

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ÓSEOS DE COMPOSITOS PMMA/HA

Ángela Patricia Morales Salcedo <sup>1\*</sup>, Pedro José Arango Arango<sup>2</sup>, Elisabeth Restrepo Parra<sup>2</sup>,  
Juan Camilo Orozco Cardona <sup>1</sup>

1: Estudiante de Ingeniería Física, Laboratorio de Física del Plasma, Universidad de Colombia.  
Manizales, Colombia

2: Docente, Laboratorio de Física del Plasma Universidad de Colombia. Manizales, Colombia

\*Contacto: apmoraless@unal.edu.co

### RESUMEN

Se realizó síntesis de autopolimerización del polimetacrilato de metilo (PMMA) e hidroxiapatita (HA) por precipitado. Se sintetizó a partir de una mezcla de 1 g de ((C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) con 17% y 20% de incorporación de HA. La HA fue sintetizada en precipitado con sustitución de iones de calcio por iones de magnesio. Los materiales precursores (PMMA/HA) se trituraron mecánicamente hasta obtener una mezcla visualmente homogénea de los dos polvos, más tarde fueron colocados sobre sustratos vidrio. Posteriormente se adicionó metil metacrilato en líquido con reticulación en un lapso de 20 segundos agitando constantemente. Todo el método de síntesis es realizado a una temperatura ambiente de 18°C. Se observó dentro de los compositos la presencia de partículas de magnesio y calcio. Por medio de EDS se determinó la composición elemental y la posible presencia de la sustitución iónica de calcio por magnesio. Se empleó además espectroscopia Raman para determinar los enlaces característicos del material. Finalmente, por medio de difracción de rayos X (XRD) se obtuvo información de la composición y la estructura cristalina de la HA en el polímero. Se encontró que el compuesto PMMA/HA forma una estructura cristalina cuando se adiciona un 20% de HA.

**Palabras Clave:** *Polimerización, Hidroxiapatita, Polimetacrilato de metilo, Biocompatibilidad, EDS, Raman, XRD*

### ABSTRACT

Self-polymerization synthesis of polymethyl methacrylate (PMMA) and hydroxyapatite (HA) by precipitated, was done. It was synthesized by using a mixture of 1g of ((C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) with 17% and 20% of HA. The HA was synthesized in precipitated by substitution of Ca ions by Mg ions. The precursors (PMMA/HA) were mechanically milled until obtaining a mixture visually homogeneous of both powders, then were placed on glass substrates. After that, methyl methacrylate as liquid were added with cross link during 20 seconds shaking frequently. The method of synthesis was carried out at room temperature of 18°C. In the composites, the formation of particles of magnesium and calcium were observed. Elemental composition was determined by means of EDS (Energy dispersive spectroscopy) scanning also the possible ionic substitution of calcium by magnesium. Moreover, to determining the characteristic bonds of the materials, Raman spectroscopy was used. Finally, information about the composition and the crystalline structure of the HA in the polymer was obtained by using X-ray diffraction (XRD). It

was observed that the composite PMMA/HA presented a crystalline structure when 20% of HA was added.

**Keywords:** *Polimerization, Hidroxiapatite, Polymethyl methacrylate, Biocompatibility, EDS, Raman, XRD*

## 1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha observado el aumento de investigaciones en el campo de las ciencias de la salud y la biotecnología, debido a la necesidad de mejorar las condiciones de vida de los seres humanos cuando requieren de sustituciones de alguna parte del cuerpo por medio de prótesis [1]. Esto conlleva al estudio y la obtención de nuevos materiales que sean biocompatibles y bioactivos y que además presenten una alternativa económica y viable, accesible para un gran número de usuarios que tengan este tipo de necesidades. Entre estos materiales se encuentran los cementos óseos, que son materiales compuestos principalmente de polímeros y que son muy utilizados en la cirugía ortopédica. Su uso se debe a que, además de tener como finalidad la fijación de prótesis, estos materiales deben transferir cargas mecánicas de la prótesis al hueso y funcionar como un amortiguador mecánico [1]. Dentro de los cementos óseos uno de los más convencionales es el elaborado con polimetacrilato de metilo, que por su misma estructura química, es un material acrílico que durante muchos estudios ha presentado siempre respuesta favorable, por ser bioinerte y biodegradable. Estos materiales tienen además una gran capacidad mecánica propicia para ser usado en cementos óseos. Sin embargo, la técnica de cementación con polimetacrilato de metilo presenta algunos inconvenientes que influyen en el tiempo de vida útil de los implantes [2]. Dentro de estos inconvenientes, está la presencia de elevados calores de reacción, alta contractibilidad y un contenido elevado de monómero residual [3]. Además, habitualmente los cementos óseos deben ser preparados en el momento de la aplicación [4]. Generalmente estas propiedades inducen necrosis del tejido circundante por acción química, térmica y finalmente, presentan un comportamiento mecánico inadecuado que conduce al aflojamiento de la prótesis [5]. El reto de los investigadores consiste en conseguir un material que no solo logre ser biocompatible, sino también que sea bioactivo en el cuerpo humano y en implantes óseos, buscando activar los osteoblastos para lograr una fijación entre el nuevo material y el hueso con el fin de ser aceptado biológicamente.

La HA es un componente mineral básico del tejido óseo. Su perfil biológico incluye una falta de toxicidad local o sistemática, ausencia de reacción inflamatoria o reacción a cuerpo extraño al aplicarse en bloques y ausencia de respuesta pirogénica [6]. Las características anteriormente mencionadas le confieren a la HA respuestas favorables para la síntesis de un cemento óseo, otorgándole propiedades biológicas propicias. Muchos estudios indican que cuando en la estructura de la HA algunos de los átomos de calcio son sustituidos por magnesio, el biomaterial acelera su reactividad en contacto con los fluidos fisiológicos [7]. Por esta razón en este trabajo se sintetizó HA por sustitución iónica de calcio por magnesio.

En este documento se presenta un cambio de la polimerización por radical libre por autopolimerización de resina acrílica, ya que sus precursores son el polimetilmetacrilato en polvo

y metil metacrilato en líquido en los cuales no se presentan grandes cantidades de residuos estabilidad a temperatura ambiente. Se adicionó HA en porcentajes de 17 y 20% para establecer si las características en biocompatibilidad mejora con el nuevo procedimiento de polimerización. Posteriormente se realizaron caracterizaciones para determinar la estructura y composición química.

## 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de hidroxiapatita (HA) con sustitución de iones de calcio por iones de magnesio

La Ha sustituida con iones de Mg se sintetizó mediante la técnica de precipitado que se llevó a cabo a partir de una solución acuosa de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1M,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1M,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  0.6M (precursores químicos para la síntesis con una pureza del 99.9 %) en agua destilada manteniendo una temperatura constante de  $43 \pm 2^\circ\text{C}$ , con agitación continua durante 4 horas y manteniendo el pH de la solución entre 7 - 8, mediante la adición de una solución de 25% de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). La solución obtenida se dejó madurar durante 68 horas; luego se procede a precipitar el compuesto por la técnica de filtración convencional y el material obtenido se lleva a secado durante 12 horas a  $80^\circ\text{C}$ . El material resultante del secado fue molido en fino polvo y llevada al horno mufla empleando una autoclave durante 4 horas a  $800^\circ\text{C}$ . [8]

### 2.2 Síntesis de Polimetacrilato de metilo (PMMA)

Por medio de la autopolimerización de resina acrílica se obtiene el polímero de PMMA empleado como precursores, polimetilmetacrilato  $((\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n)$  en polvo (self - curing acrylic) y metil metacrilato en líquido con reticulación, a temperatura ambiente sobre un recipiente de vidrio.

### 2.3 Síntesis de PMMA/HA

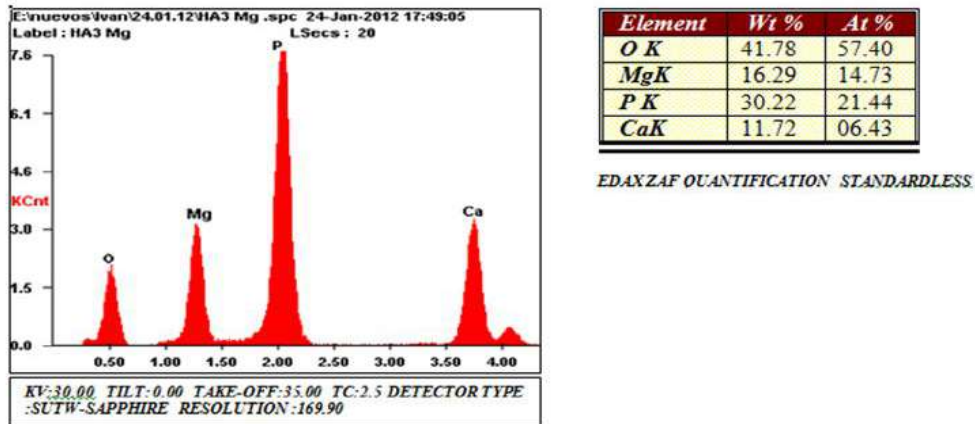
Para la síntesis del PMMA/HA se obtuvo una mezcla de 1 g de  $((\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n)$  y 17 al 20% de HA. Los materiales se trituraron mecánicamente empelando un mortero hasta obtener una mezcla visualmente homogénea de los dos polvos, los cuales se depositaron en un recipiente de vidrio. Posteriormente se adicionaron 3 ml de metil metacrilato en líquido con *cross link* en un lapso de 20 segundos. La mezcla se agitó constantemente hasta que el metil metacrilato fue totalmente añadido a la mezcla y se cubrió con un porta objetos durante 60 minutos. Todo el método de síntesis es realizado a una temperatura ambiente de  $18^\circ\text{C}$ .

## 3 RESULTADOS

### 3.2 Análisis EDS

En la Figura 1 Se presentan resultados EDS para la HA con sustitución de iones de calcio por iones de magnesio. Se observó la presencia de los elementos porcentuales característicos de la hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , con el pico de magnesio, lo que puede ser un indicio de la presencia de este compuesto y de un posible dopaje de sustitución de iones de calcio por iones de

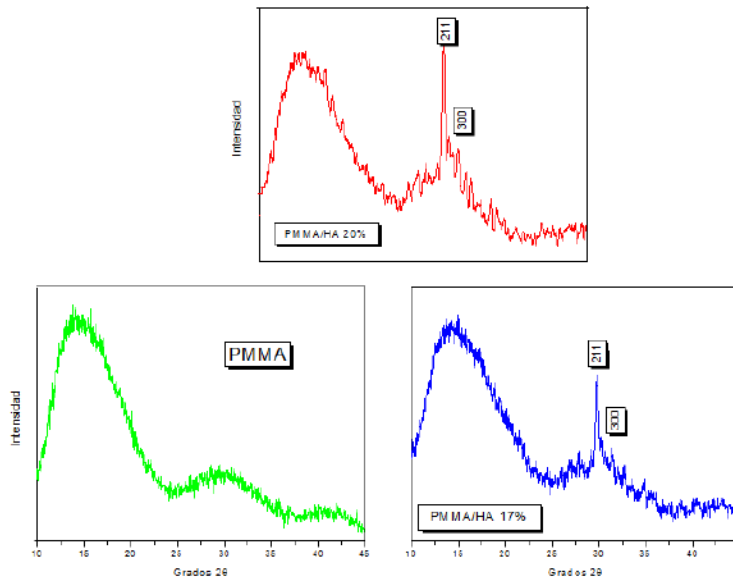
magnesio. Los porcentajes de los elementos se presentan en la tabla incluida en la figura 1. La sustitución del calcio por el magnesio se lleva a cabo debido a la tendencia este elemento a hidratarse ( $Mg+2 (H_2O)_n$ ) y a su mayor radio hidratado o de solvatación [7]. La hidratación se favorece ya que el proceso de síntesis de la HA se lleva a cabo por precipitado en una solución acuosa.



**Figura1.** Espectros EDS de la hidroxiapatita en sustitución de iones de calcio por iones de magnesio.

### 3.2 Difracción de Rayos X

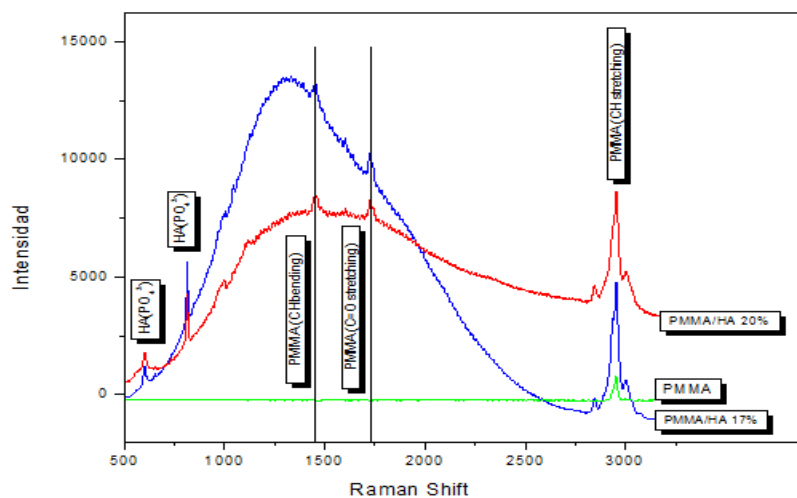
La figura 2 presenta los difractogramas de la HA con sustitución de iones de calcio por iones de magnesio, el PMMA con 0%, 17% y 20% de HA. En difractograma se observó la presencia de la fase cristalina de la HA con sus picos característicos (211) y (201) en  $30 \pm 1$  y  $24 \pm 1$  respectivamente. En la gráfica del PMMA se observó la baja cristalinidad del PMMA entre los grados 10 y 40, lo que representa la fase amorfa del polímero. Por otra parte para el caso del PMMA con 17% de HA, la fase amorfa del polímero predomina en el material pero se puede evidenciar la fase cristalina de la HA. Finalmente, para la muestra de PMMA con 20% de HA, se detectó la presencia de los picos correspondientes a la fase cristalina de la HA. Este hecho hace muy probable un aumento en las capacidades biológicas del material.



**Figura2.** Patrones de difracción XRD para PMMA/HA y PMMA

### 3.3 Espectroscopía Raman

En la figura 3 se presentan los espectros Raman del PMMA con 0%, 17% y 20% de HA. En los tres espectros se encontró la banda del PMMA en  $2952\text{ cm}^{-1}$ . Los picos  $1724\text{ cm}^{-1}$  y  $2952\text{ cm}^{-1}$  presentan la presencia de PMMA en la muestra con enlaces de CH característicos del PMMA. Se presenta en los picos  $602\text{ cm}^{-1}$   $\text{HA}(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$   $\text{HA}(\text{PO}_4^{3-})$  enlaces particulares de la HA con el fosfato, los picos de  $1452\text{ cm}^{-1}$  (CH bending) también son determinados por los enlaces del PMMA, por tanto se podría establecer que se encuentran PMMA y HA en sus picos característicos que señalan no un nuevo material, sino un cemento óseo compuesto de los dos materiales.



**Figura3.** Espectros RAMAN para las muestras dopadas con HAp y sin dopar.

#### **4 CONCLUSIONES**

Se obtuvieron cementos óseos a partir de la síntesis de PMMA por autopolimerización acrílica e hidroxiapatita por precipitado con sustitución iónica de calcio por magnesio, obteniendo caracterizaciones de un alto grado de cristalinidad. En el proceso de polimerización la HA no pierde cristalinidad, por tanto conserva su estructura y sus características.

Se determinó que existe una composición porcentual del magnesio en la estructura de la HA para acelera su reactividad en contacto con los fluidos fisiológicos [7]. Se obtuvieron compositos de PMMA/HA con fases características de cada material.

#### **5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Buchhorn, G.H, Willert, H.G, Ege W, “Technical Principles, Design and Safety of Joint Implants, , Hogrefe and Huber Publishers”, Gottingen, pág. 49, 1994.
2. Morejón Alonso. L, Mendizábal Mijares. L, “Cementos óseos acrílicos modificados con hidroxiapatita. Parte I. Cinética de polimerización.”, Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 37, No. 2, 2006.
3. Islas, Blancas, M.E., Cervantes, Uc, J.M., Cauich, Rodríguez, J.V., “Estudio sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos preparados con metacrilatos funcionalizados”. Biomedica, Vol 8, Pg68-73. , 2000.
4. De la Torre,B., Vázquez B,Fernández,M., “Experimental study of acrylic bone cements of reduced toxicity for orthopaedic surgery”. Mapfre Medicina, Col3, N°3,Pg 155-163, 2002.
5. Liso P.A., Vázquez B., Rebuelta M., Hernáez M.L., Rotger R. y San Román J. Analysis of the leaching and toxicity of new amine activators for the curing of acrylic bone cements and composites. Biomaterials. , pág 18-15, 1997.
6. Navarro A., CajaV.L.,. “Clavos de fijación externa recubiertos de HA.” Tesis de doctorado. Mayo 2001.
7. Niño.A.C, Mogollón.M,J, Acevedo.P, Córdoba.E.M. “Recubrimientos de hidroxiapatita biológica dopada con magnesio y reforzada con tio2: síntesis y caracterización.” Revista.LatinAm.Metal.Mat.,Vol 34, 2013.
8. Zuluaga I.M., Arango.J,P, “Síntesis y caracterización estructural y morfológica de Hidroxiapatita con sustitución de iones de Magnesio por iones de Calcio”. Tesis de Pregrado. 2012.