

## Síntesis y caracterización de un recubrimiento de tipo PMMA-CaO

Carolina H. Navarro, Víctor. M. Nieto, Santos García-Miranda, Raúl Lesso  
 Karla J. Moreno, Francisco Louvier-Hernández  
*Instituto Tecnológico de Celaya*  
 Av. Tecnológico Esq. A. García Cubas S/N,  
 Apartado Postal 57, 38010-Celaya, Guanajuato, México

Ana Arizmendi-Morquecho  
 Cimav-Unidad Monterrey  
 Apartado Postal 43, 66600-Apodaca, Nuevo León, México

Alejandra Chávez-Valdez\*, Miguel A. Aguilar  
 Cinvestav-Salttillo  
 Apartado Postal 663, 25000-Salttillo, Coahuila, México  
 (Recibido: 01 de marzo de 2010; Aceptado: 28 de abril de 2010)

En este trabajo se reporta el desarrollo de un material compuesto de polimetacrilato de metilo (PMMA) con óxido de calcio, mediante una síntesis sencilla para su aplicación como posible recubrimiento biocompatible en insertos de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) de prótesis de rodilla. La obtención del óxido de calcio se llevó a cabo por descomposición térmica de la cáscara de huevo, mientras que la síntesis del PMMA se realizó por medio de la polimerización del monómero metacrilato de metilo (MMA). La preparación del recubrimiento se llevó a cabo por inmersión del sustrato de UHMWPE en PMMA y posteriormente en una solución de CaO, obteniendo un recubrimiento denso con 97  $\mu\text{m}$  de espesor y buena adherencia.

*Palabras Clave:* PMMA; UHMWPE; Oxido de calcio; Prótesis de rodilla

In this paper, we report the development of a composite material of polymethyl methacrylate (PMMA) with calcium oxide by a simple synthesis method for its application as a possible biocompatible coating in ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) inserts in knee prosthesis. Calcium oxide was obtained by carrying out a thermal decomposition of eggshells, while the synthesis of PMMA was achieved by polymerization of the monomer methyl methacrylate (MMA). The preparation of the coating was accomplished by immersion of the UHMWPE substrate in PMMA and subsequently in a solution of CaO, producing a dense coating with 97  $\mu\text{m}$  thickness and good adhesion.

*Keywords:* PMMA; UHMWPE; Calcium oxide; Knee prostheses

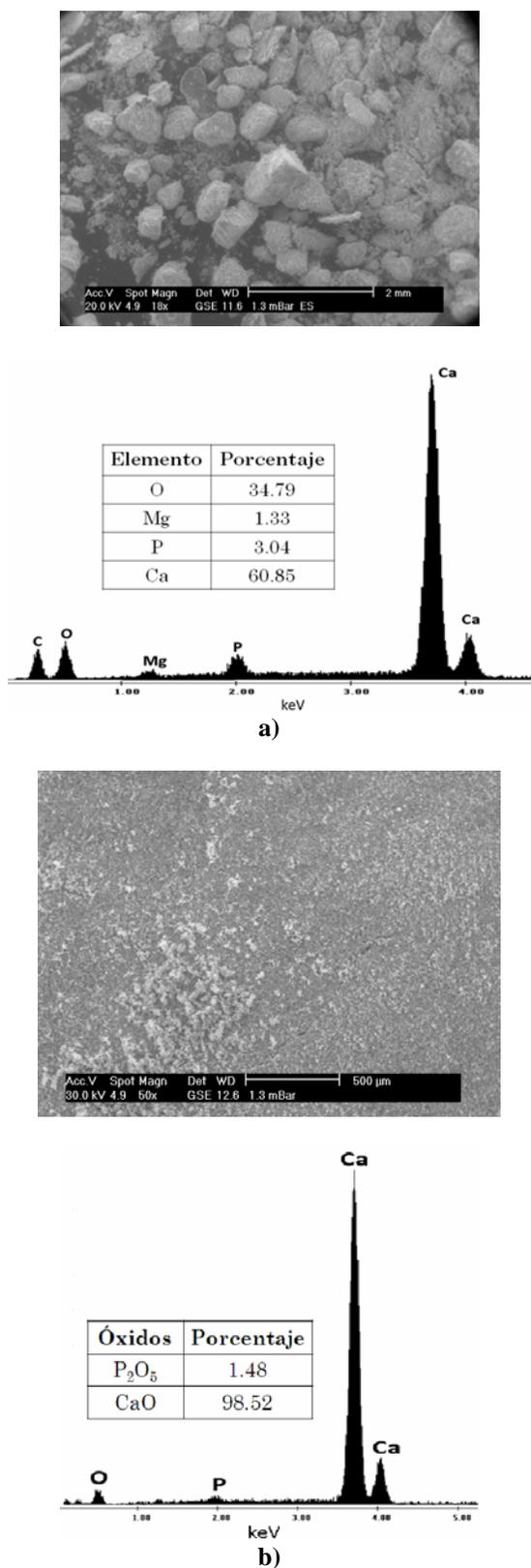
### 1. Introducción

El polietileno de ultra alto peso molecular o UHMWPE (por su abreviatura en inglés de ultra high molecular weight polyethylene), es un biomaterial utilizado como parte de prótesis que requieren superficies articulares, por ejemplo en prótesis de rodilla [1,2]. Aproximadamente un millón de componentes de UHMWPE se implantan en todo el mundo cada año. Sin embargo, existen diferentes problemas que limitan la vida útil del UHMWPE [3]. La prótesis de rodilla está conformada por tres componentes: parte tibial, parte femoral y el inserto (Figura 1). La parte femoral va unida al extremo inferior del fémur y la parte tibial va unida a la parte superior de la tibia. Estas dos partes son elaboradas de aleaciones de cromo-cobalto o titanio y el inserto hecho de UHMWPE, tiene la función de absorber el impacto, colocándose entre el componente femoral y el componente tibial lo que genera un esfuerzo de contacto alto en el UHMWPE produciendo esfuerzos que exceden la durabilidad del polietileno y que generan un desgaste considerable. Aunado a la oxidación química inherente que

existe en el UHMWPE [3], el inserto suele presentar delaminaciones, picaduras, rayaduras e incrustaciones por lo que la vida útil de la prótesis puede llegar a ser de tan solo tres años al fallar el inserto [3,4]. Se han desarrollado diferentes alternativas para incrementar el tiempo de vida de los materiales utilizados en las prótesis ortopédicas.



**Figura 1.** Fotografía de una prótesis total de rodilla con sus tres componentes: componente femoral, inserto y platillo tibial.



**Figura 2.** Imágenes del MEB y EDX que muestran la morfología y composición, respectivamente. (a) de la cáscara de huevo triturada y (b) de los polvos obtenidos después de la descomposición térmica de la cáscara de huevo a 900°C.

Por otro lado, el polimetacrilato de metilo, conocido como uno de los polímeros más biocompatibles [5], es ampliamente usado en aplicaciones médicas.

Generalmente se puede encontrar en lentes de contacto y lentes oculares implantables debido a sus excelentes propiedades ópticas [5], en membranas de diálisis [6], dentaduras y prótesis maxilofaciales [5]. También destaca su aplicación como cemento óseo para fijaciones protésicas [7], específicamente en prótesis de rodilla se utiliza desde los años 70's como fijación de la prótesis al hueso [8]. En los últimos años ha crecido el interés en el desarrollo de compuestos híbridos, específicamente para aplicaciones biomédicas, debido a que éste tipo de materiales combinan y complementan las propiedades de los compuestos inorgánicos y orgánicos. Entre las propiedades que los componentes inorgánicos tienden a impartir se encuentran: mayor durabilidad, resistencia al rayado y mejor adhesión a sustratos metálicos; mientras que los orgánicos contribuyen a incrementar la densidad, la flexibilidad y la compatibilidad funcional con otros sistemas orgánicos [9]. En este punto, los recubrimientos híbridos a base de PMMA con partículas inorgánicas han presentado un incremento en la resistencia mecánica y de desgaste en comparación con el mismo PMMA [10-12], haciéndolos candidatos para aplicaciones como recubrimientos en herramientas de corte, materiales metálicos expuestos a corrosión, por mencionar algunas. Por otra parte, el CaO es un material inorgánico el cual se ha utilizado ampliamente como precursor de la hidroxiapatita, además de aplicarse como material de reforzamiento en polímeros biocompatibles para su aplicación como recubrimientos bioactivos [13,14]. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de un recubrimiento de tipo PMMA-CaO sobre sustratos de UHMWPE mediante un método de preparación fácil y se propone por primera vez para su aplicación como recubrimiento biocompatible del inserto de prótesis de rodilla.

## 2. Desarrollo experimental

### 2.1 Descripción de equipo y materiales

Los reactivos utilizados fueron metacrilato de metilo (MMA), peróxido de benzoilo (PBO) e hidróxido de sodio (NaOH) en perlas, los cuales fueron comprados a Sigma-Aldrich y se utilizaron como se recibieron. La caracterización de los polvos de la cáscara de huevo y del óxido de calcio obtenido se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) modelo Philips XL30 equipado con un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDX). El PMMA se caracterizó mediante el espectro de absorción obtenido en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y sistema ATR modelo Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR. El estudio del recubrimiento de PMMA-CaO también se realizó por MEB, se analizó la superficie del recubrimiento por EDX para determinar la cantidad de CaO presente en la matriz de PMMA. La medición de

rugosidad de los sustratos y del recubrimiento se determinó con un rugosímetro MITUTOYO SurfTest 402, recorriendo una distancia de 12 mm.

### 2.2 Obtención del polimetacrilato de metilo (PMMA)

En la primera etapa se desarrolló la síntesis del PMMA a partir del monómero de MMA. La polimerización se llevó a cabo por radicales libres usando como iniciador peróxido de benzoilo (PBO). Previamente a la polimerización, el monómero fue sometido a un tratamiento de lavado con la finalidad de retirar el agente inhibidor. El lavado se realizó mediante agitación magnética constante durante 30 minutos, de una mezcla de 4.71 gramos (47 mmoles) de MMA y 0.47 gramos (11.79 mmoles) de NaOH. Sucesivamente, la solución se filtró y se colocó en un matraz bajo agitación magnética vigorosa durante 1 hora añadiéndose 0.0125 gramos (0.0516 mmoles) de PBO, la solución se mantuvo cubierta durante la agitación. Posteriormente, la solución permaneció con temperatura y agitación constante durante 6 horas a 130°C.

### 2.3 Preparación de la solución y recubrimiento de óxido de calcio

La segunda etapa consistió en la preparación de la solución de CaO. Primeramente, fue necesaria la obtención del óxido de calcio, la cual se realizó a partir de la descomposición térmica de la cáscara de huevo de acuerdo al método descrito y reportado en la referencia [9]. La cáscara de huevo fue lavada y posteriormente triturada hasta obtener partículas de tamaño promedio de 423 µm. Posteriormente, el polvo obtenido fue tratado térmicamente a 900°C durante 1 hora. A continuación, bajo agitación vigorosa se prepararon 10 mL de una solución de 0.07 molar del CaO en agua desionizada, añadiéndose algunas gotas de ácido acético hasta obtener un pH de 5. Para la obtención del recubrimiento se prepararon probetas cuadradas de UHMWPE comercial de 2.5 cm por lado y 0.5 cm de espesor, las cuales fueron pulidas hasta obtener una rugosidad promedio de 0.3 µm. La rugosidad obtenida es comparable con las reportadas en la literatura para el mismo sustrato, utilizado en prótesis de reemplazo total, sometido a diferentes tratamientos superficiales [15]. Una vez teniendo las probetas pulidas, la deposición del recubrimiento en el sustrato se realizó mediante inmersiones en el PMMA y posteriormente en la solución de óxido de calcio utilizando un brazo mecánico.

### 2.4 Obtención y caracterización del recubrimiento

La obtención del recubrimiento se desarrolló por el método

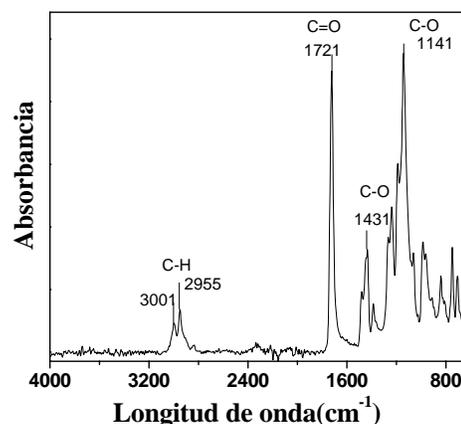


Figura 3. Espectro de absorción de FTIR característico del PMMA.

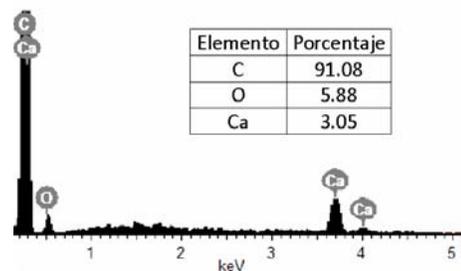
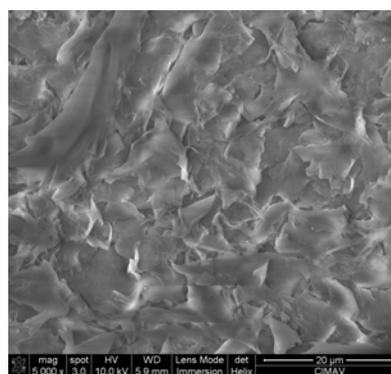


Figura 4. Imágenes del MEB y EDX que muestran la morfología y composición, respectivamente, de la superficie del recubrimiento de PMMA-CaO.

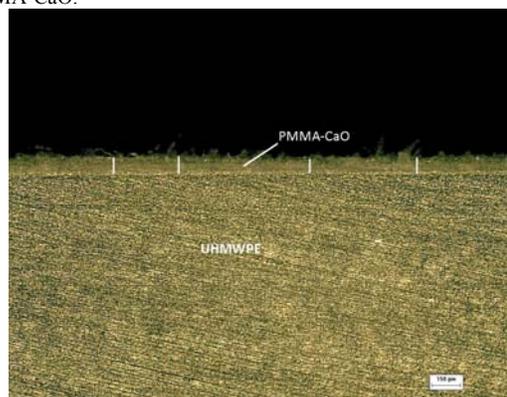


Figura 5. Micrografía transversal del UHMWPE recubierto con PMMA-CaO.

de inmersión. Primero se realizó la deposición del PMMA a una velocidad de 72 mm/min durante 5 min, posteriormente se dejó secar durante 10 min a temperatura ambiente y se realizó una segunda inmersión en la solución de CaO con la misma velocidad y tiempo de inmersión. Estos dos parámetros de proceso fueron determinados por experimentaciones preliminares en nuestro grupo de trabajo y por lo tanto, otorgaron las condiciones óptimas para el material de interés. A continuación el sustrato de UHMWPE recubierto con PMMA-CaO fue tratado térmicamente en un horno de resistencias eléctricas a una temperatura de 115°C durante 6 horas con la finalidad de densificar la superficie del recubrimiento y generar una mejor adhesión al sustrato. Finalmente para la caracterización morfológica del recubrimiento fue necesaria la preparación de su sección transversal a través de las técnicas convencionales de metalografía. Para tal finalidad se utilizaron lijas de SiC, desde la 180 hasta la 1200, terminando la preparación con un pulido fino utilizando pasta de diamante de 1 y 0.5  $\mu\text{m}$ . El espesor del recubrimiento se midió en la sección transversal con la ayuda del microscopio óptico Olympus GX-51 y el analizador de imágenes Image Pro Plus V.6.2.

### 3. Resultados y discusión

La cáscara de huevo está compuesta principalmente por carbonato de calcio presentando alrededor del 94% de este compuesto, también presenta algunos compuestos inorgánicos importantes como lo son fosfato de calcio (1%), carbonato de magnesio (1%) y materia orgánica (4%), por lo que resulta ser una fuente importante para la obtención de CaO [9]. Las Figuras 2a y 2b muestran la imagen de electrones secundarios del MEB y el microanálisis EDX para el polvo de la cáscara de huevo y del polvo obtenido después del tratamiento térmico a 900°C, respectivamente. Como se puede apreciar en la Figura 2a, el polvo de la cáscara de huevo presenta partículas de formas irregulares con tamaños que varían desde 156  $\mu\text{m}$  hasta 740  $\mu\text{m}$ , con un tamaño promedio de 423  $\mu\text{m}$ . Por su parte, el microanálisis EDX muestra los elementos presentes en el polvo así como sus porcentajes y este análisis elemental coincide con la composición característica de la cáscara de huevo [9,11]. La Figura 2b muestra la micrografía de los polvos obtenidos de la descomposición térmica, en este caso se puede observar una disminución considerable del tamaño de partícula de 423  $\mu\text{m}$  a 1.76  $\mu\text{m}$ . De igual forma el estudio por EDX exhibe los óxidos presentes y sus porcentajes obteniéndose aproximadamente el 99 % de CaO.

La Figura 3 muestra el espectro de FTIR del PMMA obtenido. El espectro muestra las señales características del PMMA que aparecen en el 1724  $\text{v}(\text{C}=\text{O})$  y 1436  $\text{v}(\text{C}-\text{O})$ , las cuales coinciden con lo reportado en la literatura [6], igualmente se pueden observar las bandas que corresponden al estiramiento de C-H del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) que están entre 2996 y 2952  $\text{cm}^{-1}$ , también se observa la banda en 1436  $\text{cm}^{-1}$  asociada con el estiramiento

antisimétrico. Por otro lado, la banda en 1238  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la torsión del grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) y la banda en 1144  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del grupo ester C-O también se encuentra presente en el espectro.

La Figura 4 muestra una imagen del MEB de la superficie del recubrimiento sobre el sustrato de UHMWPE así como un microanálisis representativo. La fotografía muestra una superficie densa con un valor aproximado de rugosidad de 0.8  $\mu\text{m}$ . Es importante mencionar que no existen datos exactos en la literatura de la rugosidad que presenten los insertos de UHMWPE. Osterom y colaboradores [15] reportan un valor aproximado de 0.91  $\mu\text{m}$  para una muestra de UHMWPE de grado médico. En este mismo trabajo se ha reportado que una disminución en la rugosidad del UHMWPE a 0.81  $\mu\text{m}$  mediante un tratamiento térmico superficial, favorece la disminución en la energía de contacto aumentando la resistencia al desgaste. Diferentes trabajos han reportado este mismo comportamiento en cuanto al estudio tribológico para muestras de UHMWPE [16,17]. Por otro lado, el microanálisis muestra la presencia de 3.05% Ca en el sustrato, lo que corresponde a un 5% de CaO con lo que podemos corroborar la presencia de CaO en la matriz de PMMA, mientras que el porcentaje del elemento C está relacionado con la composición de la matriz polimérica. Diferentes estudios de compósitos de matrices poliméricas y partículas inorgánicas han señalado que la adición de un 2% en peso de sílice y arcillas en polímeros tales como el PMMA, poliestireno y poliamidas han mejorado sus propiedades mecánicas [18]. Por otro lado, se ha reportado que la incorporación de  $\text{SiO}_2$  en PMMA aumenta la dureza del PMMA, sin embargo en este estudio solamente se mencionan relaciones molares sin revelar cantidades de porcentajes en peso [12]. Por lo anterior, se esperaría que el 5% de CaO que nuestros estudios revelaron beneficie el comportamiento mecánico y la resistencia al desgaste del PMMA, no obstante se tendrían que realizar estudios adicionales para poder hacer una comparación con respecto al sustrato sin recubrimiento.

La Figura 5 presenta una imagen de la superficie transversal y pulida del UHMWPE recubierto con PMMA-CaO. Se puede observar claramente la diferencia entre el sustrato y el recubrimiento, las líneas verticales evidencian el espesor del recubrimiento de 97.5  $\mu\text{m}$ , el cual se aprecia homogéneo en el sustrato sin desprenderse después del proceso de pulido. Diferentes espesores de recubrimientos biocompatibles se han reportado tanto para materiales cerámicos como en materiales compuestos [19,20], los cuales dependen fuertemente de la técnica de deposición utilizada y de la naturaleza del sustrato. Wei y colaboradores han publicado valores de espesores de 20  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$  en recubrimientos de hidroxiapatita sobre Ti, Ti6Al4V y acero inoxidable 316L depositados por el método de electroforesis [21], mientras que Yeh y colaboradores [10] reportan espesores de 115  $\mu\text{m}$  para recubrimientos de tipo PMMA- $\text{SiO}_2$  sobre sustratos de acero preparados por el método Sol-Gel. No se encontraron en la literatura valores reportados para espesores de

recubrimiento de tipo PMMA-CaO usando un sustrato de UHMWPE. Con base a lo anterior se puede considerar la aplicación de este recubrimiento en insertos de prótesis de rodilla para incrementar su tiempo útil de vida. En nuestro grupo de trabajo diferentes estudios están actualmente en curso para evaluar las propiedades mecánicas del recubrimiento de tipo PMMA-CaO. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales para evaluar la adherencia y propiedades de biocompatibilidad para establecer su desempeño en las prótesis.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de un recubrimiento de tipo PMMA-CaO sobre sustratos de UHMWPE y se propone por primera vez para su potencial aplicación como recubrimiento biocompatible del inserto de prótesis de rodilla. El recubrimiento se obtuvo usando PMMA como matriz de las partículas de CaO incorporadas a partir del cascarón de huevo. Se comprobó la viabilidad de la obtención del CaO a partir de la descomposición térmica de la cáscara de huevo. Se demostró la presencia del CaO en la matriz del PMMA mediante el estudio por MEB-EDX. Finalmente el análisis de imágenes por microscopía óptica mostró un recubrimiento homogéneo y bien adherido al sustrato de UHMWPE.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado como parte del proyecto FOMIX GTO-2009-C02-120030. Se agradece la colaboración del Ing. Miguel Esneider de Cimav Monterrey por el apoyo técnico en la parte experimental.

#### Referencias

[1]. S. M. Kurtz, UHMWPE Biomaterials Handbook, 2nd ed.

(Academic Press, London, 2009).

[2]. R. Gandhi, H. Dhotar, F. Razak, P. Tso, J. R. Davey and N. N. Mahomed, *Knee* **17**, 15 (2010).

[3]. J. Saksena, A. D. Platts and G. S. E. Dowd, *Knee* **17**, 7 (2009).

[4]. M. Rocha, A. Mansur and H. Mansur, *Materials* **2**, 562 (2009).

[5]. J. Y. Wong and J. D. Bronzino, *Biomaterials*, 1st ed. (CRC Press, New York, 2007).

[6]. R. M. Hakim, D. T. Fearon and J. M. Lazarus, *Kidney Int.* **26**, 194 (1984).

[7]. P. Postawa and A. Szarek, *J. Achv. Mat. Manufacturing Eng.* **23**, 35 (2007).

[8]. R. Sanjuan Cerveró, P. J. Jiménez Honradó, E. R Gil Monzó, R. J. Sánchez Rodríguez and J. Fenollosa Gómez, *Patología del Aparato Locomotor*, **3**, 242 (2005).

[9]. C. A. Martínez Pérez, P. García Casillas, A. Martínez Villafañe and J. Romero García, *Biomecánica* **9**, 39 (2001).

[10]. J. M. Yeh, C. J. Weng, W. J. Liao and Y. W. Mau, *Surf. Coat. Tech.* **201**, 1788 (2006).

[11]. S. Ahmad, S. Ahmad and S. A. Agnihotry, *Bull. Mater. Sci.* **30**, 31 (2007).

[12]. J. L. Almaral Sánchez, M. López Gómez, R. Ramírez Bon and J. Muñoz Saldaña, *Adv. in Tech. Mat. and Mat. Proc. J. (ATM)*, **8**, 81 (2006).

[13]. K. Prabhakar, A. Balamurugan and S. Rajeswari, *Bull. Mater. Sci.* **28**, 115 (2005).

[14]. Y. Kim, A. Sugino, K. Kikuta, C. Ohtsuki and S. B. Cho, *J. Biomat. Appl.* **24**, 105 (2009).

[15]. R. Ososterom, T. J. Ahmed, J. A. Poulis and H. E. N. Bersee, *Med. Eng. Phys.* **28**, 323 (2005).

[16]. S. Wang and S. Ge, *Wear*, **263**, 949 (2007).

[17]. N. Satyanarayana, S. K. Sinha and B. H. Ong, *Sensor Actuat. A-Phys.* **128**, 98 (2006).

[18]. R. K. Gupta, E. Kennel and K. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, 1st ed. (CRC Press, New York, 2010).

[19]. J. Fernández, J. M. Gilemany and M. Gaona, *Biomecánica*, **13**, 16 (2005).

[20]. T. W. Bauer, R. C. Geesink, R. Zimmerman and J. T. McMahon, *J. Bone Joint Surg. Am.* **73**, 1439 (1991).

[21]. M. Wei, A. J. Ruys, B. K. Milthorpe, C. C. Sorrell and J. H. Evans, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **21**, 39 (2001).