



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.**

**Posgrado en Materiales Poliméricos**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA DE  
CEMENTOS ÓSEOS PREPARADOS CON UN MONÓMERO  
AROMÁTICO CON GRUPO AMINO**

Tesis que presenta

**Q.I. JORGE ANDRÉS SOLÍS RUIZ**

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México  
Diciembre, 2014





## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán a Diciembre de 2014



---

Jorge Andrés Solís Ruiz





**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.  
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

## **RECONOCIMIENTO**

**Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA DE CEMENTOS ÓSEOS PREPARADOS CON UN MONÓMERO AROMÁTICO CON GRUPO AMINO**

**Pertenciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. José Manuel Cervantes Uc y el Dr. Narciso Acuña González**

**Atentamente,**

---

**Dr. Manuel Martínez Estévez**

**Director de Docencia**

**Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.**



## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directores de tesis, Dr. Manuel Cervantes Uc y Dr. Narciso Acuña González, por brindarme sus conocimientos, su tiempo y consejos durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Alejandro May Pat, por su valiosa ayuda en las pruebas mecánicas.

Al Dr. Gerardo Alonzo Medina, por su valiosa ayuda en las pruebas de fatiga.

A mis amigos y compañeros del centro que me brindaron su amistad y conocimientos, los cuales, me ayudaron a crecer tanto profesional como personalmente.

Al CICY por permitirme realizar los estudios de Maestría.

Proyecto de Ciencia Básica 127763, "Análisis por fatiga de nuevos cementos base PMMA modificados con monómeros con grupos amino", Dirigido por el Dr. Narciso Acuña González, por el apoyo otorgado durante el desarrollo experimental del proyecto.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado mediante una beca académica durante mis estudios de Posgrado.

A la Universidad Anahuac-Mayab, por prestarme sus instalaciones para realizar los ensayos de fatiga, asimismo.

**¡¡ GRACIAS !!**



## INDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 1 ASPECTOS TEORICOS.....	5
1.1 Resistencia a la Fatiga.....	5
1.2 Propiedades mecánicas cuasiestáticas.....	10
1.2.1 Resistencia a la Tensión.....	10
1.2.2 Resistencia a la Fractura .....	14
1.3 Los Biomateriales.....	17
1.4 Artroplastia total de cadera.....	18
1.5 Cementos óseos.....	20
1.5.1 Composición Química.....	21
1.5.2 Reacción de polimerización.....	23
1.5.3 Factores que afectan las propiedades de los cementos durante su preparación .....	25
1.6 Antecedentes.....	26
1.7 Justificación.....	30
1.8 Hipótesis.....	31
OBJETIVOS.....	31
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	32
2.1 Metodología.....	32

2.2 Caracterización espectroscópica del monómero.....	34
2.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	34
2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear Protónica (1H RNM).....	34
2.3 Preparación de los cementos.....	34
2.3.1 Materiales.....	34
2.4 Caracterización de los cementos óseos.....	37
2.4.1 Caracterización Mecánica.....	37
2.4.1.1 Ensayos mecánicos de fatiga.....	37
2.4.1.2 Ensayos mecánicos de fractura.....	38
2.4.1.3 Ensayos mecánicos de tensión.....	41
2.4.2 Caracterización Físicoquímica.....	42
2.4.2.1 Ángulo de contacto en agua.....	42
2.4.2.2 Determinación del peso molecular.....	43
CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	45
3.1 Resultados de la caracterización espectroscópica del monómero.....	45
3.1.1 Resultados de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.1.2 Resultados de la Resonancia Magnética Nuclear Protónica (1H RNM).....	46
3.2 Resultados de la caracterización mecánica de los cementos óseos.....	47
3.2.1 Resultados de las ensayos mecánicos de fatiga.....	48
3.2.1.1 Análisis estadístico de Weibull.....	53
3.2.2 Resultados de las ensayos mecánicos de fractura.....	55
3.2.3 Resultados de las ensayos mecánicos de tensión.....	58

3.3 Resultados de la caracterización Fisicoquímica de los cementos óseos....	60
3.3.1 Resultados de los ensayos de ángulo de contacto en agua.....	60
3.3.2 Resultados de la determinación del peso molecular.....	62
CONCLUSIONES.....	63
RECOMENDACIONES PARA TABAJOS A FUTURO.....	64
Referencias.....	65

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Composición típica de un cemento óseo comercial.....	21
Tabla 2.1 Formulaciones de los cementos óseos experimentales.....	36
Tabla 3.1 Resultados de las ensayos mecánicos en tensión de cementos óseos modificados con co-monómeros DEAEM y METE, $p \leq 0.05$ .....	59
Tabla 3.2 Ángulo de contacto ( $\Theta$ ) en agua de los cementos experimentales con ANOVA de una vía Tukey, $p \leq 0.05$ .....	61
Tabla 3.3 Peso Molecular, Promedio en número ( $M_n$ ), Promedio en Peso, ( $M_w$ ) e índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ).....	62

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Etapas del proceso de fractura por fatiga, observados en la superficie de fractura de un material.....	7
Figura 1.2. Tensiones fluctuantes involucradas en el proceso de fatiga, (a) $R>0$ , (b) $R=0$ y (c) ( $R<0$ ). .....	9
Figura 1.3 Esquema representativo de un espécimen a tensión.....	10
Figura 1.4. Diagrama característico esfuerzo-deformación de un material.....	13
Figura 1.5 Modos de fractura.....	17
Figura 1.6. Componentes de una prótesis (vástago), femoral para implantes de cadera.....	19
Figura 1.7 Representación esquemática de una prótesis cementada con PMMA.....	20
Figura 1.8 Estructuras químicas de los principales componentes de la fase sólida.....	22
Figura 1.9. Estructuras químicas de los principales componentes de la fase líquida.....	22
Figura 1.10. Mecanismo de reacción para el inicio de la polimerización.....	24
Figura 1.11. Reacción de terminación de la polimerización debido a la reacción entre dos cadenas activas .....	25
Figura 1.12. Estructura del metacrilato del 2-(n-etil-m-toluidino) etilo (METE)	28
Figura 1.13 Estructura del metacrilato del 2-(dietil amino) etilo (DEAEM).....	28
Figura 2.1 matraz de tres bocas equipado con agitación magnética (a), embudo de separación (b) y secado del monómero (c).....	33
Figura 2.2. Ruta de síntesis del metacrilato del 2(n-etil-m-toluidino) etilo.....	33
Figura 2.3. Probeta para ensayos de fatiga en flexión en tres puntos.....	37
Figura 2.4. Ensayo mecánico a fatiga utilizando un sistema de flexión en tres puntos, .....	38
Figura 2.5 Probeta denominada viga en flexión con muesca simple (SENB)...	39
Figura 2.6 Ensayo de tenacidad de fractura en tres puntos, (a), y máquina para realizar la prueba, Shimadzu AGI-100, (b).....	40

Figura 2.7. Prueba a tensión.....	41
Figura 2.8 Probetas para ensayos mecánicos a tensión.....	42
Figura 2.9 Medidor de ángulo de contacto marca Can-Plus Tantec.....	43
Figura 2.10 Equipo de HPLC Agilent series 1100.....	44
Figura 3.1 Espectro FTIR del monómero METE.....	46
Figura 3.2 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( <sup>1</sup> H RNM) del METE.....	47
Figura 3.3 Resultados de la resistencia a la fatiga de los cementos preparados en este estudio, ( $p \leq 0.5$ ).....	50
Figura 3.4 Micrografías de SEM de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a fatiga con presencia de aglomeraciones.....	51
Figura 3.5 Micrografías de SEM de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a fatiga con presencia de burbujas.....	52
Figura 3.6 Micrografías de SEM de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a fatiga, superficie de fractura del cementos aromático, (a) y superficie de fractura de los cementos alifáticos, (b).....	53
Figura 3.7 Gráfico de los resultados de la prueba estadística de Weibull.....	54
Figura 3.8 Resultados de KIC de los cementos preparados en este estudio....	57
Figura 3.9 Resultados de GIC de los cementos preparados en este estudio...	58

## RESUMEN

Los cementos óseos han sido utilizados durante muchos años en cirugías ortopédicas y han tenido éxito en la fijación de articulaciones artificiales. La función principal de un cemento óseo es actuar como una interfaz entre el hueso y la prótesis; además de fijar estos componentes, el cemento debe ser capaz de absorber y distribuir las cargas generadas por el cuerpo humano durante las actividades diarias. Sin embargo, bajo condiciones *in vivo* los cementos óseos son sometidos a cargas cíclicas de aproximadamente 1 millón de ciclos por año. Por lo tanto, es esencial estimar la resistencia a la fatiga del cemento, ya que ésta proporcionará información sobre la vida útil de este material. En un trabajo anterior, realizado por el grupo de biomateriales del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), se reportó que el uso de metacrilatos con grupos amino, como el metacrilato de dietil amino etilo (DEAEM), mejora la bioactividad entre el cemento óseo y el tejido circundante. Sin embargo, las formulaciones preparadas con este monómero exhibieron propiedades mecánicas inferiores a los cementos comerciales y no cumplieron con lo establecido en la norma internacional correspondiente. Por otra parte, se ha informado que el uso de monómeros con anillos aromáticos o estructuras cíclicas, mejoran las propiedades mecánicas y de resistencia a la fatiga; por lo tanto, en este trabajo el DEAEM fue modificado mediante la adición de una molécula aromática para obtener el metacrilato de 2 - (N-etil-m-toluidina) etil (METE). Ambos monómeros fueron utilizados en la preparación de los cementos óseos (en diversas proporciones) y las propiedades obtenidas en ambos materiales fueron comparadas. La resistencia a la fatiga para las formulaciones aromáticas fue de hasta un 50% mayor que las formulaciones alifáticas, incrementando con ello el tiempo de vida de estas formulaciones. La tenacidad a la fractura en la formulación que contiene METE al 6%, se incrementó hasta un 15% con respecto a los cementos alifáticos. El ángulo de contacto formado por el cemento y una gota de agua se mantuvo similar para ambas formulaciones (aromática y alifática), aunque fueron menores que las obtenidas en cementos sin co-monómero; es decir, los cementos preparados con los co-monómeros poseen un mayor carácter hidrófilo que los formulados únicamente con PMMA. Lo anterior es deseable ya que la adhesión celular se lleva a cabo, de mejor manera, en superficies parcialmente hidrófilas en comparación con las hidrófobas.

## INTRODUCCION

A los materiales que pueden reemplazar la función de un tejido o de los órganos vivos, al ser implantados o incorporados al organismo, se les denomina biomateriales. Estos materiales, al estar dentro del cuerpo humano, quedan expuestos no sólo a fluidos biológicos sino también a cargas de compresión, flexión, cortante, entre otros. Es por ello que es necesario llevar a cabo estudios que provean de mayor información y conocimiento, sobre todo en cuanto a sus propiedades mecánicas, para mejorar el desempeño de éstos materiales, durante su funcionamiento *in vivo*.

Los cementos óseos han sido usados durante muchos años en cirugía ortopédica y han logrado buenos resultados en la fijación de articulaciones artificiales (Ginebra, *et al.*, 1999). Estos materiales, de naturaleza polimérica, se desarrollaron con el propósito de fijar prótesis articulares como la de la cadera y la rodilla, pero además, proporcionan un medio para transferir cargas mecánicas complejas. La principal función de un cemento óseo es actuar como una interfase entre el hueso y la prótesis, donde además de fijarla, el cemento debe ser capaz de absorber y de distribuir las cargas generadas por el cuerpo humano durante las actividades cotidianas. Actualmente, los cementos óseos comerciales presentan varios inconvenientes como su baja tenacidad a la fractura, la presencia de poros en el cemento y su baja bioactividad (Cisneros, O.G., 2009) entre otras.

A pesar de que el uso de los cementos óseos ha tenido un éxito importante en la fijación de prótesis, éstos siguen siendo uno de los factores más comunes de falla en las prótesis cementadas debido a su pobre desempeño mecánico; por lo tanto, es necesario evaluar sus propiedades mecánicas. En este sentido, la caracterización mecánica de los cementos óseos generalmente involucra la evaluación de éstos mediante ensayos cuasi-estáticos como son: la resistencia a la fractura y la resistencia a tensión, entre otras, y no toma en cuenta la determinación de propiedades dinámicas como los ensayos de fatiga. Esta

propiedad es muy importante ya que el cemento óseo, cuando se encuentra *in vivo*, es sometido a cargas cíclicas que son aproximadamente de 1 millón de ciclos por año (Davies, J., *et al* 1987). Por lo tanto, es esencial que se lleven a cabo ensayos de resistencia a la fatiga del cemento, ya que de ellas se puede obtener información relativa al tiempo de vida útil del material.

Por otra parte ha sido reportado en la literatura que es deseable contar con cementos que posean un bajo módulo elástico y una ductilidad alta, en comparación con los cementos convencionales. Un bajo módulo elástico puede proveer mayor capacidad de deformación antes de que el material alcance la falla, mientras que una ductilidad alta en el cemento óseo modificado, aseguraría que si el material es sometido a una carga por arriba de su límite elástico, éste será capaz de distribuir la carga aplicada y con ello asegurar la integridad del material y por tanto de la prótesis (Lewis, *et al.*, 1997).

Este trabajo tiene como propósito mejorar la resistencia a la fatiga y la tenacidad a la fractura de cementos óseos acrílicos que poseen grupos amino en su estructura. Esto se logrará mediante la adición, a la formulación del cemento, de un co-monómero que posea no sólo el grupo funcional antes mencionado, sino que también contenga un anillo aromático en su estructura; esta hipótesis se sustenta en el primer capítulo de este trabajo, a través de una revisión bibliográfica de trabajos anteriores. La síntesis del compuesto que se utilizará en la formulación de los nuevos cementos, así como los materiales y métodos utilizados para la preparación y evaluación de las formulaciones se describen en el segundo capítulo; el compuesto sintetizado es denominado: metacrilato del 2-(n-etil-m-toluidino) etilo (METE). Este monómero, al no estar disponible comercialmente, fue sintetizado en el Laboratorio de Química de la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. y posteriormente incorporado a las formulaciones de cemento óseo con el objetivo de mejorar los parámetros antes mencionados. En el tercer capítulo de este documento se describen los resultados obtenidos, el análisis y la discusión de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones derivadas del trabajo y las referencias utilizadas. Conviene señalar

que los resultados obtenidos durante la caracterización de los cementos preparados con el METE (monómero aromático), fueron comparados con aquellos obtenidos con el metacrilato de dietil amino etilo (DEAEM), un monómero con estructura similar al METE pero sin el anillo aromático, es decir, un monómero alifático. Se ha considerado que las propiedades mecánicas de los cementos preparados con el METE, en particular la resistencia a la fatiga, sean superiores a las obtenidas con los cementos preparados con el co-monómero alifático, debido a la presencia del anillo aromático en la estructura del METE. Esta hipótesis está basada en que reportes previos señalan que el uso de co-polímeros que contienen anillos aromáticos en su estructura, como el poli(metacrilato de metilo)-estireno, aumentan la resistencia a la fatiga de los cementos óseos (Jacobs., C., *et al* 2000., Lindén., U., 1989., Harper. E., *et al* 2000). Harper et al 2000, compararon la vida en fatiga de 10 marcas de cementos óseos comerciales y observaron que la formulación que contenía copolímeros derivados de monómeros aromáticos como el Simplex P fue capaz de soportar 36,667 ciclos en promedio, antes de llegar al fallo, comparado con el formulado con copolímeros alifáticos como el Zimmer que sólo soportó, en promedio, 781 ciclos de vida antes del fallo. Estos estudios se realizaron con cargas cíclicas a 2 Hz de frecuencia y con una carga de 22 MPa. Además de lo anterior, los cementos preparados con el METE podrán mantener los beneficios obtenidos en los cementos por contener grupos amino, como son su bioactividad, mayores tiempos de curado y menor contracción.

## CAPITULO 1. ASPECTOS TEORICOS

### 1.1 Resistencia a la Fatiga.

La norma ASTM E 1823 publicada en el año 2002, (Domínguez, P., 2010), define fatiga como “El proceso de cambio estructural progresivo, localizado y permanente que ocurre en un material sometido a condiciones que producen esfuerzos y deformaciones fluctuantes en uno o más puntos, y que puede culminar en agrietamiento o fractura total después de un número suficiente de fluctuaciones.

La falla por fatiga en materiales se presenta incluso cuando se alcanzan valores de cargas dinámicas cíclicas o fluctuantes inferiores a la resistencia a la tensión o al esfuerzo de fluencia del material.

El fenómeno de fatiga es propiciado principalmente por el tipo de esfuerzos alternantes, repetidos y aleatorios inducidos al material. Los esfuerzos alternantes tienen lugar cuando el elemento es sometido a esfuerzos de tensión (positivos) y esfuerzos de compresión (negativos).

La falla por fatiga es causada por la acción simultánea de esfuerzos cíclicos, esfuerzos de tensión y deformación plástica; si alguno de éstos faltara, entonces el agrietamiento por fatiga no se iniciaría y por ende no se propagaría alguna grieta (Ontiveros, J. A., 2012).

En un proceso general de fatiga pueden diferenciarse tres etapas que se presentan de forma sucesiva hasta la falla del componente:

1.- Periodo de nucleación e iniciación de la grieta en zonas en las que las concentraciones de esfuerzos provocan deformaciones plásticas cíclicas (medido en número de ciclos). Se trata, por tanto, de una acumulación de daño plástico a

partir de ciertos defectos microestructurales, defectos de superficie o de volumen de la masa que originan la aparición de una grieta.

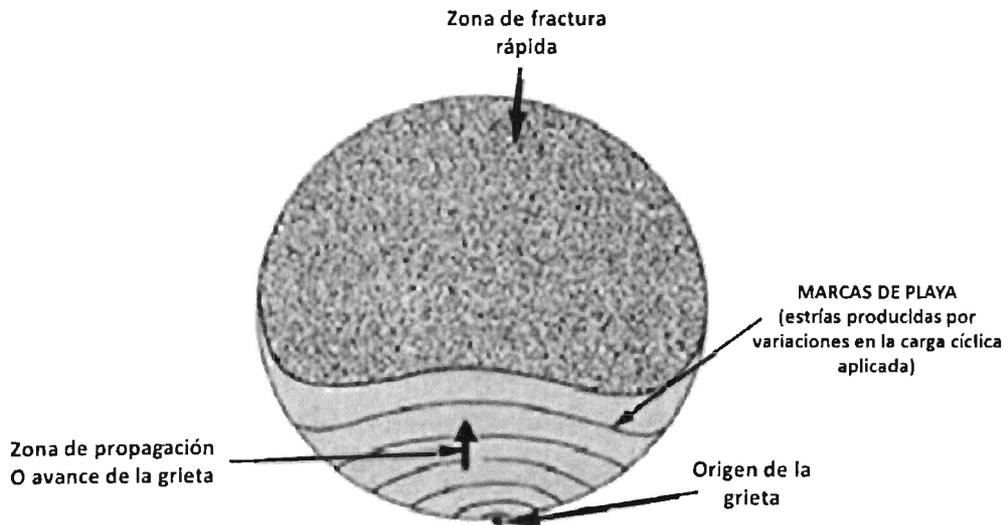
2. Propagación inicial de la grieta a través de la zona plástica en que se originó. Las grietas generalmente se propagan perpendicularmente a la dirección de los esfuerzos principales de un modo estable, hasta cierta longitud, generalmente con el desarrollo de las llamadas “marcas de playa”.

3. Propagación de la grieta fuera de la zona de influencia de la concentración de esfuerzos inicial, en régimen macroscópicamente elástico, hasta el fallo final. (Arana, *et al*, 2002).

En la superficie del material fracturado por fatiga se pueden apreciar las tres regiones involucradas en la fractura por fatiga (figura 1.1). En primer lugar se puede observar el punto de iniciación a partir del cual se propaga la grieta; seguidamente se observan las marcas o líneas de progreso de la grieta, conocidas también como “marcas de playa”. Estas líneas indican la posición de inicio de la fractura y aparecen como anillos concéntricos que se expanden a partir de un punto o puntos de iniciación, frecuentemente dando un patrón circular o semicircular. Las marcas de playa son de dimensiones macroscópicas y se pueden observar a simple vista.

Cada banda de marca de playa representa un período de tiempo durante el cual la fisura ha crecido.

Las líneas de playa pueden ser completamente nítidas, ocupando un área considerable de la superficie de fractura. Por último se puede observar la zona de fractura rápida, la cual tiene un aspecto rugoso debido a la velocidad con la que ocurre el fenómeno de fractura. (Coltters, R., 2003).



**Figura 1.1 Etapas del proceso de fractura por fatiga, observados en la superficie de fractura de un material.**

[www.unav.es/adi/UserFiles/File/2000000735/6\\_Fractura\\_2009.pdf](http://www.unav.es/adi/UserFiles/File/2000000735/6_Fractura_2009.pdf)

Los cementos óseos son muy susceptibles al fenómeno del agrietamiento por fatiga debido a las numerosas inconsistencias o defectos que existen dentro del material, tales como poros causados por la inclusión de burbujas de aire durante el mezclado del cemento, poros formados por la evaporación del monómero, atrapamiento de sangre, partículas del agente de contraste, (sulfato de bario, óxido de zirconio, entre otros) y residuos de hueso que aparecen debido a la manipulación del mismo (Murphy, B., 2001). Estas inconsistencias dentro del material promueven concentraciones de esfuerzos y, por ende, sitios potenciales para la iniciación de grietas. Por lo tanto, el cemento óseo siempre puede ser propenso a fallar por fatiga.

La forma en que se representan los resultados de los ensayos de fatiga depende del número de ciclos (N) que cada formulación resista con relación a la magnitud del esfuerzo inducido, por lo que generalmente se grafica el número de ciclos soportados hasta alcanzar la falla vs la magnitud de esfuerzo inducido (S-N). Los

datos dependerán del tipo de prueba de fatiga que se utilice durante el ensayo; en este sentido se puede mencionar que existen dos tipos de prueba: Fatiga de bajos ciclos: valores elevados en la magnitud de la carga; deformación elástica y plástica donde  $N < 10^4$  o  $10^5$ . Fatiga de altos ciclos: valores bajos en la magnitud de la carga; deformación elástica donde  $N > 10^6$ .

El número de ciclos que un material puede resistir antes de alcanzar la falla se incrementa conforme el valor de la carga decrece. Algunos materiales y aleaciones se caracterizan por soportar un número de ciclos infinitos sin alcanzar la falla a cierto valor de esfuerzo inducido (propio de cada material), exhibiendo, en el gráfico S-N, una línea asintótica al eje de los ciclos (N), la cual se denomina límite de fatiga ( $\sigma_f$ ). Los materiales o aleaciones que presentan este comportamiento no fallarán cuando los valores del esfuerzo inducido sea igual o menor al  $\sigma_f$ .

En los ensayos de fatiga realizadas en laboratorio, el esfuerzo es inducido cíclicamente entre un valor máximo y mínimo de tensión, o entre un valor máximo de tensión y un valor máximo de compresión (mínimo). El esfuerzo máximo de compresión se considera como un esfuerzo de tensión negativo y se representa algebraicamente con el signo menos (-), y por lo tanto se le conoce como el esfuerzo mínimo ( $\sigma_{min}$ ).

Los ensayos pueden realizarse bajo carga cíclica axial de tensión-compresión, en flexión (rotacional o flexión reversible) y tensión pulsante. La nomenclatura utilizada en los ensayos está relacionada con la forma de aplicación del esfuerzo cíclico.

La razón de esfuerzos es la relación algebraica de dos valores específicos de esfuerzo en un ciclo de carga. Las dos razones de esfuerzo utilizadas son A y R; la primera relaciona la amplitud del esfuerzo alternante con el esfuerzo medio ( $A = \sigma_a / \sigma_m$ ) y, la segunda relaciona el esfuerzo mínimo con el esfuerzo máximo ( $R = \sigma_{min} / \sigma_{max}$ ). Si el esfuerzo es completamente reversible, la relación es  $R = -1$ ; si el esfuerzo es parcialmente reversible, la relación varía de  $-1 < R < 0$ ; si el esfuerzo es aplicado entre un valor de  $\sigma_{max}$  y un valor de  $\sigma_{min}$  igual a cero,  $R = 0$ ; si el

esfuerzo se encuentra entre dos esfuerzos de tensión  $0 < R < 1$ , y cuando  $R=1$ , indica que no hay variación del esfuerzo relacionándose este estudio con cargas estáticas más que con fatiga.

La frecuencia y la forma de aplicación de los esfuerzos máximo y mínimo dan origen a un tipo de onda de carga que describe el comportamiento del esfuerzo en el tiempo (figura 1.2). De esta curva se pueden definir los tres tipos de esfuerzo,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_r$  y  $\sigma_a$ , que juegan un papel importante en la resistencia del componente en fatiga y que caracteriza la trayectoria de la onda de carga durante un ciclo: (Acuña-González, N, 2001).

- 1) Esfuerzo medio:  $\sigma_m = \frac{1}{2} (\sigma_{max} + \sigma_{min})$ , teniendo un valor de cero en un ciclo reversible.
- 2) Intervalo de esfuerzo:  $\sigma_r = \sigma_{max} - \sigma_{min}$
- 3) Amplitud de esfuerzo:  $\sigma_a = \frac{1}{2} (\sigma_{max} - \sigma_{min})$  ó  $\frac{1}{2} \sigma_r$

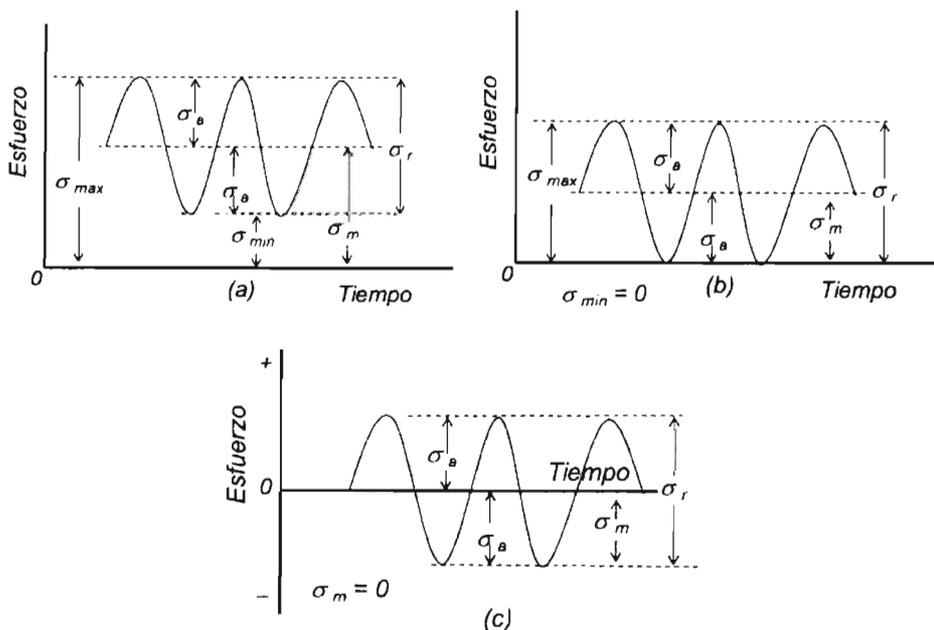


Figura 1.2 Tensiones fluctuantes involucradas en el proceso de fatiga, (a)  $R > 0$ , (b)  $R = 0$  y (c) ( $R < 0$ ).

La resistencia a fatiga a largo plazo, bajo cargas alternas, puede definir el tiempo de vida de una prótesis cementada. Por esta razón, los ensayos mecánicos a fatiga son de gran importancia ya que es una propiedad importante que se debe tomar en cuenta en el momento diseñar el sistema de prótesis cementada, pues de ella dependerá en cierta manera, el tiempo de vida de la prótesis *en operación*. Soltész, U., (1994), menciona que una prueba que soporta  $10^7$  ciclos, medidos a 5 Hz, equivale aproximadamente a 5 años de caminar, en la vida cotidiana de una persona.

Las cargas repetitivas son consideradas como las más favorables para producir fallas de fatiga; por ejemplo, cuando una persona camina produce cargas de flexión y acción de acuñamiento, produciéndose presión en la interfase hueso-prótesis (Deb, S. 2008).

## 1.2 Propiedades mecánicas cuasiestáticas.

### 1.2.1 Resistencia a la Tensión

En física e ingeniería, se denomina tensión mecánica al valor de la distribución de fuerzas por unidad de área en el entorno de un punto dentro de un cuerpo material o medio continuo. Un caso particular es el de *tensión*, figura 1.3, que se define en una situación en que se aplica una fuerza  $F$ , uniformemente distribuida sobre un área  $A$ . En ese caso la tensión mecánica uniaxial se representa por un escalar designado con la letra griega  $\sigma$  (sigma) y viene dada por:

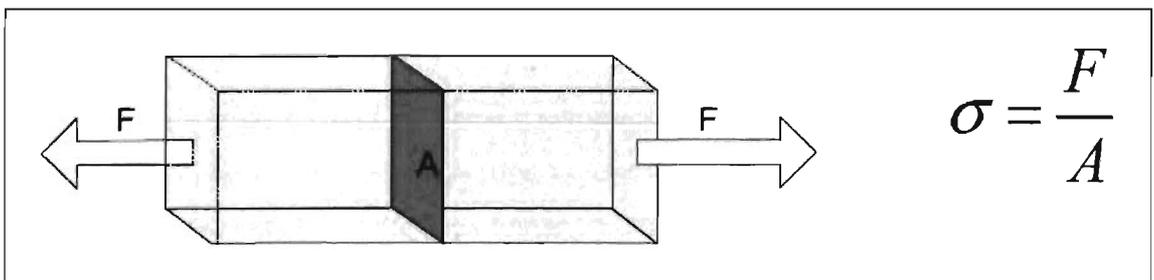


Figura 1.3 Esquema representativo de un espécimen a tensión.

Siendo las unidades pascales [Pa] (pascal = [N/m<sup>2</sup>]) en el sistema internacional de unidades, (SI).

En la figura 1.4 se muestra un gráfico del comportamiento típico de los materiales plásticos, en el cual se aprecian algunas zonas de interés en la curva esfuerzo-deformación. Para un mejor entendimiento de la curva es necesario definir los términos que se asocian al diagrama de esfuerzo deformación.

**Esfuerzo:** Es la fuerza aplicada para producir la deformación de un material, en una unidad de superficie de un espécimen de prueba. El esfuerzo es una relación de la carga aplicada entre el área de la sección transversal original, y generalmente se expresa en lb / in<sup>2</sup> ó kg/mm<sup>2</sup>.

**Deformación:** Es la relación de la elongación de la muestra, entre la longitud inicial de la misma; es decir, es el cambio en la longitud por unidad de longitud original, (l/Δl). Se expresa como una relación adimensional.

**Elongación:** Es el incremento en la longitud de una muestra de ensayo, producida por una carga de tracción.

**Esfuerzo de cedencia:** Es el esfuerzo al que un material exhibe una desviación limitante específica de la proporcionalidad del esfuerzo a la deformación; a menos que se especifique lo contrario, este esfuerzo estará en el punto de cedencia. Hasta antes de este punto, las deformaciones se reparten a lo largo de la probeta y son de pequeña magnitud. En el caso que se retirara la carga aplicada, la probeta recuperaría su forma inicial.

**Punto de cedencia:** Es el primer punto en la curva esfuerzo-deformación en el que se produce una deformación sin un incremento de la carga aplicada (esfuerzo). El fenómeno de fluencia se da cuando las cadenas poliméricas comienzan a deslizarse entre ellas, mecanismo mediante el cual el material se deforma plásticamente.

Límite de proporcionalidad: Es el mayor esfuerzo en el que un material es capaz de sostener la carga aplicada sin ninguna desviación de la proporcionalidad esfuerzo-deformación, en esta zona se cumple la Ley de Hooke y se expresa en  $N/m^2$ .

Modulo elástico: es la relación entre el esfuerzo y la deformación, debajo del límite de proporcionalidad de un material. Es expresada en  $lb/in^2$  o en  $N/m^2$  y también es conocida como Módulo de Young.

Resistencia máxima o esfuerzo último: Es la unidad máxima de esfuerzo que un material puede soportar cuando se somete a una carga de compresión, tensión o esfuerzo cortante y se expresa en  $N/m^2$ .

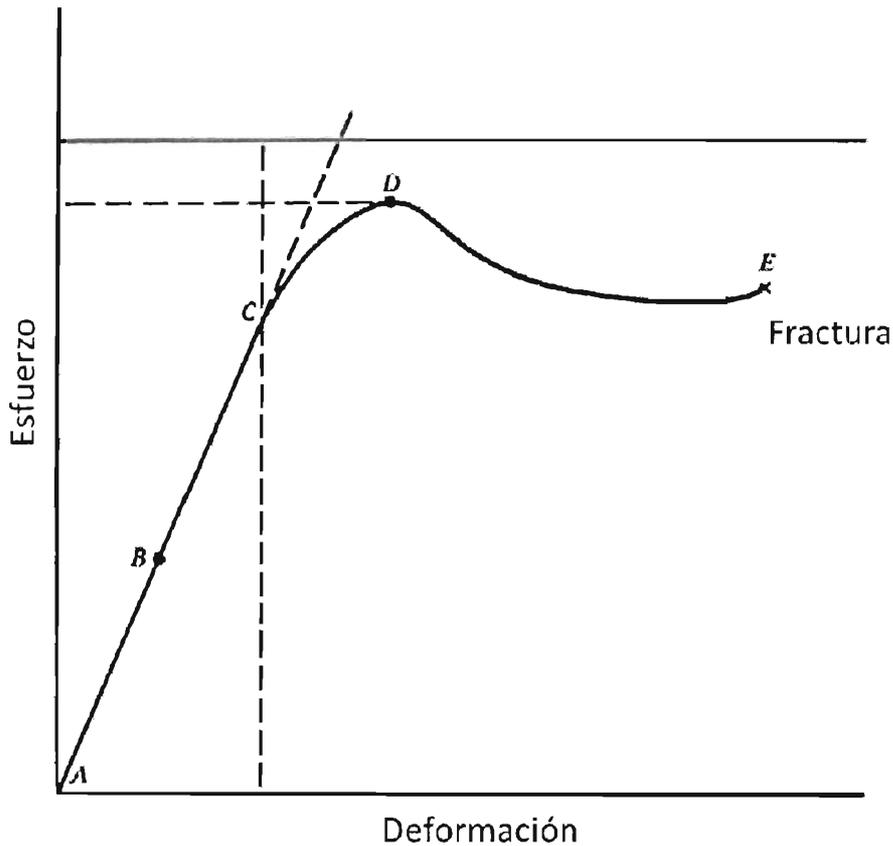
Módulo secante: Es la relación del esfuerzo total de un material con su deformación correspondiente en cualquier punto específico en la curva de esfuerzo-deformación. También expresa en  $N/m^2$ .

La parte inicial de la curva esfuerzo-deformación, entre A y C, ver figura 1.4, es lineal y cumple la Ley de Hooke, que establece que para un material elástico, el esfuerzo es proporcional a la deformación. El punto C en donde la curva real se desvía de la de la línea recta se denomina límite de proporcionalidad y significa que hasta este punto, el esfuerzo es proporcional a la deformación. El comportamiento de material plástico por debajo del límite proporcional es de naturaleza elástica y por lo tanto la deformación es recuperable.

La deformación por arriba del punto B, en la figura 1.4, es relativamente pequeña y puede ser asociada con la flexión y estiramiento de los enlaces interatómicos que se llevan a cabo entre los átomos de las moléculas de los materiales plásticos. Este tipo de deformación es instantánea y recuperable y, por lo tanto, no hay un desplazamiento permanente de las moléculas.

La deformación que ocurre más allá del punto C, en la figura 1.4, es similar a un enderezamiento de una porción en forma de espiral de cadenas moleculares. Esto no es deslizamiento intermolecular y la deformación puede ser recuperable, pero no instantáneamente. Las deformaciones que ocurren por encima del punto de cedencia o límite elástico del material, no son recuperables y se debe a que las

moléculas ya se desplazan unas respecto a otras, este deslizamiento es permanente ya que las moléculas no pueden regresar a su posición inicial. (Shah V., 1984)



**Figura 1.4 Diagrama característico esfuerzo-deformación de un material. (Shah V., 1984).**

A los materiales poliméricos que pueden presentar una gran capacidad de deformación antes de alcanzar la rotura se les denomina “dúctiles”. Este tipo de materiales presentan indicios como por ejemplo, la deformación del material formando un “cuello de botella” antes de su rotura física, estas deformaciones son tan grandes que la estructura llega a la falla por este motivo. Los materiales cerámicos, para los cuales la rotura se produce bruscamente sin grandes deformaciones previas, se denominan “frágiles”. El cemento óseo o PMMA tiene

un comportamiento viscoelástico, ya que presentan cierta deformación plástica aunque se rompe bruscamente.

### **1.2.2 Resistencia a la Fractura**

Los primeros experimentos en Fractura se deben a Leonardo da Vinci, (Arana, J., *et al* 2002), nacido en el año 1452. Da Vinci proporcionó varias reglas que establecían los indicios de la causa de la fractura. Leonardo midió la resistencia de alambres de hierro que fabricaba en su trefiladora y encontró que la resistencia variaba de forma inversa a la longitud de los alambres. Este resultado implicaba que los defectos del material gobernaban la resistencia de los alambres; un alambre más largo correspondía a un mayor volumen de material y consecuentemente a una mayor probabilidad de encontrar una zona defectuosa del alambre. Aunque estos resultados fueron meramente cualitativos, Griffith estableció la conexión entre la fractura y el tamaño de los defectos en su primer trabajo publicado en el año 1920, aplicando el análisis de tensión a un cuerpo con un agujero elíptico, tratado previamente por Inglis siete años antes. Griffith utilizó el primer Principio de la Termodinámica para formular la teoría de la fractura, basada en un balance simple de energía. De acuerdo con esta teoría, una grieta se hace inestable, produciéndose una fractura, cuando el cambio de la energía tensional que resulta de un incremento de la grieta es suficiente para superar la energía superficial del material.

Los polímeros, al igual que los metales, pueden experimentar deformación, tanto elástica como plástica, cuando se aplica una carga externa. La deformación elástica ocurre cuando al material se le aplica una fuerza de tracción uniaxial; durante este fenómeno las cadenas poliméricas tienen la capacidad de estirarse sin llegar a desplazarse o alcanzar nuevas posiciones, de este modo, cuando la carga sobre el material es retirada, éste tiene la capacidad de recuperar su estado original (Smith, W., *et al* 2004). La deformación plástica de los polímeros se produce cuando las cadenas en el polímero se deslizan una sobre otra rompiendo los enlaces débiles de van der Waals. Cuando cesa el esfuerzo, las cadenas

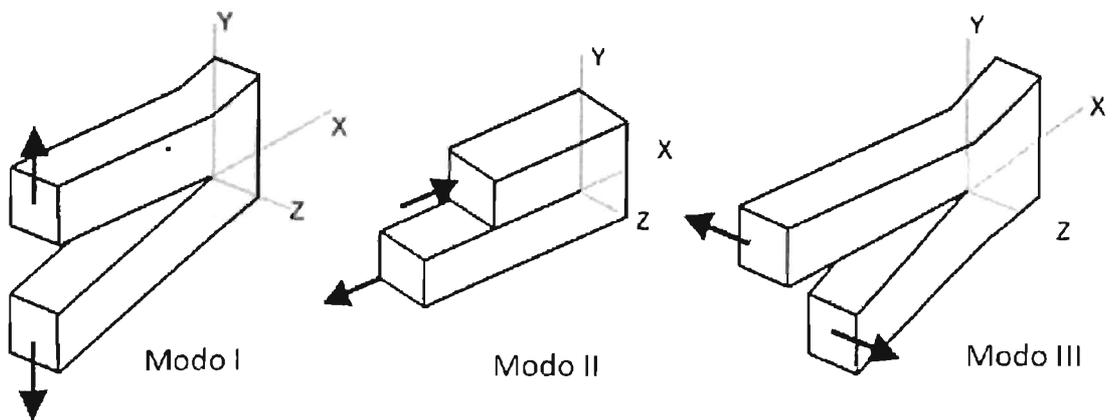
permanecen en sus nuevas posiciones y el polímero experimenta una deformación permanente. Cuando se origina una separación de la cadena polimérica a nivel atómico se produce la fractura y se utiliza el término de resistencia a la fractura. En este fenómeno existen varios aspectos que pueden afectar el comportamiento del material como son: grietas, grado de polimerización, entre otras.

En términos generales se dice que un material es frágil, si no se observa deformación plástica antes de su rotura; esto no implica necesariamente que su resistencia a la rotura sea débil (Arana, J., *et al*, 2002).

La mecánica la fractura y, particularmente la mecánica la fractura elástico lineal ("Linear Elastic Fracture Mechanics", LEFM), es una herramienta que ayuda al estudio y entendimiento de los mecanismos y procesos de propagación de grietas en sólidos, así como la distribución de tensiones y deformaciones que ocurren en un material con defectos sometidos a cargas externas. Esta herramienta surgió con los trabajos fundamentales de Griffith sobre criterios de propagación de grietas en sólidos, los cuales se basaban en conceptos de transformación de energía elástica en energía de superficie (Blanco-Sánchez, E., 2007).

La tenacidad a la fractura de un cemento óseo se cuantifica a través de dos parámetros:  $G_C$  y  $K_{IC}$ ; el primero se relaciona con la energía disponible para el avance de la grieta por unidad de área y se denomina tasa de liberación de energía ( $G$ ); la energía necesaria para el agrietamiento se denomina tasa crítica de liberación de energía o energía de agrietamiento ( $G_C$ ). Por otra parte la  $K_{IC}$  se introduce a partir de que Irwing, en 1957, realizó un importante estudio sobre la mecánica de fractura planteando el análisis en términos de tensiones, y que, anteriormente, no se podía estimar debido a que teóricamente las tensiones en la punta de la grieta tienden al infinito independientemente de la magnitud de la carga aplicada. Así, Irwing planteó que el proceso de fractura no puede concentrarse en un solo punto si no que se presenta en una zona pequeña pero finita denominada zona plástica, en la cual, las tensiones dejan de ser infinitas porque parte de la energía elástica se consume en la deformación plástica del

material que está próximo a la punta de la grieta. De dichos planteamientos surge el *factor de intensidad de esfuerzos* ( $K$ ), el cual se relaciona con la tasa de disipación de energía elástica ( $G$ ), mediante las propiedades elásticas del material, donde la condición de inicio de propagación inestable de la grieta se considera cuando  $K$  alcanza un valor crítico a partir del cual, la propagación de la grieta es inestable. Por tal razón se denomina *factor de intensidad de esfuerzos crítico* o *tenacidad a la fractura*  $K_{IC}$ . Dependiendo del modo de carga externa que puede ser aplicada para determinar la tenacidad de fractura del material, es posible adicionar al subíndice los números I, II y III, los cuales denotan el modo de fractura del material (ver Figura 1.5). La tensión normal perpendicular al plano de la grieta se conoce con el nombre de modo de apertura o Modo I. Cuando los desplazamientos de la superficies de la grieta son perpendiculares al plano de la grieta y, los esfuerzos cortantes son paralelos al plano de la grieta, se denomina como Modo II y, cuando el desplazamiento es tangencial a las paredes de fisura en dirección paralela al frente de fisura producido por tensiones de cizalladura pura, el modo de crecimiento de grieta es de desgarramiento y se denomina Modo III. La superposición de los modos describe el caso general de tensiones de un sólido. El Modo I es técnicamente el más importante y las discusiones se centran generalmente en este Modo de fractura. El Modo II, menos frecuente, se produce cuando tenemos grietas sobre planos que forman ángulos de  $90^\circ$  y, finalmente, el Modo III aparece en barras con grietas que están sometidas a esfuerzos de torsión. (Arana, J., *et al*, 2002). Por ejemplo, para un modo de carga I, la tenacidad de fractura se representará como  $K_{IC}$ . (Ávila, G.E., 2004).



**Figura 1.5 Modos de fractura.** (Arana, J., *et al* 2004)

### 1.3 Los biomateriales.

En la actualidad, la definición más aceptada de biomaterial es la empleada por el Instituto Nacional de Salud de los Estados Unidos de América, la cual describe como biomaterial a “toda sustancia o combinación de sustancias, distintas de las drogas, sintéticas o de origen natural, las cuales pueden ser utilizadas por cualquier período de tiempo, y capaz de sustituir parcial o totalmente cualquier tejido, órgano o función del cuerpo, con el fin de mantener o mejorar la calidad de vida del individuo”.

El campo de estudio y aplicación de los biomateriales se remonta a más de 2000 años, ya que se tienen registros de implantes naturales usados por los romanos, los chinos, los aztecas, entre otros; también se tienen reportes del uso de materiales biológicos como la placenta desde la década de 1900. El Celuloide fue el primer plástico hecho por el hombre utilizado para defectos craneales; el polimetacrilato de metilo (PMMA) fue uno de los primeros polímeros aceptados desde la Segunda Guerra Mundial (Williams, D.F., 1999; Wang M., 2003).

Es difícil hallar el principio del término biomaterial, pero en la década de los sesentas se realizó un simposio de biomateriales en Clemson University, Carolina del Sur, USA., donde se consolidó el término; a partir de entonces varios ingenieros e investigadores se dieron a la tarea de diseñar materiales específicos

para los diferentes casos en los que se requiera el uso de un biomaterial. (Ratner, B., *et al* 2004; Nicholson J.A. 2002).

Existe todo un gran campo de investigación sobre los biomateriales, el cual ha experimentado un crecimiento constante en su aproximado medio siglo de existencia; en él se involucran la química, la medicina, la biología, la ciencia de los materiales y la ingeniería, entre otras disciplinas. (Williams, D. F., 1987).

#### **1.4 Artroplastia total de cadera.**

Una cadera que experimenta dolor como resultado de una osteoartritis puede ocasionar una disminución en la calidad de vida del paciente. Durante los últimos 25 años, las cirugías de reemplazo de cadera o también llamadas Artroplastias Totales de Cadera (ATC), han mejorado debido a los avances en la investigación, ya que se han producido mejores prótesis y se continua trabajando en la mejora del cemento que fija la prótesis al hueso. Este tipo de cirugía se está volviendo cada vez más común en la población mundial sobre todo en personas de la tercera edad.

La razón principal para realizar una ATC es poder mejorar, o restaurar, la articulación natural de un paciente, mediante el uso de una prótesis artificial; lo anterior se debe llevar a cabo tratando siempre de obtener propiedades similares a la original para que ésta pueda otorgar una mejora de movimiento; es decir, el objetivo de esta intervención quirúrgica es ayudar a las personas para que regresen de nuevo a sus actividades cotidianas con mayor libertad de movimiento y con menos dolor.

La ATC es uno de los procedimientos ortopédicos más exitosos que se realizan en la actualidad y consiste en una intervención donde las superficies articulares afectadas son remplazadas con materiales sintéticos. Una manera de realizar la fijación de los componentes protésicos al hueso, es mediante la cementación. En este procedimiento el componente acetábular es fijado al hueso de la cadera con cemento óseo, y en la cúpula acetábular se inserta un módulo de polietileno de ultra alto peso molecular que se articula con una cabeza femoral esférica,

altamente pulida (ver Figura 1.6). Muchos diseños permiten la inserción de tornillos para mejorar la fijación del componente acetabular. (Pages, E. *et al* 2007).

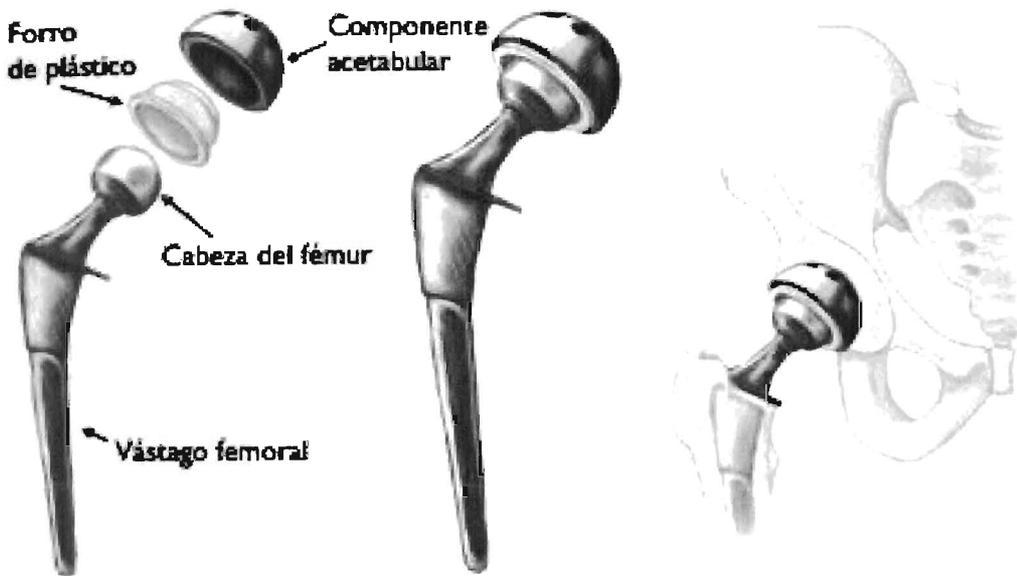


Figura 1.6 Componentes de una prótesis (vástago) femoral para implantes de cadera. (<http://orthoinfo.aaos.org>)

### El aflojamiento de la prótesis

La razón principal del eventual fallo de una articulación artificial es el desprendimiento o separación de la prótesis metálica del hueso humano. Se han logrado grandes avances que permiten retardar este suceso, aunque la mayoría de ellas eventualmente suelen aflojarse y, por lo tanto, requerirán de una intervención quirúrgica para su reemplazo. Algunas prótesis pueden tener un tiempo de vida útil de entre 10 y 15 años, pero otras se aflojarán antes de ese tiempo; cuando esto sucede se genera un problema grave, ya que el hecho produce un dolor que puede convertirse en insoportable, y es cuando se requiere de una nueva cirugía para reemplazar la prótesis (Ratner, B.D. *et al* 2004).

## 1.5 Cementos óseos.

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es el material ortopédico más utilizado en la fijación de implantes ortopédicos. Cuando se usa para aplicaciones biomédicas, se hacen ciertas adiciones al PMMA y se le da el nombre de cemento óseo. Fue Charnley (Harper, E., *et al.* 2000) quien introdujo el PMMA como cemento óseo en los años 50 y, posteriormente fue utilizado en una cirugía de cadera por Kiaer y Jansen, de Copenhague, en 1951 (Murphy, B., 2001).

Los cementos óseos son materiales poliméricos que se utilizan con el objeto de fijar prótesis articulares como la de la cadera (ver figura 1.7) y la rodilla. Además de servir como relleno entre una prótesis metálica y el hueso (en los casos antes mencionados), también proporcionan un medio para transferir cargas mecánicas complejas.

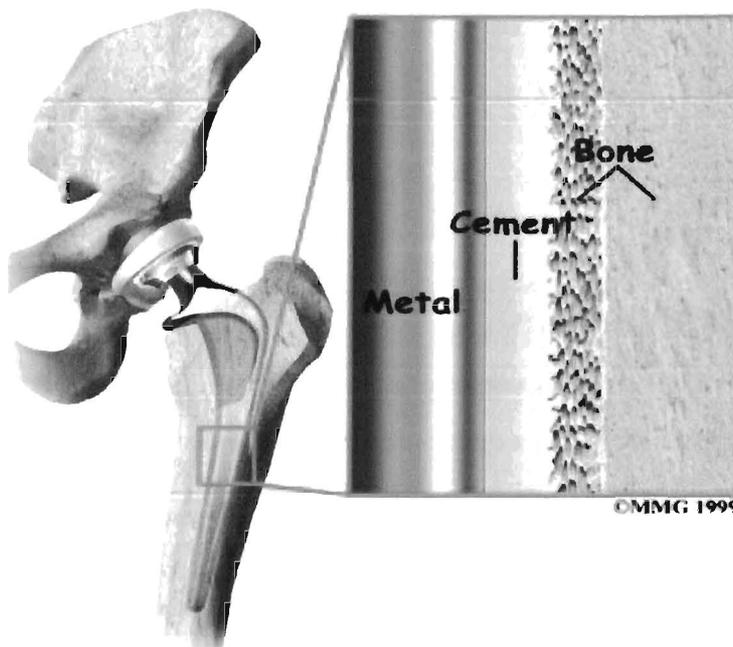


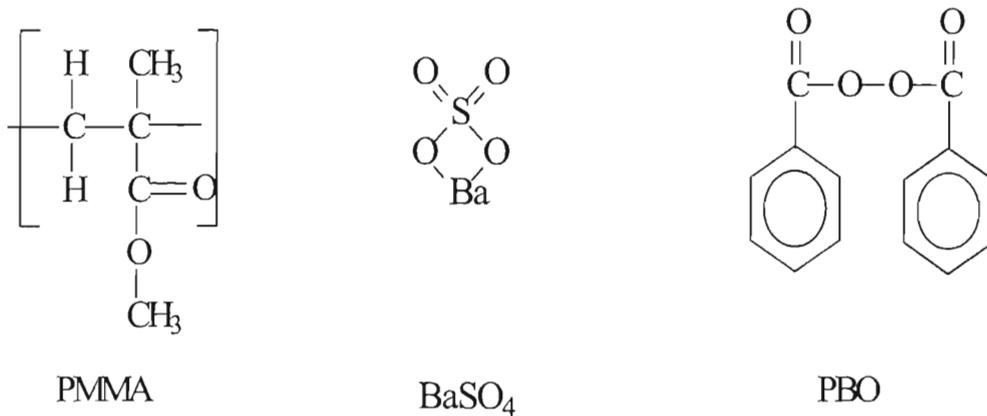
Figura 1.7 Representación esquemática de una prótesis cementada con PMMA. (<http://www.eorthopod.com/content/artificial-joint-replacement-hip-anterior-approach>)

### 1.5.1 Composición química.

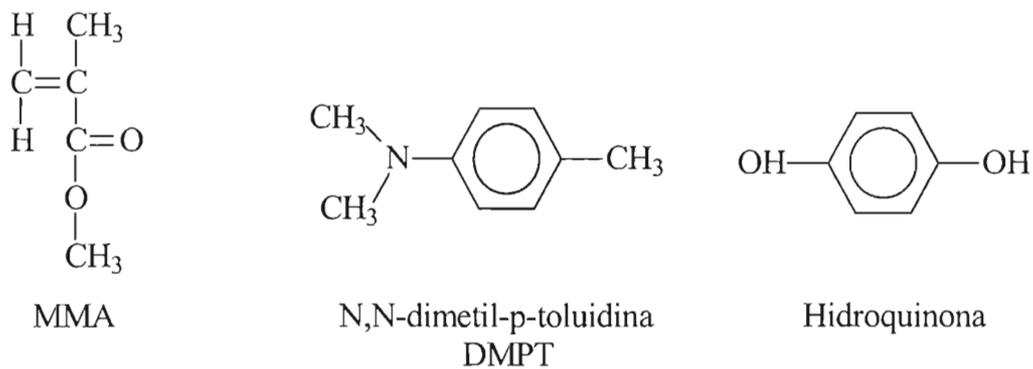
Los cementos óseos que existen actualmente en el mercado están hechos principalmente de polimetacrilato de metilo o copolímeros de éste, en polvo, y de un monómero líquido, igualmente acrílico, que se polimeriza *in situ* durante la intervención quirúrgica. Una formulación típica posee dos componentes: uno en polvo (sólido) y el otro líquido, generalmente en una razón polvo/líquido de dos. Cerca del 90% del componente sólido está constituido por partículas de PMMA; el resto está conformado por peróxido de benzoílo (PBO), el cual actúa como iniciador de la polimerización, y agentes de contraste (radiopacos), como el sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) u óxido de zirconio (ver tabla 1.1). La figura 1.8 muestra las estructuras químicas de los compuestos que constituyen el componente sólido. El componente líquido consta de tres compuestos básicos: el monómero denominado metacrilato de metilo (MMA), un activador como la N, N-dimetil-ptoluidina (DMPT) y, la hidroquinona, que actúa como inhibidor de la polimerización del MMA durante su almacenamiento. La figura 1.9 muestra las estructuras químicas de los compuestos que constituyen el componente líquido (Cisneros., 2008).

**Tabla 1.1. Composición típica de un cemento óseo comercial.**

POLVO (20g)	LÍQUIDO (10ml)
Perlas de poli(metacrilato de metilo) (88%)	Monómero: metacrilato de metilo (98 %)
Iniciador: peróxido de benzoílo (2%), compuesto que inicia, junto con la DMPT, la reacción de polimerización del cemento, a través de la generación de radicales libres	Activador: N,N-dimetil-p-toluidina (1.5%), agente que en conjunto con iniciador generan los radicales libres, a temperatura ambiente, para que el cemento óseo cure en un tiempo adecuado
Agente radiopaco: sulfato de bario (10%), componente que permite la radiopacidad del cemento	Inhibidor: Hidroquinona (25 ppm), inhibe la reacción de polimerización



**Figura 1. 8 Estructuras químicas de los principales componentes de la fase sólida.**



**Figura 1.9 Estructuras químicas de los principales componentes de la fase líquida.**

### 1.5.2 Reacción de polimerización.

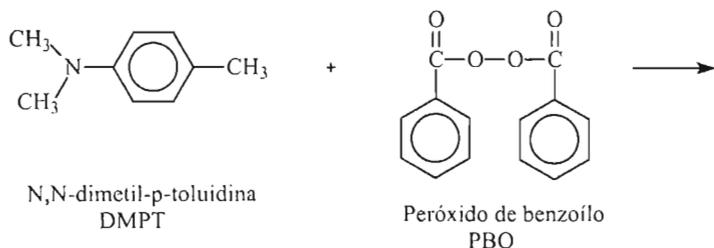
Para la obtención del cemento óseo se emplea la polimerización por radicales libres, cuyo desarrollo se lleva a cabo en tres pasos: la iniciación, la propagación y la terminación.

Cuando las dos fases (líquido y sólido), se mezclan para formar el cemento óseo, el PBO del polvo y la DMPT del líquido producen radicales libres, a través de una reacción de óxido-reducción; estas especies química son las encargadas de iniciar la reacción de polimerización por adición del monómero. Posteriormente se propaga la polimerización y las cadenas poliméricas comienzan a crecer al agregarse unidades monoméricas al centro activo (ver Figura 1.10). La tercera y última etapa de la polimerización es la terminación; ésta se presenta cuando se dejan de producir radicales libres activos. La terminación se puede dar por:

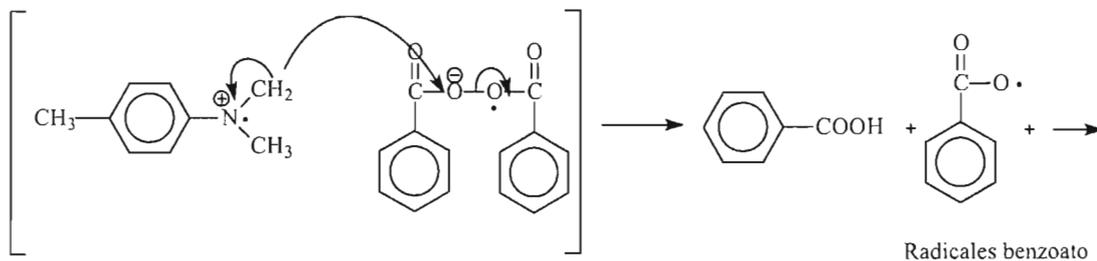
1. Combinación del radical libre de la cadena con un radical primario formando un enlace simple.
2. Interacción de dos extremos de cadenas activas formando también un enlace simple.
3. La transferencia del centro activo a otra molécula; por ejemplo, solvente, iniciador o monómero.

La terminación más frecuente que se da en esta polimerización es la reacción entre dos cadenas activas (ver Figura 1.11) (Cisneros, O., 2009).

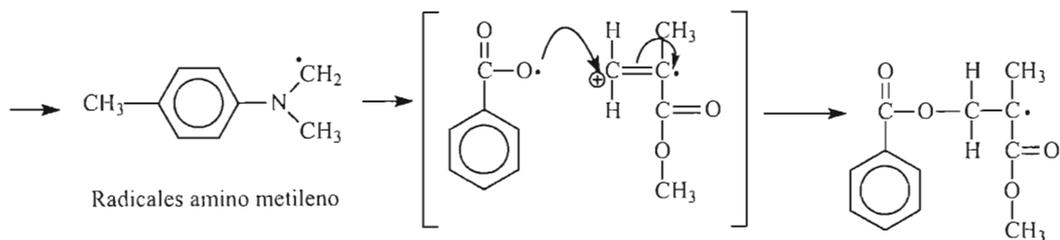
Durante la reacción de polimerización ocurre una transición del estado líquido al sólido, formándose de esta manera un polímero rígido amorfo (Balam, *et al.*, 2004).



OBTENCIÓN DE RADICALES LIBRES



FORMACIÓN DE UN CENTRO ACTIVO MONOMERICO



POLIMERIZACIÓN

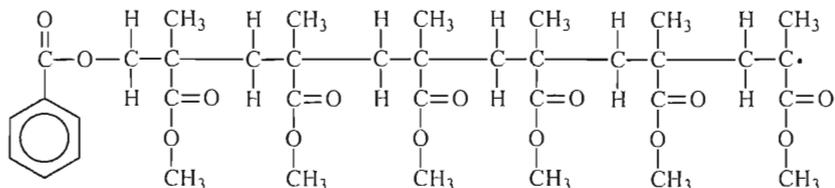
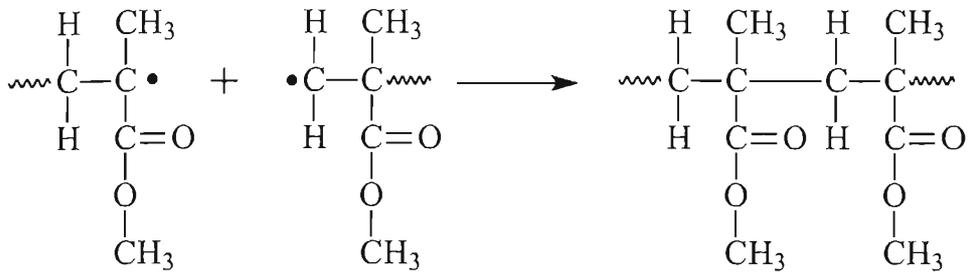


Figura 1.10 Mecanismo de reacción para iniciar y propagar la polimerización



**Figura 1.11 Reacción de terminación de la polimerización debido a la reacción entre dos cadenas activas.**

### 1.5.3 Factores que afectan las propiedades de los cementos óseos durante su preparación.

Durante la preparación de los cementos óseos se deben controlar algunas variables ya que éstas influyen de manera importante en las propiedades del material curado; entre los factores que afectan las propiedades de los cementos óseos durante su preparación se pueden mencionar los siguientes: (Cisneros, O., 2009)

1. Temperatura ambiente. Este factor es importante porque la reacción de polimerización depende de la temperatura del lugar en donde se realiza el mezclado. Este parámetro no solo afecta a la viscosidad sino también influye en el tiempo de curado, siendo menor este último parámetro cuando las temperaturas son altas. De este modo se tiene que una diferencia de 2°C genera una diferencia de entre 1 y 2 minutos en el tiempo de curado.

2. Velocidad y método de mezclado de los componentes del cemento. La velocidad de mezclado de los componentes afecta no solo el tiempo de curado sino también la pérdida de monómero; a mayor velocidad, se incrementa el tiempo de curado, aunque la pérdida de monómero es mayor. Actualmente, existen varios

métodos de mezclado: el mezclado manual, por centrifugación y mezclado a vacío, siendo el primero el menos recomendado ya que produce una gran inclusión de aire en el cemento, lo que ocasiona gran porosidad en el mismo. Sin embargo, los otros métodos mencionados tienen algunas desventajas como son: la dificultad de mezclado por estar a presión reducida, segregación de los constituyentes por centrifugación, etc., además del equipo adicional requerido.

## 1.6 Antecedentes

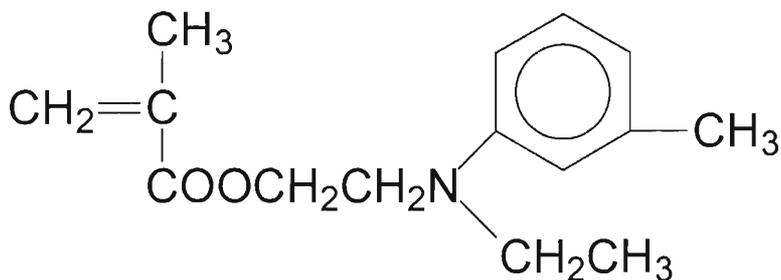
El uso de monómeros acrílicos o metacrílicos con grupos amino en su estructura en la formulación de cementos óseos ha sido reportada previamente (Cervantes, J. M. 2005). Se ha señalado que estos monómeros tienen la capacidad de mejorar la adhesión de osteoblastos sobre la superficie del cemento ya que los copolímeros generados entre éstos y el MMA producen una superficie parcialmente hidrófila, con cargas positivas. Estos materiales han sido incorporados, no solo como co-monómeros sino también como activadores de menor toxicidad. Entre los monómeros con grupos amino que más se han utilizado se encuentran el metacrilato del dietilamino etilo (DEAEM), el metacrilato de dietilamino benzilo (DEABM), el acrilato de dietilamino etilo (DEAEA), el metacrilato de dimetilamino etilo (DMAEM)), etc, (Islas-Blancas, *et al.*, 2001; Cervantes, *et al* 2005; May-Pat, *et al* 2010; Canul-Chuil, *et al* 2003). Los cementos preparados con los monómeros alifáticos antes mencionados, presentaron una caída en el módulo elástico al aumentar la concentración de los mismos; por tal motivo, los cementos presentaron un comportamiento dúctil y en los ensayos mecánicos realizados se presentó deformación plástica, (May-Pat A. *et al* 2013), algo que no es conveniente en un cemento en condiciones *in vivo*, pues podría afectar la vida útil de la prótesis. Por lo consiguiente, las propiedades mecánicas descendieron al grado de no cumplir con los requerimientos establecidos en la norma correspondiente, aunque entre todos ellos el que presentó las propiedades cercanas a lo establecido, fue el DEAEM. Lo importante de estos monómeros es

que al contener un grupo amino, éste le proporciona un carácter hidrófilo, por lo que el cemento puede presentar mayor afinidad con el hueso humano.

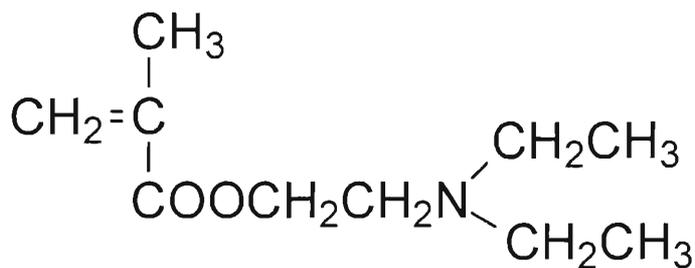
A pesar de las ventajas generadas por la incorporación de este tipo de compuestos a las formulaciones de cementos óseos, debe ser señalado que las propiedades mecánicas de estos materiales, generalmente presentan un descenso cuando los monómeros con grupos amino son incorporados a las formulaciones. En trabajos previos, Cervantes *et al.*, 2005, reportaron la síntesis de monómeros aromáticos funcionalizados con estructura similar al del metacrilato de dietilamino etilo, pero con un anillo aromático en su estructura con el propósito de incrementar las propiedades mecánicas de los cementos generados a partir de éstos. El enfoque anterior no es nuevo, de hecho, en la literatura se ha mencionado que una manera de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales acrílicos es mediante la incorporación de estructuras aromáticas o cíclicas; por ejemplo, Wang *et al.*, 1991, modificó el nylon-6 con una poliamida aromática denominada Isoftalamida de meta-fenileno y Bogdal *et al.*, 1997, modificó la formulación de un compuesto dental, agregando una molécula aromática denominada dimetacrilato de bisfenol A diglicidil éter para reducir la contracción que se produce durante la polimerización, etc. Todos ellos lograron mejores propiedades en los materiales modificados.

Cervantes *et al* 2007, incorporó el monómero METE (ver Figura 1.12) en la formulación de los cementos óseos para mejorar sus propiedades mecánicas, como la resistencia a la tensión y compresión, pero para complementar dicho trabajo, es importante determinar la resistencia a la fatiga y las propiedades de fractura de los cementos que incorporaron este monómero a sus formulaciones y comparar los resultados obtenidos con aquellos generados por los cementos preparados con el monómero alifático correspondiente, el DEAEM (ver Figura 1.13). Lo anterior permitirá conocer si el grupo aromático presente en el METE tiene influencia significativa para aumentar la resistencia a la fatiga de estos materiales, ya que la resistencia a la propagación de grietas por fatiga es una de las principales características que se requieren para lograr un buen

comportamiento del cemento en servicio a largo plazo. Como ya se mencionó anteriormente, esta hipótesis está basada en reportes previos que señalan que los cementos que incorporan copolímeros derivados de monómeros aromáticos, como el estireno, han mostrado aumentar la resistencia a la fatiga de los cementos óseos (Jacobs, C., *et al* 2000; Lindén, U., 1989; Harper, E., *et al* 2000).



**Figura 1.12 Estructura del metacrilato del 2 –(n-etil-m-toluidino) etilo (METE).**



**Figura 1.13 Estructura del Metacrilato del 2(dietil amino) etilo (DEAEM)**

En la literatura existen muchos estudios que han investigado las propiedades a fatiga de los cementos óseos: Lewis 1997, 1999; Dunne *et al* 2003., Harper, E., *et al* 2000, Acuña-González, N *et al* 2014, entre otros. Todos ellos han utilizado diferentes tipos de probetas y condiciones de prueba. Por ejemplo, Deb, S. 2009, utilizó una probeta de flexión de la norma ISO 5833 (75 mm de longitud, 10 mm de ancho y 3.3 mm de espesor) y los ensayos a fatiga fueron llevadas a cabo con cargas de flexión cíclicas sinusoidales con control de esfuerzo; la prueba continuó hasta que la probeta falló (por lo general entre 5 y 10 millones de ciclos). Además,

también se ha reportado, (Lewis, G., *et al* 2003) la realización de ensayos en donde las probetas fueron inmersas en un buffer de solución salina, (solución Ringer) con una composición similar al fluido corporal, a una temperatura de 37 °C, o solamente en un baño de agua a 37 °C (Davies, J., *et al* 1987), para emular las condiciones del cuerpo humano.

En 1989, Ulf Lindén usó probetas de 100 mm de longitud, 15 mm de ancho y 10 mm de espesor para la realización de ensayos a fatiga. Estos ensayos fueron llevadas a cabo bajo cargas de flexión cíclicas sinusoidales con un control en la magnitud del esfuerzo, usando tres valores: 15, 20 y 25 MPa; se determinó que a los 10<sup>5</sup> ciclos, el material aún no fallaba. Este estudio se realizó con dos cementos comerciales y, uno de ellos, el Simplex P, fue el cemento que presentó mejores resultados en el estudio realizado. Este resultado es importante ya que esta formulación incorpora un copolímero que contiene un anillo aromático en su estructura: el estireno.

Varios autores (Ormsby, R., *et al* 2011, Tanner, K., *et al* 2009, Dunne, N., *et al* 2003, Jonathan, R., *et al* 2005, Lewis, G., *et al* 2005., Harper, E., *et al* 2000) han utilizado probetas de la norma ISO 527, asociada con ensayos a tensión de plásticos, para realizar ensayos de fatiga con cargas cíclicas sinusoidales bajo control de esfuerzos. Los ensayos se han llevado a cabo desde 0.3 hasta 22 MPa, a frecuencias que van desde 2 Hz hasta 5Hz y temperatura controladas a 37°C ó temperatura ambiente. También se han llevado a cabo ensayos de fatiga de cementos óseos utilizando la norma ASTM F2118, la cual ha sido diseñada para ensayos de fatiga, a tensión-compresión, en esta clase de materiales (Lewis, G., 2000. Lewis G., *et al* 2005, Davies, J., *et al* 1987) y las han evaluado a diferentes niveles de carga y frecuencia; este estándar emplea probetas cilíndricas para esta prueba.

Debido a la facilidad con la que pueden ser manufacturadas las probetas a flexión (probetas rectangulares similares a las utilizadas por Ulf Lindén en sus ensayos de fatiga en cementos óseos), se decidió en el presente trabajo utilizar probetas de

estas características, pero con las siguientes medidas: 75 mm de longitud, 12 mm de ancho y 3 mm de espesor. Las probetas fueron ensayadas en una máquina de fatiga, de diseño propio, de la Universidad Anáhuac Mayab, México. Estos ensayos se realizaron a flexión en tres puntos.

## **1.7 Justificación**

Actualmente existen millones de personas en el mundo con problemas de osteoporosis o adelgazamiento de los huesos, lo que las predispone a tener fracturas óseas de varios tipos, incluyendo la de los huesos de la cadera; este adelgazamiento de los huesos puede ocurrir en cualquier etapa de la vida pero es más común en las etapas de edad avanzada. Solamente en los Estados Unidos de América cerca de 20 millones de personas padecen osteoporosis y se ha reportado que se llevan a cabo entre 200,000 a 300,000 operaciones de artroplastia de cadera por año, esperando que este número se incremente un 66% en los próximos 25 años. Lo anterior lleva consigo un costo anual para el sector salud de ese país de aproximadamente 13.8 billones de dólares. Otras estimaciones sitúan el número de artroplastias en 800,000 cada año, a nivel mundial, y entre un 10 y 30% presentan el problema de aflojamiento debido a que las propiedades mecánicas de los cementos no son las óptimas para este tipo de aplicaciones (Li, C., *et al* 2002).

Para asegurar el adecuado desempeño de un cemento óseo dentro del cuerpo humano, éste debe ser capaz de soportar las diferentes cargas a las cuales es sometido durante su tiempo de vida útil. Durante este período, los cementos son sometidos a cargas cíclicas debido a situaciones cotidianas como caminar y correr, por lo que se puede inferir que la resistencia a la fatiga de los cementos óseos es de gran importancia.

En este trabajo se desarrollaron nuevas formulaciones de cementos óseos incorporando en la parte líquida un co-monómero aromático con grupos aminos en su estructura, con el propósito de reducir su módulo, aumentar su resistencia a la

fatiga y la tenacidad, así como mantener la bioactividad derivada del grupo amino, generando de esta manera conocimiento en esta línea de investigación. Como referencia se utilizará el cemento óseo preparado con el co-monómero alifático con grupos amino denominado: metacrilato del 2-(dietil amino) etilo (DEAM) y una formulación hecha solamente de PMMA.

## **1.8 Hipótesis**

La incorporación de un anillo aromático a la estructura del DEAEM mejorará la resistencia a la fatiga y tenacidad a la fractura de los cementos óseos preparados con este compuesto, en comparación con aquellos preparados con monómeros alifáticos.

## OBJETIVOS

### **Objetivo general:**

Evaluar la resistencia a la fatiga de cementos óseos preparados con el metacrilato del 2-(n-etil-m-toluidino) etilo (METE).

### **Objetivos específicos:**

- Sintetizar y caracterizar el monómero denominado metacrilato del 2-(n-etil-m-toluidino) etilo.
- Evaluar las propiedades mecánicas a fatiga y de fractura de los cementos óseos.
- Comparar los resultados derivados de los ensayos mecánicos obtenidos para los cementos óseos modificados con METE, con los valores obtenidos del cemento sin co-monomero y aquellos preparados con el co-monomero alifático, DEAEM.
- Evaluar el comportamiento a fatiga de los cementos preparados en este estudio por medio de un análisis estadístico, (Weibull).

## CAPITULO 2

### MATERIALES Y METODOS

#### 2.1 Metodología

La síntesis del monómero aromático que se utilizó en este trabajo (el metacrilato del 2-(n-etil-m-toluidino) etilo, METE), se realizó con la técnica reportada por Licea-Clavarie *et al.*, (2003). Los reactivos que se utilizaron fueron el anhídrido metacrílico y el 2-(n-etil-m-toluidino) etanol, en presencia de dimetil amino piridina (DMAP) y trietilamina como sistema catalizador.

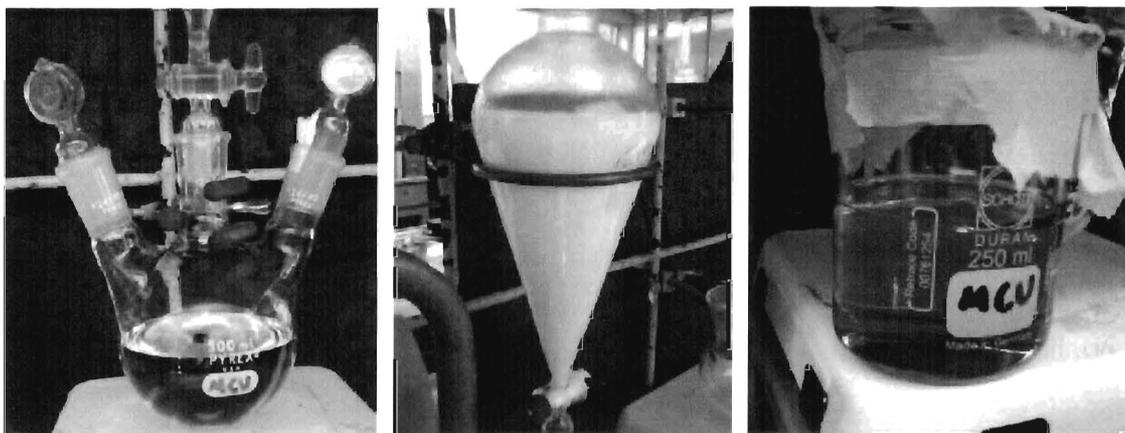
A continuación se detalla la metodología que se utilizó:

En un matraz de tres bocas equipado con agitación magnética, (figura 2.1 a) se colocaron 50 mmol de 2-(n-etil m-toluidino) etanol, 5 mmol del DMAP, 50 mmol de trietilamina, 50 ml de cloruro de metileno anhidro como disolvente y se agitó a temperatura ambiente. En un embudo de adición se colocaron 50 mmol de anhídrido metacrílico más 30 ml de disolvente. Posteriormente se agregó lentamente la solución de anhídrido hasta agotar el reactivo. La reacción se dejó transcurrir por 24 horas; el producto se vertió en un embudo de separación (figura 2.1 b) para lavar el producto obtenido, en tres ocasiones, con HCl 3 M, posteriormente con una solución de bicarbonato de sodio saturado hasta alcanzar un pH de 7; al término de este proceso se agregó sulfato de sodio para secar la solución (Figura 2.1 c).

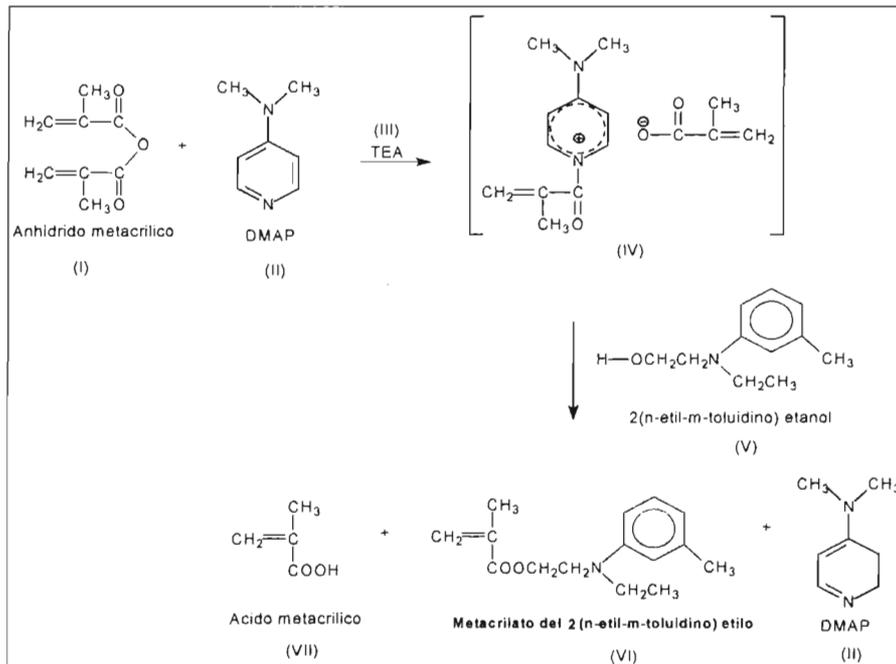
Esta metodología está basada en la alta reactividad de la N,N-dimetilamino piridina, (DMAP) (II) usada como catalizador de una reacción de acilación que involucra un alcohol (V) y un anhídrido (I). En esta reacción, el paso principal es la formación de una sal de N-acilpiridinio (IV) como un par iónico altamente activo (en este caso con una parte metacrílica), mientras la trietilamina (III) actúa para neutralizar el ácido metacrílico que se forma durante la reacción (VII). El grupo acilo generado es activado por deslocalización de la carga y puede ser atacado

fácilmente por un nucleófilo (V) dando el producto deseado (metacrilato) (VI) con altos rendimientos.

Las reacciones implicadas en esta ruta de síntesis se muestran en la Figura 2.2 (Cervantes, J.M., 2005)



**Figura 2.1** Matraz de tres bocas equipado con agitación magnética (a), embudo de separación (b) y secado del monómero (c).



**Figura 2.2.** Ruta de síntesis del metacrilato del 2(n-etil-m-toluidino) etilo.

## **2.2 Caracterización espectroscópica del monómero.**

La caracterización espectroscópica del monómero se llevó a cabo por FTIR y  $^1\text{H}$  RMN según las condiciones señaladas en los siguientes apartados:

### **2.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La caracterización del monómero obtenido se realizó por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), en un equipo marca Nicolet, modelo 8700, con un intervalo de número de onda entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . El análisis se realizó con 100 barridos y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Para este análisis se preparó una pastilla de KBr, que fue secada durante 24 horas antes de la prueba; a esta pastilla se le agregó una capa delgada del monómero sintetizado y se colocó en el equipo de FTIR para realizar el análisis.

### **2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $^1\text{H}$ RNM).**

Esta prueba se llevó a cabo en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) - Unidad Mérida. Dos miligramos del monómero, METE, fueron disueltos en cloroformo deuterado y, posteriormente, se colocó en un tubo de vidrio para su análisis. El equipo utilizado fue uno de marca Varian, de 600 MHz, utilizando TMS como referencia.

## **2.3 Preparación de los cementos**

### **2.3.1 Materiales**

Los materiales que se utilizaron en este trabajo para la preparación de los cementos óseos fueron:

1. Perlas de poli(metacrilato de metilo), Nictone crosslinked (transparente rápido) de la empresa Manufacturera Dental Continental.

2. Sulfato de bario, 99% de pureza, marca Aldrich.
3. Peróxido de benzoilo, (PBO), 97 % de pureza, marca Aldrich.
4. Metacrilato de metilo (MMA), 99 % de pureza, marca Aldrich.
5. N, N-dimetil p-toluidina, (DMPT), 99 % de pureza, marca Aldrich.
6. Metacrilato de dietil amino etilo (DEAEM), marca Aldrich.

Conviene señalar que la denominación del PMMA, "Nictone crosslinked", se refiere solamente al nombre comercial de este producto y no debe ser interpretado como un polímero entrecruzado.

La parte sólida del cemento estuvo formada por las perlas de PMMA (89 %p/p), el sulfato de bario (10 % p/p) y el peróxido de benzoilo (1 % p/p). La parte líquida estuvo constituida de MMA como monómero base, DMPT (2.5 % p/p), y de uno de los comonómeros con grupos amino (el monómero sintetizado o el DEAEM, dependiendo cual sea el caso).

La preparación de los cementos se realizó mezclando manualmente la parte líquida con la parte sólida durante 45 segundos. Posteriormente, la mezcla obtenida se vació en un molde de teflón que tenía las dimensiones de las probetas requeridas para los diferentes ensayos mecánicos contemplados en el presente trabajo. Finalmente se introdujo el molde en una prensa Carver utilizando una presión de 500 kgf durante 15 minutos, hasta que el material hubo curado por completo.

Para determinar la influencia del porcentaje (2, 4 y 6 %) y tipo de co-monómero utilizado (ya sea alifático o aromático) sobre las propiedades de los cementos preparados, se realizó un análisis de varianza, Tukey, de una sola vía (ANOVA), con un nivel de confianza del 95%.

Durante este estudio se prepararon 6 formulaciones de cemento (ver tabla 2.1), en las cuales se varió el tipo y porcentaje de co-monómero, manteniéndose constantes los otros componentes. También se preparó una formulación sin co-

monómero (control). Los porcentajes de los co-monómeros con grupos amino utilizados (METE y DEAEM) fueron 2, 4 y 6 % y éstos fueron incorporados a la parte líquida mediante el remplazo parcial de MMA en la formulación.

Se decidió utilizar concentraciones de 2, 4 y 6 %, ya que realizamos ensayos preliminares, los cuales demostraron que la incorporación de altos porcentajes de co-monómero, no presentaban propiedades mecánicas adecuadas.

**Tabla 2.1 Formulaciones de los cementos óseos experimentales.**

Cemento	Componentes de la parte líquida				Componentes de la parte sólida			
	MMA (%)	DEAEM (%)	METE (%)	Total (%)	PMMA (%)	BaSO <sub>4</sub> (%)	PBO (%)	Total (%)
1	97.5	0	0	97.5	89	10	1	100
2	95.5	2	0	97.5	89	10	1	100
3	95.5	0	2	97.5	89	10	1	100
4	93.5	4	0	97.5	89	10	1	100
5	93.5	0	4	97.5	89	10	1	100
6	91.5	6	0	97.5	89	10	1	100
7	91.5	0	6	97.5	89	10	1	100

**Nota:** La parte faltante del 2.5 %, está constituida por DMPT.

Conviene señalar que las probetas que presentaban poros detectables a simple vista fueron rechazadas, es decir, no fueron ensayadas. El mismo criterio fue seguido si una vez concluida los ensayos mecánicas, las probetas ensayadas mostraban evidencia que fallaron por la presencia de poros detectables a simple vista (macroporos).

## 2.4 Caracterización de cementos óseos.

### 2.4.1 Caracterización Mecánica

#### 2.4.1.1 Ensayos mecánicos de fatiga

Para determinar el tipo de probeta que se utilizó en los ensayos mecánicos a fatiga se llevó a cabo una revisión bibliográfica y con base en ésta se decidió realizar probetas de acuerdo a la norma ASTM D 790-03, la cual contempla probetas rectangulares con las siguientes dimensiones: 75 mm de largo, 10 mm de ancho y 3 mm de espesor (ver Fig. 2.3), sometidas a flexión en tres puntos. En los ensayos a fatiga, (figura 2.4), se aplicó el 70% del valor límite de resistencia o esfuerzo último ( $\sigma$ ), que equivale a 25 MPa; este valor fue seleccionado debido a que los ensayos deberían de durar tiempos razonables en relación al tiempo de la tesis (la duración de ensayos con un nivel de esfuerzo menor, por ejemplo, 15 MPa, fue de 3 meses); la frecuencia que se utilizó fue de 1Hz y la relación de esfuerzos ( $R=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ) fue de cero.

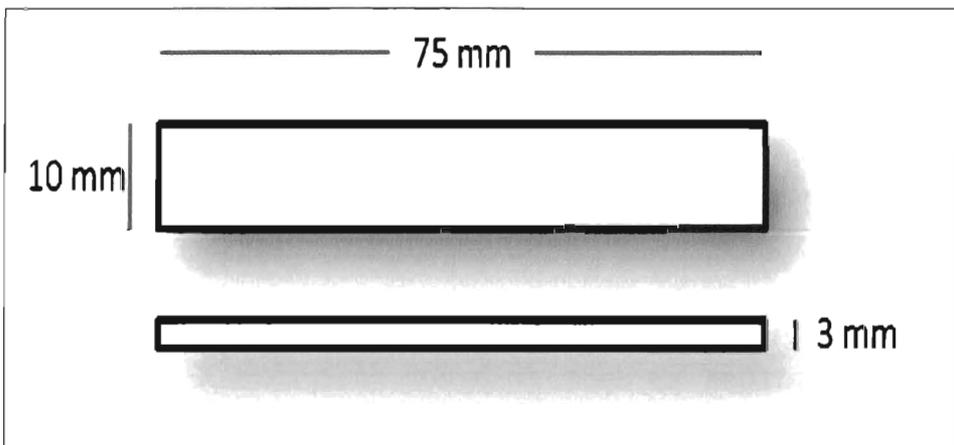
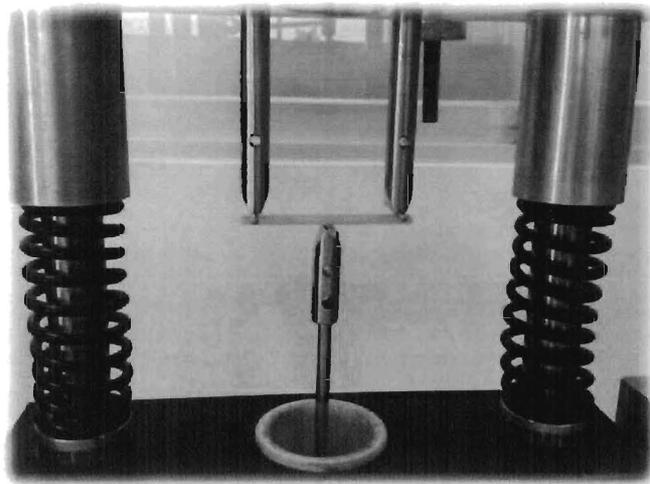


Figura 2.3 Probeta para ensayos de fatiga en flexión en tres puntos.



**Figura 2.4 Prueba mecánica a fatiga utilizando un sistema de flexión en tres puntos**

#### **2.4.1.2 Ensayos mecánicos a fractura**

La tenacidad a la fractura,  $K_{IC}$ , también conocida como factor de intensidad de esfuerzos crítico, está dada por el factor de intensidad de esfuerzos ( $K$ ), que está relacionada con la tasa de disipación de energía ( $G$ ), mediante las propiedades elásticas del material. La condición de inicio de propagación inestable de la grieta se considera cuando  $K$  alcanza un valor crítico, generalmente se denota como  $K_{IC}$ , donde el subíndice “I” se refiere al tipo de carga y la “C” denota el valor crítico, por lo que, cuando el factor de intensidad de tensiones  $K_I$  es igual a la resistencia a la fractura  $K_{IC}$ , una grieta crecerá hasta que el material falle.

La importancia de estudiar este factor radica en el hecho de que el conocimiento de la tenacidad a la fractura dará una indicación de la tendencia del cemento óseo para resistir el crecimiento de grieta, y de ese modo evitar la ruptura de cemento y subsecuentemente el aflojamiento del implante.

Para ello, se han utilizado varias configuraciones de especímenes de prueba: viga en flexión con muesca simple”, (SENB en inglés), tensión compacta (RCT en inglés) y una pequeña barra con muesca (CNSR en inglés). Aunque en la

actualidad no existen normas para la determinación experimental de la resistencia a la fractura de los cementos óseos, la determinación de este parámetro se lleva generalmente a cabo usando la configuración de la probeta SENB, que comúnmente se utiliza para metales, pero que se adapta al PMMA ya que presenta un comportamiento lineal durante su caracterización mecánica y cumple con la ley de Hooke (May-Pat, A., et al 2013). El procedimiento que se usó para analizar el comportamiento a la fractura de los cementos fue el señalado en la norma ASTM D5045 que sigue el enfoque de la Mecánica de Fractura Elástico Lineal. Se utilizó una probeta denominada "*viga en flexión con muesca simple*", (*SENB* en inglés), la cual utiliza una probeta con un borde muescado (ver fig. 2.5). La prueba se efectuó a flexión en tres puntos (figura 2.6), sobre un espécimen de 70 mm de longitud, 12 mm de ancho, 6 mm de espesor y un valor de longitud de grieta,  $a$ , que se encuentra en el intervalo de  $0.45 < a/\text{altura} < 0.55$  utilizando una máquina de pruebas universales (Shimadzu AGI-100) con una celda de carga de 500 N y a una velocidad de cabezal de 0.5 mm/min.

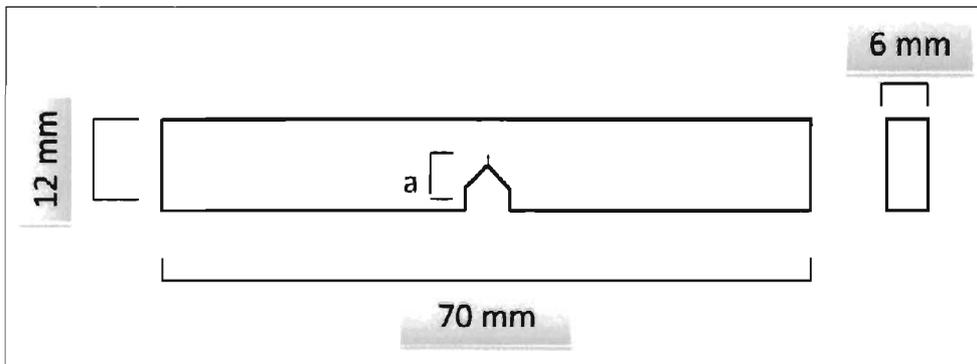


Figura 2.5 Probeta denominada *viga en flexión con muesca simple* (*SENB*).

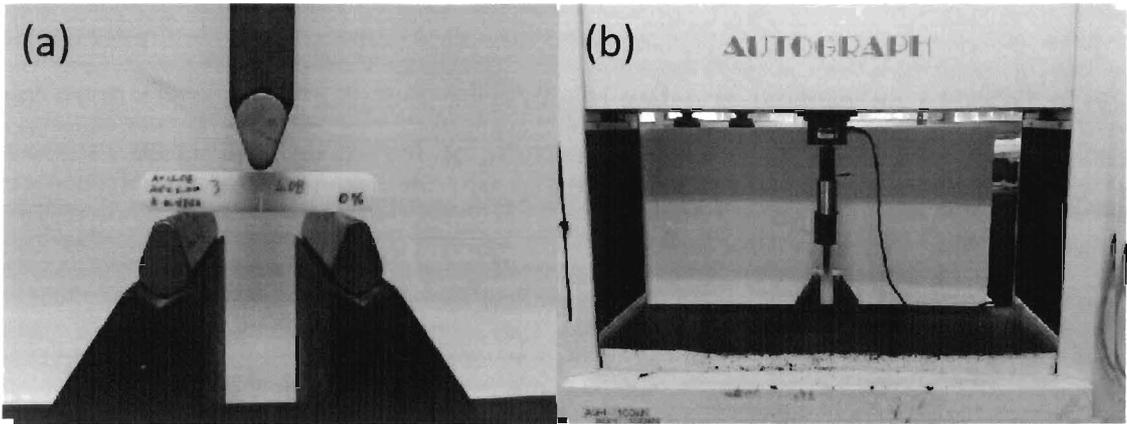


Figura 2.6 Prueba de tenacidad de fractura en tres puntos, (a), y máquina para realizar la prueba, Shimadzu AGI-100, (b).

Los cálculos de la tenacidad a la fractura en modo I,  $K_{IC}$ , (capacidad de un material para absorber energía antes de fracturarse) fueron realizados usando la ecuación 2.1

$$K_{IC} = \left( \frac{P_{max}}{B W^2} \right) f(x) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde  $P_{max}$  es la carga máxima que la muestra es capaz de sostener,  $B$  es el espesor de la muestra,  $W$  es el ancho de la muestra y  $f(x)$  es el factor de calibración que será obtenido por la relación entre la longitud de la grieta y el ancho de la muestra ( $a/W$ ).

La tasa crítica de liberación de energía elástica,  $G_{IC}$ , se determinó usando la siguiente expresión:

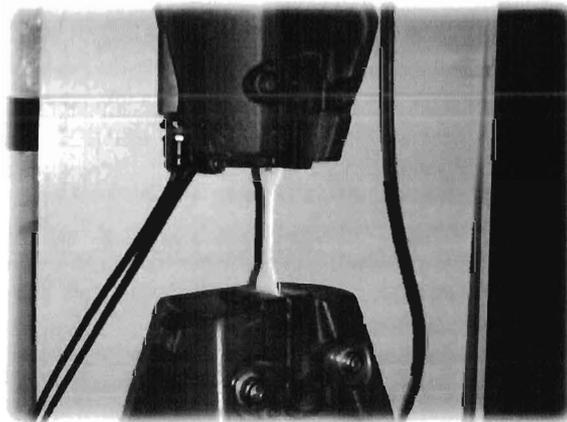
$$G_{IC} = \left( \frac{BC_c}{\psi} \right) K_{IC}^2 \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Donde la  $C_c$  es la complianza corregida, y  $\psi$  es un factor de calibración que está relacionado a la razón de ( $a/W$ ).

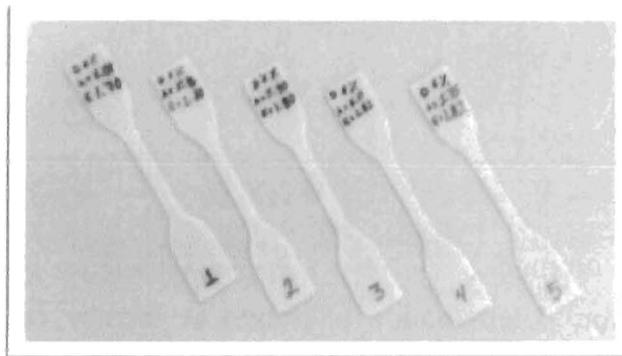
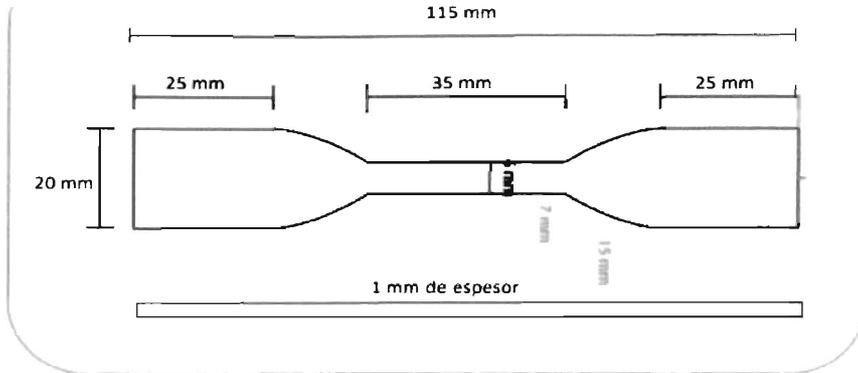
Con la finalidad de verificar si existe diferencia estadística significativa entre los resultados obtenidos en los ensayos a fractura, se realizó un análisis de varianza TUKEY de una sola vía (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%.

#### **2.4.1.3 Ensayos mecánicos a tensión**

Para la caracterización mecánica a tensión de los cementos óseos, los ensayos fueron realizadas en una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-I a una velocidad de 5 mm/min (ver figura 2.7), y se utilizaron probetas del tipo VI, como lo indica la norma ASTM D 638-03; las dimensiones fueron las siguientes: 115 mm de largo, 6 mm de ancho y 1 mm de espesor (Figura 2.8).



**Figura 2.7 Prueba a tensión**

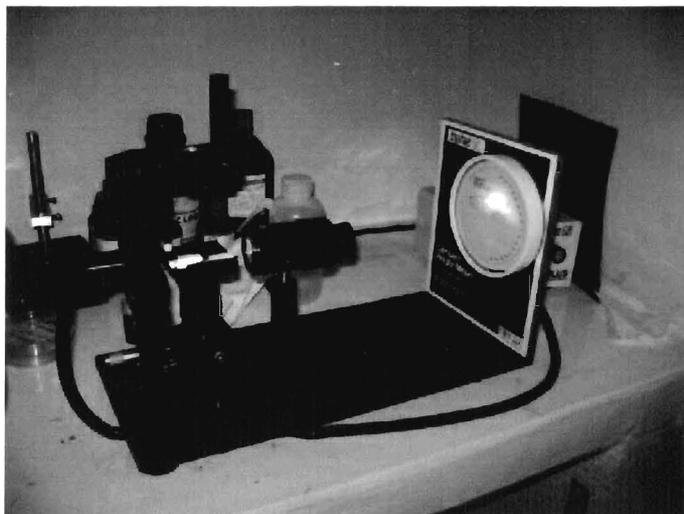


**Figura 2.8 Tipo de probetas con sus medidas para ensayos mecánicos a tensión.**

## **2.4.2 Caracterización Físicoquímica**

### **2.4.2.1 Ángulo de contacto en agua**

Para determinar el ángulo de contacto formado entre una gota de agua y la superficie de las muestras de cemento, se depositó una gota de agua destilada sobre la superficie de una placa de este material y se midió el ángulo de contacto en un equipo marca Can-Plus Micro X6 110V Tantec (ver Figura 2.9). Se realizaron 10 mediciones para cada formulación de cemento y se realizó un análisis de varianza, ANOVA, de una vía para determinar si existió diferencia significativa entre las formulaciones evaluadas.



**Figura 2.9 Medidor de ángulo de contacto marca Can-Plus Tantec.**

#### **2.4.2.2 Determinación del peso molecular.**

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad fueron determinados utilizando la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Para esto se empleó un Cromatógrafo para líquidos de alta resolución (HPLC), en su forma de GPC, de la marca Agilent serie 1100, como el de la Figura 2.10. Las condiciones utilizadas fueron: temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), un sistema de columnas Zorbax 300S y 1000S acopladas en serie, un volumen de inyección de 50 micro litros y un flujo de elución de 1ml/min. Como fase móvil se utilizó tetrahidrofurano, (THF) y los estándares utilizados fueron los de poliestireno monodisperso, con los cuales se realizó la curva de calibración para obtener los resultados finales.



**Figura.2.10** Equipo de HPLC Agilent series 1100

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSION

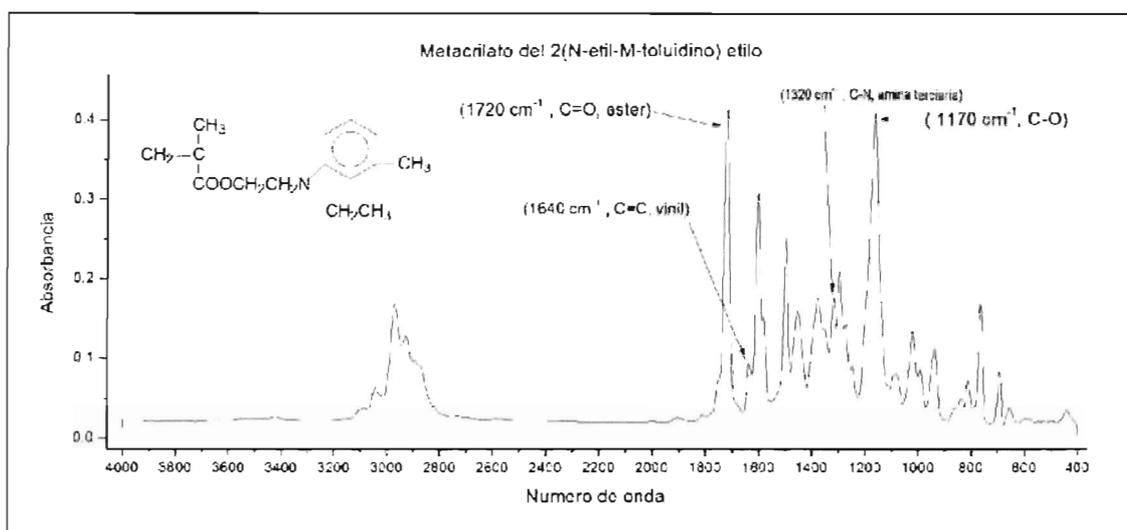
Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan a continuación en dos secciones; en la primera, se muestran los derivados de la caracterización espectroscópica del monómero sintetizado y, en la segunda, los generados de la caracterización mecánica y fisicoquímica de los cementos óseos preparados con y sin co-monómeros.

#### 3.1 Resultados de la caracterización espectroscópica del monómero

##### 3.1.1 Resultados de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En primera instancia se muestran los resultados obtenidos por FTIR del monómero sintetizado. Como se puede observar, el espectro del METE (figura 3.1) presenta bandas en  $3095-3041\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están relacionadas con el estiramiento C-H aromático; bandas en  $2971-2869\text{ cm}^{-1}$  asociadas con el estiramiento C-H de metilenos y metilos, así como bandas a  $1602$ ,  $1581$  y  $1498\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con el estiramiento del anillo aromático de este compuesto. Así mismo se puede observar una banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , relacionada al doble enlace del vinil, que nos dice que el compuesto presenta un doble enlace, el cual es susceptible de romperse durante la reacción de polimerización para formar el polímero correspondiente.

También se puede observar claramente una banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  relacionada con el estiramiento C=O del grupo éster; el estiramiento C-O de este grupo fue detectado a  $1170\text{ cm}^{-1}$ . Los picos a  $680$  y  $725\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de un anillo disustituído en posición meta-1,3, el cual puede ser atribuido al anillo aromático de la molécula. La banda a  $1320\text{ cm}^{-1}$  es característica de la vibración del enlace C-N del grupo amino.



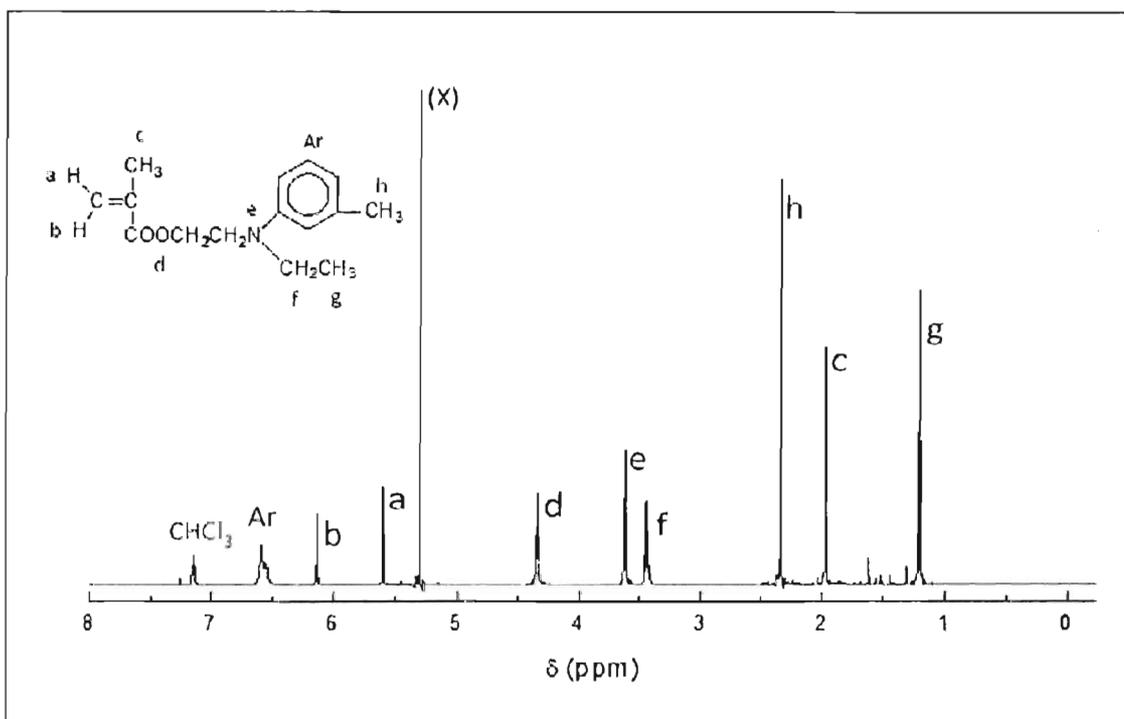
**Figura 3.1 Espectro de FTIR del monómero METE**

### 3.1.2 Resultados de la resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $^1\text{H}$ RMN).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica ( $^1\text{H}$ -RMN) correspondiente al monómero METE, se presenta en la figura 3.2. La asignación de las señales en el espectro se realizó con base en los datos de las tablas de Elguero J. *et al.*, 2004 y una base de datos de internet llamada, SDBS Spectral Data Base System for Organic Compounds. El análisis del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se inició observando cada señal e identificando los desplazamientos químicos.

En el espectro se identificaron 11 señales, de las cuales 10 pertenecen a los 21 hidrógenos del compuesto METE, y la señal sobrante, (X), localizada a 5.3 ppm, pertenece a los hidrógenos, del disolvente residual (diclorometano), reactivo que fue utilizado como medio de reacción en la síntesis del monómero. Las otras señales son las siguientes:  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz)  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm): 7.1ppm (s, 1H, Ar H); 6.6 – 6.5ppm (m, 3H,  $J' = 17$  Hz,  $J'' = 7.4$  Hz, Ar-H); 6.1 ppm (s, 1H,  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{COO}$  (cis) ); 5.6 ppm (s, 1H,  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{COO}$  (trans)); 4.3 ppm (t, 2H,  $J = 6.4\text{Hz}$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 3.6 ppm (t, 2H,  $J = 6.4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.4 ppm (q, 2H,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ );

2.0 ppm (s, 3H, C=C-CH<sub>3</sub>); 1.2 ppm (t, 3H, J = 7Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). En la figura 3.2 se puede observar el espectro obtenido, se señalan los picos con la letra correspondiente al enlace que se muestra en la molécula del monómero sintetizado.



**Figura 3.2 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (<sup>1</sup>H RNM) del METE.**

Con base en los resultados obtenidos en el FTIR y <sup>1</sup>H-RMN, podemos concluir que se logró obtener el monómero propuesto en la síntesis ya que las bandas y las señales mostradas en cada espectro corresponden a la estructura del monómero, (METE) que se pretendía sintetizar.

## 3.2 Resultados de la caracterización mecánica de los cementos óseos

### 3.2.1 Resultados de los ensayos mecánicos de fatiga

En este trabajo, los ensayos a fatiga se realizaron aplicando una carga de 25 MPa, que equivale a un 70% de su esfuerzo máximo,  $\sigma$ , obtenido en ensayos de resistencia a la tensión. La frecuencia a la que se realizaron los ensayos a fatiga fue de 1 Hz y una  $R=0$ . Estos parámetros fueron seleccionados porque en la literatura, (Davies, J., et al 1987), se ha mencionado que se han realizado ensayos a fatiga con cargas que van de 10 a 40 MPa, y con una frecuencia de 1 Hz, obteniéndose resultados confiables; cabe mencionar que al contar con un tiempo corto para la realización de este estudio, solo se comparó el comportamiento a fatiga de los cementos a las condiciones mencionadas, y no los aproximamos a las condiciones que en realidad experimenta un cemento óseo *in vivo*, como son: la temperatura del cuerpo humano, 37°C aprox., cargas o esfuerzos (medidas en N o en MPa según sea el caso) que varían dependiendo del peso del paciente, frecuencias en Hz que pueden ser equivalentes a caminar (1Hz), o a correr lento (2 Hz), contacto con líquidos corporales, entre otras. Así mismo, no se realizó un gráfico S-N, debido a que solamente se obtuvieron valores a un nivel de carga,  $\sigma$ , y para realizar un gráfico de este tipo se necesita evaluar el material en más de un nivel de carga. En este sentido, la norma ASTM F 2118, para ensayos a fatiga en cementos óseos, menciona que para la construcción de un gráfico S-N se recomienda realizar los ensayos de fatiga a niveles máximos de esfuerzo que van de 10, 12.5 y 15 MPa.

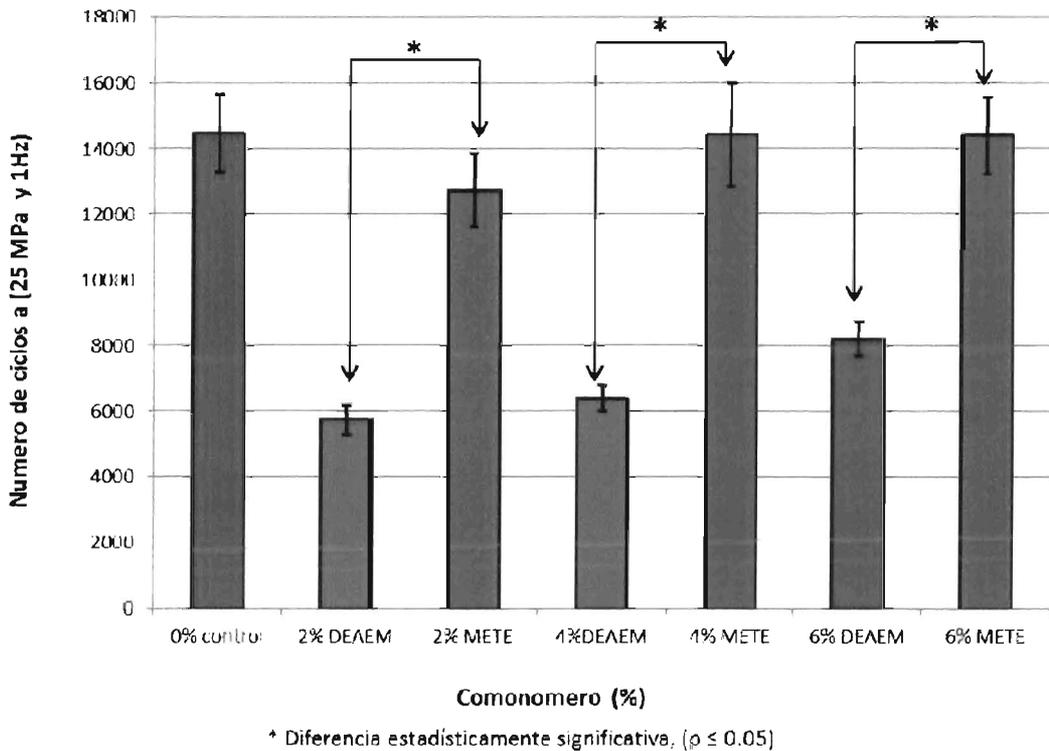
Cuando se elabora un gráfico S-N es importante que los especímenes se sometan a niveles de esfuerzo similares a los que el cemento puede experimentar al estar en condiciones *in vivo*. Se ha reportado, que los niveles de esfuerzo, a la tracción que experimenta un cemento óseo que rodea a un vástago femoral en estas condiciones se encuentra entre 3 y 11 MPa. (Harrigan, T. et al 1991; Verdonschot, N. et al 1994). Los niveles de esfuerzo máximos especificados se eligen para proporcionar suficientes datos de vida de fatiga y poder desarrollar un gráfico S-N.

Los resultados obtenidos en este trabajo, se muestran en la figura 3.3. Como se puede apreciar, las formulaciones preparadas con el co-monómero aromático (METE) soportan un mayor número de ciclos, antes de experimentar su ruptura, en comparación con los cementos formulados con el monómero alifático (DEAEM); esto se observó para todas las concentraciones de co-monómeros amino utilizados en este estudio. Estos resultados parecen confirmar la hipótesis de que la inclusión de un anillo aromático en los copolímeros presentes en las formulaciones de cementos óseos aumenta la resistencia a la fatiga de estos materiales, tal como se ha mencionado en trabajos previos (Jacobs., C., *et al* 2000., Lindén., U., 1989., Harper., *et al* 2000). También se puede observar que el número de ciclos soportados por las formulaciones de cementos óseos que contienen el METE fue similar a la formulación preparada sin co-monómero (referencia). El análisis de varianza, confirmó que las formulaciones con METE y la de referencia no presentaron diferencia significativa, aunque sí la hubo entre los cementos con METE y aquellos preparados con DEAEM al mismo porcentaje de comonómero, en donde estos últimos presentaron el menor número de ciclos de vida en las ensayos de resistencia a la fatiga. Esto representa que las nuevas formulaciones tendrán una resistencia a la fatiga similar a las convencionales, pero con la ventaja de tener una mayor bioactividad.

De manera adicional se llevaron a cabo ensayos de fatiga a cementos comerciales con la idea de comparar los resultados de un cemento en cuya formulación esté presente un anillo aromático (Simplex P), con un cemento de formulación alifática (Zimmer). En estos ensayos se obtuvo un promedio de 14,436 ciclos para el Zimmer y un promedio de 46,068 ciclos para el Simplex P; estudios previos como los de Lewis, G., *et al* 1997, Lewis, G., *et al* 2003 y Harper, E., *et al* 2000 reportaron tendencias similares a las obtenidas en este estudio, por lo que podemos concluir que dichos ensayos son válidos para las formulaciones que preparamos y que fueron evaluadas en la máquina de fatiga.

Es importante resaltar que el número de ciclos soportado por los cementos preparados con el METE es similar al obtenido para el cemento comercial Zimmer,

aunque todavía están lejos de alcanzar lo conseguido por la marca Simplex P. Esto podría lograrse mediante la modificación del tamaño de las perlas de la fase sólida, cambio en la razón polvo/líquido, etc.

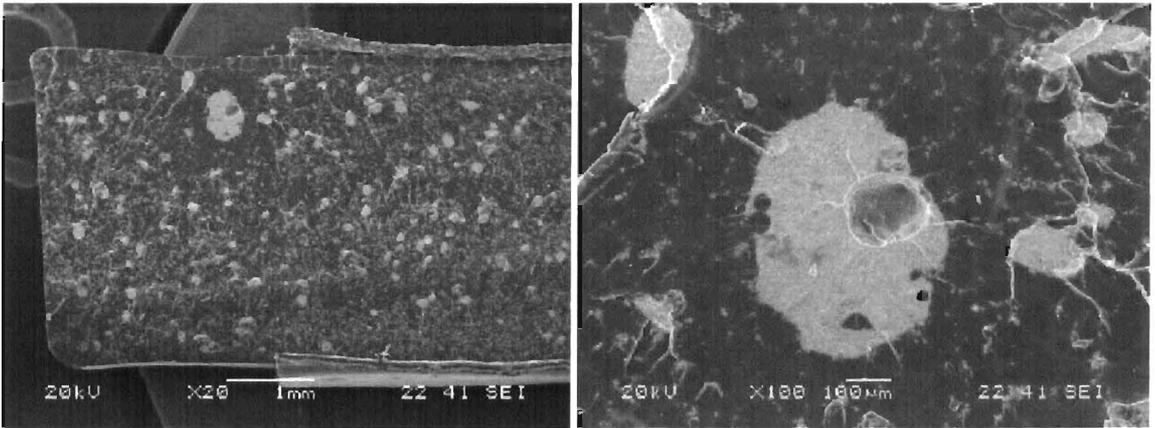


**Figura 3.3 Resultados de la resistencia a la fatiga de los cementos preparados en este estudio, ( $p \leq 0.5$ ).**

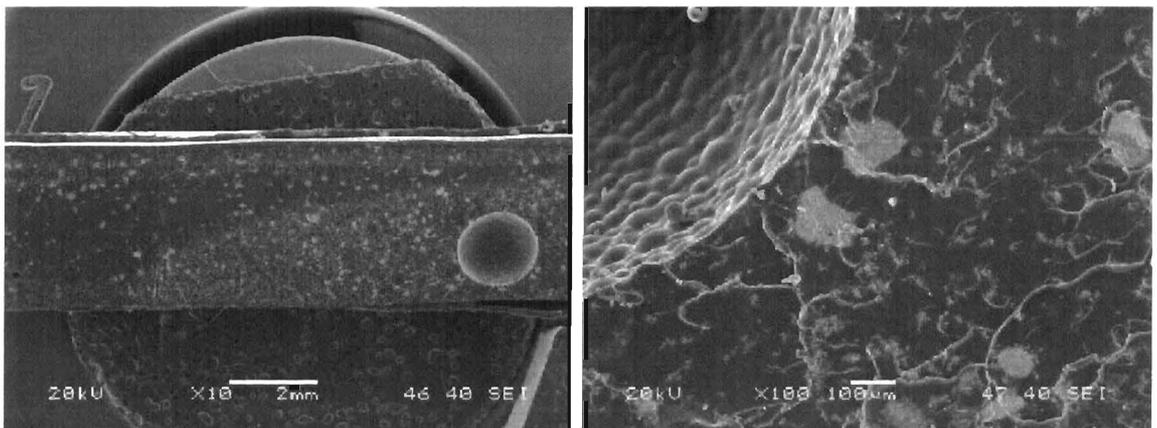
Es un hecho conocido que el peso molecular de los cementos óseos es un factor que puede incidir en el número de ciclos que soporta un material antes de fallar en una prueba a fatiga. En este sentido se ha establecido que mientras mayor sea el Mw, mayor será la resistencia a la fatiga (Graham, J., *et al* 2000; Lewis, G., *et al* 2003). Éste postulado no puede ser utilizado para justificar el hecho de que los cementos preparados con METE tengan mayor resistencia a fatiga que los

formulados con DEAEM ya que son precisamente estos últimos los que tuvieron un mayor peso molecular (ver resultados de pesos moleculares de los cementos, sección 3.3.2). Por otra parte, se ha reportado (Hansen, D., *et al* 1992) que algunas propiedades como la viscosidad del material, la longitud de la cadena polimérica, el método de mezclado y la falta de homogeneidad en la distribución de los aditivos, pueden afectar las propiedades mecánicas en el material, tales como la compresión y flexión estática,. Así mismo, (Graham, j., *et al* 2000 y Lewis, G., 2000), mencionan que además del método de mezclado (manual o centrifugado), el procedimiento de esterilización de los componentes del cemento es otro factor que también afecta la resistencia a fatiga de los cementos óseos. Debido a que las formulaciones sometidas a investigación en este trabajo no fueron esterilizadas y a que todas fueron preparadas bajo las mismas condiciones, es probable que las diferencias en la vida a fatiga de los cementos estén relacionadas con la composición química de los mismos.

El análisis de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a fatiga (ver figura 3.4, reveló la presencia de aglomerados de partículas de sulfato de bario (agente de contraste) y la presencia de poros (burbujas de aire, figura 3.5), los cuales pudieron actuar como concentradores de esfuerzos y hacer que el cemento presente un descenso en la vida a fatiga del material. En este sentido, se pudo identificar que el tamaño de la burbuja es crítico ya que, debido a estas imperfecciones, algunas probetas presentaron ciclos de vida muy cortos, o bien, poca resistencia a la fatiga; estas probetas no fueron tomadas en cuenta en el análisis final. Observaciones similares han sido reportadas por Krause, W. *et al* 1988, quienes estudiaron las propiedades mecánicas a fatiga de cementos óseos. Por otra parte, en las superficies de fractura de las probetas de fatiga (ver Figura 3.6) se pudo identificar dos zonas diferentes; la primera es rugosa, la cual según Harper, E., *et al*, 2000, está asociada con una superficie que absorbe o disipa la energía suministrada en la prueba de resistencia a la fatiga. Posteriormente se puede observar una superficie lisa, la cual indica que en ese punto la grieta dejó de crecer lentamente y se propago rápidamente hasta llegar a la fractura de la probeta.



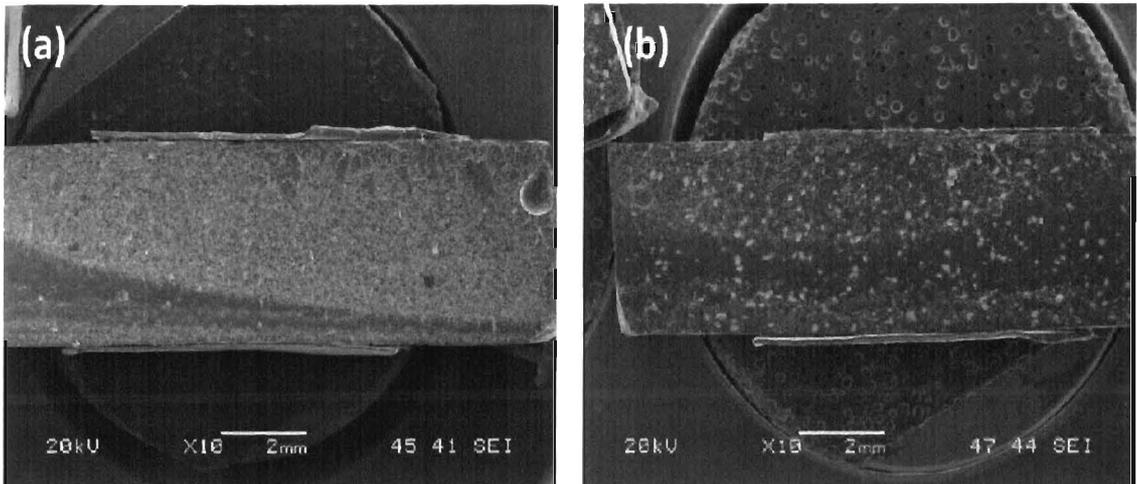
**Figura 3.4 Micrografías de SEM de la superficie de fractura de una probeta ensayada a fatiga con presencia de aglomeraciones.**



**Figura 3.5 Micrografías de SEM de la superficie de fractura de una probeta ensayada a fatiga con presencia de burbujas.**

Al comparar las superficies de las probetas de los cementos óseos preparados con los monómeros aromáticos y alifáticos, se puede observar que la parte que corresponde al crecimiento de la grieta, zona rugosa, es de mayor tamaño en la superficie de las probetas correspondientes a las formulaciones aromáticas

comparadas con las formulaciones alifáticas (ver figuras 3.6 (a) y (b)). Lo anterior permite sugerir que, posiblemente, el anillo aromático le esté otorgando una mayor ductilidad al material, ya que éste tiene mayor capacidad de absorción de energía antes de llegar al fallo.



**Figura 3.6 Micrografías de SEM de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a fatiga, superficie de fractura del cementos aromático, (a) y superficie de fractura de los cementos alifáticos, (b).**

### 3.2.1.1 Resultados del análisis estadístico de Weibull

El uso de la función de distribución de Weibull en los estudios de fiabilidad, nos permite usar un modelo que simplifica en gran medida la tarea de análisis de los resultados. Al aplicar Weibull se obtiene la distribución de fallos del conjunto de muestras ajustando únicamente los parámetros del modelo al conjunto de muestras ensayadas; esto permite obtener, con mayor exactitud, la distribución de los fallos de las muestras ensayadas, (Gil, I., 2011), y por consiguiente, se puede predecir el comportamiento del material. Schijve, J., 1993, menciona que la función de distribución de Weibul, se ajusta al comportamiento real del material, más que la función de distribución normal.

El enfoque de la probabilidad de fallo permite estimar la vida a fatiga a un nivel específico de probabilidad. El análisis estadístico de los resultados mediante una distribución de Weibull de dos parámetros (de forma,  $\alpha$ , y escala,  $\beta$ ) permite la estimación más precisa del número de ciclos de vida o límite de resistencia del material. En la figura 3.7 se puede observar que al aumentar el número de ciclos de carga, la probabilidad de vida de los materiales disminuye (mayor porcentaje de infiabilidad ó menor porcentaje de fiabilidad), siendo los cementos óseos formulados con DEAEM los más afectados. Por ejemplo, en un punto hipotético de 9000 ciclos, se puede ver que la probabilidad de encontrar un espécimen, con DEAEM, es 0%, mientras que las muestras preparadas con METE tienen un 100% de probabilidad de vida. También se puede apreciar que las formulaciones con METE soportan más ciclos de fatiga antes de llegar al fallo, comparadas con las formulaciones con DEAEM aunque no hubo diferencia significativa entre éstas y la formulación de control, lo que indica que las nuevas formulaciones muestran un comportamiento similar a este último de control. A pesar de que esto pudiera no resultar atractivo, debe ser mencionado que estas formulaciones poseen otro tipos de ventajas sobre la formulación control como mejores propiedades a fractura, menores módulos elásticos (lo que disminuye la probabilidad de que el material se fracture) así como una mayor bioactividad.

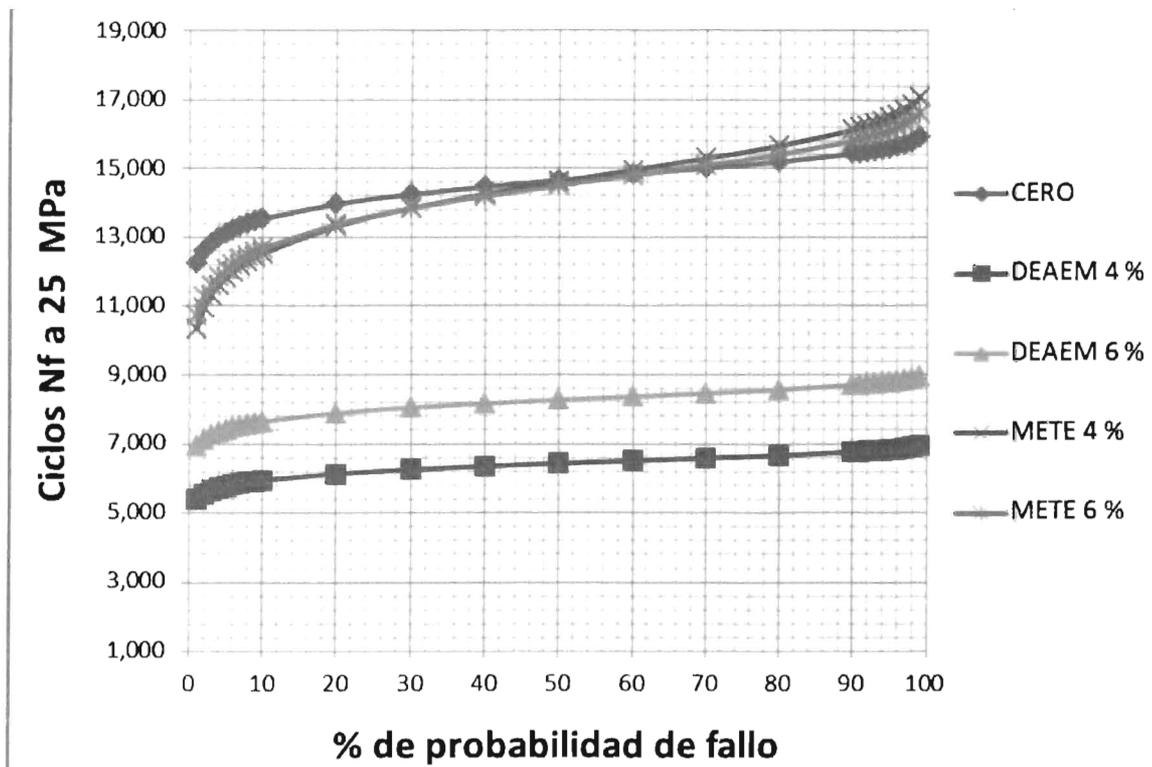


Figura 3.7 Gráfico de los resultados de la prueba estadística de Weibull

### 3.2.2 Resultados de los ensayos mecánicos de fractura

Los resultados obtenidos en los ensayos de fractura son presentados en las figuras 3.8 y 3.9; en la primera figura se presenta la tenacidad a la fractura de los cementos ( $K_{IC}$ ) y en la segunda, la tasa crítica de liberación de energía elástica ( $G_{IC}$ ).

Es muy claro que cuando se incrementa la concentración de los co-monómeros con grupos amino en las formulaciones de cementos óseos, las propiedades a fractura de los mismos (tanto la tenacidad como la energía) tienden a aumentar en comparación con las formulaciones que no poseen co-monómeros (control o referencia). Esto significa que se producirá un retardo en la fractura o falla del material debido a que los materiales preparados tienen una mayor capacidad de retardar la propagación de grietas. Esta tendencia ya ha sido reportada en la

literatura por May-Pat *et al* 2012, y ha sido atribuida a la generación de copolímeros de MMA y los co-monómeros con grupos amino, que poseen una Tg menor que la del PMMA. Adicionalmente, la presencia de una cantidad ligeramente mayor de monómero residual en estos últimos también parece incidir en los resultados. A pesar de que los cementos preparados con METE y los formulados con DEAEM mostraron una tendencia similar, el análisis estadístico mostró que el aumento en las propiedades de fractura solo fue significativo, respecto al control, cuando el co-monómero utilizado fue el METE.

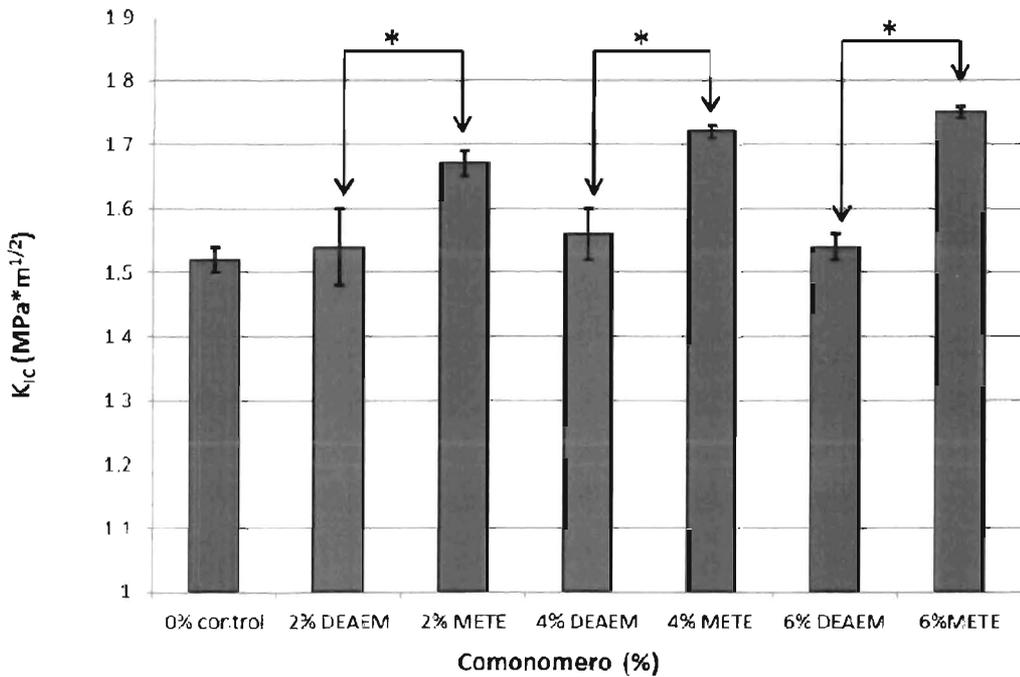
Los resultados también revelaron que las formulaciones preparadas con el co-monómero METE tuvieron mejores propiedades a fractura que las preparadas con DEAEM, lo que significa que las primeras tienen mayor capacidad para absorber energía en comparación con las segundas. En principio esto pudiera parecer inesperado ya que la presencia de un anillo aromático en la estructura del METE supone la obtención de un material (cemento) más rígido que el generado por su contraparte alifática (DEAEM); sin embargo, la contribución del anillo aromático en la rigidez final del material parece no ser significativa como lo demuestran los resultados de la Tg obtenidas para los cementos preparados, los cuales fueron de 87°C para el cemento alifático y de 89°C para el cemento aromático, ambos con los mayores porcentajes de co-monómero (6%).

Así, se puede mencionar que las formulaciones generadas en este estudio tienen la ventaja de:

- a) Cumplir con los requerimientos establecidos por el estándar internacional de cementos óseos ISO 5833 en cuanto a módulo a flexión, así como de resistencia a compresión y flexión (Solís, J. A., 2012). Lo anterior es importante ya que las formulaciones con altos porcentajes de co-monómeros alifáticos, como los preparados con el co-monómero DEAEM, no cumplen con este requisito. (Cervantes, J.M., 2005; Cisneros, O., *et al* 2011).
- b) Las probetas ensayadas en los ensayos de fractura cumplen con los requerimientos de la ASTM-D5045 en cuanto a la validez de los ensayos

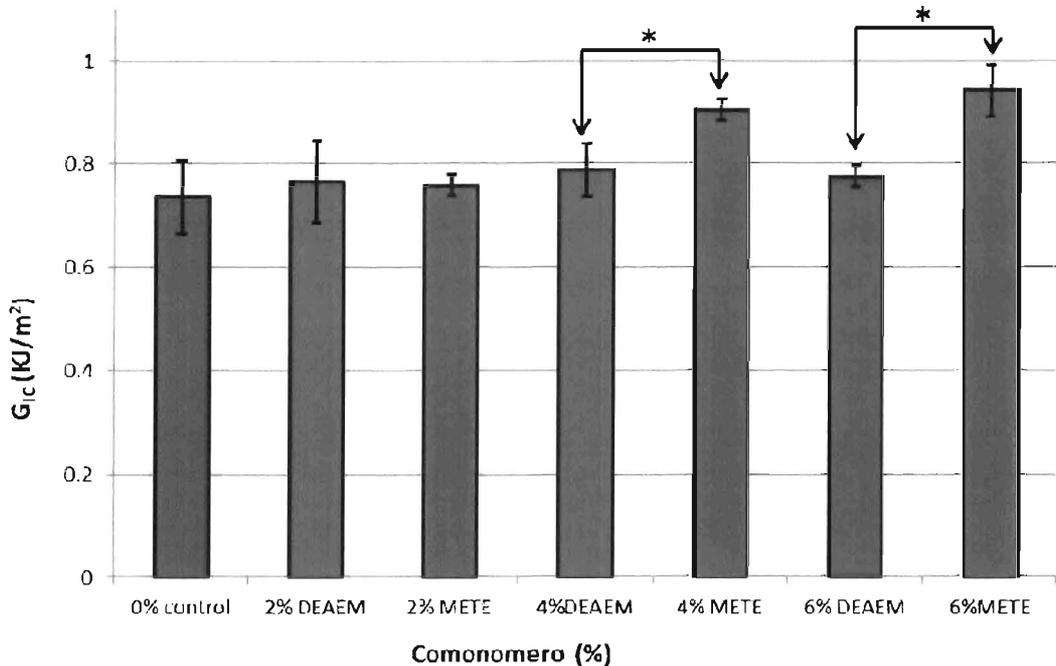
hechos siguiendo el enfoque de la mecánica de fractura elástico lineal, la cual no es satisfecha por algunas formulaciones con co-monómeros alifáticos debido a su bajo modulo elástico.

- c) Los cementos preparados con el METE tienen mejores propiedades a fatiga y a fractura que sus contrapartes alifáticas (cementos preparados con DEAEM), manteniendo, muy probablemente su bioactividad.



\* Diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ )

Figura 3.8 Resultados de  $K_{IC}$  de los cementos preparados en este estudio.



\* Diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ )

**Figura 3.9 Resultados de G<sub>IC</sub> de los cementos preparados en este estudio.**

### 3.2.3 Resultados de los ensayos mecánicos de tensión

En la tabla 3.1 se presentan los valores obtenidos en los ensayos de tensión realizadas a los cementos preparados con los distintos co-monómeros. Los valores de resistencia a tensión fluctúan entre 29 y 36 MPa, mientras que el módulo se encuentra entre 1000 y 1270 MPa. Los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo de valores reportados en la literatura, para cinco formulaciones de cemento óseo comercial, los cuales arrojaron valores de resistencia máxima a la tensión en un intervalo de 24-49 MPa (Lewis, G., 1997).

El análisis de varianza de las resistencias a tensión reveló que solamente las formulaciones preparadas con DEAEM al 2 y 6 %, presentaron diferencias estadísticas significativas en comparación con las formulaciones que contenían los mismos porcentajes del comonomero METE (2 y 6 %). Las formulaciones preparadas con 4% de los co-monómeros DEAEM y METE no presentaron

diferencia significativa. En lo que refiere al módulo elástico, (E), solamente las formulaciones con 2% de co-monómero presentaron diferencia estadística, siendo las que poseen METE las que exhibieron un menor modulo elástico.

Los ensayos a tensión se realizaron con la finalidad de encontrar el valor del límite de esfuerzo máximo, ( $\sigma_f$ ), para poder tomarlo como referencia en los ensayos de fatiga, las cuales, como se mencionó anteriormente, se realizaron bajo cargas de flexión. Esta decisión fue tomada, debido a que las prótesis de cadera, *in vivo*, están propensas a presentar fallas por tensión, incluso, antes de presentar falla por flexión. Además, el desgaste por fatiga de un material puede ser provocado principalmente por las tensiones elevadas que se producen en cargas cíclicas o, en menor medida, por los esfuerzos cortantes que terminan por delaminar las superficies y llegar al fallo. Para ello, la elasticidad y rigidez del material determinarán su capacidad de adaptarse a las exigencias de la articulación. (Berli, E., et al 2003).

**Tabla 3.1 Resultados de los ensayos mecánicos en tensión de cementos óseos modificados con co-monómeros DEAEM y METE,  $p \leq 0.05$ .**

Formulación	Co-monómero (%)	Esfuerzo máximo ( $\sigma$ ) (MPa)	Módulo elástico (E) (MPa)
1	0%	36.2 ± 0.03	1256 ± 24
2	2% DEAEM	37.1 ± 0.96	1262 ± 10
3	2% METE	35.2 ± 1.00	1176 ± 20
4	4%DEAEM	34.1 ± 0.46	1167 ± 20
5	4% METE	33.7 ± 1.20	1106 ± 41
6	6% DEAEM	30.9 ± 0.40	1050 ± 44
7	6% METE	29.0 ± 0.60	1045 ± 57

\*Diferencia estadísticamente significativa, ( $p \leq 0.05$ )

### 3.3 Resultados de la caracterización fisicoquímica de los cementos óseos.

#### 3.3.1 Resultados de la prueba de ángulo de contacto en agua

El ángulo de contacto es un parámetro que se usa en materiales para caracterizar las propiedades de humectabilidad de éstos. La medida del ángulo de contacto es por ello importante, en especial en biomateriales, ya que puede proporcionar una idea del carácter hidrófilo / hidrófobo de la superficie.

Los valores del ángulo de contacto ( $\Theta$ ) en agua obtenidos para los cementos óseos experimentales se muestran en la tabla 3.2; éstos fueron obtenidos suponiendo la misma rugosidad para todas las muestras. La gota de agua fue depositada con una micropipeta de la marca comercial Eppendorf, siendo de 10 microlitros cada una. Como se puede observar, un aumento en la concentración del METE y del DEAEEM en la formulación del cemento produce una disminución del ángulo de contacto respecto de la formulación control, (PMMA). Lo anterior indica que la incorporación de los monómeros con grupos amino a las formulaciones de cemento aumenta el carácter hidrófilo de éstas. Esta conducta ha sido reportada con anterioridad (Cervantes *et al.* 2007) y es debida a la protonación que puede experimentar el grupo amino presente en el cemento, al entrar en contacto con agua. Lo anterior es deseable ya que la adhesión celular se lleva a cabo, de una mejor manera, en superficies parcialmente hidrófilas en comparación con las hidrófobas.

El análisis de varianza realizado a los resultados de esta prueba mostró que, en general, existe diferencia estadística significativa entre las formulaciones que poseen el co-monómero alifático, respecto de las que contienen el correspondiente co-monómero aromático, a la misma concentración. Lo anterior se observó para las formulaciones con 2 y 6% de co-monómero, pero no en aquellas formuladas con 4% de éstos. Cuando la concentración del comonómero es baja (2%), el monómero aromático muestra un menor ángulo de contacto que el alifático. En contraste, cuando es alta (6%), se observa el fenómeno contrario. Lo

anterior podría explicarse si se considera que la contribución hidrofóbica del anillo aromático se vuelve relevante al 6% de METE, anulando la contribución hidrofílica generada por la protonación del grupo amino.

Además, se observó que las formulaciones preparadas con el monómero alifático (DEAEM) presentan una disminución del ángulo de contacto, estadísticamente significativa, al incrementar el porcentaje del co-monómero en la formulación. Los cementos preparados con METE exhiben una conducta similar, aunque en este caso, los cambios detectados en los valores de ángulo de contacto no fueron estadísticamente significativos.

Por lo tanto, la presencia de un anillo aromático en la nueva formulación de cemento parece no modificar de manera significativa las características hidrofílicas del material otorgadas por el grupo amino.

**Tabla 3.2 Ángulo de contacto ( $\Theta$ ) en agua de los cementos experimentales, con ANOVA de una vía Tukey,  $p \leq 0.05$ .**

Formulación #	Co-monómero (%)	Ángulo de contacto en agua
1	0	74.7 + 1.3
2	2 DEAEM	69.7 + 1.6
3	2 METE	66.9 + 1.8
4	4 DEAEM	66.4 + 2.3
5	4 METE	66 + 2.0
6	6 DEAEM	58 + 2.1
7	6 METE	65.6 + 1.8

\*Diferencia estadísticamente significativa, ( $p \leq 0.05$ )

### 3.3.2 Resultados de la determinación del peso molecular

Los valores del peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), Promedio en Peso, ( $M_w$ ) y el Índice de Polidispersidad, ( $M_w/M_n$ ), obtenidos para los cementos se muestran en la Tabla 3.3. En general, los co-monómeros con grupos amino tienen mayores pesos moleculares que el MMA, por lo que al polimerizar generan cadenas con pesos moleculares más grandes. Interesantemente, los cementos preparados con el monómero alifático tuvieron mayores pesos moleculares que aquellos formulados con el monómero aromático a pesar de que este último tiene un mayor peso molecular. Esto podría estar asociado con las razones de reactividad de los diferentes monómeros involucrados en la polimerización. Además, se debe mencionar que el monómero METE presenta una viscosidad mayor que el DEAEM, muy probablemente debido a la diferencia de peso molecular existente entre ellos (319.25 g/mol vs 185 g/mol), por lo que es probable que las moléculas del monómero aromático presenten mayor dificultad para desplazarse en el sistema durante el proceso de la polimerización y, por consiguiente, afectar el crecimiento de la cadena.

**Tabla 3.3 Peso Molecular, Promedio en número ( $M_n$ ), Promedio en Peso, ( $M_w$ ) e índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ).**

Formulación	Co-monómero (%)	Peso molecular Promedio en número, $M_n$	Peso molecular Promedio en peso, $M_w$	Índice de Polidispersidad, ( $M_w/M_n$ )
1	0%	140,990	427,750	3.03
2	2% DEAEM	193,810	497,860	2.56
3	2% METE	156,110	452,490	2.89
4	4%DEAEM	212,490	502,540	2.36
5	4% METE	155,690	463,690	2.97
6	6% DEAEM	187,670	503,640	2.68
7	6% METE	204,380	497,000	2.43

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo nos permiten concluir lo siguiente:

Los cementos preparados con el METE tuvieron mejores propiedades de resistencia a la fatiga y mayor tenacidad a la fractura que aquellos formulados con el DEAEM. Lo anterior, permite confirmar la hipótesis planteada en este trabajo que señala que la incorporación de un anillo aromático a la estructura del co-monomero con grupo amino generará cementos con mejores propiedades mecánicas.

El peso molecular de los cementos no es un parámetro que gobierne el comportamiento a fatiga de los cementos óseos preparados con monómeros con grupos amino, ya que las formulaciones preparadas con METE mostraron un mejor desempeño a fatiga que las formuladas con DEAEM, aunque estas últimas tuvieron mayores pesos moleculares.

El desempeño a fatiga de los cementos preparados con el METE fue similar al exhibido por la marca comercial Zimmer, aunque todavía se encuentran lejos de alcanzar a la marca Simplex P.

La presencia de un anillo aromático en la nueva formulación de cemento parece no modificar de manera significativa las características hidrofílicas del material otorgado por el grupo amino.

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO

A pesar de que se obtuvieron resultados favorables en este trabajo, se recomienda realizar estudios complementarios sobre los siguientes aspectos:

Evaluar las propiedades a fatiga de los cementos estando éstos en contacto con un fluido corporal simulado.

Realizar ensayos a fatiga adicionales, con diferentes frecuencias y valores de carga, para poder construir las curvas S-N, y determinar con mayor precisión, la tendencia de vida a fatiga de los cementos formulados con los distintos comonomeros.

Es recomendable esterilizar los componentes del cemento y realizar ensayos a fatiga para poder conocer el efecto de este proceso en el tiempo de vida útil de los mismos.

## Referencias

1. Acuña-González N. (2001), Ph.D. Thesis, The effect of Micro-organisms on the Corrosion Fatigue Performance of Stainless Steel in Natural Seawater. National University of Mexico, Mexico. Pag. (pendiente)
2. Acuña-Gonzalez N. May-Pat A., Cervantes M., Alonzo-Medina G., Ontiveros J. (2014). Mechanical behaviour of acrylic bone cement modified with monomers containing. Amine groups. 5th International Conference "Fracture Mechanics of Materials and Structural Integrity". Editor V.V. Panasyuk. Pag. 449-456.
3. Arana, J.L. González, J.J. (2002) Mecánica de Fractura. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Tema 6 y 7.
4. Arresis López J. V. (2011). Verificación de las características físicas y propiedades mecánicas de barras de acero para refuerzo, utilizadas en las construcciones de uso comercial y vivienda unifamiliar en el municipio de Mixco. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería. Universidad de San Carlos, Guatemala. Capítulo 1, Pag. 9-10.
5. Ávila, G.E., 2004. Estudio de la retracción y el agrietamiento de arcillas: aplicación a la arcilla de Bogotá. Tesis para optar al título de Doctor en Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña – España. Pag. 137.
6. Berli, M. E., Di Paolo, J. (2003) Un modelo de lubricación poro-elastohidrodinámica para una prótesis de cadera. Solución numérica vía elementos finitos. IX Jornadas Internacionales de Ingeniería Clínica y Tecnología Médica, Paraná, Argentina. Pag. 1 y 14.
7. Blanco-Sánchez, E. (2007). Modelo computacional del efecto combinado de la temperatura y la frecuencia de carga sobre el crecimiento de grieta en la fatiga del policloruro de vinilo clorado (CPVC) utilizando el método de los elementos de contorno, Tesis de maestría, Universidad central de Venezuela, Caracas, Venezuela, Capítulo 1. Pag. 32-34

8. Bogdal, D. Pielichowski, J., Boron, A. (1997). Application of Diol Dimethacrylates in Dental Composites and Their Influence on Polymerization Shrinkage. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 66, Pag 2333-2337.
9. Canul-Chuil, A. Vargas-Coronado, R. Cauich-Rodríguez, J.V. Martínez-Richa, A. Fernández, E. Nazhat, S. (2003). Comparative study of bone cements prepared with Either HA or Alpha-TCP and functionalized methacrylates. *Journal Biomedical Materials Research Part B Applications Biomaterials*, Vol. 64B. Pag. 27-37.
10. Cervantes-Uc, J.M. (2005). Estudio de la relación estructura-propiedades en cementos óseos acrílicos preparados con monómeros alifáticos y aromáticos, Tesis de Doctorado, UAM Iztapalapa, México, Capítulos 1 y 2.
11. Cervantes-Uc, J.M., Cauich-Rodríguez, J.V., Vázquez-Torrez, H. (2007). Structure-property relationships of DEAEM-containing bone cements: effect of the substitution of a methylene group by an aromatic ring. *Journal Biomaterials Science: Polymer Edition*, Vol 18, Pag. 1-16.
12. Cisneros, O, G. (2009). Preparación y caracterización de cementos óseos acrílicos para vertebroplastia percutánea y cifoplastia, Tesis de Maestría, CICY Mérida, México, Capítulo 1.
13. Cisneros, O, G., Cauich-Rodríguez J, V., Cervantes-Uc, J, M., Vázquez, B., San Román, J. (2011). Combined Influence of Barium Sulfate Content and Co-monomer Concentration on Properties of PMMA Bone Cements for Vertebroplasty. *Journal of Biomaterials Science* Vol. 22, Pag. 1563–1580.
14. Coltters, Raul. (2003). Análisis de fractura, Fatiga. <http://www.analisisdefractura.com/fatiga.htm#>
15. Davies, J., Burke, D., O'Connor, D., Harris, H. (1987). Comparison of the Fatigue Characteristics of Centrifuged and Uncentrifuged Simplex P Bone Cement. *Journal of Orthopaedic Research*. Vol 5. Pag. 366-37.
16. Deb Sanjukta, (2008). Orthopaedic bone cement. Editorial CRC, pag. 266
17. Dieter, G., (1988), *Mechanical Metallurgy*, Singapore: McGraw-Hill Book Co. pag 751

18. Dominguez, J. P. (2010). Análisis y determinación de la falla en el empotre de la semiala-fuselaje de una aeronave tipo Helio Courier, Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México. Pag. 44.
19. Dunne, N.J., Orr J.F., Mushipe, M.T., Eveleigh, R.J. (2003). The relationship between porosity and fatigue characteristics of bone cements. *Biomaterials*. Vol 24. Pag.239 –245.
20. Elguero, J., Alkorta, I., Pardo, C., Claramunt, R. M., & Santa María, M. D. (2004). Resonancia Magnética Nuclear de Protón. Aplicaciones en Química Orgánica. [Internet]. Madrid, España: Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia. Disponible en: <http://www.uned.es/dpto-quim-org-bio/pdf/RMN%20Parte1.pdf>
21. Gil, I., (2011) La función de distribución de Weibull en los ensayos de fiabilidad. <https://es.scribd.com/doc/52058609/Distribucion-de-Weibull>.
22. Ginebra, M. P., Aparicio, C., Albuixech, E., Fernandez, E., Gil, F.J., Planell, J.A. (1999) Improvement of the mechanical properties of acrylic bone cements by substitution of the radio-opaque agent. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* Vol. 10, Pag 733-737.
23. Graham, J., Pruitt, L., Reis, M., Gundiah, N. (2000) Fracture and fatigue properties of acrylic bone cement: the effects of mixing method, sterilization treatment, and molecular weight. *Journal Arthroplasty*. Vol 15.Pag. 1028 – 1035.
24. Hansen, D.; Jensen, J. S. (1992) Mixing does not improve mechanical properties of all bone cements. *Acta Orthopedic Scand*. Vol. 63, Pag. 13-18.
25. Harper E.J., Bonfield W. (2000). Tensile characteristics of ten commercial acrylic bone cements. *Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials*. Vol. 53. Pag. 605–616.
26. Harrigan, T.P. and Harris, W.H., "A Three-Dimensional Non-Linear Finite Element Study of the Effect of Cement-Prosthesis Debonding in Cemented Femoral Total Hip Components," *Journal of Biomechanics*, Vol. 24, pp. 1047-58, 1991.

27. Islas-Blancas, M.E., Cervantes-Uc, J.M. Vargas-Coronado, R. Cauch-Rodríguez, J.V. Vera-Graziano, R. Martínez-Richa, A. (2001). Characterization of bone cements prepared with functionalized methacrylates and hydroxyapatite, *Journal Biomaterials Science: Polymer Edition*. Vol. 12. Pag.893-910.
28. Jacobs, C, Hershey, P. (2000), Bone Cement Compositions, United States Patent Number, 6,020,396.
29. Krause, W, Mathis, R.S. (1988) Fatigue properties of acrylic bone cements: review of the literature. *Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials*. Vol.22. Pag. 37-53.
30. Lewis, G. (1997). Properties of Acrylic Bone Cement: State of the Art Review. *Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials*. , Vol. 38, Pag.155-182.
31. Lewis, G. (2000). Relative Roles of Cement Molecular Weight and Mixing Method on the Fatigue Performance of Acrylic Bone Cement: Simplex® P versus Osteopal®. *Journal Biomedical Materials Research*. Vol. 53. Pag. 119-130.
32. Lewis, G. (2005) Injectable Bone Cements for Use in Vertebroplasty and Kyphoplasty: State-of-the-Art Review, *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*. Vol 76B. Pag 456-468.
33. Lewis, G., (2003). Fatigue Testing and Performance of Acrylic Bone-Cement Materials: State-of-the-Art Review, *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*. Vol. 66. Pag. 457-486.
34. Lewis, G., Austin, G. (1994) Mechanical Properties of Vacuum-Mixed Acrylic Bone Cement. *Journal of Applied Biomaterials*, Vol. 5, Pag.307-314.
35. Lewis, G., Janna, S., Carroll, M. (2003) Effect of test frequency on the in vitro fatigue life of acrylic bone cement. *Journal of Biomaterials*. Vol. 24 Pag. 1111–1117
36. Lewis, G., Mladi, S., (2000). Correlation between impact strength and fracture toughness of PMMA-based bone cements. *Journal of Biomaterials*. Vol. 21. Pag 775-781.

37. Li, Chaondi., Granger Christopher, H. Del Schutte Jr., Biggers Sherrill B. Jr., Kennedy John M., Latour Robert A. Jr. (2002). Progressive failure analysis of laminated composite femoral prostheses for total hip arthroplasty. *Biomaterials* 23 (2002) 4249–4262
38. Licea-Clavarie, A. Rogel-Hernández, E. López-Bravo, J.A. (2003). A facile synthesis route for carboxyaryl-metacrylates: a way to obtain aromatic polyelectrolytes. *Designed Monomers and Polymers*. Vol. 6. Pag. 67-87.
39. Lindén Ulf. (1989). Fatigue properties of bone cement. Comparison of mixing techniques. *Acta Orthopedic Scand*, Vol. 4 Pag. 431-433.
40. May-Pat, A. Cervantes-Uc, J.M. Flores-Gallardo, S.G. (2013) Essential work of fracture: An approach to study the fracture behavior of acrylic bone cements modified with comonomers containing amine groups. *Journal of Polymer Testing*, Vol. 32. Pag. 291–298
41. May-Pat, A. Herrera-Kao, W. Cauich-Rodriguez, J.V. Cervantes-Uc, J.M. Flores-Gallardo, S.G. (2012) Comparative study on the mechanical and fracture properties of acrylic bone cements prepared with monomers containing amine groups,. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* Vol. 6. Pag. 95–105.
42. Murphy, B.P., 2001, Aspects of the fatigue behaviour of acrylic bone cement, A thesis submitted to the University of Dublin in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor in Philosophy. Trinity College Dublin. Irlanda. Cap 1.
43. Nicholson J. W. (2002). *The chemistry of medical and dental materials*. RSC Materials Monographs, Edit Royal Society of Chemistry, Series Editor J.A Connor. Cap. 1, Pag. 1.
44. Ontiveros, J. A., 2012, Estudio de la resistencia a la fatiga de un cemento óseo base PMMA, modificado con un monómero base amino. Proyecto de investigación, Universidad Anáhuac Mayab, Mérida, México. Pag. 18
45. Ormsby, R. McNally, T. (2012). Fatigue and biocompatibility properties of a poly(methyl methacrylate) bone cement with multi-walled carbon nanotubes. *Acta Biomaterialia*, Vol. 8, Pag. 1201-1212.

46. Pages, E. Iborra, J. (2007). Artroplastia de cadera. Sección Rehabilitación Osteoarticular Servicio de Rehabilitación y Medicina Física, Hospital Vall d'Hebron, Pso. Vall d'Hebron, 119-129, Barcelona, España.
47. Piña, M.C. (1998). La física en la medicina. SEP; FCE; CONACYT. México. [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sc\\_14.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sc_14.htm)
48. Ratner, B.D. Hoffman, A.S. Schoen, F.J. Lemons, J.E. (2004). An introduction to materials in medicine. Biomaterials Science: (Ed) Ratner. EUA, Academic Press, Pag. 1-3.
49. Schijve, J. (1993) A normal distribution or a Weibull for fatigue test. Fatigue & Fracture of Engineering & Structures. Vol. 16 Issue 8, Pag. 851-859.
50. Shah V. (1984). Handbook of plastic testing technology. New York, Edit. John Wiley and Sons Inc., Pag. 7-9
51. Smith, W. Hashemi, J. (2004). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta Edición. McGraw Hill. México. 2004. Pag. 213
52. Solis Ruiz, J. A. (2012). Efecto del Contenido de Sulfato de Bario y de la Concentración de METE sobre las Propiedades Físicoquímicas y Mecánicas de Cementos Óseos para Vertebroplastía y/o Cifoplastía, Tesis de Licenciatura. FIQ-UADY, Mérida, Pag. 46.
53. Soltesz, U. (1994). The influence of loading conditions on the life-times in fatigue testing of bone cements. Journal of Materials Science: Materials in Medicine Vol 5 Pag. 654-656
54. Vargas, R. Cervantes J.M. Cauich, J.V. Vera, R. Martínez, A. (2001). Estudio de las propiedades de cementos óseos preparados con metacrilatos funcionalizados e hidroxiapatita, Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica, Vol. 22, pág 54 – 60.
55. Verdonschot, N. and Huiskes, R. (1994) "Creep Behavior of Hand-Mixed Simplex P Bone Cement Under Cyclic Tensile Loading," Journal of Applied Biomaterials, Vol. 5, pp. 235-43.

56. Wang, H.H. Lin, F. (1991), Modification of nylon-6 with wholly rigid poly(*m*-phenylene isophthalamide. Journal of Applied Polymer Science Vol. 43, Pag 2040-2052.
57. Wang, M. (2003). Developing Novel Biomaterials for New Challenges, Materials Science and Technology in Engineering Conference – Now, New and Next. The Hong Kong Institute of Engineers, Hong Kong, Pag. 1.
58. Williams, D. F. (1987). Definitions in Biomaterials, Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials. Amsterdam: Elsevier. Pag. 72.
59. Williams, D.F. (1999). Williams dictionary of biomaterials, Liverpool University Press. Pag. 42