



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

**Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos**

**EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE AGENTES  
DE CONTRASTE SOBRE LAS PROPIEDADES DE  
CEMENTOS ÓSEOS**

Tesis que presenta:

Ena Deyla Bolaina Lorenzo

En opción al título de

Maestro en Ciencias  
Materiales Poliméricos

Mérida Yucatán, México  
Noviembre de 2012.





Centro de Investigación Científica de  
Yucatán A.C.



Fogario en Ciencias en Materiales Poliméricos

# EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE AGENTES DE CONTRASTE SOBRE LAS PROPIEDADES DE CEMENTOS ÓSEOS

Tesis que presenta:

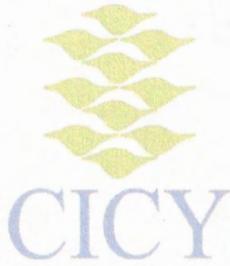
Ena Delya Bolina Lorenzo

En opción al título de

Maestro en Ciencias  
Materiales Poliméricos

Mérida Yucatán, México  
Noviembre de 2012.





## **RECONOCIMIENTO**

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

**EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE AGENTES DE CONTRASTE SOBRE LAS PROPIEDADES DE CEMENTOS ÓSEOS**

**perteneciente 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. Alejandro Ávila Ortega**

**Atentamente,**

---

**Dr. Felipe Vazquez Flota**

**Coordinador de Docencia**

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



Mérida, Yucatán, México; a 27 de Julio de 2012

### **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 regirán 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.



---

Ena Deyla Bolaina Lorenzo



## DEDICATORIA

A Dios

A mis padres Sr. Dilio Bolaina García y Sra. María del Carmen Lorenzo Suárez,  
por su fé en mí y en ver este proyecto terminado.

A quienes son el impulso de mi vida, mis hermanos

Rudemar.

Yareli Naythel y

Citlali Itzel,

porque el amor es capaz de superar cualquier distancia. Gracias por los juegos,  
conversaciones y los momentos vividos, y sobre todo por creer en mí.

A mi esposo José de Jesús por estar conmigo.

A Mario Rafael por ser partícipe de la recta final.

A mis amigos Evelin y Raúl, por su apoyo y amistad incondicional.



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada Núm. de CVU 336848, para cubrir los gastos de manutención.

Agradezco al Consejo Regional Sur Sureste de la ANUIES por la beca otorgada para Movilidad Estudiantil 2010-2011, a través de la Coordinación General de Relaciones Interinstitucionales de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Sinceramente, al Dr. José Manuel Cervantes Uc, porque con su gran apoyo como mentor y amigo fue posible la realización de esta investigación. Gracias a su orientación en el proyecto, y sin imposiciones esta tesis es una realidad. Reconozco la importancia de sus conocimientos y su generosidad por brindarlos. Agradezco la confianza en mí y por darme la oportunidad de ser partícipe de sus proyectos.

Al doctor Alejandro Ávila Ortega (UADY) por su disponibilidad y las facilidades otorgadas para la realización del tratamiento con plasma.

Mi más sincero agradecimiento al Q. I. Santiago Duarte, a la Q. I. Rossana Vargas y al M. C. Wilberth Antonio Herrera Kao por su ayuda técnica y su apoyo incondicional.

A todos mis amigos de Mérida, mis compañeros de generación y especialmente al grupo de Biomateriales por su amistad y apoyo sincero.



# ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABLAS.....	xviii
RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	3
INTRODUCCIÓN .....	5
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO .....	7
1.1 Cementos óseos .....	7
1.1.1 Componentes de los cementos óseos .....	7
1.1.2 Ventajas y desventajas del uso de cementos óseos .....	10
1.2 Métodos de modificación superficial .....	12
1.2.1 Agentes de acoplamiento tipo silano .....	13
1.2.2 Tratamiento con plasma .....	15
1.3 Antecedentes .....	18
1.4 Objetivo.....	21
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL .....	23
2.1 Materiales .....	23
2.2 Funcionalización de los agentes de contraste .....	23
2.2.1 Tratamiento superficial con un agente de acoplamiento tipo silano .....	23
2.2.2 Modificación superficial con plasma de MMA.....	24
2.2.3 Funcionalización con plasma de O <sub>2</sub> y pos-tratamiento con un agente de acoplamiento tipo silano .....	25
2.3 Caracterización de las partículas modificadas.....	26
2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier .....	26

2.3.2	Ángulo de contacto.....	26
2.3.3	Análisis termogravimétrico .....	26
2.3.4	Microscopía electrónica de barrido.....	26
2.4	Preparación de los cementos óseos .....	27
2.5	Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los cementos óseos..	27
2.5.1	Parámetros de curado .....	27
2.6	Determinación de las propiedades mecánicas de los cementos óseos .....	28
2.6.1	Ensayos a tensión.....	29
2.6.2	Ensayos a compresión .....	29
2.6.3	Ensayos a flexión .....	29
CAPITULO 3. SULFATO DE BARIO .....		31
3.1	Caracterización de las partículas modificadas .....	31
3.1.1	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.1.2	Angulo de contacto.....	35
3.1.3	Análisis termogravimétrico .....	37
3.1.4	Microscopía electrónica de barrido.....	39
3.2	Efecto de la incorporación de las partículas modificadas sobre las propiedades de cementos óseos .....	41
3.2.1	Parámetros de curado .....	41
3.2.2	Determinación de las propiedades mecánicas de los cementos óseos	43
3.3.	Microscopia electrónica de barrido .....	50
CAPITULO 4. DIÓXIDO DE CIRCONIO.....		53
4.1	Caracterización de las partículas modificadas .....	53
4.1.1	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	53

4.1.2 Angulo de contacto.....	56
4.1.3. Análisis Termogravimétrico .....	59
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido.....	61
4.2 Efecto de la incorporación de las partículas modificadas sobre las propiedades mecánicas de los cementos óseos .....	63
4.2.1 Parámetros de curado.....	63
4.2.2 Determinación de las propiedades mecánicas de los cementos óseos	66
4.3. Microscopia electrónica de barrido. ....	72
CONCLUSIONES.....	75
RECOMENDACIONES .....	77
BIBLIOGRAFÍA .....	79



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Iniciación .....	9
Figura 1.2 Propagación .....	9
Figura 1.3 Recombinación de radicales .....	9
Figura 1.4 Estructura general de un agente de acoplamiento tipo silano .....	14
Figura 1.5 Mecanismo de reacción del silano sobre un sustrato .....	14
Figura 2.1 Estructura del agente de acoplamiento tipo silano .....	24
Figura 2.2 Esquema del reactor para la generación de plasma .....	25
Figura 2.3 Forma y medidas de probetas para los ensayos mecánicos: a) Tensión, b) Compresión y c) Flexión.....	30
Figura 3.1 Espectros de FTIR del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y sometido a silanización convencional; (a) FTIR-TS y (b) FTIR-DRIFT.....	32
Figura 3.2 Espectros de FTIR del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT .....	33
Figura 3.3 Espectros de FTIR del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT .....	34
Figura 3.4 Imágenes de SEM del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y silanizadas al 2% y 5% .....	40
Figura 3.5 Imágenes de SEM del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA .....	40
Figura 3.6 Imágenes de SEM del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratados con plasma de oxígeno y postratamiento con MPS.....	41
Figura 3.7 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión.....	45
Figura 3.8 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión.....	45

Figura 3.9 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a flexión y (b) Módulo a flexión. ....	47
Figura 3.10 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a la flexión y (b) Módulo a flexión.....	47
Figura 3.11 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos con partículas de BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.....	49
Figura 3.12 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos con partículas de BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.....	50
Figura 3.13 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con BaSO <sub>4</sub> (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de MMA a 15W y (c) tratado con plasma de 70W.....	51
Figura 3.14 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con BaSO <sub>4</sub> (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de O <sub>2</sub> _15W (c) tratado con plasma de O <sub>2</sub> _70W y (d) tratado con plasma de O <sub>2</sub> _15W y 5%MPS.....	52
Figura 4.1 Espectros de FTIR del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y el sometido a silanización convencional (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT .....	54
Figura 4.2 Espectros de FTIR del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT.....	55
Figura 4.3 Espectros de FTIR del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT .....	56
Figura 4.4 Imágenes de SEM del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y silanizadas al 2 y 5%. ...	61
Figura 4.5 Imágenes de SEM del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA.....	62

Figura 4.6 Imágenes de SEM del $ZrO_2$ sin tratamiento y tratados con plasma de oxígeno y postratamiento con MPS.....	62
Figura 4.7 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de $ZrO_2$ sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión. ....	67
Figura 4.8 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de $ZrO_2$ sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión.....	68
Figura 4.9 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de $ZrO_2$ sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a flexión y (b) Módulo a flexión.....	69
Figura 4.10 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de $ZrO_2$ sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a la flexión y (b) Módulo a flexión.....	70
Figura 4.11 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos con partículas de $ZrO_2$ sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión. ....	71
Figura 4.12 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos preparados con partículas de $ZrO_2$ sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.....	71
Figura 4.13 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con $ZrO_2$ (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de MMA a 15W y (c) tratado con plasma de 70W.....	73
Figura 4.14 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con $ZrO_2$ (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de $O_2$ _15W (c) tratado con plasma de $O_2$ _70W y (d) tratado con plasma de $O_2$ _15W y 5%MPS.....	74



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Componentes del cemento óseo de PMMA .....	8
Tabla 1.2 Monómeros metacrílicos con características radiopacas .....	11
Tabla 2.1 Tratamientos superficiales realizados a los agentes de contraste.....	27
Tabla 3.1 Ángulos de contacto en agua del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA .....	36
Tabla 3.2 Ángulos de contacto en agua del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS.....	37
Tabla 3.3 Pérdida de Masa del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA.....	38
Tabla 3.4 Pérdida de Masa del BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS .....	39
Tabla 3.5 Parámetros de curado de los cementos preparados con BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA .....	42
Tabla 3.6 Parámetros de curado de los cementos preparados con BaSO <sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS .....	43
Tabla 4.1 Ángulos de contacto en agua del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA .....	57
Tabla 4.2 Ángulos de contacto en agua del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS.....	59
Tabla 4.3 Pérdida de masa del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA .....	60
Tabla 4.4 Pérdida de Masa del ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS .....	60
Tabla 4.5 Parámetros de curado de los cementos preparados con ZrO <sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA .....	64

Tabla 4.6 Parámetros de curado de los cementos preparados con  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS ..... 65

## RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la funcionalización de partículas de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y de dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) (agentes radiopacos de las formulaciones de cementos óseos), utilizando tres métodos: 1) un tratamiento superficial con un agente de acoplamiento tipo silano: el metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, MPS; 2) la modificación superficial mediante plasma de metacrilato de metilo (MMA) y, 3) una combinación de ambos tratamientos (primero una funcionalización de las partículas radiopacas con plasma de oxígeno y luego el tratamiento con silano). La modificación superficial de las partículas inorgánicas ( $\text{BaSO}_4$  y  $\text{ZrO}_2$ ) fue corroborada utilizando Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Ángulo de Contacto en agua y Análisis Termogravimétrico.

Cementos óseos fueron preparados con las partículas funcionalizadas y posteriormente caracterizados en términos de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas (compresión, flexión, tensión). Los resultados indican que la  $T_{\text{max}}$  no sufre cambio significativo cuando las partículas tratadas son incorporadas a los cementos óseos, mientras que el tiempo de curado se incrementa ligeramente. Los resultados de las propiedades mecánicas indican que la resistencia a compresión aumentó con los tratamientos de plasma de MMA y plasma de oxígeno y MPS. En contraste, en las propiedades a flexión y tensión se aprecia diferentes conductas que dependen de tipo de tratamiento. Las imágenes del SEM obtenidas de las superficies de fractura de las probetas a tensión muestran que un incremento en la resistencia a tensión está relacionado con una mejor dispersión de las partículas.



## ABSTRACT

In this work, the surface modification of both barium sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ) and zirconium dioxide ( $\text{ZrO}_2$ ) particles (radiopaque agents of bone cements) was carried out by using: 1) a silane coupling agent named 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS); 2) a methyl methacrylate (MMA) plasma treatment, and 3) an oxygen plasma pretreatment followed by a MPS treatment. Surface modification of radiopaque agents was corroborated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Water contact angle and thermogravimetric analysis.

Bone cements were prepared using the functionalized particles and these were characterized in terms of their physicochemical and mechanical (compressive, flexural and tensile test) properties. Peak temperature remained without changes when functionalized particles were incorporated into bone cement formulations, whereas setting time exhibited a slight increase in comparison with cements prepared with untreated particles. Compressive strength was increased when inorganic particles were treated with either MMA plasma or oxygen plasma followed by a MPS treatment. In contrast, bending and tensile properties varied according to different surface treatments. SEM images from fracture surfaces of tensile specimens revealed that the increase in the tensile strength is closely related to the higher degree of dispersion of particles in the polymeric matrix.



## INTRODUCCIÓN

Los cementos óseos acrílicos son materiales usados para la fijación de implantes ortopédicos tales como, prótesis parciales o totales de cadera. La importancia de los cementos óseos radica en que sirven como una interfase entre el hueso y el implante, pero también transfieren y distribuyen cargas entre ellos [1, 2].

Aun cuando los cementos óseos se han estudiado y aplicado ampliamente, éstos todavía presentan problemas en su desempeño *in vivo*. Por ejemplo, la pérdida del componente femoral en una artroplastia de cadera continúa siendo la causa más frecuente de las operaciones de revisión. La reparación del componente aflojado a menudo revela no sólo la pérdida considerable de la unión entre el cemento y el hueso sino también, la presencia de una capa de tejido fibroso. El proceso de aflojamiento, que comienza con un componente femoral bien fijado al hueso y que termina con la pérdida de éste, todavía no se entiende por completo, sin embargo, la mayoría de las veces involucra la falla mecánica de varias partes del sistema implantado [3].

La adición de agentes de contraste al cemento óseo proporciona la oportunidad de un monitoreo constante para comprobar el estado del implante. El sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y el dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) son las partículas radiopacas usadas más comúnmente en las formulaciones comerciales.

Debido a la naturaleza inorgánica de los agentes de contraste, no existe una adecuada compatibilidad con la matriz de PMMA [4]. Esta incompatibilidad entre las fases polimérica e inorgánica, induce concentraciones de esfuerzos en los límites de las fases reduciendo las propiedades mecánicas de los cementos óseos. De ahí la importancia de modificar los cementos mediante la funcionalización de los rellenos inorgánicos [5].

En el capítulo 1, se describen algunas generalidades sobre los cementos óseos, además de los aspectos teóricos sobre el tratamiento superficial con agentes de acoplamiento tipo silano y la funcionalización con plasma. En el capítulo 2, se describe la metodología empleada en el desarrollo experimental. En el capítulo 3, se reportan los resultados obtenidos durante el tratamiento y caracterización

superficial del sulfato de bario, así como de los cementos preparados con este agente de contraste. De manera similar al caso anterior, el capítulo muestra los resultados obtenidos para cuando la modificación superficial se llevó a cabo con el dióxido de circonio. Finalmente, se presentan las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones para futuras investigaciones.

## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Cementos óseos

Los cementos óseos a base de polimetacrilato de metilo (PMMA) son materiales que han sido usados por años en aplicaciones ortopédicas, y que continúan siendo estudiados gracias a las diversas características que los hacen adecuados para su uso en aplicaciones médicas [6].

En 1969, John Chamley utilizó el PMMA en una artroplastia total de cadera; Gusnton aplicó la misma tecnología en un reemplazo de rodilla. El dispositivo permitió mayor movilidad mientras se mantenía fija la articulación, gracias a la estabilidad que le confería el cemento óseo [7]. El cemento rellena el espacio libre entre la prótesis y el hueso [8]; esta estrecha conexión permite la distribución y transferencia de cargas entre el hueso y el implante. Sin embargo, si la carga del exterior excede la capacidad del cemento de transferir y absorber cargas, es posible que se origine la falla por fatiga [9, 10].

#### 1.1.1 Componentes de los cementos óseos

Los cementos óseos acrílicos de PMMA consisten de dos partes: una fase sólida y una fase líquida (ver Tabla 1.1). El sólido está compuesto de perlas prepolimerizadas de PMMA, generalmente esferas de 30 a 150 micras de diámetro; peróxido de benzoilo (PBO) como iniciador y un agente de contraste para rayos-X, como el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) o el dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) [11]. Además del monómero de metacrilato de metilo (MMA), la fase líquida contiene N-N-dimetil-p-toluidina (DMTP) como activador e hidroquinona como inhibidor. La función de este último es reaccionar con cualquier radical libre y convertirlo en una especie no reactiva o de reactividad muy baja, para evitar que inicie la polimerización durante su almacenamiento [2, 12].

Tabla 1.1 Componentes del cemento óseo de PMMA

COMPONENTE LÍQUIDO (20 ml)		
Monómero de MMA		97.5% v/v
DMPT		2.5 % v/v
Hidroquinona		25 ppm
COMPONENTE SÓLIDO (40 g)		
PMMA		89 % m/m
BaSO <sub>4</sub> o ZrO <sub>2</sub>		10 % m/m
Peróxido de benzoilo		1% m/m

La reacción de polimerización inicia a partir del mezclado de ambos componentes (sólido y líquido), los cuales se encuentran en una proporción 2:1. Primero, el PBO (iniciador) reacciona con la amina terciaria de la DMPT (activador) formando radicales libres benzoilo, a temperatura ambiente [13, 14], mediante una reacción de oxidación/reducción por transferencia de electrones (figura 1.1). Los radicales libres son especies químicas que poseen electrones desapareados, por lo que son energéticamente inestables; debido a lo anterior, cuando los radicales libres encuentran un compuesto químico que posea electrones con los cuales aparearse, éstos reaccionarán con él, para tratar de estabilizarse. El doble enlace carbono-carbono de un monómero vinílico, como el del metacrilato de metilo (MMA), posee un par de electrones que pueden ser atacados por un radical libre para formar un nuevo enlace químico, entre el fragmento iniciador y, uno de los carbonos del doble enlace de la molécula del monómero. El otro electrón del doble enlace permanecerá en el átomo de carbono que no está unido al fragmento iniciador, creándose así un nuevo radical. Este nuevo radical reaccionará con otra molécula de MMA para formar un nuevo centro activo y así sucesivamente [15]. Debido a la gran cantidad de radicales libres, rápidamente se genera un gran número de cadenas poliméricas en crecimiento (figura 1.2) alcanzando masas

moleculares de 100,000 hasta 1,000,000 g/mol. Con el incremento de la viscosidad de la mezcla, se reduce la difusión de las cadenas en crecimiento y, por medio de la recombinación de dos cadenas en crecimiento (figura 1.3), se reduce drásticamente la cantidad de radicales hasta que la polimerización termina [9].

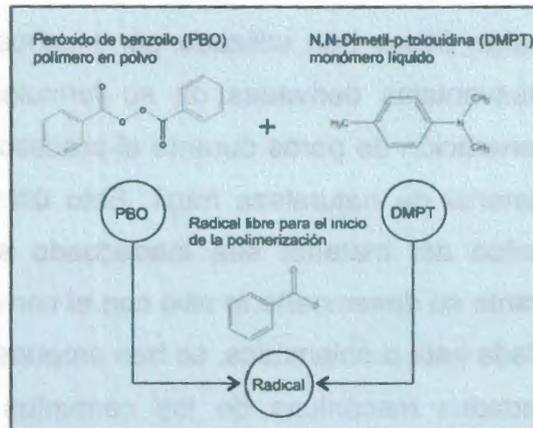


Figura 1.1 Iniciación

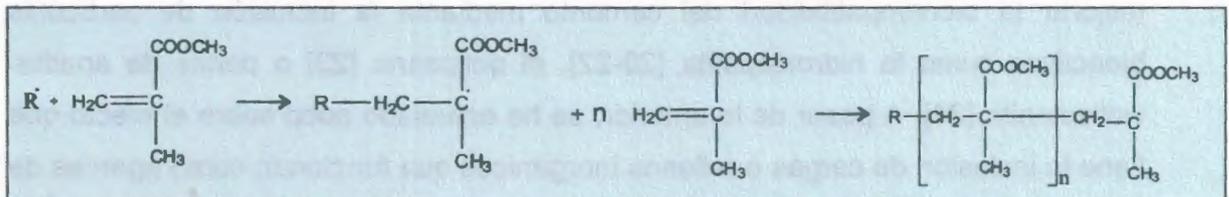


Figura 1.2 Propagación

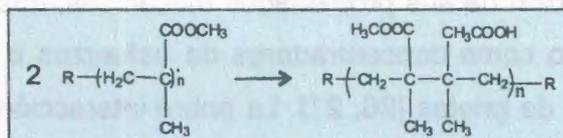


Figura 1.3 Recombinación de radicales

### **1.1.2 Ventajas y desventajas del uso de cementos óseos**

Como se mencionó anteriormente, los cementos óseos, no sólo sirven de relleno entre el implante metálico y el hueso, sino que además transfiere las cargas mecánicas entre ambos. Otras ventajas del cemento óseo incluyen curado rápido, fácil manipulación, no son biodegradables y poseen buena fijación mecánica inicial [16, 17].

Aun cuando los cementos óseos han utilizado por muchos años, éstos siguen presentando ciertas desventajas derivadas de su formulación como la pobre biocompatibilidad, la generación de poros durante el proceso de polimerización y, la obtención de un material de naturaleza frágil. Esto último ha hecho que el comportamiento mecánico del material sea inadecuado siendo susceptible a presentar fracturas durante su desempeño *in vivo* con el consiguiente aflojamiento del implante [18, 19]. Dada esta problemática, se han propuesto métodos con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los cementos óseos mediante la modificación de las formulaciones comunes, y lograr que tengan un mejor desempeño en aplicaciones ortopédicas.

La mayoría de las investigaciones sobre cementos óseos están encaminadas a mejorar la biocompatibilidad del cemento mediante la inclusión de partículas bioactivas como la hidroxiapatita [20-22], el quitosano [23] o perlas de apatita-wollastonita [24]. A pesar de lo anterior, se ha estudiado poco sobre el efecto que tiene la inclusión de cargas o rellenos inorgánicos que funcionan como agentes de contraste, mismos que son indispensables para que los cementos óseos sean radiológicamente detectables [25].

La adición de estos compuestos inorgánicos a las formulaciones de cemento conduce a una reducción de sus propiedades mecánicas, debido a que tienden a aglomerarse actuando como concentradores de esfuerzos o sitios donde puede iniciar la propagación de grietas [26, 27]. La pobre interacción interfacial entre las partículas inorgánicas y la matriz orgánica provoca la disminución de ciertas propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión, ductilidad y resistencia a la fatiga [28], aunque produce un aumento en el módulo de Young [29].

Para evitar el comportamiento antes descrito, estos agentes han sido reemplazados por monómeros metacrílicos con características radiopacas como los señalados en la Tabla 1.2 [4, 26, 30-34]. La inclusión de estos monómeros en la formulación del cemento, hace prescindir del uso de compuestos inorgánicos, como el sulfato de bario y el dióxido de circonio; y de esta manera se evitan sitios de concentración de esfuerzos, en las zonas donde el relleno inorgánico se aglomera.

Otras investigaciones se enfocan a evaluar la viabilidad del uso de nuevos agentes de contraste como el trifenil bismuto [35], salicilato de bismuto [36] y titanato de bario o estroncio [37].

Tabla 1.2 Monómeros metacrílicos con características radiopacas

Monómero radiopaco	Referencias
Metacrilato del 2-[2',3',5'-triiodobenzoil] etilo	Artola A, <i>et al.</i> Biomaterials 24 (2003) 4071-4080.
Metacrilato del 3,5-diiodin salicílico	Artola A, <i>et al.</i> Biomaterials 24 (2003) 4071-4080.
Metacrilato del 4-iodofenileno	Artola <i>et al.</i> J Biomed Mater Res Part B. 64 B (2003) 44-55.
Metacrilato de 2,5-diiodo-8-quinolilo	Ginebra <i>et al.</i> J Mater Sci-Mater M 10 (1999) 733-737. Ginebra <i>et al.</i> Biomaterials, 23 (2002) 1873-1882. Vázquez B. Biomaterials 20 (1999) 2047-2053.
Metacrilato del 2-[4-iodobenzoil]-oxo-etilo	Van Hooy-Corstjens CSJ Biomaterials, 25 (2004) 2657-2667.
Metacrilato del 2-(2-bromopropionil oxi) etilo	Rusu <i>et al.</i> , Polymer Bulletin 59 (2007) 25-30.

A pesar de los resultados aceptables obtenidos con esta clase de materiales, ninguno de éstos ha sido probado clínicamente y por lo tanto no están aprobados por los organismos que regulan el uso y aplicación de esta clase de biomateriales como la FDA (*Food and Drug Administration*) de los Estados Unidos de América. Una alternativa al uso de monómeros metacrílicos que poseen características radiopacas es el empleo de agentes de acoplamiento que generen una mejora interfacial (mejor compatibilidad) entre el agente de contraste y la matriz polimérica. Este enfoque tiene la ventaja de que, de lograrse buenos resultados, la aprobación para su uso en humanos será en menos tiempo que el que seguramente se llevará el empleo de monómeros radiopacos, pues la nueva formulación tendría los agentes radiopacos tradicionales (los cuales cuentan con la aprobación de las autoridades sanitarias respectivas, entre ellas la FDA) al que sólo se le incorporarían pequeñas cantidades de agentes de acoplamiento, mientras que en el primer caso se desconoce el efecto que los monómeros puedan tener en aspectos relacionados con la cito- y geno-toxicidad.

## **1.2 Métodos de modificación superficial**

La incorporación de agentes de acoplamiento tales como silanos es una alternativa para solucionar el problema de la interacción interfacial entre el relleno y la matriz debido a que habrá una mejor interacción entre éstos. La superficie de las partículas inorgánicas es hidrofílica, por lo que no es fácil dispersar estas partículas en una matriz hidrofóbica, de ahí surge la idea de modificar la superficie del  $\text{BaSO}_4$  a fin de lograr que sea hidrofóbica [38]. Para este propósito se han empleado varios agentes de acoplamiento capaces de introducir ciertos grupos funcionales sobre la superficie de las partículas inorgánicas.

Otra alternativa prometedora, aunque poco usual, es el recubrimiento de los compuestos inorgánicos utilizando polimerización por plasma. Un recubrimiento con una estructura química parecida a la matriz de PMMA mejorará la dispersión

de las partículas de relleno [39] en esta matriz. El tratamiento con plasma ayuda a la formación de una película sobre el compuesto inorgánico y, como consecuencia, mejorará la interacción entre las dos superficies.

### **1.2.1 Agentes de acoplamiento tipo silano**

Un silano es una molécula monomérica basada en silicio que contiene cuatro sustituyentes. Como el silicio está en la misma familia que el carbono en la tabla periódica, éste también es capaz de formar enlaces covalentes con otros cuatro átomos, aunque como es menos electronegativo que el carbono, el silicio puede experimentar reacciones que son únicas comparadas con otros compuestos orgánicos típicos. Los silanos que contienen al menos un átomo de carbono unido al silicio son llamados organosilanos. Los organosilanos pueden también tener átomos de hidrógeno, oxígeno o halógenos unidos al átomo central de silicio. Algunos de estos derivados son altamente reactivos por lo que pueden ser utilizados para formar enlaces covalentes con otras moléculas o superficies. Debido a lo anterior, los agentes de acoplamiento tipo silano se han usado por décadas para propiciar una mejor adhesión entre una variedad de sustratos inorgánicos y resinas orgánicas. La estructura general de un agente de acoplamiento tipo silano se muestra en la figura 1.4. La parte orgánica comúnmente tiene una estructura que termina en un grupo funcional o componente reactivo, el cual facilita el enlace covalente con otra molécula orgánica. La otra parte consiste de grupos reactivos unidos directamente al átomo de silicio y puede ser de varios tipos; puede contener simplemente un átomo de hidrógeno (llamado hidruro de silicio), un átomo de cloro (llamado clorosilanos), un grupo OH (llamado silanoles), o grupos con constituyentes orgánicos metil-éter o etil-éter (llamados metoxi o etoxi silanos respectivamente) [40].

Los organosilanos reaccionan típicamente con superficies hidroxiladas para formar cubiertas mono o multicapa dependiendo de las condiciones experimentales, de la naturaleza del organosilano y de la cantidad de agua. Los organosilanos, generalmente se depositan usando disolventes orgánicos, soluciones alcohólicas

acuosas o agua. El grupo halógeno o alcoxi del organosilano se hidroliza en contacto con agua y el silanol resultante forma enlaces de hidrógeno con los silanoles vecinos y/o con los hidroxilos de la superficie [41].

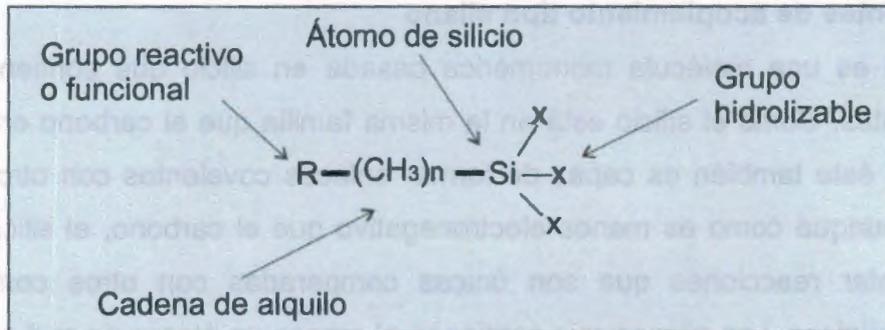


Figura 1.4 Estructura general de un agente de acoplamiento tipo silano

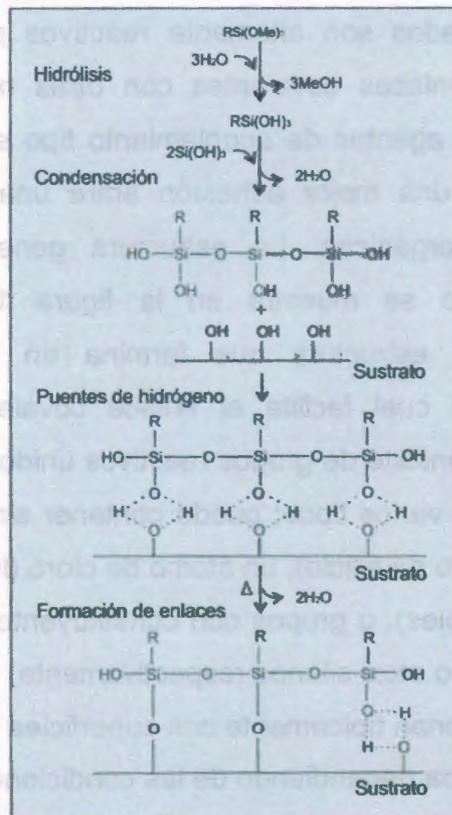


Figura 1.5 Mecanismo de reacción del silano sobre un sustrato

Los agentes de acoplamiento tipo silano más comunes son los que poseen grupos alcoxi, y a menudo tienen que ser sometidos, en primera instancia a una hidrólisis para formar un intermediario reactivo, para posteriormente acoplarse al sustrato. La hidrólisis de un alcoxisilano produce un silanol, que en realidad es la forma altamente reactiva del compuesto necesaria para el acoplamiento de éste con los hidroxilos de la superficie inorgánica [40, 42].

La reacción general de un agente de acoplamiento tipo silano se ilustra en la figura 1.5; el proceso involucra cuatro pasos. Inicialmente, tiene lugar la hidrólisis para la formación de silanoles; el siguiente paso es la condensación de los oligómeros; después de esto, los oligómeros se unen con los grupos OH del sustrato por medio de enlaces de puentes de hidrógeno y, por último, durante el secado o curado, se forman enlaces covalentes con el sustrato con la consiguiente pérdida de agua. Aunque se describe de forma secuencial, estas reacciones pueden ocurrir simultáneamente después de la etapa inicial de hidrólisis [43].

### **1.2.2 Tratamiento con plasma**

El estado de plasma, a menudo llamado cuarto estado de la materia, es un gas parcialmente ionizado que consiste en una mezcla de especies altamente reactivas como iones, radicales, electrones, fotones y moléculas excitadas así como especies neutras [44, 45]. Este fenómeno ocurre en los relámpagos y la aurora boreal, otros ejemplos son las luces de neón y la soldadura de arco eléctrico.

Una manera de generar plasma artificialmente es pasar una corriente eléctrica (directa o alterna) a través de un gas a baja presión, lo cual provoca la descomposición del gas para dar paso a la formación del plasma. Por lo general, la densidad del plasma es pequeña, ya que sólo una fracción del gas es ionizado [46].

Los plasmas se pueden clasificar en dos grandes grupos, plasmas de alta temperatura y plasmas de baja temperatura, también llamados de descarga luminiscente. De acuerdo a la forma de excitación, los plasmas de descarga

luminiscente se pueden producir por: descarga de corriente directa [47], generadores de radiofrecuencia (13.56 MHz) y microondas (2.45 GHz) [48]. La energía media de los electrones libres presentes en el plasma de descargas luminiscentes varía entre 1 y 10 eV [49], energía suficiente para fragmentar el gas (en el caso de las moléculas orgánicas, se rompen los enlaces C-C y C-H), y dar paso a la recombinación con la superficie del sustrato [50]. Además, en la mayoría de los casos, la temperatura del proceso es cercana a la temperatura ambiente lo cual es fundamental para que la superficie tratada no esté expuesta a altas temperaturas que puedan modificar su estructura original [51].

La inigualable ventaja de la modificación con plasma es que las propiedades superficiales se pueden mejorar selectivamente, mientras que las propiedades volumétricas de los materiales permanecen sin cambios [52]. En este sentido, la superficie de los sustratos puede ser sometida a diversos tratamientos como limpieza, esterilización, modificación química o recubrimiento por polimerización, modificando solamente las últimas capas superficiales [53, 54]. Además, de acuerdo a las características del proceso de generación de plasma como: alimentación de gas, rapidez, presión, geometría del reactor, entre otras variables, el plasma será capaz de inducir cambios físicos y químicos en la superficie del sustrato [51] a través de distintos procesos como entrecruzamiento, erosionado, depositación o funcionalización [55].

Gracias a todas estas características, la tecnología del plasma tiene un campo de aplicación muy amplio. En la mayoría de los casos, sus ventajas se han aprovechado principalmente en el campo de la microelectrónica [47]; sin embargo, esta técnica se ha aplicado con éxito para otros propósitos, entre ellos modificar ciertas características de los materiales como humectabilidad [44], propiedades mecánicas [56] y biocompatibilidad [57]. Aunque este proceso fue originalmente desarrollado para la polimerización de películas de estireno y tetrafluoroetileno, hoy es bien sabido que, virtualmente cualquier compuesto orgánico volátil, se puede usar como precursor para la obtención de un polímero por descarga luminiscente [51].

En contraste a los polímeros clásicos, dominados estructuralmente por una secuencia lineal de unidades repetitivas, los polímeros de descarga luminiscente se describen generalmente como redes tridimensionales con alto grado de entrecruzamiento [51, 53, 58]. Jeon *et al.* [59] encontraron diferencias en el grado de hinchamiento de una película de MMA polimerizada por plasma y una de forma convencional; la absorción de nitrobenzeno deuterado fue menor en el caso del MMA polimerizado por plasma que en el PMMA convencional, lo que sugiere un grado mayor de entrecruzamiento en el primer caso.

Una de las principales ventajas es que el tratamiento basado en la depositación de polímeros por plasma es altamente independiente del sustrato, por ejemplo de su geometría [60]. Aunque la modificación de las últimas capas superficiales (0.33-1 nm) debería ser suficiente, se necesita una película más gruesa para asegurar una cubierta uniforme, así como para protegerla contra la erosión mecánica [58]. Otra manera de sintetizar capas poliméricas es con la generación por plasma de sitios activos sobre la superficie de los sustratos. Después de esta activación por plasma, la superficie del sustrato se expone a monómeros insaturados, injertando una capa polimérica sobre las superficies activadas [47, 61].

En general, el tratamiento con plasma permite una activación funcional de las superficies sin alterar sus propiedades macroscópicas [52]. Por ejemplo, el tratamiento con un plasma de oxígeno puro genera en la superficie del sustrato grupos carbonilos, ésteres [62], peróxidos [56] e hidroxilos [63]; éstos últimos se producen sobre todo cuando el sustrato entra en contacto con la humedad del medio. Dicho de otro modo, el tratamiento con plasma promueve la formación de grupos moleculares químicamente funcionales que harán a la superficie receptiva a posteriores tratamientos [49, 64]. En este sentido, destacan las investigaciones de Kim [56] y Cho *et al.* [39]. En el primer caso, la generación de grupos peróxido en la superficie de las partículas de  $ZrO_2$  debido al tratamiento con plasma con distintos gases permite que estos grupos reaccionen con la DMPT al ser incorporados posteriormente en la formulación de cementos óseos. Aun cuando se utilizaron potencias de hasta 8 W, tiempos de reacción de entre 10 min y 30 min

se obtuvieron resultados positivos en cuanto al aumento en los ciclos de fatiga de los cementos óseos cuando se utilizó plasma de hexametildisiloxano y postratamiento con oxígeno de las partículas inorgánicas. En el segundo caso, el recubrimiento con una película polimérica ultradelgada de hexametildisiloxano seguida de una película ultradelgada de ácido acrílico promovió una mejor dispersión de las partículas modificadas en la matriz de PMMA, y con ello un aumento en los ciclos de fatiga del cemento óseo.

### **1.3 Antecedentes**

Como se mencionó con anterioridad, la mayoría de las investigaciones sobre cementos óseos están encaminadas a mejorar su biocompatibilidad mediante la inclusión, en la mayoría de los casos, de partículas inorgánicas bioactivas como la HA. La adición de estos compuestos inorgánicos a las formulaciones de cemento conduce a una reducción de sus propiedades mecánicas, debido a que tienden a aglomerarse actuando como concentradores de esfuerzos. Por otra parte, la inclusión de cargas o rellenos inorgánicos, que funcionan como agentes de contraste en las formulaciones de cementos óseos acrílicos, es indispensable para que éstos sean radiológicamente detectables; lo anterior, produce el mismo efecto que los agregados incorporados a las formulaciones para mejorar su biocompatibilidad, es decir, una reducción de sus propiedades mecánicas debido a su incompatibilidad con la matriz y tendencia a formar aglomerados. Por esto, varios grupos de investigación a nivel mundial han trabajado en el desarrollo de monómeros metacrílicos con características radiopacas que no conduzcan a reducciones importantes en las propiedades mecánicas de estos materiales, aunque la solución a este problema está todavía lejos de ser alcanzado.

Teniendo en mente lo anterior, y con la idea de superar la desventaja que representa la incompatibilidad entre las fases inorgánica y polimérica en los cementos óseos, en este trabajo se pretende mejorar la interfase entre ambos componentes mediante la modificación superficial de los agentes de contraste utilizando para esto dos enfoques principales: el empleo de agentes de

acoplamiento tipo silano y/o la polimerización por plasma. En este sentido, existe muy poca información en la literatura relacionada con el tema [65, 66], lo cual puede ser debido a que ha sido reportado que, por ejemplo, el sulfato de bario posee un reactividad muy baja cuando este compuesto inorgánico es tratado con agentes de acoplamiento tipo silano [65]. El tratamiento superficial del sulfato de bario mediante polimerización con plasma para mejorar el desempeño mecánico de formulaciones de cementos óseos ha sido abordado por Kim [67] y por Cho *et al.* [39]. En el primer caso, las partículas del agente de contraste fueron tratadas con plasma de metacrilato de metilo (MMA) y en el segundo con plasma de hexametildisiloxano y ácido acrílico. En ambos casos, la caracterización mecánica fue parcial y estuvo centrada en pruebas de fatiga.

Aunque el número de trabajos sobre modificación superficial de dióxido de circonio, utilizando agentes de acoplamiento o polimerización por plasma, es mayor [39, 56, 66, 67], no todos los trabajos anteriores tienen como finalidad utilizar este relleno inorgánico como agente de contraste en la formulación de cementos óseos [68-70].

Abboud *et al.* [71] publicaron una serie de trabajos en donde modificaron superficialmente partículas inorgánicas con características radiopacas convencionales como el  $ZrO_2$  y, otras no convencionales como el  $Al_2O_3$  y el  $TiO_2$ , la radiopacidad es característica de compuestos con alta densidad electrónica. La idea fue elaborar materiales compuestos a base de poli(metacrilato de metilo), para esto, se injertó un agente de acoplamiento tipo silano, el 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS). Abboud *et al.* [72], utilizaron partículas de  $Al_2O_3$  modificadas con MPS para que funcionaran, no sólo como agentes de contraste en las formulaciones de cementos óseos, sino como que actuaran simultáneamente como agentes de refuerzo en estos materiales. Los resultados obtenidos mostraron que los cementos preparados con partículas modificadas presentaron mayor módulo y resistencia a la compresión que los cementos formulados con partículas sin tratamiento superficial.

Por otra parte, Cho *et al.* [39] reportan haber utilizado plasma de MMA para modificar superficialmente partículas de dióxido de circonio y demostraron que los cementos preparados con esta clase de partículas mejoraron tanto la resistencia última a tensión como la resistencia a la fatiga. Kim *et al.* [56] obtuvieron resultados similares cuando trataron con plasma de MMA partículas de dióxido de circonio.

Así, en este trabajo se pretende desarrollar nuevas formulaciones de cementos óseos mediante la incorporación de partículas inorgánicas funcionalizadas (con agentes de acoplamiento o bien con tratamiento con plasma), con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas y mecánicas. Este tema es de mucho interés y utilidad ya que el uso de estos agentes mejoraría la adhesión entre las fases orgánica e inorgánica de los cementos óseos [73]. Las formulaciones serán a base de PMMA ya que es el más empleado para aplicaciones quirúrgicas.

## **1.4 Objetivo**

### **General**

Estudiar el efecto que tiene la funcionalización de los agentes de contraste más utilizados en las formulaciones comerciales de cementos óseos acrílicos sobre las propiedades de estos materiales.

### **Específicos**

- Funcionalizar partículas de sulfato de bario y dióxido de circonio mediante agentes de acoplamiento tipo silano y tratamiento con plasma.
- Caracterizar fisicoquímicamente las partículas funcionalizadas.
- Preparar cementos óseos que incluyan en su formulación las partículas modificadas.
- Caracterizar fisicoquímica y mecánicamente los cementos óseos preparados con las partículas funcionalizadas.
- Evaluar la influencia de cada tratamiento superficial y establecer el efecto de cada uno de ellos sobre las propiedades de los cementos óseos.



## **CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Los agentes de contraste utilizados en este trabajo (sulfato de bario y dióxido de circonio) se adquirieron de Sigma-Aldrich México, y ambos tenían un 99% de pureza. El metacrilato de metilo (MMA), la dimetil p-toluidina (DMTP) y el peróxido de benzoilo (BPO) se obtuvieron también de Sigma-Aldrich, y se utilizaron tal y como se recibieron; es decir, no se les realizó purificación adicional. Las perlas de poli(metacrilato de metilo) utilizadas tienen el nombre comercial "Nictone" y fueron suministradas por Manufacturera Dental Continental.

A continuación se describe la metodología que se siguió para alcanzar los objetivos planteados, así como los materiales necesarios.

### **2.2 Funcionalización de los agentes de contraste**

La modificación superficial (funcionalización) de las partículas de sulfato de bario y dióxido de circonio se llevó a cabo utilizando tres métodos:

- a) el primer método se basó en un tratamiento superficial típico con un agente de acoplamiento tipo silano.
- b) el segundo método consistió en la modificación superficial mediante plasma de metacrilato de metilo, y
- c) el tercer método constó de dos etapas; la primera fue la funcionalización de las partículas radiopacas con plasma de oxígeno, para, posteriormente llevar a cabo la reacción de silanización en la segunda etapa.

#### **2.2.1 Tratamiento superficial con un agente de acoplamiento tipo silano**

Se utilizó el 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (MPS) como agente de acoplamiento tipo silano, de la marca Aldrich con 98% de pureza. Este compuesto fue elegido con base en la estructura química del grupo organofuncional (ver figura 2.1) ya que éste posee un grupo metacrilato que contiene un doble enlace carbono-

carbono, el cual es adecuado para su subsecuente incorporación a la matriz durante la polimerización del cemento [74].

La modificación se realizó en un disolvente orgánico-acuoso como se describe a continuación.

1. Se preparó una solución metanol/agua (90/10 m/m) y se ajustó el pH a 3.5 con ácido acético
2. Se disolvió el agente de acoplamiento tipo silano (MPS) en la solución ácida de metanol y se mantuvo en agitación durante 10 minutos. El agente de acoplamiento se agregó en 2 % y 5 % con respecto al sustrato.
3. Se adicionaron las partículas inorgánicas (agentes de contraste) a la solución descrita anteriormente, manteniendo una agitación vigorosa por una hora.
4. Se curó el sustrato modificado con silano por incubación a 60°C durante 24 horas.

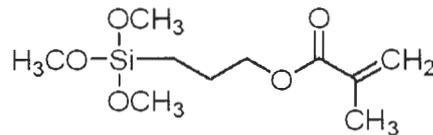


Figura 2.1 Estructura del agente de acoplamiento tipo silano

### 2.2.2 Modificación superficial con plasma de MMA

Para la modificación superficial de los agentes de contraste mediante polimerización por plasma, se utilizó un sistema compuesto por un matraz balón de fondo redondo (reactor) de 500 ml. Dicho matraz estaba rodeado por una bobina de cobre, la cual se conectó a un acoplador de impedancias (AV) VarioMatch 1000-1500 y a un generador de potencia (13.56 MHz) Cesar 136, ambos de la marca Advanced Energy (figura 2.2). El vacío en el interior del reactor se consiguió con ayuda de una bomba de vacío de la marca Adixen

modelo 2015 C2. El MMA se alimentó en forma de vapor al reactor, mediante una diferencia de presión entre el interior del reactor y su contenedor.

Las reacciones de polimerización con plasma de MMA se llevaron a cabo sobre las partículas de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{ZrO}_2$ , a una presión de  $2.5 \times 10^{-1}$  Torr, durante 5 horas de reacción; para lo anterior se emplearon dos niveles de potencia: 15 W y 70 W. Las partículas de los agentes de contraste empleados fueron tratadas previamente con plasma de aire por 15 min y  $2.5 \times 10^{-1}$  Torr, para cada uno de los niveles de potencia utilizados. Una vez terminado el tiempo de reacción, las partículas modificadas se dejaron expuestas en atmósfera de monómero dentro del reactor por un período de 30 min para todos los casos.

El tratamiento por plasma se desarrolló en el laboratorio de Química de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán.

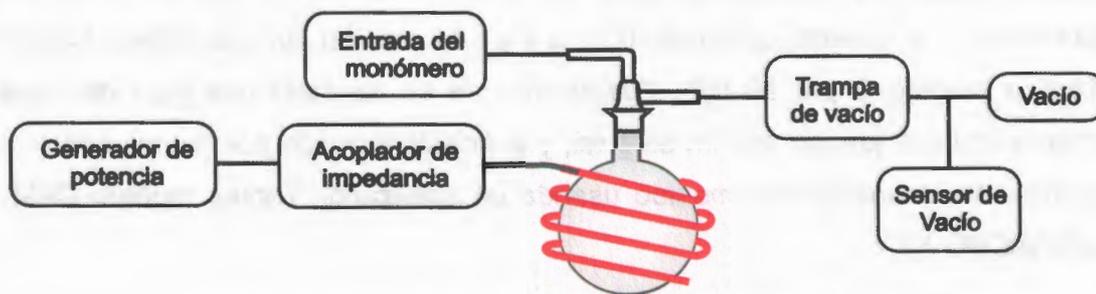


Figura 2.2 Esquema del reactor para la generación de plasma

### 2.2.3 Funcionalización con plasma de $\text{O}_2$ y postratamiento con un agente de acoplamiento tipo silano

Como se mencionó anteriormente, esta metodología se llevó a cabo en dos etapas; en primera instancia se llevó a cabo un tratamiento superficial con plasma de  $\text{O}_2$  sobre las partículas de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{ZrO}_2$ , por 2 horas y una presión de  $2.5 \times 10^{-1}$  Torr, a dos niveles de potencia: 15 W y 70 W. Después del tratamiento con plasma, las partículas inorgánicas se sometieron al tratamiento de silanización descrito en el apartado 2.1.1.

## **2.3 Caracterización de las partículas modificadas**

### **2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier**

La caracterización de los agentes de contraste (partículas inorgánicas) por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizó utilizando un FTIR Nicolet Protege 460, por los métodos de transmisión y reflectancia difusa (DRIFT, por sus siglas en inglés). Para el análisis por transmisión se utilizaron 2 mg de muestra, mientras que en el caso de reflectancia difusa se utilizaron 5 mg de muestra. En ambos casos se emplearon 100 barridos, en un intervalo de número de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.3.2 Ángulo de contacto**

El efecto de la modificación superficial de las partículas inorgánicas se evaluó a través del ángulo de contacto en agua. Se formaron pastillas con el polvo sin tratamiento y el tratado, utilizando 0.25 g y 4 t de presión, en una prensa Carver hidráulica modelo C por 30 min. Posteriormente se depositó una gota de agua destilada con una jeringa común de 1 ml, y el ángulo formado por la gota sobre la superficie de la pastilla fue medido usando un analizador Tantec modelo CAM-PLUS-MICRO X6.

### **2.3.3 Análisis termogravimétrico**

Las partículas inorgánicas modificadas y sin modificar se examinaron en un analizador termogravimétrico TGA-7 marca Perkin Elmer, en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se analizaron en un intervalo de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una rapidez de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por minuto.

### **2.3.4 Microscopía electrónica de barrido**

Con el fin de analizar la morfología de las partículas de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{ZrO}_2$ , se obtuvieron imágenes del SEM. Las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de oro antes de su análisis. Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 6360LV.

## 2.4 Preparación de los cementos óseos

La fase sólida de la formulación del cemento se preparó utilizando PMMA como polímero base (Nictone), 1 % m/m de peróxido de benzoilo (PBO) como iniciador y sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) o dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) al 10 % m/m como agente de contraste. El componente líquido estuvo constituido por MMA como monómero base y dimetil p-toluidina (DMPT) al 2.5 % m/m como activador. La proporción de la fase sólida con respecto a la líquida fue de 2:1.

Los cementos fueron preparados con los agentes de contraste antes mencionados, los cuales recibieron los tratamientos superficiales mencionados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Tratamientos superficiales realizados a los agentes de contraste

Tratamiento	Agente de contraste	
	Sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ )	Dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ )
Sin tratamiento	√	√
Tratado con silano al 2 %	√	√
Tratado con silano al 5 %	√	√
Tratado con Plasma de MMA a 15 W	√	√
Tratado con Plasma de MMA a 70 W	√	√
Tratado con Plasma de $\text{O}_2$ a 15 W y luego silano al 2 % y 5 %.	√	√
Tratado con Plasma de $\text{O}_2$ a 70 W y luego silano al 2 % y 5 %.	√	√

## 2.5 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los cementos óseos

### 2.5.1 Parámetros de curado

Los parámetros de curado (temperatura máxima alcanzada durante la polimerización del cemento y el tiempo de curado) se determinaron a 37 °C. Los

componentes del cemento fueron mezclados manualmente e introducidos en un molde de teflón de 10 mm de diámetro y 15 mm de altura tal como se ha reportado en la literatura [75-77]. Se registró la temperatura cada 15 segundos durante los primeros 16 minutos y, posteriormente, cada minuto hasta alcanzar 25 minutos. La temperatura máxima se tomó del registro anterior y el tiempo de curado se obtuvo mediante el siguiente procedimiento:

a) Se calculó la temperatura de curado mediante la Ecuación 1

$$T_c = \frac{T_{m\acute{a}x} - T_{amb}}{2} \quad (1)$$

Donde

$T_c$  = Temperatura de curado

$T_{amb}$  = Temperatura mínima registrada (ambiente)

$T_{m\acute{a}x}$  = Temperatura máxima alcanzada

b) El tiempo de curado se obtuvo interpolando en el eje x del gráfico generado (tiempo vs temperatura), el valor de la temperatura de curado obtenida en el inciso anterior.

## **2.6 Determinación de las propiedades mecánicas de los cementos óseos**

Para evaluar el efecto que tiene la funcionalización de los agentes de contraste sobre las propiedades mecánicas de los cementos, se prepararon especímenes para ensayos a tensión, compresión y flexión. Todos los ensayos se llevaron a cabo en una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-1.

### **2.6.1 Ensayos a tensión**

Los ensayos a tensión se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D638. Se utilizó una celda de carga de 5 kN y una rapidez de 5 mm/min, se usaron probetas tipo IV cuyas medidas se muestran en la figura 3a. Para el análisis del comportamiento mecánico se realizaron los cálculos necesarios para generar la curva esfuerzo vs deformación unitaria de cada espécimen. De las gráficas se obtuvieron los parámetros: resistencia mecánica a tensión ( $\sigma_T$ ) y módulo de tensión ( $E_T$ ).

### **2.6.2 Ensayos a compresión**

Los ensayos a compresión se realizaron de acuerdo a la norma ISO 5833. Se utilizó una celda de carga de 5 kN y una rapidez de 20 mm/min; las medidas de los especímenes se muestran en la figura 3b. Para obtener las propiedades mecánicas a compresión se realizaron los cálculos necesarios para generar las curvas esfuerzo vs deformación unitaria de cada espécimen. Posteriormente se obtuvieron los valores de resistencia mecánica a compresión ( $\sigma_C$ ) y módulo de compresión ( $E_C$ ).

### **2.6.3 Ensayos a flexión**

Los ensayos a flexión a cuatro puntos se realizaron de acuerdo a la norma ISO 5833. Se utilizó una celda de carga de 500 N y una rapidez de 5 mm/min; las medidas de los especímenes se muestran en la figura 3c. Las propiedades mecánicas a flexión se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en la norma, los parámetros de interés fueron resistencia a flexión ( $\sigma_F$ ) y módulo de flexión ( $E_F$ ).

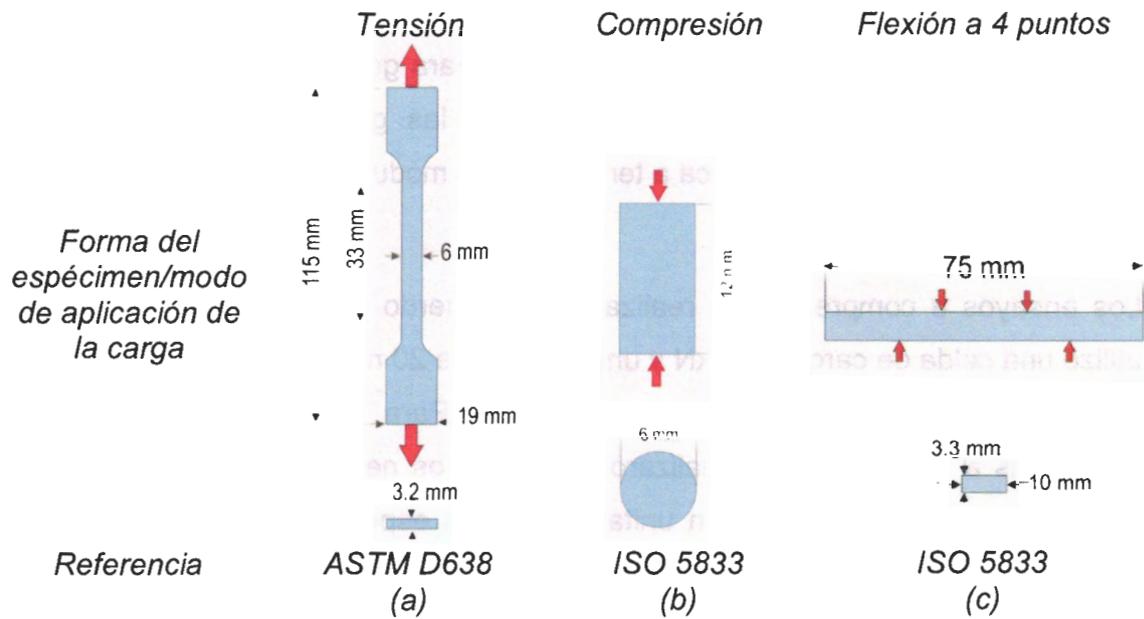


Figura 2.3 Forma y medidas de probetas para los ensayos mecánicos: a) Tensión, b) Compresión y c) Flexión

## CAPITULO 3. SULFATO DE BARIO

### 3.1 Caracterización de las partículas modificadas

#### 3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Las partículas inorgánicas de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), fueron analizadas con Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), utilizando los métodos de transmisión (FTIR-TS) y reflectancia difusa (FTIR-DRIFT).

##### Silanización convencional

Las partículas inorgánicas de  $\text{BaSO}_4$  fueron sometidas a un tratamiento con un agente de acoplamiento tipo silano, utilizando dos concentraciones diferentes (2 % y 5 %). En la figura 3.1 se muestran los espectros de FTIR del  $\text{BaSO}_4$  puro y del  $\text{BaSO}_4$  tratado con 2 % y 5 % de MPS, en la región de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  a  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Como se aprecia en el espectro obtenido por FTIR-TS (figura 3.1a), las partículas de  $\text{BaSO}_4$  sin tratamiento muestran bandas de absorción en  $1191 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1120 \text{ cm}^{-1}$  y  $1074 \text{ cm}^{-1}$ , además de una pequeña en  $983 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones simétricas del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  de compuestos inorgánicos [78, 79]. Los picos en  $609 \text{ cm}^{-1}$  y  $640 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la flexión fuera del plano de  $\text{SO}_4^{2-}$  [80]. Los espectros correspondientes a las partículas modificadas con 2 % y 5 % de MPS muestran grandes similitudes con el del sulfato de bario sin tratamiento [78]. Este hecho sugiere que el  $\text{BaSO}_4$  no está siendo modificado, es decir que prácticamente no hay reacción entre el MPS y el agente de contraste. La aparente ausencia de reacción sugerida por el análisis de FTIR del  $\text{BaSO}_4$  tratado con MPS coincide con lo reportado en la literatura por H. Mack quien señala que la reactividad del  $\text{BaSO}_4$  con esta clase de compuestos es baja [65]. En contraste, los espectros obtenidos por FTIR-DRIFT (figura 3.1b) revelan otros grupos funcionales que no aparecen en el análisis por transmisión (FTIR-TS). Por ejemplo, la banda alrededor de  $1637 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del  $\text{BaSO}_4$  puro, está

asociada a las vibraciones de flexión de las moléculas de agua adsorbidas [81, 82] en la superficie del sulfato, las cuales son indispensables para que la reacción de silanización se lleve a cabo. Los espectros tratados con el MPS al 2 % y 5 %, exhiben picos en  $1716\text{ cm}^{-1}$ , los cuales están asociados con el grupo C=O que se encuentra presente en el agente de acoplamiento [71]. Estos resultados indican que la técnica de reflectancia difusa es más sensible a registrar pequeños cambios en la composición de las partículas inorgánicas producidos por ciertos tratamientos superficiales [83].

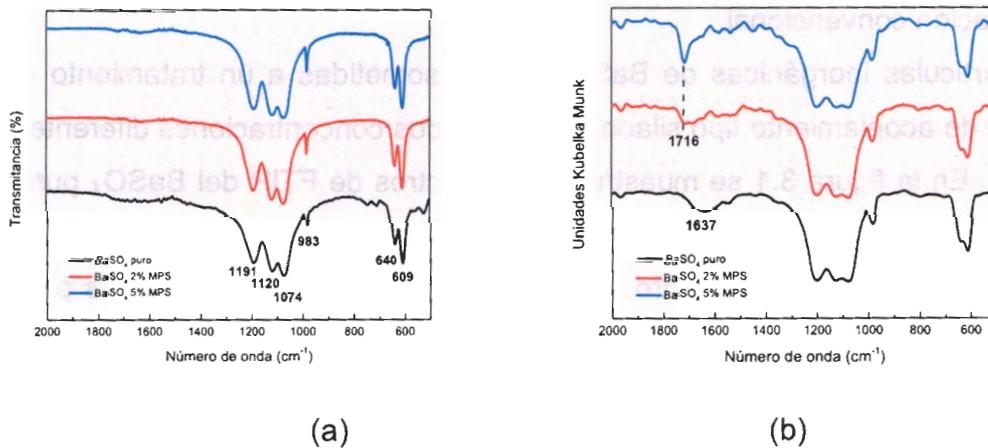


Figura 3.1 Espectros de FTIR del  $\text{BaSO}_4$  sin tratamiento y sometido a silanización convencional; (a) FTIR-TS y (b) FTIR-DRIFT

#### *Modificación superficial con plasma de MMA*

La figura 3.2 muestra los espectros de FTIR, en el intervalo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $550\text{ cm}^{-1}$ , del  $\text{BaSO}_4$  modificado con plasma de metacrilato de metilo, a dos potencias diferentes (15 W y 70 W). Los espectros obtenidos por FTIR-TS (figura 3.2a) son muy similares entre sí, sugiriendo que la superficie del agente de contraste no ha sido modificada, aunque en el caso del  $\text{BaSO}_4$  modificado con una potencia de 70 W, se aprecia la aparición de un pequeño pico a  $1729\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal es atribuida

al estiramiento del grupo C=O [84] presente en el metacrilato de metilo. El análisis por FTIR-DRIFT (figura 3.2b) de estas muestras confirmó la presencia de carbonilos en  $1731\text{ cm}^{-1}$  para las partículas tratadas con plasma a 15 W y 70 W. Cabe señalar que la intensidad de este pico en el espectro de  $\text{BaSO}_4$  tratado con plasma de 70 W (azul) es mayor que en el espectro del  $\text{BaSO}_4$  tratado con plasma de 15 W (rojo). Asimismo se observó la aparición de bandas alrededor de  $1442\text{ cm}^{-1}$  asignados a la vibración de los grupos metileno [80, 82]. Ambos grupos se encuentran presentes en la estructura química del metacrilato de metilo, por lo que se cree que la aparición de estos picos se debe a la modificación superficial del  $\text{BaSO}_4$  con este monómero.

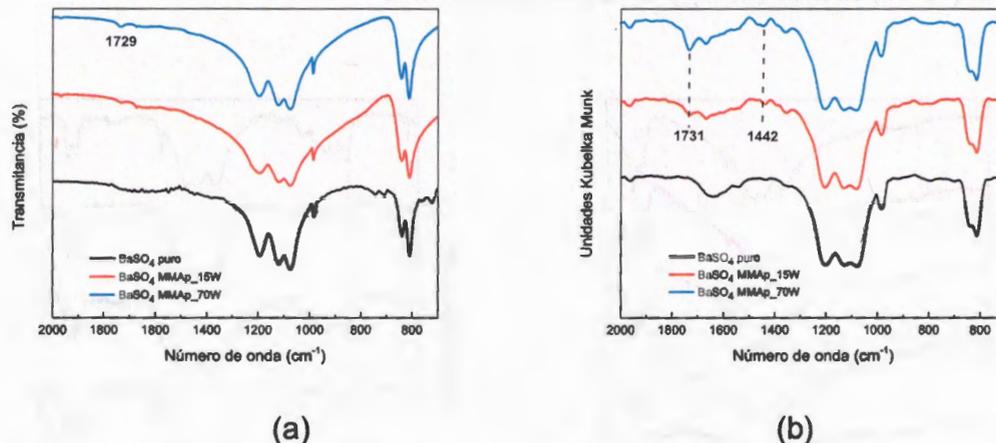


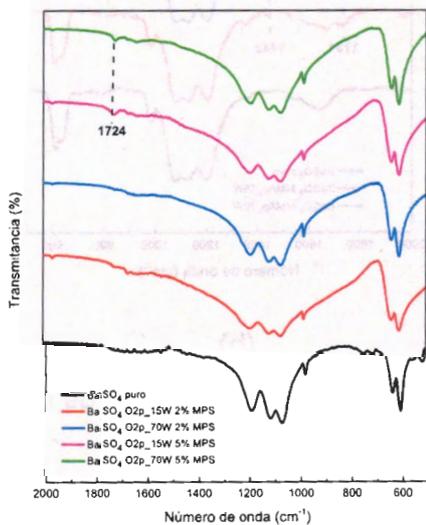
Figura 3.2 Espectros de FTIR del  $\text{BaSO}_4$  sin tratamiento y tratado con plasma de MMA (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT

#### *Funcionalización con plasma de $\text{O}_2$ y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

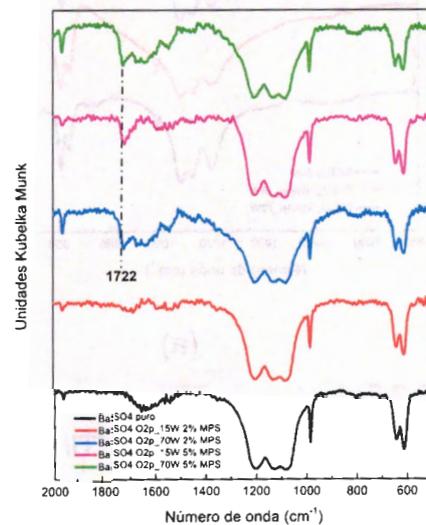
Las partículas inorgánicas de  $\text{BaSO}_4$  se sometieron a un tratamiento de plasma con  $\text{O}_2$  utilizando dos potencias (15 W y 70 W) con la idea de “activar” la superficie del sustrato (agente de contraste); posteriormente, las muestras fueron sometidas

a un tratamiento con el silano MPS utilizando dos concentraciones del mismo (2 % y 5 %). A continuación se presentan los resultados obtenidos por FTIR.

Como se aprecia en la figura 3.3a, los espectros obtenidos por FTIR-TS son muy similares entre sí; la única diferencia entre ellos se puede encontrar en el espectro correspondiente a los polvos silanizados con 5 % de MPS, en donde se observa una banda alrededor de  $1724\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace C=O [71], del silano utilizado para la modificación superficial. Los espectros obtenidos con FTIR-DRIFT (figura 3.3b) también presentaron la banda de carbonilos alrededor de  $1722\text{ cm}^{-1}$ , siendo ésta más evidente en las partículas inorgánicas tratadas con plasma de oxígeno a 15 W y MPS al 5 % (rosa), y aquellas tratadas con un plasma de mayor potencia (70 W) al 2 % (azul) y 5 % (verde) de MPS.



(a)



(b)

Figura 3.3 Espectros de FTIR del  $\text{BaSO}_4$  sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT

### 3.1.2 Angulo de contacto

#### *Silanización convencional*

Se determinó el ángulo de contacto en agua a pastillas elaboradas con partículas de  $\text{BaSO}_4$  sin tratamiento y aquellas tratadas con el agente de acoplamiento a dos concentraciones. Todas las muestras presentaron un comportamiento completamente hidrófilo ya que al colocar la gota de agua ésta humectaba inmediatamente el sustrato. Debido a que las partículas inorgánicas son hidrofílicas, es difícil dispersarlas en la matriz hidrofóbica de poli(metacrilato de metilo), sin embargo el tratamiento con silanización convencional no está produciendo cambios en este parámetro.

#### *Modificación superficial con plasma de MMA*

Se determinó el ángulo de contacto en agua sobre pastillas elaboradas con las partículas de  $\text{BaSO}_4$  modificadas con plasma de MMA a 15 W y 70 W; además se hicieron pastillas de  $\text{BaSO}_4$  puro sin tratamiento como control (Tabla 3.1). Las pastillas de  $\text{BaSO}_4$  puro presentaron un comportamiento completamente hidrófilo como se ha descrito en la literatura [38], ya que al colocar la gota de agua ésta mojaba inmediatamente las pastillas. En contraste, las pastillas de  $\text{BaSO}_4$  tratado con plasma tuvieron ángulos de contacto mayores que el control. En las muestras tratadas con plasma de MMA a 15 W, el valor promedio fue de  $21^\circ$ , mientras que aquellas tratadas con plasma de MMA a 70 W, el valor fue de  $73^\circ$ ; lo anterior sugiere que el depósito de PMMA sobre la superficie de las partículas de sulfato aumenta conforme se incrementa la potencia del tratamiento [85] ya que el ángulo de contacto reportado para el PMMA es de ca.  $76^\circ$  [86-88].

Tabla 3.1 Ángulos de contacto en agua del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

Tratamiento	Ángulo de contacto ( $\theta$ )
Sin tratamiento	0
MMAp_15W	21±4
MMAp_70W	73±4

El hecho de que las partículas del agente de contraste se vuelvan menos hidrofílicas (más hidrofóbicas) permitirá que éstas se dispersen mejor en una matriz hidrofóbica como el PMMA, tal y como ha sido señalado por Bala *et al.* [38] lo cual puede conducir a una mejora en las propiedades mecánicas del material.

*Funcionalización con plasma de O<sub>2</sub> y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

Se determinó el ángulo de contacto en agua, sobre pastillas elaboradas con partículas de BaSO<sub>4</sub> modificadas con plasma de oxígeno (a 15 W y 70 W), y aquellas que recibieron un postratamiento con MPS (Tabla 3.2), después de experimentar el tratamiento con plasma. Las partículas inorgánicas tratadas únicamente con plasma de oxígeno a 15 W, tuvieron un ángulo de contacto de 19°; cuando estas partículas fueron sometidas a un postratamiento con 2 % y 5 % de MPS, el ángulo de contacto se incrementó hasta 49° y 51°, respectivamente. En el caso de las partículas tratadas con plasma de oxígeno a 70 W se observó la misma tendencia obtenida a 15 W; es decir, el ángulo de contacto aumentó conforme se incrementó la concentración de MPS. Al parecer, el tratamiento con plasma de oxígeno está produciendo cambios en la superficie de las partículas, volviendo a éstas ligeramente más hidrofóbicas; esta característica se ve incrementada cuando las partículas son tratadas con MPS. Los resultados obtenidos indican que el tratamiento con plasma de oxígeno esta promoviendo la

incorporación del silano en la partícula inorgánica. Anteriormente se ha sugerido que el ataque con partículas ionizadas a través del plasma, produce porosidad en la superficie de la partícula. Esta porosidad contribuye a una mejor difusividad de las moléculas de agua durante el tratamiento de silanización [89]. Como se ha reportado anteriormente, el tratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano pueden modificar el carácter hidrófilo de las superficies, gracias a la incorporación de nuevos grupos químicos presentes la estructura del silano [43].

Tabla 3.2 Ángulos de contacto en agua del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS

Tratamiento	Ángulo de contacto ( $\theta$ )
Sin tratamiento	0
O2p_15W	19±1
O2p_15W 2%MPS	49±1
O2p_15W 5%MPS	51±2
O2p_70W	31±1
O2p_70W 2%MPS	44±3
O2p_70W 5%MPS	57±4

### 3.1.3 Análisis termogravimétrico

#### *Silanización convencional*

Se realizó un análisis termogravimétrico a las partículas de BaSO<sub>4</sub> puro y tratado con MPS al 2 % y 5 %. Las partículas con y sin tratamiento se examinaron en un intervalo de 50 °C a 600 °C. Sin embargo no se apreciaron cambios en cuanto a la pérdida de masa de las partículas con tratamiento con respecto a las partículas puras. Este comportamiento indica que no existe depósito de material orgánico sobre las partículas sometidas a silanización, es decir, no hubo modificación con este método.

### *Modificación superficial con plasma de MMA*

Las partículas modificadas con plasma de MMA con dos potencias se examinaron mediante un análisis termogravimétrico en un intervalo de 50 °C a 600 °C. En la Tabla 3.3 se aprecia que la pérdida de masa de las partículas inorgánicas puras de BaSO<sub>4</sub> es de 0.60 %, esto era de esperarse ya que las partículas inorgánicas presentan alta estabilidad térmica por arriba de los 800°C [90]. Por lo tanto, la pérdida de masa hasta este punto se debe a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas [91]. Posteriormente las partículas modificadas con plasma de MMA de 15 W exhibieron 1.26% de pérdida de masa, lo cual es atribuido a dos factores: la pérdida de agua adsorbida y la descomposición de MMA [92]. Las partículas tratadas con plasma de MMA de 70 W alcanzaron 1.47% de pérdida de masa. A pesar de lo anterior, los valores obtenidos en los análisis son muy pequeños, y puede considerarse que caen dentro del error experimental y de la sensibilidad del equipo.

Tabla 3.3 Pérdida de Masa del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

Tratamiento	Pérdida de masa (%)
Sin tratamiento	0.60 ± 0.03
MMAp_15W	1.26 ± 0.10
MMAp_70W	1.47 ± 0.15

### *Funcionalización con plasma de O<sub>2</sub> y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

Las partículas inorgánicas modificadas, con plasma de oxígeno con dos potencias y dos porcentajes de MPS, fueron examinadas mediante un análisis termogravimétrico en un intervalo de 50 °C a 600 °C.

La tabla 3.4 revela el porcentaje de pérdida de masa en las partículas de BaSO<sub>4</sub> sin y con tratamientos. En el caso de partículas sin tratamiento, la pérdida registrada se debe a la eliminación de agua adsorbida [91]. Se observa además

que las partículas tratadas con plasma de oxígeno, de 15 W con 2 % y 5 % de MPS, presentaron 0.87 % y 0.82 % de pérdida de masa respectivamente.

De manera similar, las partículas tratadas con plasma de oxígeno a 70 W y 2 % de MPS, presentaron 0.87 % de pérdida de masa. Por otro lado, las partículas con tratamiento de oxígeno de 70 W y 5 % de MPS presentaron un porcentaje de pérdida muy similar al de las partículas sin tratamiento.

Tabla 3.4 Pérdida de Masa del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS

Tratamiento	Pérdida de masa (%)
Sin tratamiento	0.60 ± 0.03
O2p_15W 2%MPS	0.87 ± 0.05
O2p_15W 5%MPS	0.82 ± 0.07
O2p_70W 2%MPS	0.87 ± 0.03
O2p_70W 5%MPS	0.65 ± 0.08

### 3.1.4 Microscopía electrónica de barrido

#### Silanización convencional

Se analizó la morfología de las partículas de BaSO<sub>4</sub>, sin tratamiento y tratadas con 2 % y 5 % de MPS, con microscopía electrónica de barrido. En la figura 3.4 se observa que las imágenes de los polvos tratados con los dos porcentajes de silano son muy similares al polvo sin tratamiento. Las partículas sometidas a silanización convencional no revelaron cambios en el análisis de FTIR ni en ángulo de contacto en agua, asimismo las imágenes terminaron de descartar cualquier modificación debida a este tratamiento. Con base en esto se puede decir que la silanización convencional no es el método más adecuado para la modificación superficial de las partículas inorgánicas de BaSO<sub>4</sub>.



Figura 3.4 Imágenes de SEM del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y silanizadas al 2% y 5%

#### *Modificación superficial con plasma de MMA*

La figura 3.5 muestra las imágenes, de las partículas de BaSO<sub>4</sub> puro y BaSO<sub>4</sub> tratado con plasma de MMA con 15 W y 70 W, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En general, se puede decir que el análisis de las imágenes no reveló diferencias entre ambas muestras; es decir, la morfología de las partículas no cambió después del tratamiento con plasma de MMA ni se observan depósitos de algún material sobre la superficie de éstas.

Las pruebas de FTIR y las mediciones en ángulo de contacto mostraron indicios de la modificación superficial de las partículas tratadas por plasma de MMA. Sin embargo, los depósitos poliméricos generalmente tienen solo unos cuantos cientos de angstroms de espesor, por lo cual no son visibles [53].



Figura 3.5 Imágenes de SEM del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

### *Funcionalización con plasma de O<sub>2</sub> y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

La figura 3.6 presenta las imágenes de las partículas de BaSO<sub>4</sub> tratadas con plasma de oxígeno a 15 W y dos porcentajes de MPS. De manera análoga al caso anterior, no fue posible distinguir cambios en la morfología de las partículas inorgánicas antes y después de los tratamientos. Las imágenes de las partículas tratadas con plasma de oxígeno a 70 W se omitieron ya que tampoco fue posible distinguir cambios significativos.

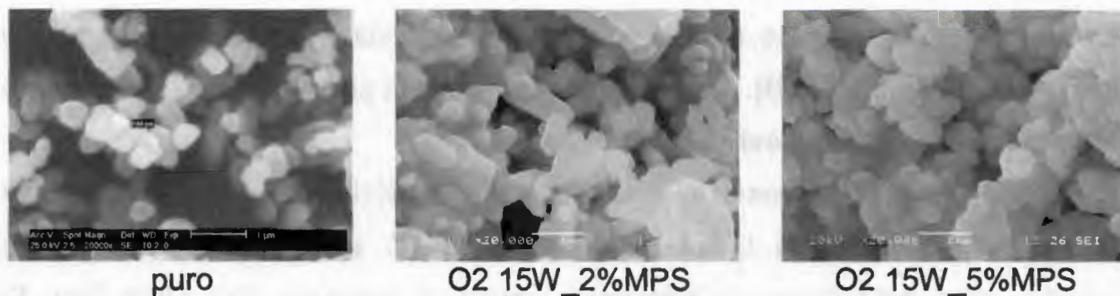


Figura 3.6 Imágenes de SEM del BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratados con plasma de oxígeno y postratamiento con MPS

## **3.2 Efecto de la incorporación de las partículas modificadas sobre las propiedades de cementos óseos**

### **3.2.1 Parámetros de curado**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de curado: temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) y tiempo de curado ( $t_c$ ) de las formulaciones de cementos óseos preparados con la incorporación de partículas de BaSO<sub>4</sub> sin y con distintos tratamientos. Además se realizó un análisis estadístico de una vía (ANOVA) con un nivel de significancia de  $p < 0.05$ , para verificar diferencias significativas entre las formulaciones estudiadas.

### *Modificación superficial con plasma de MMA*

Los resultados de los parámetros de curado de los cementos (Tabla 3.5) no muestran diferencia significativa, estadísticamente hablando, entre los cementos con partículas modificadas y el control. Gillani *et al.* [66] determinaron las propiedades de curado de cementos óseos preparados con partículas funcionalizadas de sulfato de bario y, observaron que no existía diferencia significativa entre éstas y las preparadas con sulfato de bario sin tratamiento. Conviene señalar que una disminución en el tiempo de curado podría haber sido posible debido a la formación de grupos peróxido sobre la superficie de las partículas modificadas, los cuales actuarían como iniciadores adicionales en la polimerización de MMA [56]. Al parecer la modificación superficial no fue suficiente para producir cambios en este aspecto.

La Tabla 3.5 también muestra que la temperatura máxima alcanzada durante el proceso de polimerización, la cual osciló en los 90 °C, el cual es el valor máximo permitido para esta clase de materiales según el estándar ISO 5833 [93]. El tiempo de curado de estas formulaciones se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura para esta clase de materiales [77].

Tabla 3.5 Parámetros de curado de los cementos preparados con BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

Tratamiento	T <sub>máx</sub> (°C)	t <sub>c</sub> (min)
Sin tratamiento	92 ± 1	2.6 ± 0.1
MMAp_15W	87 ± 2	2.8 ± 0.1
MMAp_70W	89 ± 1	2.7 ± 0.1

### *Funcionalización con plasma de O<sub>2</sub> y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

La Tabla 3.6 muestra los resultados de los parámetros de curado de los cementos óseos preparados con BaSO<sub>4</sub> funcionalizado con plasma de oxígeno y MPS.

Como en el caso anterior, no se aprecian cambios significativos en los parámetros de curado para las distintas formulaciones con respecto al control. La temperatura máxima alcanzada ronda los 90 °C, el cual es el valor máximo permitido por el estándar, y el tiempo de curado es similar al caso anterior y a lo reportado en la literatura [77]. Aunque la temperatura alcanzada por las formulaciones preparadas en este trabajo están cerca del valor máximo permitido por el estándar, reportes en la literatura indican que la temperatura real que puede alcanzar esta clase de materiales en pruebas in vivo es de 10 °C a 20 °C menos que la obtenida a través del procedimiento establecido en el estándar [94].

Tabla 3.6 Parámetros de curado de los cementos preparados con BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS

Tratamiento	T <sub>máx</sub> (°C)	t <sub>c</sub> (min)
Sin tratamiento	92 ± 1	2.6 ± 0.1
O <sub>2</sub> p_15W	87 ± 2	2.7 ± 0.1
O <sub>2</sub> p_15W 2%MPS	91 ± 4	2.7 ± 0.1
O <sub>2</sub> p_15W 5%MPS	93 ± 1	2.7 ± 0.2
O <sub>2</sub> p_70W	90 ± 3	2.7 ± 0.1
O <sub>2</sub> p_70W 2%MPS	92 ± 2	2.7 ± 0.1
O <sub>2</sub> p_70W 5%MPS	90 ± 1	2.8 ± 0.1

### 3.2.2 Determinación de las propiedades mecánicas de los cementos óseos

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos mecánicos a compresión, flexión y tensión para los cementos preparados con partículas inorgánicas de BaSO<sub>4</sub>, obtenidas de los diferentes tratamientos. Se ensayaron también cementos óseos con partículas inorgánicas sin tratamiento como formulación control. Para cada propiedad determinada, los resultados se analizaron mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA), con un nivel de

significancia de  $p < 0.05$ . Las barras marcadas con asterisco (\*) indican diferencia significativa con respecto al control. Los cálculos se realizaron con el software estadístico Minitab 16.

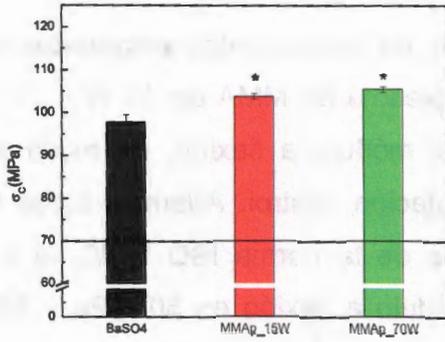
### *Ensayos a compresión*

El efecto de la incorporación de partículas de  $\text{BaSO}_4$  modificadas con plasma de MMA sobre las propiedades de compresión de los cementos óseos se muestra en la figura 3.7. Se puede apreciar que tanto la resistencia como el módulo de compresión aumentan cuando se incorporan partículas modificadas a la formulación de los cementos óseos.

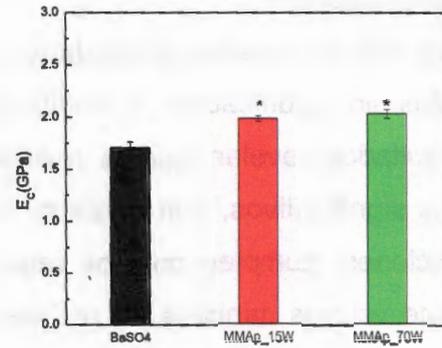
El valor de resistencia a compresión de los cementos preparados con las partículas modificadas cumplen con la resistencia mínima a compresión establecida en la norma ISO 5833, la cual señala un valor de 70 MPa [93].

También se evaluó el efecto de la incorporación de partículas de  $\text{BaSO}_4$  modificadas con plasma de oxígeno y postratamiento con MPS (figura 3.8). Todas las formulaciones cumplieron con la resistencia mínima a compresión establecida en la norma ISO 5833. En este caso se observó un fenómeno interesante, ya que los cementos con  $\text{BaSO}_4$  tratado únicamente con plasma de oxígeno tuvieron resistencia a compresión similar al control; sin embargo, los cementos preparados con  $\text{BaSO}_4$  tratado con plasma y los dos porcentajes de MPS, presentaron resistencia a compresión mayor que el control. Además el módulo de compresión fue mayor en todos los casos, con respecto al control.

Este incremento en la resistencia a compresión de los cementos, con respecto a la formulación control, puede ser explicado tomando en cuenta dos vertientes: una mejora en la interfase generada entre el agente de contraste y la matriz polimérica debido al tratamiento superficial del que fue objeto el sulfato de bario y, una mejora en la dispersión de las partículas producida por el carácter menos hidrófilo del sulfato, tal y como fue demostrado en las pruebas de ángulo de contacto.

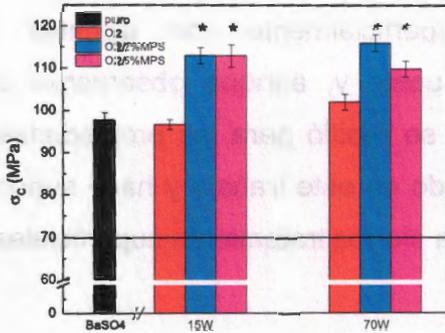


(a)

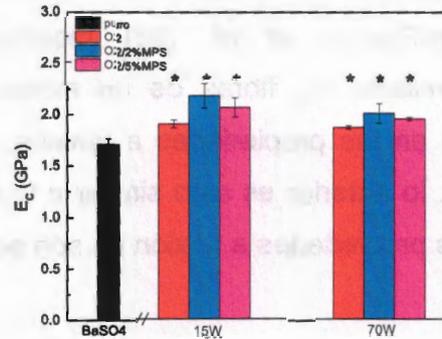


(b)

Figura 3.7 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión.



(a)

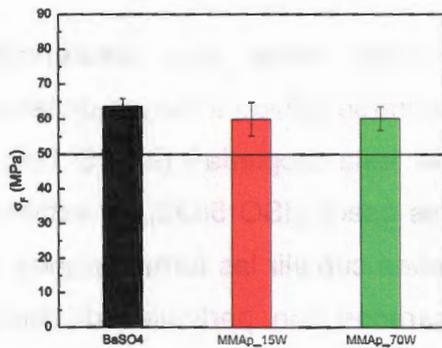


(b)

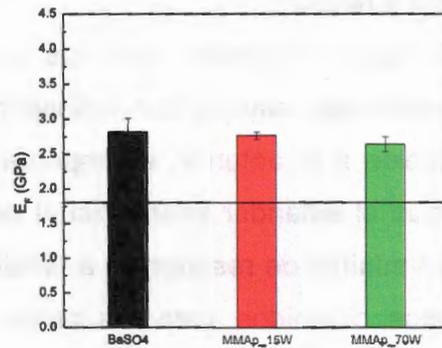
Figura 3.8 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión

### *Ensayos a flexión*

La figura 3.9 muestra las propiedades de flexión, de los cementos preparados con partículas sin modificación, y modificadas con plasma de MMA de 15 W y 70 W. Los resultados revelan que la resistencia y el módulo a flexión, no mostraron cambios significativos, con respecto a la formulación control. Además, todas las formulaciones, cumplen con los requerimientos de la norma ISO 5833, la cual establece valores mínimos de resistencia y módulo a flexión en 50 MPa y 1800 MPa respectivamente. Las propiedades a flexión de los cementos óseos con partículas tratadas con plasma de oxígeno y MPS se presentan en la figura 3.10. Se observa que las formulaciones con partículas inorgánicas tratadas con plasma de oxígeno y 5% de MPS presentaron menor resistencia a flexión con relación al control; las formulaciones restantes no tuvieron diferencia estadística significativa con respecto a la formulación de referencia. En lo que respecta al módulo a flexión, algunas formulaciones tuvieron módulos de flexión mayores que el control, destacándose entre éstas, aquellas tratadas con una portencia de 70 W y silano. Herrera-Franco *et al.* [95] modificaron superficialmente con agentes de acoplamiento las fibras de un material compuesto y, aunque observaron una mejora en las propiedades a tensión, esto no se repitió para las propiedades a flexión; lo anterior es algo similar a lo encontrado en este trabajo y hace suponer que las propiedades a flexión no son sensibles a ciertos tratamiento superficiales.

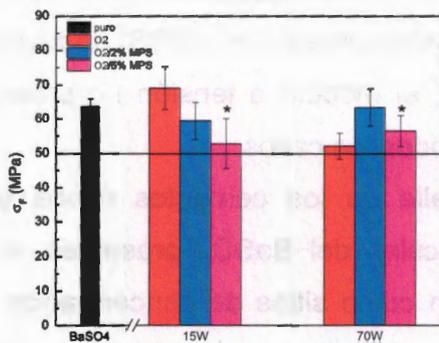


(a)

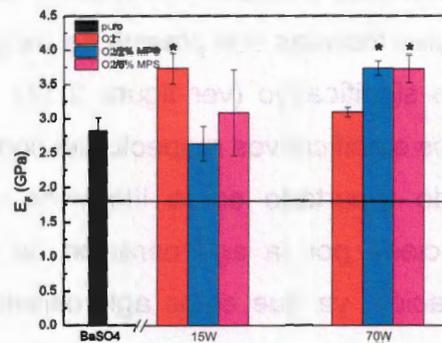


(b)

Figura 3.9 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a flexión y (b) Módulo a flexión.



(a)



(b)

Figura 3.10 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a la flexión y (b) Módulo a flexión.

### *Ensayos a tensión*

Es un hecho conocido que los cementos óseos tienen una resistencia a compresión alta, aunque son susceptibles a fracturarse debido a cargas de tensión [96]; debido a lo anterior, es importante estudiar esta propiedad [97]. Si bien es cierto que el estándar internacional de cementos óseos (ISO 5833) no establece un valor mínimo de resistencia a tensión que deben cumplir las formulaciones, los resultados obtenidos para los cementos preparados con partículas de BaSO<sub>4</sub> están dentro del intervalo de valores reportados en la literatura (ver figura 3.11) [97]. Como se puede notar, la incorporación de partículas modificadas con plasma de MMA a 15 W y 70 W a las formulaciones de cementos óseos hace que la resistencia a tensión aumente respecto de la formulación control. Por su parte, el módulo de tensión aumentó estadísticamente, sólo cuando las partículas fueron modificadas con plasma de MMA a una potencia de 70 W.

La resistencia a la tensión aumentó significativamente solamente en los cementos con partículas tratadas con plasma de oxígeno. En contraste, los cementos con partículas tratadas con plasma de oxígeno y posteriormente con MPS, no tuvieron cambio significativo (ver figura 3.12). Además, el módulo a tensión no presentó cambios significativos respecto del control, en todos los casos.

Ha sido reportado en la literatura que la falla de los cementos óseos está influenciada por la aglomeración de las partículas del BaSO<sub>4</sub> presentes en la formulación, ya que estos aglomerados actúan como sitios de concentración de esfuerzos, o bien como poros en el material por donde se iniciará la propagación de las grietas [98, 99]. La falla del material se da por la coalescencia de las microgrietas para formar una grieta continua [100].

Los cementos óseos con partículas modificadas son menos sensibles a este fenómeno, gracias a la mejor dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica. La modificación superficial de las partículas inorgánicas con el plasma de MMA, contribuye a mejorar la dispersión, y con ello se disminuye la probabilidad de que las grietas se encuentren [39]. Otro factor que debe ser considerado para explicar el aumento en la resistencia a tensión de los cementos

es la obtención de una mejor adhesión interfacial entre el agente radiopaco y la matriz polimérica.

El incremento en la resistencia a tensión de los cementos preparados con partículas de sulfato de bario tratadas sólo con plasma de oxígeno puede ser explicada por la interacción entre la matriz generada durante la polimerización del cemento y los grupos peróxido producidos en la superficie del sulfato durante el tratamiento con plasma, tal y como ha sido señalado por Kim *et al.* [56]. Esta interacción producirá una mejor adherencia interfacial entre la matriz y el relleno y, por lo tanto, redundará en una mejor transferencia de cargas entre ambas. Por otra parte, y a la luz de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede decir que la incorporación del agente de acoplamiento a estas partículas hará que se produzca una reacción entre los grupos peróxidos generados y el silano, bloqueando estos sitios para una posible reacción posterior.

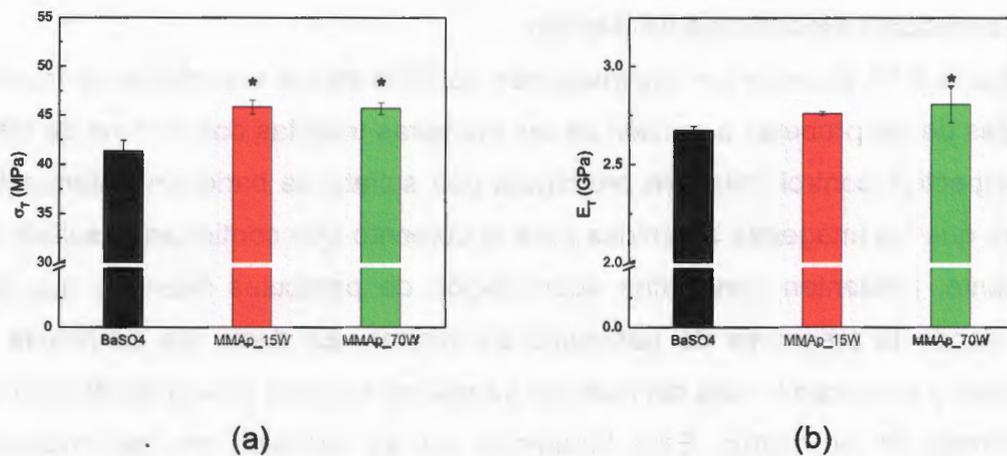


Figura 3.11 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos con partículas de BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.

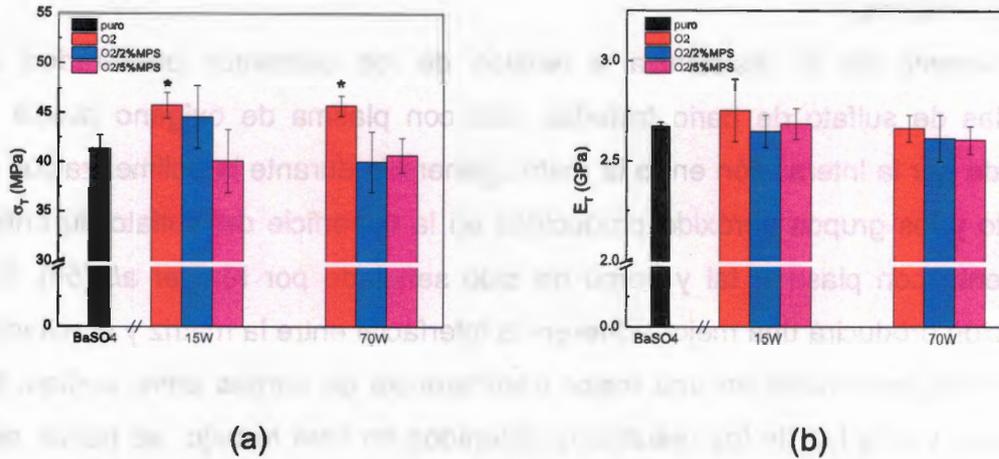


Figura 3.12 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos con partículas de BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.

### 3.3. Microscopia electrónica de barrido

En la figura 3.13 se muestran las imágenes de SEM de las superficies de fractura obtenidas de las probetas a tensión de las muestras tratadas con plasma de MMA y su respectivo control (muestra preparada con sulfato de bario sin tratamiento). Es claro que las imágenes obtenidas para el cemento que contiene el sulfato sin tratamiento, presentan zonas con acumulación de partículas mientras que hay zonas donde la presencia de partículas es mínima. Es decir, las partículas se aglomeran y provocan la falla del material ya que no hay una buena distribución de las mismas en la matriz. Este fenómeno no es exhibido en las imágenes provenientes de muestras con partículas tratadas con plasma. Lo anterior confirma que uno de los probables mecanismos involucrados en el aumento de las propiedades mecánicas de los cementos óseos preparados en este trabajo es la mejor dispersión del agente de contraste en la matriz polimérica.

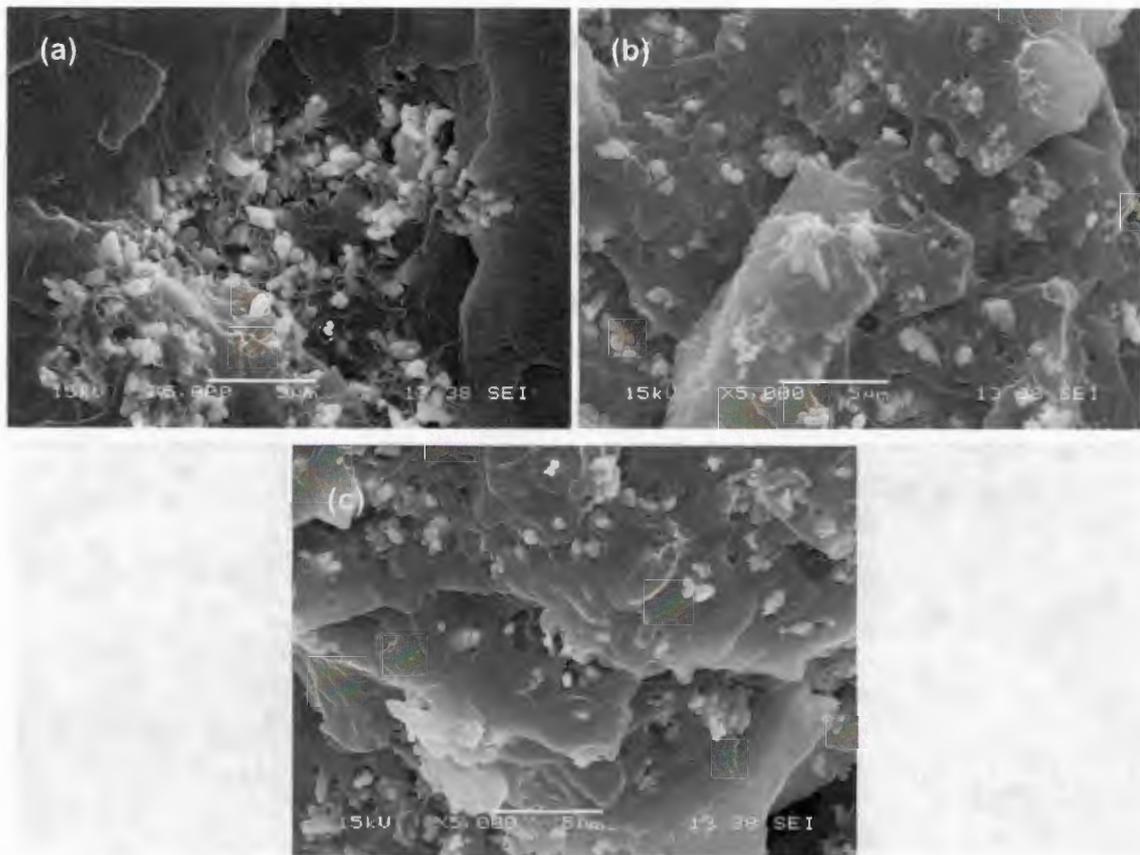


Figura 3.13 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con BaSO<sub>4</sub> (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de MMA a 15 W y (c) tratado con plasma de 70 W.

En la figura 3.14 se muestran las imágenes de SEM de las superficies de fractura obtenidas de las probetas ensayadas a tensión de las muestras tratadas con plasma de oxígeno de 15 W y 70 W, además de las que fueron tratadas con plasma de 15 W y 5 % de MPS; esta última muestra fue elegida ya que aunque no presentó un mejora en la resistencia a tensión, sí lo hizo a compresión. Como se describió anteriormente, la muestra preparada con BaSO<sub>4</sub> sin tratamiento presenta aglomeraciones; este fenómeno es menos evidente en las muestras tratadas con plasma de oxígeno, ya que este tratamiento contribuyó a mejorar la dispersión de las partículas, lo cual se vio reflejado en el aumento de las propiedades mecánicas a tensión. En contraste, los cementos con partículas tratadas con plasma de

oxígeno de 15 W y MPS al 5 % parecen tener mayor grado de aglomeraciones que las partículas tratadas únicamente con plasma de oxígeno. Esto podría explicar los valores obtenidos en la resistencia a tensión de los cementos. El hecho de que aún con aglomeraciones la resistencia a compresión (ver sección correspondiente) haya aumentado, pero no así la resistencia a tensión hace concluir que esta última prueba es más sensible a este tipo de conducta.

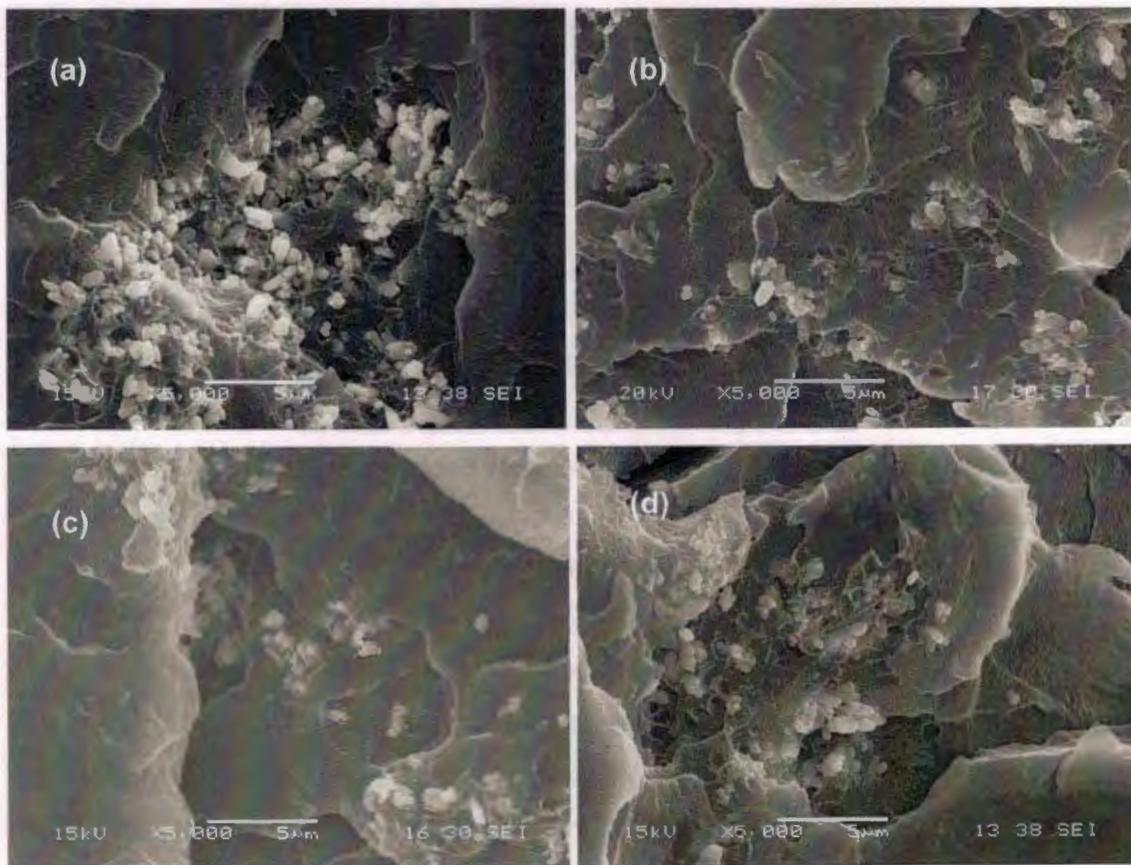


Figura 3.14 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con BaSO<sub>4</sub> (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de O<sub>2</sub>\_15W (c) tratado con plasma de O<sub>2</sub>\_70W y (d) tratado con plasma de O<sub>2</sub>\_15W y 5%MPS

## CAPITULO 4. DIÓXIDO DE CIRCONIO

### 4.1 Caracterización de las partículas modificadas

#### 4.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Las partículas inorgánicas de dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ), fueron analizadas con Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), utilizando los métodos de transmisión (FTIR-TS), con pastilla de KBr, y reflectancia difusa (FTIR-DRIFT).

##### Silanización convencional

La figura 4.1 muestra los espectros del  $ZrO_2$  tratado con 2 % y 5% de MPS analizados mediante FTIR-TS y FTIR-DRIFT. En los espectros obtenidos por transmisión (figura 4.1a), se aprecian bandas que pertenecen a la vibración del enlace Zr-O del dióxido de circonio puro en  $744\text{ cm}^{-1}$  y  $522\text{ cm}^{-1}$  [70, 101, 102]. También se observa que los espectros de los polvos tratados con MPS son prácticamente idénticos al obtenido para el  $ZrO_2$  puro y no se aprecian evidencias de que las muestras hayan sido silanizadas. En contraste, el análisis por FTIR-DRIFT (figura 4.1b) de los polvos tratados con 2 % y 5% de silano mostró la presencia de una banda alrededor de  $1712\text{ cm}^{-1}$  [71] la cual está asociada al grupo carbonilo presente en la estructura del silano; esta banda es más intensa en el espectro del polvo modificado con MPS al 5 %. El pico en  $1637\text{ cm}^{-1}$ , que aparece en el espectro del dióxido de circonio puro y que disminuye en intensidad en los espectros tratados con MPS, es debido a la vibración de flexión del enlace O-H [101, 102]; la disminución de esta banda puede ser fácilmente explicada si se toma en cuenta que estos grupos son lo que reaccionan con el agente de acoplamiento.

De estos resultados se infiere que la técnica de reflectancia difusa es más sensible a registrar cambios pequeños en la composición de la superficie de partículas

inorgánicas con respecto a la técnica de transmisión, ya que esta última es mas útil para evaluar las propiedades volumétricas de las partículas [83].

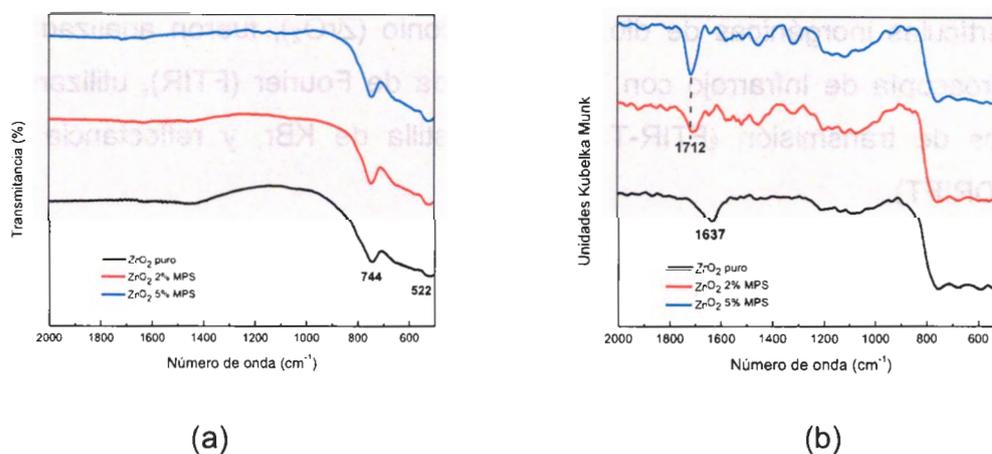


Figura 4.1 Espectros de FTIR del ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y el sometido a silanización convencional (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT

#### *Modificación superficial con plasma de MMA*

Se analizaron por FTIR las partículas de ZrO<sub>2</sub> modificado con plasma de MMA a 15 W y 70 W y los espectros obtenidos por FTIR-TS para las dos potencias se muestran en la figura 4.2a. Como se aprecia, los espectros fueron muy similares al espectro del ZrO<sub>2</sub> puro. En contraste, los espectros obtenidos por FTIR-DRIFT (figura 4.2b) de las muestras tratadas con plasma de MMA mostraron nuevas bandas de absorción (adicionales a los que posee el dióxido de circonio pura) alrededor de 1729 cm<sup>-1</sup> y 1452 cm<sup>-1</sup>, siendo éstas mayores en la muestra tratada con mayor potencia (70 W). Estas se atribuyen a los grupos carbonilo (C=O) [84] y metilenos (-CH<sub>2</sub>-) [80, 82], del metacrilato de metilo depositado, por lo que se cree que la modificación superficial de estas partículas sí fue posible.

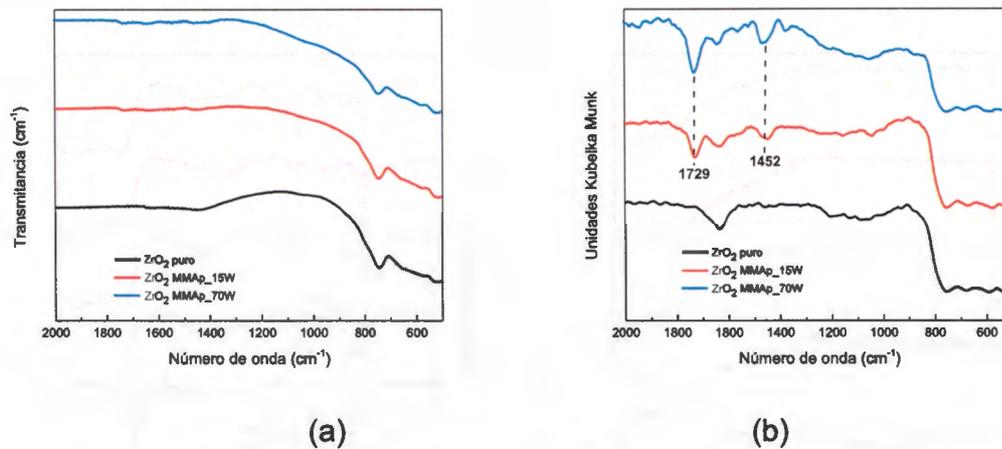


Figura 4.2 Espectros de FTIR del  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de MMA (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT

#### *Funcionalización con plasma de $O_2$ y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

Las partículas inorgánicas de  $ZrO_2$  se sometieron primero a un tratamiento con plasma de  $O_2$  utilizando dos potencias (15 W y 70 W) y, posteriormente, fueron tratadas superficialmente con un agente de acoplamiento tipo silano denominado MPS, utilizando dos concentraciones del mismo (2 % y 5 %). Los espectros obtenidos de estas muestras se aprecian en la figura 4.3.

Como se observa, los espectros obtenidos por FTIR-TS para las dos potencias (figura 4.3a) y las dos concentraciones de silano fueron muy similares al espectro del  $ZrO_2$  puro, mientras que el análisis realizado con FTIR-DRIFT (figura 4.3b) mostró diferencias interesantes. Bandas alrededor de  $1714\text{ cm}^{-1}$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes al grupo C=O [71], y a la vibración C-H de los grupos metilos y metilenos [103] fueron detectadas. Todas estas bandas están asociadas a la estructura del silano, lo cual es evidencia de que el agente de acoplamiento está presente en la superficie de las partículas de  $ZrO_2$ .

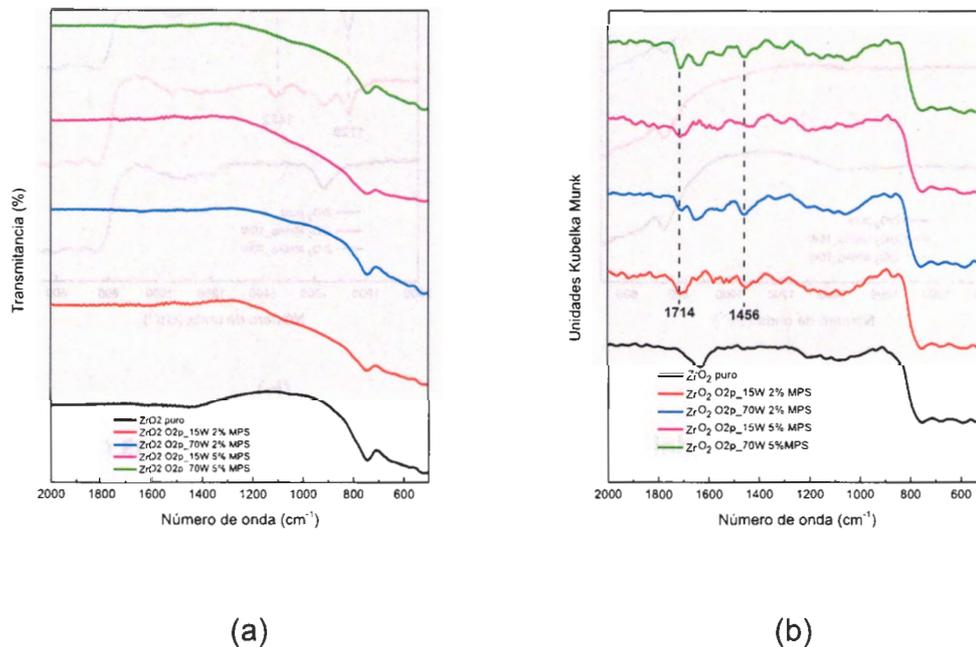


Figura 4.3 Espectros de FTIR del  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS (a) FTIR-TS, (b) FTIR-DRIFT

#### 4.1.2 Angulo de contacto

##### *Silanización convencional*

Se determinó el ángulo de contacto en agua a pastillas elaboradas con partículas de  $ZrO_2$  sin tratamiento y aquellas tratadas con el agente de acoplamiento a dos concentraciones. De manera análoga al caso anterior, todas las muestras presentaron un comportamiento completamente hidrófilo ya que al colocar la gota de agua ésta humectaba inmediatamente el sustrato.

##### *Modificación superficial con plasma de MMA*

Los valores de ángulo de contacto en agua del  $ZrO_2$  sin tratamiento y de aquellos tratados mediante polimerización con plasma de MMA a 15 W y 70 W se muestran en la Tabla 4.1. Como se observa, el compuesto puro tuvo un comportamiento

completamente hidrofílico, mientras que en los tratados superficialmente se observa un incremento en el ángulo de contacto conforme aumenta la potencia del tratamiento con plasma, pasando de 58° a 103° para potencias de 15 W y 70 W, respectivamente. Este incremento en el ángulo de contacto se relaciona con un aumento en el depósito de PMMA sobre la superficie de las partículas [85], conforme aumenta la potencia en el tratamiento, cambiando de esta manera sus características superficiales [59]. Interesantemente, el valor del ángulo de contacto de la muestra tratada con una potencia de 70 W es mayor que el del PMMA [86], cuyo valor máximo, reportado por Owens es 80°. Jeon *et al.* [59] compararon los ángulo de contacto de una muestra de PMMA convencional con una película de PMMA obtenida mediante polimerización por plasma y obtuvieron que la primera es 10° menor que la segunda; es decir, obtuvieron una conducta similar a la encontrada en este trabajo. Esto fue asociado con el grado de entrecruzamiento que presenta la muestra obtenida mediante polimerización por plasma, hecho que se vuelve crítico a una mayor potencia de polimerización.

El hecho de que las partículas de dióxido de circonio se vuelvan más hidrofóbicas permitirá que éstas se dispersen mejor en una matriz con estas características como el PMMA [38], lo cual puede conducir a una mejora en las propiedades mecánicas del material.

Tabla 4.1 Ángulos de contacto en agua del ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

Tratamiento	Ángulo de contacto ( $\theta$ )
Sin tratamiento	0
MMAp_15W	58±5
MMAp_70W	103±3

### *Funcionalización con plasma de O<sub>2</sub> y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

Al igual que en los casos anteriores, se determinó el ángulo de contacto del ZrO<sub>2</sub> puro (sin tratamiento) y con tratamiento con plasma de oxígeno y MPS; los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Se observa que el tratamiento con plasma de oxígeno ocasionó una disminución del carácter hidrófilo de la superficie de estas partículas ya que el ángulo se incrementó a 18°, independientemente del nivel de potencia (15 W y 70 W); esta tendencia fue similar a la encontrada en el sulfato de bario. Así mismo, se observó que este parámetro aumentó conforme se incrementó la concentración de MPS, alcanzando valores de 50° y 65° para las muestras tratadas con 5% de MPS y tratamiento previo con plasma de oxígeno de 15 W y 70 W, respectivamente. Arkles [43] ha señalado que el tratamiento de superficies con agentes de acoplamiento tipo silano puede convertir superficies hidrofílicas en hidrofóbicas, siendo ésto, función de los grupos químicos presentes en el silano. Con esto en mente, es fácil explicar el aumento en el ángulo de contacto de las partículas de dióxido de circonio ya que los grupos químicos presentes en la superficie de las partículas funcionalizadas, y que reaccionarán con la matriz que se generará, son grupos metacrilatos. Finalmente, debe decirse que si bien es cierto que las superficie de las partículas modificadas con oxígeno y MPS no se pueden considerar hidrofóbicas ( $\theta > 90$ ) [43], los resultados indican que los tratamientos sí están infligiendo un cambio en sus propiedades superficiales. Todo lo anterior contribuye no solo a mejorar la interfase formada entre la matriz de PMMA y las partículas de ZrO<sub>2</sub>, sino también a que éstas se dispersen de una mejor manera en matriz polimérica [38]

Tabla 4.2 Ángulos de contacto en agua del ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS

Tratamiento	Ángulo de contacto ( $\theta$ )
Sin tratamiento	0
O2p_15W	18±3
O2p_15W 2%MPS	48±1
O2p_15W 5%MPS	50±2
O2p_70W	18±1
O2p_70W 2%MPS	52±2
O2p_70W 5%MPS	65±1

#### 4.1.3. Análisis Termogravimétrico

##### *Silanización convencional*

Los resultados de las pruebas de TGA llevadas a cabo en muestras de ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y tratadas con silano presentaron valores similares de pérdida de masa a 600 °C, siendo éstas estadísticamente no significativas; los valores oscilaron entre 0.27 % y 0.29 %.

##### *Modificación superficial con plasma de MMA*

La Tabla 4.3 presenta los valores de pérdida de masa a 600 °C de las muestras de dióxido de circonio tratadas con plasma de MMA a 15 W y 70 W, así como la muestra que no tiene tratamiento. Como se observa, la pérdida de masa de las muestras tratadas con plasma de MMA es claramente mayor respecto de la que no tiene tratamiento. Esto puede ser un indicador de la cantidad de PMMA depositado sobre las superficies de las partículas del dióxido de circonio, durante el tratamiento de plasma. Ya que esta partícula inorgánica no se degrada en el intervalo de temperatura usado en este análisis [104], la pérdida de masa de las partículas de ZrO<sub>2</sub> puro se debe a la pérdida de agua adsorbida (0.28 %) [91]. Tomando en cuenta lo anterior, por diferencia se obtiene que la pérdida de masa

debida a la descomposición de MMA es 0.93 % y 0.54 % para los tratamientos con 15 W y 70 W respectivamente. De nueva cuenta, aunque se aprecian ligeros cambios, éstos caen dentro de la sensibilidad de equipo.

Tabla 4.3 Pérdida de Masa del  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

Tratamiento	Pérdida de masa (%)
Sin tratamiento	0.28 ± 0.02
MMAp_15W	1.21 ± 0.31
MMAp_70W	0.82 ± 0.03

*Funcionalización con plasma de  $O_2$  y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

Los valores de pérdida de masa a 600 °C, obtenidos mediante Análisis Termogravimétrico, para las muestras tratadas con plasma de oxígeno (a 15 W y 70 W) y MPS al 2 % y 5 % son mostrados en la Tabla 4.4. Se puede notar que únicamente hay diferencia significativa cuando las muestras fueron tratadas con plasma de oxígeno y MPS al 5 %. La pérdida de masa, en este caso, se atribuye a la presencia del MPS en las partículas, ya que la descomposición de la partícula inorgánica tiene lugar por arriba de los 600 °C [104]. En los demás casos, la pérdida de masa fue similar.

Tabla 4.4 Pérdida de Masa del  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS

Tratamiento	Pérdida de masa (%)
Sin tratamiento	0.28 ± 0.02
O2p_15W 2%MPS	0.27 ± 0.03
O2p_15W 5%MPS	0.36 ± 0.04
O2p_70W 2%MPS	0.29 ± 0.02
O2p_70W 5%MPS	0.35 ± 0.04

#### 4.1.4 Microscopía electrónica de barrido

##### *Silanización convencional*

Aunque no se esperaba encontrar cambios en las imágenes tomadas a las partículas de dióxido de circonio silanizadas convencionalmente, ya que ninguna de las pruebas anteriores (FTIR, ángulo de contacto y TGA) mostró evidencia contundente de funcionalización, las pruebas se llevaron a cabo y los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.4. Como se aprecia, las imágenes obtenidas para las partículas sin tratamiento y tratadas con MPS al 2 % y 5% son muy parecidas entre sí y no muestran evidencia de funcionalización.

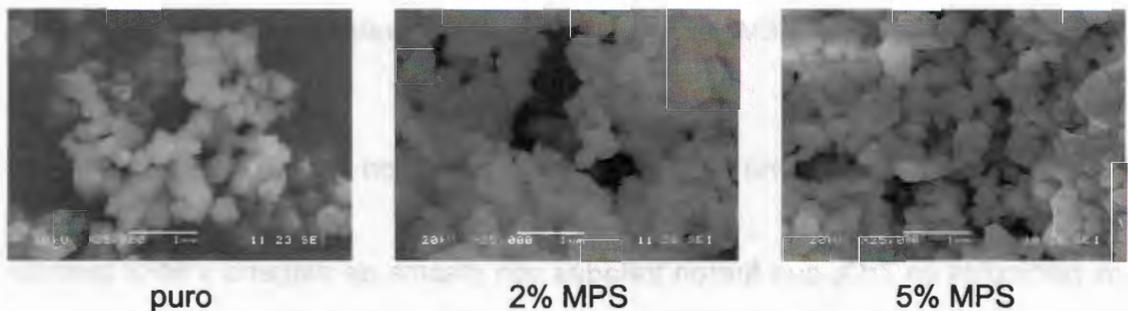


Figura 4.4 Imágenes de SEM del ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y silanizadas al 2 % y 5 %.

##### *Modificación superficial con plasma de MMA*

La figura 4.5 muestra las imágenes de las partículas de ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y ZrO<sub>2</sub> tratado con plasma de MMA a dos diferentes potencias. No es posible distinguir cambios en la morfología de las partículas antes y después del tratamiento con plasma de MMA, ni tampoco algún depósito sobre la superficie de las mismas. Este hecho contrastó con los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización de las partículas ya que todas mostraron indicios de funcionalización de las partículas. Esto puede ser explicado si se toma en cuenta que la cantidad de PMMA depositado en la superficie de las partículas es, en el mejor de los casos, de solo 1 % y que el espesor de la película depositada puede ser del orden de angstroms [53]. Suzuki *et al.* [105] trataron una superficie

polimérica, con plasma de oxígeno o nitrógeno, y tampoco observó cambios en la morfología de la superficie tratada; es decir, obtuvo resultados similares a los obtenidos en este trabajo.

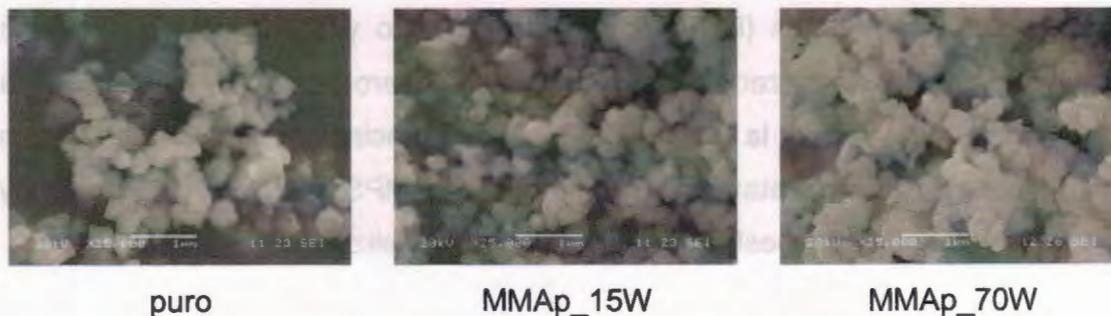


Figura 4.5 Imágenes de SEM del  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de MMA.

#### *Funcionalización con plasma de $O_2$ y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

Las partículas de  $ZrO_2$  que fueron tratadas con plasma de oxígeno y MPS también fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido y las imágenes obtenidas son mostradas en la figura 4.6. Como se aprecia, no hubo cambio apreciable en las partículas inorgánicas antes y después de los tratamientos tal y como fue obtenido en los casos previos.

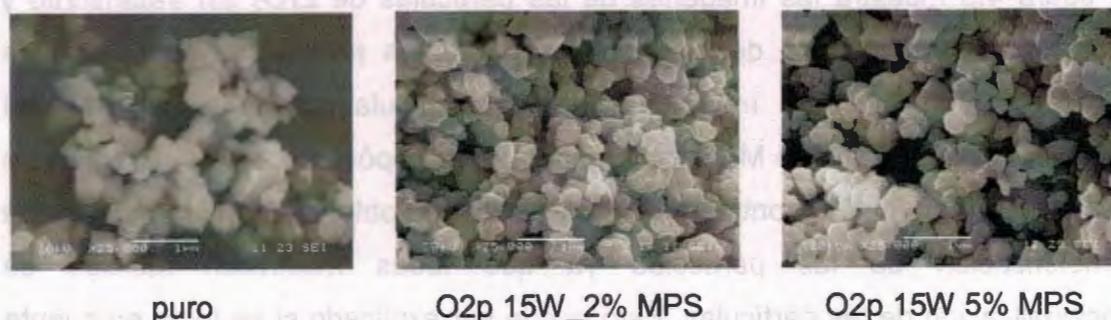


Figura 4.6 Imágenes de SEM del  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratados con plasma de oxígeno y postratamiento con MPS

## **4.2 Efecto de la incorporación de las partículas modificadas sobre las propiedades mecánicas de los cementos óseos**

### **4.2.1 Parámetros de curado**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de curado: temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) y tiempo de curado ( $t_c$ ), de las formulaciones de cementos óseos preparados con la incorporación de partículas de  $ZrO_2$  sin y con distintos tratamientos. Los valores marcados con asterisco (\*) indican diferencia significativa con respecto al control, de acuerdo al análisis estadístico de una vía (ANOVA) con un nivel de significancia de  $p < 0.05$ .

En virtud de que las pruebas de caracterización de las partículas tratadas mediante el proceso de silanización convencional no aportaron evidencias de que éstas hubieran sido modificadas, no se prepararon cementos con las partículas tratadas con este sistema y el estudio se centró en los otros dos.

#### ***Modificación superficial con plasma de MMA***

Los resultados de los parámetros de curado de los cementos preparados con  $ZrO_2$  sin tratamiento y aquellos tratados con plasma de MMA con dos potencias se muestran en la Tabla 4.5. Como se observa, los valores obtenidos para los cementos con partículas tratadas son muy similares a los obtenidos con partículas sin tratamiento, ya que no existe diferencia significativa entre ellos. En este sentido se puede mencionar que aunque los datos de la caracterización de las partículas indican que hay evidencia del depósito de MMA en la superficie de la partícula, ésta es una fracción mínima como para producir cambios en los parámetros de curado. Esta conducta es similar a la obtenida por Gillani *et al.* [66] quienes prepararon cementos óseos con partículas de  $ZrO_2$  con y sin tratamientos superficiales.

Tabla 4.5 Parámetros de curado de los cementos preparados con  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de MMA

Tratamiento	$T_{m\acute{a}x}$ (C)	$t_c$ (min)
Sin tratamiento	$88 \pm 2$	$2.35 \pm 0.2$
MMAp_15W	$90 \pm 2$	$2.73 \pm 0.1$
MMAp_70W	$89 \pm 1$	$2.77 \pm 0.1^*$

También se observa que la temperatura máxima obtenida durante el proceso de polimerización del cemento está cercana al valor máximo permitido en el estándar ISO 5833, aunque, como ya se ha mencionado con anticipación, la temperatura real de la formulación del cemento generalmente es menor que la obtenida mediante el procedimiento descrito en el estándar respectivo [94]. En lo referente al tiempo de curado de los cementos, se aprecia que el tratamiento superficial de las partículas con plasma de MMA de 70 W produce un ligero incremento de este parámetro en comparación con los cementos que contienen partículas no tratadas. Este hecho contrasta con lo obtenido por Gillani *et al.* [66] quienes no observaron cambio en los parámetros de curado de los cementos preparados con dióxido de circonio. A pesar de lo anterior, los valores obtenidos son similares a los reportados en otros trabajos [77, 106].

*Funcionalización con plasma de  $O_2$  y postratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano*

La Tabla 4.6 presenta los parámetros de curado de los cementos preparados con partículas de  $ZrO_2$  tratadas con plasma de oxígeno y MPS. En general, los cementos muestran la misma tendencia reportada en el apartado previo; es decir, no se aprecian cambios significativos en los valores de la temperatura máxima de polimerización cuando se incorporan partículas modificadas con plasma de oxígeno y MPS, aunque el tiempo de curado parece incrementarse ligeramente con el tratamiento químico respecto de los valores de la formulación control. Este

hecho parece confirmar de manera parcial lo sugerido por García-Carrodegua *et al.* [37] quienes sugieren que el proceso de silanización de compuestos inorgánicos no debe afectar las propiedades de curado de los cementos óseos ya que la  $T_{m\acute{a}x}$  no sufrió cambio significativo. A pesar de lo anterior, es importante observar que el tiempo de curado se incrementa ligeramente, ya que de acuerdo con lo reportado por Kim *et al.* [56], quienes trataron partículas de dióxido de circonio con diferentes tipos de plasma, debería de ocurrir el fenómeno contrario debido a los grupos peróxido generados en la superficie del agente de contraste; aunque debe ser mencionado que este fenómeno estuvo en función del tipo de plasma utilizado. También debe considerarse que según Suzuki *et al.* [105], los peróxidos generados en la superficie del sustrato durante el tratamiento con plasma, disminuyen significativamente si el material es almacenado al aire libre a temperatura ambiente, o bien si experimentan una reacción posterior, como fue el caso del postratamiento con silano cuando se incorporan partículas modificadas con plasma de oxígeno y MPS.

Tabla 4.6 Parámetros de curado de los cementos preparados con  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratado con plasma de oxígeno y MPS

Tratamiento	$T_{m\acute{a}x}$ (C)	$t_c$ (min)
Sin tratamiento	$88 \pm 2$	$2.4 \pm 0.2$
O <sub>2</sub> p_15W	$90 \pm 3$	$2.8 \pm 0.1^*$
O <sub>2</sub> p_15W 2%MPS	$92 \pm 3$	$2.6 \pm 0.1$
O <sub>2</sub> p_15W 5%MPS	$94 \pm 2$	$2.7 \pm 0.1$
O <sub>2</sub> p_70W	$89 \pm 2$	$2.9 \pm 0.1^*$
O <sub>2</sub> p_70W 2%MPS	$92 \pm 2$	$2.8 \pm 0.1^*$
O <sub>2</sub> p_70W 5%MPS	$90 \pm 4$	$2.6 \pm 0.1$

#### **4.2.2 Determinación de las propiedades mecánicas de los cementos óseos**

En esta sección se presentan los resultados de los ensayos mecánicos a compresión, flexión y tensión de los cementos preparados con partículas de  $ZrO_2$  sometidas a diferentes tratamientos; también se ensayaron cementos óseos con partículas inorgánicas sin tratamiento (control). Para cada propiedad determinada, los resultados se analizaron mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA), con un nivel de significancia de  $p < 0.05$ . Las barras marcadas con asterisco (\*) indican que hay diferencia significativa con respecto al control. Los cálculos se realizaron con el software estadístico Minitab 16.

##### *Ensayos a compresión*

El efecto de la incorporación de partículas de  $ZrO_2$  modificadas con plasma de MMA, sobre las propiedades a compresión de los cementos óseos se muestra en la figura 4.7. Se aprecia que la resistencia aumenta únicamente cuando el agente de contraste fue sometido a un tratamiento con plasma utilizando una potencia de 70 W; en contraste, el módulo a compresión permanece sin cambio aún en esta última formulación.

Esto puede ser atribuido tanto, a un incremento en la adhesión interfacial entre el agente radiopaco y la matriz polimérica debido al tratamiento con plasma de MMA como una mejora en la dispersión de las partículas de dióxido de circonio en la matriz; como ya se mencionó anteriormente esto sólo fue logrado con potencias altas (70 W).

Además de lo anterior, también se aprecia que todos los cementos preparados con las partículas modificadas cumplen con la resistencia mínima a compresión que se establece en la norma ISO 5833, cuyo valor está establecido en 70 MPa.

La evaluación de las propiedades mecánicas a compresión, de los cementos preparados con partículas de  $ZrO_2$  modificadas con plasma de oxígeno y MPS, también se llevó a cabo y los resultados se muestran en la figura 4.8. También se aprecia que el tratamiento superficial (plasma de oxígeno con MPS) mejoró de manera significativa la resistencia a compresión de los cementos; y además, todas

las formulaciones cumplieron con la resistencia mínima a compresión establecida por el estándar ISO 5833. Esto es un claro indicativo de que el tratamiento superficial llevado a cabo sobre las partículas de dióxido de circonio está funcionando. Es un hecho conocido que las superficies tratadas con plasma de oxígeno contienen una alta concentración de peróxidos [53, 56]. Estos grupos pueden reaccionar tanto con el agente de acoplamiento tipo silano como con la DMTP durante el proceso de polimerización del cemento. A través de estos procesos se puede mejorar la adherencia interfacial entre la matriz y el relleno y, con ello sus propiedades mecánicas [56].

Con respecto al módulo de compresión, se observa que este parámetro disminuyó ligeramente cuando las partículas fueron tratadas únicamente con plasma de oxígeno. Sin embargo, los módulos de los cementos con partículas tratadas con plasma de oxígeno y además con MPS sí tuvieron valores similares a los de la formulación control.

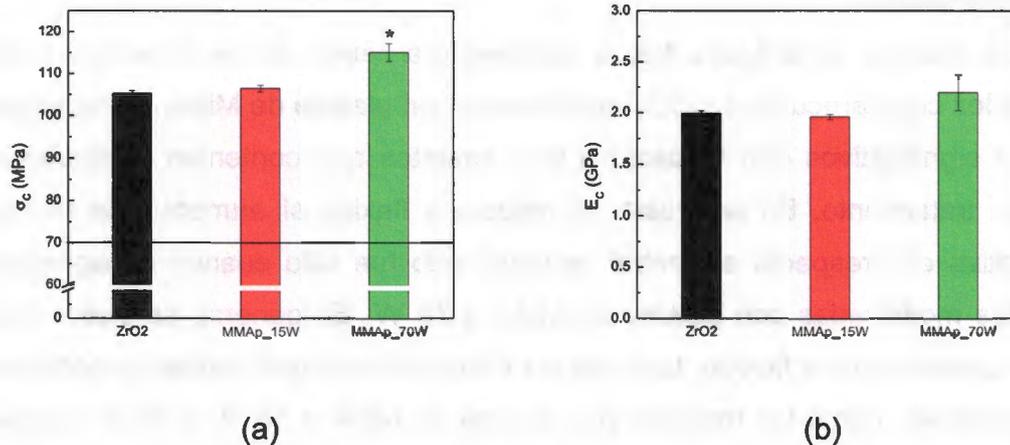
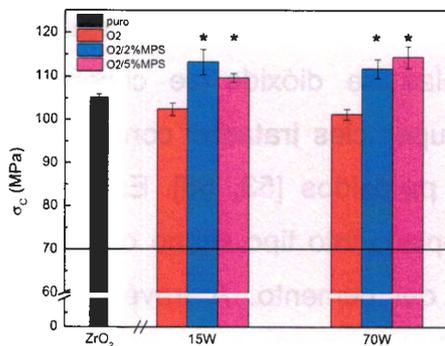
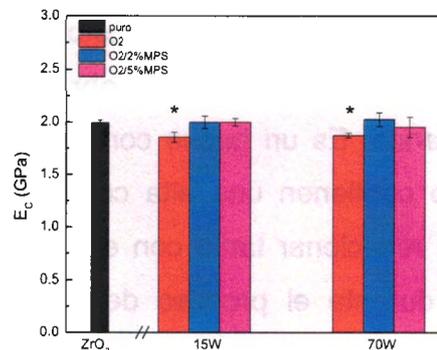


Figura 4.7 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión.



(a)



(b)

Figura 4.8 Propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos con partículas de ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a compresión; (b) Módulo a compresión

### Ensayos a flexión

Como se observa en la figura 4.9, la resistencia a flexión de los cementos óseos preparados con partículas de ZrO<sub>2</sub> modificadas con plasma de MMA, no mostraron cambios significativos con respecto a los cementos que contenían partículas de ZrO<sub>2</sub> sin tratamiento. En contraste, el módulo a flexión sí aumentó, de manera significativa con respecto al control, aunque esto fue sólo cuando se agregaron partículas modificadas con plasma de MMA a 70 W. En general, se puede decir que las propiedades a flexión, tanto de las formulaciones que contienen partículas sin tratamiento, como las tratadas con plasma de MMA a 15 W y 70 W cumplen con los requerimientos de resistencia y módulo de flexión establecidos en la norma ISO 5833, que señalan 50 MPa y 1800 MPa, para la resistencia y el módulo, respectivamente.

Las propiedades a flexión de los cementos óseos con partículas de ZrO<sub>2</sub> tratadas con plasma de oxígeno y MPS se presentan en la figura 4.10. Se aprecia que aunque todas las formulaciones estudiadas tuvieron resistencias a flexión muy cercanas al valor mínimo requerido por la norma ISO 5833, no hubo diferencia

significativa entre las formulaciones que contenían partículas de  $ZrO_2$  modificadas y partículas sin tratamiento superficial. En contraste, todas las formulaciones preparadas con partículas tratadas superficialmente exhibieron un mayor módulo elástico que la formulación de referencia. No obstante lo anterior, al parecer el incremento en esta propiedad parece estar más ligada con el tratamiento de plasma de oxígeno que con el del agente de acoplamiento, ya que entre éstos no hubo cambios significativos. Por último, conviene señalar que todas las formulaciones de cementos presentados en la figura 4.1 cumplen con lo que establece el estándar respectivo (1800 MPa).

De los resultados obtenidos se puede advertir, que los tratamientos superficiales, aunque mejoran otro tipo de propiedades mecánicas, no parecen influir de manera contundente en las propiedades a flexión; esta conducta también fue obtenida por el autor en las formulaciones de cementos preparados con sulfato de bario y por Herrera-Franco *et al.* [95] en compuestos de HDPE-arena-fibra de henequén.

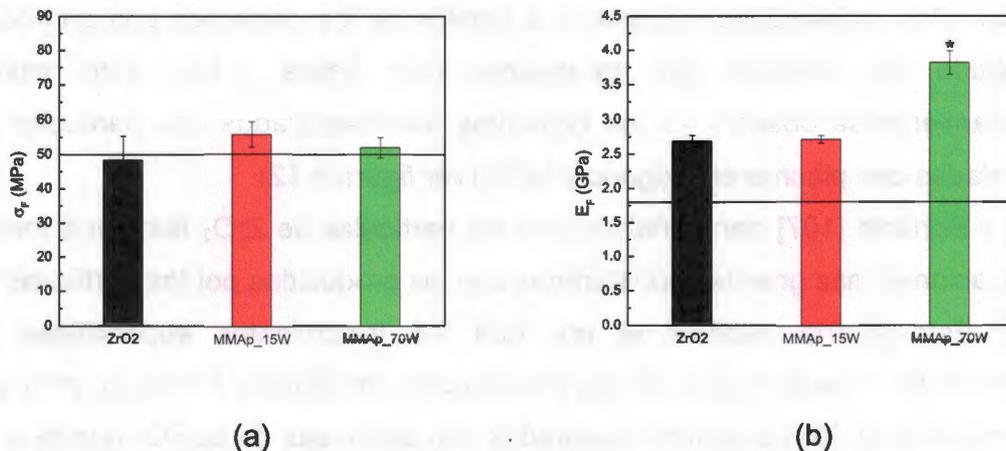
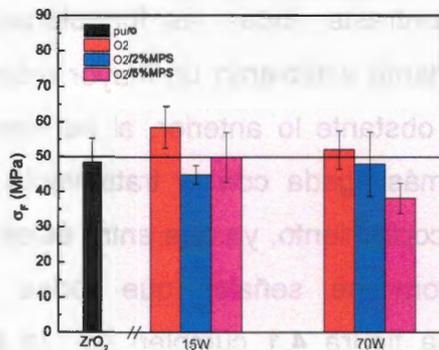
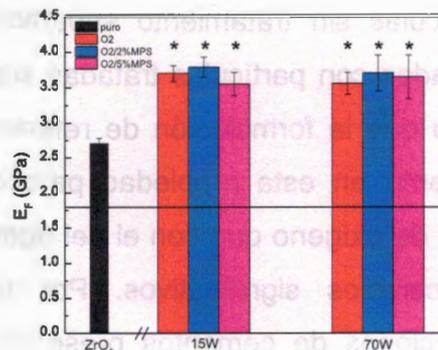


Figura 4.9 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a flexión y (b) Módulo a flexión.



(a)



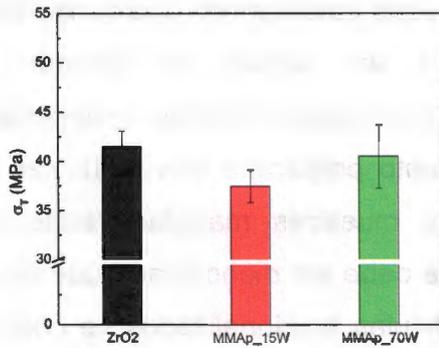
(b)

Figura 4.10 Propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos con partículas de  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a la flexión y (b) Módulo a flexión.

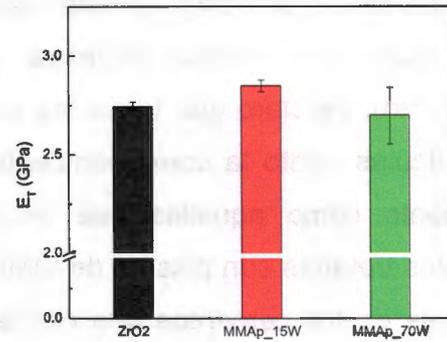
### Ensayos a tensión

Las propiedades a tensión de los cementos preparados con partículas de  $ZrO_2$  modificadas con plasma de MMA no presentaron diferencia significativa con respecto a las propiedades mecánicas a tensión de los cementos con partículas de dióxido de circonio sin tratamiento (ver figura 4.11); este mismo comportamiento se observó en los cementos manufacturados con partículas de  $ZrO_2$  tratadas con plasma de oxígeno y MPS (ver figura 4.12).

Harper y Bonfield [107] han señalado que las partículas de  $ZrO_2$  tienden a formar aglomeraciones más grandes comparadas con las producidas por las partículas de  $BaSO_4$ . Esto podría explicar el por qué los tratamientos superficiales no impactaron de manera positiva en las propiedades mecánicas a tensión, contrario a lo observado en los cementos preparados con partículas de  $BaSO_4$  donde sí se observaron cambios en este sentido. Otra de las razones que puede explicar los pobres resultados obtenidos en este sistema es la necesidad de optimizar el proceso de polimerización con plasma. Debe recordarse que este proceso depende en gran medida de parámetros como el método de agitación de los polvos, el flujo de monómero, la presión del reactor, etc.

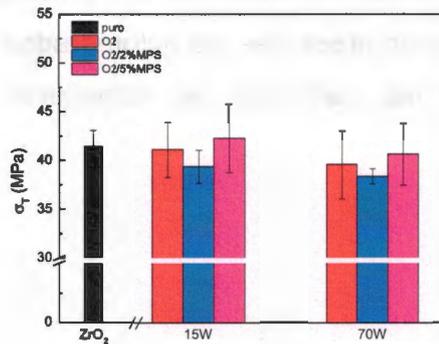


(a)

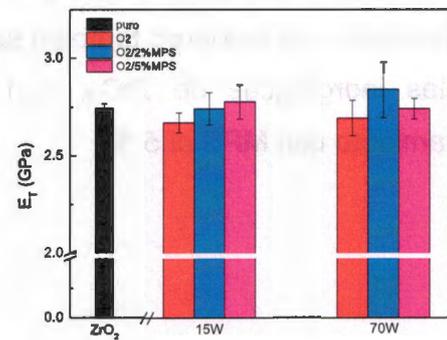


(b)

Figura 4.11 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos con partículas de  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratadas con plasma de MMA. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.



(a)



(b)

Figura 4.12 Propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos preparados con partículas de  $ZrO_2$  sin tratamiento y tratadas con plasma de oxígeno y MPS. (a) Resistencia a tensión y (b) Módulo a tensión.

### 4.3. Microscopía electrónica de barrido.

En la figura 4.13 se muestran las imágenes de SEM de las superficies de fractura obtenidas de las probetas a tensión de las muestras tratadas con plasma de MMA y su respectivo control (muestra preparada con dióxido de circonio sin tratamiento). Es claro que todas las imágenes presentadas exhiben aglomerados de partículas, tanto la correspondiente al cemento preparado con partículas sin tratamiento como aquellas que provienen de muestras manufacturadas con partículas tratadas con plasma de MMA; aunque debe ser mencionado que en las imágenes de los cementos que contienen partículas funcionalizadas se observa cierto grado de dispersión. De esta manera, es fácil explicar los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas a tensión en donde no se observó un incremento en la resistencia mecánica del material.

Las imágenes de SEM, de la superficie de fractura obtenidas de las probetas ensayadas a tensión de las muestras tratadas con plasma de oxígeno y MPS, mostraron la misma tendencia (figura 4.14). Los cementos con partículas tratadas con plasma se dispersaron mejor que en el caso de los cementos con partículas sin tratamiento, sin embargo también se encuentran presentes los aglomerados de partículas inorgánicas de  $ZrO_2$ , aun cuando las partículas se sometieron al postratamiento con MPS al 5 %.

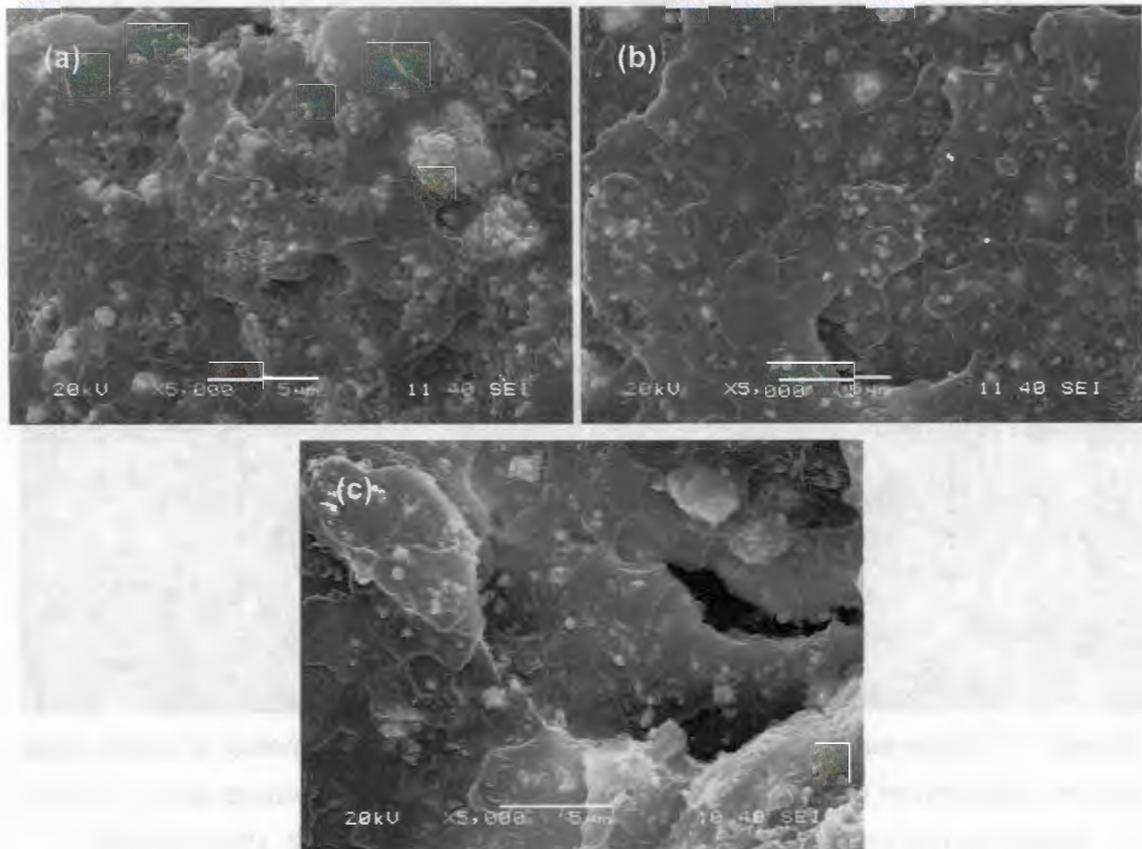


Figura 4.13 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con  $ZrO_2$  (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de MMA a 15 W y (c) tratado con plasma de 70 W.

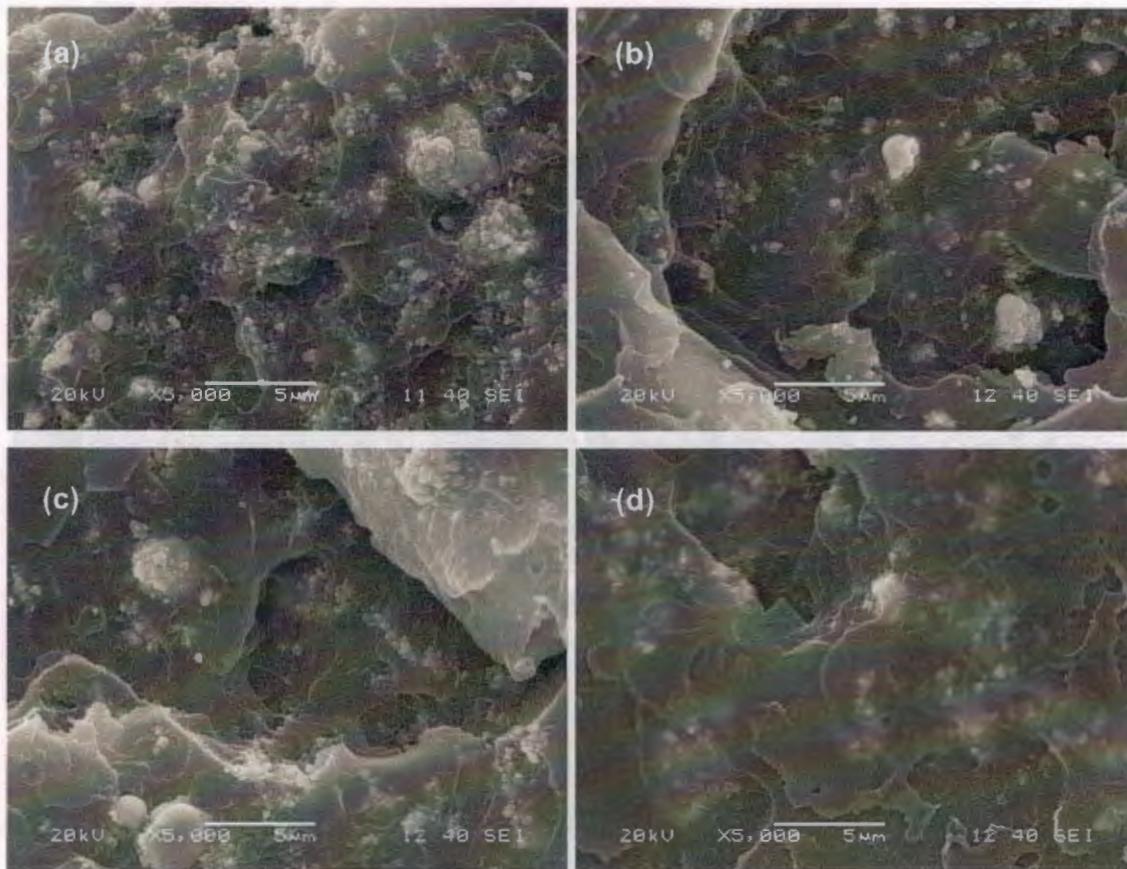


Figura 4.14 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de probetas de tensión para muestras preparadas con  $ZrO_2$  (a) sin tratamiento, (b) tratado con plasma de  $O_2$ \_15W (c) tratado con plasma de  $O_2$ \_70W y (d) tratado con plasma de  $O_2$ \_15W y 5%MPS

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo es posible mencionar las siguientes conclusiones:

- a) La modificación superficial con plasma de MMA, tanto del sulfato de bario como del dióxido de circonio se llevó a cabo de manera exitosa. De acuerdo a los resultados obtenidos en ángulo de contacto, el depósito polimérico aumentó conforme se incrementó la potencia del tratamiento.
- b) El pretratamiento con plasma oxígeno de las partículas inorgánicas promovió la funcionalización superficial de las partículas inorgánicas con el agente de acoplamiento tipo silano (MPS).
- c) El tratamiento con plasma de MMA y la modificación con plasma de oxígeno y postratamiento con MPS, produjeron un cambio en el carácter hidrófilo de las partículas inorgánicas. Esto es importante ya que un aumento en la hidrofobicidad de los agentes de contraste producirá una mejor interacción con la matriz de PMMA que es hidrofóbica.
- d) El tratamiento con plasma de MMA mejoró notablemente las propiedades mecánicas a compresión de los cementos con partículas de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{ZrO}_2$ . En cuanto a propiedades mecánicas a flexión, solamente algunas formulaciones presentaron mejoría en el módulo, mas no en resistencia. La resistencia a tensión aumentó en algunas de las formulaciones con  $\text{BaSO}_4$ .
- e) El tratamiento superficial de las partículas no cambió la  $T_{\text{máx}}$  alcanzada durante el proceso de polimerización, aunque el tiempo de curado aumentó ligeramente.
- f) La microscopía electrónica de barrido permitió comprobar que las partículas con tratamiento se dispersaron mejor en la matriz polimérica respecto de las que no recibieron éste; la mejora en la dispersión contribuyó al aumento en las propiedades mecánicas.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo en el campo de la física nuclear son los siguientes:

a) La irradiación superficial con plasma de MMA, tanto en el estado líquido como en el estado sólido, se llevó a cabo de manera controlada. De acuerdo con los resultados obtenidos en ángulo de contacto, el tiempo de exposición controlada se incrementó la potencia del tratamiento.

b) El tratamiento con plasma oxígeno de las películas irregulares generó la funcionalización superficial de las películas irregulares con el agente de recubrimiento tipo silano (APS).

c) El tratamiento con plasma de MMA y la modificación con plasma de APS y posterior recubrimiento con MPE, produjeron un cambio en la conductividad en las películas irregulares. Esto es importante ya que un cambio en la conductividad de los agentes de control produce una modificación en la actividad de la red de MMA que se irradió.

d) El tratamiento con plasma de MMA mejoró notablemente las propiedades mecánicas y térmicas de las películas de E-60 y Cr-2, lo cual a propiedades mecánicas a través de la irradiación. La irradiación mejoró las propiedades en el módulo, pero no en la resistencia a la tracción en algunas de las películas con E-60.

e) El tratamiento superficial de las películas de Teflon alteró el tiempo de proceso de funcionalización, aunque el tiempo de curado aumentó significativamente.

f) El tratamiento eléctrico de punto permitió controlar el tiempo de curado en el tratamiento de dispersión mejor en la matriz química respecto al tiempo que no se irradió. Esto se debe a la dispersión controlada al aumento en las propiedades mecánicas.

## RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación indican que es factible la modificación superficial de las partículas inorgánicas, utilizadas como agentes de contraste en la formulación de cementos óseos, mediante el tratamiento con plasma y con ello modificar el carácter hidrofílico de las partículas, así como mejorar algunas de sus propiedades mecánicas; no obstante lo anterior se recomienda:

- Establecer un diseño experimental para encontrar las condiciones de operación óptimas para el tratamiento con plasma de MMA en el reactor utilizado (FIQ-UADY). Cabe señalar que ya se ha iniciado una investigación para cubrir este punto.
- Mejorar el método de agitación de las partículas inorgánicas para lograr un mayor contacto entre éstas y la descarga de gas ionizado
- Establecer un diseño experimental para encontrar la concentración óptima del agente de acoplamiento para la reacción de silanización
- Caracterizar los cementos óseos con pruebas de fatiga para conocer de qué manera influye el tratamiento superficial en esta propiedad mecánica.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Ramakrishna, S., *Biomedical Applications of Polymer Composites*, in *An Introduction to Biocomposites*, S. Ramakrishna, et al., Editors. 2004, Imperial College Press: Singapore. p. 143-174.
2. Chandran, K.B., K.J.L. Burg, and S.W. Shalaby, *Hard Tissue Replacement*, in *Biomaterials Principles and Applications*, J.B. Park and J.D. Bronzino, Editors. 2003, CRC Press: Florida. p. 173-206.
3. Do-Gyoon, K., A.M. Mark, and A.M. Kenneth, *A fatigue damage model for the cement–bone interface*. *Journal of biomechanics*, 2004. **37**(10): p. 1505-1512.
4. Artola, A., et al., *Elimination of barium sulphate from acrylic bone cements. Use of two iodine-containing monomers*. *Biomaterials*, 2003. **24**(22): p. 4071-4080.
5. Deb, S. and B. Vazquez, *The effect of cross-linking agents on acrylic bone cements containing radiopacifiers*. *Biomaterials*, 2001. **22**(15): p. 2177-2181.
6. Mano, J.F., et al., *Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments*. *Composites Science and Technology*, 2004. **64**(6): p. 789-817.
7. Tria, A.J., *Cement in Primary Total Knee Arthroplasty*, in *Knee Arthroplasty Handbook*, G.R. Scuderi and A.J. Tria, Editors. 2006, Springer New York: New York. p. 70-79.
8. Blom, A.W. and I.D. Learmonth, *Bone Graft Substitutes for Impaction Grafting*, in *Impaction Bone Grafting in Revision Arthroplasty* C. Delloye and G. Bannister, Editors. 2004, Marcel Dekker: New York. p. 121-140.

9. Kühn, K.-D., *What is Bone Cement?*, in *The Well-Cemented Total Hip Arthroplasty*, S. Breusch and H. Malchau, Editors. 2005, Springer Berlin Heidelberg: Alemania. p. 52-59.
10. Ramakrishna, S., et al., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(9): p. 1189-1224.
11. Tomita, N., K. Nagata, and H. Fujita, *Polymers for Artificial Joints*, in *Polymeric Biomaterials*, S. Dumitriu, Editor 2002, Marcel Dekker, Inc.: Quebec. p. 566-591.
12. Lin, Q., *Synthetic Non-Biodegradable Polymers*, in *Introduction to Biomaterials*, D. Shi, Editor 2006, Tshingua University Press: Beijing. p. 173-186.
13. Hallab, N.J., J.J. Jacobs, and J.L. Katz, *Orthopedic Applications*, in *Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine*, B.D. Ratner, et al., Editors. 2004, Elsevier: California. p. 526-555.
14. Ginebra, M.P., F.J. Gil, and J.A. Planell, *Acrylic Bone Cements*, in *Integrated Biomaterials Science*, R. Barbucci, Editor 2002, Springer US: Nueva York. p. 569-588.
15. Wang, J.S. and N. Dunne, *Bone cement fixation: acrylic cements*, in *Joint Replacement Technology*, P.A. Revell, Editor 2008, CRC Press: Boca Raton. p. 212-251.
16. Cauch-Rodriguez, J.V., H. Vázquez-Torres, and A. Martínez-Richa, *Properties of THFMA-PEMA and BMA-PEMA-based bone cements characterized by thermal analysis, FTIR and NMR* Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics, 2003. **1**: p. 108-116.
17. Lieberman, I.H., D. Togawa, and M.M. Kayanja, *Vertebroplasty and kyphoplasty: filler materials*. The Spine Journal : Official Journal of the North American Spine Society, 2005. **5**(6): p. S305-S316.
18. Deb, S., et al., *Development of high-viscosity, two-paste bioactive bone cements*. Biomaterials, 2005. **26**(17): p. 3713-3718.

19. Hasenwinkel, J., *Bone Cement*, in *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*, G.E. Wnek and G.L. Bowlin, Editors. 2008, Marcel Dekker: Nueva York. p. 403-412.
20. Roether, J. and S. Deb, *The effect of surface treatment of hydroxyapatite on the properties of a bioactive bone cement*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2004. **15**(4): p. 413-418.
21. Serbetci, K., F. Korkusuz, and N. Hasirci, *Thermal and mechanical properties of hydroxyapatite impregnated acrylic bone cements*. *Polymer Testing*, 2004. **23**(2): p. 145-155.
22. Moursi, A.M., et al., *Enhanced osteoblast response to a polymethylmethacrylate-hydroxyapatite composite*. *Biomaterials*, 2002. **23**(1): p. 133-144.
23. Lewis, G., *Alternative acrylic bone cement formulations for cemented arthroplasties: Present status, key issues, and future prospects*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2008. **84B**(2): p. 301-319.
24. Mousa, W.F., et al., *Biological and mechanical properties of PMMA-based bioactive bone cements*. *Biomaterials*, 2000. **21**(21): p. 2137-2146.
25. Venkatraman, S., F. Boey, and L.L. Lao, *Implanted cardiovascular polymers: Natural, synthetic and bio-inspired*. *Progress in Polymer Science*, 2008. **33**(9): p. 853-874.
26. Ginebra, M.P., et al., *Improvement of the mechanical properties of acrylic bone cements by substitution of the radio-opaque agent*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999. **10**(12): p. 733-737.
27. Kurtz, S.M., et al., *Static and fatigue mechanical behavior of bone cement with elevated barium sulfate content for treatment of vertebral compression fractures*. *Biomaterials*, 2005. **26**(17): p. 3699-3712.
28. Wang, J., et al., *In vitro and in vivo biological responses to a novel radiopacifying agent for bone cement*. *Journal of the Royal Society Interface*, 2005. **2**(2): p. 71-78.

29. Kjellson, F., et al., *Tensile properties of a bone cement containing non-ionic contrast media*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2001. **12**(10): p. 889-894.
30. Van Hooy-Corstjens, C.S.J., et al., *Mechanical behaviour of a new acrylic radiopaque iodine-containing bone cement*. Biomaterials, 2004. **25**(13): p. 2657-2667.
31. Ginebra, M.P., et al., *Mechanical performance of acrylic bone cements containing different radiopacifying agents*. Biomaterials, 2002. **23**(8): p. 1873-1882.
32. Vázquez, B., et al., *Radiopaque acrylic cements prepared with a new acrylic derivative of iodo-quinoline*. Biomaterials, 1999. **20**(21): p. 2047-2053.
33. Rusu, M.C., et al., *New Radio-opaque Acrylic Bone Cements. I. The Synthesis of Bromine Containing Methacrylates*. Polymer Bulletin, 2007. **59**(1): p. 25-30.
34. Artola, A., et al., *A radiopaque polymeric matrix for acrylic bone cements*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2003. **64B**(1): p. 44-55.
35. Deb, S., S. Abdulghani, and J.C. Behiri, *Radiopacity in bone cements using an organo-bismuth compound*. Biomaterials, 2002. **23**(16): p. 3387-3393.
36. Hernández, L., et al., *Preparation of acrylic bone cements for vertebroplasty with bismuth salicylate as radiopaque agent*. Biomaterials, 2006. **27**(1): p. 100-107.
37. Carrodegua, R.G., B.V. Lasa, and J.S.R. del Barrio, *Injectable acrylic bone cements for vertebroplasty with improved properties*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004. **68B**(1): p. 94-104.
38. Bala, H., et al., *In situ preparation and surface modification of barium sulfate nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **274**(1-3): p. 71-76.

39. Cho, D.L. and K.C. Lee, *Improvement of mechanical properties of bone cement by surface modification and reinforcement*. Polymer Korea, 1995. **19**(5): p. 578-586.
40. Hermanson, G.T., *Bioconjugate Techniques* 2008, New York: Academic Press.
41. Bourgeat-Lami, E., *Hybrid Organic/Inorganic Particles*, in *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications.*, G. Kickelbick, Editor 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Wien, Austria. p. 87-149.
42. Borup, B. and K. Weissenbach, *Silane Coupling Agents*, in *Functional Fillers for Plastics*, M. Xanthos, Editor 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: New Jersey. p. 61-90.
43. Arkles, B., *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes*. Paint and Coatings International, 2006. **22**(10): p. 114-124.
44. Riccardi, C., et al., *Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment*. Applied Surface Science, 2003. **211**(1-4): p. 386-397.
45. Os, M.T.v., *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*, 2000, University of Twente: Enschede.
46. Lieberman, M.A. and A.J. Lichtenberg 2005, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
47. Bogaerts, A., et al., *Gas discharge plasmas and their applications*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(4): p. 609-658.
48. Reinecke, H., D. López, and C. Mijangos, *Modificación de polímeros*, in *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, L. Garrido, L.M. Ibarra, and C. Marco, Editors. 2004, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros: Madrid, España. p. 369-387.
49. Gordillo, F.J., *Plasmas fríos*. Investigación y Ciencia, 2008. **381**(1): p. 70-80.

50. Kaplan, S.L., *Cold Gas Plasma and Silanes*, in *Fourth International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents*, K.L. Mittal, Editor 2003, VSP: Orlando, Florida. p. 256.
51. Klages, C.P., *Modification and coating of biomaterial surfaces by glow-discharge processes. A review*. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1999. **30**(12): p. 767-774.
52. Nitschke, M., *Plasma Modification of Polymer Surfaces and Plasma Polymerization*, in *Polymer Surfaces and Interfaces*, M. Stamm, Editor 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 203-214.
53. Shen, M. and T.A. Bell. *A Review of Recent Advances in Plasma Polymerization*. in *Plasma Polymerization*. 1979. ACS Symposium Series.
54. Biederman, H. and Y. Osada, *Plasma chemistry of polymers* in *Polymer Physics*, G. Olive and S. Olive, Editors. 1990, Springer Berlin / Heidelberg. p. 57-109.
55. Gaur, S. and G. Vergason. *Plasma Polymerization: Theory and Practice*. in *43rd Annual Technical Conference Proceedings*. 2000. Denver, U. S. A.: Society of Vacuum Coaters.
56. Kim, H.Y. and H.K. Yasuda, *Improvement of fatigue properties of poly(methyl methacrylate) bone cement by means of plasma surface treatment of fillers*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999. **48**(2): p. 135-142.
57. Chandy, T., et al., *Use of plasma glow for surface-engineering biomolecules to enhance bloodcompatibility of Dacron and PTFE vascular prosthesis*. *Biomaterials*, 2000. **21**(7): p. 699-712.
58. Chu, P.K., et al., *Plasma-surface modification of biomaterials*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002. **36**(5–6): p. 143-206.
59. Jeon, H.S., et al., *Characterization of thin polymer-like films formed by plasma polymerization of methylmethacrylate: A neutron reflectivity study*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(13): p. 2522-2530.

60. Sakthi Kumar, D., et al., *Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by plasma polymerization of poly(ethylene glycol)*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007. **18**(9): p. 1831-1835.
61. Denes, F.S. and S. Manolache, *Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(8): p. 815-885.
62. Lee, S.-S., et al., *Transesterification reaction of the BaSO<sub>4</sub>-filled PBT/poly(ethylene terephthalate) blend*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(21): p. 2589-2597.
63. Malpass, C.A., et al., *Immobilization of an oxalate-degrading enzyme on silicone elastomer*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **63**(6): p. 822-829.
64. Dorrnian, D., et al., *Effects of Oxygen RF Plasma on Properties of Polymethylmethacrylate Polymer* Iranian Physical Journal, 2008. **2**(1): p. 17-21.
65. Mack, H., *Mineral-Filled Thermoplastics: How Silanes Make the Difference*, in *Organosilicon Chemistry V*, N. Auner and J. Weis, Editors. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 557-561.
66. Gillani, R., et al., *Nanofunctionalized zirconia and barium sulfate particles as bone cement additives* International Journal of Nanomedicine, 2010. **5**(1): p. 1-11.
67. Kim, H.Y., *PMMA bone cement reinforced by plasma treated particles*, 1997, University Missouri-Columbia.
68. Yan, H., et al., *The effect of silane coupling agent on the sliding wear behavior of nanometer ZrO<sub>2</sub>/bismaleimide composites*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(3): p. 958-965.
69. Atsu, S.S., et al., *Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin*. The Journal of prosthetic dentistry, 2006. **95**(6): p. 430-436.

70. Turner, M.R., E. Duguet, and C. Labrugère, *Characterization of silane-modified ZrO<sub>2</sub> powder surfaces*. *Surface and Interface Analysis*, 1997. **25**(12): p. 917-923.
71. Abboud, M., et al., *PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1.- Chemical modification and characterisation of ceramic particles*. *Journal of Materials Chemistry*, 1997. **7**(8): p. 1527-1532.
72. Abboud, M., et al., *PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers Part III: Radiopacifying particle-reinforced bone cements*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000. **11**(5): p. 295-300.
73. Scholz, S. and S. Kaskel, *Surface functionalization of ZrO<sub>2</sub> nanocrystallites for the integration into acrylate nanocomposite films*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. **323**(1): p. 84-91.
74. Luo, J., R. Seghi, and J. Lannutti, *Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites*. *Materials Science and Engineering: C*, 1997. **5**(1): p. 15-22.
75. Vazquez, B., et al., *Application of long chain amine activator in conventional acrylic bone cement*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998. **43**(2): p. 131-139.
76. Pascual, B., et al., *New aspects of the effect of size and size distribution on the setting parameters and mechanical properties of acrylic bone cements*. *Biomaterials*, 1996. **17**(5): p. 509-516.
77. Cervantes-Uc, J.M., et al., *Comparative study on the properties of acrylic bone cements prepared with either aliphatic or aromatic functionalized methacrylates*. *Biomaterials*, 2005. **26**(19): p. 4063-4072.
78. Li, L., J. Hang, and L. Shi, *Surface modification of barite nanoparticles using stearate*. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 2009. **13**(4): p. 296-300.
79. Manam, J. and S. Das, *Thermally stimulated luminescence studies of undoped; Cu and Mn doped BaSO<sub>4</sub> compounds*. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2009. **47**(6): p. 435-438.

80. Shen, Y., et al., *Study on the preparation and formation mechanism of barium sulphate nanoparticles modified by different organic acids*. Journal of Chemical Sciences, 2007. **119**(4): p. 319-324.
81. Ramaswamy, V., R.M. Vimalathithan, and V. Ponnusamy, *Synthesis and characterization of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles using micro emulsion technique* Advances in Applied Science Research, 2010. **1**(3): p. 197-204.
82. Nagaraja, B.M., et al., *Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **316**(2): p. 645-651.
83. Leppinen, J.O., *Fourier-transform infrared spectroscopy*, in *Surface Characterization*, D. Brune, et al., Editors. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 369-389.
84. Yang, Y. and Y. Dan, *Preparation of PMMA/SiO<sub>2</sub> composite particles via emulsion polymerization*. Colloid & Polymer Science, 2003. **281**(8): p. 794-799.
85. Li, G., J.A. Tobin, and D.D. Denton, *Morphology of plasma polymerized methyl methacrylate films* Applied Physics Letters, 1994. **64**(5): p. 560-562.
86. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
87. Fowkes, F.M., M.B. Kaczinski, and D.W. Dwight, *characterization of polymer surface sites with contact angles of test solutions. 1. Phenol and iodine adsorption from CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> onto PMMA films*. Langmuir, 1991. **7**(1).
88. Xie, Q., et al., *Facile Creation of a Bionic Super-Hydrophobic Block Copolymer Surface*. Advanced Materials, 2004. **16**(20): p. 1830-1833.
89. Neyman, E.M.H., *Improvement in Adhesion for the Epoxy-SiC System via Plasma and Silane Surface Modification Techniques*, 2003, Virginia Polytechnic Institute.
90. Guo, X., *Radiopaque, barium sulfate-filled biomedical compounds of a poly(ether-block-amide) copolymer*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(6): p. 4015-4024.

91. Lin, J., J.A. Siddiqui, and R.M. Ottenbrite, *Surface modification of inorganic oxide particles with silane coupling agent and organic dyes*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2001. **12**(5): p. 285-292.
92. Zhao, F., et al., *Surface treatment of injectable strontium-containing bioactive bone cement for vertebroplasty*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2004. **69B**(1): p. 79-86.
93. ISO 5833, *Implants for surgery-Acrylic resin cements*, International Organization for Standardization, 1992.
94. Kuehn, K.-D., W. Ege, and U. Gopp, *Acrylic bone cements: composition and properties*. *The Orthopedic clinics of North America*, 2005. **36**(1): p. 17-28.
95. Herrera-Franco, P., A. Valadez-Gonzalez, and M. Cervantes-Uc, *Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite*. *Composites Part B: Engineering*, 1997. **28**(3): p. 331-343.
96. Kuehn, K.-D., W. Ege, and U. Gopp, *Acrylic bone cements: mechanical and physical properties*. *Orthopedic Clinics of North America*, 2005. **36**(1): p. 29-39.
97. Lewis, G., *Properties of acrylic bone cement: state of the art review*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 1997. **38**(2): p. 155-182.
98. Baleani, M. and M. Viceconti, *The effect of adding 10% of barium sulphate radiopacifier on the mechanical behaviour of acrylic bone cement*. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2011. **34**(5): p. 374-382.
99. Molino, L.N. and L.D. Timmie Topoleski, *Effect of BaSO<sub>4</sub> on the fatigue crack propagation rate of PMMA bone cement*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1996. **31**(1): p. 131-137.
100. Sinnett-Jones, P.E., et al., *Crack initiation processes in acrylic bone cement*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2009. **89A**(4): p. 1088-1097.

101. Wang, J.A., et al., *Surfactant-assisted synthesis of defective zirconia mesophases and Pd/ZrO<sub>2</sub>: Crystalline structure and catalytic properties*. Applied Surface Science, 2008. **254**(16): p. 5061-5072.
102. Sarkar, D., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder*. Ceramics International, 2007. **33**(7): p. 1275-1282.
103. Pantoja, M.V., F; Broekema, D; Abenojar, J.; Real, J. C. del, *The Influence of pH on the Hydrolysis Process of Methacryloxypropyltrimethoxysilane, Analyzed by FT-IR, and the Silanization of Electrogalvanized Steel*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010. **24**(6): p. 1131-1143.
104. Hamizah, A.S., et al., *Mechanical and thermal properties of polymethylmethacrylate bone cement composites incorporated with hydroxyapatite and glass-ceramic fillers*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**(S1): p. E661-E669.
105. Suzuki, M., et al., *Graft copolymerization of acrylamide onto a polyethylene surface pretreated with glow discharge*. Macromolecules, 1986. **19**(7): p. 1804-1808.
106. Canul-Chuil, A., et al., *Comparative study of bone cements prepared with either HA or  $\alpha$ -TCP and functionalized methacrylates*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2003. **64B**(1): p. 27-37.
107. Harper, E.J. and W. Bonfield, *Tensile characteristics of ten commercial acrylic bone cements*. Journal of Biomedical Materials Research, 2000. **53**(5): p. 605-616.

