis de oído, aplicaciones dentales; marcapasos, riñones, hígado y pulmones. Películas delgadas y capas de PVC se utilizan en bolsas de almacenamiento y empaquetamiento quirúrgico de sangre y otras soluciones; partes de esófago, segmentos de arterias, suturas biodegradables, partes de implantes articulares en dedos, acetábulo de cadera y rodilla, entre otros. Existe una gran variedad de polímeros biocompatibles: los polímeros naturales, como por ejemplo la celulosa, glucosalina, etcétera, y polímeros sintéticos, como, por ejemplo, polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), PVC, nylon, silicona, etcétera.

No es hasta la Segunda Guerra Mundial que se produce un rápido avance en la ciencia de los polímeros, principalmente enfocado a las aplicaciones médicas. El poli (metilmetacrilato) (PMMA) fue uno de los primeros polímeros utilizados como material biomédico, aplicándose como material par reparar la córnea humana [Robinson et al., 2001].

Los polímeros no únicamente reemplazaron a otros materiales en aplicaciones médicas, como la sustitución de los catéteres metálicos por polietileno, sino que abrieron el campo a otras nuevas aplicaciones antes difícilmente asequibles. Así, en 1950 se fabrica el primer corazón artificial, llevado a la práctica a finales de 1960.

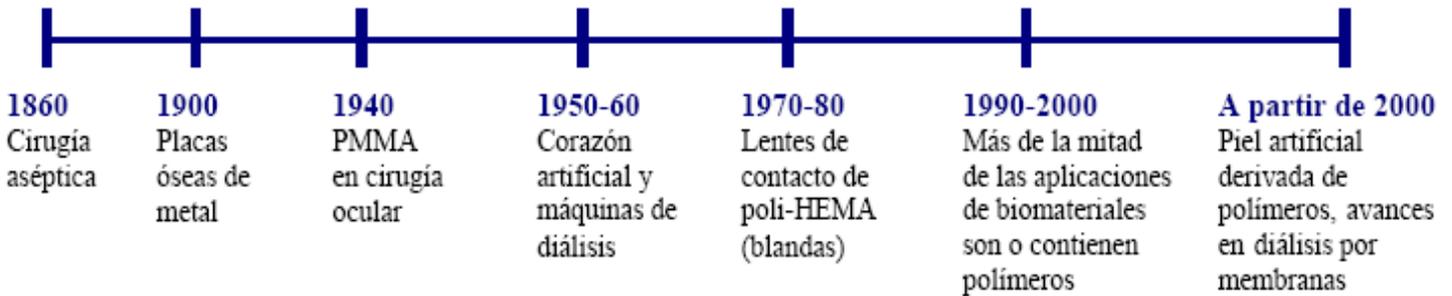
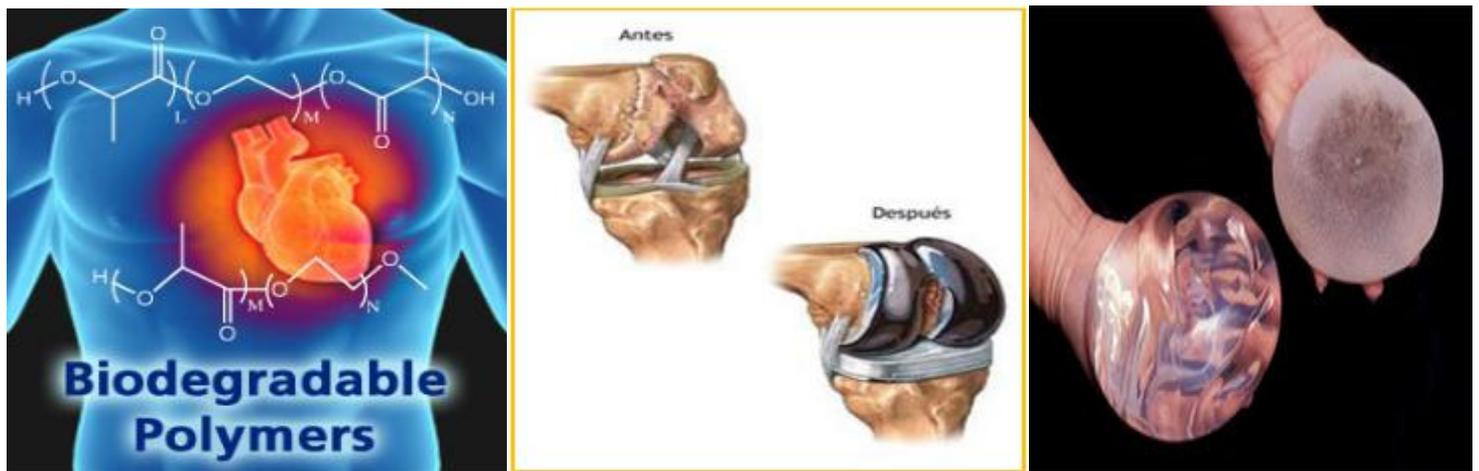


Figura 3.3. Antecedentes de los implantes poliméricos.

En la actualidad los polímeros continúan en amplio crecimiento y sus aplicaciones son cada vez mayores dentro del campo de la medicina, mejorando las propiedades de los materiales ya existentes y desarrollando nuevos polímeros par aplicaciones específicas.

Las aplicaciones más importantes son las prótesis ortopédicas, elementos de fijación como cementos óseos, membranas y componentes de órganos artificiales, entre otros. Entre los materiales más utilizados se encuentran: polímeros fluorados como el teflón, poliamidas, elastómeros, siliconas, poliésteres, policarbonatos, etc.

El caso de prótesis vasculares, al ser un implante expuesto al contacto con la sangre, la propiedad fundamental requerida es que el material no provoque coagulación. Considerando este requisito, se aplican fibras de PET, espumas de poli (tetrafluoroetileno) expandido, poliuretanos segmentados y silicona porosa.

Otro de los campos donde los polímeros empiezan a tener una presencia significativa son los dispositivos de fijación ósea. Una de las opciones en este campo la constituyen los cementos óseos, que son mezclas de materiales cerámicos con polímeros sintéticos rígidos como el polimetilmetacrilato.

También se han desarrollado numerosos estudios e investigaciones en el campo de implantes biodegradables que permitan solucionar las dificultades anteriores. Las aplicaciones más importantes son las prótesis ortopédicas, elementos de fijación como cementos óseos, membranas y componentes de órganos artificiales, entre otros. Entre los materiales más utilizados se encuentran: polímeros fluorados como el teflón, poliamidas, elastómeros, siliconas, poliésteres, policarbonatos, etc.



TIPOS DE BIOPOLÍMEROS

- Celulosa.
- Almidón
- Proteínas.
- Poliésteres basados en microorganismos.
- Quitina.
- Seda.

Figura 3.4. Diversidad de los implantes poliméricos

El caso de prótesis vasculares, al ser un implante expuesto al contacto con la sangre, la propiedad fundamental requerida es que el material no provoque coagulación. Considerando este requisito, se aplican fibras de PET, espumas de poli (tetrafluoroetileno) expandido, poliuretanos segmentados y silicona porosa.

Otro de los campos donde los polímeros empiezan a tener una presencia significativa son los dispositivos de fijación ósea. Una de las opciones en este campo la constituyen los cementos óseos, que son mezclas de materiales cerámicos con polímeros sintéticos rígidos como el polimetilmetacrilato.

También se han desarrollado numerosos estudios e investigaciones en el campo de implantes biodegradables que permitan solucionar las dificultades anteriores.

Según los estudios realizados, los plásticos comunes como el polietileno (PE) y el policloruro de vinilo (PVC) son, con mucho, los plásticos más demandados (un 30 por ciento respectivamente). Les sigue el poliestireno (PS) con un 20 por ciento y el polipropileno (PP) con un 13 por ciento. Este ranking pone de manifiesto que la demanda de los denominados plásticos de alta tecnología, como el ABS, el policarbonato (PC), el POM y el PET o el PMMA (plexiglás) sigue estando muy por debajo de los materiales mencionados, si bien estas "rarezas" permiten aplicaciones muy específicas y eficaces, además de proporcionar un ahorro sorprendente en los costes.

De una forma genérica, los campos de aplicación de artículos de plástico en la medicina pueden clasificarse en dos grupos de productos principales.

- A. Uno de ellos son las piezas relativamente sencillas, como pueden ser jeringas, pipetas o cápsulas y placas Petri que, sin embargo, tienen especificaciones y/o condiciones de fabricación muy estrictas. En el caso de las jeringas y las pipetas, se exige un alto nivel de calidad en temas como la redondez y la sección de la apertura, mientras que en el caso de las cápsulas Petri se da preferencia al mantenimiento de la precisión en la forma.
- B. El segundo grupo está integrado por productos médicos que podrían definirse como sistemas, como los inhaladores o las jeringas de insulina. Este tipo de productos incorpora varias piezas complejas que deben cumplir una función específica, como el almacenamiento y la ulterior pulverización o la dosificación de preparados farmacológicos.

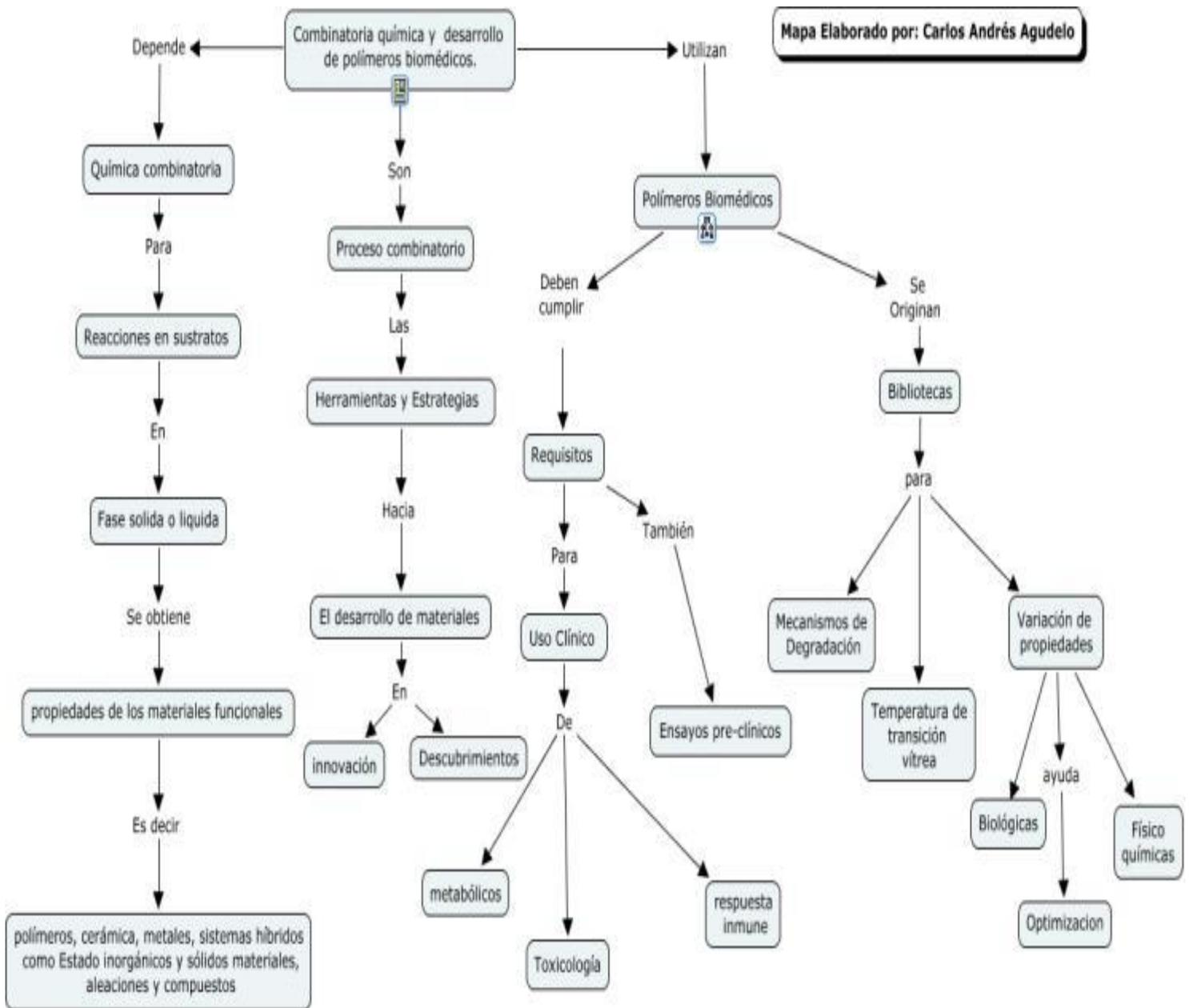


Figura 3.5. Mapa conceptual de los biomateriales poliméricos.

La Tabla 3.1. Muestra algunos tipos de biopolímeros para aplicaciones cardiovasculares, tejidas, blandas, odontología, ortopedia y biotecnología. El intervalo de aplicaciones va desde productos de alto consumo (bolsas de sangre, jeringuillas), usos con mayor contacto (catéteres intravasculares y urinarios), alta tecnología en implantes (válvulas de corazón, juntas, injertos vasculares) y sustitución de órganos (corazón artificial).

Biopolímeros	Aplicaciones
Polímeros sintéticos no degradables	
Polimetacrilato de metilo (PMMA)	Cemento óseo, dientes artificiales, lentes intraoculares
Polimetacrilato de hidroxietilo (PHEMA)	Lentes de contacto blandas
Epoxis	Materiales protectores, composites de fibra
Fluorocarbonados	Injertos vasculares, catéteres y parches periodontales y abdominales
Hidrogeles	Catéteres y antiadhesivos
Poliacetales	Válvulas cardíacas, partes estructurales
Poliamidas	Suturas
Elastómeros de Poliamida	Catéteres y para tapar heridas
Policarbonatos	Membranas de oxigenación y hemodiálisis, conectores
Poliésteres	Injertos vasculares, globos para angioplastia, suturas y reparaciones para hernias
Elastómeros de poliéster	Catéteres
Poli (etercetonas)	Componentes estructurales y ortopedia
Poli (imidias)	Componentes estructurales, catéteres
Poli (metilpenteno)	Materiales protectores para dispositivos extracorporales
Poli(olefinas)	Suturas, globos de angioplastia, catéteres, jeringas
Elastómeros de poli(olefinas)	Tubos, corazones artificiales, catéteres
Películas de poliolefinas de alta cristalinidad	Globos de angioplastia
Poli(sulfonas)	Componentes estructurales y ortopedia
Poli(uretanos)	Catéteres, corazón artificial, prótesis vasculares, recubrimientos para heridas y revestimiento compatible con la sangre
Poli (cloruro de vinilo)	Tubos y bolsas de sangre
Siliconas	Implantes de cirugía plástica, catéteres, válvulas de corazón, membranas permeables al oxígeno, prótesis faciales y de la oreja
Polietileno de ultra alto peso molecular	Tejidos de alta resistencia
Copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN)	Prótesis mamarias
Poliestireno	Kit de diagnóstico, material monouso del laboratorio
Poliacrilonitrilo	Membranas para diálisis
Bioresorbibles	

Tabla. 3.1. Aplicación de los biopolímeros

Biopolímeros	Aplicaciones
Polímeros sintéticos no degradables	
Poli (aminoácidos)	Liberación controlada, peptidos de adhesión celular
Poli(anhídridos)	Liberación controlada
Poli(caprolactonas)	Suturas y liberación controlada
Copolimeros de ácido láctico y glicólico	Suturas, liberación controlada, discos óseos
Poli(hidroxibutiratos)	Liberación controlada, discos óseos
Poli (ortoesteres)	Liberación controlada
Colágeno	Recubrimientos y reconstrucción tisular
Macromoléculas bioderivadas	
Albúmina entrecruzada	Recubrimientos de injertos vasculares y agente para contraste de ultrasonidos
Acetatos de celulosa	Membranas de hemodiálisis
Celulosa cuproamonica	Membranas de hemodiálisis
Citosina	Recubrimientos y liberación controlada
Colágeno	Recubrimientos y órganos híbridos
Elastina	Recubrimientos
Gelatina entrecruzada	Recubrimiento para corazón artificial
Ácido hialuronico	Recubrimientos, antiadhesivo, antiinflamatorio ocular y articular
Fosfolípidos	Liposomas
Seda	Suturas, recubrimientos experimentales de proteínas tipo seda
Recubrimientos pasivos	
Albúmina	Tromboresistencia
Cadenas alquílicas	Adsorbe albúmina para la tromboresistencia
Fluorocarbonados	Reduce el rozamiento en catéteres
Hidrogeles	Reduce el rozamiento en catéteres
Siliconas libres de sílice	Tromboresistencia
Aceites de silicona	Lubricación para agujas y catéteres
Recubrimientos bioactivos	
Anticoagulantes (ej: heparina)	Tromboresistencia
Antimicrobianos	Resistencia a la infección
Peptidos de adhesión celular	Mejora adhesión celular
Proteínas de adhesión celular	Mejora adhesión celular
Adhesivos tisulares	
Cianoacrilatos	Microcirugía
Pegamento de fibrina	Recubrimiento para injertos vasculares y microcirugía

Tabla. 3.1. Aplicación de los biopolímeros. (Continuación)

El grupo de mayor uso de biomateriales lo forman los materiales polímeros sintéticos; se usan en aplicaciones como suturas, contenedores para usos externos al cuerpo (oxigenadores de sangre, hemodiálisis), injertos vasculares, válvulas de corazón, tubos, conectores, bolsas.

Por ejemplo:

- ✓ Poliamidas (nylon 6/6) y polipropileno se usan como material de sutura.
- ✓ El PVC se usa en tubos y bolsas para el almacenaje de sangre y productos farmacéuticos.
- ✓ PET se usa para injertos vasculares de diámetro considerable.
- ✓ PMMA es material usado como cemento de fijación femoral, para lentes intraoculares y para prótesis de cadera.
- ✓ PTFE se usa como membranas para injertos vasculares, periodontales y como prótesis de ligamentos.
- ✓ Hidrogeles diversos están comenzando a utilizarse en aplicaciones de contacto con sangre y oculares debido a la baja adsorción de proteínas que poseen y a la capacidad de lubricación.
- ✓ Poliuretanos son un ejemplo de materiales con excelente resistencia a fatiga; se usan en bombeo en corazones artificiales.
- ✓ Los polímeros de recubrimiento (siliconas, hidrogeles, fluorocarbonos) se utilizan para muchas aplicaciones cardiovasculares.

Los materiales bio-readsorbibles son interesantes porque se eliminan sin necesidad de una nueva cirugía. En general, son materiales que se degradan sin dar productos tóxicos para el organismo que son eliminados posteriormente. Los biopolímeros más utilizados como materiales readsorbibles son los hidroxiácidos que se degradan hasta la mitad de su masa en pocos meses.

A la vista de las estadísticas que se realizan sobre el número de fallos producidos en la implantación de materiales poliméricos sintéticos puede afirmarse que actualmente las funciones que llevan a cabo los implantes fabricados en materiales sintéticos son tan buenas como los órganos naturales a los que sustituyen.



Figura 3.6. Aplicación de los biomateriales poliméricos.

APLICACIONES DE LOS POLIMEROS

La utilidad de un polimero como material depende de sus propiedades y características. En estas están involucrados:

tamaño molecular (PM), grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento, temperaturas Tg y Tm.

Dependiendo de la combinación particular de estos parámetros, un polimero se podrá utilizar como:

FIBRA

PLASTICO RIGIDO

PLASTICO FLEXIBLE

ELASTOMERO



Figura 3.7. Esquema general de los biomateriales poliméricos.

3.2. Biopolímeros de alto desempeño.

Los biopolímeros se han convertido en materiales atractivos para diversas aplicaciones debido a su compatibilidad medioambiental y sus propiedades naturales y mejoradas a través de técnicas biotecnológicas avanzadas.

Los materiales biopoliméricos más importantes comercialmente hablando son los polímeros del almidón, los polyhidroxialcanoatos, las polilactidas, las resinas lignin-epóxicas, el aceite de linaza epoxidado y compuestos reforzados con fibras naturales tales como lino y junco chino (*miscanthus*).

Los primeros tres materiales son biodegradables, mientras que los otros estudiados no lo son. Los productos terminados cubiertos por el documento son materiales plásticos primarios, material de empaque sin relleno, películas, bolsas, tableros cableados impresos (para electrónica), adelgazadores para laca, dos paneles diferentes para automóviles de pasajeros y paletas de transporte. Estos productos se comparan con sus equivalentes provenientes de polímeros petroquímicos (polietileno, polipropileno, poliestireno).

De entre los biopolímeros los referidos a la primera clasificación, existen tres principales familias: proteínas (fibroínas, globulinas, etc), polisacáridos (celulosa, alginatos, etc) y ácidos nucleicos (ADN, ARN, etc), aunque también otros más singulares como los politerpenos (ver terpenos), entre los que se incluye el caucho natural, los polifenoles (como la lignina) o algunos poliésteres como los polihidroxialcanoatos producidos por algunas bacterias. El biopolímero más abundante en la tierra es la celulosa. Otros biopolímeros abundantes son la quitina (en los exoesqueletos de arácnidos, crustáceos e insectos).



Figura 3.8. Ejemplos de biopolímeros de alto desempeño.

Los biopolímeros suelen agruparse en tres grandes grupos según su fuente de obtención:

Biopolímeros directamente extraídos de biomasa, como el almidón de las patatas, el maíz o el trigo; la celulosa; alginatos o carragenatos procedentes de algas; o el quitosano que se extrae de la cáscara de crustáceos. También se han conseguido biopolímeros a partir de proteínas de fuente animal como la gelatina y de origen vegetal (proteína de soja o gluten). Algunos de estos biopolímeros pueden procesarse utilizando tecnologías convencionales de procesamiento plástico. Un ejemplo es el almidón para bolsas de plástico biodegradable.

Los microorganismos también pueden ser de utilidad en esta búsqueda de alternativas. La celulosa bacteriana, un polímero obtenido por fermentación con microorganismos, o los polihidroxialcanoatos (PHAs), biopolímeros que algunos microorganismos acumulan como reserva de carbono y energía cuando hay limitaciones nutricionales en el medio donde viven, tienen aplicaciones como envases de larga y corta duración, implantes utilizados en medicina y productos de higiene.

Biopolímeros obtenidos a partir de monómeros derivados de biomasa. Es el caso del ácido poliláctico (PLA), obtenido generalmente a partir de almidón de maíz, y otros biopoliésteres. Se utilizan para diversas aplicaciones de envasado y en agricultura para fabricar mulch films o mantillos con los que cubrir los cultivos y preservarlos de los efectos del clima.

En general, los biopolímeros se utilizan en forma de películas. Sólo los biopolímeros de alto peso molecular se utilizan debido a que proporcionan una gran fuerza de cohesión y capacidad de fusión. El grado de cohesión de la matriz del biopolímero afecta las propiedades tales como la densidad, compacidad, porosidad, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad. Casi todos los biopolímeros naturales pueden ser utilizados para la preparación de películas.



Figura 3.9. Ejemplos de biopolímeros de alto desempeño.

Películas a base de polisacáridos

Son polímeros hidrofílicos, por lo que presentan propiedades de barrera a la humedad muy bajas. La mayor parte de los esfuerzos de mejora se dedicaron inicialmente a la celulosa y el almidón. Estos polisacáridos son de interés primordial como biopolímeros, debido a su disponibilidad y bajo coste. El principal mecanismo de formación de las películas de polisacáridos es la ruptura de los segmentos del polímero y la reformación de la cadena como película por la evaporación de un disolvente hidrófilo.

Películas a base de proteínas

Las proteínas tienen propiedades que presentan ventajas por su capacidad de formar redes, plasticidad y elasticidad. La formación de películas con varias sustancias proteicas se ha utilizado en aplicaciones industriales durante mucho tiempo. La caseína ha funcionado en las pinturas, acabados de cuero y revestimientos de papel. La zeína se ha utilizado como una capa en la fabricación de tintas de impresión, revestimientos, papel resistente a la grasa, recubrimientos de suelos, y las películas fotográficas. Estas películas se forman a través de la desnaturalización parcial de las cadenas de polipéptidos mediante la adición de un disolvente, el pH, la adición de un electrolito y / o aplicación de calor.

Películas a base de lípidos

Los lípidos y ceras se pueden aplicar a los productos alimenticios por medio de recubrimiento directo, inmersión o capa. Lípidos, tales como cera de abejas, cera candelilla, cera de carnauba, alcoholes grasos y ésteres de sacarosa de ácidos grasos, así como resinas tales como resina de goma laca y terpenos se utilizan como materiales de formación de película. La principal ventaja de las películas de lípidos son sus características de alta barrera a la humedad debido a su polaridad relativamente baja. Debido a que estos materiales no son polímeros, por lo general no se forman películas independientes.

Métodos para la preparación de películas

La película biopolimérica es una extensa red de interacción del mismo biopolímero en una estructura tridimensional. Al igual que otros plásticos de origen petroquímico, las películas biopoliméricas naturales pueden ser procesadas por varios métodos. Existen dos procesos base: seco y húmedo, que se utilizan para su preparación. (Han et al, 2005)

Proceso en seco

Este proceso se basa en las propiedades termoplásticas de algunos biopolímeros. Así, los biopolímeros termoplásticos en condiciones de baja humedad se calientan por encima de su temperatura de transición vítrea mediante extrusión o métodos de compresión, formándose las películas después del enfriamiento. El proceso en seco se ha aplicado principalmente a la elaboración de materiales para bioempaques termo plastificados con almidón y proteínas mediante las técnicas convencionales. (Zhang et al, 2001). Aunque el método en seco requiere de más equipo, tiene algunas ventajas importantes como la disminución de la solubilidad de las películas resultantes mediante la creación de una red altamente reticulada.

Proceso en húmedo

El primer paso es preparar una solución formadora de película mediante la disolución del biopolímero en un disolvente adecuado como el agua, o un disolvente orgánico; los sistemas de calidad en alimentos se limitan a utilizar agua, etanol o una combinación de ambos. Algunas veces la solución se calienta o se ajusta su pH para mejorar la formación de la película. La naturaleza, el tipo y el alcance de la interacción depende de los polímeros y de las condiciones de formación de la película.

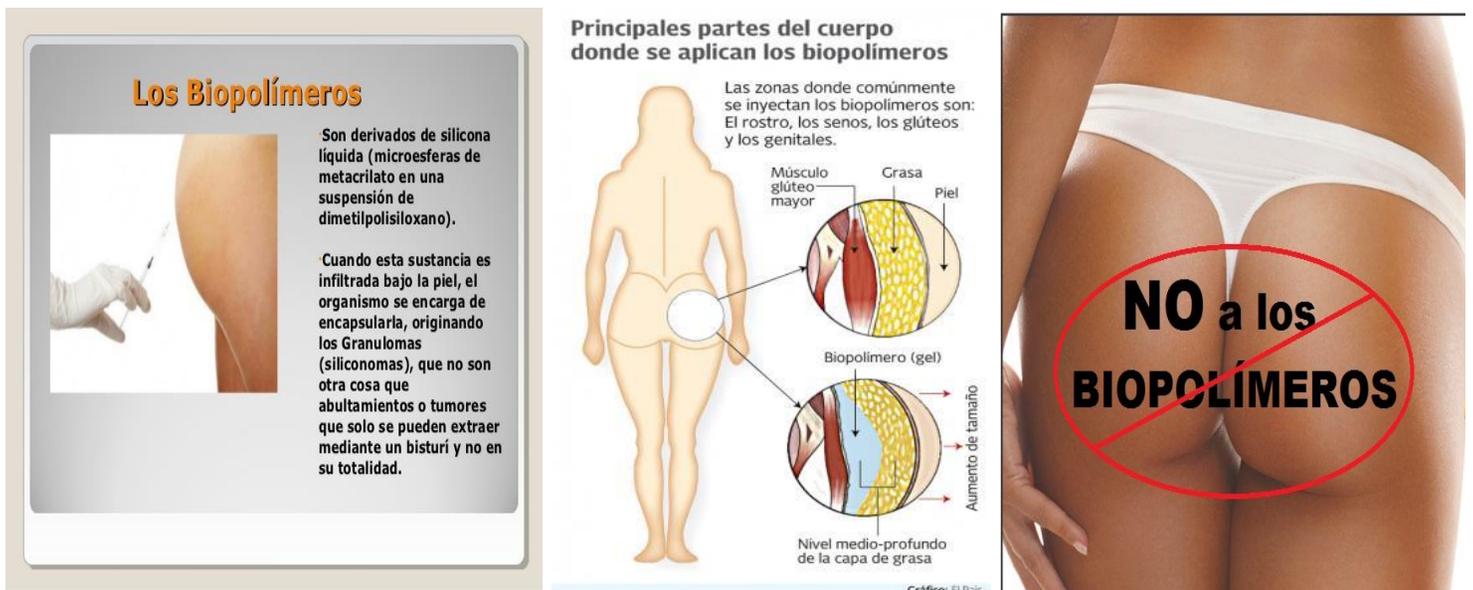


Figura 3.10. Descripción y aplicación de biopolímeros de alto desempeño.

Los plásticos son unos de los materiales más utilizados en esta aplicación ya que presentan características deseables como por ejemplo transparencia, propiedades mecánicas eficientes y estabilidad térmica. Algunos de los plásticos más utilizados se elaboran con productos petroquímicos tales como: tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida. Sin embargo, al no ser totalmente reciclables ni biodegradables, impactan negativamente al medio ambiente, además del aumento en el consumo de combustibles fósiles lo que a su vez incrementa los costos en sus procesos de manufactura.

El uso de materiales más amigables con el ambiente como los polímeros biodegradables, se ha visto como una de las muchas estrategias para minimizar el impacto ambiental. Los materiales biodegradables presentan características y campos de aplicaciones muy prometedores. Existen varios polímeros sintéticos que son biodegradables y compostables a la vez; sin embargo, algunos plásticos provenientes de un monómero natural, pueden perder su propiedad de biodegradarse debido a modificaciones químicas, como la polimerización.

No obstante, el uso de polímeros biodegradables se limita un poco debido a problemas que se relacionan con tratamiento, rendimiento (barrera de gas y humedad son muy pobres) y costosos. Mediante la aplicación de nanotecnología se abren nuevas posibilidades para mejorar no sólo las propiedades del material sino también la relación costo-precio-eficiencia.

Los nanocompuestos a base de biopolímeros son temas de investigación en el área de la ciencia de materiales, electrónica y ciencia biomédica. Un nanobiocompuesto es un material híbrido que consiste en una matriz biopolimérica reforzado con una fibra, una plaqueta o partícula que tiene una dimensión en la escala nanométrica.

Debido a las partículas de tamaño nanométrico y dispersas en la matriz biopolimérica, estos nanobiocompuestos exhiben una notable mejora en las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y fisicoquímicas en comparación con el polímero puro o los convencionales (microscópico). Esas mejoras incluyen, por ejemplo, el aumento de módulos de elasticidad, fuerza y resistencia al calor, y la disminución de la permeabilidad a los gases y a la inflamabilidad.

Mediante nuevas tecnologías que se complementan con la nanotecnología y materiales sostenibles, se puede desarrollar empaques activos y bioactivos. Por lo tanto, la combinación adecuada de estos tres pilares tecnológicos proporcionará la innovación en el sector de empaque de alimentos en los próximos años³.

El uso de los bioplásticos tiene como fin imitar el ciclo de vida de la biomasa conservando los recursos fósiles y produciendo agua y dióxido de carbono. Uno de los pasos más importantes en este ciclo es la biodegradación, el cual es un proceso donde el carbono se descompone en presencia de enzimas segregadas por organismos vivos y depende de la temperatura, humedad, presencia de oxígeno y tipo de microorganismos. El tipo de enlace químico es el que define en qué momento los microorganismos pueden degradar el material.

Algunos de los bioplásticos utilizados como material de empaque se encuentran en: celulosa, almidón, poli-beta-hidroxialcanoatos, ácido poliláctico, entre otros.

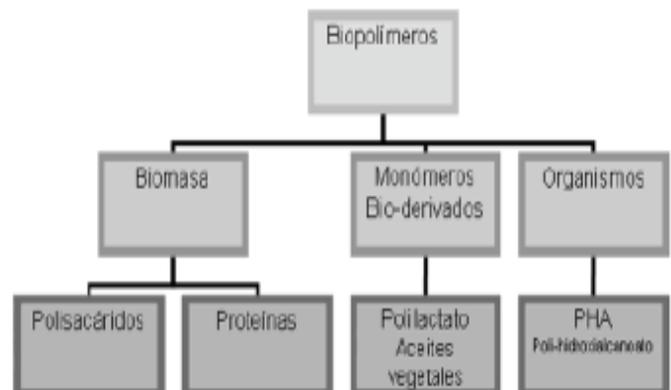


Figura 2. Clasificación de los biopolímeros

Figura 3.11. Descripción y clasificación de biopolímeros.

3.3. Polímeros verdes

En principio, los materiales poliméricos en general (plástico, hule, micas, recubrimientos, etcétera) han venido a mejorar las condiciones de vida de todas las personas. La cuestión es qué tanto conocemos de ellos, cómo es su producción y cuál su impacto ambiental; si existe alguna manera de disminuir, e inclusive evitar la catástrofe ambiental producida por estos materiales, y qué se ha investigado de ellos hasta nuestros días.

La síntesis de polímeros es considerada como un proceso poco amigable con el medio ambiente, pues es una fuente altamente contaminante. Este hecho provocó que algunos investigadores involucrados en el área de la química diseñaran técnicas alternativas de síntesis mediante las metodologías verdes, o bien, métodos basados en la aplicación de los principios de la química verde (Gandini, 2008; Warner et al., 2004; Wittmar, Unger y Kissel, 2006).

Esta herramienta verde tiene sus orígenes en los años ochenta en Estados Unidos, mediante el acta de prevención de la contaminación, y de igual manera, Warner et al. (2004) concientizaron a muchos investigadores sobre el daño que se genera en la fabricación de materiales tóxicos y contaminantes. Por ello se ha señalado a la química verde como una filosofía que se basa en la prevención de la contaminación ambiental mediante el diseño de procesos y productos químicos; así también hace énfasis a la utilización de fuentes que difieran de los hidrocarburos petroquímicos y la degradación del material polimérico, por lo que hasta ahora se han realizado investigaciones bajo estos principios (Gandini, 2008; Hua et al., 2010; Leadbeater y McGowan, 2006; Manahan, 2005; Tabata, Kasuya, Abe, Masuda y Doi, 1999).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, algunas investigaciones realizadas demuestran que las fuentes renovables (uno de los principios de la química verde) son alternativas de materias primas para la síntesis de macromoléculas naturales, las cuales son capaces de ayudar a la producción de polímeros reduciendo el consumo de los hidrocarburos y, por consiguiente, el rápido agotamiento de este recurso natural no renovable (Gandini, 2008).



Figura 3.12. Características de los biopolímeros.

Un dato interesante es que los materiales poliméricos sintetizados a partir del petróleo tardan más de 100 años en degradarse, por lo que su desecho se ha convertido en un grave problema ecológico debido a su acumulación en los suelos y mantos acuíferos.

La falta de información y la excesiva producción de desechos han llevado a muchas personas a cometer grandes errores, puesto que para eliminarlos se generan gases tóxicos a través de su combustión, los cuales llegan a la atmósfera y favorecen el llamado calentamiento global.

Una solución a este problema de acumulamiento ha sido el diseño de un polímero que se degrade bajo condiciones ambientales y no genere sustancias tóxicas al momento de llevarse a cabo este proceso (otro principio de la química verde; Arote et al., 2009; Ding, Liu, Yang, Zheng y Wang, 2009; Hua et al., 2010; Lipsa, Tudorachi y Vasile, 2008; Manjula et al., 2010; Sujit et al., 2010; Wang, Z. Zhang, Chen, S. Zhang y Xiong, 2010).

En el 2009, en la Seoul National University de Korea, se desarrolló una investigación relacionada con la biodegradabilidad de polímeros, realizándose pruebas biológicas y fisicoquímicas de estos compuestos con la finalidad de disminuir la contaminación que producen los polímeros sintéticos, y la aplicación de materiales en la medicina.

Sin embargo, años antes (1994) se estudió el polímero PAsp (poliaspartato de sodio), debido a que proviene de fuentes naturales, es biodegradable, posee grupos funcionales específicos y es hidrosoluble. Estas propiedades permiten que pueda ser utilizado en diversas áreas, inclusive las médicas.

Los PHAs

Por tener origen de fuentes renovables y por ser biodegradables, se les llaman polímeros doblemente verdes.

Características:

- Insolubles en agua.
- Biodegradables.
- No tóxicos

Beneficios:

- Reduce la dependencia del petróleo por parte de la industria plástica.
- Provoca una disminución de los residuos sólidos.
- Se observaría una reducción de la emisión de gases que provocan el efecto invernadero.

Figura 3.13. Características de los polímeros verdes.

⌘ Aplicaciones de los polímeros verdes

Las aplicaciones de los polímeros verdes son diversas, sin embargo, se hace gran énfasis en áreas de la salud, tales como las biomédicas.

A lo largo de este año se han publicado numerosos artículos donde se estudia la aplicación de materiales poliméricos con propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad, debido a la gran demanda en su síntesis para usos biomédicos y terapéuticos.

Wang et al. (2010) se enfocaron en la síntesis de elastómero termoplástico, lo cual permitió generar materiales poliméricos capaces de cumplir con funciones de catéter, materiales usados en cirugía e ingeniería de tejidos (tejidos artificiales, venas, etcétera). En la actualidad, estos materiales se estudian como agentes auxiliares en tratamientos como la quimioterapia (Ehtezazi y Govender, 2000; Hua et al., 2010; Yu et al., 2009).

Por otra parte, en los laboratorios de síntesis verde y en la química de materiales avanzados se llevó a cabo la síntesis y micelización de un copolímero biodegradable, y se caracterizó mediante FTIR, HRMN, GPC y fluorescencia, con la finalidad de conocer las propiedades que el polímero posee, tales como biodegradabilidad y higroscopicidad. Este tipo de materiales tienen aplicaciones en áreas biomédicas como implantes, agentes antidrogas, anticancerígenos, proteínas y andamios óseos (Carlotti et al., 2001; Ehtezazi y Govender, 2000; Manjula et al., 2010; Matsumura, 2008; Tudorachi y Lipsa, 2009; Tudorachi y Lipsa, 2004; Yang, Wang y Tan, 2008; Yu et al., 2009).

De igual manera, el copolímero de polivinil alcohol/polietilenimina/gel (PVA/ PEI/Gel) se utiliza en la fabricación de lentes de contacto, en el reemplazo de la piel, músculos artificiales y la reconstrucción de las cuerdas vocales.

En el 2010, Manjula et al. se enfocó en estudiar los efectos de la polietilenimina (PEI) y la irradiación de microondas en la mecánica y microestructura, con la finalidad de conocer si la mezcla de polímeros es afectada en su elasticidad y la capacidad de adoptar formas, debido a que estas propiedades le permiten utilizarse en áreas biomédicas (Tomita y Ono, 2009 B; Sujit et al., 2010; Wittmar et al., 2006).

En casi todos los casos anteriores la biodegradabilidad es indispensable, por lo que hace que esta propiedad sea sumamente estudiada. En el Colegio de Química, en el Instituto de Materiales Poliméricos y en el Laboratorio de Química Verde y Tecnología, se realizaron experimentos para probar el efecto de una policarbamida en la estabilidad térmica y cristalización del poli-p-dioxano, utilizando análisis térmicos para determinar si la concentración de ese polímero incrementa la temperatura de descomposición, ya que esta propiedad es determinante para la aplicación del material, inclusive ayuda a conocer la manera de incrementar el grado de exposición (Matsumura, 2008).

La filosofía de la química verde se ha aplicado mayoritariamente en el área de polímeros biocompatibles (tal y como se menciona en los casos anteriores), ya que están íntimamente relacionados con el cuidado de la salud y el medioambiente.

Sin embargo, también se ha aplicado en otros polímeros con propiedades muy diferentes a las de biocompatibilidad, tal es el caso del trabajo realizado por Sujit et al. en enero del 2010, con la síntesis química verde de la nano-estructura del poli (2,5-dimetoxianilina), el cual posee propiedades de alta conductividad eléctrica y gran resistencia. Este tipo de materiales tienen aplicaciones mecánicas (Lipsa et al., 2008).

La razón por la cual se han estudiado los materiales poliméricos se debe principalmente a su generación y a sus posibles aplicaciones. En nuestros días uno de los objetivos en su síntesis es la reducción de las fuentes de contaminación para solucionar los problemas ambientales que existen a causa de su producción y desecho.

Por esta razón, el desarrollo de macromoléculas más verdes aportará nuevas rutas sintéticas que coadyuven en la disminución de los contaminantes. Para ello es necesario estudiar minuciosamente el proceso de fabricación del polímero y el mecanismo de degradación, ya que esta propiedad permitirá que no se acumulen más desechos plásticos y así los niveles de polución de suelos se reduzcan de manera considerable; además, permitirá la utilización de estos materiales en distintas áreas, como las biomédicas.

El proceso de fabricación del polietileno verde es reciente y novedoso, a tal punto que una empresa brasilera denominada Braskem montó la primera planta de este producto en San Pablo e inició su funcionamiento el 24 de Septiembre del 2010. La inversión total fue de unos 250 millones de dólares y la capacidad de producción es de unas 200.000 toneladas al año de etileno en la nueva planta, que luego se procesarían en otra unidad para llegar a la misma capacidad para el producto final.

Brasil presenta excelentes condiciones naturales para la producción de polietileno verde, debido a poseer un clima tropical donde tiene muchas regiones de altas precipitaciones veraniegas y sequías invernales, lo cual es necesario para la cosecha de la caña. Por otro lado, la producción de etanol alcanza para abastecer el mercado local y es el principal exportador a nivel mundial de etanol. Por otro lado, la moneda del país es estable y la mano de obra es barata. En esta situación, Braskem, la compañía petroquímica más grande de América Latina (produce más de un millón de toneladas anuales de polietileno) invierte en el polietileno verde.



Tipos de Bio-Plásticos

- **Los polímeros basados en almidón, se caracterizan por tener propiedades similares a las de PE y PP, son totalmente compostables y tienen alta permeabilidad.**
- **Los basados en celulosa son muy usados en mezclas y sus propiedades son similares a las del PS. Tienen gran rango de aplicaciones, como películas. Además, son usados como compuestos en moldeo por inyección.**
- **El ácido Poliláctico (PLA) Es adecuado para mezclas, y sus propiedades son similares a las del PET. Tiene alta transparencia y brillo, así como buena barrera a olores. Es especial para aplicaciones de empaque, médicas y en fibras.**
- **Los polihidroxicanoatos (PHA), familia de polímeros producida por bacterias, son apropiados para mezclas. Sus propiedades mecánicas varían y es similar a PE, PP o PS, tiene estabilidad dimensional a 100oC.**
- **Los poliésteres Biobasados, que son apropiados para mezclas, Tienen propiedades similares a PP y PE. Son biodegradables, y usados en envases y películas.**

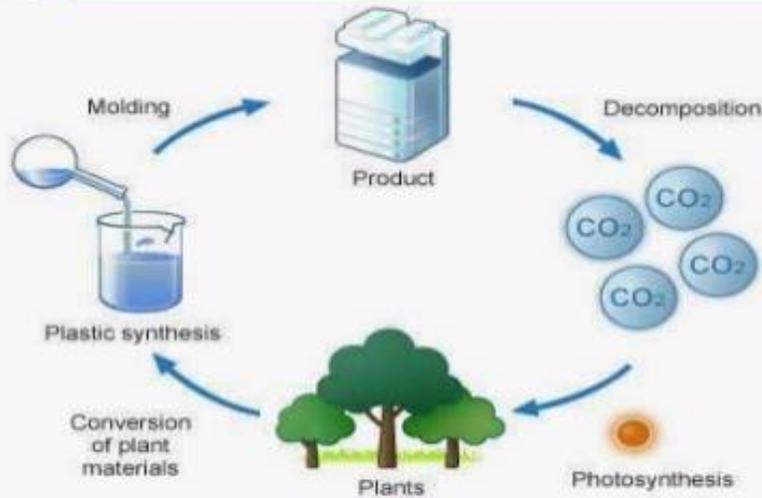


Hecho con fécula de maíz

14/12/2015

Figura 3.14. Características y ejemplos de los polímeros verdes.

Plásticos a partir de polímeros naturales de plantas



PLA puede ser usado para fabricar macetas que se plantan directamente en la tierra y se degradan con el tiempo, y pañales descartables. Se encuentra disponible en el mercado desde 1990 en particular en medicina, en implantes, suturas y cápsulas de remedios, debido a la capacidad del PLA de disolverse al cabo de un tiempo.



Polietileno verde x Polietileno fóssil



Tecnologia: A rota de produção a partir da cana-de-azúcar produz eteno verde na mesma qualidade e pureza do eteno petroquímico, gerando polímeros de iguais propriedades físicas e químicas

Figura 3.15. Aplicaciones y ejemplos de los polímeros verdes.

3.4. Polímeros degradables.

El reemplazo de los plásticos no degradables por biopolímeros totalmente degradables sería una solución mucho más completa. Los problemas de sustentabilidad y polución de los plásticos han generado gran interés en el desarrollo de plásticos biodegradables, los cuales deberían retener las propiedades fisicoquímicas deseables de los plásticos sintéticos convencionales.

Materiales biodegradables son aquellos capaces de ser degradados por el medio ambiente. Representan materiales capaces de reducir significativamente el impacto ambiental en términos de consumo de energía y generación de residuos después de su utilización.

En principio, deben comportarse como los materiales plásticos tradicionales procedentes de fuentes fósiles (petróleo), si bien todavía presentan algunas limitaciones. Los plásticos biodegradables no deben considerarse como sustitutos de los plásticos en general, sino sólo para aplicaciones específicas. De hecho, algunos materiales plásticos tienen propiedades físicas únicas, por lo que serán insustituibles durante mucho tiempo.

Debe diferenciarse un material degradable de uno biodegradable. Un envase plástico degradable al final de su vida útil es desechado y comienza a cambiar químicamente por influencia de agentes ambientales, que lo transforman en sustancias simples o en componentes menores que eventualmente se asimilan al medio ambiente. Dentro de los materiales degradables pueden mencionarse los siguientes:

1. **Materiales Biodesintegrables:** son mezclas de bioplásticos con polímeros sintéticos no biodegradables (polietileno con almidón), que se pueden desintegrar por acción de los microorganismos. Las macromoléculas del bioplástico se convierten básicamente en agua y dióxido de carbono, mientras que las macromoléculas de alto peso molecular del polímero sintético permanecen intactas. Desde el punto de vista de la “contaminación”, se percibe que no son una mejora al problema, por dejar ese residuo sintético sin degradar.
2. **Materiales Oxo-degradables:** se descomponen vía un proceso de etapas múltiples, usando aditivos químicos para iniciar la degradación. La primera etapa de degradación puede ser iniciada por la luz ultravioleta (UV) de la radiación solar, calor y/o tensión mecánica que inician el proceso de degradación por oxidación. Se reduce el peso molecular (PM) del polímero debido a la rotura de las cadenas moleculares, quedando un remanente con suficientemente bajo PM que sería susceptible de desarrollar un proceso de biodegradación con el tiempo.

Esta tecnología y sus productos no son nuevos, se encuentran en el mercado desde 1980, pero han surgido muchas dudas con respecto a si son verdaderamente biodegradables según las normas internacionales de biodegradación. Asimismo, existen dudas sobre que los residuos que quedan luego de la degradación tengan efectos tóxicos para el medio ambiente.

3. **Materiales fotodegradables:** Se degradan por la acción de los rayos UV de la radiación solar de tal manera que pierden resistencia y se fragmentan. Los plásticos de uso comercial en envasado son fotodegradables por naturaleza misma del polímero, en mayor o menor grado. Este proceso se basa en que la energía de la luz UV del sol es mayor que la energía de unión de los enlaces C-C y C-H y por lo tanto rompen las cadenas moleculares, reduciendo su peso molecular y sus propiedades mecánicas. Desde 1970 existen patentes de aditivos que, agregados al polietileno, aceleran la fotodegradación considerablemente, reduciendo el período de degradación a semanas de exposición al sol.
4. **Material biodegradable:** En contraste con lo descrito, cuando los agentes de degradación son entes biológicos, fundamentalmente microorganismos (bacterias, mohos, etc.), el material se denomina biodegradable y los productos de la degradación aeróbica son principalmente dióxido de carbono y agua. Si la degradación es anaeróbica, los productos principales son el metano y el dióxido de carbono.

⌘ Degradación de los polímeros.

Existen diversas rutas para la degradación de polímeros degradables:

- ✓ Degradación térmica: por efecto de la temperatura
- ✓ Degradación hidrolítica: debido al contacto con el agua
- ✓ Fotodegradación: mediante la luz solar
- ✓ Biodegradación: efectuada por los microorganismos.

Entenderemos por degradación de un polímero los cambios significativos que experimenta en su estructura química (pérdida de uno o más átomos de carbono en una cadena abierta o en un ciclo) bajo la acción de determinadas condiciones medioambientales, resultando en una pérdida de propiedades del material.

Por lo tanto, un requisito indispensable para que los materiales poliméricos sean considerados degradables es que contengan grupos en la cadena principal que puedan romper fácilmente sus enlaces por la acción de agentes externos de naturaleza física o química.

Como consecuencia de la degradación, en un polímero pueden ocurrir cambios físicos o químicos. Los cambios físicos pueden consistir en la decoloración, pérdida del brillo superficial, formación de grietas, superficie pegajosa, erosión superficial y pérdida de propiedades como la resistencia a la tracción y el alargamiento. Los cambios químicos consisten en la rotura de cadenas, cambios en los sustituyentes laterales, aparición de reacciones de entrecruzamiento, etc...

Por otra parte, es importante recalcar que cuanto más bajo sea el peso molecular de un polímero la degradación será más rápida y que, para los polímeros con mayor peso molecular, la combinación de grupos funcionales fotosensibles e hidrolizables hace más efectiva la degradación medioambiental.

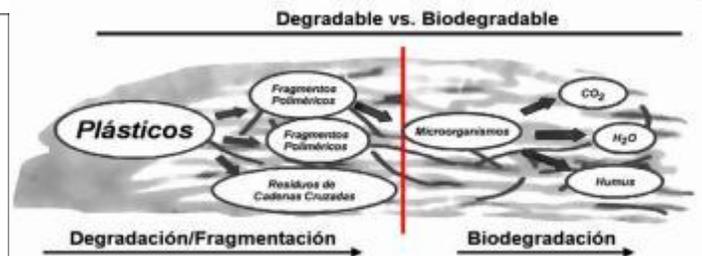
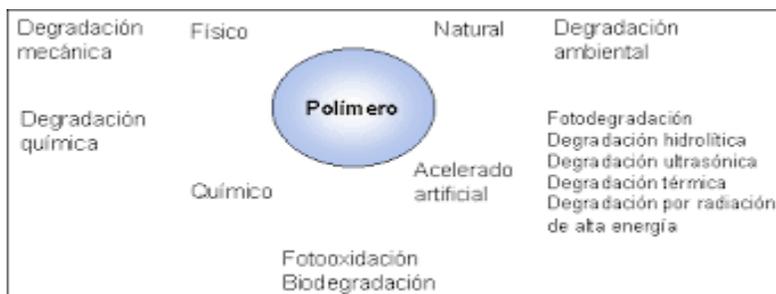


Figura 1. Proceso de Degradación vs. Proceso de Biodegradación

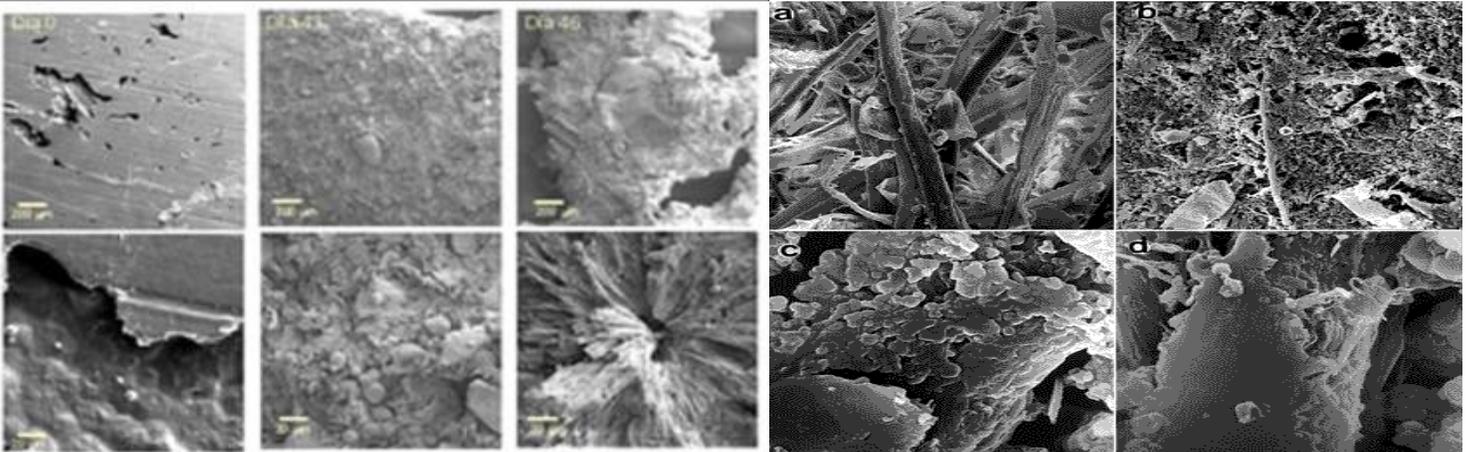


Figura 3.16. Degradación de los polímeros.

✓ Degradación térmica

En el procesado de polímeros interviene de forma muy directa el calor, y por este motivo la degradación térmica es de gran importancia. El proceso está acompañado por la ruptura de los enlaces covalentes de la cadena o de los grupos laterales como consecuencia del aumento de la temperatura.

Dependiendo de la reactividad de cada radical se producirán unas reacciones u otras. Tanto si hablamos de fotodegradación como de degradación térmica, los mecanismos fundamentales de degradación de los polímeros están basados en los mismos principios.

La única diferencia es que la fotodegradación tiene lugar a una velocidad más rápida que la degradación térmica y que los hidroperóxidos están térmicamente adheridos a los radicales reactivos en la degradación térmica.

Una de las líneas de investigación más importante de la ciencia de los polímeros se encuentra dirigida al desarrollo de los polímeros termoestables, en los cuales el calor no produce pérdida de propiedades. Para conseguir este objetivo podemos actuar de dos formas: aumentando la rigidez del polímero o aumentando la cristalinidad.

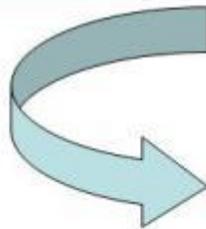
Y esto se consigue con la inclusión de grupos rígidos (anillos) en la cadena polimérica y también con polímeros estereoregulares. Estos dos hechos hacen aumentar la temperatura de reblandecimiento, con lo que la resistencia térmica se acentúa.

Degradación térmica

Los polímeros que consideramos en el curso son orgánicos.
=> sus temperaturas de descomposición están en el rango de
200 - 500 °C

Energía de los enlaces más comunes en polímeros:

E térmica a 25°C (=kT)
2,4 kJ/mol
¿Entonces?



Distribución Maxwelliana de energía
=> existen moléculas que tienen
E > E media
Esas inician el proceso

Enlace	E (kJ/mol)
O-O	14
C-H	320-420
C-C	260-400
C-O	330

Figura 3.17. Degradación térmica de los polímeros.

✓ Degradación hidrolítica

La degradación hidrolítica de un polímero se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso. La penetración del agua dentro de la matriz provoca el inflamamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La rotura de los grupos funcionales por hidrólisis, puede suceder tanto en los grupos situados en la cadena principal como en los sustituyentes laterales.

El concepto de degradación de un polímero se asocia con el decrecimiento del peso molecular, por este motivo, es necesario que la cadena principal se rompa en diferentes puntos. Por tanto, aunque la hidrólisis pueda ocurrir tanto a grupos de la cadena principal como a sustituyentes, la degradación solo se entiende como tal si implica la hidrólisis de los grupos funcionales que estén situados en la cadena principal.

DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA

- Se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso.
- La introducción del agua en la estructura, provoca la ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables.



Figura 3.18. Degradación Hidrolítica de los polímeros.

✓ Fotodegradación

Es la degradación de polímeros debida al efecto de la luz solar. Ya hemos hablado un poco de ella en el apartado de la degradación térmica, concluyendo que la fotodegradación ocurre a velocidades más elevadas que esta otra.

- Existen dos maneras de obtener polímeros fotodegradables:
 - a) Introduciendo en el polímero grupos funcionales sensibles a la radiación ultravioleta, como los grupos carbonilo, mediante la modificación del polímero o la copolimerización con monómeros portadores del grupo carbonilo (como cetonas vinílicas).
 - b) Introduciendo aditivos fotosensibles, catalizadores y peroxidantes que aceleren el proceso de degradación.

La fotodegradación empieza con la producción del macro-radical (P^{\cdot}) en las regiones amorfas del sustrato polimérico. Este radical reacciona rápidamente con el oxígeno para dar el radical peróxido (POO^{\cdot}), que extrae un átomo de hidrógeno de la cadena principal del polímero para producir un grupo hidroperóxido ($POOH$).

Este grupo está fuertemente adherido de manera que se producen los radicales altamente reactivos que permiten continuar el ciclo de degradación de la cadena en el polímero. El ciclo termina cuando se combinan dos radicales. Los plásticos contienen algunas imperfecciones que permiten reaccionar con la energía entregada por los rayos ultravioletas y eso puede llevar a cabo la degradación, lo que indica una tendencia natural a su desintegración.

Aumentando artificialmente la presencia de algunos grupos funcionales (por ejemplo epoxi) en los plásticos, éstos se vuelven más susceptibles de ser fotodegradados. Esto se logra a través de modificaciones estructurales incorporadas a la síntesis del polímero. Por ejemplo, el polietileno puede volverse fotosensible a través de la introducción de los grupos carbonilos en la cadena polimérica.

Otro método consiste en agregar complejos moleculares al plástico capaces de absorber los rayos ultravioletas. Esos complejos liberan radicales que catalizan la ruptura de la cadena polimérica. El factor condicionante para la fotodegradación es la presencia de luz para activar el proceso. Por lo tanto, los materiales enterrados en los rellenos sanitarios, bajo nieve y ocultos a la luz no se fotodegradan.

La fotodegradación de los plásticos es útil para productos agrícolas y para una parte de la basura que queda en la superficie (aquella que flota en las aguas). De todas formas, con respecto a las aplicaciones en agricultura, hay cierta preocupación por los efectos de los productos formados por la fotodegradación del material que quedan en el suelo. Si bien algunos sostienen que éstos se biodegradan, no hay datos experimentales de que eso ocurra en un tiempo razonable al aire libre.

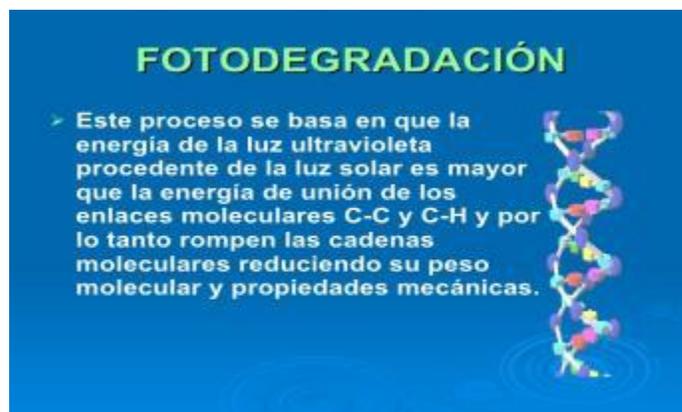


Figura 3.19. Fotodegradación de los polímeros.

⌘ Biodegradación

El término biodegradación hace referencia a la transformación y deterioro que se produce en el polímero debido a la acción de enzimas y/o microorganismos como bacterias, hongos y algas. La biodegradación puede ser parcial o total. La biodegradación parcial consiste en la alteración en la estructura química del material y la pérdida de propiedades específicas.

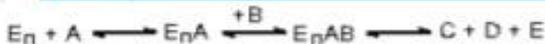
Por contra, en la biodegradación total el material es degradado totalmente por la acción de microorganismos con la producción de CO₂ (bajo condiciones aeróbicas) y metano (bajo condiciones anaeróbicas), agua, sales minerales y biomasa. La biodegradación es el proceso por el cual bacterias, hongos, levaduras, gusanos y/o insectos descomponen o degradan algunos compuestos orgánicos a compuestos simples.

Que este proceso se produzca dependerá de condiciones ambientales como temperatura, humedad, oxígeno y una población adecuada de microorganismos. Los distintos procesos metabólicos y enzimáticos intervinientes en la degradación generan productos asimilables por los mismos intervinientes o por el medio en general.

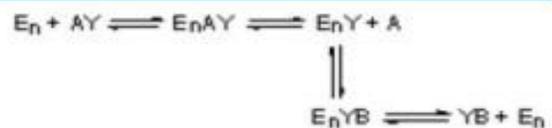
Los plásticos en todas sus variedades son polímeros. Los polímeros naturales como el almidón u otros polisacáridos como las celulosas son biodegradables. La mayoría de los polímeros sintéticos no lo son. Esto último les confiere la característica de inertes, tan importante a la hora de envasar todo tipo de alimentos. Pueden ser totalmente degradados por las bacterias que los producen, y por otras bacterias, hongos y algas.

Mecanismos de la Biodegradación

Polymeric materials can be potential source of carbon and energy for heterotrophic microorganisms including bacteria and fungi in several ways.



Single displacement mechanism



Double displacement mechanism

microbial attack generally depends on enzyme availability

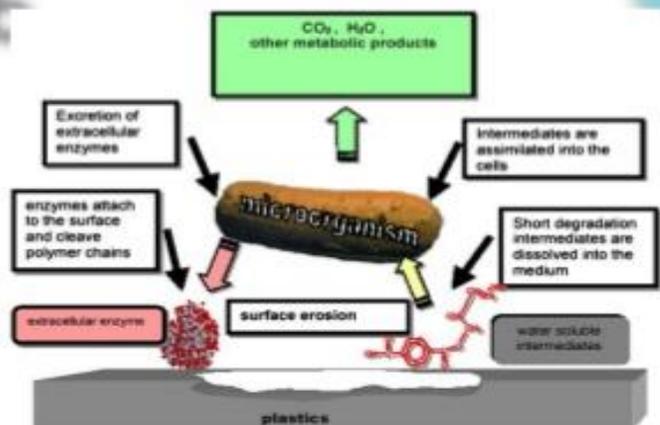
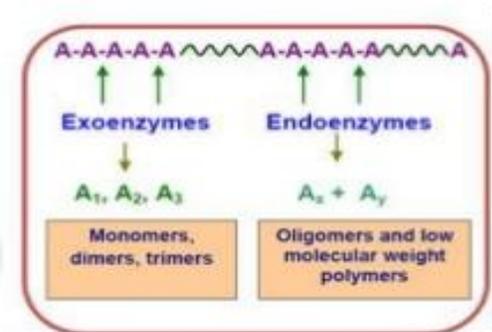


Figura 3.20. Mecanismos de Biodegradación.

3.5. Clasificación de polímeros biodegradables

En el caso particular de los biomateriales poliméricos, se puede hacer una clasificación según el tiempo que deben mantener su funcionalidad cuando se aplican como implantes quirúrgicos.

En el primer grupo se incluyen todos aquellos implantes que deben tener un carácter permanente, como son los sistemas o dispositivos utilizados para sustituir parcial o totalmente a tejidos u órganos destruidos como consecuencia de una enfermedad o trauma.

En el segundo grupo, se incluyen los biomateriales degradables de aplicación temporal, es decir, aquellos que deben mantener una funcionalidad adecuada durante un periodo de tiempo limitado, ya que el organismo humano puede desarrollar mecanismos de curación y regeneración tisular para reparar la zona o el tejido afectado.

Actualmente existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico. Algunos de ellos son estables, y son utilizados para aplicaciones permanentes, como el poli(metilmacrilato) (PMMA), o el polietileno (PE). En los últimos años se han ido introduciendo los polímeros biodegradables, para aplicaciones temporales. Kulkarni et al. Introdujeron en los años 60, el concepto de material bioabsorbible.

Estos materiales tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y de degradarse cierto tiempo después de ser implantados dando lugar a productos que no son tóxicos y pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste. Generalmente, este grupo está representado por los polímeros biodegradables, aunque existen ciertos materiales cerámicos los cuales también son reabsorbibles.

Existen algunas características que deben presentar los materiales biodegradables para poder ser utilizados como implantes en el organismo humano, por ejemplo, los materiales y sus sub-productos no deben ser mutagénicos, carcinogénicos, antigénicos, tóxicos y, lógicamente deben ser antisépticos, esterilizables, compatibles con el tejido receptor, de fácil procesado y capaz de conformarse en distintas formas entre otros requisitos. Hoy en día, una gran parte de la investigación en el área de los polímeros para aplicaciones biomédicas se encuentra dirigido sobre todo al desarrollo de polímeros sintéticos.

Por lo general, este grupo se encuentra representado por los polímeros biodegradables, a pesar de que existen muchos otros materiales de tipo cerámico, para igual finalidad que poseen también la cualidad de ser absorbible. Hay diferentes características que deben poseer los materiales biodegradables para poder ser utilizados en el cuerpo humano a modo de implantes, por ejemplo, los materiales no deben tener carácter mutagénico, cancerígeno, antigénicos, tóxicos o no antisépticos. Deben ser fácilmente esterilizables, y por su puesto compatible con el tejido que lo albergará, así como también debe tomar diferentes formas de manera sencilla para utilizarlo dependiendo a los requisitos impuestos.

Respecto a la naturaleza de estos polímeros, podemos decir que existen dos grandes familias, los polímeros de origen sintético, como por ejemplo el políácido láctico, y los de origen natural, como el colágeno o dextrano.

Los primeros polímeros degradables desarrollados y los más comúnmente utilizados son los obtenidos a partir del ácido poliglicólico (PGA) y del ácido poliláctico (PLA), los cuales han encontrado una multitud de usos en la industria médica, comenzando con las suturas biodegradables que fueron aprobadas en 1960.

Desde entonces numerosos dispositivos basados en PGA y PLA han sido desarrollados, así como también otros materiales, como la polidioxanona, politrimetilen-carbonato en forma de copolímeros y homopolímeros y copolímeros de poli(e-caprolactona), los cuales han sido aceptados como materiales de uso biomédico. Adicionalmente a estos materiales, se encuentran los polianhídridos, los poliortoésteres y otros que actualmente se encuentran bajo investigación.

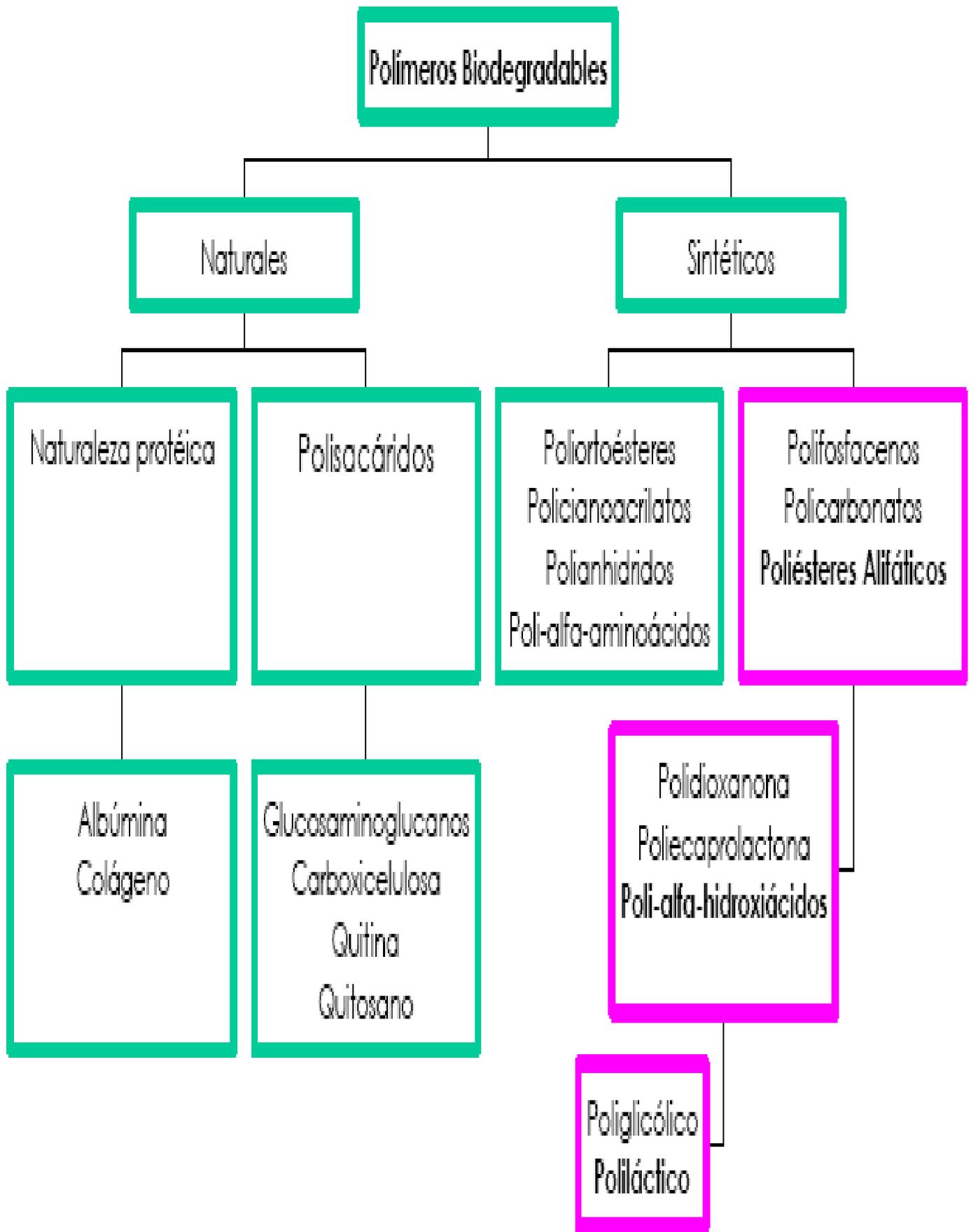


Figura 3.21. Clasificación de los polímeros biodegradables.

En base ALMIDÓN

- Origen: patata, trigo, maíz, arroz, guisante, etc
- Termoplástico amorfo, polar ($T_m \sim 115^\circ\text{C}$), compostable y biodegradable.
- Diferentes grados para extrusión e inyección.
- Baja resistencia térmica.
- Barrera a gases y aromas. Resistente a grasas
- Buena procesabilidad, sensible a la humedad
- Buenas propiedades de sellado
- Permitido para contacto alimentario
- Descomposición: 30-60 días
- Aplicaciones: film para envasado, bolsas de compra o basura, film agrícola
- Grados comerciales: Mater Bi®, GraceBio®, BioStarch®, BioPlast®, Plantic®, Biotech® ...
- Con modificación química: mayor resistencia al agua, fuerza de fundido y versatilidad



MATERIALES BIODEGRADABLES

En base CELULOSA

- Origen: paredes celulares de plantas
- Polisacárido lineal de alto peso molecular
- Polímero natural más abundante que existe
- Celulosa natural tiene mala procesabilidad. Requiere modificación química.
- Sin modificar es insoluble en agua, elevada permeabilidad al agua
- Aplicaciones: pulpa de papel, fabricación de fibras, filmes y derivados
- Derivados de celulosa: hidroximetil celulosa, butirato de celulosa, acetato de celulosa
 - Buena resistencia a la tensión y al impacto
 - Procesado: extrusión, moldeo por compresión, moldeo por inyección
 - Fácil degradado durante su procesado
- Grados comerciales: NatureFlex®, Clarifoil®, PortaBio®, Biograde®, ...



Figura 3.21 Bis. Polímeros biodegradables.

QUITOSAN

- Procede de exoesqueletos de crustáceos
- Biopolímero hidrofílico. Soluble en agua
- Alto peso molecular. Estructura lineal no ramificada
- Barrera a gases. Resistente a grasas
- Aplicaciones:



➔ QUITINA

Deacetilación ↓

QUITOSAN



COSMÉTICOS	hidratante, emulsificante, espesante, formación de películas. Salud: control del colesterol, liberación de drogas, prótesis dentales, suturas, biomateriales, vendas para los ojos.
AGRICULTURA	nematicida, alimentación animal, liberación continua, tratamiento de semillas.
ALIMENTOS	clarificación, fibra dietética, remoción de taninos, cromatografía, agentes gelatinizados y espesante, reutilización de proteínas, procesos de desecho.
BIOTECNOLOGÍA	inmovilización de enzimas, encapsulamiento, filtro ayuda, inmovilización de células, reutilización de proteínas.
TRATAMIENTO AGUAS	procesamiento de alimentos, agua potable, remoción de colorantes, remoción de metales.

MATERIALES BIODEGRADABLES

PLA (Ácido Poliláctico)

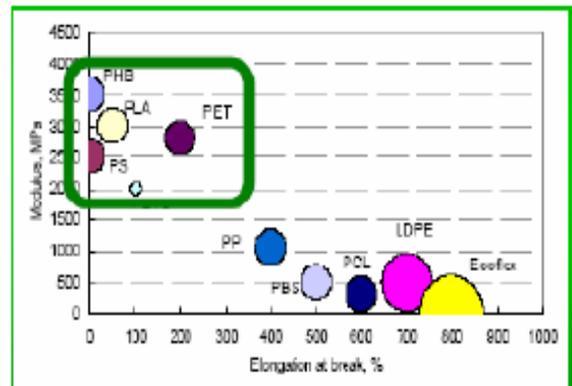
- Polimerización ácido láctico (fermentación azúcar, maíz)
- Termoplástico polar (amorfo, semicristalino), compostable y biodegradable.
- Requiere secado previo. Degradación por hidrólisis (por agua)
- Alta rigidez y fragilidad
- Baja temperatura de uso $T \sim 55^{\circ}\text{C}$
- Buena barrera a gases y aromas
- Temperatura de fusión ($\sim 170^{\circ}\text{C}$)
- Es transparente y presenta buen acabado superficial.
- Buena procesabilidad. Extrusión, inyección y termoconformado



Figura 3.21 Bis. Polímeros biodegradables.

PLA (Ácido Poliláctico)

- Propiedades entre las de PS y PET
- Se puede fabricar PLA flexible añadiendo plastificantes
- Aplicaciones: film para envasado de alimentos, envase termoconformado, artículos de menaje, botellas, bandejas espumadas.
- Grados comerciales: NatureWorks®, Hycail®, Revode®, ...



R. Auras, S.P. Singh, J. Singh; J. Testing Evaluation, 34 (6), (2006)

Inconveniente	Solución	Ejemplo
FRAGILIDAD	Plastificantes	DOA (dioctiladipato)
BARRERA A O2 Y CO2	Nanocomposites	Filosilicatos Laminares

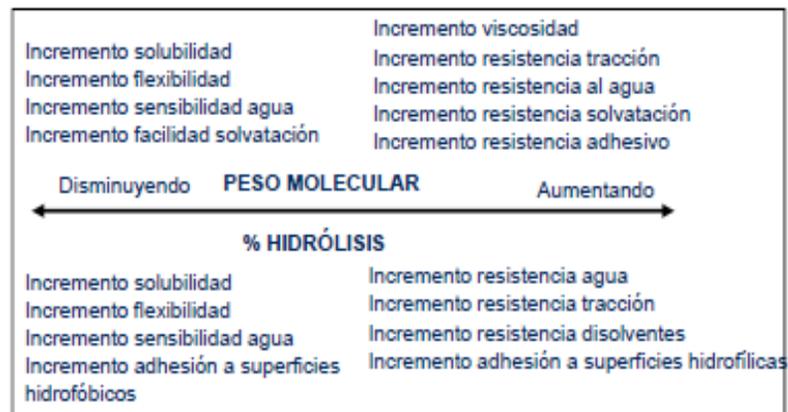
PGA (Ácido Poliglicólico)

- Polimerización de ácido glicólico (origen: caña de azúcar)
- Termoplástico biodegradable
- No soluble en la mayoría de disolventes orgánicos, pero sensible a hidrólisis.
- Problemas de procesado por su alta temperatura de fusión (Tm=225°C)
- Poco tiempo de degradación.
- Alta barrera al O2 y CO2
- Excelente módulo y resistencia mecánica.
- Aplicaciones: suturas biodegradables (mínima toxicidad)
- Grados comerciales: Dexon® (suturas biodegradables),...

Figura 3.21 Bis. Polímeros biodegradables.

PVOH

- PVOH es un termoplástico semicristalino
- Biodegradable (en gran variedad de microorganismos)
- Es soluble en agua.
- Difícil procesado (sin plastificantes se degrada). Moldeo por casting
- Es un excelente **barrera** a gases
- Sellable por calor
- Aplicaciones en envasado, textil, bolsas, láminas multicapa, etc.
- Grados comerciales: Mowiol®, PVAXX®, Elvanol®, NICHIGO G-POLYMER



PCL

- Polímero biodegradable y compostable procedente del petróleo
- Termoplástico semicristalino de baja viscosidad (poliéster alifático) Tm=59-64°C
- Flexible, similar LDPE. Baja resistencia térmica
- Baja procesabilidad debido a baja viscosidad (Tª extrusión 70-80 °C)
- Alta permeabilidad al agua, oxígeno y CO2
- Velocidad biodegradación baja (2 años)
- Aplicaciones en films y recubrimientos. Mezclas con otros biodegradables para mejorar propiedades.
- Grados comerciales: Tone®, CAPA®, ...

Figura 3.21 Bis. Polímeros biodegradables.

PHA´s

- Fermentación de azúcar y lípidos por bacterias
- Termoplásticos o elastómeros (Tm= 40-180°C)
- Barrera a la luz, gases, vapor agua, a la pérdida de aromas y sabores
- Muy quebradizo. Sensible a degradación térmica
- Extrusión complicada. Viscosidad muy baja
- PHB: termoplástico cristalino, muy frágil
- PHBV: más flexible, más fácil de procesar
- Propiedades mecánicas similares a PP
- Propiedades barrera similares a PET
- Aplicaciones: contenedores de aceite, láminas, botellas, aplicaciones médicas
- Grados comerciales: Enmat®, Biocycle®, Biomer®...



Gránulos de PHB en cepa de bacteria

MATERIALES BIODEGRADABLES

Otros poliésteres alifáticos (PBS y PBSA)

- Termoplástico semicristalino
- Diferentes grados, entre LDPE - HDPE.
- Resistencia térmica entre 70 - 95 °C.
- Compostable y biodegradable.
- Temperatura de extrusión 110 - 140 °C
- Alta flexibilidad y resistencia al impacto
- Aplicaciones en lámina, film soplado, monofilamento, soplado de cuerpo hueco...
- Gran potencial de sustitución frente al PET, PE, PP y PS
- Grados comerciales: Bionolle®, SkyGreen BDP®



Biodegradation of Bionolle bottles



Figura 3.21 Bis. Polímeros biodegradables.

Poliésteres aromáticos (PBAT)

- Termoplástico amorfo, compostable y biodegradable.
- Muy flexible, similar LDPE – LLDPE
- Buena estabilidad térmica, hasta 230°C
- Bajas propiedades barrera al agua.
- Buena procesabilidad en extrusión de film por soplado.
- Aplicaciones en films para envase de alimentos y agricultura.
- Grados comerciales: Ecoflex®, Ecovio®, Biopar®, ...

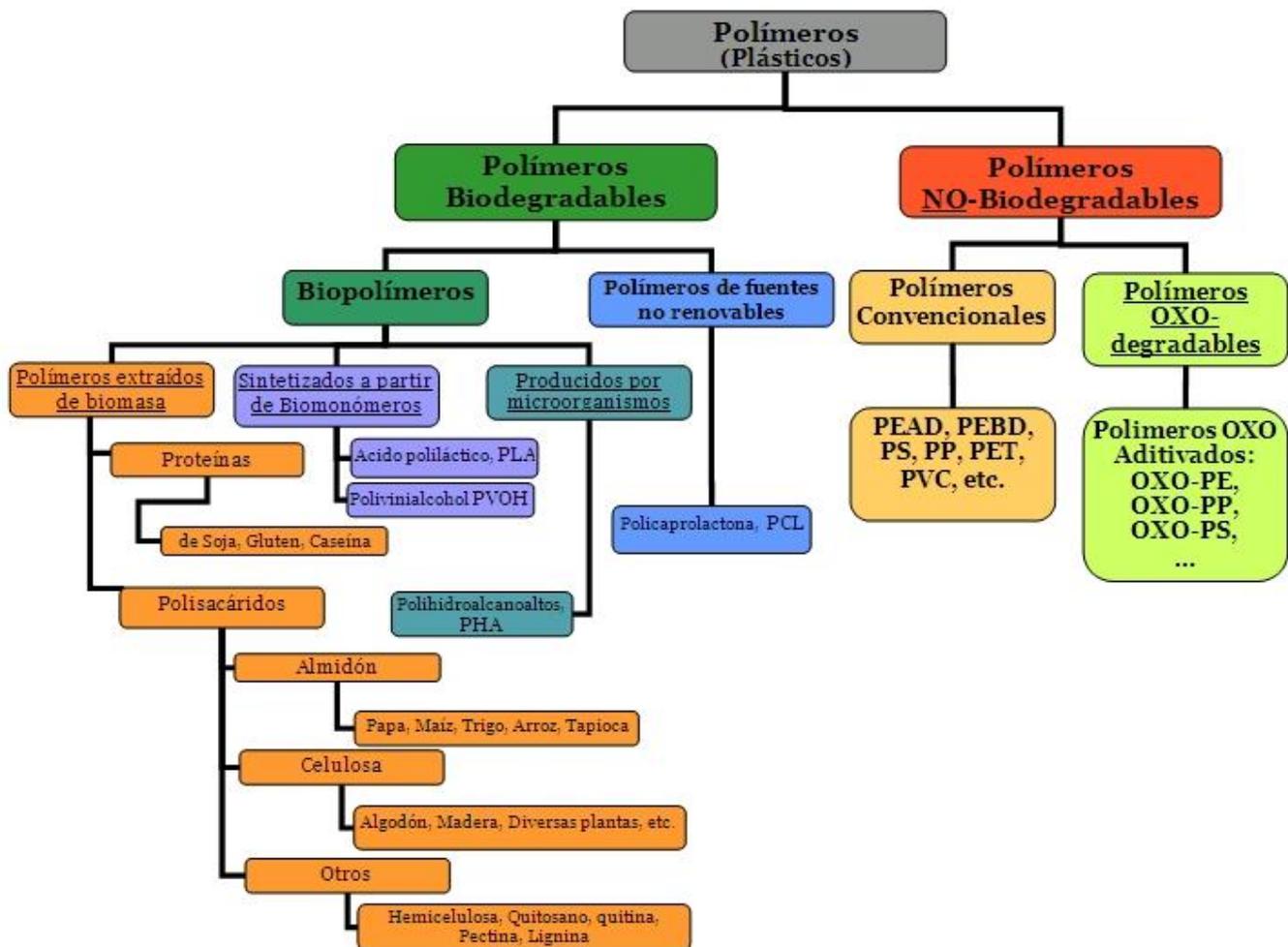


Figura 3.21 Bis. Polímeros biodegradables.

Biodegradabilidad



Figura 3.22. Fenómeno de la biodegradabilidad.

El desarrollo de biomateriales con estas características resulta complejo, largo y costoso, y además debe llevarse a cabo por un equipo de investigación multidisciplinario. Después de que se obtiene el material con las peculiaridades deseadas, sigue la etapa de diseño y fabricación de prototipos y de evaluaciones toxicológicas mediante ensayos in vitro e in vivo.

Al final se efectúan protocolos de ensayos y se estudia su efectividad en humanos. Toda la etapa de investigación puede originar que transcurran hasta más de diez años antes de que un nuevo material salga al mercado. No todos los materiales poliméricos poseen una biocompatibilidad aceptable con el organismo humano y por ello sólo un número limitado ha sido permitido en aplicaciones médicas (tabla 2).

Una de las familias de polímeros más usada en medicina es la de los poliacrilatos. Éstos se utilizan en la fabricación de prótesis dentales, sellantes dentales, obturantes dentales restaurativos, y dientes artificiales, así como de lentes de contacto e intraoculares. En el campo de la reposición de articulaciones y relleno de cavidades óseas, estos polímeros se emplean para unir prótesis artificiales con la estructura ósea y se les conoce como cementos óseos acrílicos.

3.6. Propiedades de los biopolímeros

Los biopolímeros tienen propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir de petróleo, con la diferencia que una vez desechados, se biodegradan. De aquí se derivan las grandes ventajas de sustituir el uso de petróleo y de reemplazar los polímeros actuales por polímeros biodegradables, lo que disminuiría notablemente la contaminación del medio ambiente.

Los biopolímeros naturales provienen de cuatro fuentes: origen animal (colágeno/gelatina), origen marino (quitina/quitosan), origen agrícola (lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos) y origen microbiano (ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA)) (Tharanathan, 2003).

Por sus altas tasas de biodegradabilidad y sus excelentes propiedades físico-mecánicas los PHA y los PLA han resultado ser los de más amplia aplicación en la actualidad. Los biopolímeros deben cumplir dos características imprescindibles: Una respuesta mecánica y unas propiedades de superficie adaptadas al tejido receptor. Así podemos analizar los aspectos más importantes que influyen en las propiedades de los biopolímeros:

1. Cadenas de idéntica longitud y composición pueden variar en función de la tacticidad que regula la alternancia del monómero. Si tiene una tacticidad definida, el polímero cristalizará, por el contrario, tendrá una estructura amorfa.
2. La configuración de las cadenas (lineal vs ramificada) y la densidad de núcleos de interacción son igualmente determinantes en las propiedades.
3. Los biopolímeros presentan gran versatilidad, dada la variedad de monómeros. Par un mismo monómero, el peso molecular influencia drásticamente sus propiedades físicas.

Así pues, la copolimerización, es decir, la utilización de los monómeros alternados, es el principal recurso para adaptar las propiedades de los biopolímeros a una aplicación específica. Dependiendo de la naturaleza de la interacción distinguimos enlaces de hidrógeno, de agregación iónica o fuerzas de Van der Waals.

Las propiedades de superficie son impuestas por la elección del biopolímero. Modificables mediante distintos tratamientos, como los procesos de biofuncionalización (cambio de composición o estructura de la superficie, que implica alteración de la tensión superficial)

Las propiedades mecánicas son adaptable mediante la elección del polímero y mediante el diseño.

BIOPOLÍMEROS

➤ **PROPIEDADES:**

Debe de tener una respuesta mecánica y unas propiedades de superficie adaptadas al tejido receptor

Estas propiedades se ven afectadas por:

- *La tacticidad
- *La configuración de las cadenas
- *La versatilidad.

*La copolimerización es el principal recurso para adaptar las propiedades de los biopolímeros a una aplicación específica.

Figura 3.23. Propiedades generales de los biopolímeros.

Polímero	T ^a fundido (°C)	MFR (g/10min)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia rotura (MPa)	Alarg. Rotura (%)	T _g (°C)
LDPE	110	2	0.92	35	400	-120
HDPE	130	2	0.95	39	650	-120
PP	164	4	0.90	44	800	5
Almidón	110 – 115	3 – 6	1.27 – 1.61	26 – 35	300 – 900	----
PHB	155 – 175	5 – 25	1.17 – 1.22	2.5 – 20	10 – 17	0-5
PLA	150 – 195	2 – 10	1.25	59 – 60	3 – 6	40-70
PCL	58 – 60	4 – 30	1.15	26 – 41	600 – 900	-60
PVOH	213 – 216	4.5 – 10.5	1.25 – 1.28	11 – 46	19	58-85
PBAT	110 – 120	2.7 – 4.9	1.25 – 1.27	36 – 45	560 – 710	-30
PBS	114 – 115	1.5 – 4.5	1.26	35 – 57	50 – 700	-32
PBSA	93 – 95	1.4 – 1.5	1.23	34 – 47	400 – 900	-45

POTENCIAL SUSTITUCIÓN

	PVC	HDPE	LDPE	PP	PS	PMMA	PA	PET	PBT	PC	POM	PUR	ABS
Almidón	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
PLA	-	+	+	+	+	-/+	+	+	-	-	-	-/+	-
PHBV	+	++	++	++	-	-	-	+	-	-	-	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-	-	-	-	+

Fuente: Techno economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2005

La sustitución vendrá dada en función de la propiedades, precio y densidad

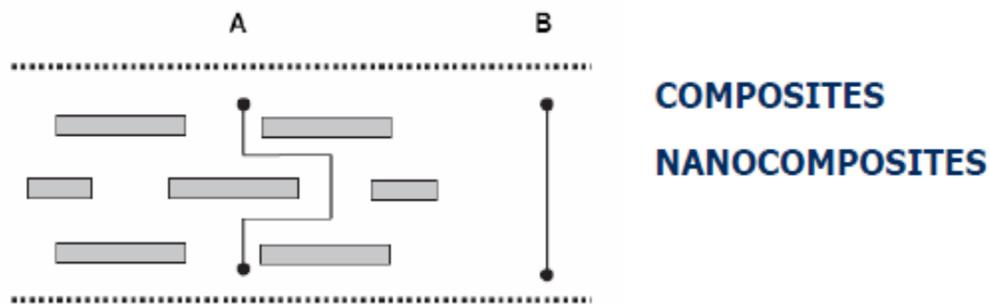
++: sustitución completa

+: sustitución parcial

-: sustitución no posible

Figura 3.23 bis. Propiedades generales de los biopolímeros.

- Modificación química del plástico (p.e. funcionalización con grupos anhídrido maleico para mezclas de polímeros).
- Mezcla con otros polímeros (reducir costos, mejorar propiedades, aumentar velocidad biodegradación).
- Estructuras multicapa (encapsular o proteger materiales).
- Adición de cargas inorgánicas: talco, CaCO₃, filosilicatos laminares, fibras, etc (incremento propiedades barrera, incremento propiedades mecánicas).



➤ Ejemplos:

PCL+almidón
PCL+butirato de celulosa ➡ Mejorar propiedades mecánicas y barrera a agua y gases de envases de alimentos
PLA+almidón

...

Almidón
PBS + **Fibras naturales o cargas minerales** ➡ Mejorar propiedades mecánicas

...

PLA+PCL
PLA+PBSA ➡ Para aumentar flexibilidad y resistencia al impacto del PLA
PLA+PEG
PLA+PBAT

...

Figura 3.23 bis. Propiedades generales de los biopolímeros.

⌘ Propiedades de los hidrogeles

Existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel (o un polímero en general) y su estructura, de tal forma que ambas características no pueden considerarse de forma aislada, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva sobre ellas.

Por lo tanto, cuando se exponen las propiedades de los hidrogeles ha de hacerse referencia a los parámetros estructurales que las condicionan. Derivadas de la situación de hinchamiento del hidrogel, existen una serie de propiedades muy importantes que se describen en los siguientes apartados:

- ✓ **Contenido de agua en equilibrio.** Esta propiedad afecta a otras, como por ejemplo, la permeabilidad, las propiedades mecánicas y superficiales y la biocompatibilidad.
- ✓ **Estabilidad dimensional.** Cualquier fenómeno que dé lugar a cambios en el contenido de agua absorbida, dará lugar a cambios dimensionales. Teniendo en cuenta que el contenido de agua absorbida depende de la estructura del material, la composición del hidrogel tendrá un marcado efecto sobre la estabilidad del mismo.
- ✓ **Humectabilidad superficial y tensión superficial crítica.** La humectabilidad superficial se obtiene determinando la tensión superficial crítica, que a su vez se determina midiendo el ángulo de contacto de un líquido con la superficie.
- ✓ **Permeabilidad al oxígeno.** La velocidad de transporte de compuestos de bajo peso molecular a través de hidrogeles es un importante parámetro para muchas aplicaciones.
- ✓ **Permeselectividad.** Las membranas de hidrogeles presentan una baja tensión superficial con los fluidos acuosos o biológicos y su contenido en agua asociada permite controlar la permeabilidad.
- ✓ **Propiedades ópticas.** El índice de refracción de los hidrogeles depende de su composición química, del grado de hinchamiento y de la naturaleza del disolvente que produce el hinchamiento.
- ✓ **Propiedades mecánicas.** La resistencia mecánica representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y generalmente se caracteriza por el esfuerzo que induce dicha ruptura.
- ✓ **Biocompatibilidad.** En el campo de los polímeros el término biocompatibilidad se refiere a dos aspectos diferentes pero que se encuentran directamente relacionados: La elevada tolerancia y la estabilidad química

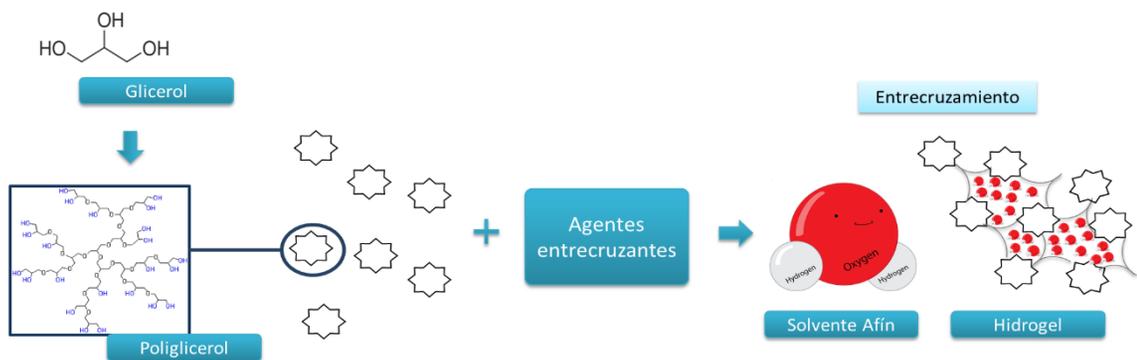


Figura 3.24. Propiedades de los hidrogeles.

3.7. Métodos de procesamiento de los biopolímeros

En términos generales se pueden obtener biopolímeros mediante extracción directa o sintetizada vía tecnológica mediante fermentación láctica o microbiana, obteniendo poliácido láctico (PLA) o polihidroxicanoatos (PHAs) respectivamente.

La tecnología para su fabricación es la misma que para los polímeros no degradables, es decir, polimerización. La polimerización es una reacción química por la cual los reactivos, monómeros (compuestos de bajo peso molecular), forman enlaces químicos entre sí, para dar lugar a una molécula de gran peso molecular (macromolécula), ya sea ésta de cadena lineal o de estructura tridimensional, denominada polímero.

La polimerización puede ser por adición, donde la molécula de monómero pasa a formar parte del polímero sin pérdida de átomos, es decir, la composición química de la cadena resultante es igual a la suma de las composiciones químicas de los monómeros que lo conforman, o por condensación, donde la molécula de monómero pierde átomos cuando pasa a formar parte del polímero.

REALIZACION DEL BIOPOLIMERO.



Figura 3.25. Ejemplo del procesamiento de un biopolímero (Síntesis de almidón).

Biomateriales derivados de biopolímeros



Biopolímeros

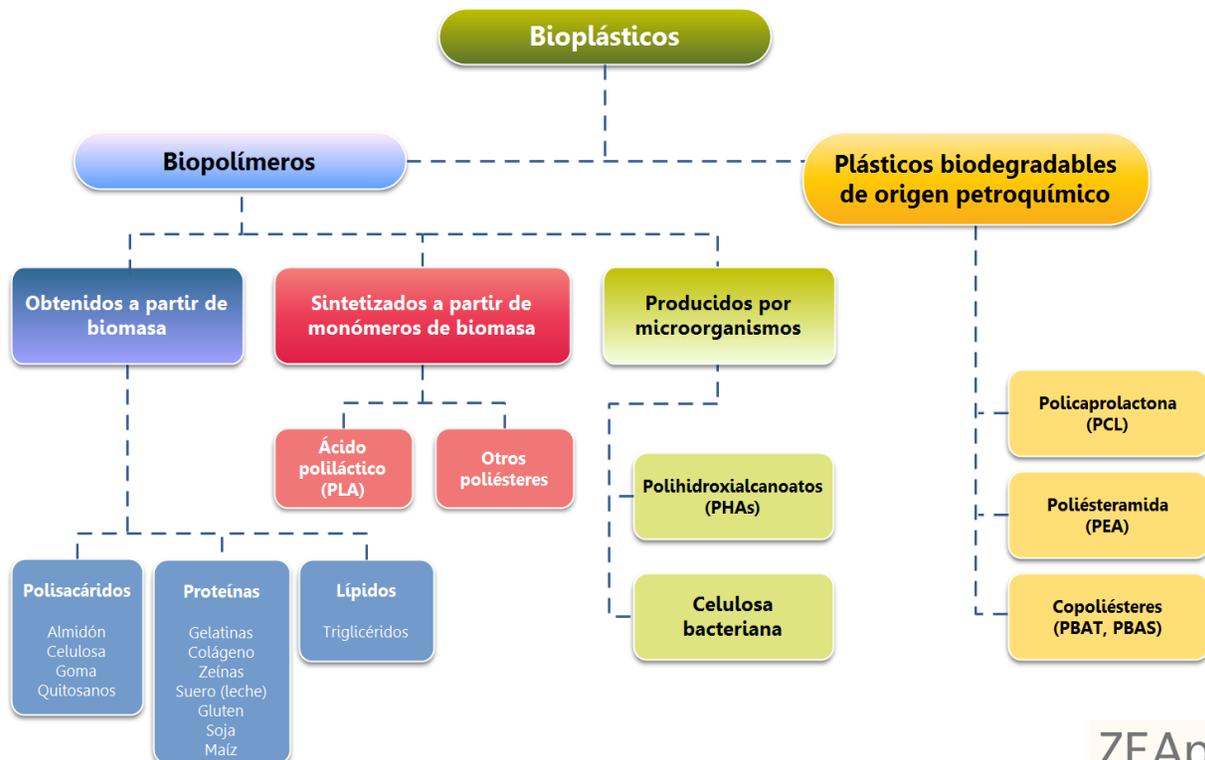
- Celulosa
- Almidón
- Colágeno
- Seda
- Quitosano
- Poli (Ácido láctico)

- Películas
- Fibras
- Hidrogeles,
- Estructuras 2D y 3D
- Micro y nanopartículas

- Aplicaciones :
- in vitro
 - in vivo

Características ventajosas:

- Citocompatibilidad
- Capacidad de degradar en el cuerpo sin liberar sustancias nocivas.



ZEApplast
productos biodegradables



Figura 3.26. Formas de obtención, materias primas y tipos de procesamiento de biopolímeros.

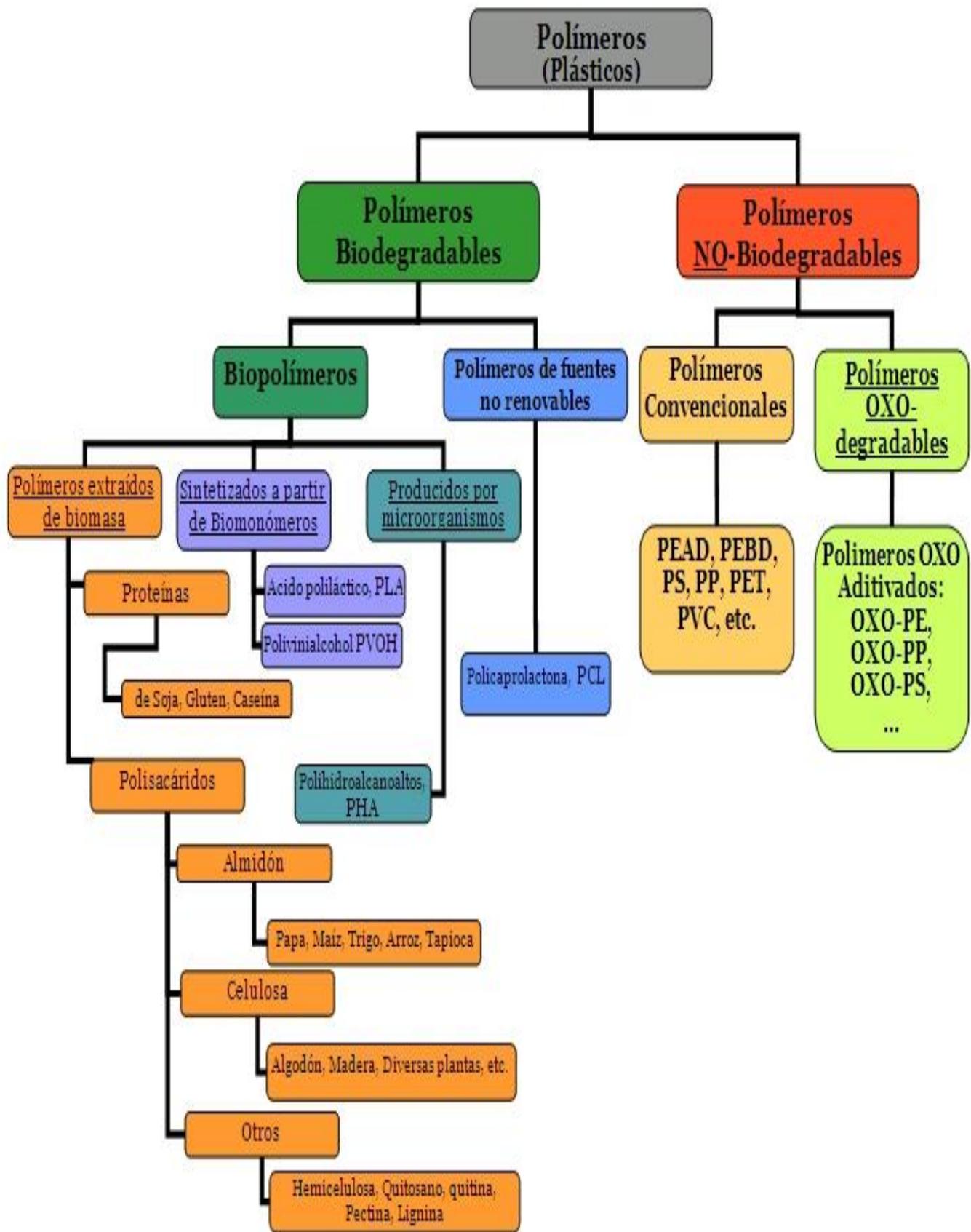


Figura 3.26 bis. Formas de obtención, materias primas y tipos de procesamiento de biopolímeros.

Existen varias vías de obtención de biopolímeros:

☆ **Extracción directa**

Mediante extracción directa se obtienen polímeros naturales como el almidón o la celulosa.

- **El almidón** es un polímero natural de alta disponibilidad en la naturaleza. Puede ser obtenido con bajos costos de producción a partir de tubérculos como la patata o a partir de cereales como el trigo, el maíz, etc.
- **La celulosa** es el polímero natural más abundante en la naturaleza. Es un polímero de difícil procesamiento pero su modificación química resulta en polímeros que muestran mayores trazas de biodegradabilidad.

☆ **Fermentación láctica**

Por medio de la fermentación láctica se obtiene el **poli-ácido láctico o ácido poliláctico (PLA)**, poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables. Se pueden biodegradar bajo ciertas condiciones, tales como la presencia de oxígeno, y es difícil de reciclar.

El punto de partida para la obtención del PLA es el ácido láctico; existen dos procesos básicos de obtención de ácido láctico (LA) que consisten en rutas químicas y biotecnológicas.

La ruta biotecnológica consiste en la fermentación de carbohidratos con bacterias y hongos, aunque industrialmente está más extendida la fermentación vía bacteriana.

La obtención de LA por vía fermentativa discurre básicamente a través de cuatro etapas: Fermentación, Hidrólisis del lactato de calcio, Esterificación y destilación e Hidrólisis del éster.

El ácido láctico no puede ser directamente polimerizado en un producto útil, ya que cada reacción de polimerización genera una molécula de agua, cuya presencia degrada la formación de la cadena polimérica.

El ácido poliláctico se produce a partir del éster de dilactato, obtenido mediante la esterificación simple de dos moléculas de ácido láctico, por polimerización.

☆ **Fermentación microbiana**

A través de este tipo de fermentación se obtienen los **polihidroxicarboxilatos (PHA)**, polímeros de hidroxicarboxilatos que se acumulan como material de reserva de carbono y energía en diferentes microorganismos, normalmente bajo condiciones de carencia nutricional de elementos como nitrógeno, fósforo, sulfuro o magnesio, en presencia de un exceso de fuente de carbono (Wang y Bakken 1998, Macarrón-Gómez 1998).

Cada bacteria requiere condiciones de crecimiento específico para la síntesis de PHA, pero pueden ser subdivididas en dos grupos. Uno requiere de las condiciones limitantes de algunos nutrientes esenciales, como carbono o nitrógeno, para poder incrementar la eficiencia de la producción de PHA, y un segundo grupo conformado por los que no requieren esas condiciones (Macarrón-Gómez 1998).

En la producción industrial de PHA, el poliéster se extrae y purifica a partir de las bacterias mediante la optimización de las condiciones de fermentación microbiana de azúcar o glucosa, principales carbohidratos utilizados en la fermentación.

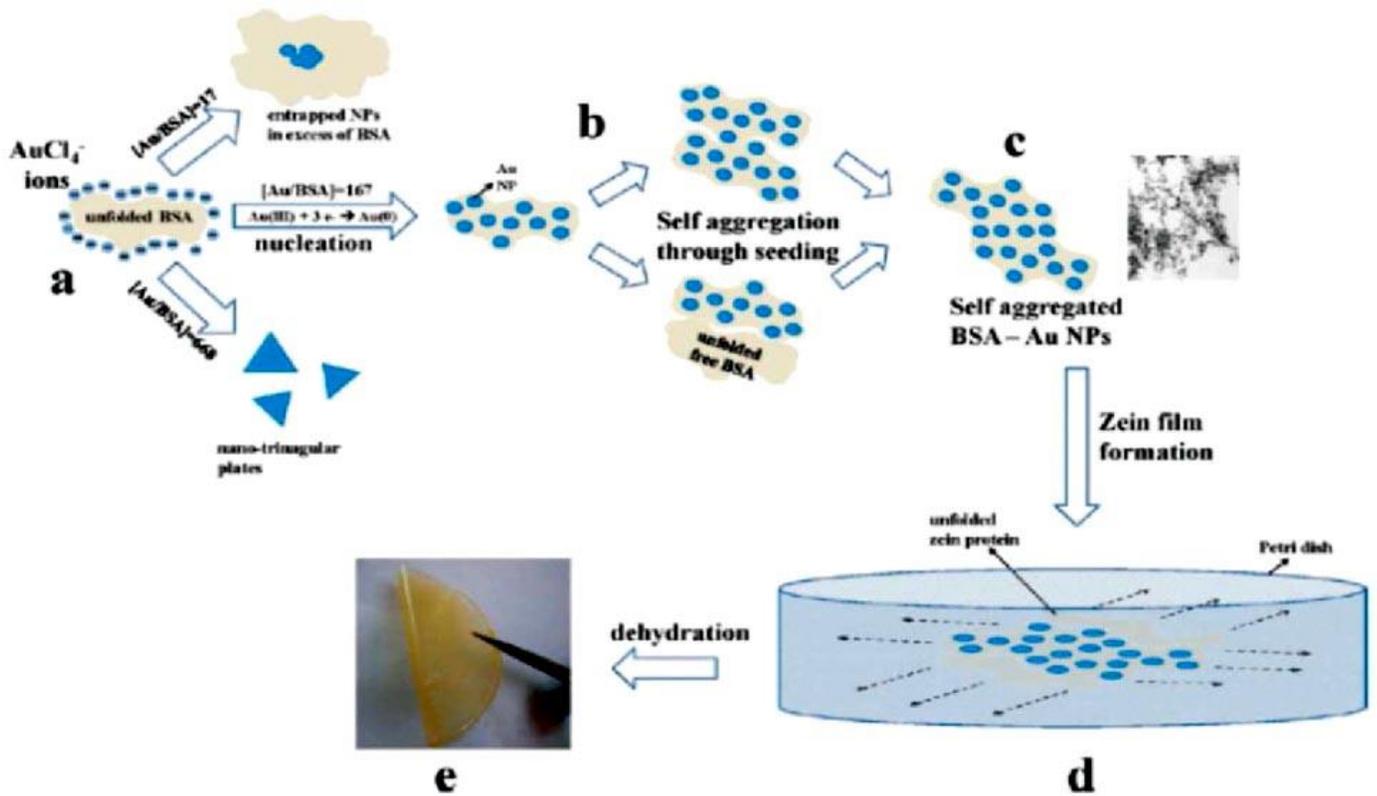


Figura 2. Síntesis de albúmina de suero bovino (BSA) conjugado con nanopartículas de oro y su uso en la formación de películas de zeína⁸.

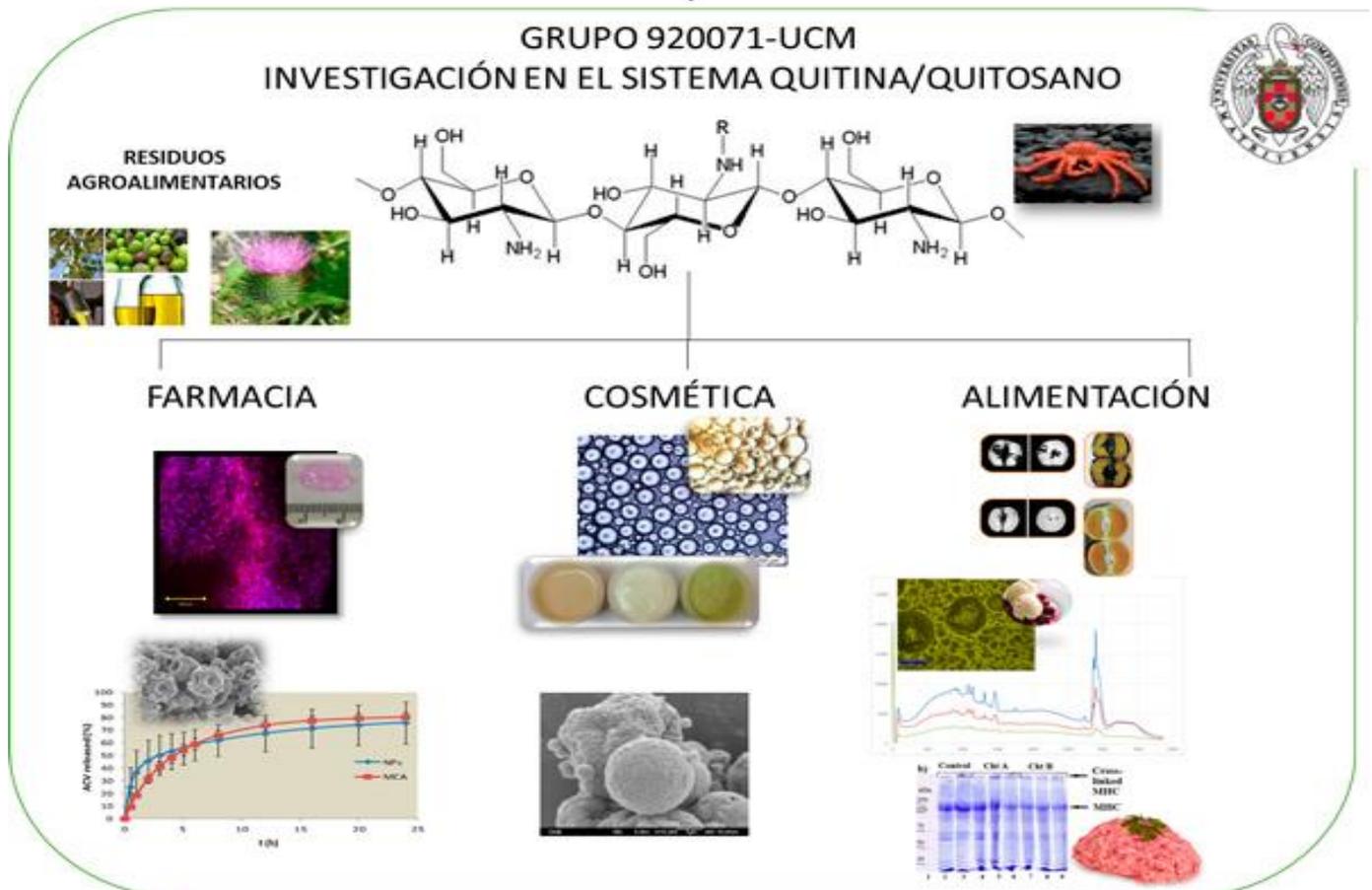


Figura 3.27. Ejemplos de obtención y procesamiento de algunos biopolímeros.

Ventajas de los biopolímeros

- ✓ Bajas emisiones de CO₂ en el proceso de producción.
- ✓ Producto biodegradable.
- ✓ Poca inversión por parte de las empresas (mínimas modificaciones en maquinaria de procesado).

Inconvenientes de los biopolímeros

- ▲ Uso limitado debido al coste de producción.
- ▲ Sensible a degradación térmica.
- ▲ No son estables frente al agua.

BIOPOLIMEROS

- VENTAJAS
 - Bioreabsorbible
 - Biocompatible (sin esta propiedad, sería imposible hablar de aplicaciones médicas)
 - Endógenos
 - Fotoresistentes
 - Resistentes al calor
 - Termo-moldeables
 - Barreras de oxígeno
 - Hidrofóbicos
- VENTAJAS
 - Nanomerizable
 - No tóxicos
 - Resistentes a químicos
 - En los procesos de separación y purificación no son necesarios solventes peligrosos
 - El proceso de producción es continuo y escalable
 - El proceso completo es amigable con el medio ambiente
 - Bajas probabilidades de contaminación cruzada debido a organismos vivos modificados

BIOPOLIMEROS

PHAS

- Polihidroxialcanoato:
- Potencialmente se usa en la industria farmacológica y médica por su propiedades de biodegradabilidad e impermeabilidad al agua.
- Alto peso molecular
- Sustitutos de los plásticos
- Amigables con el ambiente
- Su producción no requiere de un gran consumo de energía
- Según la asociación europea de bioplásticos un biopolímero es un plástico compostable que cuenta con la certificación de la norma EN-13432 derivados de materias primas renovables o fósiles. (iQuimicas)
- El biopolímero más abundante es la celulosa y el segundo es la quitina.

Figura 3.28. Ventajas y desventajas de algunos biopolímeros.

BASADOS EN PRODUCTOS NATURALES		
POLÍMERO	PRODUCTO	FABRICANTE
Almidón	MATER-BI®	Novamont (Italia)
	GRACEBIO®	Grace Biotech Europe (España)
	BIOPLAST®	Biotec GmbH & Co.KG. (Alemania)
	PLANTIC®	Plantic Technologies Ltd. (Australia)
	PSM®	PSM North America (USA)
	BIOSTARCH®	Biostarch Technology Pte Ltd. (Australia)
Celulosa	NATUREFLEX®	Innovia Films
	CLARIFOIL®	Clarifoil (Reino Unido)
	PORTABIO®	API Laminates Limited
	BIOGRADE®	Fkur Kunststoff GmbH (Alemania)

PRODUCIDOS POR MICROORGANISMOS		
POLÍMERO	PRODUCTO	FABRICANTE
Polihidroxicanoatos PHA PHB	ENMAT®	Tianan Biologic (China)
	BIOCYCLE®	PHB Industrial SA (Brasil)
	MIREL®	Metabolix (USA)
	BIOPOL®	Monsanto-Metabolix (USA)
	NODAX®	Meridian-Procter&Gamble (USA)
	BIOMER L®	Biomer (Alemania)

DE NATURALEZA SINTÉTICA		
POLÍMERO	PRODUCTO	FABRICANTE
Mezclas PLA / PBAT	ECOVIO®	BASF
	BIOFLEX ®	FKUR
	ECOPOND ® ¿?	KINGFA
Bioelastómeros	APINAT	API (apiplastic)

Figura 3.28. Ejemplos de biopolímeros procesados comercialmente.

DE NATURALEZA SINTÉTICA		
POLÍMERO	PRODUCTO	FABRICANTE
Policaprolactona	TONE®	Union Carbide Corporation (USA)
	CAPA®	Solvay (Bélgica)
	CELGREEN®	Daicel (Japón)
	PVAXX®	Reliance Industries
Polivinil Alcohol	NICHIGO G-POLYMER	Nippon Goshei
	ELVANOL®	DuPont
Polibutilen succinato /succinato adipato	BIONOLLE®	Showa Highpolymer Co.(Japón)
	SKY GREEN BDP®	SK Polymers (Korea)
Polibutilen adipato teleftalato (PBAT)	ECOFLEX®	BASF (Alemania)
	ECOVIO®	BASF (Alemania)
	BIOPAR	Biopolymer Technologies AG

DE NATURALEZA SINTÉTICA		
POLÍMERO	PRODUCTO	FABRICANTE
Ácido Poliláctico	NATUREWORKS®	Natureworks LLC (USA)
	INGEO®	Cargill-Dow LLC (USA)
	CEREPLAST®	Cereplast, Inc. (USA)
	HYCAIL®	Hycail
	REVOKE®	Hysun Biomaterials Co. Ltd
	PLA	Galactic-Futero (Bélgica)
	LACTY®	Shimadzu (Japón)
	LACEA®	Mitsui Chemicals (Japón)
	HEPLON®	Chronopol (USA)
	ECO PLASTIC®	Toyota (Japón)
	ECOLOJU®	Mitsubishi (Japón)

Figura 3.28 bis. Ejemplos de biopolímeros procesados comercialmente.

3.8. Aplicaciones de biopolímeros

Haciendo un repaso en las aplicaciones de los biopolímeros observamos que la primera aplicación de los biopolímeros no se produce hasta 1860 con la introducción de las técnicas quirúrgicas asépticas. A principios de 1900 se aplican las primeras placas óseas hechas de metal con la finalidad de separar roturas o fracturas.

Y es a partir de la Segunda Guerra Mundial cuando se produce un rápido avance en la tecnología de los polímeros, principalmente enfocado a las aplicaciones médicas. El polimetilmetacrilato fue uno de los primeros polímeros utilizados como material biomédico, aplicándose como material para reparar la córnea humana. Así distinguimos aplicaciones permanentes dentro de los organismos:

Estos deben ser materiales diseñados para mantener sus propiedades durante los largos períodos de tiempo. Tienen que ser biocompatibles y atóxicos para disminuir el posible rechazo. Las aplicaciones más importantes son las prótesis o implantes ortopédicos, cuyos materiales más utilizados son el teflón, siliconas, policarbonatos etc. Otro ejemplo de aplicación permanente son las prótesis vasculares, que al estar en contacto con la sangre se necesita un material, como las espumas de poli expandido, que impidan la coagulación de la misma.

Por otra parte podemos distinguir las aplicaciones temporales dentro del organismo: Las suturas representan el campo de mayor éxito dentro de los materiales quirúrgicos implantables. El principal motivo es que consisten en materiales biodegradables o bioabsorbibles, por lo que la aplicación dentro del organismo pasa de ser permanente a temporal.

También hay que destacar los sistemas de liberación de fármacos y es que los polímeros son esenciales para todos los nuevos sistemas de liberación desarrollados. Finalmente, otra aplicación temporal importante es la de matrices en ingeniería de tejidos en la que se emplean andamiajes temporales en los que las células pueden crecer y formar tejidos.

Así pues estas aplicaciones temporales se han desarrollado sobretodo en el campo de la medicina. Estos materiales, compatibles con el tejido donde han sido implantados, se degradan tras un cierto tiempo dando lugar a productos no tóxicos y que además el organismo eliminará sin problemas.

Todo esto no puede darse sin una serie de características, como por ejemplo:

No debe ser un material mutagénico, no debe ser tóxico y tiene que ser compatible con el tejido.

Los polímeros biodegradables más utilizados son:

- **Naturales**

De naturaleza proteica: albúmina y colágeno.

Polisacáridos: quitina

- **Sintéticos**

Poliortoésteres, poliésteres alifáticos.

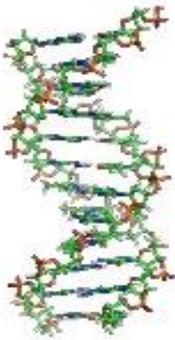
Aunque existan polímeros naturales, los más utilizados son los sintéticos.

Los primeros biopolímeros biodegradables y más utilizados son los obtenidos a partir del ácido poliglicólico (PGA) y del ácido poliláctico (PLA). A partir del PGA y del PLA se han desarrollado muchos materiales sobre todo para la industria médica.

Que los biopolímeros sean biodegradables puede ser útil en algunas aplicaciones, pero lo que verdaderamente es importante es que los polímeros tengan una serie de características que sean biocompatibles, es decir, compatibles con la vida (organismo).

En definitiva, los biomateriales poliméricos utilizados en campos tan avanzados actualmente, como la medicina, deben tener una serie de características que les haga biocompatibles. Además podemos incluir que sean biodegradables, de forma que una vez cumplan su función, estos polímeros puedan ser eliminados fácilmente por el organismo.

BIOPOLIMEROS:



Los biopolímeros son macromoléculas presentes en los seres vivos. Una definición de los mismos los considera materiales poliméricos o macromoleculares sintetizados por los seres vivos. También, a raíz de nuevas disciplinas médicas, como biopolímeros también se incluyen materiales sintéticos con la particularidad de ser biocompatibles con el ser humano.



- ▶ Actualmente existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico. Algunos de ellos son estables, y son utilizados para aplicaciones permanentes, como el poli (metilmetacrilato) (PMMA), o el polietileno (PE).

BIOMEDICINA EN MÉXICO

El área biomédica en el territorio nacional se ha beneficiado de los plásticos:

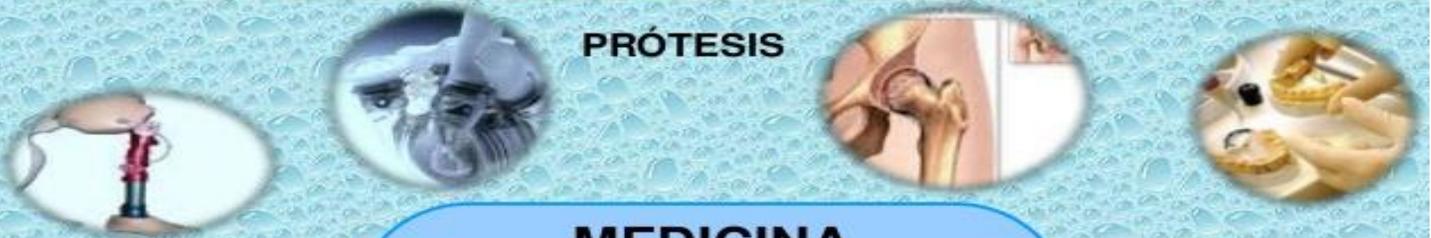
- Suturas que se bioabsorben
- Clavos poliméricos que sustituyen a los clavos metálicos usados para el tratamiento de fracturas
- Implantes temporales o permanentes como los de rodilla, están hechos con polímeros especiales que los fluidos fisiológicos son capaces de disolver, asimilar o biodegradar dentro del cuerpo sin necesidad de extraerlos por medio de una cirugía.



Figura 3.29. Ejemplos de aplicaciones de biopolímeros.

APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS EN LA SALUD

PRÓTESIS



MEDICINA

(FUENTE NATURAL O SINTÉTICO)
SISTEMA BIOLÓGICO SE
CONSIDERAN BIOMATERIALES
POLIMÉRICOS O BIOPOLÍMEROS

BANDAS Y SUTURAS

LOS MÁS UTILIZADOS SON:

- ❖ ÁCIDO POLIGLICÓLICO Y CO
- ❖ ÁCIDO POLILÁCTICO Y CO
- ❖ POLIGLACTINA
- ❖ LAS POLIDIOXANONAS
- ❖ LOS POLIGLICONATOS

APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS INTELIGENTES

CIANOCRILATO
LÁMINAS DE SILASTIC
GEL DE SILICONA TÓPICO

HOMOPOLÍMERO DE ÁCIDO ACRÍLICO
Y LOS COPOLÍMEROS DE ÉSTE ÁCIDO
CON EL ÁCIDO ITACÓNICO, CON EL
ÁCIDO MALEICO, O CON EL ÁCIDO
METACRÍLICO Y SILICONAS O
POLISILOXANOS

POLIETILENTEREFTALATO Y
POLITETRAFLUOROETILENO EXPANDIDO

Figura 3.29 bis. Ejemplos de aplicaciones de biopolímeros.

En el caso particular de los biomateriales poliméricos, se puede hacer una clasificación según el tiempo que deben mantener su funcionalidad cuando se aplican como implantes quirúrgicos.

En el primer grupo se incluyen todos aquellos implantes que deben tener un carácter permanente, como son los sistemas o dispositivos utilizados para sustituir parcial o totalmente a tejidos u órganos destruidos como consecuencia de una enfermedad o trauma.

En el segundo grupo, se incluyen los biomateriales degradables de aplicación temporal, es decir, aquellos que deben mantener una funcionalidad adecuada durante un periodo de tiempo limitado, ya que el organismo humano puede desarrollar mecanismos de curación y regeneración tisular para reparar la zona o el tejido afectado.

La necesidad de ofrecer una mejor calidad de vida a personas que sufren ciertos padecimientos crónicos sin solución médica, ha llevado a la búsqueda de materiales que puedan sustituir las diferentes partes del cuerpo humano. La investigación y desarrollo de los materiales de "repuesto" para nuestro organismo ha permitido que hoy se puedan reemplazar numerosos órganos y tejidos con resultados satisfactorios.

Los materiales que se emplean para la fabricación de implantes son de naturaleza diversa; pueden elaborarse con tejidos de los mismos pacientes (implantes autógenos o autoinjerto), con tejidos de algún donante humano (homoinjerto) o de otras especies (heteroinjerto), así como a partir de materiales hechos por el propio hombre (aloinjertos); a estos últimos se les conoce como biomateriales, y pueden ser de origen sintético o natural (pero modificados por el hombre). Éstos se utilizan en la fabricación de dispositivos médicos capaces de desempeñar diferentes funciones en el organismo humano (tabla 1).

Entre los biomateriales de origen sintético se encuentran los metálicos, cerámicos, poliméricos y los compuestos. Debido a la versatilidad y amplísima gama de propiedades que ofrecen los poliméricos, representan el grupo más utilizado.

En las últimas décadas, las investigaciones sobre biomateriales han tenido resultados espectaculares en el campo de implantes. De hecho, casi cualquier parte del organismo humano puede ser reemplazada por algún dispositivo de plástico o combinación de plástico con metales o cerámicas.

Una ventaja de los polímeros frente a otros materiales es que se fabrican en diversas formas: bloques, fibras, filmes, polvos, etcétera. Además, pueden desempeñar tanto funciones temporales como permanentes. En el caso de aplicaciones temporales se utilizan polímeros biodegradables, esto es, materiales que, después de cumplir su función, se biodegradan y se reducen a moléculas pequeñas que se integran a los ciclos biológicos habituales del organismo.

En el caso de aplicaciones permanentes, se requiere que el polímero no modifique sus propiedades durante la vida del implante. Entre las características que éstos deben cumplir están:

- **Biofuncionalidad:** la función del órgano o tejido que reemplazan debe ser garantizada durante todo el período de uso.
- **Bioestabilidad:** el medio biológico no debe impedir el buen funcionamiento del biomaterial ni modificar sus propiedades.
- **Biocompatibilidad:** el biomaterial no debe ocasionar disturbios en el sistema biológico,
- **Esterilizabilidad:** los procedimientos de esterilización no deben alterar las propiedades del material.



Figura 3.29 bis. Ejemplos de aplicaciones de biopolímeros.

⌘ Prótesis e implantes en Cirugía Cardiovascular

La posibilidad de utilizar materiales protésicos sintéticos puede considerarse como uno de los grandes avances en el terreno de la cirugía cardiovascular. Los primeros implantes realizados en la década de los años cincuenta, y sobre todo sesenta, contribuyeron de una forma extraordinaria a cambiar el rumbo de algunas enfermedades vasculares, como la arteriosclerosis.

En los años setenta, la aparición de un mayor número de materiales, como el politetrafluoroetileno expandido (eptfe), abrió más el abanico de posibilidades para la lucha contra la enfermedad vascular obstructiva crónica. La tolerancia biológica de estos biomateriales es buena, pero el implante de prótesis de pequeño y mediano calibre conduce, en un alto porcentaje de casos, al fracaso, no puede cumplirse el objetivo de mantener la permeabilidad vascular de la zona enferma.

Sin embargo, tanto el eptfe como el polietilentereftalato (dacron) todavía son los biomateriales más utilizados hoy en día. La porosidad de la pared parece desempeñar un papel crítico en el proceso de cicatrización y, por lo tanto, es un factor clave en el éxito a largo plazo de las prótesis vasculares sintéticas de pequeño calibre.

En los últimos años, las investigaciones se encaminan a la obtención de prótesis vasculares que sustituyan a las ya existentes y que mejoren las perspectivas de su utilización en la clínica humana. De este modo, han proliferado los estudios sobre la posible utilización, como prótesis vasculares, de distintos tipos de materiales biocompatibles.

Por ello, en la actualidad, se prueban nuevos tipos de prótesis, como las fabricadas a partir de diferentes compuestos de poliuretano. La utilización de poliuretano para la fabricación de dispositivos de uso biomédico se extiende cada día más. Sin embargo, la utilización de estas prótesis de poliuretano no está exenta de polémica.

La supuesta degradación de este tipo de biomaterial y la aparición de efectos colaterales, como la reacción a cuerpo extraño y la aparición de hemangiosarcomas a partir del octavo mes del implante, ponen en entredicho la viabilidad de estos biomateriales para su uso biomédico, aunque estos extremos no los compartan la mayoría de los autores; el tratamiento del poliuretano con diversos compuestos disminuye considerablemente la aparición de células blancas y mejora notablemente la biocompatibilidad del mismo, sin que se describan efectos secundarios en animales de experimentación.

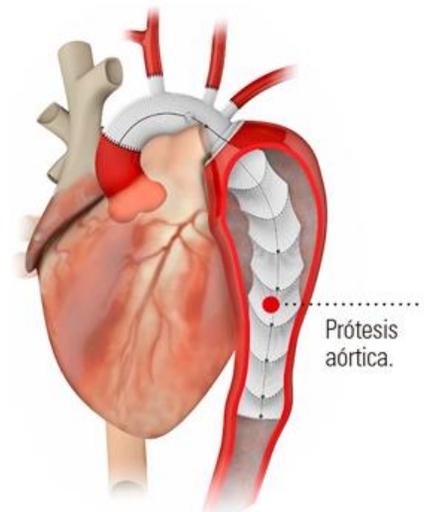


Figura 3.30. Ejemplos para prótesis e implantes en cirugía cardiovascular.

⌘ Prótesis dentales: nuevos polímeros en prótesis fija

Durante los últimos años, han aparecido como alternativa a la cerámica unos materiales con una composición básica similar a las clásicas resinas compuestas, es decir, una matriz orgánica y un relleno inorgánico. Algunos fabricantes los denominan cerómeros, como si fuera un material híbrido de cerámica y resina compuesta, mientras que otros los denominan poliglass o polividrio, composites de segunda generación, o nuevos polímeros.

Son ejemplos de estos nuevos materiales los sistemas artglass (heraeus kulzer), belleglass hp (kerr) y targis-vectris (ivoclar-vivadent), etc... No existen estudios a largo plazo sobre estos materiales y su comportamiento clínico.

Algunos estudios, como el aparecido en el clinical research associates newsletter (1998), indican como principales características de estos materiales (comparándolas con las cerámicas): menor capacidad de abrasionar los dientes antagonistas, mayor tendencia al desgaste sobretodo en zonas oclusales, mayor facilidad para su reparación clínica, una estética aceptable, mayor aparición de sensibilidades post-operatorias, así como una menor transmisión de cargas oclusales sobre los dientes pilares.

PRÓTESIS DE RESINA ACRÍLICA

- La **resina acrílica termopolimerizable** -monómero y polímero- está indicada para la fabricación de prótesis dentales totales y parciales y para la fabricación de dientes provisionales. Es resistente a las fracturas. Requiere de un tratamiento térmico para lograr su polimerización. Se deja recortar y pulir fácilmente, recobrando su brillo original

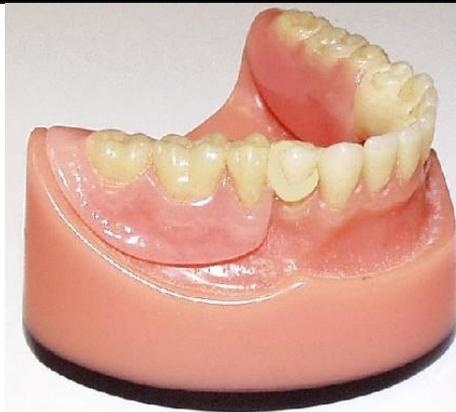


Figura 3.31. Ejemplos de prótesis dentales.

Los polímeros tienen hoy múltiples usos en odontología y su aplicación con biomateriales crece aceleradamente. Tienen propiedades que les hacen especialmente útiles para la fabricación de dispositivos dentales. También tienen sus limitaciones, por lo que actualmente continúan siendo útiles otros tipos de materiales (metálicos, cerámicos) para fines específicos.

Los polímeros para usos médicos y odontológicos tienen más restricciones que los polímeros para sus más convencionales (como ya se ha comentado en el apartado de biopolímeros). En odontología se usan biopolímeros ya fabricados, pero también se forman polímeros in situ (en la boca del paciente) durante la intervención.

Se hacen así polimerizaciones en el propio lugar de la aplicación, como es el caso típico de los empastes y cementos dentales. Los materiales odontológicos incluyen entonces, no sólo polímeros, sino también sus monómeros, con los iniciadores y catalizadores necesarios.

Requisitos que deben cumplir los plásticos dentales

1. Necesita poseer estabilidad dimensional. Esto debe cumplirse tanto en el procesamiento, en el cual no debe dilatarse, contraerse ni curvarse; como en la utilización normal en la boca del paciente.
2. Debe poseer unas propiedades mecánicas adecuadas, tales como resistencia y resistencia a la abrasión.
3. Su peso específico debe ser el más bajo posible
4. Una propiedad física que debe cumplir es que la temperatura de ablandamiento sea superior a la de cualquier alimento líquido caliente que se pueda ingerir.
5. Debe mostrarse totalmente insoluble en los líquidos bucales así como no absorber cualquier otra sustancia que se pudiera ingerir.
6. El material tiene que presentar unas propiedades ópticas tales como una translucidez o transparencia para no desentonar con los tejidos bucales que reemplaza. Debe tener la opción de ser pigmentado o matizado con esa finalidad.
7. No debe experimentar cambio de color o apariencia después de su procesamiento.
8. El plástico debe ser biocompatible, de tal forma que sea insípido, no tóxico, ni irritante de los tejidos bucales. En este contexto se puede tener en cuenta la porosidad, por el riesgo de contaminación microbiana.
9. El procesamiento del plástico para su conversión en una prótesis tiene que ser fácil y necesitar un equipo relativamente sencillo.



Figura 3.31 bis. Ejemplos de prótesis dentales.

⌘ Prótesis de articulaciones

Uno de los motivos más frecuentes en cirugía ortopédica de la artroplastia o implantación de una prótesis es la artrosis. También ciertas fracturas de cadera y hombro se tratan mediante la implantación de una prótesis, algunos tumores óseos articulares se tratan quirúrgicamente con un implante protésico.

Tradicionalmente para esto se utilizaban piezas de platino u otros materiales, pero el problema era que el paciente no recuperaba ni siquiera un mínimo de movilidad en estas partes del cuerpo, pues una pieza de platino no podía rotar sobre un hueso, y así quedaba condenado a una silla de ruedas o a usar muletas o bastones, ni hablar de su vida deportiva. Como alternativa ha surgido la utilización de ciertos materiales plásticos, como el UHMWPE (polietileno de peso molecular ultra alto).

El UHMWPE puede entrecruzarse y hacerse mucho más resistente, y fabricar prácticamente cualquier forma caprichosa, pues la cabeza del fémur o la rótula de estos pacientes se puede fabricar a su medida anatómica, brindando al paciente una nueva oportunidad de poder recuperar movilidad, e incluso se han reportado casos en los que el paciente puede volver a practicar deporte (no a nivel profesional). A casi ocho años de estos primeros implantes, no se han reportado rechazos ni problemas secundarios derivados del uso de este plástico.



Figura 3.32. Ejemplos de prótesis de articulaciones.

Cuando hablamos de implantes y prótesis, podemos referirnos a una amplia variedad de campos, ya que aquí entra desde una prótesis de cadera o rodilla, hasta un implante dental, pasando por una prótesis que pretende sustituir una parte de un miembro o un miembro completo (mano, pie, brazo, pierna) consiguiendo cierto grado de movilidad, prótesis oculares, implantes de piel y un largo etcétera.

Para cada caso se necesitan materiales con características específicas, que en ocasiones llevan a combinar el uso de materiales cerámicos, metales y polímeros. Vamos a hablar de algunos de estos tipos de implantes y prótesis en los que tienen aplicación materiales poliméricos. Existen algunos otros como la de oftalmología, la de cirugía estética o la de ingeniería de tejidos.

PRÓTESIS DE LA CADERA

La solución para enfermedades como la artritis puede ser una prótesis total de cadera. Esta articulación está formada por una copa acetabular, la cual se fija en la pelvis y sirve como asiento para una esfera cuyo vástago, es empotrado en el fémur.



Los dos elementos artificiales restauran el sistema articular tipo rótula, con el cual el paciente puede volver a caminar.



Figura 3.32 bis. Ejemplos de prótesis de articulaciones.

☞ Belleza: implantes faciales, glúteos y pechos

La cirugía plástica es la especialidad de la medicina que mediante la cirugía busca reconstruir las deformidades y corregir las deficiencias funcionales mediante la transformación del cuerpo humano. La cirugía plástica se ha dividido desde un punto de vista práctico en dos campos de acción:

- **Cirugía reconstructiva o reparadora.** Procura restaurar o mejorar la función y el aspecto físico en las lesiones causadas por accidentes y quemaduras, en enfermedades y tumores de la piel y tejidos de sostén y en anomalías congénitas, principalmente de cara, manos y genitales.
- **Cirugía estética o cosmética.** Trata con pacientes en general sanos y su objeto es la corrección de alteraciones de la norma estética con la finalidad de obtener una mayor armonía facial y corporal o de las secuelas producidas por el envejecimiento. Ello repercute en la estabilidad emocional mejorando la calidad de vida a través de las relaciones profesionales, afectivas, etc.

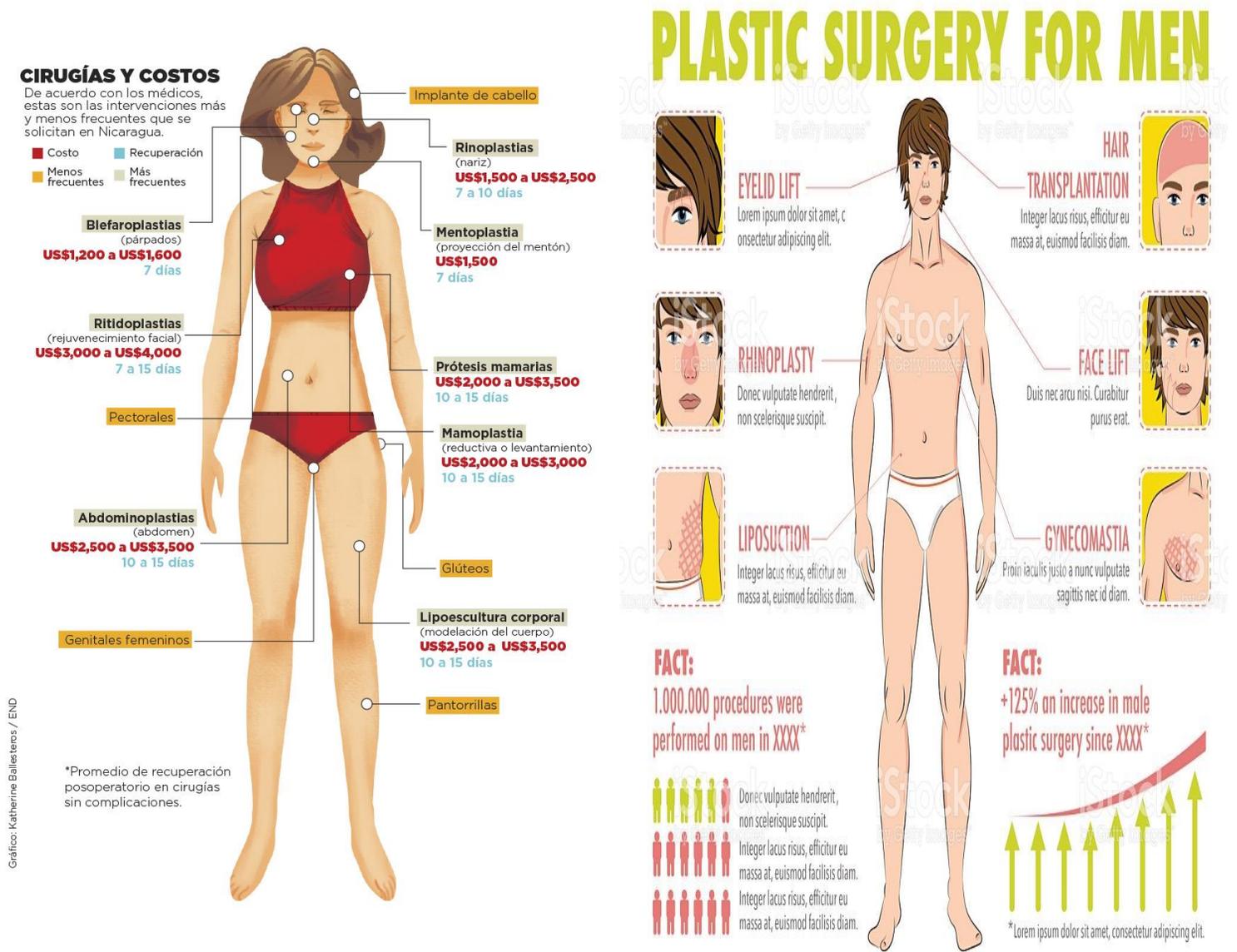


Figura 3.33. Ejemplos de cirugías e implantes faciales, glúteos, pechos, etc.

A continuación se muestra una tabla que contiene los procedimientos más empleados en la cirugía plástica junto con los materiales que se emplean.

Procedimiento quirúrgico	Materiales empleados	
Craneoplastia: <ul style="list-style-type: none"> • Reconstrucción • Aumento local(frente) 	Ionómero vítreo y vidrio bioactivo Polímero HTR Medpor Metilmetacrilato	Metales Poli(L-láctico), y placas y tornillos de ácido poliglicólico Silicona
Mandíbula: mentoplastia	Gore-Tex Medpor	Malla de poliamida Silicona
Mandíbula: Reconstrucción Aumento del cuerpo y/o ángulo	Ionómero vítreo y vidrio bioactivo Medpor Metilmetacrilato	Metales Poli(L-láctico), y placas y tornillos de ácido poliglicólico
Reconstrucción maxilar y malar	Ionómero vítreo Medpor Metilmetacrilato Gore-Tex	Malla de poliamida Poli(L-láctico), y placas y tornillos de ácido poliglicólico Silicona Teflón
Aumento maxilar y malar	Gore-tex Medpor	Polímero HTR Silicona
Reconstrucción orbitaria	Ionómero vítreo Gore-tex Medpor Silicona Teflón	Poli(L-láctico), y placas y tornillos de ácido poliglicólico
Reconstrucción del pabellón auricular	Medpor Silicona	
Aumento nasal	Gore-tex Malla de poliamida Silicona	
Reparación tendinosa	Gore-tex Cianocrilato	
Aumento de tejidos blandos	Bio-plastique Gore-tex	
Aumento mamario	Silicona	
Expansión tisular	Silicona	
Reparación de heridas y revisión de cicatrices	Cianocrilato Láminas de silastic Gel de silicona tópico	
Reconstrucción de la pared torácica y abdominal	Malla de Dacron Gore-tex Malla de Prolene Malla de Vicryl	

Tabla. 3.2. Procedimientos más empleados en la cirugía plástica junto con los materiales que se emplean.

⌘ Aplicaciones biomédicas

1) Equipos e instrumentos quirúrgicos

Esta área está cubierta por los termoplásticos y termoestables convencionales que se pueden encontrar en diversas aplicaciones de la vida diaria. Se refiere a los materiales con los que se elaboran inyectoras, bolsas para suero o sangre, mangueras o tubos flexibles, adhesivos, pinzas, cintas elásticas, hilos de sutura, vendas, etc. Los materiales más usados son aquellos de origen sintético y que no son biodegradables, como polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, polimetilmetacrilato, policarbonato.

2) Aplicaciones permanentes dentro del organismo

Los materiales utilizados en estas aplicaciones deben ser materiales diseñados para mantener sus propiedades en largos períodos de tiempo, por lo que se necesita que sean inertes, y debido a que su aplicación es dentro del organismo, deben ser biocompatibles, atóxicos para disminuir el posible rechazo.

Las aplicaciones más importantes son las prótesis o implantes ortopédicos, elementos de fijación como cementos óseos, membranas y componentes de órganos artificiales, entre otros. Entre los materiales más utilizados se encuentran: polímeros fluorados como el teflón, poliamidas, elastómeros, siliconas, poliésteres, policarbonatos, etc.

El caso de prótesis vasculares, al ser un implante expuesto al contacto con la sangre, la propiedad fundamental requerida es que el material no provoque coagulación. Considerando este requisito, se aplican fibras de pet, espumas de poli (tetrafluoroetileno) expandido, poliuretanos segmentados y silicona porosa.

Otro de los campos donde los polímeros empiezan a tener una presencia significativa son los dispositivos de fijación ósea. Una de las opciones en este campo la constituyen los cementos óseos, que son mezclas de materiales cerámicos con polímeros sintéticos rígidos como el polimetilmetacrilato.

También se han desarrollado numerosos estudios e investigaciones en el campo de implantes biodegradables que permitan solucionar las dificultades anteriores. Los polímeros o copolímeros de plga son los más empleados para esta aplicación, gracias principalmente a su biocompatibilidad.

3) Aplicaciones temporales dentro del organismo

Actualmente, las suturas representan el campo de mayor éxito dentro de los materiales quirúrgicos implantables. El principal motivo es que consisten en materiales biodegradables o bioabsorbibles (principalmente polímeros biodegradables) de manera que la aplicación dentro del organismo pasa de ser permanente a ser temporal.

Entre las aplicaciones temporales dentro del organismo hay que destacar también los sistemas de liberación de fármacos. Los polímeros son esenciales para todos los nuevos sistemas de liberación desarrollados.

Finalmente, otra aplicación temporal importante es la de matrices en ingeniería de tejidos. Los polímeros, particularmente los biodegradables, se emplean en el campo de la ingeniería de tejidos como andamiajes temporales en los que las células pueden crecer y formar tejidos.

El intervalo de aplicaciones va desde productos de alto consumo (bolsas de sangre, jeringuillas), usos con mayor contacto (catéteres intravasculares y urinarios), alta tecnología en implantes (válvulas de corazón, juntas, injertos vasculares) y sustitución de órganos (corazón artificial).

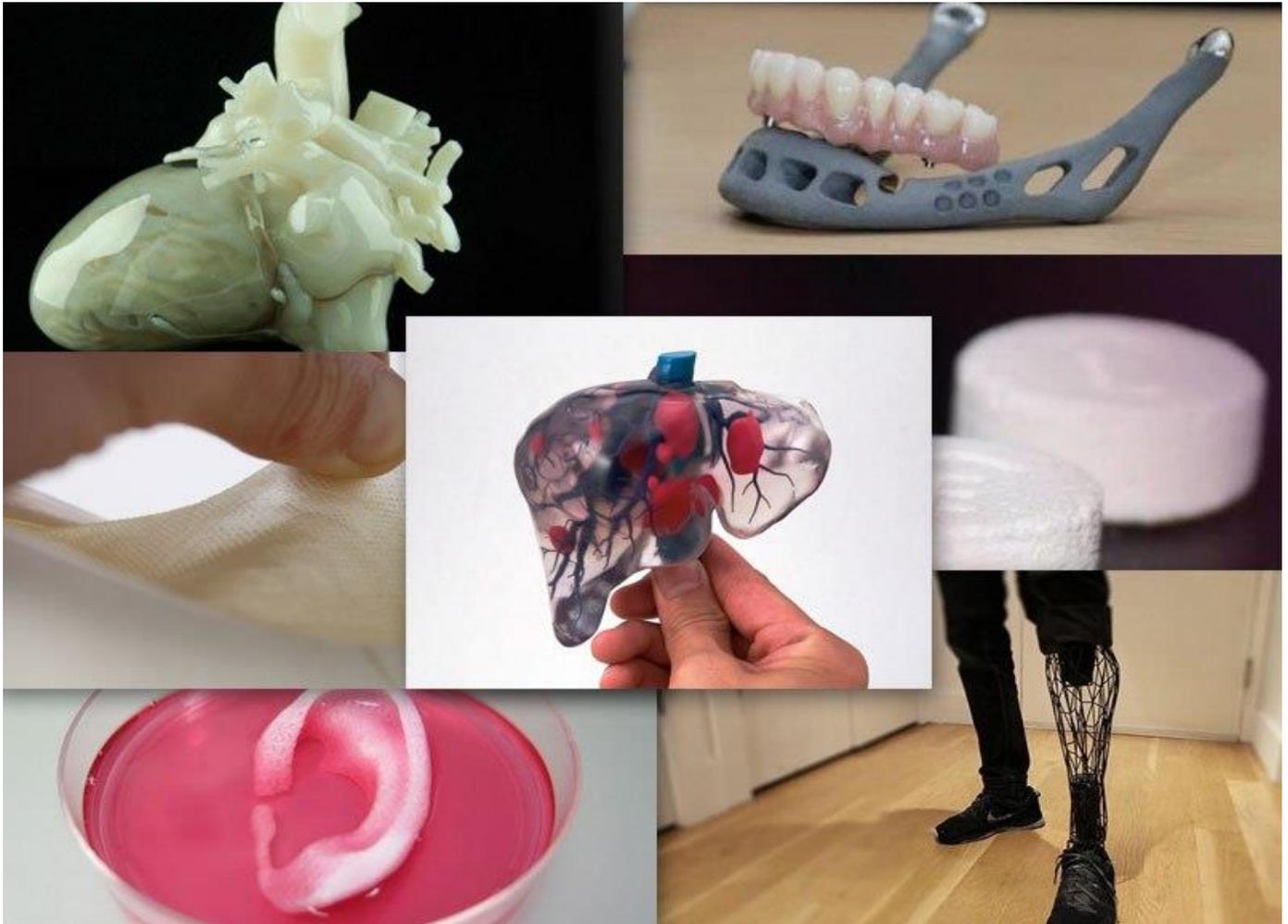


Figura 3.34. Ejemplos de aplicaciones biomédicas.

Oftalmología	<ul style="list-style-type: none"> Lentes intraoculares Lentes de contacto Implantes de retina
Cardiovascular	<ul style="list-style-type: none"> Injertos vasculares Válvulas de corazón Marcapasos Bolsas de sangre
Reconstrucciones	<ul style="list-style-type: none"> Prótesis de mama Nariz, barbilla Dientes
Ortopedia	<ul style="list-style-type: none"> Caderas Rodillas Hombros Juntas dedos
Otros	<ul style="list-style-type: none"> Catéteres Oxigenadores Diálisis renales

Tabla 3.3., Algunos de los campos de la medicina donde están más extendidas las aplicaciones de biomateriales.

Biopolímeros	Aplicaciones
Polímeros sintéticos no degradables	
Polimetacrilato de metilo (pmma)	Cemento óseo, dientes artificiales, lentes intraoculares
Polimetacrilato de hidroxietilo (phema)	Lentes de <u>contacto</u> blandas
Epoxis	Materiales protectores, composites de fibra
Fluorocarbonados	Injertos vasculares, catéteres y parches periodontales y abdominales
Hidrogeles	Catéteres y antiadhesivos
Poliacetales	Válvulas cardiacas, <u>partes</u> estructurales
Poliamidas	Suturas
Elastómeros de poliamida	Catéteres y para tapar heridas
Policarbonatos	Membranas de oxigenación y hemodiálisis, conectores
Poliésteres	Injertos vasculares, globos para angioplastia, suturas y reparaciones para hernias
Elastómeros de poliéster	Catéteres
Poli (etercetonas)	Componentes estructurales y ortopedia
Poli (imidias)	Componentes estructurales, catéteres
Poli (metilpenteno)	Materiales protectores para dispositivos extracorporales
Poli(olefinas)	Suturas, globos de angioplastia, catéteres, jeringas
Elastómeros de poli(olefinas)	Tubos, corazones artificiales, catéteres
Películas de poliolefinas de alta cristalinidad	Globos de angioplastia
Poli(sulfonas)	Componentes estructurales y ortopedia
Poli(uretanos)	Catéteres, corazón artificial, prótesis vasculares, recubrimientos <u>para</u> heridas y revestimiento compatible con la sangre
Poli (cloruro de vinilo)	Tubos y bolsas de sangre
Siliconas	Implantes de cirugía plástica, catéteres, válvulas de corazón, membranas permeables al oxígeno, prótesis faciales y de la oreja
Polietileno de ultra alto peso molecular	Tejidos de alta resistencia
Copolímero de estireno y acrilonitrilo (san)	Prótesis mamarias
Poliestireno	Kit de diagnóstico, material monouso del laboratorio
Poliacrilonitrilo	Membranas para diálisis
Bioresorbibles	
Poli (aminoácidos)	Liberación controlada, péptidos de adhesión celular
Poli(anhídridos)	Liberación controlada
Poli(caprolactonas)	Suturas y liberación controlada
Copolímeros de ácido láctico y glicólico	Suturas, liberación controlada, discos óseos
Poli(hidroxi butiratos)	Liberación controlada, discos óseos
Poli (ortoésteres)	Liberación controlada
Colágeno	Recubrimientos y reconstrucción tisular
Macromoléculas bioderivadas	
Albúmina entrecruzada	Recubrimientos de injertos vasculares y agente para contraste de ultrasonidos
Acetatos de celulosa	Membranas de hemodiálisis
Celulosa cuproamónica	Membranas de hemodiálisis
Citosina	Recubrimientos y liberación controlada
Colágeno	Recubrimientos y órganos híbridos
Elastina	Recubrimientos
Gelatina entrecruzada	Recubrimiento para corazón artificial
Ácido hialurónico	Recubrimientos, antiadhesivo, antiinflamatorio ocular y articular
Fosfolípidos	Liposomas
Seda	Suturas, recubrimientos experimentales de proteínas <u>tipo</u> seda
Recubrimientos pasivos	
Albúmina	Tromboresistencia
Cadenas alquílicas	Adsorbe albúmina para la tromboresistencia
Fluorocarbonados	Reduce el rozamiento en catéteres
Hidrogeles	Reduce el rozamiento en catéteres
Siliconas libres de sílice	Tromboresistencia
Aceites de silicona	Lubricación para agujas y catéteres
Recubrimientos bioactivos	
Anticoagulantes (ej: heparina)	Tromboresistencia
Antimicrobianos	Resistencia a la infección
Péptidos de adhesión celular	Mejora adhesión celular
Proteínas de adhesión celular	Mejora adhesión celular
Adhesivos tisulares	
Cianoacrilatos	Microcirugía
Pegamento de fibrina	Recubrimiento para injertos vasculares y microcirugía

Tabla 3.4., Algunos tipos de biopolímeros para aplicaciones cardiovasculares, tejidos blandos, odontología, ortopedia y biotecnología.

⌘ Biomateriales para reparación y regeneración ósea

El término biomaterial acompaña a todos aquellos materiales utilizados para aplicaciones médicas principalmente, aunque también se encuentran bajo esta clasificación otros materiales de uso extracorporal. Entre las sustancias más importantes utilizadas como biomateriales para la regeneración ósea se encuentran algunos metales y aleaciones, cerámicas, vidrios biológicos, polímeros naturales y sintéticos.

Cualquier material aplicable en implantes quirúrgicos tiene un amplio espectro de posibilidades de reaccionar bioquímicamente al estar dentro del cuerpo. Este espectro de posibilidades puede dividirse en las siguientes categorías:

- ▲ Materiales casi inertes, con una mínima reactividad química
- ▲ Materiales bioactivos
- ▲ Materiales reabsorbibles

Debido a que ningún material es completamente inerte dentro del cuerpo, es decir, todos generan una respuesta del tejido vivo aunque en algunos casos ésta sea muy leve, la primera categoría corresponde a materiales casi inertes y no completamente inertes.

Estos son materiales considerados muy poco reactivos debido a que son muy poco solubles cuando están dentro del cuerpo humano. Esencialmente la reacción fisiológica que toma lugar en los alrededores de la prótesis compuesta por este tipo de materiales es la formación de cápsulas de tejido fibroso.

Los materiales del segundo tipo son los llamados bioactivos, este tipo de materiales recibe una respuesta biológica específica en la interfase, teniendo como resultado la formación de hueso entre el tejido y el material (34). Bajo este concepto se han incluido un gran número de materiales con un amplio rango de velocidades de enlace con el tejido óseo y grosores de las capas de enlace interfaciales, entre ellos se encuentran algunas cerámicas, vitro-cerámicas y biovidrios principalmente.

Todos estos materiales forman enlaces o uniones interfaciales con el tejido adyacente, sin embargo, el tiempo en el cual se crea el enlace, la fuerza del enlace, los mecanismos de enlace y el grosor de la capa formada, difieren de un material a otro.

Con respecto a los materiales del tercer tipo son llamados reabsorbibles o simplemente bioabsorbibles ya que representan al grupo de biomateriales que tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y de degradarse cierto tiempo después de ser implantados dando lugar a productos que no son tóxicos y pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste. Generalmente, este grupo está representado por los polímeros biodegradables, aunque existen ciertos materiales cerámicos los cuales también son reabsorbibles.



Figura 3.35. Dispositivos bio-absorbibles para osteo-fijación.

En las dos últimas décadas los materiales bioabsorbibles han sido utilizados y experimentados en diferentes aspectos de la cirugía ortopédica como alternativas para la fijación de fracturas, artrodesis, osteotomías y daños en los ligamentos y meniscos.

Este tipo de materiales fueron desarrollados para eliminar la necesidad de una segunda intervención quirúrgica debida a la remoción del implante ya que los mismos tienen la finalidad de proveer la rigidez suficiente para que el hueso comience a sanar, mantener sus propiedades mecánicas mientras que el hueso forma el callo óseo y luego iniciar su degradación o período de reabsorción.

Los materiales bioabsorbibles son la mejor alternativa para el soporte temporal de diferentes tipos de tejido por las siguientes razones:

- ▲ En la etapa de reparación de un tejido (como el hueso, tendones, músculo, piel, etc.), los implantes absorbibles mantienen las propiedades mecánicas requeridas por el tejido. Con el tiempo, el implante se desintegra gradualmente y las tensiones son transferidas en forma gradual al tejido en cuestión.
- ▲ No requieren una segunda intervención quirúrgica para retirar el implante
- ▲ Después de la reabsorción del implante, los riesgos o complicaciones a largo plazo relacionadas con el implante, pueden ser reducidos.

Además de las propiedades y exigencias propias de cada material según su destino y aplicaciones particulares, éstos deben cumplir un número de requisitos que son comunes a todos los biomateriales. El principal requisito es la biocompatibilidad, esto es, el material no debe producir ninguna reacción de inflamación en los tejidos.

Los materiales poliméricos tienen una amplia variedad de aplicaciones en el campo de la implantología médica ya que presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas más cercanas a las de los tejidos vivos, que en su mayor parte están formados por polímeros naturales, como las proteínas y los polisacáridos. Además, son de fácil procesado y pueden obtenerse en diversas formas.

Actualmente existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico. Algunos de ellos son estables, y son utilizados para aplicaciones permanentes, como el polimetilmetacrilato (PMMA), o el polietileno (PE). En los últimos años se han ido introduciendo los polímeros biodegradables, para aplicaciones temporales.

Kulkarni et al introdujeron en los años 60, el concepto de material bioabsorbible y en las dos últimas décadas, dispositivos bioabsorbibles han sido utilizados en muchos aspectos de la cirugía ortopédica, incluyendo la fijación de fracturas, reemplazo óseo, reparación de hombro, cartílago y menisco, fijación de ligamentos y liberación de fármacos. Estos materiales han sido usados en forma de tornillos, clavos, y placas para cirugía ortopédica, oral y craneofacial.

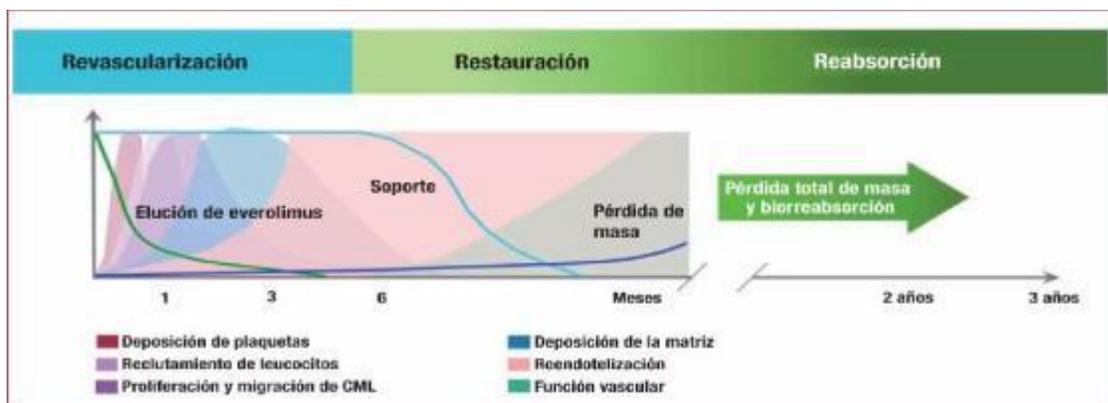


Figura 3.36. Proceso de reabsorción de un biomaterial.

Existen algunas características que deben presentar los materiales biodegradables para poder ser utilizados como implantes en el organismo humano, por ejemplo, los materiales y sus sub-productos no deben ser mutagénicos, carcinogénicos, antigénicos, tóxicos y, lógicamente deben ser antisépticos, esterilizables, compatibles con el tejido receptor, de fácil procesado y capaz de conformarse en distintas formas entre otros requisitos.

Hoy en día, una gran parte de la investigación en el área de los polímeros para aplicaciones biomédicas se encuentra dirigido sobre todo al desarrollo de polímeros sintéticos. Desde la aparición de los polímeros sintéticos hace aproximadamente 60 años, los profesionales de la medicina se percataron de que estos materiales podían ser de gran interés en aplicaciones terapéuticas.

Desde entonces un gran número de polímeros han sido desarrollados gracias a su gran variedad de composiciones y propiedades que cubren un amplio rango de aplicaciones tanto bioestables como biodegradables.

Dependiendo del tipo de polímero y la constitución del mismo, estos materiales biodegradables pueden ser creados para proveer el soporte mecánico suficiente durante las primeras etapas de la reparación del hueso, mantener este soporte durante un período determinado y luego degradarse poco a poco.

Los primeros polímeros degradables desarrollados y los más comúnmente utilizados son los obtenidos a partir del ácido poliglicólico (PGA) y del ácido poliláctico (PLA), los cuales han encontrado una multitud de usos en la industria médica, comenzando con las suturas biodegradables que fueron aprobadas en 1960 .

Desde entonces numerosos dispositivos basados en PGA y PLA han sido desarrollados, así como también otros materiales, como la polidioxanona, polítrimetilen-carbonato en forma de copolímeros y homopolímeros y copolímeros de poli(e-caprolactona), los cuales han sido aceptados como materiales de uso biomédico . Adicionalmente a estos materiales, se encuentran los polianhídridos, los poliortoésteres y otros que actualmente se encuentran bajo investigación.

Los estudios realizados en la primera mitad del siglo 20 en cuanto a los polímeros sintetizados a partir del ácido glicólico y otra α -hidroxiácido, fueron abandonados temporalmente debido a que los polímeros resultantes eran muy inestables para aplicaciones industriales que requerían materiales estables a largo plazo.

Sin embargo, paradójicamente, esta inestabilidad ha demostrado ser muy importante en aplicaciones médicas durante las tres últimas décadas.



Figura 3.37. Biomateriales bioabsorbibles.

⌘ Adhesivos y cementos óseos

Muchos materiales compuestos poliméricos modernos usados para cementar y restaurar estructuras dentarias y óseas son derivados acrílicos y metacrílicos con refuerzos minerales y/o poliméricos. Algunos se suministran en dos partes, una líquida con el polímero disuelto y otra sólida con el refuerzo y promotores de reacción química, la que se inicia al mezclar las partes. Otros, tienen todos los ingredientes juntos y reaccionan por medios fotoquímicos.

Los materiales óseos y dentales deben cumplir con normas aprobadas por asociaciones de prestigio como la Organización Mundial de la Salud y la Asociación Dental Americana. Además, deben satisfacer otras como viscosidad inicial adecuada y larga duración en anaquel; ser de uso fácil y tener tiempos de reacción adecuados; y una vez implantados, deben tener estabilidad hidrolítica, resistencia mecánica adecuada y alta permanencia adhesiva.

La actividad cariostática en restauraciones dentarias ha sido una característica deseable en la actividad odontológica moderna. El cemento de silicato, usado en el pasado, es un material cariostático pero adolece de resistencia mecánica adecuada. Para mejorar esta propiedad surgieron las resinas compuestas, de buenas propiedades mecánicas, pero carecen de potencial anticariogénico.

Además, debido a sus características de expansión y contracción térmica las restauraciones dentales pueden estimular la caries dental. Actualmente, dos materiales para la restauración de dientes; los ionómeros de vidrio modificados con resina y los compómeros, suministran el fluoruro a un nivel similar al del cemento silicato y por tanto muestran actividad cariostática.

Se ha observado que una vez aplicados, estos materiales presentan algunos problemas de estabilidad dimensional y fallas interfaciales, lo que induce a estudios más profundos sobre su estructura química y molecular, así como sobre las interacciones entre las diferentes interfaces que se forman al aplicar el material.

Además, muchos polímeros acrílicos se comportan como polielectrolitos en soluciones acuosas, mostrando fenómenos de agregación que no están completamente entendidos y que pueden modificar su conformación y en consecuencia el comportamiento del material.

Los materiales biomédicos deben ser preparados en condiciones controladas para asegurar reacciones químicas que rindan estructuras deseables, bajo calor de reacción, bajo contenido de monómero residual y contracción diferencial controlada, para evitar problemas de rechazo (biocompatibilidad) y óptima duración del implante.

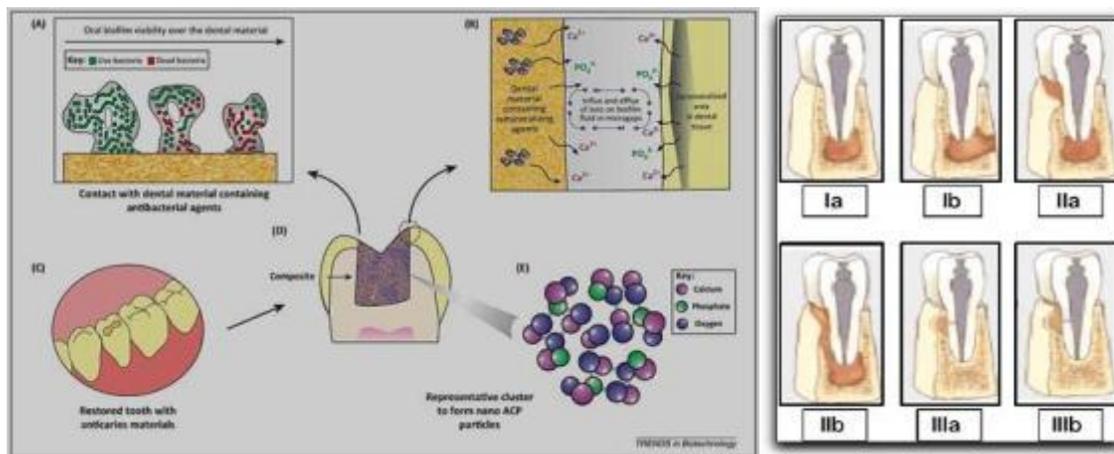


Figura 3.38. Adhesivos y cementos óseos.

Es conocido que las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y reológicas de los polímeros pueden estimarse a partir de su estructura química, su peso molecular (masa molecular relativa) y la conformación de las macromoléculas.

Con base en estas consideraciones, se estudiaron la estructura, las dimensiones, los parámetros moleculares y las propiedades en el bulto y en la superficie de varios polímeros y compuestos acrílicos y metacrílicos. Se usaron poli(ácido acrílico), PAA, y poli(metil metacrilato) como compuestos modelo por su utilidad en este estudio y porque han sido ampliamente estudiados.

Los materiales experimentales fueron poli (ácido acrílico/acrilato de metilo) (AA/AM), 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) y un copolímero comercial poli (metil metacrilato /etil metacrilato), PEMA, (Nictone). También se usaron metil metacrilato (MMA), peróxido de benzoilo, N, N-dimetil-p-toluidina (DMPT), dietil amioetil metacrilato (DAE), (de Aldrich).

Los compuestos modelo de poli (ácido acrílico), PAA, de varios pesos moleculares, PM, se prepararon en solución acuosa de ácido acrílico grado reactivo (Aldrich) en un reactor de acero inoxidable (Parr Ins), la síntesis de PMMA se realizó por Microemulsión y la polimerización guiada de MMA en presencia de PEMA se realizó a tres concentraciones del activador DMPT; 1, 1.5 y 2%. Los métodos usados han sido reportados (referencias 7, 8 y 4 respectivamente).

La estructura química de los materiales se analizó por FTIR y RMN (^1H y ^{13}C). Los espectros FTIR se registraron en un espectrofotómetro Nicolet 510P en celdas de CsI. Los espectros RMN en solución se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Gemini 200. Los espectros en estado sólido se registraron con desacoplamiento de protón en una unidad Varian Unity Plus 300 operando a 75.74 MHz para ^{13}C . Se obtuvieron espectros en dos dimensiones usando secuencias de pulso para HETCOR y COSY. Los espectros se obtuvieron siguiendo métodos reportados.

Los polímeros se secaron por liofilización a -50°C y 0.08 mbar, en un equipo Hectosic. Se determinaron los sólidos en cada uno de los polímeros liofilizados y se disolvieron en agua deionizada y en 1,4-dioxano grado HPLC para determinar su grado de solubilidad en cada uno de los solventes.

La distribución de masas y PM se obtuvieron en un cromatógrafo Waters GPC-150/C, por un método descrito, el que ha sido usado con éxito para disoluciones de PAA atáctico y sus homólogos.^{6, 9} Las medidas viscosimétricas de las soluciones poliméricas se hicieron, siguiendo el método ASTM D2857-87 en condiciones teta y perturbadas.

Se prepararon alumino-silicatos-fluorados mezclando polvos de Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , AlF_3 , AlPO_4 y NaAlF_6 en cuatro formulaciones diferentes. Se prepararon también óxidos divalentes agregando NaAlF_6 a una mezcla de óxidos de zinc y magnesio conforme a métodos reportados.¹⁰ Con los polvos y los polímeros se prepararon ionómeros de vidrio y cementos de carboxilato de zinc. Sus propiedades se compararon con las de contratipos comerciales, bajo normas ADA.

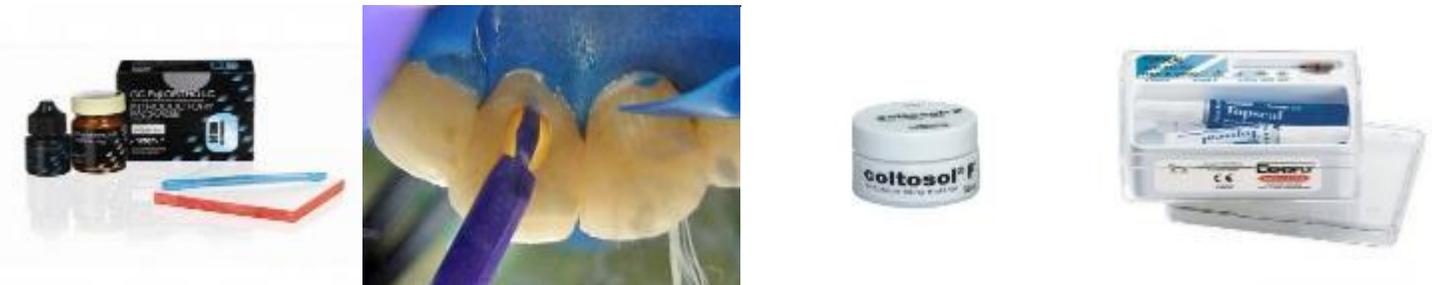


Figura 3.39. Ejemplos de adhesivos y cementos óseos.

⌘ Hidrogel

Un gel se define como una red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por unos elementos conectados de una determinada manera e hinchada por un líquido. Un organogel es aquel que contiene un disolvente orgánico y un hidrogel es un gel que contiene agua.

Los hidrogeles son polímeros que poseen unas características particulares. Son hidrófilos, es decir afines al agua, así como blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico, mientras que en estado deshidratado (xerogel) son cristalinos. Los hidrogeles son sistemas en estado coloidal con apariencia sólida como la albúmina coagulada por el calor, la gelatina gelificada por enfriamiento, etc.

Las características particulares de los hidrogeles son consecuencia de muchos factores, entre ellos, cabe destacar la presencia de grupos funcionales hidrófilos (como OH, COOH, CONH₂, CONH, SO₃H...) en su estructura molecular.

Las fuerzas cohesivas que producen el entrecruzamiento del polímero no son sólo de carácter covalente; también intervienen otras fuerzas (las fuerzas intermoleculares), como por ejemplo, las electrostáticas, hidrófobas, interacciones dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno.

Se ha comprobado que tanto el grado como naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero, son los responsables de las características que aparecen en el hinchamiento del hidrogel. Los hidrogeles, debido a su biocompatibilidad, su estructura y propiedades, son cada vez más utilizados como biomateriales.



Figura 3.40. Presentación de los hidrogeles.

No existe una definición precisa del término hidrogel, la descripción más usual se refiere a ellos como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hinchan en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse.

Los sólidos poliméricos son especialmente aptos para formar geles gracias a su estructura de largas cadenas. La flexibilidad de estas cadenas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional.

Los geles se pueden clasificar en dos tipos, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen:

- **Geles físicos**, presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables. Generalmente, las uniones son del tipo de van der Waals, muchos más débiles que las uniones covalentes. Dan origen a las mallas no entrecruzadas.
- **Geles químicos**, que son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel. Dan lugar a las mallas entrecruzadas.

En el caso de mallas entrecruzadas, el entramado molecular está fijado por los nudos covalentes de la malla. En los polímeros no entrecruzados existe un entramado de origen físico (no permanente), puesto que las cadenas se enredan unas con otras en una maraña tridimensional que puede albergar y retener moléculas de líquido.

Por lo que respecta al hinchamiento, la diferencia fundamental entre polímeros entrecruzados y no entrecruzados reside en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar covalentemente unidas mientras que en los segundos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas, debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de origen físico.

La apariencia externa que tiene un gel depende de su proporción líquido / sólido. En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso.

Los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- **Carácter hidrófilo:** debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, SO₃H).
- **Insolubles en agua:** debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- **Presentan una consistencia suave y elástica** la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero.
- **Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen** hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. La forma no hidratada se denomina xerogel.

El entrecruzamiento en los hidrogeles es debido no solo a uniones covalentes (enlaces σ), típicas de cualquier material entrecruzado sino también a fuerzas intermoleculares de van der Waals y a los enlaces de hidrógeno. En los hidrogeles existen, además, otros tipos de interacciones como son las fuerzas electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas, uniones intermoleculares de componentes hidrófobos e interacciones iónicas.



Figura 3.41. Ejemplos comerciales de hidrogeles como biomateriales.

☞ Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas dependiendo de qué características y propiedades particulares se tomen como referencia:

- ✓ En base a la naturaleza de los grupos laterales pueden clasificarse en neutros o iónicos (aniónicos, catiónicos, anfólicos).
- ✓ De acuerdo a sus características mecánicas y estructurales, se pueden clasificar en redes afines o redes fantasma.
- ✓ Dependiendo del método de preparación: red homopolimérica, copolimérica, multipolimérica, o red polimérica interpenetrada.
- ✓ Finalmente, pueden clasificarse en base a la estructura física de la red en hidrogeles amorfos, semicristalinos, estructuras por enlaces de hidrógeno y agregados hidrocoloidales.

Los hidrogeles también pueden presentar un comportamiento de hinchamiento dependiente del medio externo, se dice entonces que son hidrogeles fisiológicamente sensibles. Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, temperatura, fuerza iónica y radiación electromagnética.

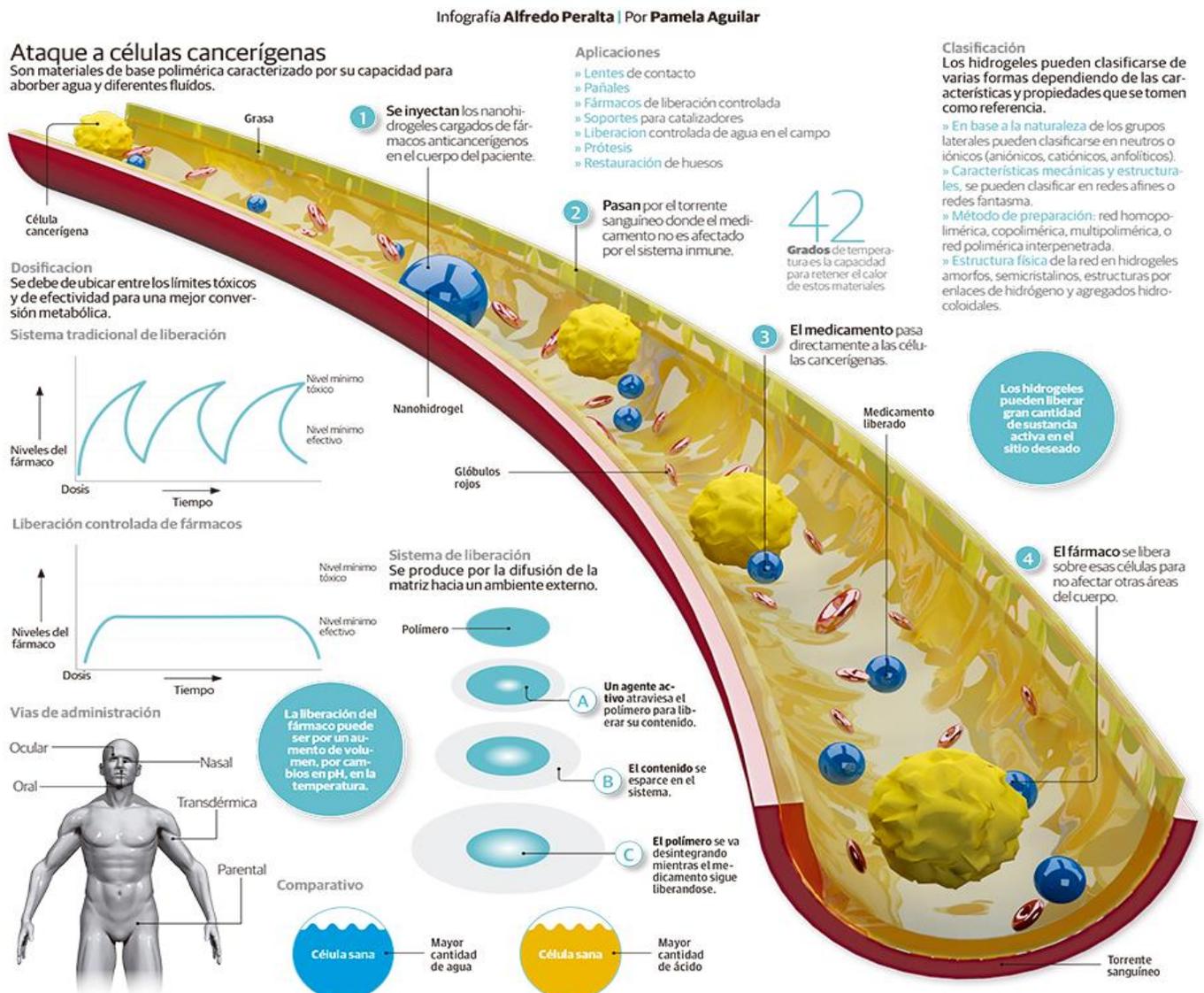


Figura 3.42. Empleo de un hidrogel como medio de ataque en células cancerígenas.

⌘ Aplicaciones de los hidrogeles

Sobre todas ellas destacan aquellas aplicaciones que podemos enmarcar en el campo de la biomedicina.

Lentes de contacto. La clasificación de los hidrogeles para esta aplicación se hace normalmente de acuerdo con el contenido en agua de los mismos, puesto que esta característica condiciona la cantidad de oxígeno que pueden difundir.

Prótesis en tejidos. Las propiedades físicas de los hidrogeles permiten su empleo en prótesis de tejidos blandos. En implantes cerebrales, se han utilizado diferentes hidrogeles que actúan como sustrato para la cura y crecimiento de tejidos, así como en el encapsulamiento, transplante y liberación de células y en la regeneración de axones. En la reproducción de tejido cartilaginoso, en cirugía reconstructiva de la aurícula, se han empleado hidrogeles de alginato y colágeno, obteniéndose cartílagos muy parecidos a los naturales.

Prótesis de conductos humanos. Los hidrogeles se han empleado también en prótesis de uréter, conductos biliares y esófago.

Revestimiento de suturas. Los hidrogeles no poseen las propiedades mecánicas adecuadas para emplearlos en suturas quirúrgicas, sin embargo, su biocompatibilidad ha permitido su empleo como revestimiento de las suturas.

Cirugía. Los hidrogeles se han empleado cuando se produce un desprendimiento de retina, cirugía de córnea y corrección de glaucomas. También se han empleado hidrogeles de hialuronato de sodio en cirugía pélvica y abdominal. Por último, podemos resaltar el uso de hidrogeles de gelatina y poli(ácido glutámico) como sellantes de los agujeros de aire que comúnmente aparecen en operaciones de tórax y de pulmón.

Hemodiálisis. La hemodiálisis es una técnica terapéutica que permite la eliminación de toxinas de la sangre en los enfermos de riñón. Aunque en esta técnica se utilizan membranas de celulosa regenerada, se han ensayado membranas que presentan permeabilidad selectiva, basadas en polímeros y copolímeros

Hemoperfusión. La hemoperfusión es una técnica terapéutica utilizada en el tratamiento de enfermos urémicos. El principal problema que presenta esta técnica es la necesidad de absorbentes biocompatibles que presenten algún grado de especificidad frente a determinadas toxinas de la sangre.

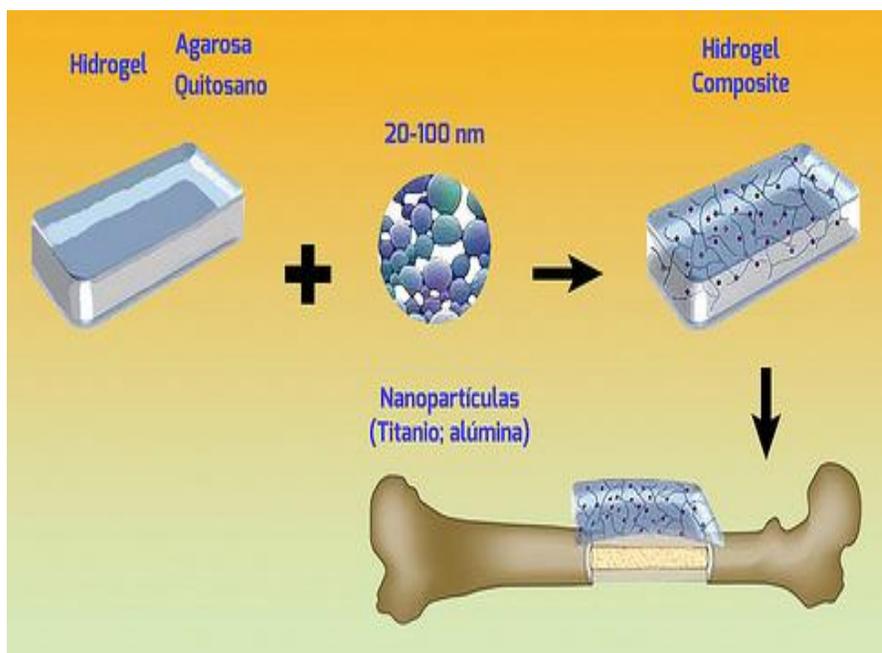


Figura 3.43. Adhesión de un hidrogel en un implante óseo.