

# Estudio de dureza de recubrimientos híbridos de tipo quitosán-polimetacrilato de metilo/hidroxiapatita

Santos García Miranda, Daniel Aguilera Camacho, Karla J. Moreno Bello\*

Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico, Alfredo V. Bonfil, C.P. 38010, Celaya Guanajuato, México

Carolina Hernández Navarro

Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico, Alfredo V. Bonfil, C.P. 38010, Celaya Guanajuato, México

Ana M. Arizmendi Morquecho

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Alianza Nte. 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Apodaca N.L. México. C.P. 66600

\*moreno\_bello\_karla@yahoo.com.mx

**Área de participación:** Ingeniería Mecánica

## Resumen

En el presente trabajo se comprobó la viabilidad de preparación de compuestos híbridos de tipo quitosán-polimetacrilato de metilo /hidroxiapatita como recubrimientos de sustratos de UHMWPE. Se realizó un estudio de dureza y se analizó la influencia del sustrato en las mediciones de dureza mediante la determinación de la profundidad de indentación relativa  $\beta$ . Se obtuvieron valores de dureza Vickers en el intervalo de 45 a 180 MPa.

**Palabras clave:** Quitosán, PMMA, hidroxiapatita, dureza.

## Abstract

In the present work probed the viability of preparing hybrid compounds of poly (methyl methacrylate) chitosan / hydroxyapatite type as coatings on substrates of UHMWPE. A study of hardness was performed and the influence of substrate hardness measurements by determining the relative indentation depth  $\beta$  was analyzed. Values of Vickers hardness in the range from 45 to 180 MPa were obtained.

**Key words:** Chitosan, PMMA, hydroxyapatite, hardness.

## Introducción

En los últimos años ha crecido el interés en el desarrollo de materiales híbridos, específicamente para aplicaciones biomédicas, debido a que este tipo de materiales combinan y complementan las propiedades de los materiales inorgánicos y orgánicos de los cuales se constituyen éstos [Schmidt, 1985]. Entre las propiedades que los componentes inorgánicos tienden a impartir se encuentran: mayor durabilidad, resistencia al rayado, mejor adhesión a sustratos metálicos, mientras que los orgánicos, contribuyen a incrementar la densidad, la flexibilidad, y la compatibilidad funcional con otros sistemas orgánicos [Kurtz y col., 1999]. En el caso de materiales híbridos utilizando polimetacrilato de metilo (PMMA) como matriz, se han realizado diversas investigaciones utilizando diferentes técnicas de síntesis. Recientemente se han estudiado recubrimientos híbridos de tipo PMMA-SiO<sub>2</sub> para evitar la corrosión y el desgaste en metales, [Jui-Ming y col., 2001] demostrando que la relativa densidad del recubrimiento híbrido provee una excelente protección contra la corrosión. Se ha estudiado también su uso potencial como recubrimiento en prótesis dentales desarrollándose dos compuestos a base de PMMA-hidroxiapatita y PMMA-NaCl [Hussein y Ihab, 1976]. En cuanto a cementos óseos, este material resulta ser de lo más representativo por su amplia aplicación en el área de implantación de prótesis ortopédicas, debido a las excelentes propiedades mecánicas que exhibe en comparación con otros

polímeros. Sin embargo, su aplicación resulta algunas veces restrictiva debido a que este material bio-inerte, no propicia enlaces químicos ni biológicos entre la interface con el hueso, lo cual puede generar desgaste a causa del movimiento interfacial repetido, y como resultado, el uso de PMMA llega a ser uno de los factores que contribuyen a la aparición de osteólisis, y por consiguiente a la pérdida del implante [Gopdman 2005]. Por lo tanto, la investigación en el área se orienta a propiciar osteoconducción en el PMMA mediante la incorporación de cerámicas bioactivas tales como la hidroxiapatita (HA) y/o  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ; además de mejorar sus propiedades mecánicas como la dureza y resistencia a la fractura [Kyu y Sang 2009]. Por otro lado, el quitosán (QS), por su capacidad de formar películas y soportes, ha permitido su aplicación dentro de los campos de ingeniería de tejidos y liberación de drogas, debido a sus propiedades mecánicas así como a su baja tasa de biodegradación. Los soportes de quitosán pueden servir para mantener, reforzar y en algunos casos organizar la regeneración tisular; como matriz puede ser utilizado para liberar materiales bioactivos o influenciar directamente el crecimiento celular [Andrés y col., 2007]. Debido a sus propiedades únicas tales como su no toxicidad, su efecto anti-bacterial y biocompatibilidad, se ha prestado mucha atención al desarrollo de materiales biomédicos a base de este polímero natural. Se ha reportado que los compuestos híbridos a base de quitosán e hidroxiapatita (QS/HA) presentan buena biocompatibilidad y una favorable habilidad a la generación de enlaces con el tejido óseo [Nunes y col., 1997] En este trabajo se presenta el estudio de dureza de recubrimientos híbridos de tipo quitosán-polimetacrilato de metilo/hidroxiapatita sobre sustratos de polietileno de ultra alto peso molecular o UHMWPE (por sus siglas en inglés de Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene) y se analiza la influencia del sustrato en las mediciones de dureza. Este tipo de compuestos híbridos formados a base de polímeros biocompatibles y un material bioactivo como lo es la hidroxiapatita, podrían ser utilizados como recubrimientos de UHMWPE para incrementar su duración en aplicaciones como material de soporte en prótesis ortopédicas.

## Metodología

### Materiales

Metacrilato de Metilo (MMA, 99% Sigma-Aldrich), perlas de Hidróxido de Sodio (NaOH, J.T.Baker), Peróxido de Benzoilo (PBO, Sigma Aldrich), Quitosán con grado de desacetilización del 92% y peso molecular bajo ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ , Sigma Aldrich), Cristales de Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 99% Sigma Aldrich), Ácido Acético Glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99.8%), Hidroxiapatita [ $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ]<sub>x</sub> (tamaño de partícula <200 nm,  $\geq 97\%$  de pureza, Sigma Aldrich), UHMWPE en barra (Carviflon).

### Preparación de los compuestos híbridos

#### *Polimetacrilato de metilo/ Hidroxiapatita (PMMA/HA)*

Para la preparación del material híbrido PMMA/HA, se obtuvo primeramente el PMMA a partir del monómero Metacrilato de Metilo (MMA). La polimerización se llevó a cabo por radicales libres usando como iniciador peróxido de benzoilo (PBO). Los detalles sobre la preparación del PMMA, así como su caracterización química se pueden encontrar en Navarro y col. [2010]. Una vez obtenido el PMMA en solución se preparó una solución  $9.962 \times 10^{-4}$  molar de HA en un solvente al 66% (v/v) de ácido acético en agua destilada. Ambas soluciones se mezclaron, se mantuvo en agitación magnética vigorosa durante 1 hora y 30 minutos a  $80^\circ\text{C}$ , la solución se mantuvo cubierta durante la agitación.

#### *Quitosán/Hidroxiapatita (QS/HA)*

Se preparó una solución al 0.77% de CS (m/m) de una solución con ácido acético al 3.33%, la solución se agitó vigorosamente durante 3 horas sin temperatura, obteniendo un  $\text{pH}=3.0$ . La solución se observa diluida sin precipitado. A la solución de CS, se le agregaron 60 mg de HA comercial mientras la solución se mantenía en agitación, la agitación vigorosa se mantuvo durante 12 horas.

### Quitosán-polimetacrilato de metilo/hidroxiapatita (QS-PMMA/HA)

Se preparó una solución al 0.77% de QS (m/m) de una solución con ácido acético al 3.33%, la solución se agitó vigorosamente durante 3 horas sin temperatura, obteniendo un pH=3.0. La solución se observa diluida sin precipitado. A la solución de QS, se le agregaron 60 mg de HA mientras la solución se mantenía en agitación, la agitación vigorosa se mantuvo durante 12 horas, obteniendo una solución de QS/HA. A la solución de QS/HA se le agregaron 0.71 gramos (47 mmoles) de MMA, la solución se agitó durante dos minutos y se le agregaron 0.516 mmoles de BPO agitándose vigorosamente durante 1 hora 30 minutos a una temperatura de 80°C.

### Preparación y caracterización de los recubrimientos sobre sustratos de UHMWPE

Se prepararon probetas de 25 x25 mm, las cuales fueron pulidas hasta obtener una rugosidad superficial  $R_a \leq 0.5 \mu\text{m}$ . Los recubrimientos fueron preparados por inmersión de los sustratos de UHMWPE en las soluciones PMMA/HA, QS/HA y QS-PMMA/HA, respectivamente. La inmersión se llevó a cabo mediante la ayuda de un dispositivo mecánico. La velocidad de inmersión fue de 70 mm / min durante 5 min. Después de la inmersión, las muestras se secaron un poco en el aire durante 10 min. Posteriormente, los sustratos recubiertos se secaron a 120 ° C durante 3 h. Para estudios comparativos, la misma metodología se aplicó para preparar recubrimientos de PMMA y QS. La estimación del espesor fue analizada por microscopía de luz en un microscopio Olympus GX-51, mientras que el análisis morfológico de la superficie de cada recubrimiento se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido modelo FEI Nova nano SEM 200. La rugosidad superficial  $R_a$  de los recubrimientos y el sustrato UHMWPE se analizaron mediante un rugosímetro modelo SurfTest MITUTOYO 402, veinte medidas se realizaron en la dirección perpendicular de cada recubrimiento en una superficie de 40 cm<sup>2</sup>.

#### Ensayos de dureza

Los ensayos se llevaron a cabo mediante indentación Vickers usando una carga de 98 mN. Las pruebas fueron realizadas en un microdurómetro Matsuzawa modelo MMT-X7 con el programa Clemex CMT. Se realizaron 10 indentaciones por prueba. La profundidad de indentación teórica o  $D_{th}$  (Theoretical depth indentation), se determinó de acuerdo con la ecuación presentada por Chicot y col. [1996] para un indentador piramidal (Vickers), donde  $d$  es la diagonal de la huella de indentación:

$$D_{th} = d/7 \quad (1)$$

### Resultados y discusión

La figura 1 muestra las micrografías SEM de la superficie de los recubrimientos CS/HA y PMMA/HA respectivamente, sobre UHMWPE como representativas de este estudio. Las imágenes muestran porosidades notables en la superficie de ambos recubrimientos y una morfología de tipo entrecruzamiento. Sin embargo la el recubrimiento de PMMA/HA exhibe una morfología más suave en comparación con el QS/HA. La porosidad y/o entrecruzamiento presente en ambos recubrimientos podría ser una característica a aprovechar en aplicaciones de regeneración y crecimiento de tejido óseo. Estudios previos han reportado que la porosidad, en combinación con la presencia de un material bioactivo, puede tener un efecto sinérgico y puede ser favorecer por ejemplo (a) colonización del material por células, (b) actividad osteoblástica, (c) procesos de osteoinducción y osteoconducción, y (d) remodelación de hueso [Midy y col., (2001), Mooursi y col., 2002]. En la Figura 2 se muestran las imágenes, en sección transversal, de la superficie pulida del UHMWPE con los recubrimientos de QS-HA, PMMA-HA y QS-PMMA/HA respectivamente, como representativas de este estudio. Se puede observar en cada una de ellas la diferencia entre el sustrato y el recubrimiento. Diferentes espesores de recubrimientos biocompatibles se han reportado tanto para materiales cerámicos como en materiales compuestos [Fernández y col., (2005), Bauer y col., (1991)], los cuales dependen fundamentalmente de la técnica de deposición utilizada y de la naturaleza del sustrato.

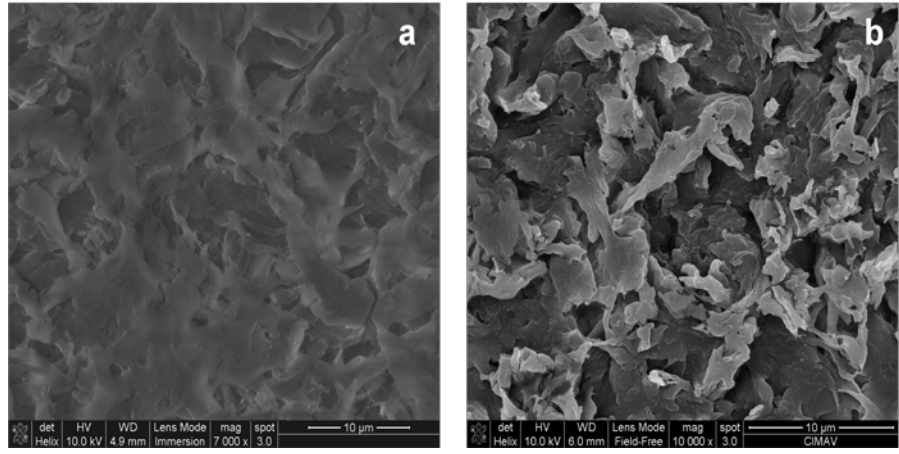


Figura 1. Micrografías de la superficie de los recubrimiento híbridos sobre UHMWPE, a) CS/HA y b) PMMA/HA.

Por otro lado, Wei y colaboradores han publicado valores de espesores de 20 y 30  $\mu\text{m}$  en recubrimientos de hidroxiapatita sobre Ti, Ti6Al4V y acero inoxidable 316L depositados por el método de electroforesis [Wei y col., 2001], Yeh y sus colaboradores [2006] reportan espesores de 115  $\mu\text{m}$  para recubrimientos de tipo PMMA-SiO<sub>2</sub> sobre sustratos de acero preparados por el método Sol-Gel. Se tiene reportado un recubrimiento tipo PMMA/CaO [Navarro y col., (2010)] sobre un sustrato de UHMWPE reportando un espesor de 97.65  $\mu\text{m}$ . En nuestro caso los espesores obtenidos mediante un análisis de imágenes presentaron un promedio de 30  $\mu\text{m}$ , observándose un incremento del espesor de los compuestos híbridos debido a la incorporación de la hidroxiapatita. La tabla 1 muestra el espesor promedio de cada uno de los recubrimientos así como los valores de rugosidad promedio  $R_a$ .

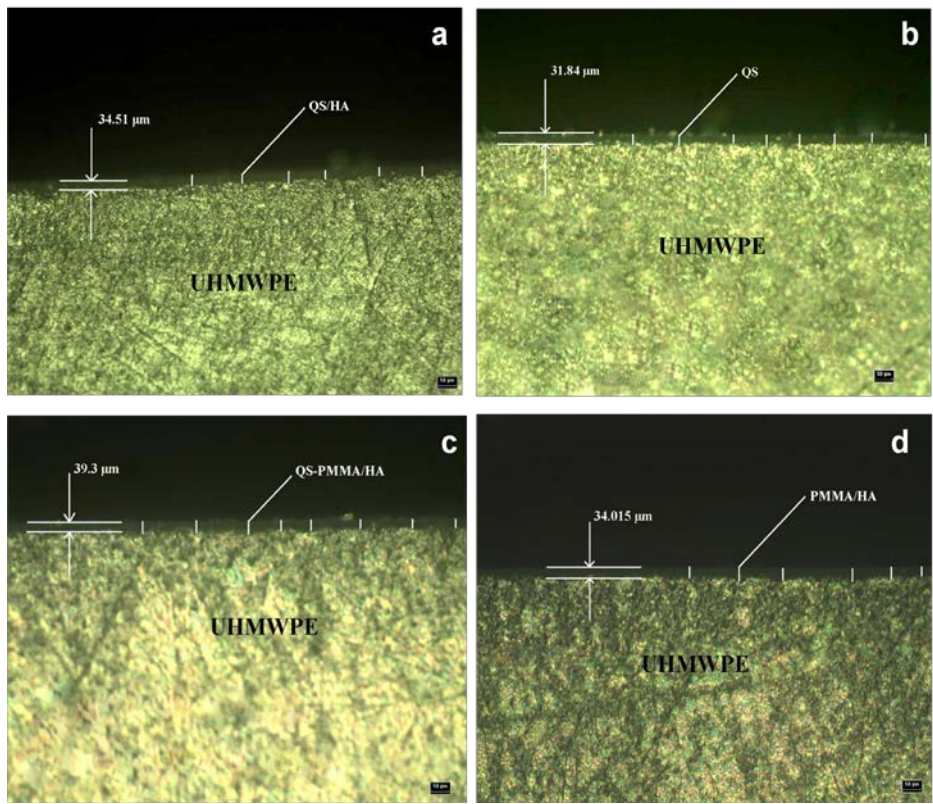
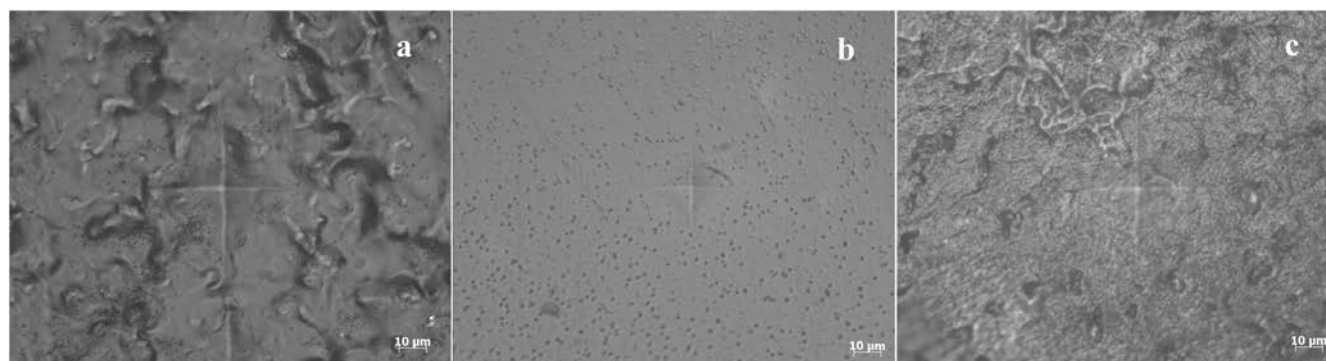


Figura 2. Imágenes de la sección transversal de los recubrimientos sobre UHMWPE a tomadas a 50X y con una escala de 50  $\mu\text{m}$ ; a) QS/HA, b) QS, c) QS-PMMA-HA, d) PMMA/HA.

**Tabla 1. Espesor, rugosidad, dureza, profundidad de indentación teórica y relativa de los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de UHMWPE.**

Muestra	Dureza Vickers	Dureza (MPa)	Profundidad de indentación teórica ( $D_{th}$ )	Profundidad de indentación relativa ( $\beta$ )	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
QS	9.1	89	6.68	0.20	31.84	0.55
PMMA	6.1	59	7.89	0.26	30.00	0.50
QS/HA	7.2	70	7.32	0.21	34.51	0.50
PMMA/HA	5.9	45	6.45	0.18	34.01	0.30
QS-PMMA/HA	18.25	180	4.98	0.12	39.30	0.90
UHMWPE	6.5	65	7.55	-----	-----	-----

La figura 3 muestra las imágenes tomadas en la prueba Vickers para 98 mN para los recubrimientos de QS/HA, PMMA/HA, y QS-PMMA/HA respectivamente, como representativas de los recubrimientos ensayados. Las imágenes muestran la huella característica de un indentador Vickers, sin embargo la definición de la huella es muy diferente en los tres casos, esto podría estar relacionado con la profundidad de indentación teórica de cada uno de ellos (ver tabla 1), se puede observar como la huella de indentación es más definida para valores de  $D_{th}$  mayores. También se puede observar las diferentes morfologías que presentan los recubrimientos debido a la composición química de cada uno de ellos.



**Figura 3. Imágenes de la huella de dureza en los recubrimientos sobre UHMWPE a una carga de 98 mN a tomadas a 400X y con una escala de 10  $\mu\text{m}$ ; a) QS/HA, b) PMMA/HA, c) QS-PMMA/HA.**

La Tabla 1 muestra los valores de dureza para cada uno de los recubrimientos, así como para el sustrato de UHMWPE, también se enlistan los valores de  $D_{th}$  obtenidos mediante la ecuación 1. Se puede observar que los valores de dureza obtenidos de los recubrimientos, a excepción de QS-PMMA/HA, se encuentran en un intervalo muy cercano al valor obtenido del sustrato de UHMWPE, de igual manera se observa que en ambos polímeros la dureza disminuye con la incorporación de la hidroxiapatita, mientras que para el recubrimiento QS-PMMA/HA se obtuvo el mayor valor de 180 MPa. Por lo tanto, la incorporación de la hidroxiapatita podría tener un efecto en la estructura del polímero disminuyendo su dureza, en ambos casos la dureza disminuye alrededor de un 20%. Se ha reportado que en compósitos de tipo QS/HA la relación en peso entre ellos influye en las propiedades mecánicas del compuesto híbrido. [Hu y col. (2004)]. Durante la determinación de la dureza en recubrimientos delgados por métodos de indentación, la influencia del sustrato debe ser considerada debido a que a una profundidad de indentación crítica se estaría considerando tanto la dureza del recubrimiento como la del sustrato dando como resultado una dureza compuesta [Beegan y Laugier (2005)]. Por lo tanto, la influencia del sustrato en los recubrimientos obtenidos se puede explicar en términos de la profundidad de indentación relativa,

$\beta$ , dada por la relación entre la profundidad de indentación y el espesor del recubrimiento. Valores de  $\beta > 1$  significan que el indentador deformó severamente y penetró el recubrimiento alcanzando el sustrato. Por lo tanto, la respuesta al sistema es dominado por las propiedades del sustrato. Por otro lado, cuando  $\beta < 0.1$ ; la influencia del sustrato en la deformación es despreciable y solo la respuesta del recubrimiento es observada [Tuck y col., (2000)]. En este caso, se tiene el  $\beta$  más bajo de para el recubrimiento QS-PMMA/HA con un valor de 0.12, mientras que para los demás recubrimientos varían entre 0.18 y 0.26. Por lo tanto, esto sugiere que la dureza de los recubrimientos, a excepción del QS-PMMA/HA, puede estar ligeramente influenciada por el sustrato de UHMWPE.

## Conclusiones

Se prepararon exitosamente recubrimientos híbridos de tipo quitosán-polimetacrilato de metilo/hidroxiapatita sobre sustratos de UHMWPE. La incorporación de hidroxiapatita cambia la morfología de los recubrimientos e incrementa el espesor de éstos. La rugosidad promedio  $R_a$  de los recubrimientos con hidroxiapatita fue de 0.50  $\mu\text{m}$ , a excepción del recubrimiento QS-PMMA/HA quien presentó un valor de  $R_a$ , mientras que los valores de dureza fueron de alrededor de 70 MPa siendo el QS-PMMA/HA el que mostró la mayor dureza con 180 MPa. Los valores de la profundidad relativa  $\beta$  sugieren que, a excepción del recubrimiento QS-PMMA/HA, existe una ligera influencia del sustrato en la dureza de cada uno de los recubrimientos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Miguel Esneider por su apoyo técnico y al DGEST por el apoyo económico para la realización de este proyecto.

## Referencias

1. Andrés, S.B.; María, S.B.; José, V.B. y Sergio, M.C. (2007) Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del camarón langostino (Pluronicodes planipes) con potenciales aplicaciones biomédicas, *Rev. Iberoam. Polim.* **8(4)** 19-23.
2. Bauer, T.W.; Genesik, R.C.; Zimmerman, R. and McMahon, J.T. (1991) Hydroxyapatite-Coated Femoral Stems, *J. Bone and Jt. Surg.* **(73)** 1439-1452.
3. Beegan, D. and Laugier M.T. (2005) Application of composite hardness models to copper thin film hardness measurement" *Surface and coatings technology* **(199)** 32-37.
4. Chicot, D.; Hage, I.; Démarécaux, P. and Lesage, J. (1996) Elastic properties determination from indentation tests, *Surf. Coat. Technol.* **(81)** 269-274.
5. Fernández, J.; Gilermany, J.M. and Gaona, M. (2005) La proyección térmica en la obtención de recubrimientos biocompatibles: ventajas de la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) sobre la proyección térmica por plasma atmosférico (APS), *Biomecánica*, 13 (1) 16-39
6. Godpman, S. (2005) Wear particulate and osteólisis, *Orthop. Clin. North Am.* **36 (1)** 41-48.
7. Hu, Q.L.; Li, B.Q.; Wang, M. and Shen J.C. (2004) Preparation and Characterization of biodegradable chitosan/hydroxyapatite nanocomposite rods via in situ hybridization: a potential Materials as internal fixation of bone fracture, *Biomaterials* **(25)** 779-785.
8. Hussei, S. Z. and Ihab, L.K. (1976) Potential Use of One-Phase Poly(methyl methacrylate) in Dental Implants *J. Dental Res.* **(55)** 272-277.
9. Kurtz, S.M.; Muratoglu, O.K.; Evans, M. and Edidin, A.A. (1999) Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultrahigh molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty *Biomaterials* **(20)** 1659-1688.
10. Kyu, H.L. and Sang, H. R. (2009) The mechanical properties and bioactivity of poly(methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub>-CaO nanocomposite, *Biomaterials* **(30)** 344-349].
11. Midy, V.; Dard, M. and Hollande, E. (2001) Evaluation of the effect of three calcium phosphate powders on osteoblast cells *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **12(3)** 259-265.

12. Moursi A.M., Winnard A.V., Winnard P.L., Lannutti J.J., Seghi R.R., (2002) Enhanced osteoblast response to a polymethylmethacrylate-hydroxyapatite composite, *Biomaterials*, **23 (1)** 133-144.
13. Navarro, C. H.; Nieto, V. M., Miranda, S.G.; Lesso, R.; Moreno, K. J.; Hernández, F.L.; Morquecho, A., Chávez-Valdez A. y Aguilar, M.A, (2010) *Superf. Vacío* **23(S)** 31-35.
14. Nunes, C.R.; Simske, S.J.; Sachdeva, R. and Wolford L.M. (1997) Long – term ingrowth and apposition of porous hydroxyapatite implants, *J. Biomed. Mater. Res. A* **(36)** 560-563.
15. Tuck, J.R.; Korsunsky, A.M.; Davidson, R.I.; Bull S.J. and Elliott, D.M. (2000) Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrate *Surf. Coat. Technol.* **(127)** 1-8
16. Schmidt, H. (1985) New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, *Non-Cryst. Solids* **(73)** 681-691
17. Jui-Ming, Y.; Chang-Jian, W.; Wen-Jia, L. and Yi-Wen M. (2006) Anticorrosively enhanced PMMA–SiO<sub>2</sub> hybrid coatings prepared from the sol–gel approach with MSMA as the coupling agent, *Surf. Coat. Technol.* **(201)** 1788-1795.
18. Wei, M.; Ruys, A.J.; Milthrope, B.K.; Sorell, C.C. and Evans, J.H. Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings on Metal Substrates: A Nanoparticulate Dual-Coating Approach (2001) *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* **(21)** 39-48.

### **Autorización y renuncia**

Los autores del presente artículo autorizan al Instituto Tecnológico de Orizaba (ITO) para publicar el escrito en el libro electrónico del coloquio de investigación multidisciplinaria, en su edición 2011. El ITO o los editores no son responsables ni por el contenido ni por las implicaciones de lo que está expresado en el escrito.



# Instituto Tecnológico de Orizaba

Otorga el presente

## Reconocimiento

a:

*Carolina Hernández Navarro, Karla Judith Moreno Bello,  
Santos García Miranda, Daniel Aguilera Camacho, Ana  
Arizmendi Morquecho*

Por la presentación de la ponencia  
**“Estudio de dureza en recubrimientos híbridos de tipo quitosán-  
polimetacrilato de metilo/hidroxiapatita”**  
En el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria,  
Evento Internacional CIM-2011.

Área: IE

Ponencia: 27

**Orizaba, Veracruz.**  
27-28 DE OCTUBRE, 2011



Hrg. Daniel S. Leal Cruz  
Subdirector Académico

