

114  
202



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS DE UN ADHESIVO OCULAR A  
PARTIR DE CARBOXILATOS**

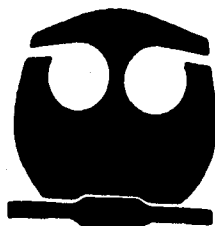
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A:**

**MARGARITA ESTELA RENTERIA MONTAÑEZ**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado Asignado.**

Presidente	Prof. Manuel Vázquez Islas.
Vocal	Prof. María Asunción Castellanos Román.
Secretario	Prof. Víctor Manuel Castaño Meneses.
1er. suplente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
2do. suplente	Prof. Alfredo Maciel Cerda.

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Física. UNAM.

Asesor del Tema

  
Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.

Supervisor Técnico

  
M. en I. Alicia del Real López.

Sustentante

  
Margarita Estela Rentería Montañez.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a todas aquellas personas que han contribuido en mi formación académica y en especial a quienes contribuyeron de forma atenta y cordial en el desarrollo del presente trabajo.

Dr. Victor Manuel Castaño Meneses.

M. en I. Alicia del Real López.

M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega.

M. en I. Q. Genoveva Hernández Padrón.

Dra. Luz. Ma. García Garduño.

Dra. Margarita García Garduño.

Dra. Ma. Antonieta Mondragón.

Sr. Edgar Méndez Moreno.

Sr. Pedro Mexía.

Dr. René Jiménez Castillo.

M. en C. Marco A. Uresti Maldonado..

M. en C. Minerva E. Téllez Ortiz.

I.Q. Gabriel Reyes Osorio.

I.Q. José Ricardo Díaz Estrada.

I.Q. José Luis Rangel Jara.

I.Q. Paulo Pérez García.

Al Dr. Octavio Novaro Peñalosa, director del Instituto de Física de la UNAM.

**Y en especial:**

**I.Q. Rubén Juárez Gómez.**

**A mis amigos:**

**Victor Elizarrarás, Jesús Flores, Yolanda González, Verónica García y Verónica Licea.**

## CONTENIDO

<b>TABLA DE ABREVIACIONES</b> .....	<b>3</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
<b>Objetivo</b> .....	<b>5</b>
<b>Resultados</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>FISICOQUÍMICA BÁSICA DE COMPUESTOS CARBOXILATADOS</b> .....	<b>7</b>
<b>I.1. Introducción</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2. Cementos Polielectrolíticos</b> .....	<b>7</b>
1.2.1. Reacción de Formación del Cemento.....	<b>9</b>
1.2.2. Características de los Compuestos Carboxilatados.....	<b>11</b>
<b>I.3. Aplicaciones</b> .....	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>ADHESIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>II.1. Introducción</b> .....	<b>19</b>
<b>II.2. Generalidades</b> .....	<b>19</b>
<b>II.3. Clasificación de los adhesivos</b> .....	<b>20</b>
II.3.1. Adhesivos químicamente reactivos.....	<b>20</b>
II.3.2. Adhesivos por evaporación o difusión.....	<b>21</b>
II.3.3. Adhesivos termofusibles (Hot-Melt).....	<b>21</b>
II.3.4. Adhesivos sensibles a presión.....	<b>21</b>
<b>II.4. Mecanismo de adhesión</b> .....	<b>22</b>
<b>II.5. Teorías de adhesión</b> .....	<b>24</b>
II.5.1. Teoría Mecánica de Adhesión.....	<b>24</b>
II.5.2. Teoría Electrostática de Adhesión.....	<b>24</b>
II.5.3. Teoría de Adsorción.....	<b>25</b>
II.5.4. Teoría de la Difusión.....	<b>25</b>
<b>II.6. Adhesivos de Globo Ocular</b> .....	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
<b>III.1. Desarrollo Experimental</b> .....	<b>32</b>
<b>III.2. Materiales y Método</b> .....	<b>32</b>
III.2.1. Materiales.....	<b>32</b>
III.2.2. Método Experimental.(Método del Gel).....	<b>33</b>
<b>III.3. Pruebas de adhesión</b> .....	<b>34</b>
III.3.1. Pruebas de adhesión en ojo de perro.....	<b>34</b>
III.3.2. Pruebas de pelado. (Peel).....	<b>35</b>
<b>III.4. Caracterización del Producto</b> .....	<b>36</b>
III.4.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	<b>36</b>
III.4.2. Espectroscopía Raman.....	<b>37</b>
III.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido.(SEM).....	<b>38</b>

## **CAPÍTULO IV**

<b>RESULTADOS</b> .....	<b>39</b>
<b>IV.1. Reacciones Químicas Involucradas</b> .....	<b>39</b>
<b>IV.2. Pruebas de Adhesión</b> .....	<b>40</b>
IV.2.1. Resultados y Discusión de Pruebas de adhesión en ojo de perro .....	40
IV.2.2. Discusión de resultados de pruebas de Pelado (PEEL) .....	41
<b>IV.3. Caracterización Del Producto</b> .....	<b>43</b>
IV.3.1. Resultados y Discusión de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....	43
IV.3.2. Resultados y Discusión de Espectroscopía Raman .....	48
IV.3.3. Resultados y Discusión de Microscopía Electrónica de Barrido .....	51

## **CAPÍTULO V**

<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>V.1 Conclusiones</b> .....	<b>54</b>
<b>V.2. Recomendaciones</b> .....	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>56</b>
<b>APÉNDICE A</b> .....	<b>60</b>
<b>APÉNDICE B</b> .....	<b>61</b>

## **TABLA DE ABREVIACIONES**

<b>APA</b>	<b>Ácido Poliacrílico</b>
<b>AcZn</b>	<b>Acetato de Zinc</b>
<b>MO</b>	<b>Óxido Metálico</b>
<b>APA-MO</b>	<b>Ácido Poliacrílico con Óxido Metálico</b>
<b>IR</b>	<b>Infrarrojo</b>
<b>FT-IR</b>	<b>Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier</b>
<b>SEM</b>	<b>Microscopia Electrónica de Barrido</b>



## **INTRODUCCIÓN.**

La aplicación quirúrgica de polímeros naturales representan el uso principal de polímeros en este siglo. No mucho después del desarrollo de polímeros sintéticos, su uso en aplicaciones biomédicas ha llamado la atención de muchos investigadores y médicos. El interés en las aplicaciones biomédicas de los polímeros ha crecido considerablemente. Actualmente la mayoría de las aplicaciones biomédicas descansan en sustancias industriales que fueron inicialmente desarrolladas para usos no-médicos. Los polímeros sintéticos presentan una gran versatilidad, ya que se puede tener cierto grado de control sobre sus propiedades. Estos han contribuido en el desarrollo de diferentes ramas de la cirugía, como por ejemplo en el reemplazo de órganos, cirugía plástica, prótesis vasculares, tratamiento de enfermedades oculares, reparación de nervios y vasos sanguíneos entre otras.

En el uso de polímeros como biomateriales se debe de tomar en cuenta la interacción de factores biológicos, físicos, clínicos y tecnológicos. Se debe de alcanzar una combinación adecuada entre las propiedades del material y el tejido para obtener una mínima respuesta de rechazo.

En estos materiales se busca que tengan una activa participación en la terapia y que no sólo sirvan como prótesis o soporte de tejido. Uno de los principales usos de polímeros es en el desarrollo de adhesivos para uso quirúrgico que presentan interacciones químicas compatibles con el tejido, pero esta rama no ha tenido gran desarrollo desde el uso de resinas epóxicas y cianoacrilatos.

El uso de adhesivos, en cirugía ocular es de gran importancia, ya que esta terapia presenta muchas ventajas sobre otros métodos, ya que la cirugía puede llevarse a cabo en minutos y elimina la sutura en tejido.

Actualmente los adhesivos más utilizados en cirugía ocular son los cianoacrilatos, estos presentan ciertas desventajas, ya que al secar forman una membrana rígida, se presenta

vascularización, inflamación y erosión del tejido, irritación de párpados y existe el peligro de la unión de iris y córnea.

Se propone la síntesis de un nuevo adhesivo, que al ser utilizado no presente los problemas mencionados anteriormente.

Asimismo este trabajo busca aportar una nueva aplicación de los compuestos carboxilados, como biomateriales al utilizarlos en cirugía ocular.

### **Objetivo.**

El objetivo del presente trabajo fue la síntesis de un adhesivo ocular a partir de la combinación de soluciones acuosas de ácido poliacrílico con acetato de zinc.

### **Resultados.**

En este trabajo se reportan los resultados sobre la síntesis, aplicación y caracterización del adhesivo.

Este trabajo se llevó a cabo con el fin de encontrar un adhesivo ocular y dar solución a los problemas que presentan los adhesivos utilizados actualmente en cirugía ocular.

En el Capítulo I se describen los cementos polielectrolíticos, específicamente los policarboxilatos obtenidos a partir del ácido poliacrílico y óxido de zinc, así como sus aplicaciones actuales.

En el Capítulo II se describe una clasificación de los adhesivos, tipos y teorías de adhesión. Asimismo se da un panorama general de adhesivos de globo ocular.

En el Capítulo III se presenta el desarrollo experimental para la síntesis del adhesivo a partir de ácido poliacrílico y acetato de zinc, las pruebas de adhesión realizadas y la caracterización del producto obtenido que comprende: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia Raman y Microscopia Electrónica de Barrido.

En el Capítulo IV se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de adhesión y de la caracterización del adhesivo.

En el Capítulo V se presentan las conclusiones obtenidas del análisis y evaluación de la información obtenida durante el desarrollo experimental y la caracterización.

## **CAPITULO I**

### **FISICOQUIMICA BÁSICA DE COMPUESTOS CARBOXILATADOS**

#### **1.1. Introducción.**

Los polímeros y compuestos a base de polímeros han ido ganando terreno en medicina y cirugía. Actualmente, muchos biomateriales descansan en compuestos industriales que inicialmente fueron desarrollados para usos no médicos.

El interés en las aplicaciones biomédicas de los polímeros ha crecido considerablemente debido a su diversidad y propiedades lo cual los hace muy atractivos para ciertas aplicaciones en este campo. Estos pueden combinarse con materiales de diferente naturaleza, ya sea con otros polímeros o con metales desarrollándose un nuevo material. Un ejemplo de esto son los cementos polielectrolíticos, los cuales representan una clase de material relativamente nuevo.

#### **1.2. Cementos Polielectrolíticos.**

El término de cementos polielectrolíticos denota un tipo de material relativamente nuevo, ya que la mayoría de los artículos publicados datan de finales de los 70's.

Los cementos polielectrolíticos están compuestos por un constituyente inorgánico (óxido metálico, silicatos minerales) y una solución acuosa de un polielectrolito para formar en sus fases iniciales un hidrogel, generándose posteriormente un proceso de entrecruzamiento producto de la reacción química entre el polielectrolito y el constituyente inorgánico. Debido a esta interacción química, las propiedades finales pueden ser controladas modificando varios parámetros. Estos materiales se caracterizan por su rápido

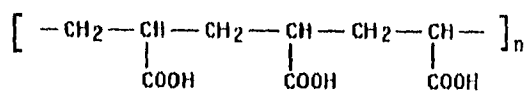
endurecimiento, excelentes propiedades mecánicas, su obtención a baja temperatura y su buena adhesión a muchos materiales. Las propiedades características de estos materiales hacen que ellos sean muy adecuados para implantes de huesos y en aplicaciones dentales.

Existen dos formas comerciales de cementos polielectrolíticos, el policarboxilato de zinc y el cemento ionómero de vidrio, los cuales fueron desarrollados inicialmente para usos dentales (1).

Estos cementos pueden ser clasificados como cementos de reacción ácido-base, pues el producto de la reacción es como una sal y actúa como una matriz de ligadura. Durante la formación del cemento se liberan cationes multivalentes por la migración del polvo dentro de la fase polielectrolítica donde llegan a enlazarse a las cadenas polianiónicas. El hidrogel formado es duro como el vidrio.

El término polielectrolito denota una clase de compuestos macromoleculares, los cuales, al ser disueltos en un agente polar (generalmente agua), espontáneamente adquieren un gran número de cargas distribuidas a lo largo de la cadena macromolecular. Los polielectrolitos pueden ser clasificados como polímeros sintéticos o biológicos compuestos por grupos laterales, por ejemplo  $-\text{COO}^-$  o grupos soporte, por ejemplo  $-\text{NH}_2$ . Entre los polielectrolitos sintéticos tenemos ácido poliacrílico, y entre los biológicos el DNA.

Un polielectrolito sintético típico usado en la preparación de los compuestos carboxilados es el ácido poliacrílico, con carácter débilmente ácido, que presenta la siguiente estructura simplificada:

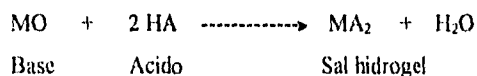


La aplicación más conocida de este polielectrolito, es la de utilizarlo como componente en la preparación de dichos cementos. Actualmente, otra de sus aplicaciones es su uso como aditivo para mejorar las características de mojabilidad y durabilidad de las pinturas de látex. También es utilizado como inhibidores a escala, dispersantes en sistemas de enfriamiento de agua (3).

### 1.2.1. Reacción de Formación del Cemento.

Smith (4) en 1968 reportó un cemento formado al reaccionar óxido de zinc con una solución concentrada de ácido poliacrílico. Los cementos se preparan mezclando mecánicamente polvo muy fino del óxido metálico con el polielectrolito, normalmente ácido poliacrílico. Una vez mezclados, la reacción de entrecruzamiento se inicia.

El cemento formado es el resultado de una reacción ácido base, que puede ser representada por la siguiente ecuación.



Donde MO es el óxido metálico, HA corresponde al polielectrolito y MA<sub>2</sub> corresponde a la matriz de cemento polielectrolítico formado.

El cemento endurecido consiste en partículas del óxido metálico sin reaccionar embebidas en una matriz de poliacrilato de zinc, debido a que el óxido metálico no reacciona completamente, por el tamaño de partícula relativamente alto. Los iones zinc liberados por las partículas de óxido de zinc entrecruzan las cadenas de ácido poliacrílico y las hacen insolubles (2,5,6).

Cuando un polímero se entrecruza todas las cadenas de el polímero se unen químicamente unas con otras en varios puntos, generando una red tridimensional. Las moléculas altamente entrecruzadas presentan puntos frecuentes de conexión a lo largo de las cadenas, mientras



Recientemente, se ha desarrollado un método alternativo de fabricación para la obtención de poliácrlato de zinc, la síntesis del material se realizó a partir de disoluciones acuosas del polielectrolito con dos sales solubles: acetato de zinc y cloruro de zinc. Estos compuestos, al ser mezclados, presentan posteriormente la precipitación o formación de gel como precursores del cemento polielectrolítico. Por medio de ésta técnica se aumenta el tiempo de endurecimiento y se obtiene el cemento sin presentar fases de los reactivos sin reaccionar, generándose un material más homogéneo (7).

### **1.2.2. Características de los Compuestos Carboxilados.**

Se cree que en este material la combinación de los dos componentes es una reacción de iones de zinc con el ácido poliácrlico por medio de los grupos carboxílicos de cadenas adyacentes del ácido que forman una estructura de cadena cruzada entre los iones. El cemento endurecido se compone de partículas de óxido de zinc dispersas en una matriz de policarboxilato. Los grupos R-COOH que no participan en la reacción podrían estar ligados a la superficie de un óxido.

La estructura final del cemento formado contiene siempre una porción de los reactivos sin reaccionar, presentan partes cristalinas debido al óxido de zinc sin reaccionar y partes amorfas del cemento, por lo cual son polímeros semicristalinos, es decir una matriz continua de un polímero amorfo en el cual las propiedades son modificadas por las regiones cristalinas que actúan como sitios para reforzar la matriz amorfa.

Inmediatamente después del endurecimiento estos cementos son vulnerables a la humedad y mecánicamente débiles, a medida que el cemento endurece sus propiedades mecánicas mejoran sustancialmente y resultan prácticamente invulnerables al agua.



Las propiedades de estos materiales dependen de varios factores como son el grado de polimerización del ácido, composición de los constituyentes del cemento (concentración del polielectrolito, del óxido de zinc, sales de zinc), tamaño de partícula del óxido de zinc, tiempo de endurecimiento y condiciones en las cuales se lleva a cabo, la presencia de otros iones como el magnesio o el calcio en el óxido de zinc (2,6).

Se ha considerado la naturaleza del cemento, aunque existe controversia acerca de las conclusiones alcanzadas.

El método más usual hasta la fecha para la caracterización de los productos de reacción entre el APA y ZnO es el análisis por espectroscopía infrarroja debido al sensible cambio en las bandas características de absorción infrarroja de los grupos carbonilos del APA.

Los estudios químicos iniciales de espectroscopía infrarroja indicaron que el entrecruzamiento formado entre los iones zinc y los grupos carboxilato eran puramente iónicos. Las interacciones presentadas dependían de la cantidad de óxido de zinc utilizado para llevar a cabo la reacción, ya que si se tenía un exceso de este, se presentaba una banda característica (9). Nicholson en 1988, por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), concluyó que mientras se llevaba a cabo el endurecimiento la unión era principalmente iónica; el cemento endurecido era unido por complejos de carboxilato de zinc que presentaban carácter covalente. Existe una fuerte evidencia de que los cementos presentan un arreglo complejo de interacciones zinc-carboxilato (5). El zinc parece formar un enlace iónico con el ácido poliacrílico aunque hay una ligera evidencia de que existe un carácter covalente.

La espectroscopía infrarroja da evidencia directa de que los grupos COOH son convertidos progresivamente a grupos COO<sup>-</sup> a medida que el cemento endurece (2). El proceso de endurecimiento involucra la formación de unidades de poliacrilato de zinc. Se concluyó que el zinc parece formar un enlace iónico con el ácido poliacrílico aunque existe evidencia de una contribución pequeña de carácter covalente.

Hailin Hu y colaboradores llevaron a cabo experimentos con diferentes razones molares, y la razón molar mínima para consumir todos los grupos carbonilos disponibles fue uno, esto llevó a la conclusión de que el óxido metálico no reacciona completamente, debido al tamaño de partícula relativamente alto. Así, la estructura probable de estos materiales es un núcleo de óxido sin reaccionar y un revestimiento de cemento.

Se supone que las cadenas poliméricas del ácido poliacrílico están unidos a la superficie de los granos del óxido metálico por medio de enlaces químicos entre el ión metálico del óxido y el grupo carbonilo de APA.

Por otro lado, si la reacción es llevada a cabo en solución acuosa con sales de zinc y ácido poliacrílico (método de gel y precipitado), los resultados muestran una clara evidencia de una unión química entre el polímero y el zinc como consecuencia de su interacción, se supone que los cationes en solución migran hacia la fase polielectrolítica donde se enlazan con las cadenas polianiónicas; presentándose un indicio de que en estos compuestos las interacciones zinc-carboxilato sean más fuertes que en los compuestos APA-ZnO, presentando un cierto carácter covalente.

En las muestras preparadas por el método de gel se presentan restos de la banda característica del grupo carbonilo del ácido (COOH) debido a la presencia de APA sin reaccionar, ya que durante la preparación de la muestra el gel formado endurece rápidamente y no se completa la reacción, quedando materia prima sin reaccionar dentro del gel. Por el método de precipitado la banda del grupo carbonilo casi desaparece (7).

Esto es soportado por estudios de Rayos X, la reacción entre el ácido poliacrílico y el óxido de zinc no resultaba en la formación de ninguna fase cristalina; demostrando que el compuesto formado es amorfo (6,7).

Por termogravimetría se determinó que la temperatura de descomposición del cemento es de 420°C (6). En el policarboxilato de zinc preparado por el método del gel y del precipitado la descomposición se da en el intervalo de temperatura de 430°C (7).

La morfología de éstos compuestos no varía con el tipo de óxido metálico. Estos materiales son estables térmicamente hasta 400°C.

Los cementos polielectrolíticos desarrollan su resistencia mecánica muy rápidamente, ya que la velocidad de endurecimiento es muy alta, alcanza una buena resistencia después de 24 hrs. con valores de 50-200 MPa después de mezclado dependiendo del tipo de cemento. Posteriormente, su resistencia aumenta muy lentamente (2).

Siendo materiales compuestos de cerámicos y de polímeros, las condiciones ambientales, como la temperatura o la humedad, pueden afectar las propiedades mecánicas de éstos compuestos.

El tiempo de curado influye en los valores de resistencia, ya que a medida que aumenta el tiempo de curado, se tiene una mayor resistencia, hasta alcanzar un valor máximo. Si el compuesto sufre una hidratación, después de ser curado en aire, se obtiene una disminución en el funcionamiento mecánico.

Si el curado se efectúa con el compuesto completamente inmerso en agua, sus propiedades mejoran, presentando un mejor comportamiento mecánico que a condiciones de curado a ambiente (10).

El rango de concentraciones para la obtención del cemento con buenas propiedades mecánicas es pequeño, de 0.5 a 0.7 gr ZnO/ ml APA. Por medio de la composición polímero/óxido metálico es posible producir un material con propiedades semejantes a los metales, polímeros o cerámicos (11).

Estos materiales presentan una buena adherencia a sustratos polares incluyendo enamela patita y dentine (colágeno/apatita), acero inoxidable, plomo, cobre, yeso.

La adhesión de éstos cementos a superficies activas se ha atribuido a interacciones polares, debido a los oxígenos involucrados en su molécula, se han encontrado enlaces de puente de hidrógeno en estas interacciones.

Las propiedades eléctricas han sido estudiadas por Sawaby y Moharan, (12) analizando el efecto de la temperatura (después de curado) en la conductividad eléctrica del

policarboxilato de zinc encontrando que los valores de conductividad decaen gradualmente con el tiempo, y el grado de decaimiento depende de la temperatura. Concluyeron que existían fases de poliácido y óxido metálico sin reaccionar, al presentarse un aumento gradual en la temperatura se presenta una reacción adicional entre los compuestos sin reaccionar, esto trae como consecuencia un decremento en la conductividad.

Se ha encontrado que la conductividad eléctrica de éstos materiales se incrementa con la temperatura, la conductividad decrece al alcanzar 415°C, que es la temperatura de descomposición del material. El incremento de la conductividad de temperatura ambiente hasta 400°C se puede atribuir a un incremento en la movilidad de los portadores de carga (7).

Recientemente Hill y Labok (5) investigaron el efecto del peso molecular del ácido poliacrílico sobre la fractura de éstos materiales. Concluyeron que estos se comportan como compositos poliméricos termoplásticos, con entrecruzamientos débiles entre las cadenas, lo cual no concuerda con los estudios de espectroscopía infrarroja que mostraron que los entrecruzamientos son covalentes.

### **1.3. Aplicaciones <sup>2</sup>.**

Los cementos polielectrolíticos fueron desarrollados para satisfacer una necesidad de adhesivos y materiales restaurativos, pero su uso se ha extendido a otros campos.

El uso de estos cementos se ha restringido a Odontología y otras aplicaciones biomédicas.

Su rápido endurecimiento representa una gran ventaja en Odontología, donde el trabajo se completa en pocos minutos.

Estos compuestos presentan una buena adhesión a ciertos sustratos polares y reactivos, incluyendo enamel (apatita), dentina, acero inoxidable, estaño, cobre y cemento portland. No se adhieren a superficies no reactivas químicamente tales como metales nobles y

porcelana. La resistencia de los enlaces adhesivos varía dependiendo del sustrato, pero en algunos casos se han registrado valores tan altos como 8 MPa. La naturaleza adhesiva de estos cementos sugiere que se puedan utilizar en otras aplicaciones no dentales, tales como revestimiento de superficie o materiales estructurales.

Debido a sus propiedades adhesivas son adecuados para aplicaciones dentales, puentes y dispositivos ortodónticos. Estos cementos son utilizados en restauraciones con un mínimo de preparación de cavidad, cubriendo razonablemente el problema de la caries. Al curar no generan agentes secundarios que dañen al diente, o a la pulpa, ya que al reaccionar sólo generan agua. También pueden usarse para restaurar lesiones de erosión pequeña causada no por caries, sino por abrasión y erosión. Se usan en odontología preventiva para obturación o relleno de hoyos que ocurren naturalmente.

Este cemento presenta compatibilidad biológica con la pulpa y buena adhesión a la estructura del diente. Debido a sus características adhesivas se emplean en la cementación de ganchos ortodónticos, eliminándose la necesidad de ablandar el diente.

Los grupos ácidos en moléculas de cadena grande también tiene la capacidad de gelar al calcio y otros metales de reactividad química adecuada. Así el cemento no endurecido se coloca sobre una superficie metálica adecuada o sobre una superficie calcificada limpia, este endurecerá a través del entrecruzamiento y el enlace a la superficie a través de gelación. El ácido poliacrílico también se enlazará con proteínas, esto puede realzar o disminuir su capacidad para enlazarse a una superficie, dependiendo de las condiciones particulares.

El uso de vendas basadas en éste tipo de cemento fue introducida por Pooter en 1977. La venda de algodón es recubierta por el cemento seco, al ser humedecida, el cemento reacciona y endurece rápidamente presentando una mejor resistencia mecánica comparada con el yeso. La venda después de endurecer es altamente resistente al agua.

Los asbestos han sido utilizados como materiales de construcción debido a las propiedades de aislamiento y alta estabilidad térmica. Pero, debido a la toxicidad de las partículas que

desprende, se han realizado trabajos para evitar este problema, sellando las superficies de los asbestos con un cemento o por formación de un cemento insitu con los asbestos minerales. El cemento sella e impide el desprendimiento de partículas, ya que se da un enlace entre el APA y los iones metálicos contenidos en los asbestos minerales.

Estos materiales son altamente atractivos ya que son compuestos híbridos, entre orgánicos e inorgánicos, realizando estudios más profundos se podría comprender mejor el funcionamiento de los biomateriales. Su velocidad de endurecimiento es muy alta; son resistentes y adhesivos, su intervalo de aplicación es muy amplia.

Los parámetros de reacción de estos compuestos pueden variarse para producir cementos con propiedades ampliamente diferentes. Se pueden incorporar aditivos para aumentar las características manipulativas del material.

Las propiedades finales de estos materiales pueden ser controladas por medios físicos y combinando varios parámetros químicos, ya que estos materiales consisten de una interacción química entre un compuesto inorgánico y una cadena de polímero. Se pueden agregar ciertos aditivos al cemento tales como diferentes óxidos metálicos, plastificantes; variar el peso molecular y concentración del APA modificando de esta forma sus propiedades moleculares y mecánicas. Esto es de gran importancia para el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas. Por ejemplo, la resistencia y las propiedades de estos cementos son el resultado de un enlace químico en contraste con la interacción física débil que ha sido utilizada industrialmente para producir algunos compuestos metal-polímero.

Asimismo poseen resistencia a la tensión más alta y solubilidad más baja que muchos otros cementos. Ganan resistencia rápidamente al solidificarse y mejoran esta calidad en almacenamiento en agua. Poseen propiedades adhesivas importantes tales como son su habilidad para gelar en una superficie calcificada limpia y su habilidad para enlazarse a proteínas.

Debido a que estos cementos son resistentes y altamente adhesivos, el rango de las aplicaciones posibles se expande de usos quirúrgicos y dentales hasta en microelectrónica como material de empaquetamiento.

El futuro de estos materiales podría ser en aplicaciones estructurales en ambientes altamente húmedos, aprovechando su resistencia al agua.

## **CAPÍTULO II**

### **ADHESIVOS.**

#### **II.1. Introducción**

La importancia por los adhesivos ha crecido considerablemente. La función básica de un adhesivo es mantener los materiales unidos. Los adhesivos funcionan como materiales que afectan y son afectados por los materiales con los cuales se encuentran en contacto.

El interés en adhesivos quirúrgicos nació a partir de la comercialización de 2-metilcianoacrilato y formulaciones de poliuretano utilizados en la unión de tejido y hueso.

Los cianoacrilatos fueron investigados a principios de los 60's en la unión de tejido duro y blando, en cirugía ocular y unión de huesos.

Gracias a estas investigaciones, fue posible determinar las características de los adhesivos para uso quirúrgico.

#### **II.2. Generalidades.<sup>13,14</sup>**

Un adhesivo es definido como una sustancia capaz de sujetar dos materiales mediante la unión de sus superficies.

La adhesión es el estado en el cual dos superficies se mantienen unidas por fuerzas interfaciales de atracción debido a las interacciones moleculares de las dos superficies.

Adherente es un cuerpo unido a otro cuerpo por medio de un adhesivo.

Sustrato es el material al cual se adhiere el adhesivo.



### **II.3. Clasificación de los adhesivos.**

Los adhesivos no se desarrollan como materiales independientes, siempre forman parte de una estructura. Su funcionamiento depende del medio, los materiales a ser unidos y su estructura.

Los adhesivos varían en su formulación, estos pueden estar formados por resinas, proteínas vegetales, y almidones. Los adhesivos de resinas sintéticas varían desde polímeros termoplásticos simples hasta complejas combinaciones de compuestos elastoméricos y termofijos. Algunos son relativamente puros en cuanto a el contenido de polímero, otros están formulados con una amplia gama de materiales, incluyendo solventes, plastificantes, antioxidantes, etc.

Existen muchas formas de clasificar a los adhesivos: por su formulación, uso, secado, reactividad, mercado, tiempo de vida y otros. A continuación se presenta una clasificación por forma:

#### **II.3.1. Adhesivos químicamente reactivos.**

Pueden ser subdivididos en sistemas de uno y dos componentes. Los sistemas de un componente secan por medio de la humedad del medio ambiente o adsorben humedad de la superficie del sustrato incluyendo poliuretanos y silicón.

Entre estos tenemos los cianoacrilatos, que forman uniones fuertes y secan rápidamente sin necesidad de aplicar calor o algún catalizador. En estos materiales el monómero líquido se convierte en un polímero sólido en presencia de humedad.

En el sistema de dos componentes el adhesivo es aplicado a una superficie y el acelerador es aplicado a otra. Las superficies (sustratos) son posteriormente unidos. Dentro de este grupo se encuentran los acrílicos.

Los adhesivos químicamente reactivos más utilizados son los epóxicos, poliuretanos, acrílicos y cianoacrilatos.

### **II.3.2. Adhesivos por evaporación o difusión.**

Se subdividen en materiales basados en solventes orgánicos o agua. En estos sistemas, el adhesivo es impregnado en sustratos porosos, una vez que el solvente se evapora o se absorbe en los sustratos, éstos se unen.

La familias químicas incluidas en adhesivos base solvente son resina natural, caucho sintético, poliuretanos, fenólicos, acrílicos. Dentro de los adhesivos base agua tenemos vinílicos, acrílicos, caucho sintético.

### **II.3.3. Adhesivos termofusibles (Hot-Melt).**

Estos adhesivos son termoplásticos sólidos hasta cierta temperatura, a partir de la cual se fundirán abruptamente convirtiéndose en un líquido de baja viscosidad, el cual es aplicado al sustrato, formándose una unión rápida al enfriarse. Las familias químicas incluidas en este grupo incluyen copolímeros de vinil-etilen acetato, poliolefinas, poliamidas, poliésteres.

### **II.3.4. Adhesivos sensibles a presión.**

Son sustancias permanentemente pegajosas, que se adhieren espontáneamente a las superficies del sustrato aplicando una presión ligera. No requieren activación por calor, agua o solventes, son fáciles de aplicar. Son utilizados en cintas y etiquetas.

Las familias químicas de este grupo incluyen estireno-butadieno (SBR), nitrilos, poliacrilatos, polivinil alquil éters.

Las características de estos adhesivos se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Características de varios tipos de adhesivos.

Químicamente Reactivos	Evaporación o Difusión	Termofusibles	Sensibles a Presión
Sistemas de uno o dos componentes Secan por medio de humedad. No hay que aplicar calor o catalizador. Los sistemas de dos componentes utilizan acelerador.	Utilizan solventes orgánicos o agua. Al aplicarse a sustratos porosos, una vez evaporado el solvente los sustratos se unen.	100% termoplásticos sólidos. Funden abruptamente en un líquido de baja viscosidad, el cual es aplicado al sustrato. Secan rápidamente. Compuestos por aditivos.	Mantiene los sustratos unidos por medio de una ligera aplicación de presión a temperatura ambiente. Sustancias permanentemente pegajosas. La mayoría se encuentran soportados en un sustrato. Son utilizados en etiquetas.

La selección de un adhesivo depende de ciertos factores como el tipo de sustrato, su rugosidad y porosidad; requerimientos de uso final, esfuerzos a los que estará sometido el sustrato, tipo de unión, requerimientos de temperatura en secado y uso final, requerimientos de flexibilidad, condiciones de manufactura, costo.

#### II.4. Mecanismo de adhesión.<sup>13</sup>

La adhesión ha sido definida como el estado en el cual dos superficies son mantenidas juntas por fuerzas interfaciales de atracción debidas a las interacciones moleculares, iones y átomos en las dos superficies. Estas fuerzas varían en magnitud desde uniones químicas resistentes formadas cuando dos átomos comparten electrones, o cuando cargas eléctricas se atraen una a la otra, hasta fuerzas débiles de atracción.

La interacción entre dos materiales a través de una interfase involucra una unión física o química. La unión química consiste en un enlazamiento directo entre las moléculas de los dos materiales, el adhesivo y el sustrato, por medio de uniones iónicas o covalentes. La

unión física puede ser el resultado de un entrelazado mecánico, o debido a las fuerzas de adsorción física entre las moléculas del adhesivo y del sustrato, o por la penetración de las moléculas del adhesivo en el sustrato por difusión. El mecanismo de adhesión es diferente para los diferentes tipos de adhesivos y sustratos.

Para unir una superficie, el adhesivo debe primero mojar y extenderse en esa superficie. Se obtiene un buen mojado cuando existen fuertes atracciones entre las moléculas del adhesivo y la superficie del sustrato. Las fuerzas de adhesión o atracción surten efecto durante esta fase de aplicación del adhesivo. Una vez que el proceso de adsorción se ha alcanzado, el adhesivo endurece por enfriamiento, secado o acción química.

Generalmente el proceso de adhesión involucra los eventos siguientes: un adhesivo líquido, contacto íntimo de las superficies a ser unidas y formación de un sólido que atraiga las superficies.

Se asume que las fuerzas de adhesión son eléctricas por naturaleza. Existen sitios eléctricamente positivos y negativos en la superficie del adhesivo y del sustrato que ejercen una carga de atracción desigual entre ellas y como consecuencia se adhieren.

Los adhesivos forman películas internas resistentes sólo cuando se trata de polímeros. Esto se debe a que las moléculas del polímero son lo suficientemente grandes para contener sitios positivos y negativos requeridos para producirse una alta atracción entre ellos.

Probablemente, un punto crítico en la obtención de uniones eficaces, es asegurar un buen contacto del adhesivo con la superficie del sustrato. Es por esta razón, que los adhesivos son aplicados como líquidos, o al menos pasan por el estado líquido durante el secado.

Lo que se llama adhesión no es una propiedad intrínseca de cualquier adhesivo o polímero, sino que es el resultado de un ensamblaje unido por un adhesivo.

Una característica importante común a todos los adhesivos es la distribución uniforme de fuerzas sobre el área unida. La capa adhesiva de una unión puede funcionar como amortiguador por medio de sus propiedades aislantes, puede prevenir la corrosión, debe ofrecer resistencia a la degradación por elementos ambientales en los cuales es utilizado.

Se dice que un adhesivo es una constante, lo que cambia son los adherentes que son combinados con el adhesivo, la magnitud y dirección en la cual son aplicadas las fuerzas.

---

### **II.5. Teorías de adhesión.**<sup>14,15</sup>

Se han desarrollado diferentes teorías para explicar el mecanismo de adhesión. La adhesión de un adhesivo a un adherente, en el cual se basa cualquier unión, no es un proceso aislado, sino una compleja adición de varios efectos de adhesión.

#### **II.5.1. Teoría Mecánica de Adhesión.**

Este mecanismo de acción ocurre cuando la superficie del sustrato, sobre la cual se ha extendido el adhesivo, contiene poros dentro de los cuales el adhesivo puede fluir o irregularidades alrededor de las cuales el adhesivo solidifica. El adhesivo actúa como una ancla. Es posible obtener uniones fuertes de esta forma aún si las interacciones intrínsecas entre el adhesivo y el sustrato son bajas.

La adhesión mecánica, juega un papel importante en la unión de madera, textiles o papel ya que presentan naturaleza porosa. Por otro lado, este mecanismo no es aplicable cuando se trata de unir sólidos como vidrio, o algunos metales.

#### **II.5.2. Teoría Electroestática de Adhesión.**

Se ha propuesto que las fuerzas electrostáticas desarrollan una interfase entre los materiales, por ejemplo, adhesivo y sustrato, con diferentes estructuras de bandas electrónicas. Estas fuerzas son atribuidas a la transferencia de electrones a lo largo de la interfase, creando cargas positivas y negativas que se atraen unas a las otras.

De acuerdo a la teoría electrostática, las fuerzas de adhesión entre el adherente y la capa de adhesivo son aplicadas por contacto o transferencia de potenciales. Esta transferencia de potenciales causa la acumulación de una doble capa eléctrica en el límite adhesivo-adherente y las correspondientes fuerzas de atracción entre los dos componentes.

### **II.5.3. Teoría de Adsorción.**

La adsorción es el proceso por medio del cual las moléculas de adhesivo son atraídas a un punto específico en una superficie sólida.

Esta teoría gira sobre las fuerzas superficiales para explicar el fenómeno de adhesión. Se refiere a la adhesión como una propiedad de las interfaces. Las fuerzas de atracción debidas a la adsorción son las llamadas de valencia secundaria o Van der Waals. Estas fuerzas presentan tres componentes, llamadas efecto dipolo de orientación de Keesom, efecto dipolo inducido de Debye y fuerzas de dispersión de London las cuales están presentes en todas las moléculas. Las fuerzas de dispersión son dipolos producidos por el movimiento de los electrones dentro de la molécula y son independientes de la polaridad o falta de ésta de la molécula. Para que éstas fuerzas se activen se requiere extender el adhesivo completamente sobre la superficie del adherente. Se puede esperar una buena adhesión si el adhesivo (en forma líquida o en un medio líquido) moja el adherente. La adhesión está determinada por las energías superficiales y el material que constituye el adherente.

### **II.5.4. Teoría de la Difusión.**

Un adhesivo líquido puede disolverse y difundirse en el material del sustrato. El grado de difusión depende de la afinidad de los diferentes tipos de moléculas de una a otra. Generalmente, las moléculas adhesivas son poliméricas y presentan una limitada compatibilidad con las moléculas del sustrato.

De acuerdo con esta teoría, la adhesión se presenta por la penetración mutua de las moléculas de adhesivo y sustrato. Debido a su gran movilidad, las moléculas del adhesivo toman parte en el proceso de difusión. Una unión por difusión se caracteriza por la desaparición de un límite claro entre las dos fases y por el desarrollo gradual de una transición de una fase a otra. Se considera que la difusión contribuye sólo si las combinaciones adhesivo-adherente presentan cierta solubilidad mutua.

Ninguna teoría cubre cada aspecto de la unión. No existe una combinación prometedora de las teorías que permita una mejora. Las teorías presentadas sólo son puntos de referencia. Los factores secundarios como rugosidad de la superficie, impurezas, diseño de unión y tipo de esfuerzos, son puntos importantes a considerar en las uniones presentadas por adhesivos.

### **II.6. Adhesivos de Globo Ocular.**

Los adhesivos para uso quirúrgico fueron investigados a principios de los 60's en la unión de tejido blando y duro. Estos adhesivos polimerizaban rápidamente cuando eran aplicados en delgadas capas a superficies tisulares extremadamente húmedas y aún más rápidamente en superficies de tejido secas y superficies unidas bajo presión. Primero fueron investigados en cirugía ocular, en la reparación de vasos, en la unión de huesos, piel, cirugía de oído. También fueron investigados como agentes hemostáticos en órganos altamente vascularizados, como el hígado y los pulmones, y en el reforzamiento de suturas en tejido.

Estos adhesivos no fueron tan exitosos como se esperaba. La necrosis de tejido adyacente era frecuente, debido en parte a la reacción exotérmica presentada durante el secado y por la biodegradación tóxica de los productos. Los adhesivos formaban barreras impenetrables entre el tejido adyacente, interrumpiendo el proceso de cicatrización natural.

Debido a esto se estudiaron cianoacrilatos alquil-sustituídos superiores. Estas especies eran por lo general menos biodegradables, lo que permitían al cuerpo metabolizar los productos con un menos daño, debido a que las capas de adhesivo eran retiradas como cuerpos extraños, presentaban respuesta de cuerpo extraño.

Como resultado de esta investigación temprana, fue posible determinar los requerimientos ideales para un adhesivo quirúrgico. Este debe de ser capaz de mojar y unir el tejido, debe polimerizar rápidamente con una pequeña capa, debe ser biodegradable sin la producción de productos tóxicos o productos que no puedan ser eliminados fácilmente por el proceso normal excretorio del cuerpo, no deben producir reacciones en el tejido que interfieran con la cicatrización natural.

Existe un gran número de aplicaciones quirúrgicas para adhesivos, pero en la mayoría de los casos, no se obtiene una adhesión verdadera en el tejido y una vez que el sistema se encuentra seco debe ser fijado por medio de sutura (15).

En 1960, Carton reportó el uso de 2-metil cianoacrilato en el uso de parches, anastomosis y en la conexión de pequeñas arterias y venas en perros. En cirugía ocular, Straatsma y otros investigadores, reportaron las propiedades de los cianoacrilatos en estudios con animales en heridas de córnea y miembros, en cirugía de párpado y músculo (16). La mayoría de estos estudios fueron descontinuados, debido en parte a la toxicidad del adhesivo. Se han sintetizado cianoacrilatos superiores y han sido probados en otros órganos (tabla 2.2).

Los requerimientos para los adhesivos en el cierre de perforaciones y heridas son: fácil aplicación, rápida polimerización, toxicidad mínima, y deben permanecer en su sitio por varios días. No debe adherirse accidentalmente al iris o lentes durante su aplicación.

Se encontró que los derivados n-butil y n-heptil eran mejor tolerados tanto como monómeros como polímeros. Estos presentaban una mayor expansión y una polimerización más rápida que el 2-metil cianoacrilato cuando se aplicaron en tejido. De este modo, una baja toxicidad unida a un secado rápido y la unión de superficies relativamente húmedas, llevaron la atención a derivados superiores de cianoacrilatos para su uso en oftalmología.

Se ha probado en humanos el uso de n-heptil 2-cianoacrilato para sellar perforaciones de córnea, presentándose polimerización instantánea, menor inflamación y un mejor esparcimiento en el tejido.

	Nombre	R
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOR} \end{array}$	Metil	$\text{CH}_3$
	n-Butil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$
	n-Heptil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$

Tabla 2.2 Estructuras de los monómeros más comunes de cianoacrilatos



Refojo y colaboradores evaluaron las propiedades de metil, n-butil y n-heptil 2-cianoacrilatos y de silicón en cirugía de córnea. Reportando su uso en perforaciones de córnea en conejos, y como adherente en endotelio artificial en conejos y humanos. En la figura 2.1 se observan los diferentes tipos de perforación en córnea. En este estudio fue de particular interés el uso de adhesivo para una rápida obturación en córneas perforadas, laceraciones, úlceras y heridas quirúrgicas. También reportaron su uso en la adhesión de materiales plásticos a la córnea en endotelio artificial y en prótesis. Los resultados de este estudio mostraron que las reacciones a los cianoacrilatos dependían de la cantidad más que del tipo de adhesivo utilizado. Cuando se aplicaba un exceso, los resultados fueron pobres, se presentaba una gran inflamación, vascularización, necrotización y erosión del tejido adyacente a el adhesivo.

En las pruebas llevadas a cabo con silicón, se mostró que una delgada capa se podía unir a la córnea seca permaneciendo en su lugar, aún después de la rehidratación. Se ha encontrado que este adhesivo es inerte cuando se probó en otros tejidos. Sin embargo, no muestra adhesión en córnea completamente húmeda. El tejido debe encontrarse completamente seco para que se pueda llevar a cabo la unión. En comparación con los cianoacrilatos que secan rápidamente, el secado es lento y toma varios minutos antes de que se establezca la adhesión entre membrana y córnea (17).

Se ha aplicado isobutil 2-cianoacrilato en varias enfermedades de córnea, mostrando especial énfasis en su aplicación. Se aplica una delgada capa de adhesivo para minimizar la incomodidad. Este es aplicado directamente a la membrana de la córnea colocándose posteriormente un lente que funciona como venda (18). Este mismo adhesivo se ha utilizado con hialuronato de sodio inyectado a la perforación de córnea. El hialuronato se inyecta a la perforación para cubrir la superficie de tejido intraocular detrás de la córnea; posteriormente se aplica el adhesivo para cubrir el sitio perforado. Este experimento fue desarrollado en simios y humanos. El uso de hialuronato permite cubrir el área del iris para la posterior aplicación del adhesivo, de esta forma se previene que se presente adhesión al iris (19). En

las figuras 2.2 y 2.3 se observa un esquema representativo de la aplicación del adhesivo y su uso en cirugía, respectivamente.

Los cianoacrilatos se han utilizado también en la unión de párpados, aplicándose directamente en párpados y pestañas, este tipo de cirugía se efectúa en casos de defectos epiteliales de córnea (20).

Los adhesivos reportados se han aplicado directamente a la córnea, es importante una correcta aplicación para minimizar los efectos secundarios. Generalmente, después de aplicar el adhesivo se coloca un lente o disco de polietileno, o un disco de colágeno para protección del ojo y para evitar su adhesión al iris. Estos discos evitan que se presente un exceso de adhesivo, asegurando la estabilidad (16,21).

El uso de adhesivos en cirugía ocular ha mostrado grandes ventajas comparado con otros métodos de terapia. Los adhesivos más utilizados clínicamente son n-butil 2-cianoacrilato, n-heptil 2-cianoacrilato, isobutil 2-cianoacrilato entre otros.

Estos presentan una mayor expansión y una polimerización más rápida, son menos tóxicos, secan rápidamente. Algunas desventajas presentadas son que al secar forman una membrana rígida que lastima los párpados, en algunas enfermedades es necesario que el adhesivo al secar sea transparente, los cianoacrilatos al ser aplicados en córnea no presentan ésta característica, si se aplica un exceso de adhesivo se presenta inflamación, vascularización y erosión del tejido, además existe el peligro de que se unan el iris y la córnea, si el adhesivo se deja por muchos días, se presenta una marcada irritación de los párpados, conjuntiva, córnea e iris. Se ha considerado que el 2-metil cianoacrilato es más tóxico que los derivados superiores siendo no recomendable su uso en cirugía.

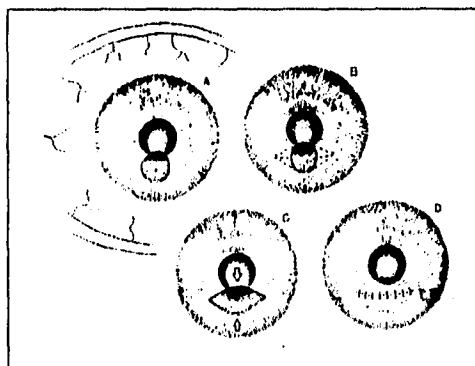


Figura 2.1. Tipos de perforaciones en córnea. (A) Perforación paracentral. (B) Creación de defecto elíptico en la perforación original. (C) Defecto elíptico. (D) Obturación primaria de defecto elíptico (22).

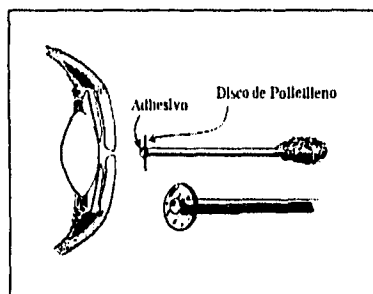


Figura 2.2. Ilustración esquemática de la obturación de una perforación en córnea. Se coloca una pequeña gota de adhesivo en una membrana de polietileno y se pone en contacto con la perforación por medio de un empujón suave del aplicador (16).

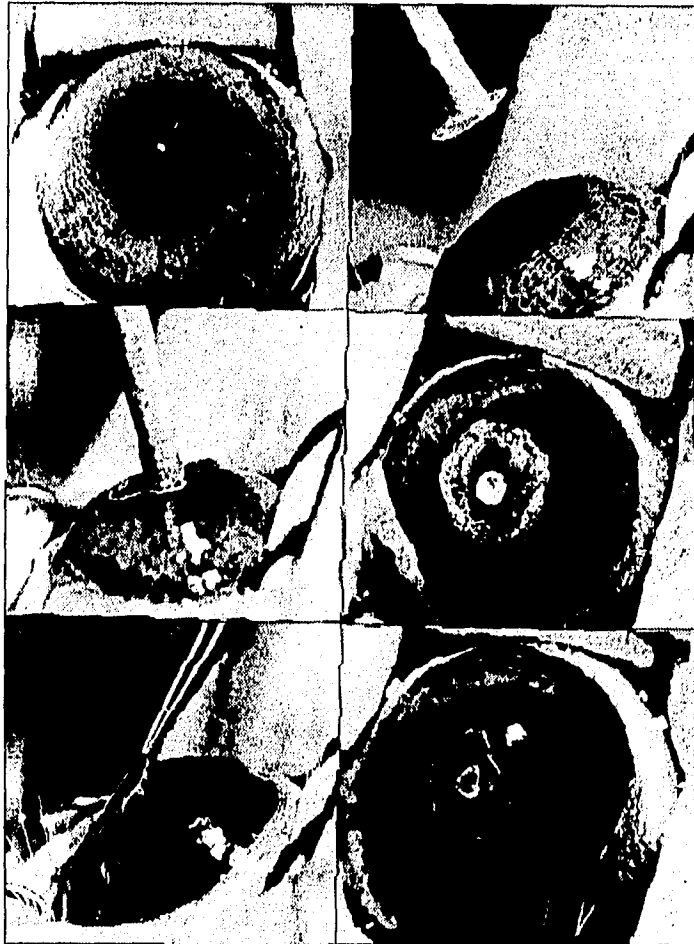


Fig 2.3. Obturación de perforación en córnea de conejo aplicando n-heptil 2-cianoacrilato. Esquina superior derecha, se coloca una membrana de polietileno. Centro izquierda, se coloca una pequeña gota de adhesivo en la membrana, y se pone en contacto con la perforación. El adhesivo polimeriza instantáneamente y sella la perforación. Centro derecha, la membrana permanece con el adhesivo, pero puede ser removido fácilmente (esquina inferior izquierda).

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **III.1. Desarrollo Experimental.**

En este capítulo se dan a conocer las características de la materia prima, formulaciones y procedimiento experimental para la obtención del adhesivo ocular

En la obtención del adhesivo se realizaron formulaciones a distintas concentraciones equimolares de AcZn y APA , con la finalidad de determinar que concentración es la más favorable para su uso médico en cirugía ocular.

Trabajándose a concentraciones de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3N. Observando su comportamiento en el globo ocular y su resistencia al pelado.

Para cuestiones prácticas, llamaremos muestra I, muestra II, muestra III, muestra IV y muestra V, respectivamente, a las diferentes variaciones de la concentración realizadas.

#### **III.2. Materiales y Método.**

##### **III.2.1 Materiales.**

El adhesivo se desarrolló a partir de soluciones acuosas equimolares de AcZn y APA. El AcZn fue sintetizado a partir de óxido de zinc grado reactivo y ácido acético al 30% obteniéndose un producto con un 97% de pureza (ver Apéndice A). El APA presenta un peso molecular de 132,264 g/gmol determinado por viscosimetría, con un 38.75 % de sólidos.

### III.2.2. Método Experimental (Método del Gel).

Las muestras fueron preparadas haciendo reaccionar una solución acuosa de APA con una solución acuosa de AcZn (7). Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente agitando constantemente con un agitador magnético.

La síntesis del adhesivo (ver Fig. 3.1.) comienza con la adición gota a gota de AcZn a la solución de APA hasta lograr el grado de viscosidad deseado. La adición del AcZn debe ser regulada para evitar la aglutinación del material, esperando la disolución completa del mismo. La reacción se detiene al obtener un gel de consistencia fluida, ya que de continuar se alcanzará la gelación completa, formándose un material sólido que no presenta carácter adhesivo, resultado del total entrecruzamiento de las moléculas. El producto se decantó de la solución y se lavó con agua desionizada. Una parte de la muestra fue secada a 70°C para su caracterización y la otra parte fue destinada a la realización de pruebas de adhesión.

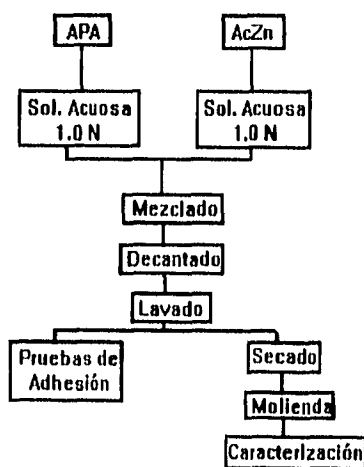


Figura 3.1. Diagrama de bloques para la obtención del adhesivo.

**III.3. Pruebas de Adhesión.**

**III.3.1. Pruebas de Adhesión en ojo de perro.**

Se realizaron incisiones en córnea, conjuntiva y músculo (Figura 3.2a y 3.2b) en ojos frescos de perro para evaluar las diferentes formulaciones de adhesivo. Se aplicó una mínima cantidad y se esperó el secado para su evaluación.

- *Córnea.*- Se hicieron cortes longitudinales en la superficie con de aproximadamente 1 mm con bisturí y se aplicó una pequeña cantidad de adhesivo con un isopo. Se observó el tiempo de secado y si se presentaba adhesión.
- *Conjuntiva.*- Se hicieron cortes transversales en tejido conjuntivo, de aproximadamente 2 mm, después de aplicar el adhesivo se hizo una ligera presión. Se observaron los mismos parámetros que el anterior.
- *Músculo Ocular.*- Se segmentó una porción pequeña de tejido muscular, al igual que en conjuntiva, después de la aplicación del adhesivo se hizo una ligera presión y se observaron los parámetros anteriores.

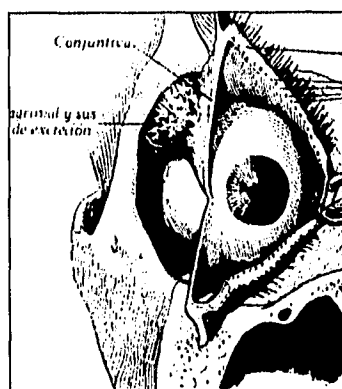


Figura 3.2.a. Corte de globo ocular mostrando la conjuntiva (23).

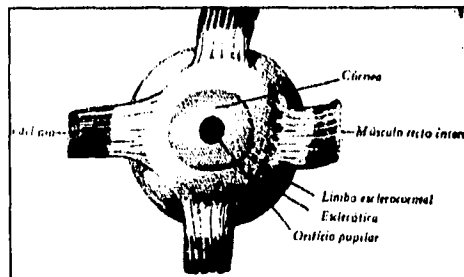


Figura 3.2.b Diagrama esquemático de globo ocular mostrando músculo y córnea (23).

### III.3.2. Pruebas de pelado (Peel).<sup>24</sup>

En general, la fuerza de una unión adhesiva es una función de la carga y de la dimensión y de las propiedades elásticas de los componentes unidos. El objetivo de estas pruebas es relacionar la carga con estos factores.

La prueba de pelado es muy simple de analizar, ya que la energía de deformación del adherente cambia muy poco mientras la prueba es efectuada.

Para la evaluación de las diferentes formulaciones, se eligieron dos tipos de pruebas de pelado a 180° y 90°, basados en las normas ASTM 903 y ASTM 1876, respectivamente (ver Apéndice B).

Las pruebas fueron realizadas en una máquina Universal de Pruebas Mecánicas, modelo DY.22, realizándose 10 pruebas para cada formulación de adhesivo.

- *Prueba de pelado a 180°* .- Por medio de éste método se determinó el pelado en uniones adhesivas a 180°, las probetas consistieron de un sustrato flexible y uno rígido, como sustrato flexible se seleccionó piel de bovino y como sustrato rígido madera (ver Figura 3.3.a.).
- *Prueba de pelado a 90°* .- Este método consiste en determinar la resistencia al pelado de uniones adhesivas entre adherentes flexibles. Como sustrato flexible se seleccionó piel de bovino. Las probetas de prueba fueron de 1x12" (ver Figura 3.3.b.).

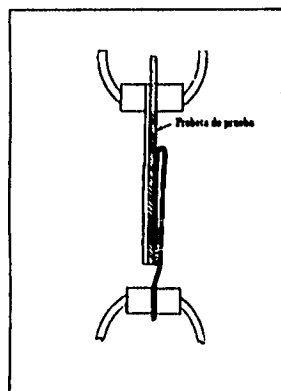


Figura 3.3.a. Prueba de Pelado 180°

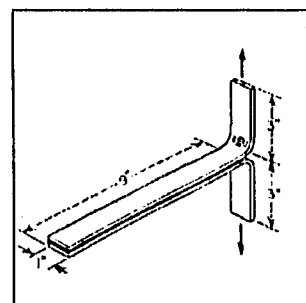


Figura 3.3.b. Prueba de Pelado 90°



### **III.4. Caracterización del Producto.**<sup>25,26</sup>

La caracterización es un paso esencial al trabajar con cualquier material. Esta consiste en diversas pruebas para determinar la topografía, estructura química, identificación y composición del material en estudio, relacionando su estructura con sus propiedades.

Por medio de la caracterización es posible optimizar los productos para producir las mejores propiedades, podemos entender y predecir el uso final de nuevos materiales, así como comprobar que se obtiene el material deseado.

En el presente estudio se trabajaron tres técnicas (Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia Raman y Microscopia Electrónica de Barrido) para comprobar la formación del policarboxilato de zinc en el adhesivo sintetizado.

#### **III.4.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).**

Se estudiaron los productos de reacción entre APA y AcZn. El objetivo de usar espectroscopia infrarroja fue conocer cuál era el producto que se estaba obteniendo.

La espectroscopia infrarroja es una de las herramientas más utilizadas en el estudio de polímeros. El método es rápido y sensible y la técnica de preparación de muestras es sencilla. Una limitación de espectroscopia infrarroja es en mediciones cuantitativas.

Las moléculas consisten de átomos que se mantienen unidos por fuerzas de valencia. Estos átomos vibran por energía térmica, dando a cada molécula un par de vibraciones. Cuando una radiación choca y pasa a través de un material este es absorbido sólo a frecuencias que corresponden a los modos moleculares de radiación. y una gráfica de la intensidad de la radiación transmitida contra frecuencia, muestra las bandas de absorción (espectro de absorción). La espectroscopia infrarroja mide los niveles de energía vibracional de las moléculas. Los parámetros característicos de las bandas medidos en IR son frecuencia (energía), intensidad (carácter polar), configuración de banda y la polarización de varios modos, esto es, direcciones de transición-modo en la estructura molecular. El espectro IR ha sido llamado la "huella digital" de las moléculas.

La radiación infrarroja se refiere a una parte del espectro electromagnético entre las regiones del visible y microondas. Se utiliza una porción limitada entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La radiación infrarroja de frecuencia menores a 100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula en energía de rotación molecular, el espectro de rotación molecular consiste en líneas discretas. La radiación infrarroja en el rango de 10,000-100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula a energía de vibración molecular. el espectro de vibración aparece como bandas, ya que un solo cambio en la energía vibracional es acompañado por cambios en la energía rotacional. La frecuencia o absorción de onda depende en la masa relativa de los átomos, la fuerza de las uniones y la geometría de los átomos.

#### III.4.1.1. Mediciones FTIR.

Para la preparación de las muestras se empleó la siguiente técnica:

El APA y las muestras de adhesivo fueron secadas a 70°C en un horno a vacío, una vez secas, se molieron finamente en un mortero de ágata, fueron mezcladas con KBr (relación 1:100) y se comprimió la muestra obteniéndose una pastilla. Las pastillas se mantuvieron en el haz IR para su estudio. Los espectros fueron registrados en un Espectrómetro FTIR Nicolet, modelo 5PC. El análisis de datos se realizó en una estación de trabajo espectral Nicolet modelo 680.

#### III.4.2. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman depende de un cambio en el momento dipolo inducido o polarización para producir la dispersión Raman. El efecto Raman es producido por el intercambio de energía entre los fotones incidentes y los niveles de energía vibracional de la molécula. Las dispersiones Raman surgen de grupos no polares. El espectro Raman es rico en el rango bajo de frecuencia, donde existe poca absorbancia en IR. Las bandas que absorben fuertemente la luz infrarroja, dan bandas de Raman débiles., vibraciones

---

moleculares que producen bandas Raman intensas se presentan como bandas débiles en infrarrojo. Así, los dos métodos son complementarios.

#### **III.4.2.1 Mediciones Raman**

Las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata. Se realizó una comparación entre el APA y los compuestos obtenidos.

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo FT Raman modelo 910 de Nicolet, el cual opera con una longitud de onda de 1064 nm.

#### **III.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

Los microscopios electrónicos de barrido, son los más comunes y están diseñados para proporcionar imágenes de alta resolución espacial. Las imágenes del SEM despliegan las características tridimensionales del objeto examinado. Cuando un electrón incidente de alta energía choca con la muestra, se producen un gran número de electrones secundarios removiendo electrones en el límite del sólido. El voltaje utilizado es de 1-40 kV.

El objetivo del análisis por microscopía de barrido fue conocer la morfología del adhesivo.

##### **III.4.3.1. Preparación de muestras.**

Las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata. Sobre un portamuestras limpio y pulido, se colocó sobre una de sus caras pintura de plata para fijar la muestra, se colocó el polvo sobre el portamuestras y se recubrieron de oro.

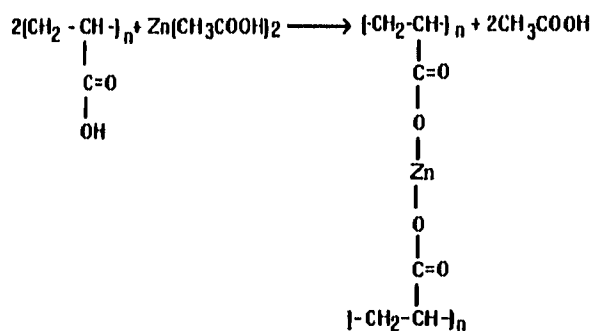
Las muestras fueron observadas en un Microscopio de Barrido JEOL Modelo JSM-5200.

## CAPÍTULO IV.

### RESULTADOS.

#### IV.1. Reacciones Químicas Involucradas.

Al hacer reaccionar APA en solución acuosa con AcZn también en solución acuosa se da la siguiente reacción:



Como producto secundario se forma ácido acético, que es más débil que el APA, por lo tanto no se presenta una disolución del gel.

Las fuerzas intermoleculares más intensas se presentan cuando las cadenas poliméricas se entrecruzan, formándose una red tridimensional. El entrecruzamiento es una reacción de unión entre grupos químicos. Por cada dos moléculas de polímero una se encuentra entrecruzada. El entrecruzamiento propicia un decremento en el movimiento de las moléculas.

En esta reacción se produce un entrecruzamiento entre el APA y el AcZn. Es deseable un bajo grado de entrecruzamiento, ya que al incrementarse este se presenta un decremento en la adhesión (pegajosidad y desgarre).

## **IV.2. Pruebas de Adhesión.**

### **IV.2.1. Resultados y Discusión de Pruebas de adhesión en ojo de perro.**

- *Córnea.*- Se presentó una buena adhesión. El tiempo de secado fue de aproximadamente 30 min., lo cual representa una desventaja en cirugía.
- *Conjuntiva.*- No se presentó adhesión. El adhesivo no secó completamente, sólo permanecía unido a los sustratos, pero no unía a los sustratos entre sí. El adhesivo conservó su pegajosidad.
- *Músculo Ocular.*- No se presentó adhesión. Presentándose el mismo problema que en conjuntiva. Al tratar de comprobar la adhesión, el músculo fue desprendido completamente del globo ocular, quedándose parte del adhesivo en el músculo. El adhesivo no secó. El adhesivo conservó su pegajosidad.

No se presentó adhesión en conjuntiva y músculo, debido a que éstos presentaron una mayor humedad que la córnea. Para el buen funcionamiento del adhesivo es necesario que las superficies a pegar se encuentran parcialmente secas o totalmente secas si es posible cuando se coloca el adhesivo, una vez que el adhesivo ha secado, es posible mojar la superficie del sustrato y las superficies permanecen unidas, aunque la unión presentada es muy débil. El adhesivo no es soluble en agua, al mojarse se presenta un reblandecimiento, pero como ya se señaló, los sustratos se mantienen débilmente unidos. Una vez seco y al encontrarse en contacto con la córnea, el adhesivo no forma una membrana rígida, y es transparente.

**IV.2.2. Discusión de resultados de pruebas de Pelado (PEEL).**

**IV.2.2.1. Resultados Estadísticos de Pruebas de Pelado.**

Tabla 4.1.a. Pruebas de pelado a 90°

Probeta No.	Formulación				
	I lb/in <sup>2</sup>	II lb/in <sup>2</sup>	III lb/in <sup>2</sup>	IV lb/in <sup>2</sup>	V lb/in <sup>2</sup>
1	0,4245	0,5494	0,6242	0,6742	1,2986
2	0,4245	0,5244	0,7492	0,7991	1,0487
3	0,4245	0,4993	0,6791	0,7741	0,9739
4	0,5494	0,5494	0,6742	0,8491	1,0487
5	0,5494	0,5244	0,6242	0,874	1,2485
6	0,3994	0,4993	0,6991	0,7741	1,1987
7	0,4993	0,4495	0,6991	0,874	1,1737
8	0,4744	0,4993	0,6493	0,7492	1,2736
9	0,4495	0,4495	0,6991	0,874	1,1237
10	0,4493	0,4993	0,6242	0,6242	1,0988
Máximo	0,5494	0,5494	0,7492	0,874	1,2986
Mínimo	0,3994	0,4495	0,6242	0,6242	1,0487
Promedio	0,4661	0,5043	0,6741	0,7865	1,1461
Desv. Est.	0,0552	0,0331	0,0402	0,0822	0,105

Tabla 4.1.b. Pruebas de pelado a 180°

Probeta No.	Formulación				
	I lb/in <sup>2</sup>	II lb/in <sup>2</sup>	III lb/in <sup>2</sup>	IV lb/in <sup>2</sup>	V lb/in <sup>2</sup>
1	0,7229	0,8991	1,1238	1,4237	1,9482
2	0,7229	0,8241	1,0864	1,3487	2,0605
3	0,7229	0,8617	1,2364	1,5735	1,9857
4	0,7229	0,8617	1,0115	1,5735	2,0981
5	0,6849	0,8241	1,1238	1,4237	1,9482
6	0,5708	0,7492	1,278	1,4611	1,7234
7	0,7229	0,873	1,2738	1,4611	2,2105
8	0,6468	0,965	1,2364	1,3487	1,7608
9	0,6849	0,8991	1,1278	1,611	1,9857
10	0,6849	0,9365	1,0491	1,4985	1,7984
Máximo	0,7229	0,9365	1,2738	1,611	2,2105
Mínimo	0,5708	0,7492	1,0115	1,3497	1,7234
Promedio	0,6817	0,8665	1,1538	1,4723	1,9519
Desv. Est.	0,054	0,0541	0,0899	0,0871	0,1465

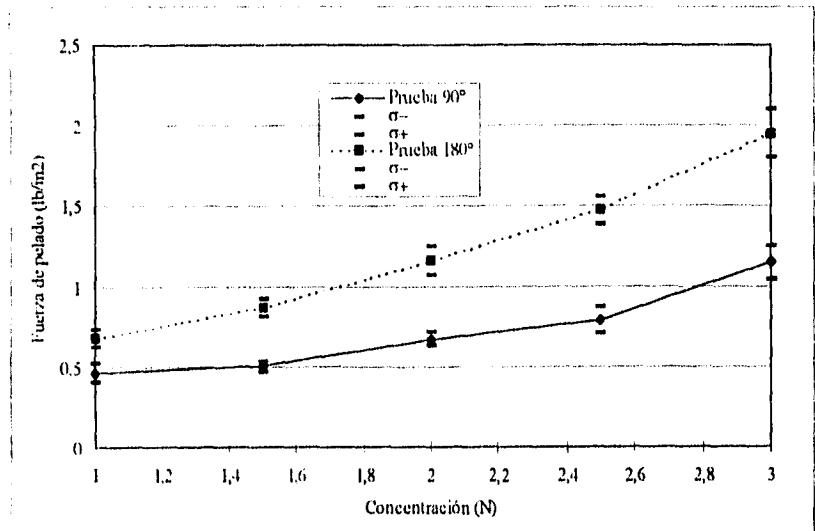


Figura 4.1. Efecto de la concentración en la fuerza de pelado.

Del análisis de las tablas 4.1.a,b. y de la figura 4.1, se observa que la fuerza de pelado aumenta con la concentración en la formulación.

Los valores obtenidos en la fuerza de pelado son similares en todas las concentraciones, éstos no varían significativamente, la variación es aproximadamente de 0.1 en las formulaciones I a IV, en la formulación V la fuerza de pelado presenta un incremento. Este comportamiento se observa claramente en la gráfica, conforme aumenta la concentración, aumenta la fuerza de pelado.

En la prueba a 180°, la fuerza de pelado es mayor que en la prueba a 90°, debido a la naturaleza del sustrato, ya que el sustrato rígido utilizado presenta una mayor porosidad que el sustrato flexible, permitiendo que el adhesivo fluya presentándose un mejor mojado que se traduce en una mayor adhesión.

### IV.3. Caracterización del Producto.

#### IV.3.1. Resultados y Discusión de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Se realizó una comparación entre el espectro de APA sin reaccionar y las muestras preparadas.

El resultado de la reacción entre el APA y  $\text{AcZn}$  es la formación correspondiente del policarboxilato de Zinc. Su formación involucra un cambio en el arreglo de la banda del grupo carbonilo ( $1719 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto involucra un cambio de estructura y la aparición de un doblete a  $1550 \text{ cm}^{-1}$  y  $1405 \text{ cm}^{-1}$  cerca de la banda de vibración del grupo carbonilo.

Los espectros del APA, acetato de zinc y de los compuestos sal metálica/APA se muestran en las figuras 4.2 a 4.5, las tablas de asignaciones se muestran en las tablas 4.2 a 4.4.

El patrón general del comportamiento de los compuestos carboxilados fue que la banda de alargamiento característica  $\text{C}=\text{O}$  a  $1719 \text{ cm}^{-1}$  se recorre a números menores de onda. La banda de alargamiento del  $\text{CO}_2$  de los carboxilatos de zinc aparece en la región de  $1546\text{-}1554 \text{ cm}^{-1}$  (alargamiento asimétrico). Esto muestra que se llevó a cabo la reacción.

La figura 4.3 muestra el espectro infrarrojo del APA. La banda de alargamiento característica de los grupos carbonilo se encuentra en  $1719 \text{ cm}^{-1}$ , el pico débil a  $1449$  puede estar asociado con vibraciones del grupo  $-\text{CH}_2-$ . La banda a  $1414$  está relacionada al grupo  $\text{O}-\text{H}$  y al alargamiento de grupos carboxilos vecinos ( $\text{CO}$ ), la banda  $1175$  está asociada a la flexión  $\text{OH}$ .

Las figuras 4.4 y 4.5 muestran los espectros IR obtenidos, sólo se muestran dos formulaciones, la de menor y mayor concentración respectivamente ya que los espectros obtenidos fueron todos muy similares.



En ambos espectros se observan restos de la banda característica de APA sin reaccionar ( $1719\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas características de los carboxilatos de zinc aparecen en las regiones de  $1548\text{ cm}^{-1}$ , esto muestra que se llevó a cabo una reacción.

En las muestras preparadas se presentan restos de la banda del grupo carbonilo del ácido (COOH) a  $1719\text{ cm}^{-1}$ . Esto se da por la presencia de APA sin reaccionar, debido a que en la preparación de la muestra la reacción se detiene cuando se obtiene un gel de consistencia fluida, no se permite la gelación completa para evitar la formación de un gel duro y no adhesivo, de esta forma queda materia prima sin reaccionar dentro del gel.

Existe un cambio de banda del carbonilo al pasar el grupo carboxilo de estar unido al hidrógeno a enlazarse con el metal, en este caso la banda se presenta aproximadamente a  $1548\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1175\text{ cm}^{-1}$  del APA sin reaccionar desaparece. Aparecen nuevas bandas a  $1337$  y  $1217\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados indican que existe una reacción química entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc.

La ausencia de bandas a  $1175\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos carboxilados, se debe a la pérdida de enlaces por puente de hidrógeno entre grupos OH de distintos grupos carboxílicos como resultado de la formación de las sales.

Comparando los espectros IR de los compuestos obtenidos a partir de las sales de zinc con los de los compuestos obtenidos a partir del óxido de zinc, se presentan las mismas bandas características exceptuando la debida al óxido de zinc. Por lo cual se concluye que el material obtenido es un policarboxilato de zinc.

Los resultados muestran una evidencia de la unión química entre el APA y el zinc como consecuencia del entrecruzamiento de ambos materiales.

**TABLAS DE ASIGNACIONES:****Tabla 4.2.** Bandas características del acetato de zinc.

No. de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1555	(COO) asimétrico
1456	(COO) simétrico
1020	(CH <sub>3</sub> )
956	(CC)
696	(OCO)
618	(CH) ó (COO)

**Tabla 4.3.** Bandas características obtenidas en el APA.

No. de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1719	alargamiento del grupo carbonilo (CO)
1449	deformación CH <sub>2</sub>
1414	(OH) + (CO) del COOH
1175	deformación (OH)
808	deformación (COOH)

**Tabla 4.4.** Bandas características de los compuestos carboxilados.

No. de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1725-1700	alargamiento (CO) del ácido
1546-1554	alargamiento C-O de la sal
1444-1451	deformación (CH <sub>2</sub> )
1337-1321	deformación (CH <sub>2</sub> ) ó (CH)
1217	deformación (OH)

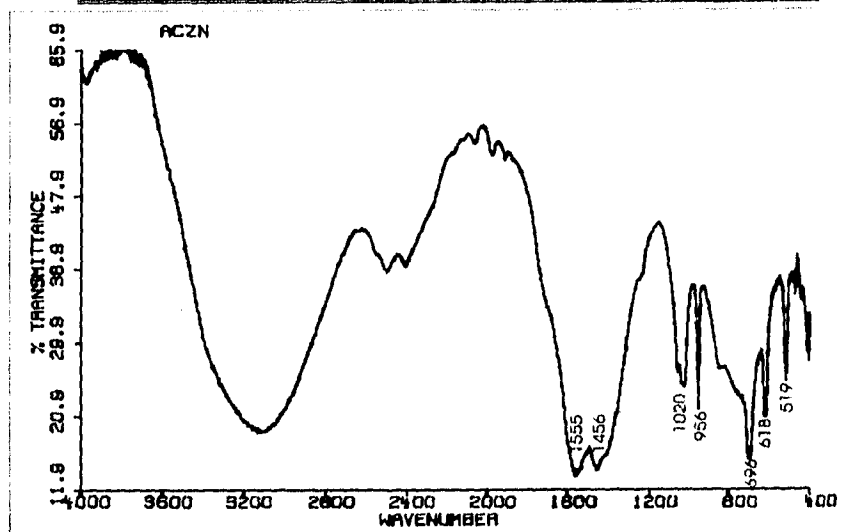


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del Acetato de Zinc

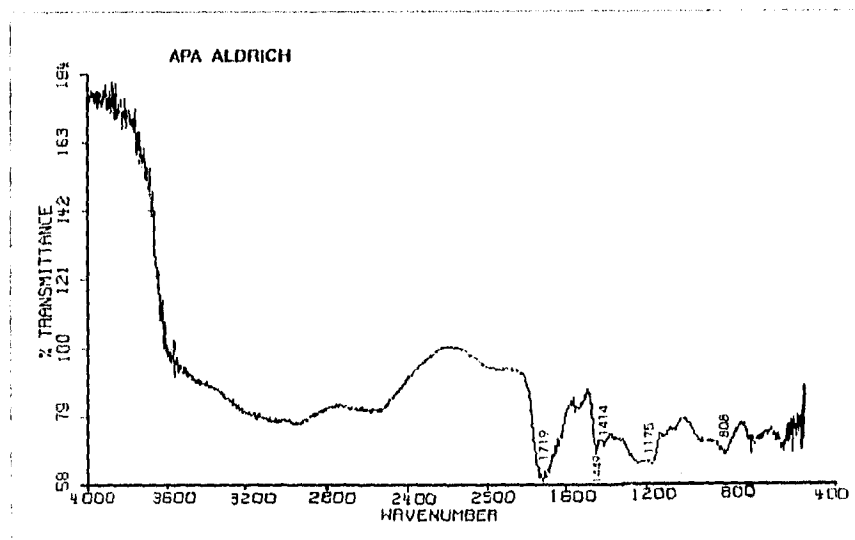


Figura 4.3. Espectro infrarrojo del Ácido Poliacrílico.

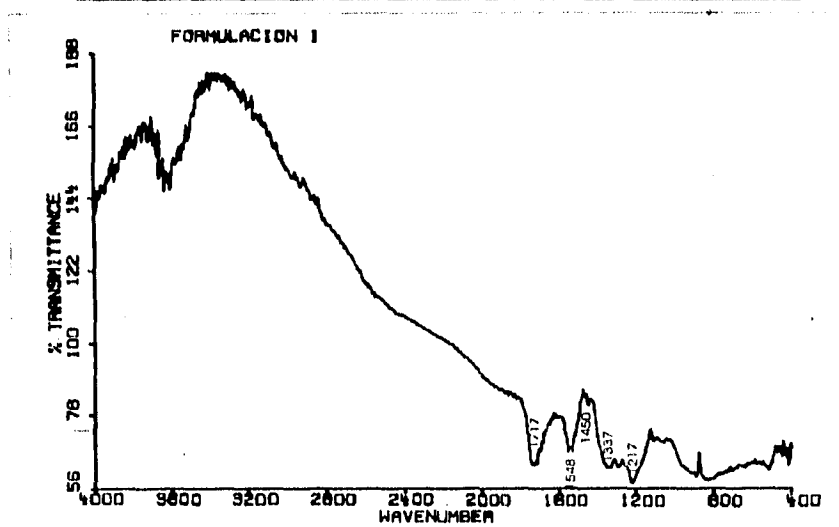


Figura 4.4. Espectro infrarrojo de Formulación I, conc. 1.0N

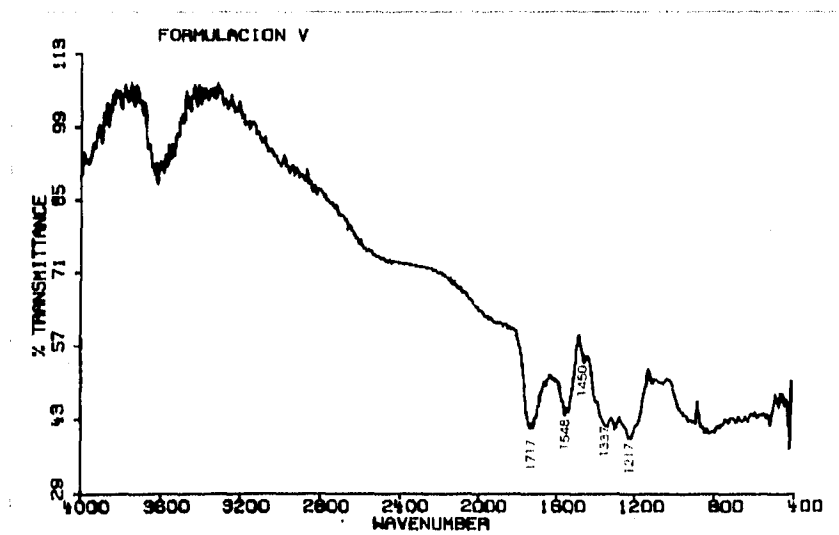


Figura 4.5. Espectro infrarrojo de Formulación V, conc. 3.0N

### IV.3.2 Resultados y Discusión de Espectroscopía Raman.

Los espectros del APA, acetato de zinc y de los compuestos obtenidos se muestran en las figuras 4.6 a 4.9. Las asignaciones de las bandas se presentan en las tablas 4.5 y 4.6.

Se observa en los espectros una evidencia de la unión química del APA con el zinc, la banda característica debida al grupo C=O del COO en  $1707\text{ cm}^{-1}$ , corresponde al APA sin reaccionar, se presenta una nueva banda en  $1579\text{ cm}^{-1}$  debida al grupo C=O del COOZn. En el espectro del APA esta banda no aparece.

La figura 4.7 muestra el espectro Raman del APA. La banda de alargamiento característica del grupo C=O del COOH se encuentra a  $1707\text{ cm}^{-1}$ , el pico en  $1448$  puede deberse a deformaciones de los grupos  $\text{CH}_2$ , mientras que la banda a  $1325$  se debe a la oscilación y torsión de los grupos  $\text{CH}_2$ .

Se puede decir que en el compuesto obtenido se presentó una unión química entre el APA y el AcZn, obteniéndose de ésta forma el compuesto esperado. Los análisis de las muestras por Raman ratifican los obtenidos por FT-IR.

#### TABLAS DE ASIGNACIONES.

Tabla 4.5. Bandas Características obtenidas en el APA.

No. de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2933	alargamiento asimétrico $\text{CH}_2$
1707	alargamiento C=O del COOH
1448	$\text{CH}_2$
1325	torsión y oscilación de $\text{CH}_2$
1094	alargamiento C-C

Tabla 4.6. Bandas Características Obtenidas en los compuestos APA-Sal de Zinc.

No. de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2926-2935	alargamiento $\text{CH}_2$
1707-1709	alargamiento C=O del COOH
1575-1586	alargamiento asimétrico (COO)Zn
1448-1456	deformación $\text{CH}_2$
1325-1332	torsión y oscilación del $\text{CH}_2$
1093-1096	alargamiento C-C

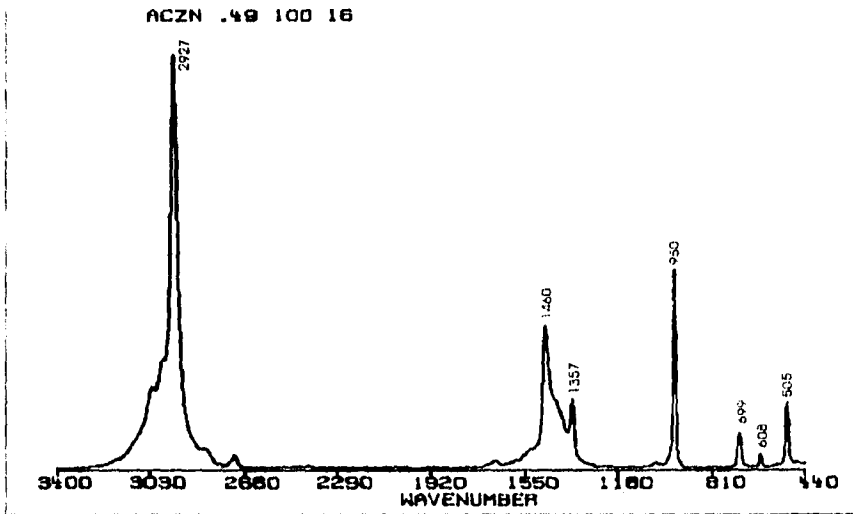


Figura 4.6. Espectro Raman de Acetato de Zinc

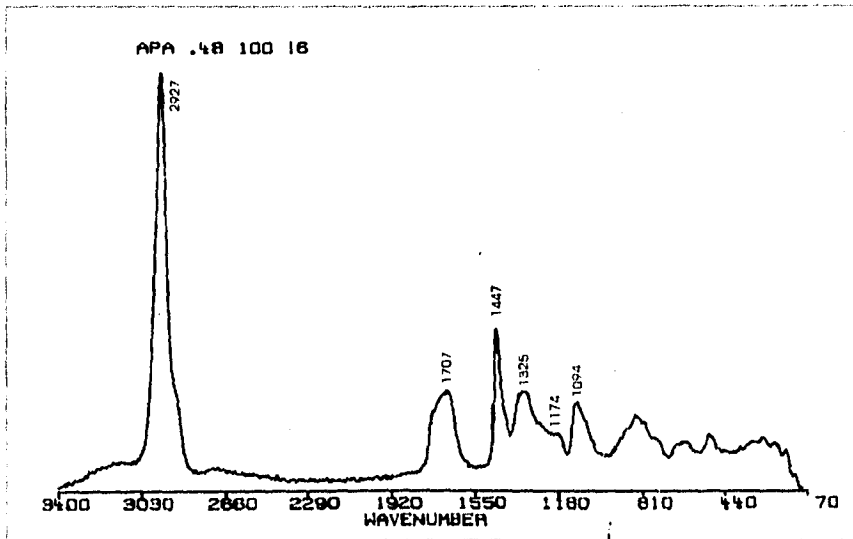


Figura 4.7. Espectro Raman de Ácido Poliacrílico

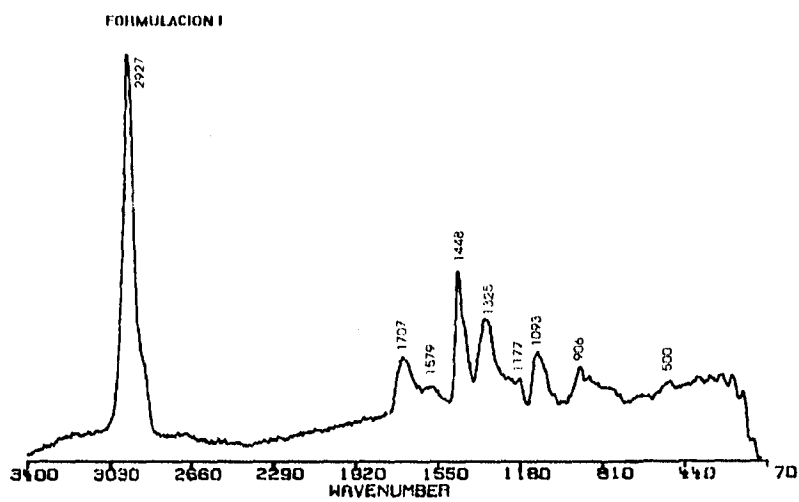


Figura 4.8. Espectro Raman de Formulación I, conc. 1.0N

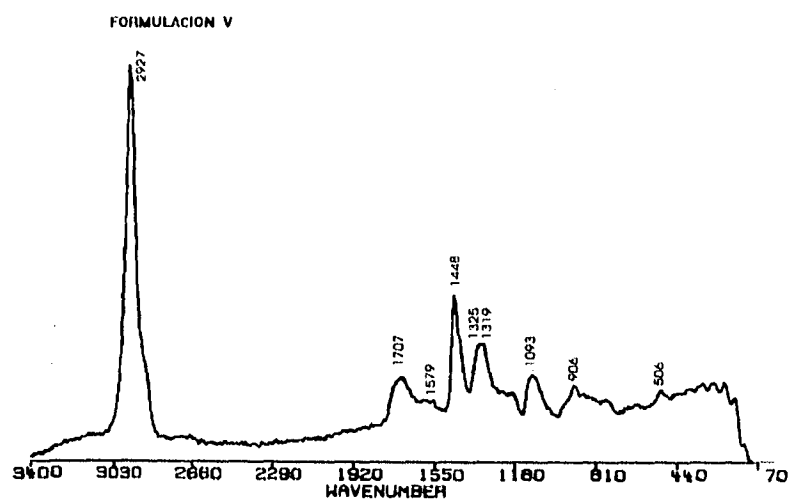


Figura 4.9. Espectro Raman de Formulación V, conc. 3.0N

### **IV.3.3 Resultados y Discusión de Microscopía Electrónica de Barrido.**

Los productos de reacción entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc son amorfos a nivel microscópico.

En las figuras 4.10 a 4.12 se presenta la morfología del APA y de los compuestos obtenidos a diferentes ampliaciones. De las diferentes formulaciones obtenidas sólo se presentan las formulaciones I y V, que corresponden a la menor y mayor concentración respectivamente, ya que la morfología observada para estos compuestos es similar.

En las micrografías del ácido poliacrílico (Figuras 4.10.a.b.c.) se observa un material rígido, a mayores ampliaciones se presenta mucha porosidad y rugosidad.

La morfología de los productos obtenidos (Figuras 4.11.a.b.c. y 4.12.a.b.c.) es homogénea, se observa un material rígido. Comparando las micrografías del APA con el compuesto obtenido se observa (a ampliaciones de 5000 x) que el APA presenta porosidad y rugosidad, mientras que el producto obtenido es rígido. A mayores ampliaciones, se observa una cierta rugosidad tanto en el APA como en el producto.



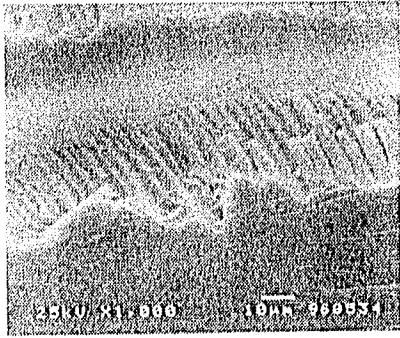


Figura 4.10 a. Ácido Poliacrílico 1,000X



Figura 4.11 a. Formulación I, Conc. 1.0N 1,000X

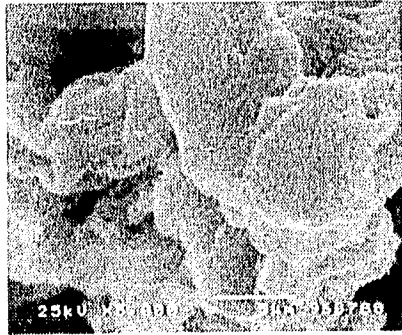


Figura 4.10 b. Ácido Poliacrílico 5,000X

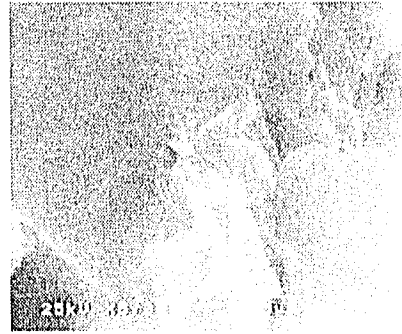


Figura 4.11 b. Formulación I, Conc. 1.0N 5,000X

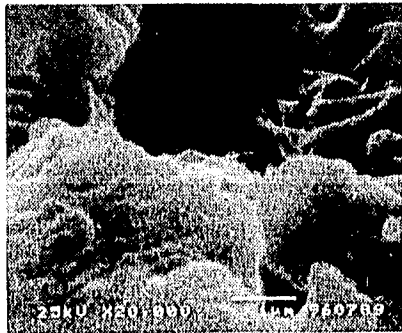


Figura 4.10 c. Ácido Poliacrílico 20,000X



Figura 4.11 c. Formulación I, Conc. 1.0N 20,000X



Figura 4.12.a. Formulación V. Conc 3.0 N 5,000X

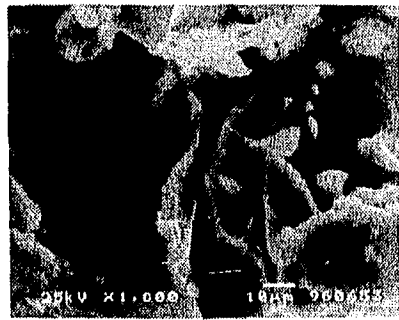


Figura 4.12.b. Formulación V. Conc 3.0 N 1,000X



Figura 4.12.c. Formulación V. Conc 3.0 N 20,000X

## **CAPITULO V.**

### **CONCLUSIONES.**

#### **V.1 Conclusiones.**

Se obtuvo un material adhesivo a partir de carboxilatos. El adhesivo obtenido es original, ya que su síntesis se basa en una innovación tecnológica utilizada en la obtención de compuestos carboxilatos.

El producto obtenido es un gel de consistencia fluida, altamente pegajoso, lo cual lo hace favorable para su aplicación en cirugía.

Por medio de espectroscopia IR y Raman se comprobó la formación del policarboxilato de zinc observándose las bandas características a  $1548\text{ cm}^{-1}$  para IR y  $1579\text{ cm}^{-1}$  para Raman. Esto da evidencia de una unión química entre el APA y AcZn.

El producto presentó buena adhesión en córnea, no así en conjuntiva y músculo. Por lo tanto se recomienda su uso en cirugía de córnea y en defectos epiteliales de córnea, ya que en éste último la superficie del sustrato (párpado) es poroso y se encuentra relativamente seco lo que facilita la adhesión.

El adhesivo obtenido debe aplicarse en sustratos preferentemente secos o con poca humedad. Se debe permitir que el adhesivo cure, formándose un película, posteriormente favorecer la humectación natural del ojo. Una vez humectado el ojo la película se tornará blanda y transparente fijándose al ojo como si fuera un lente de contacto. De esta manera se obtienen las condiciones necesarias para un buen tratamiento postoperatorio en cirugía ocular de córnea.

Por medio de las pruebas de pelado se observó que el adhesivo presenta una mayor resistencia a la fuerza de pelado directamente proporcional a la concentración. Presentado una mejor resistencia al pelado en la prueba a 180°.

Se dice que el material obtenido es biocompatible, ya que su precursor lo es al ser utilizado en implantes óseos y como adhesivo dental, dado el alcance de este estudio, no es posible hacer esta aseveración y se propone su estudio in vivo en trabajos posteriores.

Dadas las características de éste material es posible extrapolar su aplicación a otros campos de cirugía y usos médicos, tales como prótesis maxilofacial, aplicaciones dentales (cirugía), cirugía reconstructiva, y otras aplicaciones en las cuales la sutura de tejido se torna difícil.

#### **V.2. Recomendaciones.**

Se propone realizar pruebas con ácido poliacrílico de diferentes pesos moleculares, de preferencia mayores a 100,000 g/mol observando cómo afecta el peso molecular a la adhesión.

Agregar algún agente que aumente la adhesión, cuidando de que estos no sean tóxicos.

Realizar pruebas en organismos vivos para evaluar la toxicidad y posibles efectos secundarios.

Si el adhesivo es empleado en sustratos con poca humectación (por ejemplo, piel), se recomienda agregar un plastificante en la formulación para dar flexibilidad. Ya que al secar, el adhesivo se torna rígido y quebradizo.

## BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- PADILLA A., VÁZQUEZ A., CASTAÑO V.M.; "Synthesis and Characterization of polyacrylic acid-zinc oxide composites", J. Mater. Res., Vol. 6, No.11, (1991), pp. 2452-2456.
- 2.- CASTAÑO V.M., ALVAREZ-CASTILLO A., "Cementos sin Agua: Ciencia y Tecnología de los compuestos polielectrolíticos".
- 3.- Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, 1992, pp.151.
- 4.- SMITH D.C. , "A New Dental Cement", Br. Dental J., 125 (1968), pp 381-384.
- 5.- HILL R.G. , LABOK S.A. , "The Influence of Polyacrylic Acid Molecular Weight on the Fracture of Zinc Polycarboxylate Cements" J. of Materials Science, 26 (1991),pp. 67-74
- 6.- HU HAILIN, Tesis. "Estructura y Comportamiento Mecánico de los compuestos del Ácido Poliacrílico con Óxidos Metálicos",UNAM, Facultad de Ciencias, 1992, pp. 32-129.
- 7.- NICHOLSON J.W., HAWKINS S.J., WASSON E.A., "A Study of the Structure of Zinc Polycarboxylate Dental Cements", J. Mat. Sc.: Materials in Medicine, Vol. 4, (1993), pp 32-35.

- 18.- FOGLE J.A., KENYON KENNETH R., FOSTER C. STEPHEN. "Tissue Adhesive Arrest Stromal Melting in the Human Cornea", Am. J. of Ophthalmology, 89 (1980), pp 795-802.
- 19.- HIRST LAWRENCE W., DE JUAN EUGENE Jr., "Sodium Hyaluronate and Tissue Adhesive in Treating Corneal Perforations", Ophthalmology, 89 (1982) No. 11, pp 1250-1253.
- 20.- DONNENFELD ERIC D., PERRY HENRY D., NELSON DAVID B., "Cyanoacrylate Temporary Tarsorrhaphy in the Management of Corneal Epithelial Defects", Ophthalmic Surgery, 22 (1991) No. 10, pp 591-593.
- 21.- ERDEY RICHARD A., LINDAHL KENNETH J., TEMNYCKY GEORGE O., AQUAVELLA JAMES V., "Techniques for Application of Tissue Adhesive for Corneal Perforations", Ophthalmic Surgery, 22 (1991) No. 6 pp 352-354.
- 22.- VRABEC MICHAEL P, JORDAN JEFFREY J., "A Surgical Technique for the Treatment of Central Corneal Perforations", Journal of Refractive and Corneal Surgery, 10(1994) pp 365-367.
- 23.- QUIROZ GUTIÉRREZ FERNANDO, "Anatomía Humana", Tomo III, Edit. Porrúa. 1959, pp 391,432.
- 24.- Normas ASTM D-903 y ASTM D-1876. 1993.
- 25.- KOENING JACK L., "Spectroscopy of Polymers", ACS Proff. Ref. Book, 1992, pp. 43-46, 114-130.
- 26.- SILVERSTEIN R.M., BASSLER CLAYTON G., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons Inc., 1991.

27.- Polymers: Polymer Characterization and Analysis. Encyclopedia Reprint Series, John Wiley and Sons, 1990, pp. 186-191, 372-387, 626-631.

28.-PRETSCH, CLERC, SEIBL, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", Edit. Springer-Verlag, Chemical Lab. Practice 2a. Edición, 1989, pp. 15-1265.

## **APÉNDICE A.**

### **PREPARACIÓN DE ACETATO DE ZINC.**

Materias Primas:

30 g de Óxido de Zinc.  
160 g Ácido Acético al 30%

Se colocan 75 ml de agua, óxido de zinc y 160 g (150 ml) de ácido acético al 30% en un matraz Erlenmeyer. Se calienta la solución a baño maría durante medio día, reponiendo el agua evaporada, filtrar en caliente, lavar cristales con agua destilada fría, concentrar a la mitad del volumen y dejar cristalizar.



## **APÉNDICE B.**

### **ASTM D 903.**

#### **Método de prueba estándar para fuerza de pelado (peel) de uniones adhesivas.**

##### **1.- Propósito.**

1.1 Este método de prueba cubre la determinación de la fuerza de pelado comparativo de uniones adhesivas cuando son probadas en probetas estandarizadas y bajo condiciones de pretratamiento, temperatura y velocidad de prueba.

##### **2.- Descripción de términos.**

2.1 Fuerza de Pelado (Peel). - La carga unitaria por unidad de espesor de línea de unión requerida para separar progresivamente un miembro de otro sobre las superficies de adherente a un ángulo de separación de aproximadamente 180° a una velocidad de separación de 152 mm(6 in)/ min. Expresado en libras por pulgada (kilogramo por milímetro).

2.2 Flexible. - La designación de flexible en esta prueba indica un material que pueda ser doblado en un ángulo de 180° capaz de soportar la carga durante la prueba sin que se presente falla. Al menos uno de los adherentes debe ser flexible.

##### **3. Instrumentos.**

3.1 Máquina de pruebas. - Máquina provista de una mordaza que presente los siguientes requerimientos:

3.1.1 La tensión aplicada y medida debe ser precisa en un  $\pm 1\%$ .

3.1.2 Las probetas se deben sujetar firmemente por medio de mordazas y prevenir deslizamientos.

3.1.3 La velocidad de la máquina de prueba será de 305 mm (12 in)/min, lo que proporcionará una velocidad de separación de 152 mm (6 in)/ min.

### **3. Instrumentos.**

3.1 Máquina de pruebas.- Máquina provista de una mordaza que presente los siguientes requerimientos:

3.1.1 La tensión aplicada y medida debe ser precisa en un  $\pm 1\%$ .

3.1.2 Las probetas se deben sujetar firmemente por medio de mordazas y prevenir deslizamientos.

3.1.3 La velocidad de la máquina de prueba será de 305 mm (12 in)/min, lo que proporcionará una velocidad de separación de 152 mm (6 in)/ min.

3.1.4 La máquina debe ser autográfica. Debe de dar una gráfica con las pulgadas de separación en un eje y tensión aplicada en el otro eje de coordenadas.

### **4. Probetas de prueba.**

4.1 Las probetas de prueba, deben consistir en una pieza de material flexible de 25 por 304.8 mm (1 por 12 in), unido por 152.4 mm (6 in) a una pieza de material rígido, 25 por 203.2 mm (1 por 8 in), con las porciones no unidas frente a frente.

4.2 La probeta no debe ser extensible para mantener una separación de 152.4 mm(6 in) /min en el rango de carga esperado.

4.3 Los materiales no deben de tener un espesor mayor a 3 mm (1/8 in). En lo posible, el espesor de los materiales debe ser: metales 1.6 mm (1/16 in), plásticos 1/16 in, madera 1/8

## Apéndice B

---

in, algodón 627.4 gm/ m<sup>2</sup>. Otros materiales deben ser identificados en el reporte de la prueba.

4.4 Se deben de probar por lo menos diez probetas para cada adhesivo.

4.5 Cualquier probeta que presente falla debe ser eliminada y se debe realizar una nueva prueba.

### **5. Preparación de probetas.**

5.1 Cualquier condición previa o preparación especial de las áreas a ser unidas debe llevarse a cabo de acuerdo a las recomendaciones del fabricante del adhesivo.

5.2 Todas las uniones deben de realizarse de acuerdo al procedimiento y recomendaciones del fabricante.

### **6.- Acondicionamiento.**

6.1 Las probetas se deben de mantener por siete días a una temperatura de 23°C, con una humedad relativa del 50% o hasta que se alcance el equilibrio, excepto cuando el fabricante especifique que no es necesario un período de envejecimiento.

6.2 Condiciones especiales de acondicionamiento deben de ser utilizadas de común acuerdo entre el fabricante y el comprador.

### **7.- Procedimiento.**

7.1 Llevar a cabo las pruebas tan pronto las probetas sean removidas de la atmósfera de acondicionamiento y de ser posible bajo las mismas condiciones.

7.2 Separar 25 mm (1 in) del lado libre del miembro flexible del otro miembro a una distancia de 1 in. Colocar la probeta en la máquina como muestra la figura 3.3.a. Ajustar simétricamente para que la tensión sea aplicada en forma uniforme. Mantener un ángulo de aproximadamente 180° durante la prueba.

### **8. Cálculos.**

8.1 Determinar la fuerza de pelado por medio de la gráfica obtenida durante la prueba. Reportar el esfuerzo obtenido expresado en kilogramos por milímetro cuadrado o en libras por pulgada cuadrada.

8.2 Para cada probeta, calcular la media aritmética de todos los valores, y reportar como "valor promedio".

### **9. Reporte.**

9.1 El reporte debe incluir:

9.1.1 Identificación completa del adhesivo.

9.1.2 Identificación completa de los adherentes utilizados.

9.1.3 Número de pruebas realizadas.

9.1.4 Tipo de máquina de pruebas utilizada.

9.1.5 Fuerza de pelado promedio, valores máximo y mínimo para cada prueba.

9.1.6 Fuerza de pelado en kilogramos por milímetro o libras por pulgada cuadrada para cada prueba.

**ASTM D 1876.**

**Método de prueba estándar para resistencia de pelado de adhesivos.**

**1.- Propósito.**

1.1 El propósito de esta prueba es determinar la resistencia relativa al pelado de uniones adhesivas entre adherentes flexibles.

**2.- Descripción de términos.**

2.1 Fuerza de Pelado es la carga promedio por unidad de espesor de unión requerida para producir una separación progresiva de dos adherentes flexibles unidos, bajo las condiciones designadas en éste método.

2.2 Flexible.- Indica que los adherentes deben de tener ciertas dimensiones y propiedades físicas para permitir una curvatura a cualquier ángulo mayor de 90° sin sufrir ruptura.

**3. Instrumentos.**

3.1 Máquina de pruebas de tensión, capaz de aplicar una carga de tensión bajo las siguientes condiciones:

3.1.1 El rango de carga debe ser tal que la carga máxima de la probeta se encuentre entre 15 y 85 % del límite superior del rango de carga.

## Apéndice B

---

3.1.2 El grado de movimiento entre las cabezas debe permanecer constante bajo cargas fluctuantes.

3.1.3 La máquina debe tener mordazas capaces de sujetar las probetas firmemente y sin que se presenten deslizamientos durante la prueba.

3.1.4 La máquina debe ser autográfica, proporcionando una gráfica que pueda ser leída en términos de pulgadas de separación en una coordenada y carga aplicada en la otra coordenada.

3.1.5 La tensión aplicada y medida debe ser precisa en un  $\pm 1\%$ .

3.2 Acondicionamiento del cuarto o desecador.- El cuarto de acondicionamiento o desecador debe ser capaz de mantener una humedad relativa del 50% a una temperatura de 23°C.

### **4. Probetas de prueba.**

4.1 Las probetas de prueba (figura 3.3.b) deben consistir de dos adherentes flexibles adecuadamente preparados y unidos de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

4.2 Las probetas de prueba deben ser de 25 mm (1 in) de ancho por 305 mm (12 in) de largo. Una porción de 76 mm (3 in) no debe ser unida para que esta sea sujeta por la mordaza de la máquina de prueba.

4.3 Se deben de realizar por lo menos diez pruebas para cada adhesivo.

## **5. Acondicionamiento.**

5.1 Las probetas se deben de mantener por siete días a una temperatura de 23°C, con una humedad relativa del 50% o hasta que se alcance el equilibrio, excepto cuando el fabricante especifique que no es necesario un periodo de envejecimiento.

## **6. Procedimiento.**

6.1 Sujetar los bordes no unidos de la probeta a las mordazas. Aplicar la carga a una velocidad constante de 254 mm(10 in)/ min.

6.2 Durante la prueba, realizar un registro gráfico de carga contra distancia de pelado.

6.1 Determinar la resistencia al pelado.

## **7. Cálculos.**

7.1 Determinar por medio de la gráfica el valor promedio de la carga de pelado en libras por pulgada cuadrada requeridas para separar los adherentes.

## **8. Reporte.**

8.1 El reporte debe contener lo siguiente:

8.1.1 Identificación completa del adhesivo.

8.1.2 Identificación completa de los adherentes utilizados.

Apéndice B

---

8.1.3 Número de pruebas realizadas.

8.1.4 Tipo de máquina de pruebas utilizada.

8.1.5 Fuerza de pelado promedio, valores máximo y mínimo para cada prueba.

8.1.6 Fuerza de pelado en libras por pulgada cuadrada para cada prueba.