

112411



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

INSTITUTO NACIONAL DE NEUROLOGIA Y NEUROCIROGIA
DR. MANUEL VELAZCO SUAREZ

STICAS Y APLICACION DE CEMENTOS OSEOS
OS MODIFICADOS CON CARGA DE ORIGEN
NATURAL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER LA SUBESPECIALIDAD DE:

N E U R O - O T O L O G I A

P R E S E N T A :

DR. BENJAMIN GARCIA ENRIQUEZ

DIR. TESIS: DR. CARLO PANE PIANESE



MÉXICO, D. F.,

ENERO 2009



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO NACIONAL DE NEUROLOGÍA Y NEUROCIROLOGÍA

"MANUEL VELASCO SUÁREZ"

EN COLABORACIÓN CON:

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA
(DIVISIÓN DE INGENIERÍAS)

CARACTERÍSTICAS Y APLICACIÓN DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS
MODIFICADOS CON CARGA DE ORIGEN NATURAL.

Presenta:


Dr. Benjamin Garcia Enriquez

TUTOR:

Dr. Carlo Pane Pianese.

Enero 2003.

COAUTORES:

- Universidad De Guadalajara
Centro Universitario De Ciencias Exactas E Ingeniería
(División De Ingenierías):

M. en C. Salvador García Enríquez.

Dr. Carlos Federico Jasso Gastinel.

Dr. Eduardo Mendizábal Mijares.

Q. Elías Roberto Guadarrama Hernández.

Instituto Nacional De Neurología Y Neurocirugía.

"Manuel Velasco Suárez":

Dr. Daniel Rembao Bojórquez.

Biol. Aurora del Carmen Sánchez García.

M.V.Z. Rodolfo Pérez Madrigal.

Dr. Enrique Defont Roleaux Rojas.

FIRMAS DE AUTORIZACIÓN.



DRA. TERESA CORONA VÁZQUEZ.
DIRECTORA DE ENSEÑANZA.



DR. CARLO PANE PIANESE.
TUTOR DE TESIS.
PROFESOR TITULAR.



**INSTITUTO NACIONAL
DE NEUROLOGIA Y
NEUROCIROGIA
DIRECCION DE ENSEÑANZA**

AGRADECIMIENTOS.

- A Dios:** Por darme la oportunidad de vivir cada día.
- A los Pacientes:** Por su confianza y permitirme poner en práctica mis conocimientos. Son el compromiso y la motivación más grande para seguirme superando.
- A mi princesa Eunice:** Por ser parte activa de esta investigación. Gracias por todo tu apoyo y amor. Le diste sueños y color a mi vida.
- A mi mamá:** Por todos sus desvelos, amor y enseñanzas desde el primer segundo de mi vida. Siempre la admiraré.
- A mi papá:** Por el imborrable recuerdo de un gran ejemplo.
- A mis hermanos Angélica, Ramón, Jorge, María Dolores, Salvador, Ricardo Neftalí, Alfonso Jared:** Por compartir tantos momentos en mi vida, siempre unidos.
- A mis maestros los Drs. Carlo Pane, Olivia Vales, Guadalupe Montes, Heloisa Toledo, Ramón Hinojosa, José Juan Narváez y Francisco Hernández:**
Gracias por toda su paciencia y generosidad al transmitirme todos sus conocimientos médicos y enseñarme a ver el lado humano de los pacientes.
- A mis compañeros Azucena Barragán y Juan Ramón Manjares:**
Por brindarme su apoyo y amistad en forma incondicional, en éstos dos últimos años de mi vida.
- Al Dr. Luis Manuel Murillo:** Por ser un gran compañero y amigo, brindándome su ayuda para complementar éste trabajo.
- A los servicios de Patología, Cirugía Experimental y Laboratorio Clínico del INNN:** Por su apoyo en este trabajo de investigación.

“Imaginar sin observar es tan peligroso como observar sin imaginar”.

Santiago Ramón y Cajal.

“Aquél que quiera cambiar el mundo debe empezar por cambiarse a si mismo”.

Sócrates.

ÍNDICE

1) FIRMAS DE VO. BO.....	Pág. 3
2) AGRADECIMIENTOS.....	Pág. 4
3) RESUMEN.....	Pág. 7
4) INTRODUCCIÓN.....	Pág. 9
5) ANTECEDENTES.....	Pág. 11
6) JUSTIFICACIÓN.....	Pág. 37
7) HIPÓTESIS.....	Pág. 38
8) OBJETIVOS	Pág. 39
9) PARTICIPACIÓN DE OTRA INSTITUCIÓN.....	Pág. 40
10) METODOLOGÍA.....	Pág. 41
11) CONSIDERACIONES ÉTICAS.....	Pág. 63
12) RESULTADOS.....	Pág. 64
13) ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	Pág. 143
14) DISCUSIÓN.....	Pág. 148
15) CONCLUSIONES.....	Pág. 150
16) BIBLIOGRAFÍA.....	Pág. 153
17) APÉNDICES.....	Pág. 161

3) RESUMEN

En la presente investigación se propone la utilización de un nuevo implante a base de metilmetacrilato más **Jibia** (*Sepia officinalis*), el cual es comparado con el implante de metilmetacrilato simple. Esto con la finalidad de demostrar la biocompatibilidad y osteointegración del mismo. Este nuevo material de implante óseo fue creado por los investigadores de los Deptos. de Ingeniería Química y Química de la Universidad de Guadalajara.

Para llevar a cabo este protocolo de estudio se emplearon **21** conejos, divididos en **tres** grupos de **siete** cada uno. Al **primer** grupo se le colocó el **metilmetacrilato simple**, en el **segundo** grupo se utilizó el **metilmetacrilato con un 10% de Jibia** (*Sepia officinalis*), y por último en el **tercer** grupo se utilizó el **metilmetacrilato pero ahora con un 30% de Jibia** (*Sepia officinalis*).

Estos implantes fueron colocados en la región **biparietal** de cada conejo.

Posteriormente a los seis meses de la intervención quirúrgica, se les tomó biopsia a cada uno. Por otra parte, se evaluó la función del riñón mediante urea, creatinina sérica, y pruebas de funcionamiento hepático.

En caso de muerte, se buscaría determinar si la causa de ésta se relaciona con el implante.

Los resultados obtenidos en esta investigación han demostrado que el metilmetacrilato modificado con carga de origen natural en este caso Jibia (*Sepia Officinalis*), tiene un mayor grado de biocompatibilidad que el material tradicional a partir de polímeros acrílicos (metilmetacrilato de metilo). Además de que éste cemento modificado con carga de material bioactivo (*Jibia*) cumple con las propiedades exigidas por las normas internacionales "International Standards Organization (ISO 5833) y la "American Society for Testing and Materials (ASTM 451-95)".

Lo anterior puede ser explicable por varias razones:

- a) Debido al alto porcentaje de calcio presente en la Jibia (*Sepia officinalis*), así como un componente principalmente a base de colágena.**

- b) Al agregar una carga de origen natural, en este caso Jibia (*Sepia officinalis*), disminuye la temperatura de fraguado y con esto probablemente disminuye la necrosis térmica, y por lo tanto fenómenos inflamatorios.**

- c) El metilmetacrilato combinado con Jibia, aumenta el tiempo de fraguado por lo que hace más fácil el manejo del mismo.**

- d) Al emplear cargas de sustancias de partículas de la Jibia (*Sepia officinalis*) ayudamos a mejorar la osteointegración del implante y garantizar una mejora de la fijación cemento-hueso probablemente a largo plazo.**

4) INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales composites y compuestos poliméricos para aplicaciones específicas de reconstrucción y reemplazo de órganos y tejidos del organismo humano son algunos de los avances obtenidos hasta el día de hoy.

Por ello se han investigado materiales que sean suficientemente biocompatibles con los tejidos, cobrando un auge enorme en los últimos años como respuesta a los nuevos retos del área quirúrgica. En la antigüedad los materiales substitutivos de órganos y tejidos poseían biocompatibilidad limitada que originaba una respuesta de rechazo muy significativo del organismo al implante, lo que obligatoriamente conducía después de un tiempo a realizar nuevas intervenciones quirúrgicas para la reposición de los mismos materiales.

Una línea de investigación en este campo de los biomateriales es la que se desarrolla en torno a los cementos óseos, es decir, cementos para fijar prótesis artificiales al hueso o como sustituto del mismo. Uno de los más ampliamente estudiados es la hidroxiapatita y se conoce que posee una gran biocompatibilidad además de estimular la síntesis de hueso nuevo¹⁻¹¹.

Los cementos óseos son tradicionalmente preparados con metacrilato de metilo¹² (MMA) en presencia de perlas de poli(metacrilato de metilo), aunque formulaciones recientes pueden contener otros metacrilatos como el de etilo, butilo o tetrahidrofurfurilo¹³⁻¹⁶. Formulaciones mejoradas han hecho uso de activadores de baja toxicidad, monómeros de bajos calores de reacción y cerámicos bioactivos para mejorar su biocompatibilidad^{17, 18}.

El 98% del calcio total del organismo se concentra en el tejido óseo, bajo la forma de cristales que se depositan sobre una trama de colágeno. Asociado a otros elementos, contribuye a la solidez del esqueleto, por ejemplo bajo la forma de cristales complejos cercanos a la estructura de la hidroxiapatita $C_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, de fosfato de calcio $CA_3(PO_4)_2$ o de carbonato de calcio $CaCO_3$ ^{14, 19, 20}.

La presente investigación se propone la búsqueda de formulaciones de cementos óseos con mayor grado de biocompatibilidad a la existente, ya que actualmente sólo se utilizan materiales tradicionales con base en polímeros acrílicos.

La formulación que se propone es mediante el empleo de cargas de sustancias como las de partículas de *Sepia officinalis* (*Jibia*) que puede ayudar a mejorar la osteointegración del implante y garantizar una mejora en la fijación cemento-hueso a largo plazo.

Cabe mencionar que se propone la utilización de *Sepia officinalis* (*Jibia*), porque el hueso presenta un alto porcentaje de calcio. Como ejemplo: la *Jibia* es usada como complemento alimenticio en aves, pues se dice que permite el endurecimiento del pico y fortalecimiento de su esqueleto, además de ser un material de muy bajo costo y fácil de conseguir.

Así, la presente investigación se propone comprobar la biocompatibilidad de *formulaciones composites de los cementos acrílicos con cargas de materiales bioactivos* y verificar si conservan las propiedades que son exigidas por las normas internacionales ISO y ASTM. Se analizó específicamente la influencia de la concentración y el tamaño de partículas de *Sepia officinalis* (*Jibia*), en las propiedades de fraguado del material y en las propiedades mecano-estáticas de compresión, tensión, flexión y tenacidad a la fractura del producto final, posteriormente se verificó la biocompatibilidad en conejos.

5) ANTECEDENTES

De los primeros en utilizar implantes para cráneoplastias fueron Hinterstoisser, Von Frey y Fraenkel alrededor del año 1890, usaron placas de celuloide con resultados variables. Posteriormente en 1893 Booth y Curtis fueron los pioneros en emplear el aluminio para reparar defectos craneales. Desdichadamente su paciente falleció diez días después del procedimiento quirúrgico.

Cornioley describe el uso de placas de platino para cráneo plastia en 1925 y Llesma-Uranga experimentaron con plata en 1936.

El uso de materiales aloplásticos se desarrolló en forma mas activa durante la segunda guerra mundial con la introducción del tantalio y metilmetacrilato. El tantalio fue introducido primero por Carney y Burch en 1940; Pudenz fue el primero en usarlo en cráneoplastia. Kleinsschmidt introdujo el metilmetacrilato en 1940 y rápidamente se hizo popular²¹.

En el campo de la Neuro-otología se han utilizado diferentes compuestos para reparar defectos óseos, de ahí la importancia de crear nueva líneas de investigación.

ASPECTOS TEÓRICOS.

Tejido Óseo.

El hueso, o tejido óseo, es una forma rígida de tejido conectivo que constituye la mayor parte del esqueleto de los vertebrados, posee una resistencia a la tensión similar a la del hierro pero tres veces más ligero y diez veces más flexible²². Se compone de células y de una matriz intercelular. La matriz contiene un componente orgánico, principalmente fibras de colágeno y un componente inorgánico que representa aproximadamente dos tercios del peso del hueso.

Las sales orgánicas de las que depende la dureza y rigidez del hueso incluyen

fosfato de calcio, carbonato de calcio y pequeñas cantidades de fluoruros de calcio y magnesio^{20, 22-24}.

Se conocen cuatro tipos de células peculiares del hueso: células osteoprogenitoras, osteoblastos, osteocitos y osteoclastos.

La matriz ósea está formada de una porción orgánica, que comprende alrededor del 35%; está compuesta principalmente por fibras osteocolágenas. Están unidas por una sustancia de cementos especial, que consta en gran parte de glucosaminoglucanos (polisacáridos proteínicos). El componente inorgánico se localiza solamente entre las fibras y representa el 65% del peso del hueso. Los minerales se encuentran principalmente como cristales de fosfato de calcio en forma semejante a la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, de fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ o de carbonato de calcio CaCO_3 ^{19, 25}.

Entre los principales problemas que conducen a fallas al emplear cementos óseos, son los siguientes:

a) Temperatura máxima de polimerización elevada:

- Al exponer las células óseas a temperaturas altas, se produce necrosis térmica de los tejidos. El umbral de daño térmico se inicia a partir de los 48°C y se manifiesta irreversiblemente por encima de los 60°C²⁶⁻²⁸.
- El calor de polimerización puede superar la temperatura de coagulación de las proteínas (> 67°C). Esto provoca coágulos que pueden obstruir venas próximas al implante. Lo que provoca que la recuperación de esas zonas sea muy lenta o en casos drásticos pueden ser motivo de embolia del paciente.
- El efecto de la temperatura alta en el fraguado de los cementos provoca oclusión de las arterias nutricias que ocasionan áreas de necrosis óseas. Este efecto posee graves consecuencias ya que se impide el paso de los nutrientes a las

zonas severamente afectadas. Además, se daña a los tejidos sanos que al quedar sin torrente sanguíneo mueren.

b) No todo el monómero se convierte a polímero:

- Se ha comprobado que el monómero residual y los aditivos de bajo peso molecular migran hacia los tejidos cercanos al implante en concentraciones de alrededor de 3.0% de monómero y 0.1-0.5% de aminas aromáticas terciarias²⁹. Éstas sustancias poseen efectos citotóxicos y lipolíticos en las células.
- Además de las deficiencias vinculadas al proceso de fraguado de los cementos óseos se conoce que el polimetacrilato de metilo (componente fundamental de los cementos) posee una biocompatibilidad insuficiente. Ésta limitante origina que el organismo rechace el cemento y al no lograr destruirlo, lo recubre con una membrana aislándolo.
- Necrosis química de los tejidos debido a la toxicidad del monómero residual que queda durante la polimerización.

Todos estos daños producen reabsorción ósea en el hueso (el hueso se desplaza del lugar) por lo que se presenta una mala fijación secundaria a largo plazo del implante y se producen aflojamientos asépticos de las prótesis.

Todas las deficiencias mencionadas de la técnica de cementación provocan un reemplazo de prótesis en un promedio del 10.0% del total, en los primeros 10 años de haberse llevado a cabo el implante³⁰.

En estos últimos 30 años los cementos óseos han sido materiales ampliamente investigados. Se empezaron a realizar modificaciones en la composición de las formulaciones, la técnica de colocación de los cementos fue modificada y perfeccionada para disminuir la porosidad de los cementos, evitar contaminación con sangre y grasa, además de garantizar el perfecto ajuste prótesis-hueso.

Todas éstas modificaciones a los cementos óseos tienen como objetivo:

- Disminuir las temperaturas de fraguado.
- Incrementar la conversión de la polimerización.
- Disminuir la contracción.
- Incrementar las propiedades mecánicas.
- Aumentar biocompatibilidad.

Una de las nuevas formulaciones en cementos que más se encuentra en investigación hoy día es el empleo de composites de cementos óseos y de hidroxiapatita¹⁻¹⁰. Esto se debe a la alta biocompatibilidad de las hidroxiapatitas y a la propiedad que poseen de estimulación de síntesis de nuevo hueso¹¹.

El cemento óseo no se considera como un pegamento, ya que no posee propiedades adhesivas importantes. Los cementos óseos no se pegan adecuadamente a las superficies pulidas de los componentes de las prótesis. Sin embargo, sí se unen mecánicamente a las superficies ligeramente rugosas de los tallos de las prótesis y a la superficie externa de la mayoría de los acetábulos. En el caso de la fijación al hueso, el material penetra cuando está en estado semifluido en las microcavidades del hueso esponjoso, tal como se muestra en la siguiente figura.

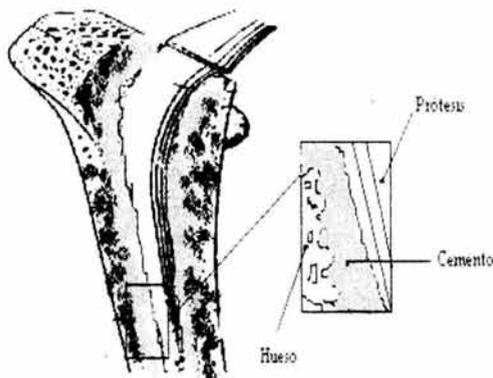


Figura No. 1 Forma de unión entre hueso-cemento-implante.

Cementos Óseos.

Se llama cemento óseo a un material polimérico que está constituido de una parte sólida (PS) y una parte líquida (PL), que cuando se mezclan, reaccionan dando un material que pasa de un estado pastoso (donde es manipulable) a un estado rígido. El tiempo de fraguado de los cementos es de aproximadamente 15 minutos y la reacción que tiene lugar, es un efecto de polimerización vía radicales libres de la parte líquida aglutinando a la parte sólida. La relación de mezclado PS vs. PL que se utiliza habitualmente es de 2 a 1, ésta relación, minimiza la temperatura de polimerización y mantiene el tiempo de mezclado en valores óptimos.

La composición de los cementos óseos se ha mantenido prácticamente invariable desde que se utilizaron por primera vez, ésta consiste de dos partes una líquida (monómero) y una sólida (polímero). Ambos componentes al mezclarse originan el proceso de polimerización en frío el cual permite que el material fragüe en un lapso de 15 minutos aproximadamente.

Parte líquida.

Monómero de metacrilato de metilo (MMA) con una concentración de 99.0% en volumen. N, N dimetil-p-toluidina (DMPT) en un 1.0% que permite activar la polimerización y también hidroquinona (Hq) en una concentración de 80 ppm aproximadamente, la cual inhibe la polimerización prematura del metacrilato de metilo en condiciones de almacenamiento.

Parte sólida.

Polimetacrilato de metilo (PMMA) en forma de pequeñas esferas en una concentración de 88.0% en peso. Sulfato de bario como sustancia radiopacificadora en una concentración del 10.0%, y por último 2.0% de peróxido de benzilo como iniciador.

Y como complemento se puede tener además: antibióticos (< 2 %) y colorantes (0.1% aprox.)

- Los *polímeros* más comunes que se utilizan son el polimetacrilato de metilo (PMMA) y copolímeros acrílicos de diferente composición: se han reportado copolímeros de metacrilato de metilo con metacrilato de butilo en relación de 40/60^{31, 32} y de metacrilato de metilo y estireno 90/10³³. Las pequeñas diferencia de formulaciones no han demostrado poseer un comportamiento *in vivo* diferente.
- Como *agente radiopaco* se han utilizado el sulfato de bario y el bióxido de zirconio.
- Como *iniciador* de la reacción por lo regular se utiliza el peróxido de benzoilo.
- De los *antibióticos* utilizados la gentamicina es la más empleada.

Para aplicar el cemento, el cirujano debe mezclar ambos componentes del cemento: parte sólida (PS) y parte líquida (PL), hasta que ésta mezcla adquiera una consistencia pastosa fácil de maniobrar la cual no se debe pegar en los guantes. El proceso de mezcla y colocación del material debe hacerse en el período de amasado del cemento y antes de que la viscosidad sea muy elevada para evitar la formación de laminaciones en el cemento que debilitan las propiedades mecánicas del mismo. El resultado de éste proceso es un material con buena propiedades mecánicas y amplia adherencia al hueso y a la prótesis^{34, 38}. A continuación se muestra la representación esquematizada de la estructura interna de los cementos óseos, incluyendo poros y aditivos.



Figura No. 2 Representación esquemática de la estructura interna de los cementos óseos.

El proceso de fraguado de los cementos se lleva a cabo mediante una reacción exotérmica de polimerización de la parte líquida, por lo que el calor generado representa un problema.

Hay numerosas investigaciones^{17, 39} dirigidas a tratar de predecir la temperatura máxima de polimerización de los cementos convencionales y otros enfocados a la modificación de los cementos para tratar de disminuir esta temperatura máxima de polimerización.

Otros problemas que se presentan durante la polimerización de los cementos son que existe una contracción de la masa fraguada final con respecto a la pasta por lo que el cemento puede quedar despegado de la pared del hueso y originar micromovimientos en la superficie de contacto del cemento con el hueso que impide una buena remodelación ósea.

Por su parte las burbujas de aire que quedan atrapadas en el cemento por inclusión de aire durante el amasado dan porosidad al material y disminuyen las propiedades mecánicas de los cementos. Las burbujas se expanden de un 2% hasta 5% por el efecto del aumento de la temperatura sobre el monómero vaporizado, haciendo crítica la situación ya que los poros favorecen la propagación de grietas en el metal.

Las propiedades de las múltiples marcas de los cementos óseos comerciales cambian sobre todo en la velocidad de fraguado y en menor proporción en las características de resistencia mecánica^{35, 38}.

La técnica de polimerización en suspensión.

La polimerización en suspensión se refiere a un sistema en el cual los monómeros se encuentran suspendidos como gotas dentro de una fase continua (sistema heterogéneo) y son polimerizados en ellas. La fase continua que se utiliza es usualmente acuosa y los monómeros que se emplean son relativamente insolubles en agua y éstos pueden ser polimerizados por vía radicales libres.

Debido a la forma en que se obtiene el producto polimérico final, los términos de Polimerización en Gotas o Polimerización en Perlas también son empleados para este tipo de sistema^{40,41}.

La siguiente figura muestra de manera esquemática como se lleva a cabo la polimerización en suspensión. La dispersión de la fase orgánica en la fase acuosa se logra por medio de agitación vigorosa^{11,42}.

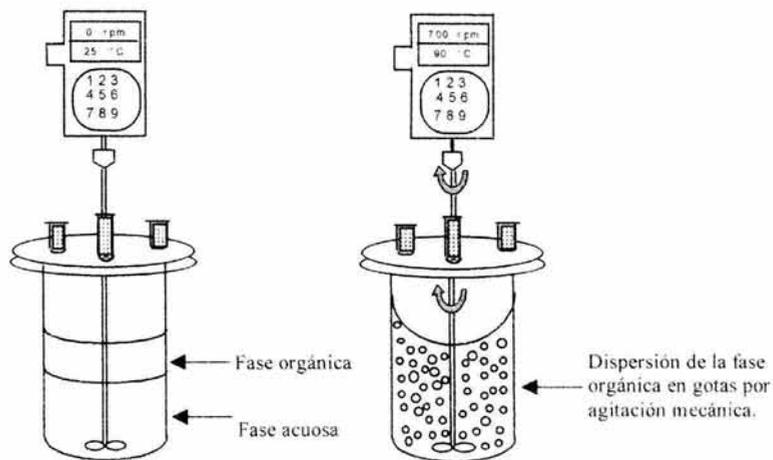


Figura No. 3 Representación esquemática de la Polimerización en Suspensión.

Mecanismo de Reacción de la Polimerización de los Cementos.

Cuando se mezclan los componentes de un cemento óseo (parte sólida y líquida) se obtiene un material que endurece en un lapso no mayor a 15 minutos. Esto ocurre como resultado de la polimerización del monómero de la parte líquida por adición vía radicalica sobre la parte sólida.

Se considera que durante los primeros instantes de la mezcla, predominan procesos físicos (mezclado de los componentes, disolución del peróxido en el líquido e hinchamiento de las perlas poliméricas), seguido de eventos químicos propios de la reacción en sí. La reacción química se puede analizar a través de las etapas de: iniciación, propagación y terminación⁴².

Velocidad de polimerización de Metacrilato de Metilo.

La polimerización de la parte líquida, es llevada a cabo mediante radicales libres, en la ecuación mostrada abajo se detalla la expresión matemática que nos rige la velocidad de formación del poli(metacrilato de metilo). Se observa como la velocidad depende de la concentración de monómero, del peróxido de benzoilo y de la N,N dimetil-p-toluidina.

$$V_p = K_p [MMA] \left(\frac{K_d f [PB] [DMPT]}{K_t} \right)^{1/2}$$

V_p = Velocidad de polimerización.

K_p = Constante de propagación.

MMA= metacrilato de metilo.

K_d = Constante de desproporción.

f = Funcionalidad del iniciador.

PB= Peroxido de benzoilo.

DMPT= N, N, dimetil -P-toluidina.

K_t = Constante de transferencia de cadena.

Propiedades mecánicas de los polímeros.

Hablar de propiedades mecánicas de los polímeros es muy extenso, por lo que solo mostraremos los fundamentos de resistencia de materiales y aquellas propiedades relacionadas con los ensayos mecánicos practicados a las muestras de cemento acrílico que se han preparado.

Comportamiento mecánico de los polímeros.

Las propiedades mecánicas de los materiales pueden definirse como aquel comportamiento, ya sea elástico o inelástico que demuestran bajo diferentes tipos de fuerzas aplicadas. Las propiedades mecánicas se expresan en términos de cantidades que son funciones del esfuerzo, de la deformación o de ambas simultáneamente.

El ensayo mecánico se ocupa de la determinación de las medidas de las propiedades mecánicas. Las mediciones primarias involucradas son la determinación de la carga y el cambio de dimensiones de las probetas (longitud). Las cuales se transforman en términos de esfuerzo y deformación por medio de la consideración de las dimensiones de la probeta (longitud y sección transversal).

El esfuerzo se define como la intensidad de las fuerzas que resisten un cambio en la forma de un cuerpo. El esfuerzo se mide en términos de fuerza por área unitaria. Las unidades usadas comúnmente son lbs/in^2 o Mpa .

La deformación se define como el cambio por unidad de longitud en una dimensión lineal de un cuerpo el cual va acompañada por un cambio de esfuerzo.

Tipos de ensayos mecánicos.

Para estimar el comportamiento mecánico de un material en servicio es necesario realizar una gran cantidad de ensayos mecánicos que comprenden desde ensayos mecanoestáticos hasta ensayos dinámicos.

Para los ensayos mecanoestáticos existen cinco tipos primarios de cargas, según el tipo de esfuerzo que se induce:

1. Tracción.
2. Compresión.
3. Corte.
4. Flexión.
5. Torsión.

En la siguiente figura están representados esquemáticamente estos tipos de esfuerzos.

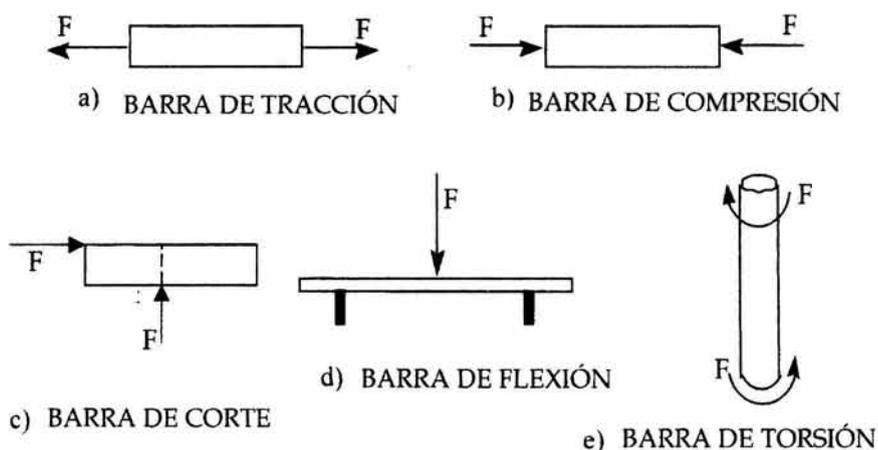


Figura No. 4. Representación esquemática de los 5 tipos de esfuerzos.

Hay ciertos tipos de ensayos en donde se combinan algunos de los esfuerzos antes mencionados en especial los dinámicos, por ejemplo de fatiga donde se puede realizar ciclos de compresión en tres direcciones, torsión con tracción, etc. Además de estos ensayos se pueden realizar también los de resistencia al impacto y al desgaste entre otros; los cuales aportan información muy útil para la caracterización de materiales.

La aplicación de humedad, temperatura, diferentes tipos de atmósferas neutrales o corrosivas como los rocíos de sal o baños con soluciones pueden ser métodos apropiados para aproximar las pruebas al ambiente en que estará sometido en la práctica el material⁴³.

Curvas Esfuerzo-Deformación.

La relación entre el esfuerzo y la deformación para los diferentes tipos de materiales siguen un patrón común de acuerdo a las propiedades que contenga el material.

Sin embargo todos los tipos de comportamiento dependen de la escala de tiempo de la prueba (velocidad de ensayo), de la temperatura a la que se haga, de la presencia de cargas, de la geometría de la muestra y de su historia térmica.

Ensayos de tracción.

Para realizar este ensayo mecánico en el laboratorio se coloca una probeta entre las mordazas de una máquina de ensayos del tipo accionado eléctricamente o hidráulicamente, para aplicar una tracción axial.

Esta prueba se realiza de manera que la velocidad de deformación sea constante y la ruptura se realice en un período de tiempo relativamente corto. Es esencial que la línea de aplicación de las fuerzas pase por el centro de la sección transversal de la probeta.

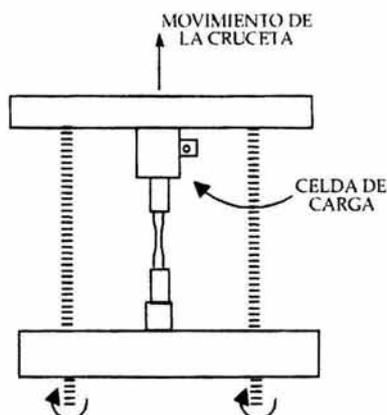


Figura No. 5. Representación esquemática de la prueba de tracción.

Para tipificar los métodos de ensayo, la Sociedad Americana de ensayos de Materiales, comúnmente conocida por A.S.T.M., ha redactado especificaciones de uso común en E.U.A. y numerosos países de América y Europa han adoptado también, las suyas.

Las propiedades mecánicas de mayor importancia que se pueden obtener de este tipo de ensayo son:

- Módulo de elasticidad o módulo de Young E .
- Resistencia máxima a la tracción (última resistencia a la tracción, UTS).
- Esfuerzo a la cedencia (Se calcula al 0.2% de desplazamiento de la UTS).
- Porcentaje de elongación a la ruptura.
- Porcentaje de reducción del área en la ruptura.

El módulo de Young está relacionado con la fortaleza de los enlaces entre los átomos del material.

El esfuerzo a la cedencia (o fluencia) es un valor muy importante ya que es el valor de la fuerza a la que un material muestra una deformación plástica significativa.

La UTS es el máximo esfuerzo observable en un diagrama esfuerzo-deformación. Este esfuerzo se llama resistencia máxima a la tracción. La presencia de porosidades o inclusiones, podrían dar lugar a que la resistencia máxima a la tracción del material fuese más bajo de lo normal⁴⁴⁻⁴⁷.

El porcentaje de elongación, proporciona un valor de la ductilidad de un material. Este valor puede ser obtenido del diagrama esfuerzo-deformación donde el material ha fracturado.

El porcentaje de reducción de área también es un indicador de la ductilidad de un material. Se obtiene a partir de la prueba de tracción, después del ensayo, se mide el área seccional transversal reducida en el punto de la fractura.

Ensayos de compresión.

Éstos ensayos presentan algunas dificultades que hay que considerar para llevar a cabo su realización de manera correcta. Algunas de éstas dificultades son:

- La dificultad de aplicar una carga verdaderamente concéntrica o axial.
- El carácter relativamente inestable de este tipo de carga en contraste con la carga extensiva.
- Las áreas seccionales, deben ser seleccionadas cuidadosamente para obtener un grado apropiado de estabilidad de la pieza.

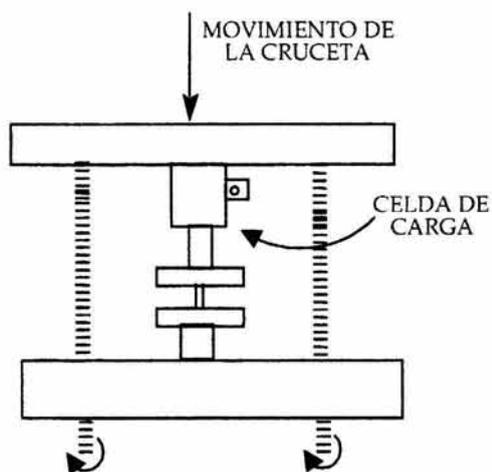


Figura No. 6. Representación esquemática de la prueba de compresión.

Requerimientos para probetas de compresión.

Para obtener resultados adecuados en compresión, es importante seleccionar de manera apropiada la relación entre longitud y el diámetro de la probeta. Comúnmente se emplea una relación entre altura y diámetro de 2 o más dependiendo del material.

En los ensayos de compresión las propiedades a determinar son la resistencia a la compresión y el módulo elástico de compresión que es la pendiente de la parte inicial en la grafica de esfuerzo-deformación.

Propiedades mecánicas de los cementos óseos.

De manera general se pueden dividir en cuatro grupos de propiedades: estáticas, viscoelásticas, dinámicas y de tenacidad a la fractura.

Los valores reportados por los distintos investigadores difieren entre sí, ya que los procedimientos de ensayos han sido diferentes y por tanto varían según: el método

empleado, la temperatura, la humedad del ambiente, el método de preparación de las probetas y la velocidad de ensayo^{8.10.11.39.43.44.46.48.49.}

Factores que influyen en las propiedades mecánicas de los cementos.

Las propiedades mecánicas de los cementos son un caso particular de los polímeros ya que además de su estructura final y su composición química intervienen también otros factores que son importantes en la etapa de fraguado del material que determinan de manera contundente sus propiedades mecánicas.

Se reconocen algunos *factores* que son determinantes en el comportamiento final de los cementos:

La técnica de mezclado ha sido foco de mucha atención ya que en esta etapa es donde se genera la mayor cantidad de poros en el cemento que repercuten directamente en la formación de grietas cuando el cemento se somete a los esfuerzos propios de la articulación durante algún tiempo⁴⁹⁻⁵³.

La contaminación del cemento con sangre y grasa del paciente, es otro factor que afecta la resistencia del cemento y por lo tanto influye en el éxito o fracaso de la prótesis. El sangrado del tejido que se encuentra alrededor del hueso puede contaminar el cemento, y generar un material poco uniforme en su estructura que lo llevarían al fracaso por la consecuente mala distribución de esfuerzos.

Las condiciones ambientales como la temperatura y humedad del cuarto de operación también son importantes ya que éstas influyen de manera importante en la temperatura máxima y tiempo de fraguado, que son parámetros importantes para evitar problemas posteriores a la operación por muerte celular en la zona del implante y para el acomodo de la prótesis de tal manera que haya una mejor distribución de las cargas.

La composición del cemento también modifica las propiedades finales; en algunos de ellos se han incorporado sustancias como antibióticos y agentes radiopacos,

que aunque su proporción es muy pequeña, si modifican de manera significativa las propiedades mecánicas del mismo ^{54, 55}.

Mejoras en el proceso de preparación y colocación de cementos óseos.

Se han realizado pruebas de fijación de prótesis con cemento, con implantes³² pre-enfriados a 8°C, con reducción de temperatura ambiente o enfriando con suero fisiológico para reducir la temperatura máxima en la zona del implante. Se ha observado^{56, 57} que algunos parámetros como el módulo elástico, la resistencia a la compresión y el límite elástico decrecen al aumentar la temperatura ambiente.

El método de mezclado ha sido el foco de mucha atención; con el objeto de identificar un método que pueda ser usado para producir un aumento a valores óptimos de las propiedades mecánicas. Se han investigado métodos manuales y mecánicos, los cuales involucran el mezclado de los constituyentes en un diseño adecuado. El uso de mezclado por centrifugación, también ha dado buenos resultados en la disminución de la porosidad, sin embargo tiene el inconveniente de que aumenta el tamaño del poro.

Se ha usado la técnica de inserción con jeringa en el caso de cementos de baja viscosidad como el LVC⁰ el cual una vez mezclado se introduce en una jeringa y se hace hilar el cemento al interior del orificio quirúrgico.

Propiedades mecánicas de 5 cementos comerciales mezclados manualmente.

	* Flexión	* Corte	* Compresión	* Tracción
CMW-1 [®]	61 ± 2	32 ± 5	87 ± 3	25 ± 1
PALACOS R [®]	66 ± 2	33 ± 4	84 ± 5	33 ± 2
ZIMMER D [®]	48 ± 3	34 ± 1	77 ± 2	22 ± 3
ZIMMER LVC [®]	-----	33 ± 7	-----	27 ± 4
SIMPLEX P [®]	71 ± 2	37 ± 4	99 ± 3	27 ± 10

* Los valores de la tabla están en MPa.

Propiedades mecánicas de 5 cementos comerciales mezclados a vacío³¹

	* Flexión	* Corte	* Compresión	* Tracción
CMW- 1 [®]	67 ± 2	63 ± 1	97 ± 3	47 ± 8
PALACOS R [®]	72 ± 3	50 ± 12	97 ± 2	40 ± 8
ZIMMER D [®]	51 ± 2	60 ± 4	82 ± 1	46 ± 4
ZIMMER LVC [®]	-----	62 ± 5	-----	44 ± 6
SIMPLEX P [®]	72 ± 2	69 ± 3	96 ± 2	46 ± 4

*Los valores de la tabla están en MPa.

Nuevas formulaciones de cementos óseos.

En todo el mundo se investigan nuevas formulaciones y diversas combinaciones de cementos para mejorar los materiales convencionales en áreas donde tradicionalmente han venido mostrando deficiencias.

Para el estudio de las propiedades mecánicas se han investigado diferentes materiales, se determinan como parámetros principales los esfuerzos de compresión, tracción y de fatiga⁵⁸⁻⁶¹, ya que a estos esfuerzos están sujetas las uniones del hueso en las articulaciones.

- Se tiene reportado el uso de polvos vítreos de composición 46% CaO, 35.6% SiO₂, 17.0% P₂O₅ y 0.7% CaF₂ que han sido tratadas a 1500°C por 4 horas y después silanizada con metacriloxipropiltrimetoxisilano¹⁰⁴, después del cual, se agregó 0.4% de peróxido de benzoilo y se redujo a 5 um el tamaño de la partícula.
- En otro caso reportado³¹ se cambió la formulación de la parte líquida y la parte sólida por materiales menos comunes para los cementos. En este caso se usó un copolímero de butilmetacrilato-metacrilato de metilo (40/60) con

0.9% peróxido de benzoilo como iniciador, 10% de dióxido de zirconio como agente radiopaco y para diferenciar el cemento del hueso 0.1% de colorante azul No.2.

- La sustitución del 50% de MMA en la parte líquida por otros compuestos menos volátiles busca la vaporización del monómero durante la intervención quirúrgica, el monómero residual y la temperatura máxima de polimerización.
- Se modificó además la forma de mezclar los componentes del cemento mediante un sistema de 2 bolsas con membrana intermedia, el cual evita el contacto con el aire durante el mezclado disminuyendo la porosidad del cemento final y con él, las probabilidades de propagación de grietas.

Mecanismos de Fractura.

Para estudiar la mecánica de fractura de los materiales se encontraron dos métodos.

El primero es basado en un criterio energético, para el cual se considera que la fractura ocurre cuando se libera la suficiente energía en un campo de tensiones de deformación elástica.

El segundo se refiere a la distribución de tensiones en la punta de una grieta que se propaga. Esta distribución es caracterizada a través de la intensidad de tensiones (K).

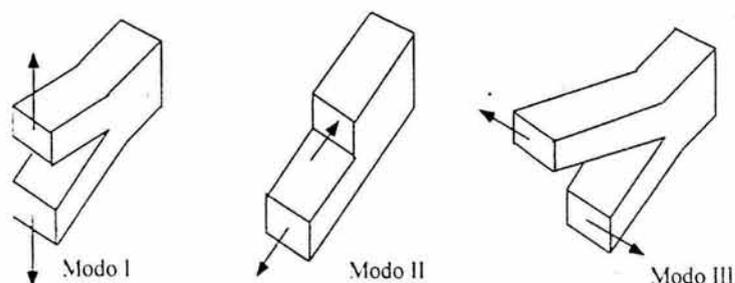


Figura No. 7. Modos de desplazamiento de las superficies de la grieta.

Para el estudio de los mecanismos de deformación plástica que controlan la iniciación y propagación en termoplásticos son: la deformación por cedencia normal y la cizalla.

La deformación plástica por cedencia, es conocida como mecanismo de deformación de microcavidades, este mecanismo es asociado a la fractura de termoplásticos amorfos.

La cedencia puede iniciar, crecer y romper para formar grietas en presencia de esfuerzos por debajo de los necesarios para causar deformación por cizalla, lo cual nos indica que la fractura se produce a una baja energía de fractura, G_{Ic} o para un bajo valor del factor de intensidad de esfuerzos, K_{Ic} .

El fenómeno de la cedencia se puede observar macroscópicamente en ensayos de tenacidad a la fractura, ya que en la punta de la grieta se observa un emblanquecimiento de la zona.

La deformación por cizalla es también un mecanismo importante de deformación plástica de los polímeros, este mecanismo es dominante en el caso de los ensayos de compresión. La aparición de bandas de cizalladura es característica de este tipo de deformación. Además que este mecanismo es precursor de un comportamiento dúctil del material y ocurre con un mayor consumo de energía.

Propiedades dinámicas de los polímeros.

Las propiedades dinámicas de los polímeros nos pueden proporcionar un significativo número de elementos para la comprensión fundamental sobre las relaciones entre la estructura molecular y las propiedades mecánicas. Los conocimientos de las propiedades dinámicas de un polímero en particular puede ayudar a determinar las aplicaciones adecuadas para dicho material.

Otra variable que se debe tomar en cuenta es la frecuencia, porque un material puede parecer blando cuando es probado a baja frecuencia, mientras que éste podría parecer duro a una frecuencia más alta a la misma temperatura.

La biocompatibilidad de los cementos.

Se han probado un gran número de materiales como rellenos de los cementos tradicionales para mejorar la biocompatibilidad de los mismos principalmente, los cuales son los llamados materiales bioactivos en porcentajes que van desde un 5% y hasta que las propiedades mecánicas lo permitan, ya que algunas de éstas disminuyen en mayor o menor porcentaje con el uso de material bioactivo. Estos materiales se agregan, para estimular el crecimiento del tejido óseo y que éste penetre al implante para mejorar la fijación en la interfase hueso-cemento^{62,63}.

La bioactividad de los materiales puede ser identificada *in vivo* por la presencia de 2 fenómenos:

- Mayor número de células osteocitos en el lugar del implante lo que indica una mejoría en las reacciones de formación de tejido óseo.
- Una transición continua de tejido al material implantado.

La formación del hueso es así misma, un resultado de un proceso biológico y químico que se lleva a cabo en la interfase entre el tejido óseo y la superficie del

biomaterial. La morfología de la interfase del hueso unido a diferentes materiales no solamente difiere entre diferentes tipos de materiales sino también entre diferentes estructuras del mismo material, donde para los de estructura cristalina se han visto mejores resultados^{64, 65}.

Evaluación toxicológica de los cementos óseos.

Hoy existen normas internacionales (ISO-10993)⁶⁶ que rigen la evaluación biológica de los cementos, las cuales indican los ensayos más apropiados para la evaluación de los efectos biológicos de cada material.

Entre los efectos toxicológicos que pueden ocasionar los diferentes materiales se encuentran los siguientes:

- Efectos a corto plazo: toxicidad aguda, irritación de la piel, los ojos y las mucosas, sensibilización, hemólisis y trombogenicidad.
- Efectos a largo plazo o efectos tóxicos específicos: sensibilización, genotoxicidad, carcinogenicidad y efectos sobre la reproducción incluyendo la teratogenicidad.

El problema de evaluar los daños toxicológicos de los cementos se ha enfrentado desde tres puntos de vista:

- Evaluar los efectos adversos inmediatos y a corto plazo en el paciente al colocar el material.
- Evaluar los efectos toxicológicos a largo plazo de los cementos sobre el paciente.
- Evaluar los efectos adversos de los cementos sobre el personal que lo manipula a corto o largo plazo.

Los cementos óseos se presentan en forma de dos componentes la parte líquida constituida por: metacrilato de metilo (componente mayoritario) N,N, dimetil-p-toluidina e hidroquinona; y la parte sólida constituida por polímeros o copolímeros a base de polimetacrilato de metilo, peróxido de benzoilo como iniciador y sulfato de bario como carga radiactiva.

Durante el proceso de fraguado el material monomérico de bajo peso molecular polimeriza por vía radicalica y a medida que transcurre la polimerización, la velocidad de fusión de los radicales responsables de la propagación de la polimerización se reduce drásticamente, lo que trae como consecuencia que quede parte del monómero sin polimerizar a esto se llama monómero residual, el cual puede migrar desde el implante a los tejidos adyacentes y es precisamente este monómero al que se le asocia el mayor número de efectos adversos.

Sensibilización e irritación.

Los ensayos de Sensibilización e Irritación permiten la caracterización toxicológica de los materiales.

Las manifestaciones macroscópicas de la Irritación y de la Sensibilización son muy similares, en ambos casos la inflamación es la manifestación clínica más reconocida además del enrojecimiento e hinchazón con dolor y ardor, pero la diferencia de ambos efectos se debe a que en la irritación la respuesta es localizada y en la sensibilización comprende una respuesta sistémica.

Evaluación de la Sensibilización e Irritación de los Cementos óseos.

El metacrilato de metilo es un líquido monomérico que polimeriza fácilmente por la acción de la luz, el calor, las radiaciones ionizantes y los catalizadores. El metacrilato de metilo es utilizado ampliamente como material prima en la fabricación de plásticos.

Este se encuentra en el medio ambiente, plásticos comerciales⁶⁷, en las aguas de desecho, en las aguas de los ríos y hasta en el agua potable⁶⁸.

El monómero metacrilato de metilo (MMA) es un solvente orgánico altamente volátil con olor penetrante, sus vapores pueden producir cefalea, adinamia, irritabilidad y anorexia, también puede producir efectos irritantes sobre las mucosas. Además puede causar síndrome de hipersensibilidad química⁶⁹.

La "Occupational Safety and Health Administration" (OSHA) recomienda que la exposición límite recomendada es de 100 ppm (410 mg/L) como promedio durante 8 horas.

Aún cuando en el quirófano el personal se expone alrededor de 30 minutos en cada procedimiento pueden ocurrir reacciones sistémicas al vapor de la parte líquida de los cementos⁷⁰.

¿Qué son las cargas naturales?

La *Sepia officinalis* (*Jibia*) es un cefalópodo de 10 tentáculos. Se conocen unas 100 especies diferentes, se encuentra en los mares de zonas tropicales y templadas. Puede llegar a medir de 20 a 40 centímetros, pero hay especies de mayor tamaño que alcanzan una longitud de hasta 60 centímetros.

En general las Sepias tienen el cuerpo un tanto aplanado y los tentáculos distribuidos en pares en torno a la boca. Un par de estos es más largo que los demás y sirve para capturar sus presas. Suele nadar por medio de unas delgadas aletas que rodean su cuerpo, pero también cubre las distancias a gran velocidad emitiendo un chorro de agua a presión a través de una abertura corporal (sifón) que tiene detrás de la cabeza.

Los fondos arenosos provistos de vegetación son su hábitat preferido en aguas superficiales hasta los 150 metros de profundidad. Su crecimiento es rápido, llega a la madurez sexual al cabo de un año y medio de edad y 9 centímetros de longitud, la época de reproducción es en los meses de febrero a septiembre, pudiendo llegar cada hembra a depositar entre 200 y 500 huevos en varios días. En el invierno emigran a

aguas más profundas⁷¹.

Su clasificación taxonómica es la siguiente ^{72 73}:

Reino.....*Mollusca*.
Clase.....*Cephalopoda*.
Orden.....*Sepioidae*.
Familia.....*Sepiidae*.
Género.....***Sepia***.
Especie.....***Officinalis***.



Figura No. 8. Imagen de una *Sepia Officinalis* (Jibia).

La presente investigación se dirige a la búsqueda de formulaciones de cementos óseos con mayor grado de biocompatibilidad que los materiales tradicionales que son solo a partir de polímeros acrílicos. Mediante el empleo de cargas como las de partícula de *Sepia officinalis* (Jibia) que puede ayudar a mejorar la osteointegración del implante y garantizar una mejora de la fijación cemento-hueso a largo plazo.

Así el propósito de esta investigación es ensayar formulaciones composites de

los cementos acrílicos con cargas de materiales bioactivos y verificar si conservan las propiedades que son exigidas por las normas internacionales ISO^{74,75} y ASTM⁷⁶⁻⁷⁸ para cementos óseos, así mismo si es biocompatible.

6) JUSTIFICACIÓN.

En muchas de las ocasiones en cirugía se requiere de colocar un injerto para sellar defectos óseos producidos por alguna patología (proceso infeccioso, tumoral, traumático o congénito). Sin embargo puede ocurrir que sea difícil tomar un injerto autólogo adecuado, que sea maleable para darle la forma requerida. Así mismo el procedimiento de toma de injerto produce mayor morbilidad. Por lo tanto la utilización de implantes inertes es útil en este tipo de cirugía.

Uno de los mayores problemas que existen con la utilización de implantes inertes es su poca biocompatibilidad y por lo tanto el rechazo de los mismos.

El uso de algunas cargas minerales en cementos óseos acrílicos ha permitido obtener mejoría en la osteointegración de implante. Por lo que la utilización de cargas de origen natural, puede incrementar la integración de este implante de forma considerable. En el presente estudio se pretende demostrar la biocompatibilidad y por lo tanto una mejor osteointegración del cemento óseo metilmetacrilato más Jibia como carga.

7) HIPÓTESIS.

El metilmetacrilato más 10% de Jibia (*Sepia officinalis*) es biocompatible en conejos.

El metilmetacrilato más 30% de Jibia (*Sepia officinalis*) es biocompatible en conejos.

8) OBJETIVOS .

OBJETIVO PRINCIPAL:

Determinar la biocompatibilidad del metilmetacrilato más 10% de Jibia (*Sepia officinalis*).

Determinar la biocompatibilidad del metilmetacrilato más 30% de Jibia (*Sepia officinalis*).

Objetivos secundarios:

- a) Determinar las reacciones locales producidas por el implante.
- b) Determinar si existen daños ocasionados por el implante en el hígado y/o riñón mediante pruebas serológicas.

9) PARTICIPACIÓN DE OTRA INSTITUCIÓN.

- a) Nombre de la institución y porcentaje de coparticipación al trabajo total del proyecto.

Departamentos de Ingeniería Química y Química de la Universidad de Guadalajara. Con un 50% de participación.

- b) Indique los métodos y trabajos que serán llevados a cabo por las Instituciones coparticipantes.

*Formulación y donación de los cementos óseos (metilmetacrilato más Jibia (*Sepia officinalis*) en un 10% y 30% respectivamente y metilmetacrilato simple).*

10) METODOLOGÍA.

Materiales y métodos experimentales.

Obtención de las cargas naturales.

La Jibia fue obtenida en forma natural, caparazones de aproximadamente 15 centímetros de longitud. Estos fueron molidos en un pulverizador de martillos de la marca Mikro Pulverizer tipo SH. El producto obtenido se tamizó en un "rotap", mediante el uso de las mallas de 200, 270, 400 y la charola de finos. Se analizaron los polvos obtenidos mediante la digestión del polvo en ácido.

Determinación de calcio presente en la Jibia.

La determinación de calcio se realizó mediante un Espectrómetro de Absorción Atómica de la marca Perkin-Elmer modelo 503, utilizando una lámpara de Cátodo hueco de Ca. A una longitud de onda 211-213 nm.

Análisis por difracción de rayos "X".

Este análisis se realizó en un difractómetro de rayos X, de la marca Simen modelo D-500. Se analizó a partir de la muestra original especialmente para la identificación de carbonatos de calcio.

Análisis por espectroscopia de Infrarrojo.

El análisis infrarrojo de los polvos de Jibia se realizó empleando un Spectrum One de la marca Perkin Elmer. El polvo fue tratado a 60°C por 48 horas para la eliminación de agua, se dejó la muestra en un desecador durante dos horas y posteriormente fue agregada en el porta muestra y se realizó el espectro infrarrojo desde los 400 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} .

Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para la caracterización superficial de los polvos de Jibia se empleó un microscopio electrónico de barrido Hitashi S-2300. Los análisis se realizaron a 10 kV y se tomaron micrografías a diferentes aumentos. Para la preparación de las muestras, éstas fueron colocadas en pequeños cilindros de aluminio, recubiertas de oro para otorgarles conductividad y además se le colocó hilo de plata hasta la base del porta muestra.

Obtención de perlas de P (ST-MMA).

Síntesis de las perlas de P (ST-MMA).

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio Pyrex[®] de dos litros de capacidad, provisto de agitación mecánica (LabMaster[™] SI Mixers), condensador y entrada de nitrógeno, en baño termostático de glicerina con Circulador de Inmersión (Lauda, tipo B).

La siguiente figura nos muestra de manera esquemática el equipo empleado para la síntesis.

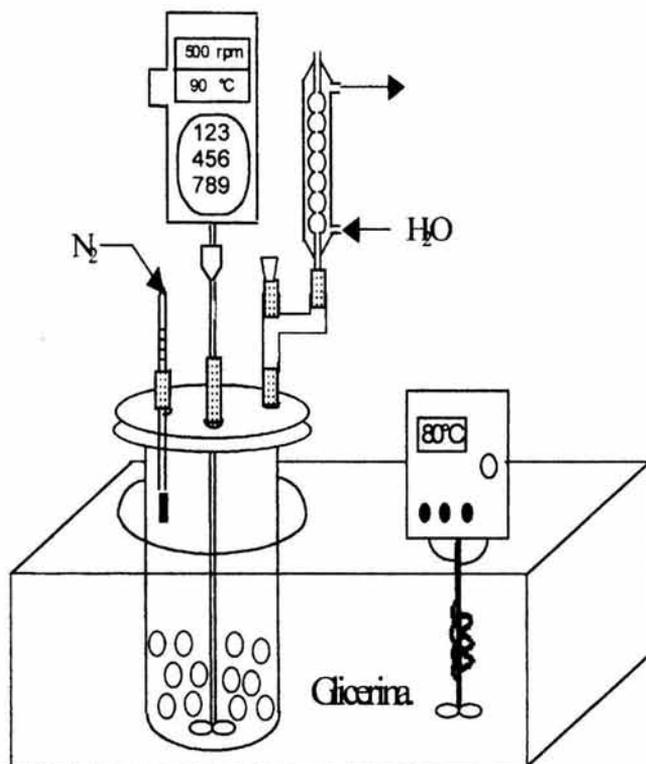


Figura No. 9. Representación esquemática del Equipo de Síntesis de las Perlas de P(MMA-ST).

El procedimiento utilizado para la obtención de las perlas de PMMA fue el siguiente:

Se carga la fase acuosa en el reactor, la agitación se fija a 700 rpm, se eleva la temperatura hasta 80°C, una vez alcanzada se adiciona la fase orgánica. Se mantienen las condiciones durante 24 horas, se procede a enfriar el sistema y se saca el producto, éste se lava con abundante agua destilada y se centrifuga, se deja secar a 60°C por 48 horas, se tamiza y se envasa.

Determinación de pesos moleculares.

Los pesos moleculares promedio en peso (M_w), promedio en número (M_n) y promedio Z (M_z) de las perlas poliméricas obtenidas, fueron obtenidos por Cromatografía de Permeación por gel (CPG) con un Cromatógrafo Perkin Elmer serie 410 columnas PS 4 y PS 40 y detectores LC-30 de Índice de Refracción y Dawn®F Laser Photometer de Wyatt Technology Corporation. Los datos fueron analizados mediante el programa Astra.

El procedimiento a seguir fue el siguiente: se pesaron 15 mg de la muestra seca en balanza analítica y se disolvió en 2 mL de THF (grado HPLC) 24 horas antes del ensayo. Se filtro la solución por filtros de Teflón de 0.2mm. Se inyectó el equipo 100mL de la solución y se hizo la determinación a un flujo de THF de 1mL/minuto.

Determinación de la temperatura de Transición Vítrea (TV).

La determinación de la temperatura de TV de las perlas poliméricas se llevo a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) mediante un Calorímetro Perkin Elmer DSC 7 con un Controlador de Análisis Térmico CAT 7/DX. El análisis de los datos se realizó mediante el programa de Perkin Elmer Thermal Analysis System 3.7 de 1994. La calibración del equipo se realizó con Indio. Las muestras se pesaron con la balanza analítica AG 245 Mettler Toledo de Precisión 0.0001 g y los experimentos se llevaron a cabo a 10°C/minuto en cápsulas de aluminio de 5 mm de diámetro.

Determinación de la distribución de tamaño de partícula.

La distribución de tamaño de partícula de las perlas poliméricas se determinó por microscopía óptica mediante un microscopio de barrido electrónico, la medición fue manual, obteniendo el diámetro promedio de 200 partículas y los datos se analizaron estadísticamente.

Análisis por espectroscopia de infrarrojo.

El análisis infrarrojo de las perlas de P(MMA-ST) se realizó empleando un Spectrum One de la marca Perkin Elmer. Las perlas poliméricas fueron disueltas en acetona, se depositó la solución en un portaobjeto y se dejó secar hasta quedar libre de solvente. La película polimérica se colocó en un porta muestra necesario para la técnica por película y se realizó el espectro infrarrojo desde los 400 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} .

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

El estudio por RMN-1H de las perlas de P(MMA-ST) se llevó a cabo en un equipo de RMN de banda ancha Varian modelo Gemini 200MHz. Se pesaron aproximadamente 50 mg de la muestra, se disolvieron en 0.5 ml de acetona deuterada (CD_3COCD_3) con TMS (tetrametilsilano) Aldrich, con las siguientes características: 99.8% atom.% D. Determinando cantidad de monómero residual.

Preparación de los Cementos Óseos Modificados.

Parte sólida.

Perlas de P(MMA-ST).....	88.0% ***
Sulfato de Bario.....	10.0%
Peróxido de Benzoilo (PB).....	2.0%

*** Este porcentaje varió de acuerdo con la cantidad de carga natural adicionada.

Parte líquida.

Metacrilato de Metilo.....	97.3%
N,N Dimetil-p-Toluidina.....	2.7%
Hidroquinona.....	80ppm.

Se utilizó 10%, 30% y 50% de relleno en la parte sólida, también se utilizaron en diferentes tamaños las partículas de la carga, éstas fueron partículas retenidas en la malla 270, en la malla 400 y Finos. La parte líquida fue preparada adicionando inicialmente el metilmetacrilato y la hidroquinona y después de que se le burbujeó nitrógeno y al mismo tiempo se le adicionó la N,N Dimetil-p-Toluidina, esto con el fin de evitar la oxidación de este último componente.

Para la obtención del cemento fraguado se mezclaron en la proporción parte sólida / líquida 2:1, vertiendo el líquido sobre el polvo. Se mezcló con una espátula de laboratorio y cuando la mezcla adquirió una consistencia pastosa que no se adhería a los guantes quirúrgicos, se empleó la porción que se deseaba para el ensayo particular.

En la siguiente tabla se puede observar la nomenclatura utilizada, así como las cantidades (% en masa) de todos los componentes de la formulación.

CLAVES PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPOSITES.

COMPONENTE CLAVE	P(MMA-ST)	BaSO ₄	P.B.	Malla 270	Malla 400	Malla Finos
P00	88 %	10 %	2 %	-----	-----	-----
P10270	78 %	10 %	2 %	10 %	-----	-----
P30270	58 %	10 %	2 %	30 %	-----	-----
P50270	38 %	10 %	2 %	50 %	-----	-----
P10400	78 %	10 %	2 %	-----	10 %	-----
P30400	58 %	10 %	2 %	-----	30 %	-----
P50400	38 %	10 %	2 %	-----	50 %	-----
P10F	78 %	10 %	2 %	-----	-----	10 %
P30F	58 %	10 %	2 %	-----	-----	30 %
P50F	38 %	10 %	2 %	-----	-----	50 %

Empaquetamiento.

El empaquetamiento se realizó de acuerdo a las formulaciones descritas anteriormente. Se empaquetaron 15 muestras para cada una de las formulaciones, incluyendo la parte líquida. Se efectuó una revisión visual para detectar algún componente extraño al cemento.

Se determinó el cambio en la viscosidad de la parte líquida, después de mantener cinco muestras en una estufa a 60°C durante 48 + 1 hora. Esto fue mediante la utilización de un viscosímetro capilar marca Kimax USA size 450K-89, se introdujo el líquido en el viscosímetro, se dejó acondicionar en una pecera a 23°C + 1°C, durante 15 minutos, posteriormente se determinó el tiempo necesario para que pase el líquido por el capilar. Este procedimiento se efectuó cinco veces para cada una de las muestras.

Preparación de las probetas para ensayos mecánicos.

El molde a utilizar se limpia de posibles impurezas, se rocía previamente con desmoldeante de silicona-agua para facilitar la extracción de las probetas. El procedimiento de mezclado de los cementos óseos se realiza como se describe en el apartado anterior, una vez que la mezcla no se adhiere a los guantes se coloca en el molde previniendo la formación de laminaciones o huecos. Una vez que se coloca el cemento en el molde, éste se deja fraguar ejerciendo una presión constante sobre las paredes del mismo o entre placas metálicas o de vidrio según el caso. Todas las probetas obtenidas fueron acondicionadas durante 24 horas a 23+2°C y 80% de humedad.

Probetas de compresión.

Las probetas de compresión se obtuvieron cumpliendo los requerimientos de las normas ISO 5833 y ASTM F451-95^{74,77} referente a cementos óseos acrílicos. Las

probetas son cilíndricas de 12 mm. de altura y 6 mm. de diámetro. Las bases son planas y paralelas y forman ángulo recto con el eje longitudinal del cilindro. Para la obtención de las probetas se emplearon tubos de vidrio de 6 mm. de diámetro interior y cortados a los 12 mm. de altura.

Se pesó 1.0 gramo de parte sólida y se añadieron 0.50 ml de la parte líquida, se mezclaron hasta obtener una pasta que no se adhiriera al guante y ésta es colocada en el interior de los moldes ubicados en una placa de vidrio y se cubren con otra placa igual la cual se somete a presión, después de que fragua el cemento, el vidrio es retirado con cuidado para evitar fracturar las probetas.

Probetas de tracción.

Se utilizan para los ensayos de tracción probetas planas de forma halterio elaboradas según la norma ASTM. 638-96⁷⁸. Las probetas se obtienen utilizando un molde de acero inoxidable que da la forma final a las piezas. Se pesan 1.5 gramos de la parte sólida y se le añaden 0.75 ml de la parte líquida, se mezclaron hasta obtener una pasta que no se adhiriera a los guantes y ésta es colocada en el interior del molde. Durante el proceso de fraguado se ejerce presión en ambas caras del molde mediante una prensa.

Probetas para determinar la "Tenacidad a la fractura".

Las probetas para determinar la "Tenacidad a la fractura", se obtuvieron cumpliendo con las especificaciones de la norma ASTM E399-90⁷⁷ para materiales metálicos.

Las probetas que se utilizaron fueron las de "tenacidad a la fractura". Las dimensiones se escogen de manera que garanticen las condiciones de deformación plana en la punta de la grieta. Se obtuvieron placas de espesor homogéneo, ya que es

el aspecto más importante a controlar, después dichas placas fueron adimensionadas de acuerdo a las siguientes especificaciones:

B = 2.5 mm.	- espesor de la probeta
W= 10 mm.	-anchura
a= 5 mm.	- longitud de la grieta
Æ= 3 mm.	- diámetro de los orificios
H=1.22W	- longitud de la probeta
P=0.55W	- distancia entre los orificios

Probetas de flexión.

Se utilizan para los ensayos de flexión probetas planas de forma rectangular elaboradas según las normas ISO 5833 y ASTM 638-96a^{74,77}. Las probetas se obtienen utilizando un molde de acero inoxidable que da la forma final a las piezas.

Probetas para pruebas dinámicas.

Se utilizaron para los ensayos dinámicos probetas planas de forma rectangular.

Determinación de las temperaturas y tiempos de fraguado.

La temperatura de fraguado se obtuvo mediante los parámetros que dictan las normas ISO 5833 y ASTM 451-915^{74,77}, las cuales establecen que para la determinación de los tiempos de fraguado y las temperaturas máximas de polimerización se debe utilizar 2 muestras de 25grs. cada una. En el momento de la prueba se debe mantener la temperatura ambiente a 23+1°C y el registro de los datos se debe hacer con termopar colocado en el centro de la muestra. Se deberá registrar la temperatura cada 10 segundos y graficar la temperatura contra el tiempo.

La muestra de 25g. se mezcla en una placa de vidrio con espátula de acero inoxidable y en el momento en que la pasta no se pega a los guantes, se pasa a un molde de plástico de polietileno de ultra-alto peso molecular con forma cilíndrica. La toma del tiempo se inicia como se establece en la norma, al momento de agregar la parte líquida a la parte sólida y las lecturas de temperatura se realizan una vez cerrado el molde.

Cuando se agrega el cemento al molde se tapa y se asegura que el termopar quede lo más centrado dentro de la masa de cemento. Se elimina el exceso de cemento y se introduce el molde en un baño de agua a 23°C. Se utilizó un termopar Ω Omega® HH23 y se registra la temperatura cada 10 segundos hasta que la temperatura comienza a disminuir.

Se calcula el tiempo de fraguado (t_f) como el tiempo al cual la temperatura (T) es:

$$T = \frac{T_{\text{máx}} + T_{\text{amb}}}{2}$$

Donde $T_{\text{máx}}$ = Temperatura máxima de polimerización.

T_{amb} = Temperatura ambiente.

La siguiente figura muestra una representación esquemática del molde para el ensayo de temperatura de polimerización.

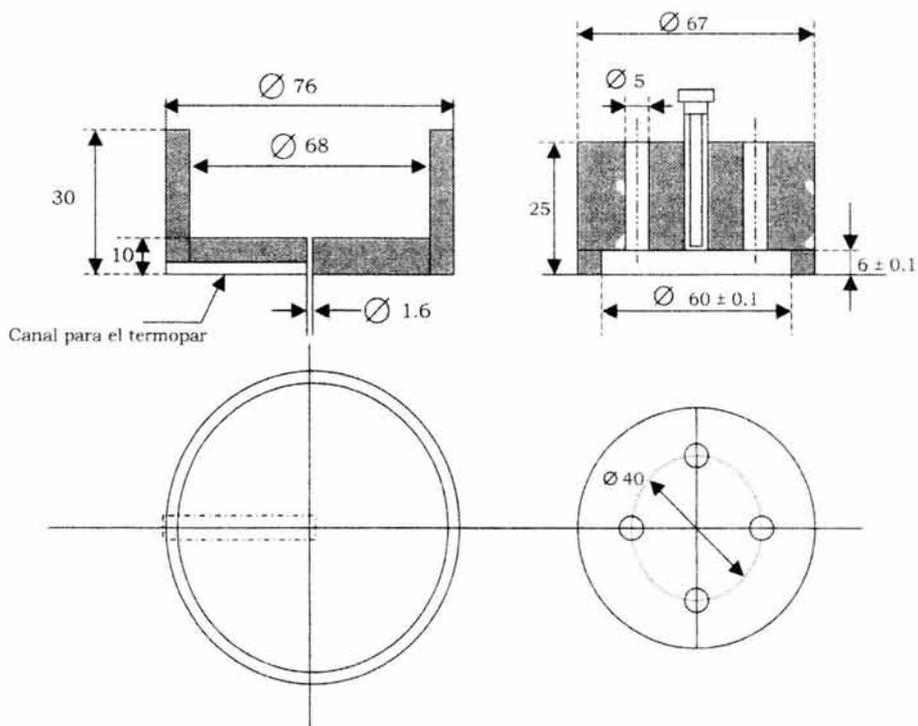


Figura No. 10. Representación esquemática del molde para el ensayo de Temperatura de Polimerización.

Ensayos mecánicos.

Ensayo de compresión.

El ensayo de compresión se llevó a cabo según las especificaciones de la norma ISO 5833 y ASTM F451-95 con las probetas de tracción.

Este se lleva a cabo 24 ± 2 horas después de la preparación de la probeta, se acondiciono a una temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Se utilizó una máquina de Ensayos Universales UNITED de United Calibration Corporation 5802 Engineer Drive equipada

con una celda de carga de 2 kN. Las probetas se colocan entre los platos de compresión, centradas de modo que el eje longitudinal de la carga coincida con el centro de aplicación de la misma. La velocidad de desplazamiento de las mordazas es de 20 mm./minuto. En la siguiente representación esquemática se ilustra la manera en que se llevan a cabo los ensayos de compresión.

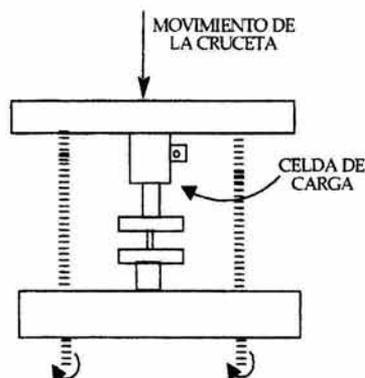


Figura No. 11. Representación esquemática de la prueba de compresión.

Se registra en la computadora la curva-desplazamiento y se obtienen los datos de carga máxima, carga a la ruptura, resistencia a la compresión, módulo elástico. La resistencia a la compresión se calcula con la carga a la rotura dividida entre el área de la probeta.

Ensayo de tracción.

Las probetas utilizadas en este ensayo son las mismas para determinar la "Tenacidad a la fractura". El ensayo se realizó a las 24 ± 2 horas después de su preparación a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y en la atmósfera habitual de laboratorio.

A cada probeta se le mide la dimensión de la zona central y los datos se introducen a la computadora. El ensayo se llevó a cabo en una Máquina Universal de

Ensayos UNITED de United Calibration Corporation 5802 Engineer Drive, con una celda de carga de 2 kN. La velocidad de separación de las mordazas es de 1mm/minuto. En la figura de abajo se esquematiza el ensayo. Esta prueba se realiza de manera que la velocidad de deformación sea constante y la ruptura se realice en un período de tiempo relativamente corto. Es esencial que la línea de aplicación de las fuerzas pase por el centro de la sección transversal de la probeta.

Durante el ensayo se registra automáticamente la curva carga-desplazamiento y se obtienen los datos de carga máxima, carga a la rotura, porcentaje de deformación a la rotura, módulo de elasticidad y de la resistencia a la tracción. La resistencia a la tracción se calcula dividiendo la carga máxima entre el área de la sección. El módulo de elasticidad o módulo de Young se obtiene de la pendiente de la zona lineal de la gráfica.

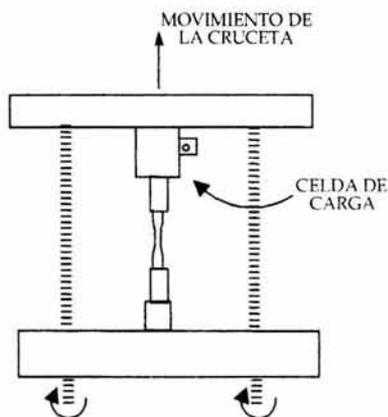


Figura No.12. Representación esquemática de la prueba de tracción.

Ensayo de tenacidad a la fractura.

El ensayo de tenacidad a la fractura se llevó a cabo según el protocolo de norma para materiales plásticos del Grupo Europeo de Fractura 1988/89. Las probetas que se emplean son del tipo "Tenacidad a la Fractura".

Los ensayos se llevan a cabo en una Máquina Universal de Ensayos UNITED de United Calibration Corporation 5802 Engineer Drive, con una celda de carga de 2 kN. Las probetas se sujetan mediante pasadores a las mordazas de la máquina. En la figura posterior se puede ver la representación de la prueba.

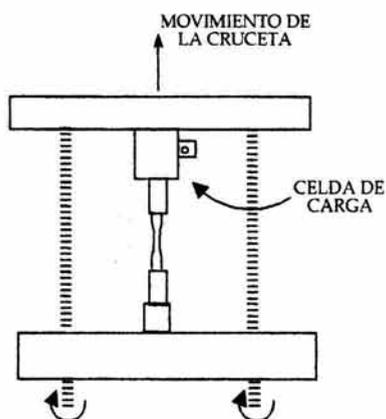


Figura No. 13 Representación esquemática de la prueba de tenacidad a la fractura.

El ensayo se realiza a una velocidad de separación de las mordazas de 1mm/minuto y automáticamente se obtiene la curva carga-desplazamiento que puede ser de tres tipos.

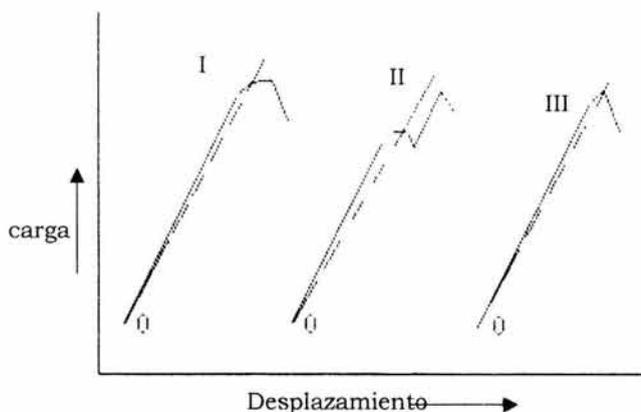


Figura No. 14. Tipos de curva carga-desplazamiento en ensayos de tenacidad a la fractura.

La curva de tipo III es característica de los materiales elásticos frágiles, en donde después de alcanzada la carga máxima la grieta se propaga rápidamente hasta la fractura total. En este caso la determinación de la tenacidad a la fractura (caracterizada por el factor de intensidad de tensiones crítico, K_{Ic}) se calcula a partir de la carga máxima $P_{m\acute{a}x}$, a partir de la siguiente expresión:

$$K_{Ic} = \frac{f_{(a/w)} * P_{m\acute{a}x}}{B * W^{1/2}}$$

Siendo $P_{m\acute{a}x}$ la carga máxima, B el espesor de la probeta, W su anchura desde el punto de aplicación de la carga y $f_{(a/w)}$ un factor geométrico que para el caso de las probetas C. T. cuya dimensión cumpla $0.2 < a/w < 0.975$ viene dada por la expresión:

$$f_{(a/w)} = \frac{(2 + a/w)^3}{(1 - a/w)^3} \left[0.886 + 4.64(a/w) - 13.32(a/w)^2 + 14.72(a/w)^3 - 5.6(a/w)^4 \right]$$

Si se obtienen las curvas I y II las cuales representan cierta ductilidad del material se calcula P_Q el cual se obtiene al trazar una secante 5% inferior a la región lineal de la curva. Si $P_{m\acute{a}x}/P_Q < 1.1$ entonces el ensayo se considera válido y la K_{Ic} se calcula según:

$$K_{Ic} = \frac{f_{(a/W)} * P_Q}{B * W^{1/2}}$$

Si no se cumple con el criterio $P_{m\acute{a}x}/P_Q < 1.1$ el ensayo no es válido y debe realizarse con probetas de otras dimensiones.

Análisis de las superficies de fracturas.

Las superficies de fracturas de las probetas de tracción y de tenacidad a la fractura analizadas por Microscopia Electrónica de Barrido, utilizando un Microscopio Electrónico JEOL JSM 6,400. Las superficies de las muestras fueron recubiertas con oro y se colocó un hilo de plata hasta la base del porta-muestras. Las micrografias se tomaron a diferentes aumentos a 15 y 20 Kv.

Ensayo de flexión.

Este ensayo se llevó a cabo según las especificaciones de las normas ISO 5833 y ASTM D 790-96a^{74,77} con las probetas para pruebas dinámicas.

El ensayo se lleva a cabo 24 ± 2 horas después de la preparación y acondicionamiento de las probetas a una temperatura de $23 \pm 1^\circ C$. Se empleó una Máquina de Ensayos Universales UNITED de United Calibration Corporation 5802 Engineer Drive equipada con una celda de carga de 2kN.

Pruebas Dinámicas.

Para este ensayo se utilizaron 2 probetas. Éstas fueron obtenidas 24 horas antes del ensayo. Se utilizó un reómetro marca Reomethrics RDS II con la geometría de barra de torsión, las pruebas fueron realizadas con un barrido de temperaturas de 35 a 140°C con incrementos de 5°C y a frecuencia (ω) constante de 1 rad/s. Obteniendo así los datos de módulo viscoso (G'), módulo de pérdida (G'') y la relación entre ellos, la tangente delta (G''/G').

También se evaluó G' y G'' mediante un barrido de frecuencia (ω) de 0.1 a 100 rad/s con lecturas de 5 puntos por década.

Determinación por RMN del monómero residual.

El estudio por RMN, del cemento fraguado a las 2 y 24 horas de haber polimerizado se llevó a cabo en un equipo de RMN de banda ancha Varian modelo Géminis 2000 de 200 MHz. Se pesaron aproximadamente 50 mg de la muestra, se disolvieron en 0.5 mL de acetona deuterada (CD_3COCD_3) con TMS (tetrametilsilano) Aldrich, con las características de 99.8 % átom. Determinando cantidad de monómero residual.

El contenido de monómero residual en el cemento óseo fraguado fue calculado empleando la ecuación:

$$\% \text{Monómero}_{(\text{Residual})} = \frac{A_{MO'}}{A_{MO}} * 100$$

donde: $A_{MO'}$ = área del grupo COOCH₃ del monómero
 A_{MO} = área del grupo COOCH₃ del polímero

$A_{MO'}$ y A_{MO} , son calculadas a partir de la integración del área bajo la curva de la señal de estos grupos en el espectro de RMN.

METODOLOGÍA FASE EXPERIMENTAL APLICADA A LOS CONEJOS.

Tipo de estudio:

Prospectivo, transversal, experimental, comparativo.

De acuerdo a la ASTM se utilizaron conejos adultos con un peso aproximado de 3 a 3.5 kilogramos. Se formaron tres grupos de siete conejos cada uno. A cada conejo se les tomó una muestra basal de sangre para determinar la urea, creatinina, y prueba de funcionalidad hepática.



Fotografía No.1. Conejos utilizados en la investigación.

Posteriormente bajo anestesia general endovenosa, se les realizó tricotomía de la región parietal, realizando una incisión en sentido rostro caudal, se disecó por planos hasta llegar al hueso parietal.



Fotografía No. 2. Se observa la realización de la incisión en la región parietal del conejo.



Figura No. 3. Con la ayuda de una fresa se les realizó una craneotomía de aproximadamente 2 cms. de diámetro.

Se prepararon los cementos óseos (metilmetacrilato, metilmetacrilato más 10 y 30% de Jibia respectivamente). Éstas fórmulas fueron aplicadas reemplazando el hueso extraído. Se colocaron implantes de aproximadamente dos cms. de diámetro de acuerdo a lo establecido por la ASTM.



Fotografía No. 4. Se observa el implante de cemento óseo, ya colocado.

Posteriormente se cerró por planos con vycril 4-0 y nylon 4-0. Se colocó apósito y vendaje. Los conejos se mantuvieron en vigilancia constante hasta su total recuperación de la anestesia. Se les realizaron curaciones en la herida quirúrgica las veces que esto fue necesario hasta su completa cicatrización.

Seis meses después de la intervención quirúrgica se les realizó pruebas de funcionamiento hepático y renal en sangre y se sometieron los conejos nuevamente a una toma de biopsia que incluía músculo, hueso y duramadre. La muestra fue enviada al departamento de patología para su análisis histopatológico y así se determinarían los cambios provocados por el implante.

En caso de ocurrir un deceso, se tomaría en cuenta el día de muerte, y se realizaría la necropsia con el fin de determinar si la causa de esta, es relacionada con el implante previamente colocado. Se reportarían todos los fallecimientos que ocurran.

Si algún animal presentara un proceso infeccioso debido al implante, se sacrificaría, y posteriormente se tomaría biopsia para su análisis histopatológico. El animal sacrificado se reemplazaría por un nuevo ejemplar.

La forma de evaluar los elementos celulares fue en un rango de 0 a 3, basado en el promedio de cinco campos de alto poder (400X). Esto de acuerdo a lo establecido por la ASTM.

Número de elemento	Resultado
0	0
1-5	0.5
6-15	1
16-25	2
26 o más	3

El grado de puntuación de necrosis, degeneración, fibrosis, infiltración será determinado usando el mismo rango de 0-3, de la forma siguiente:

Grado	Resultado
No presente	0
Mínimo	0.5
Medio	1
Moderado	2
Marcado	3

El grado de toxicidad se medirá en un rango de 0 a 4 de la siguiente manera:

Valoración	Resultado
No tóxico	0
Reacción tóxica muy ligera	1
Reacción tóxica media	2
Reacción tóxica moderada	3
Reacción tóxica marcada	4

11) CONSIDERACIONES ÉTICAS.

El presente estudio cumple con los criterios estipulados por la Guía para el Cuidado y Uso de Animales de Laboratorio.

12) RESULTADOS

Esta investigación se efectuó en cuatro etapas, la primera se basó en la caracterización de la carga natural, la segunda en la síntesis y caracterización de las perlas de Poli(metilmetakrilato-estireno), componente principal de la parte sólida de los cementos óseos, la tercera etapa fue la síntesis y caracterización de nuevas formulaciones de cementos óseos acrílicos, y finalmente en la cuarta etapa se aplicaron estos cementos.

PRIMERA ETAPA

Obtención de la carga natural.

La primera parte de esta investigación se centró en la caracterización de las cargas naturales que se utilizaron para la obtención de nuevas formulaciones de cementos óseos acrílicos. Para dicho objetivo las Jibias se obtuvieron de manera comercial, con las siguientes características: son de color blanco, de forma ovalada, aproximadamente de 15 centímetros de longitud y 8 centímetros de ancho. En la ilustración de abajo se pueden apreciar unas Jibias sin moler.

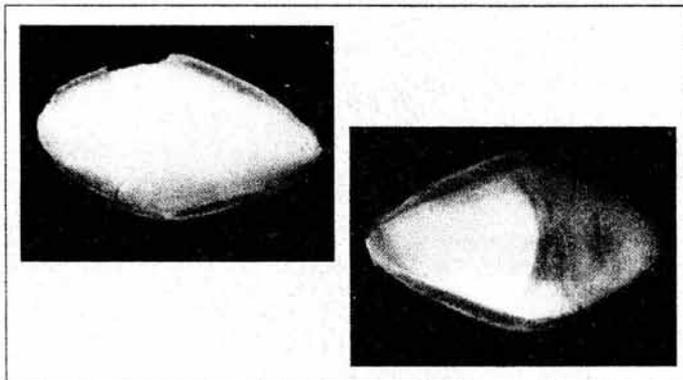


Figura No. 14. Imágenes de *Sepia officinalis* (Jibia).

Estas fueron molidas y tamizadas. Obteniéndose distinto tamaño en las partículas. Las cuales fueron clasificadas de la siguiente manera: las que pasaron de la malla 200 y se retuvieron en la malla 270, las que pasaron por la malla 270 y se retienen en la malla 400 y las partículas que pasaron la malla 400 a las cuales se denominó finos.

TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE JIBIA

Cargas	Tamaño de partículas (micras)
270	74-54
400	53-38
Finos	< 38

Análisis elemental de la carga.

Se efectuó un análisis elemental para la detección de los elementos presentes, cuyo resultado se muestra en la siguiente tabla.

RESULTADOS DEL ANÁLISIS ELEMENTAL DE LA JIBIA.

Elemento	%	Elemento	%
Na	0.568	Mn	< 0.00003
K	0.0461	Fe	< 0.00005
Cu	0.0032	Cr	< 0.00003
Al	0.0187	Cd	< 0.00001
P	2.09	Pb	< 0.00009
Ca	48.863	Mat. Orgánica	7.4
Ni	< 0.00004	Humedad	3.6
Co	< 0.00002	CO ₃ ⁼	No cuantificado

Como se puede observar en los resultados de la tabla anterior, se encontró la presencia de sodio, potasio, cobre y aluminio en poca proporción seguido de la presencia de fósforo, así mismo, se encontró que existe la presencia en gran cantidad de calcio, además se detectó la presencia de carbonatos aunque no fue posible su cuantificación. Con respecto a níquel, cobalto, manganeso, hierro, cromo, cadmio y plomo su presencia no fue detectada. Por lo anterior se decidió realizar un estudio de difracción de rayos X para conocer en que forma se encuentra el calcio.

Análisis por Difracción de Rayos X.

Este análisis se realizó para la identificación de carbonatos de calcio. Se logró la identificación de aragonita CaCO_3 , y como fases probables la presencia de calcita CaCO_3 e hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Así mismo, se cuantifica la cantidad de carbonato de calcio presente mediante un espectroscopio de Absorción Atómica, arrojando como resultados:

89.6% de CaCO_3 .

6.8% de residuo color amarillo.

3.6% humedad.

Estudio Histológico.

Al residuo color amarillo gelatinoso que constituía el 6.8% de los resultados que arrojó el Análisis por Difracción de Rayos X, se le realizaron tinciones de: *Hematoxilina* y *eosina*, *Tricómico de Masson*, *Reticulina de Wilder*, éstas dos últimas son específicas para identificar fibras de colágeno, siendo positivas. Al observar las tinciones al microscopio óptico se evidenció estructuras de aspecto laminar con una distribución paralela y acelulares.



Microfotografía No.1. Se observa la estructura microscópica de la Jibia dispuesta de manera laminar y paralela.

Tinción de: Hematoxilina y eosina 40x.



Microfotografía No.2. Fragmentos de Jibia vistos con microscopía óptica.

Tinción de: Hematoxilina y eosina 20x.



Microfotografía No. 3. Fragmentos de Jibia teñido con técnica de histoquímica especial para fibras de colágeno (azul intenso).

Tinción de: Tricrómico de Masson. 20x.



Microfotografía No. 4. En este acercamiento se confirma la disposición laminar de las fibras que componen a la Jibia. No hay células.

Tinción de: Tricrómico de Masson. 40x.



Microfotografía No. 5. Con otra técnica de tinción y de histoquímica especial a base de plata se demuestran fibras reticulares en la Jibia.

Tinción de: Reticulina de Wilder. 40x.



Microfotografía No. 6. En el acercamiento de éste fragmento de Jibia, se puede observar en forma más detallada las fibras reticulares como componente.

Tinción de: Reticulina de Wilder. 40x.

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo:

Se obtuvieron espectogramas, de la Jibia en la cual se pueden observar que existen contribuciones muy importantes de los grupos PO_4^{-3} y CO_3^{-2} . En la siguiente tabla se pueden ver los grupos presentes, así como, su contribución espectral reportada en la literatura^{11,79,80}.

ASIGNACIONES DE LAS BANDAS DE LOS ESPECTROS DE JIBIA.

Asignación	Longitud de onda λ (cm^{-1})
PO4-3	1650-1700
	700
CO3=	1400-1500
	1081
	851
	710

En la figura No. 15, se pueden observar los corrimientos químicos, en 1690 y 699 correspondientes al grupo del fosfato PO_4^{-3} , así mismo, la presencia de las bandas en 1470, 1081, 853 y 712 que corresponde a la presencia de carbonatos CO_3^{-2} . El pico presente entre los 1400 y 1500 cm^{-1} es un pico ancho, mismo que es característico para el carbonato de calcio⁷⁹.

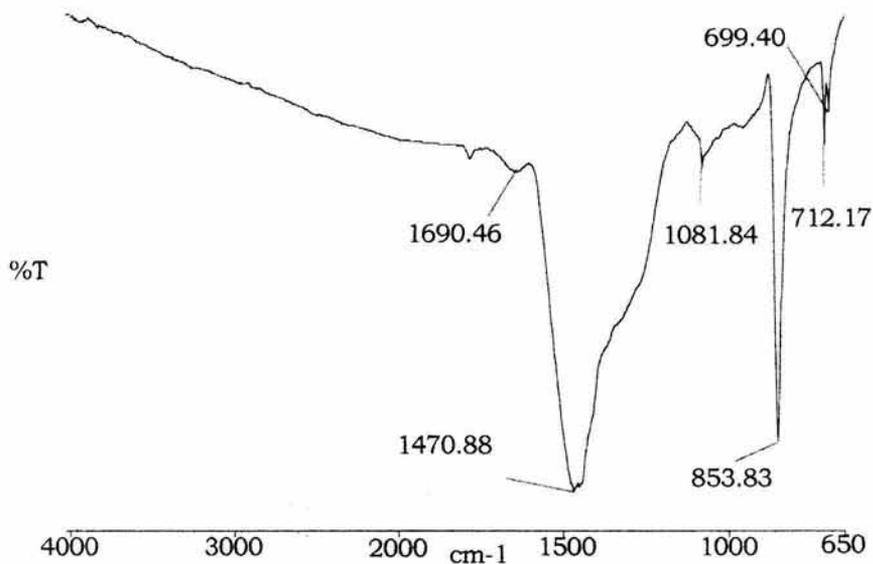


Figura No. 15. Espectro de IR, del polvo de Jibia.

Microscopía Electrónica de Barrido.

En la siguiente figura se pueden observar imágenes obtenidas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), del polvo de Jibia. En este caso podemos observar que son partículas de geometría irregular, por lo cual no se obtuvo una distribución de tamaños y se optó por tamizarla y de acuerdo a la malla en que se retuvo, se le determinó el rango de tamaño de partículas.

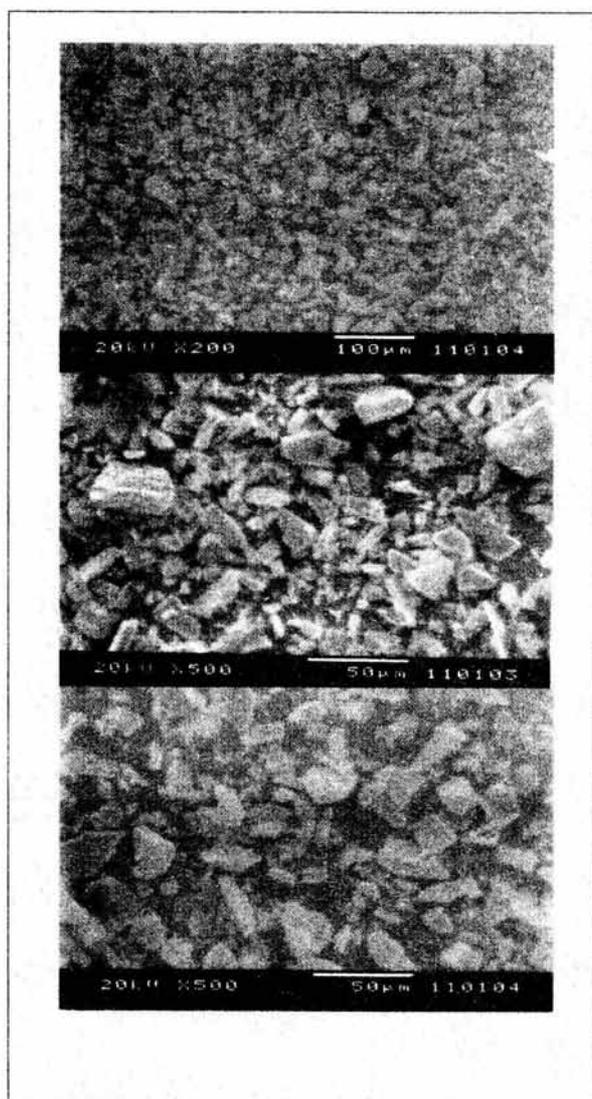


Figura No. 16. Micrografías de polvo de *Sepia Officinalis*.

SEGUNDA ETAPA

Síntesis de las perlas.

En la segunda parte se sintetizaron las perlas de poli(metilmacrilato-estireno). Se realizaron 18 reacciones para lograr la cantidad suficiente de polímero. Al polímero obtenido se le efectuaron los siguientes análisis:

Determinación del peso molecular:

La determinación de los pesos moleculares de las perlas se realizó empleando Cromatografía de Permeación por Gel según lo descrito en materiales y métodos experimentales. Se determinó el peso molecular promedio en número M_n , promedio en peso M_w y promedio zeta M_z , así como, la distribución de pesos moleculares. Lo anterior se efectuó para cinco reacciones de polimerización a las mismas condiciones, éstas muestras fueron tomadas al azar de las 18 reacciones realizadas para ésta investigación. En la siguiente tabla se muestran estos datos.

PESOS MOLECULARES PROMEDIO DE LAS PERLAS POLIMÉRICAS.

Muestra	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_n
1	127610	162760	254250	1.3839	1.9918
2	138110	180380	275450	1.2178	1.8597
3	136190	173250	256670	1.2721	1.8846
4	135840	177260	258610	1.2019	1.8036
5	131370	175260	260010	1.2236	1.8104
Promedio	133900	172100	255400	1.285	1.907

Este estudio arroja como resultados una distribución de pesos moleculares de tipo unimodal para todas las muestras, con una poli dispersidad de 1.20 a 1.38. En la siguiente gráfica se demuestra la distribución de pesos moleculares.

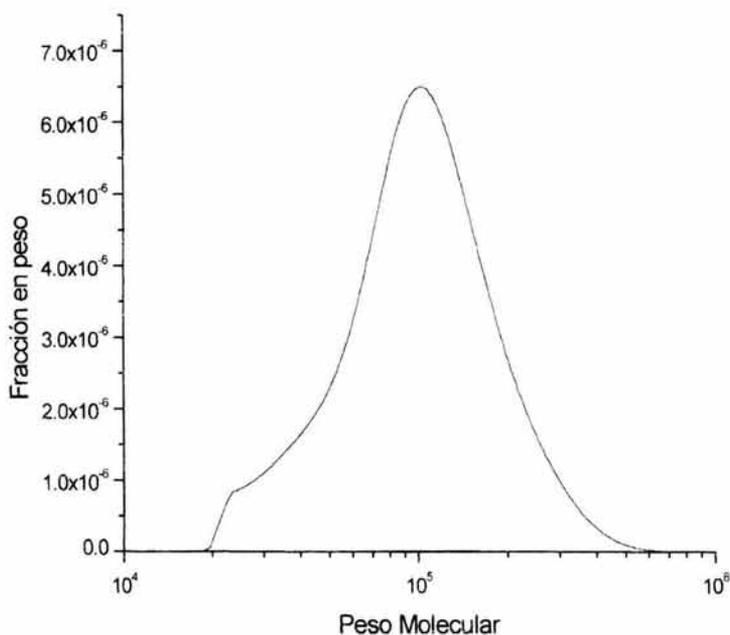


Figura No.17. Distribución de pesos moleculares de las perlas poliméricas.

En la literatura encontramos una gran variedad de pesos moleculares del polímero, utilizados para la formulación de cementos óseos acrílicos. Los pesos moleculares reportados oscilan entre los 44,000 y los 290,000 y la polidispersidad varía de 1.5 a 4.49. Con respecto a nuestro polímero se puede mencionar que su peso molecular (133,900) se encuentra dentro del rango de los polímeros utilizados para cementos óseos. Además nuestro polímero presenta una menor polidispersidad.

PESOS MOLECULARES REPORTADOS EN LA LITERATURA.

Muestra	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mn
Elvira ⁵⁴	64000	129280	----	2.02	----
Hass ⁸⁰	44000	195000	198000	4.49	4.5
Morejon ¹¹	290000	834000	1520000	2.87	5.24
Morejon ¹¹	105000	197000	380000	1.876	3.619

Determinación de la temperatura de transición vítrea (TV).

Al polímero sintetizado se le determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) la temperatura de transición vítrea (TV). A continuación se muestra el termograma del polímero sinterizado y en la tabla se pueden observar los valores determinados de T_g.

TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA DEL P(MMA-ST).

Muestra	TV(°C)
1	110
2	110
3	111
4	111
Promedio	110.5 ±0.5

En la literatura se encontraron reportes de la TV del copolímero metilmetacrilato-estireno que oscilan entre 94 y 118°C lo cual muestra que nuestra determinación entra en el rango de temperaturas de transición vítrea reportados.

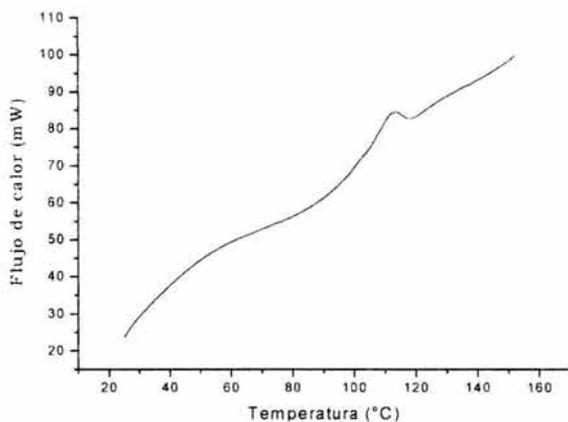


Figura No. 18. Termograma del polímero sintetizado. Velocidad de calentamiento 10°C/min.

Determinación de la distribución de tamaño de partícula:

La distribución de tamaño de partículas fue determinada según se describió en materiales y métodos experimentales, el diámetro de partícula promedio obtenido fue de 41.99 micras. Estas partículas fueron medidas de las imágenes mostradas en la siguiente figura. Éstas fueron tomadas al azar. Y en la gráfica se puede apreciar la distribución de tamaños de partículas. La distribución del tamaño de partículas obtenida fue de forma unimodal.

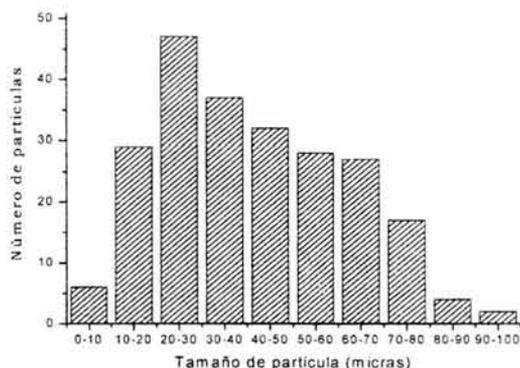
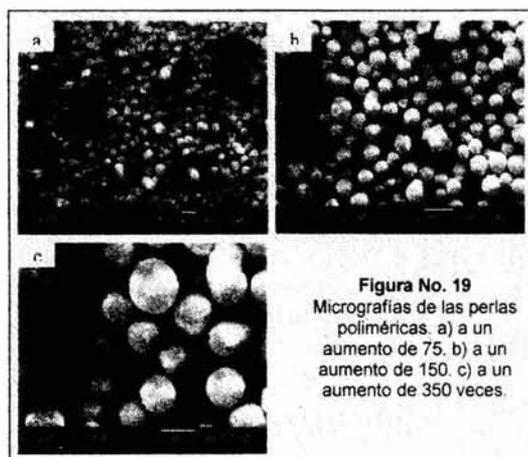


Figura No. 20. Distribución de tamaño de partículas poliméricas.

En la literatura encontramos reportes de tamaño promedio de partículas que oscilan entre 24.3 y 65.1 micras. Como se puede apreciar, en la tabla posterior, los diámetros de las partículas de nuestro polímero están dentro del intervalo reportado en la literatura, estos trabajos concluyeron que el tamaño de partícula en esos intervalos no influyó en las propiedades mecánicas de los cementos formulados.

TAMAÑO DE PARTÍCULA PROMEDIO REPORTADOS EN LA LITERATURA

Muestra	Diámetro promedio(mm)
Chuil ¹⁸	56.9 33.10, 41.6
Pascual ⁸¹	55.20, 65.10
Morejón ¹¹	24.3, 33.9
Medel ⁸²	36.33

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo.

Uno de los análisis realizados a las perlas fue por espectroscopia de IR. En la siguiente tabla, se resume la asignación de las bandas más importantes y en la figura se muestra un espectro del polímero sintetizado.

ASIGNACIÓN DE LAS BANDAS DEL ESPECTRO INFRARROJO DEL POLÍMERO

Longitud de onda λ (cm ⁻¹)	Asignación.
2995	Vibraciones de CH(Csp ₂ -H)
2925	Vibraciones de CH ₃ (H ₃ C-O)
1729	Vibraciones de C=O (C-O-)
1505	Vibraciones de C-C
1475, 1451, 1384	Vibración de CH ₃
1271, 1241, 1192	Vibración de C-O

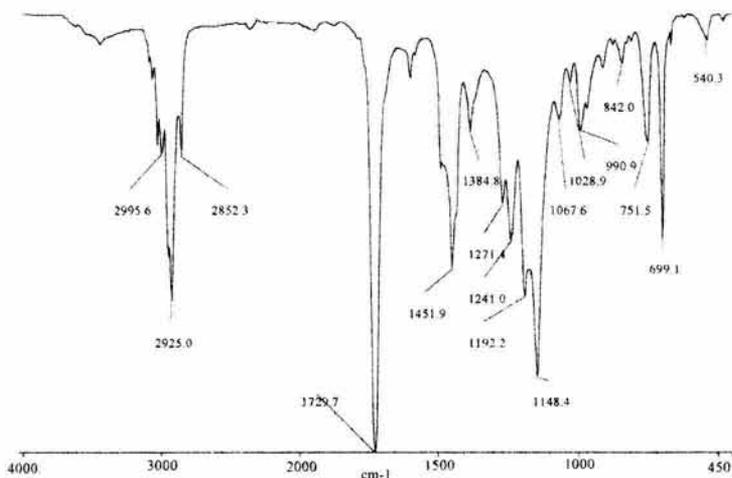


Figura No. 21. Espectro de infrarrojo del P(MMA-ST).

Análisis de monómero residual por AMR.

En la figura posterior, se muestra un espectro de AMR- H^1 de las perlas de copolímero sintetizadas para ésta investigación. En él se puede identificar el tipo de hidrógenos presentes en la molécula del polímero. Los corrimientos químicos de los picos, su multiplicidad, así como, la asignación de los picos a los protones que corresponden en la estructura del copolímero se reporta en la siguiente tabla.

ASIGNACIÓN DE LOS CORRIMIENTOS QUÍMICOS PARA EL ESPECTRO DE AMR- H^1 .

Corrimiento Químico (δ)	Tipo de Pico	Asignación
7.15	Pico ancho	Protones Aromáticos
6.97	Pico ancho	3 protones (meta y para)
3.56	Singlete	2 protones (orto)
2.88	Pico ancho	Protones COOCH ₃
1.77	Pico ancho	Protones Metileno -CH ₂
1.0-0.5	pico ancho	Protones Metílicos -CH ₃

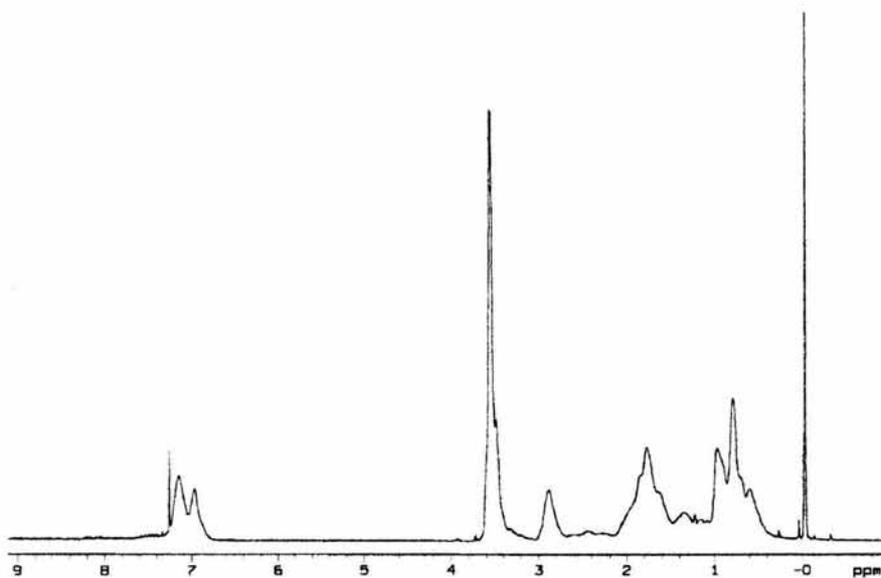


Figura No.22. Espectro RMN-H¹ de las perlas del copolímero P(MMA-ST).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

TERCERA ETAPA

Síntesis y formulación de los cementos óseos acrílicos modificados

En esta etapa, ya preparadas las formulaciones, inicialmente se les determinó el aspecto visual, observando que los composites estuvieran libres de contaminantes o de partículas extrañas.

Se determinó la viscosidad de la parte líquida, con el fin de obtener una parte líquida estable, ya que es un material que polimerizará cuando encuentre factores favorables para ello. En la tabla presentada a continuación, se muestran los datos del tiempo que tarda en pasar por el capilar del viscosímetro antes de iniciar la prueba (t_a); el tiempo que tarda después de ser expuesto a la evaluación (t_b), y el cambio ocasionado por la exposición a la alta temperatura.

El cambio fue calculado con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Cambio} = ((t_b - t_a) / t_a) * 100$$

RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE LA PARTE LÍQUIDA.

Muestra	Tiempo (t_a) (seg.)	Tiempo (t_b) (seg.)	% de Cambio
L1	24.32	24.98	2.714
L2	24.88	25.13	1.004
L3	23.56	24.39	3.523
L4	24.75	25.28	2.142

Con los resultados expuestos en la tabla anterior se puede ver que el cambio máximo que sufren es de 3.523 % el cual está dentro de lo permitido por las normas ISO y ASTM que son del 10 %.

Características de mezclado de los composites obtenidos:

Los composites fueron preparados según lo descrito en materiales y métodos experimentales. En la siguiente tabla, se muestran algunas de las características de mezclado para cada una de las formulaciones obtenidas, las cuales son de gran utilidad para los cirujanos en el momento de efectuar la mezcla de los componentes; así mismo, nos proporcionan información para determinar si la relación de parte sólida con respecto a la líquida (1/2) es suficiente o no para la formulación final.

CARACTERÍSTICAS DE MEZCLADO DE LOS COMPOSITES.

COMPOSICIÓN	CARACTERÍSTICAS DE MEZCLADO	COLOR
P00	Líquido suficiente. Pasta de fácil manejo.	Café claro
P10270	Líquido suficiente. Pasta de fácil manejo.	Ligero color café
P10400	Líquido suficiente. Pasta de fácil manejo.	Ligero color café
P10F	Líquido suficiente. Pasta de fácil manejo.	Ligero color café
P30270	Líquido justo. Consistencia manejable.	Ligero color gris
P30400	Líquido Justo. Consistencia manejable.	Ligero color gris
P30F	Líquido Justo. Consistencia manejable.	Ligero color gris
P50270	Líquido Insuficiente. Pasta de difícil manejo. Consistencia arenosa.	Gris tenue
P50400	Líquido Insuficiente. Pasta de difícil manejo. Consistencia arenosa.	Gris tenue
P50F	Líquido Insuficiente. Pasta de difícil manejo. Consistencia arenosa.	Gris tenue

En la literatura se encontraron trabajos relacionados con la modificación de la técnica de mezclado, entre ellas encontramos las realizadas por Chuil¹⁸, McCaskie⁴⁹ y Norman⁵¹, quienes efectuaron el mezclado en vacío y observaron la reducción de la porosidad y con ello un incremento en las propiedades mecánicas, del cemento correspondiente.

Determinación del monómero residual de los composites formulados.

Esta evaluación se realizó mediante espectroscopia de RMN- H^1 . Se observó que las perlas utilizadas en las formulaciones no presentan monómero residual. De la misma forma se realizó un espectro para la parte líquida utilizada para la formulación del cemento; y también se observaron como se demuestra en la figura posterior picos bien definidos correspondientes al metacrilato de metilo sin polimerizar a 6.05 y 5.6 partes por millón (ppm) las cuales corresponden a los grupos vinílicos(b') y 3.75 (MO'), 3.25 y 1.95 (a') dados por los protones metílicos del grupo éster del monómero.

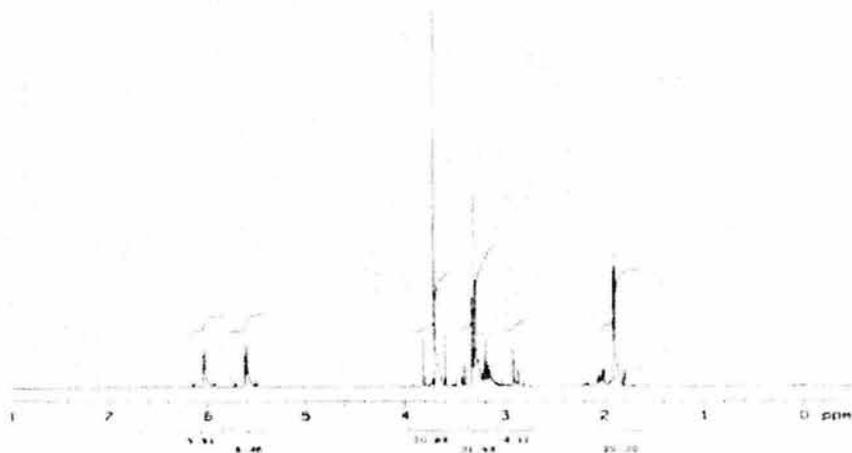


Figura No.23. Espectro de RMN- H^1 para la parte líquida.

El contenido de monómero residual se determinó para las diez formulaciones de cemento ya fraguado, a las 2 y 24 horas de haber sido polimerizado a una temperatura ambiental de 23°C. En las figuras 24 y 25, se pueden observar los espectros de la muestra P008 a los tiempos antes mencionados.

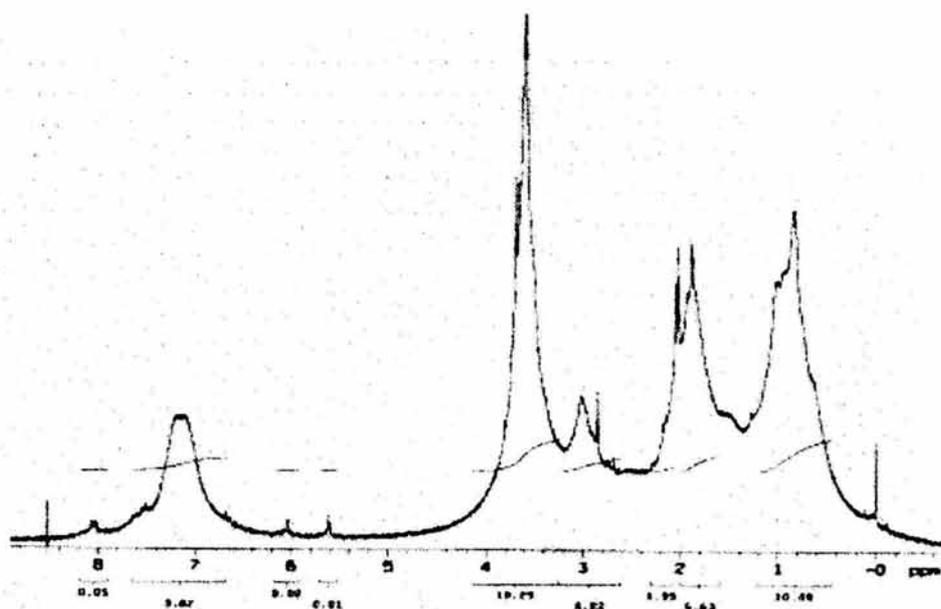


Figura No. 24. Espectro de RMN- H^1 para la muestra P008 a 2 horas de fraguado.

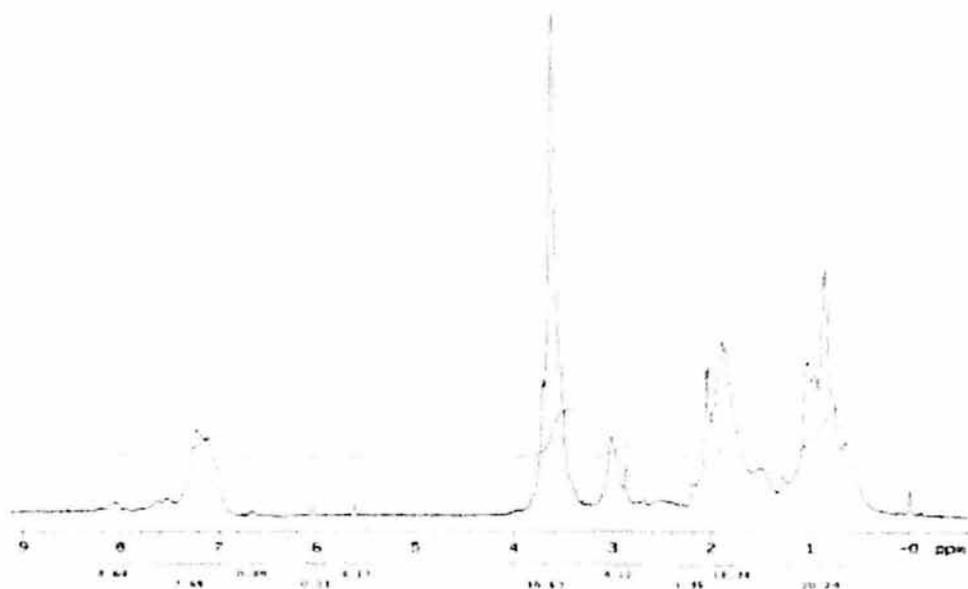


Figura No.25. Espectro de RMN-H¹ para la muestra P008 a 24 horas de fraguado

El espectro obtenido a las dos horas de haber fraguado el cemento, se muestra en la figura A; en él se aprecian señales bien definidas, correspondientes a los protones aromáticos del estireno (6.9-7.4 ppm), 2.1 ppm al grupo vinílico (b), 3.6 (MO') y 0.9 ppm (a') dados por los protones metílicos del grupo éster del polímero. Así mismo, también se pueden observar en 6.05 y 5.6 ppm, picos que corresponden a los grupos vinílicos (b') y 3.75 (MO'), 3.25 y 1.95 (a') dados por los protones metílicos del grupo éster del monómero sin polimerizar.

Con relación al espectro obtenido a las veinticuatro horas después de haber fraguado el material (figura 25), se presentan los mismos corrimientos químicos tanto del polímero como del monómero. Con respecto al espectro obtenido a las dos horas, en la figura B, se puede apreciar una disminución en la intensidad de los picos presentes en 6.05, 5.6 (') y 3.75 (MO') ppm, correspondientes al monómero sin polimerizar.

ASIGNACIONES DE LOS PICOS DEL ESPECTRO DE RMN-H¹ DEL CEMENTO FRAGUADO.

Corrimiento Químico (d)	Tipo de Pico	Asignación
7.4-6.9	dos picos anchos	Protones Aromáticos del Fenilo
6.05	Singlete	Protones vinílicos del Monómero
5.6	Singlete	=CH ₂
3.75	Singlete	Protones COOCH ₃ del Monómero
3.6	Pico ancho	Protones COOCH ₃ del Polímero
2.8	Singlete	Protones Metílicos -CH ₃ Monómero
2.1		
1.9-1.7	Pico ancho	Protones Metílicos -CH ₃ Monómero
1.1-0.5	Pico ancho	Protones Metílico Polímero -CH ₃

A partir de la relación de áreas entre la señal del grupo éster del monómero y del polímero, es posible calcular el contenido de MMA residual. En la siguiente figura se observan más detalladamente estos picos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla posterior.



Figura No. 26. Región ampliada del espectro RMN-H¹ del cemento fraguado a 2 horas.

En los resultados de la tabla se puede apreciar que el contenido de monómero residual es inferior a las 24 horas de haber fraguado el material, comparado con el de 2 horas. En general, la disminución ha sido aproximadamente de un punto porcentual, por lo anterior podemos afirmar que la polimerización prácticamente termina a las dos horas de haber preparado el material y que probablemente el cambio en el valor del monómero residual se debe a la evaporación del mismo.

CONTENIDO DE MONÓMERO RESIDUAL EN LOS CEMENTOS FORMULADOS.

MUESTRA	TIEMPO (h)	ÁREA MONÓMERO	ÁREA POLÍMERO	% MONÓMERO RESIDUAL
P00	2	0.56	10.23	5.47
	24	0.76	16.43	4.63
P10270	2	0.63	11.26	5.60
	24	0.71	14.38	4.94
P10400	2	0.28	5.68	4.93
	24	0.35	7.56	4.63
P10F	2	0.044	0.82	5.37
	24	0.95	20.36	4.67
P30270	2	1.04	16.87	6.16
	24	0.047	0.92	5.11
P30400	2	0.74	11.92	6.21
	24	0.64	12.56	5.10
P30F	2	0.71	11.56	6.14
	24	0.86	16.07	5.35
P50270	2	0.009	0.136	6.62
	24	0.85	15.32	5.55
P50400	2	0.52	7.26	7.16
	24	0.056	0.94	5.96
P50F	2	0.019	0.27	7.04
	24	0.015	0.25	6.00

Morejón¹¹ (1999) efectuó estudios de monómero residual en cementos óseos acrílicos modificados con hidroxiapatita, ella reporta un porcentaje de 8.3 y 7.7 % de

monómero residual a las 2 y 24 horas de haber fraguado el material, respectivamente. Cabe mencionar que no se menciona la composición del cemento reportado.

Trap⁸³ (1992) realizó un estudio para tres cementos comerciales; Palacos, Simples y Bonaloc. Los resultados fueron 4.3, 2.8 y 0.4 % respectivamente a dos horas de haber preparado el material, y de 1.9, 1.7 y 0.1 % a las 72 horas. En este trabajo una vez fraguado el material, éste fue sometido a un tratamiento térmico, el cual consistió en mantener los cementos en un horno a 37 °C por horas y posteriormente hasta completar las 72 horas de prueba.

De lo anterior se puede mencionar que los resultados obtenidos concuerdan con los valores reportados; así mismo, se puede observar que la presencia de cargas sí afecta la polimerización, pues al incrementar la cantidad de carga, el porcentaje de monómero sin polimerizar aumenta en 1.69 % más que en el composite sin carga.

Determinación de la temperatura y tiempo de fraguado.

En las últimas décadas el método de Cementación para la fijación de prótesis ha sido muy utilizada, esto es debido a que esta técnica permite obtener una mayor área de contacto entre el implante y el hueso y así obtener una mejor distribución de cargas entre ambos. Pero también presenta algunas desventajas tales como la alta temperatura de polimerización.

Durante la polimerización de los cementos óseos acrílicos se da lugar a una reacción exotérmica que provoca una alta temperatura en las interfases hueso-cemento durante la colocación de los implantes. Dentro de la literatura encontramos reportes de temperaturas de fraguado que varían desde los 32°C hasta los 95 °C^{11,39,54,81}, la temperatura de coagulación de las proteínas está cerca de los 60 °C y un exceso puede llegar a provocar la necrosis térmica alrededor de la cementación^{26,27}. La presencia de necrosis térmica en el hueso afecta la durabilidad de los implantes, ya que a largo plazo ocasiona reabsorción ósea que provoca el aflojamiento de la prótesis^{84,85}.

Con el objetivo de minimizar la presencia de necrosis térmica en los tejidos adyacentes, las normas internacionales han establecido que el pico de temperatura máxima no debe estar por encima de los 90°C; y el tiempo de fraguado no deberá exceder los 10 minutos^{75,77}.

En la presente investigación se realizó la determinación de la temperatura y tiempo de fraguado para todas las formulaciones realizadas de acuerdo a lo mencionado en materiales y métodos. En la siguiente tabla se presenta la temperatura máxima y el tiempo de fraguado promedio. Los resultados por muestra evaluada se presentan en el apéndice B, de la misma forma su manejo estadístico.

TEMPERATURAS MÁXIMAS Y TIEMPO DE FRAGUADO DE LOS COMPOSITES

Muestra	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de Fraguado (min)
P00	60 ± 1.80	2.1 ± 0.28
P10270	59 ± 0.83	3.2 ± 0.21
P10400	56 ± 1.48	3.5 ± 0.18
P10F	55 ± 1.41	2.6 ± 0.23
P30270	53 ± 1.58	4.1 ± 0.13
P30400	52 ± 2.12	5.0 ± 0.18
P30F	48 ± 1.48	3.3 ± 0.11
P50270	46 ± 0.71	6.5 ± 0.20
P50400	46 ± 4.32	6.8 ± 0.41
P50F	45 ± 3.34	6.2 ± 0.60

En la siguiente figura (27), se grafican las curvas de temperatura contra tiempo de fraguado para todos los composites obtenidos. En las figuras 28, 29, 30, se grafica la temperatura de fraguado como función de la cantidad de carga. Se puede observar que al aumentar en el composite la cantidad de carga para un mismo tamaño de partícula la

temperatura de fraguado disminuye. Así mismo, al incrementar la cantidad de carga, la temperatura máxima disminuye y fragua a tiempos mayores. En el caso de los composites con partículas retenidas en la malla 270, con 10% de carga no se ve modificada esta temperatura, al agregar un 30% se disminuye en hasta 7 °C y con un 50% de carga se ve disminuida en 14 °C (figura 28).

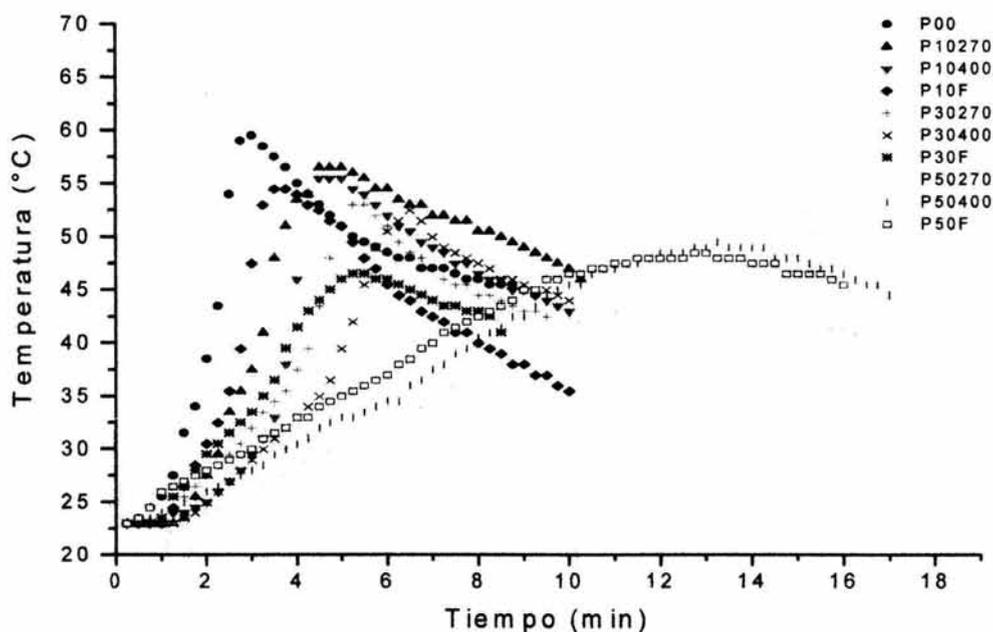


Figura No.27. Temperatura vs. tiempo de fraguado para los diez composites ensayados

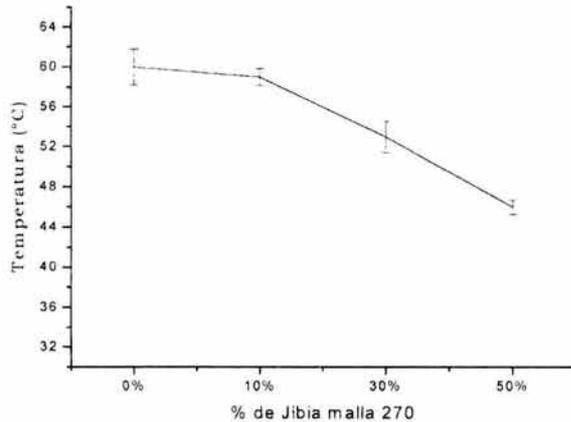


Figura No.28. Temperatura de fraguado de los composites con carga de partículas malla 270.

En la figura No. 29 se puede observar el comportamiento mostrado por los composites con carga de tamaño de partículas de malla 400. Al agregar un 10 % de carga, la temperatura se ve disminuida en cuatro grados centígrados, al agregar un 30 % de carga, esta se ve disminuida en 8 °C (caída lineal), mientras que al agregar un 50 % de carga el descenso de temperatura es de 14 °C.

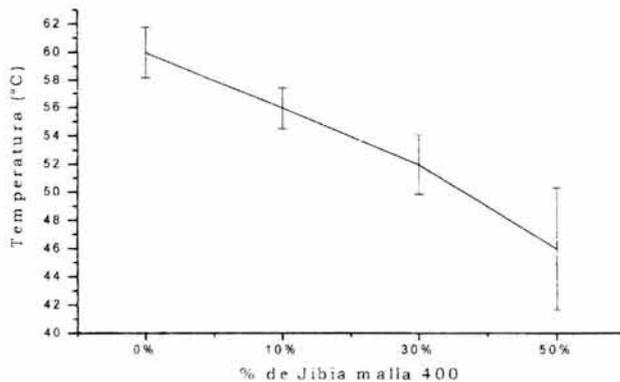


Figura No.29. Temperatura de fraguado de los composites con carga de partículas malla 400.

Con respecto a la carga de la malla de finos, se observó una disminución de 5, 12 y 15 °C con una carga de 10, 30 y 50% respectivamente (figura No. 30).

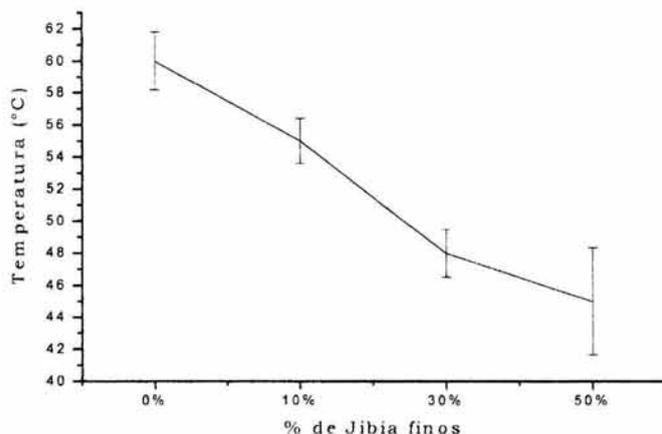


Figura No. 30. Temperatura de fraguado de los composites con carga de partículas malla Finos.

Estos resultados indican que estos composites están dentro de la temperatura máxima requerida por las normas, que es de 90°C. De los perfiles de temperatura del sistema se calcula otro de los parámetros del curado de los cementos: el tiempo de fraguado. El tiempo de fraguado es considerado como el tiempo al cual la temperatura es igual a la suma de la temperatura ambiente y la temperatura máxima entre dos.

Con relación al tiempo de fraguado para los tres tamaños de partículas, este se ve incrementado en un 50% más para los composites con 10%, un 100 % con los de 30% y hasta un 200% los composites con 50% de carga.

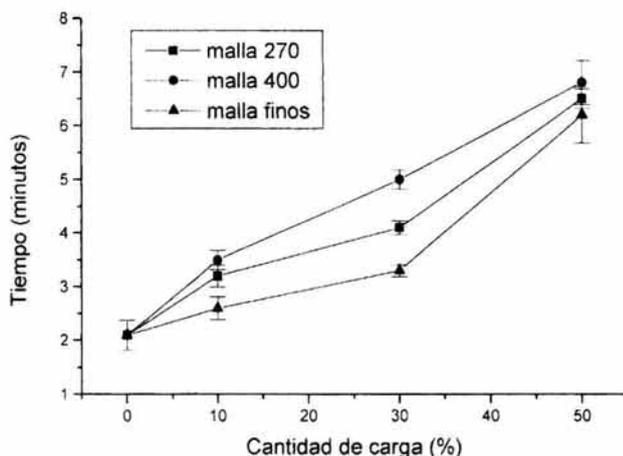


Figura No.31 Tiempos de fraguado para los composites ensayados.

Con relación a los tiempos de fraguado reportados en la figura anterior, podemos decir que los composites con 10 % y 30 % de cargas presentó tiempos adecuados para su utilización como posibles formulaciones, mientras que los de 50 % presentaron altos tiempos de fraguado y esto significaría mayor tiempo de contacto entre el cemento caliente y las células cercanas al implante, provocando la presencia de necrosis térmica. Morejón¹¹ reporta tiempos de fraguado que oscilan entre los 2.8 y 5.5 minutos para composites con hidroxiapatita. Maffezzoli⁸⁶ reporta tiempos de 2.5 y 6.4 minutos para cementos a base de Poli(metacrilato de metilo).

Ensayos Mecánicos:

Evaluación de la resistencia a la compresión:

Los valores promedio de resistencia a la compresión (s_c) y del módulo elástico a la compresión (E_c), se reportan en la siguiente tabla. En el apéndice C se presentan los

valores obtenidos para cada probeta ensayada y el análisis estadístico.

En la siguiente tabla puede verse que prácticamente todas las muestras cumplen con la norma (70 MPa). Sin embargo, se aprecia que con excepción de la formulación P10400, tanto en resistencia como en el módulo de compresión, se obtienen valores mayores que los presentados por las formulaciones sin carga. En las figuras 32, 33, 34, se puede observar el comportamiento de los composites ante una fuerza de compresión como función de la cantidad de carga y del tamaño de partícula.

De los resultados obtenidos podemos ver que todas las concentraciones y para los tres tamaños de partículas utilizados, se supera al valor establecido por las normas ISO y ASTM de 70 MPa de resistencia a la compresión. En referencia a los composites con presencia de 50% solo las partículas de 270 superan claramente el valor mínimo, mientras que las composiciones con malla 400 y finos quedan en el límite del requerimiento. Ello se debe a que entre más pequeña es la carga más dificultad muestra para lograr la homogeneidad del material, formando aglomerados de cargas.

En la figura 32, se puede ver que con partículas de malla 270 la tendencia es que a mayor cantidad de carga menor es la capacidad de resistir las fuerzas de compresión. La disminución en el valor de resistencia a la compresión fue del 8.9%, 3.3% y 9.2 % para la cantidad de carga de 10%, 30% y 50% respectivamente en comparación con el valor mostrado por el composite sin carga.

En la figura 33, se tiene que para la carga de malla 400 la tendencia es de manera más clara que a mayor cantidad de carga, menor capacidad de resistencia a la compresión. Mostrando un ligero incremento en el valor de resistencia máxima a la compresión para los composites con 10 % de carga y una disminución del 6.8% y 14 % para los composites con 30% y 50 % de carga respectivamente.

RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN A LA COMPRESIÓN.

MUESTRA	RESISTENCIA MÁXIMA A LA COMPRESIÓN (RMC)	MÓDULO ELÁSTICO A LA COMPRESIÓN (MEC)
P00	84.42 ± 2.17	1.28 ± 0.0379
P10270	76.89 ± 2.49	1.07 ± 0.0742
P10400	85.20 ± 1.93	1.29 ± 0.0747
P10F	80.57 ± 1.31	1.20 ± 0.0620
P30270	81.66 ± 2.02	1.20 ± 0.0509
P30400	78.69 ± 2.73	1.17 ± 0.0502
P30F	79.52 ± 2.44	1.17 ± 0.0746
P50270	76.65 ± 1.53	1.18 ± 0.0501
P50400	72.60 ± 2.10	1.04 ± 0.0397
P50F	70.53 ± 2.16	0.95 ± 0.0276

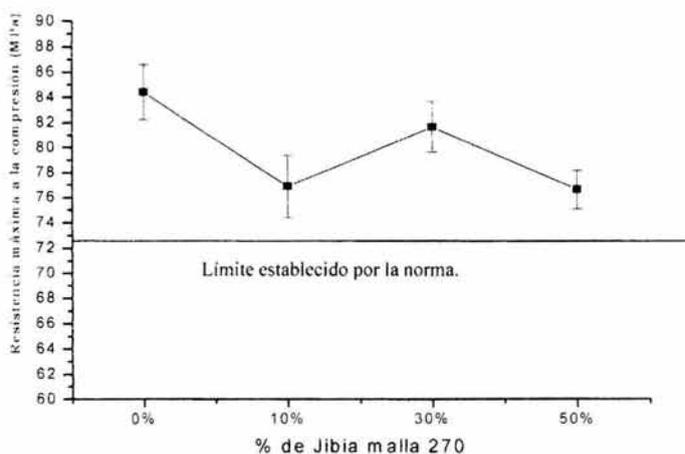


Figura No.32 Resistencia a la compresión de los composites con carga de partículas malla 270.

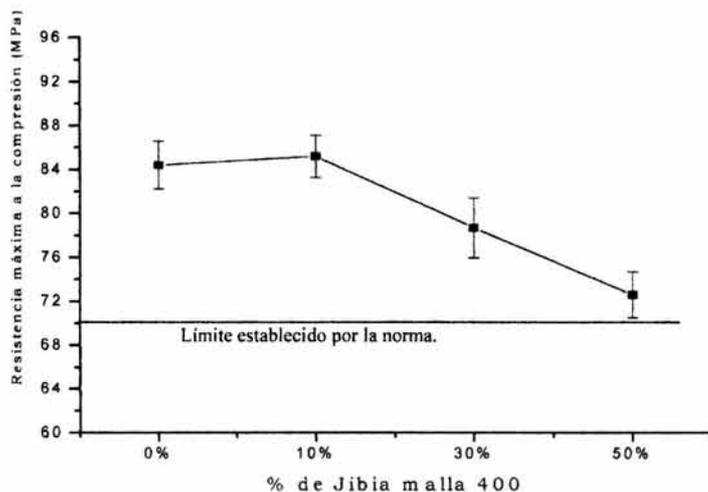


Figura No.33 Resistencia a la compresión de los composites con carga de partículas malla 400.

Para las cargas de finos la tendencia a la disminución de la resistencia a la compresión se ve más pronunciada, es decir, a la concentración de 50 % queda en el límite permisible. Los composites con 10 % de carga mostraron una disminución de 4.6 %, con 30 % disminuyó 5.8 % y con 50 % de carga bajó 16.5% en el valor a la resistencia máxima de compresión. Ello se puede apreciar en la siguiente figura.

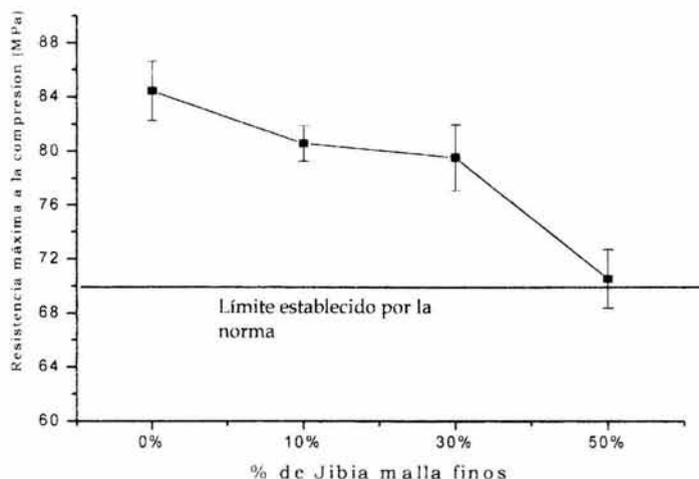


Figura No.34 Resistencia a la compresión de los composites con carga de partículas malla finos.

De manera general, la disminución de la resistencia a la compresión se debe a que los rellenos o cargas, se encuentran en forma de aglomerados, por lo cual durante la aplicación de la carga en estos aglomerados se pueden propagar grietas y el material entonces se rompe. Con respecto al tamaño de partícula se observó que al disminuir el tamaño disminuye la resistencia, ello dado a la dificultad de lograr homogeneidad en el material.

Como es sabido en los cementos óseos una alta resistencia a la compresión es esencial para garantizar que los mismos no fallen durante su utilización en la cementación de prótesis. En la literatura se han reportado trabajos relacionados con la evaluación de la resistencia a la compresión de cementos comerciales⁴³ y de formulaciones nuevas^{48,11,82}, reportando que los valores máximos de resistencia a la

compresión varían de 64 MPa hasta 104 MPa. También se reportó que la presencia de sulfato de bario puede disminuir la resistencia a la compresión en aproximadamente un 10%⁴³.

Evaluación de la tracción

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en la prueba de tracción para las diferentes formulaciones utilizadas; en ella se indican el esfuerzo máximo de tracción, el módulo elástico de tracción o módulo de Young y el por ciento de elongación a la rotura. Los resultados de cada una de las probetas se reportan en el apéndice D.

En las figuras (35, 36, 37), se puede observar una tendencia de comportamiento similar con respecto al esfuerzo máximo de tracción como función de la cantidad de carga. En los tres casos de tamaño de partícula, se presenta un ligero incremento en el valor al tener un 10 % de carga, luego se presenta una ligera caída al aumentar a 30 % y posteriormente se tiene una nueva caída al tener un 50 % de carga.

En la figura No.35, se muestra la conducta del material al aumentar la cantidad de carga de malla 270. El valor al esfuerzo máximo de tracción se ve incrementado en un 6.5 y 3.6 con una carga de 10% y 30 % respectivamente, en el caso de los composites con 50 % de carga, éste se ve disminuido hasta un 23.2 %, comparado con el composite sin carga.

Con relación a la presencia de cargas de malla 400, el valor al esfuerzo máximo de tracción se ve incrementado en un 7.1% y 1.3 % con la presencia de un 10% y un 30 % de carga, respectivamente. Mientras que al agregar un 50 % de carga se observa una disminución del 34.2 % con respecto al cemento sin carga.

Respecto al comportamiento mostrado con carga de la malla de finos se observó un incremento del 7.4 % con una cantidad de 10 % de carga. Entre tanto los composites con 30% y 50 % de carga mostraron una disminución del 6.2% y 16.1 % en el valor del

esfuerzo máximo a la tracción. Ello se puede ver en la figura No.37.

TABLA DE RESULTADO DE LA EVALUACIÓN A LA TRACCIÓN.

Muestra	Esfuerzo máximo de tracción (EMT)	Módulo elástico de tracción (MET)	Elongación máxima (% deformación)
P00	32.67 ± 2.15	1.45 ± 0.125	3.68 ± 0.27
P10270	34.8 ± 2.0	1.68 ± 0.13	3.32 ± 0.27
P10400	34.98 ± 1.95	2.23 ± 0.14	2.32 ± 0.16
P10F	35.09 ± 0.99	2.13 ± 0.21	2.25 ± 0.33
P30270	33.83 ± 2.18	2.38 ± 0.28	2.46 ± 0.85
P30400	33.08 ± 2.37	2.70 ± 0.27	1.84 ± 0.19
P30F	30.65 ± 2.31	2.75 ± 0.17	1.67 ± 0.148
P50270	25.08 ± 2.13	2.76 ± 0.28	1.25 ± 0.147
P50400	21.51 ± 3.30	2.32 ± 0.15	1.38 ± 0.146
P50F	27.41 ± 2.64	2.36 ± 0.26	1.87 ± 0.29

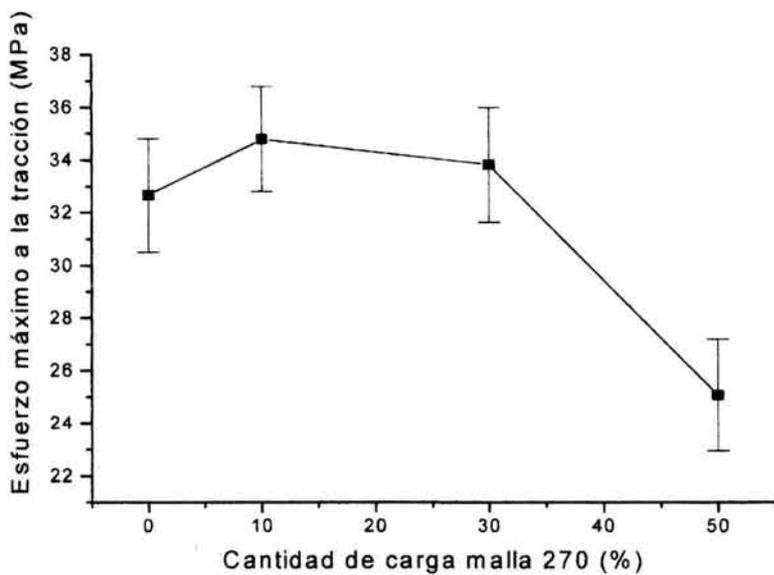


Figura No.35. Resistencia a la tracción de los composites de carga malla 270.

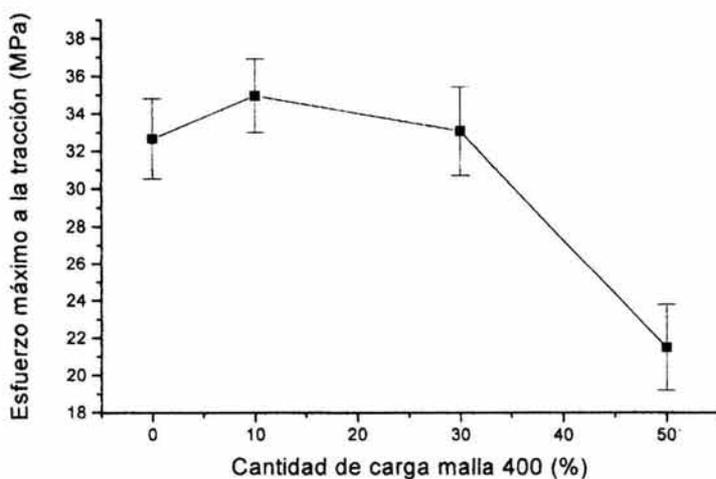


Figura No.36. Resistencia a la tracción de los composites de carga malla 400.

En general se puede observar que el comportamiento de estos materiales a la tracción es el de un cuerpo frágil, en el cual la deformación aumenta linealmente con el aumento de la carga hasta la rotura. La caída de la resistencia a la tracción se debe a que al agregar más de 30 % de carga, la homogeneización del material se vuelve más complicada, es decir, la carga forma aglomerados que tienden a bajar las propiedades mecánicas de este material.

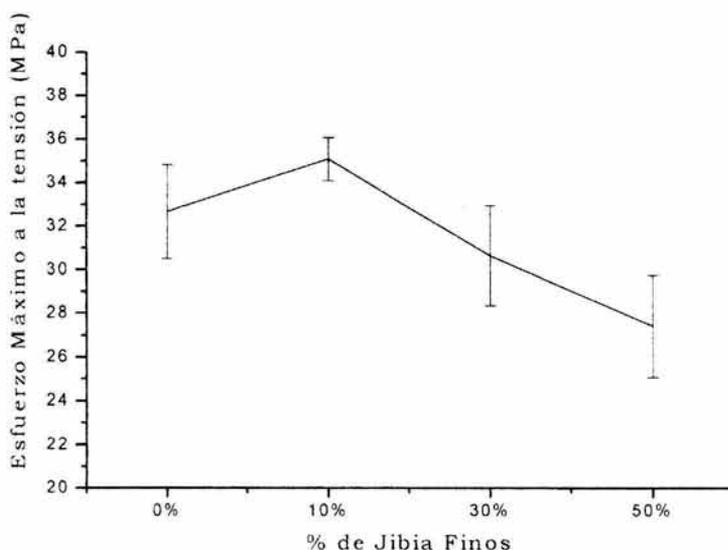


Figura No.37 Resistencia a la tracción de los composites de carga de finos.

En la literatura se reportan trabajos realizados para cementos comerciales ^{10,31,43,55,81} y cementos de nueva formulación ^{11,82}, en estos reportes los datos varían en función de los tipos de probetas empleadas, la temperatura, el medio y la velocidad de deformación por tal motivo resulta difícil hacer comparaciones. Por ejemplo un cemento óseo conservado en solución salina y ensayado a 4,2 mm./min. presenta un valor de resistencia a la tracción de 25 MPa mientras que si el ensayo se realiza a 0,42 mm./min. la resistencia aumenta ligeramente a 27,6 MPa. Los valores

reportados para varios cementos comerciales varían desde 22 hasta 33 MPa. y los módulos de elasticidad van desde 1,6 a 2,1 Gpa^{31,43}. En general los valores de resistencia oscilan entre lo 22 y 48 MPa.

Suprapakorn y Dhamrongvaraporn (1998)⁸⁷ evaluaron el efecto del carbonato de calcio sobre las propiedades mecánicas y reológicas de resinas fenólicas, ellos reportan una caída en la resistencia a la tracción de 25%, 45% y 65 % con un 30 % de carga de diferentes tamaños de partículas, respecto al composite sin carga. Así mismo, reportan el aumento en el módulo elástico de tracción hasta un 45%, con relación al composite sin carga.

El comportamiento con respecto al módulo elástico de tracción se puede ver en las siguientes tres figuras (38, 39 y 40). La conducta mostrada indica que al aumentar la cantidad de carga, incrementa la rigidez del material y hace al composite más duro y frágil con una menor tenacidad

En la figura No.38 se observó que aumentar la cantidad de carga en un 10%, 30%, y 50 %, el módulo de Young se ve incrementado en un 15.9, 64.1 y 90.3 % respectivamente, con relación al valor mostrado por el cemento sin carga.

Respecto al comportamiento mostrado por los cementos con las partículas de la malla 400, se observó que el valor de módulo elástico de tracción se incrementa un 53%, 86% y 60% al contener un 10%, 30% y 50% de carga respectivamente, con relación al composite sin carga. Con relación a la conducta de los composites con partículas de la malla de fino, el incremento en el mismo módulo fue de 46.9%, 86% y 62.8 % con un 10%, 30% y 50% de carga respectivamente. La caída en el módulo elástico, para los composites de 50% de carga de partículas de la malla 400 y de finos, es atribuible a que a mayor cantidad de carga, la jibia tiende a formar aglomerados, lo cual no permite el incremento en la rigidez del material a dichas concentraciones.

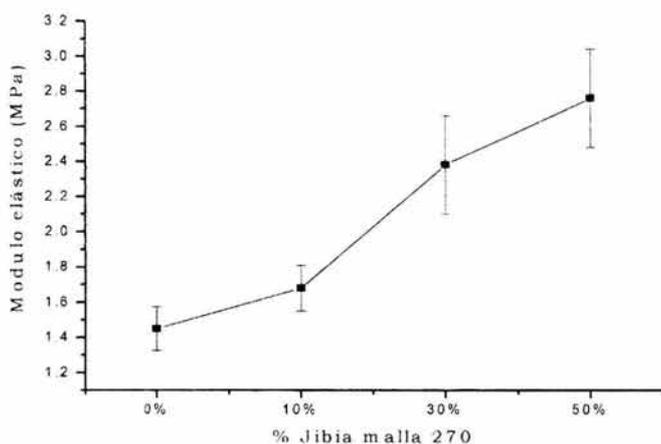


Figura No.38 Módulo elástico de tracción de los composites con carga de partículas malla 270.

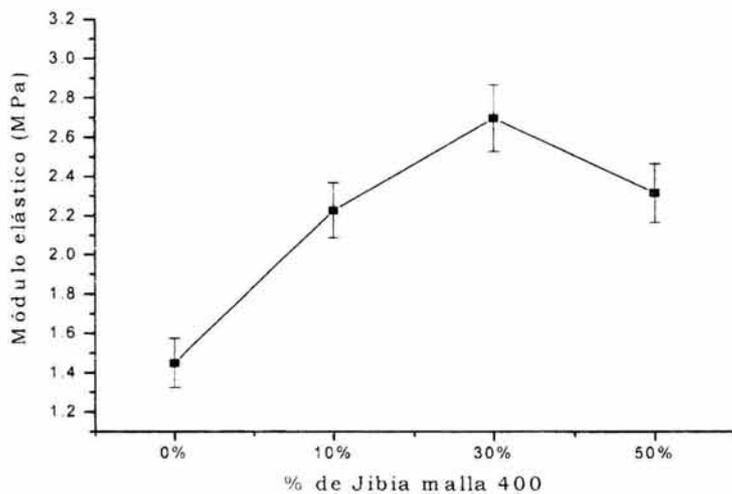


Figura No.39. Módulo elástico de tracción de los composites con carga de partículas malla 400.

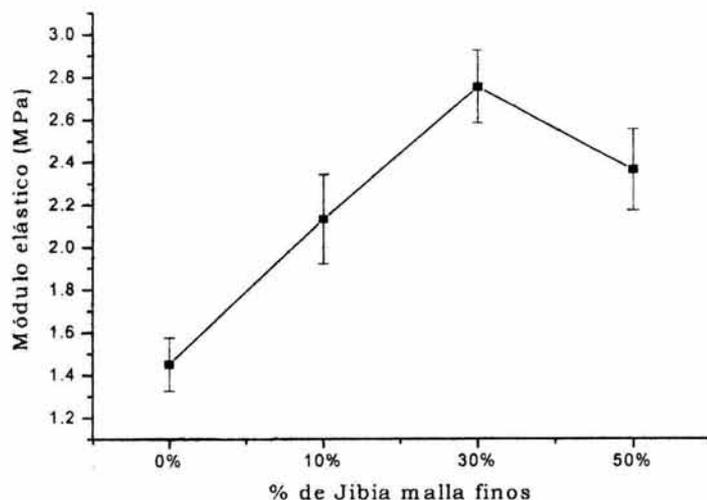


Figura No.40. Módulo elástico de tensión de los composites con carga de partículas malla finos.

En las figuras 41, 42, 43, se puede observar el comportamiento de elongación a la rotura de los composites como función de la cantidad de carga. La elongación máxima para los composites con carga de 10%, 30% y 50% de partículas de la malla de 270, se vio disminuida en un 9.8%, 33.2% y 66% respectivamente. Para las muestras con partículas de malla 400 se observó una reducción en el valor a la elongación máxima de 37%, 50% y 62.5% al contener un 10%, 30% y 50% de carga, respectivamente. En relación a la conducta de los cementos con un 10%, 30% y 50 % de carga, se notó una disminución en la capacidad de elongación respecto al valor mostrado por el composite sin carga de 39%, 55% y 49%, respectivamente. En ellas se puede concluir que al agregar una carga a un polímero éste se hace más rígido y esto se ve reflejado en los módulos de elasticidad, entre mayor es la carga el módulo aumenta y su elongación máxima disminuye.

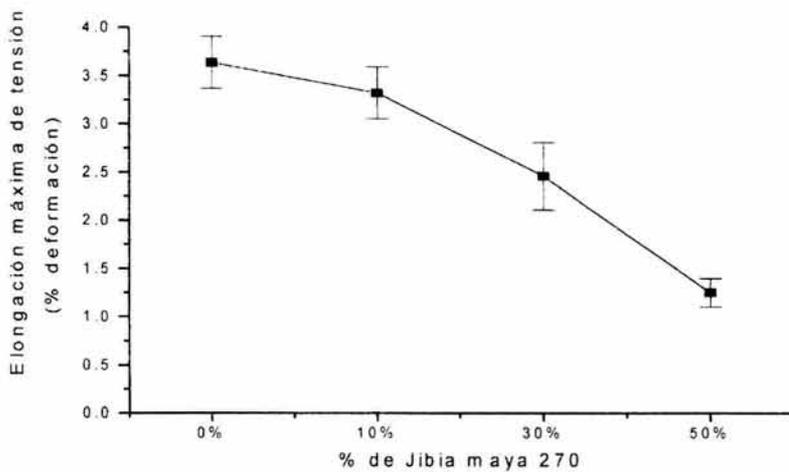


Figura No.41 Elongación máxima de tracción de los composites con carga de particulas malla 270.

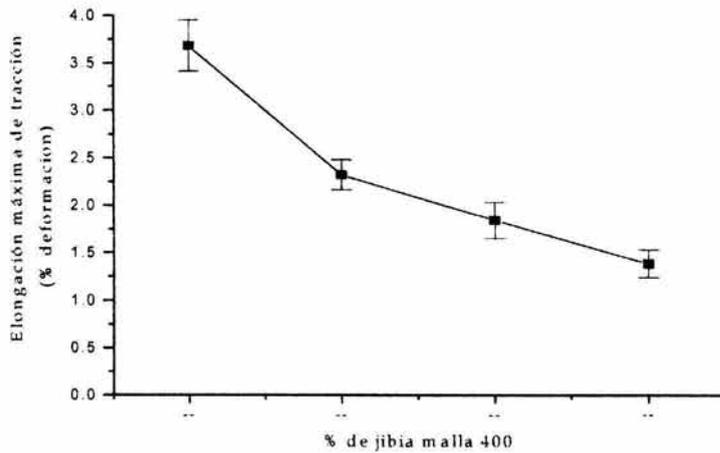


Figura No.42 Elongación máxima de tracción de los composites con carga de partículas malla 400.

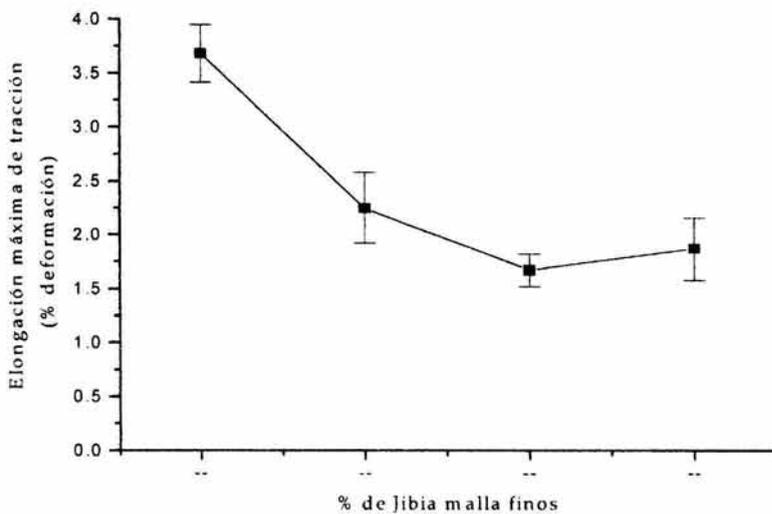


Figura No.43 Elongación máxima de tracción de los composites con carga de partículas malla finos.

Evaluación de la flexión:

En la siguiente tabla, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de flexión para las diferentes composiciones de estudio, indicando los valores obtenidos del esfuerzo máximo a la flexión. Los resultados de cada una de las probetas utilizadas en el ensayo se reportan en el apéndice E.

RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE FLEXIÓN.

Muestra	Esfuerzo Máximo a la Flexión. (MPa)
P00	61.31 ± 1.00
P10270	56.22 ± 1.48
P10400	56.31± 1.49
P10F	54.97 ±1.37
P30270	53.87 ± 2.19
P30400	52.50 ± 1.66
P30F	53.49 ± 2.41
P50270	50.46 ± 1.92
P50400	46.56 ± 1.57
P50F	43.83 ± 2.00

Es de notar que el valor al esfuerzo máximo de flexión lo presenta la muestra que no tiene carga. Y que por serie se observa que al aumentara la cantidad de carga los valores de resistencia a la flexión van disminuyendo. También al disminuir el tamaño de partículas se disminuye el esfuerzo máximo de flexión. Ello se correlaciona a lo mencionado de que si no hay un mezclado perfecto, la aglomeración de partículas provoca un desempeño pobre.

En las figuras 44, 45, 46, se puede observar el comportamiento que presentaron

los composites, al aumentar la concentración de la carga, para los tamaños de partículas de 270, 400 y finos respectivamente.

En la figura No. 44 se aprecia como al incrementar la concentración de carga la resistencia máxima a la flexión disminuye. El composite de 0% de carga, obtuvo el mayor valor de resistencia máxima a la flexión, seguido por el de 10% que se vio reducido en un 5 % aproximadamente, después el de 30 % con una pérdida de 10% en esta propiedad y finalmente el de mayor carga, el cual disminuyó en un 15 % en la resistencia. Sin embargo, todos ellos están por encima de la resistencia máxima establecida por las normas ISO y ASTM que es de 50 MPa.

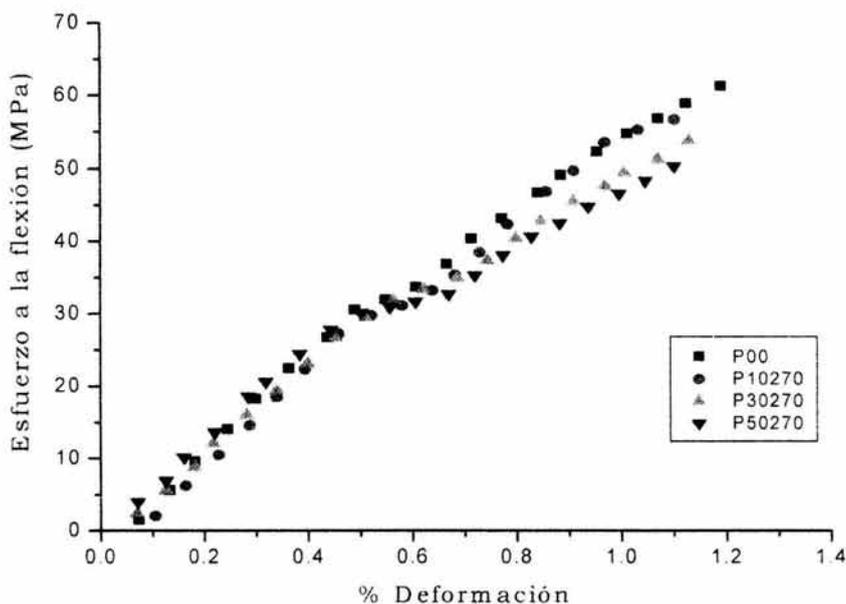


Figura No.44 Comportamiento a la flexión de los composites con carga de partículas malla 270.

En la figura No.45 se puede apreciar que al incrementar en 10% de carga de las partículas de malla 400, la resistencia máxima se ve disminuida en un 8% aproximadamente. Con un 30% de carga se redujo en un 15% y con 50% de carga se observó una pérdida de casi el 20% en esta propiedad. En este caso solo los composites que contienen un 50% de carga, quedan por debajo de dicho valor.

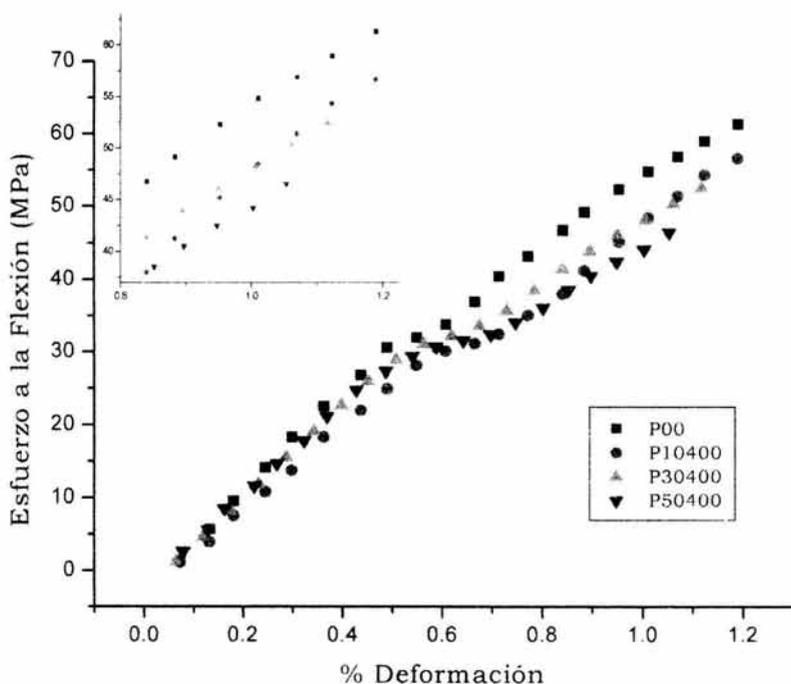


Figura No.45 Comportamiento a la flexión de los composites con carga de partículas malla 400.

En la Figura No.46 se observó para las partículas de tamaño fino que los composites con 10 y 30% no varían mucho en cuanto a la resistencia máxima a la flexión y en ambos casos se disminuye en un 10% aproximadamente. Los composites

de 10% de carga muestran una deformación mayor que los de 30%. Con relación a los composites de 50%, éstos mostraron una caída muy grande es lo referente a esta propiedad, disminuyendo en un 30% aproximadamente, así mismo, mostró un valor menor a los requeridos por las normas.

En términos globales el comportamiento fue que al aumentar la cantidad de carga, la resistencia disminuye. En forma general, este comportamiento se debe a que al estar presentes dos materiales, la flexibilidad disminuye y al incrementar la cantidad de carga, el composite será menos flexible por una mayor incidencia de comportamiento bifásico.

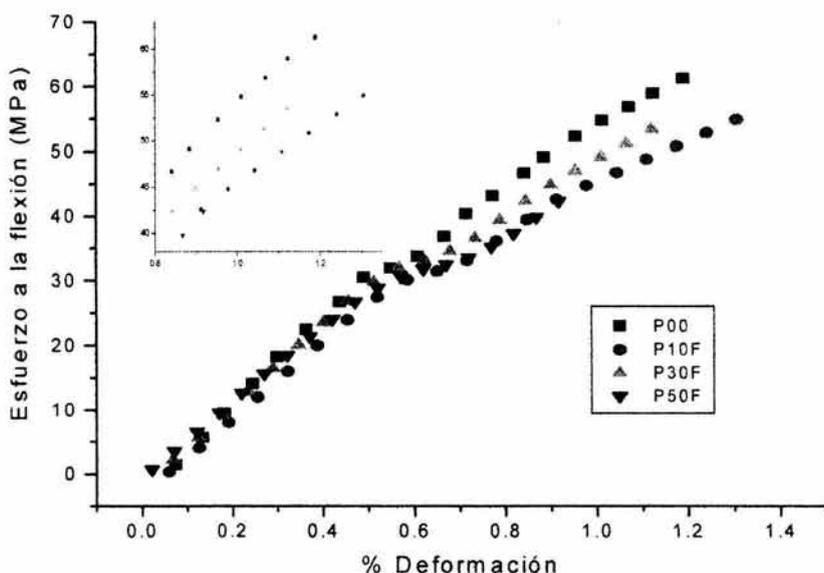


Figura No.46 Comportamiento a la flexión de los composites con carga de partículas malla finos.

En resumen, para los valores mínimos requeridos por la norma ASTM, encontramos que los composites de 10 y 30% superan éste, mientras que el de 50% se encuentra por debajo del valor mínimo.

Los comportamientos mostrados en esta evaluación mecánica, se muestran en la figura No.47, en la cual se muestra el valor mínimo requerido por la norma. Se podrá observar como los composites de 50% de carga de 400 y finos se encuentran por debajo de este valor. Mientras que todos los composites restantes sí superan el valor mínimo requerido. Igualmente puede notarse que en las tres graficas la tendencia es que a mayor cantidad de carga, disminuye el esfuerzo máximo.

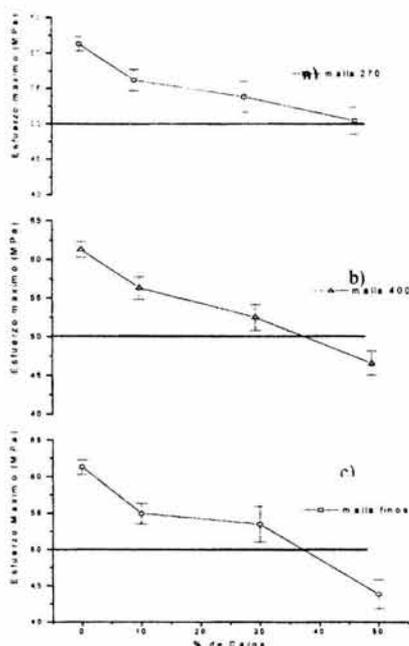


Figura No.47 Comportamiento de los composites al incrementar la cantidad de carga. a) malla 270, b) malla 400, c) malla finos.

De igual forma se puede ver que al agregar un 10% de carga se afectan los valores de flexión en el mismo grado, independientemente del tamaño de partícula agregada, al agregar un 30% de carga se observa como tampoco se afecta el comportamiento por el tamaño de partículas, mientras que al agregar una mayor cantidad (50%), si se presenta una diferencia más marcada, afectando más negativamente a los composites con partículas de menor tamaño. Ello puede deberse a que no habiendo una integración completa del composite, se presente más aglomeración de carga en las partículas de menor tamaño.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de la tenacidad a la fractura para las diferentes composiciones de estudio, indicando los valores obtenidos de Tenacidad a la fractura (K_{Ic}). Los resultados de cada una de las probetas se reportan en el apéndice F.

RESULTADO DE LA EVALUACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA.

MUESTRA	K_{Ic} (MPa * m ^{1/2})
P00	1.37 ± 0.13
P10270	1.29 ± 0.04
P10400	1.11 ± 0.03
P10F	1.23 ± 0.11
P30270	1.14 ± 0.08
P30400	1.03 ± 0.15
P30F	0.89 ± 0.06
P50270	0.70 ± 0.06
P50400	0.59 ± 0.09
P50F	0.70 ± 0.05

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores de K_{Ic} disminuyen al aumentar la concentración de carga. Esto se atribuye a que al aumentar la cantidad de partículas, se forman aglomerados de las mismas, permitiendo la propagación de la fractura.

En la figura No. 48 se puede apreciar el comportamiento típico de deformación de los cementos al aplicarle una fuerza. En ella se puede observar un comportamiento lineal hasta llegar al punto de la ruptura, el cual está caracterizado por la caída de la fuerza instantáneamente en el momento de la falla.

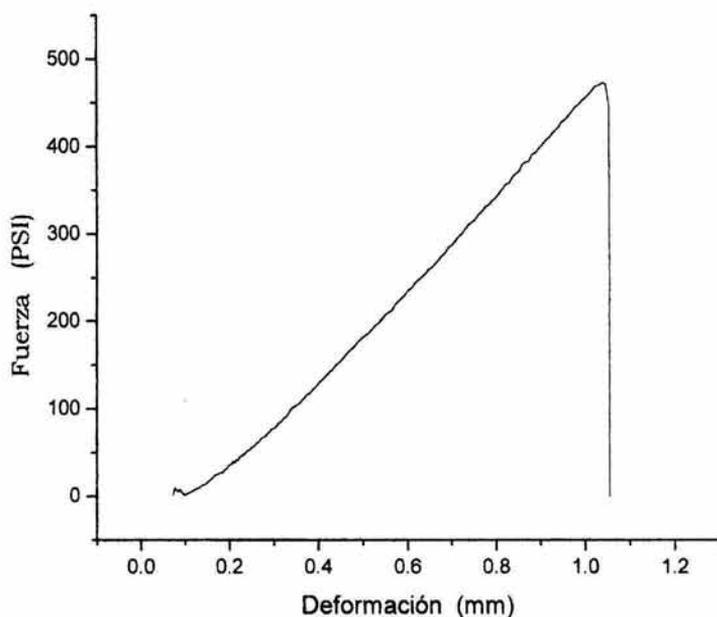


Figura No.48 Comportamiento de deformación en ensayos de tenacidad a la fractura composite P00.

En la figura No. 49 se puede observar el comportamiento a la tenacidad a la fractura que presentaron los composites al aumentar la carga de partículas. Al agregar un 10% de carga la disminución de K_{Ic} es de 5.8% para el tamaño de partículas de malla 270, 19.0% para la malla 400 y 10.2% para la malla de finos. Al adicionar un 30% de carga al valor de la tenacidad disminuyó en un 16.8% con carga de la malla 270, 24.8% para la carga de la malla 400 y un 35% con la carga de finos. Con relación a la mayor cantidad de carga se observó que la disminución fue de 48.9% para la malla 270, 56.9% para la malla 400 y de 48.9% para la carga de finos.

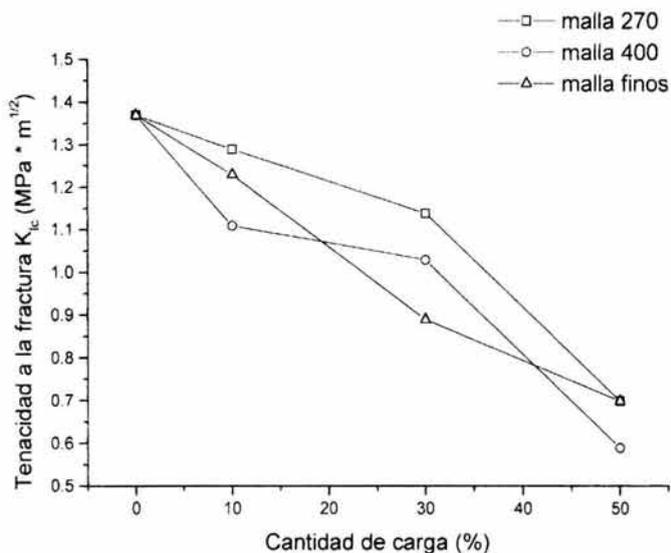


Figura No.49 Comportamiento de los composites en el ensayo de tenacidad a la fractura.

La incorporación de cualquier tamaño de partículas a la matriz del cemento óseo, causó una disminución en el valor K_{Ic} , sin embargo, los valores obtenidos con los composites de 0, 10, 30 y 50% de carga se encuentran en el intervalo de los valores de K_{Ic} reportados en la literatura para los cementos comerciales^{8, 60, 88-91} y cementos modificados con hidroxiapatitas¹¹, los cuales oscilan entre 0.4-2.0 MPa m^{1/2}, lo cual indica que estas formulaciones tienen valores de K_{Ic} aceptables independientemente de la cantidad y tamaño de las partículas de las cargas.

Microestructura.

En forma general la microestructura de los cementos óseos es compleja, la misma está constituida por diferentes fases. Puede considerarse que la matriz es PMMA, y que en ella se encuentran elementos dispersos, tales como:

- *Perlas de P (MMA-ST) de la parte sólida adheridas a la matriz.*
- *Partículas de sulfato de bario con escasa adhesión a la matriz.*
- *Poros de distintas formas y tamaños.*
- *Partículas de Jibia utilizadas como carga mineral.*

En la figura 50 se puede apreciar la microestructura del cemento óseo. En ella se pueden distinguir dichas fases; la matriz(a), perlas de P (MMA-ST) (b), las partículas de sulfato de bario (c), partículas de Jibia (d) y la presencia de poros (e).



Figura No.50 Estructura interna del cemento óseo acrílico modificado con Jibia. Probeta fracturada de tracción.

El PMMA, es un polímero termoplástico amorfo y como tal se comporta de manera frágil a temperaturas inferiores a su temperatura de transición vítrea (aproximadamente 100 °C).

Las perlas de P(MMA-ST) pueden ser consideradas como refuerzo de partículas rígidas, adheridas a la matriz. En un estudio de la velocidad de propagación de grietas por fatiga de un cemento óseo acrílico y del PMMA, se reporta que la grieta avanza más rápidamente en el PMMA puro, que en el cemento óseo ¹¹. Este efecto se produce ya que a medida que el frente de una grieta avanza, se encuentra con partículas rígidas de PMMA las cuales constituyen un obstáculo para que el frente de la grieta avance.

La presencia de partículas de sulfato de bario en los cementos, ha sido reportada como una influencia negativa en el comportamiento mecánico del material. Como se puede observar en la figura 50 estas partículas presentan un tamaño menor a 10 micras y se encuentran dispersas en la matriz sin ninguna adhesión a la misma. La resistencia mecánica ha sido reportada que puede descender entre un 10 y 20% por la presencia de este material; la tenacidad a la fractura disminuye en más del 10% y la velocidad de propagación de grietas aumenta ^{13, 39, 90, 92}. El hecho de que las propiedades disminuyan se le atribuye a que rodeando a las partículas de sulfato de bario (conforme avanza la grieta), quedan espacios vacíos que actúan como poros favoreciendo dicho avance.

La existencia de poros en el cemento produce efectos negativos sobre las propiedades mecánicas; sin embargo, si se logra disminuir el tamaño del poro se puede llegar a hacer independientemente la resistencia a la fractura del tamaño del defecto⁹³. Chuil¹⁸, McCaskie⁴⁹ y Norman⁵¹ efectuaron el mezclado en vacío y observaron la reducción de la porosidad y con ello un incremento en las propiedades mecánicas, del cemento correspondiente. De la misma forma se ha reportado que la presencia de poros en el cemento llega a ocupar hasta un 10% del volumen total ¹³, generando la reabsorción del hueso y con ello el aflojamiento de la prótesis ⁸⁵.

En este trabajo se tiene también la presencia de partículas de Jibia en el seno de la matriz del cemento; éstas pueden ocasionar dos tipos de comportamiento en el sistema; el primero, si no quedan adheridas a la matriz las propiedades mecánicas disminuirán; el segundo, si quedan bien adheridas a la matriz las propiedades pueden mejorar, aumentar la resistencia y el módulo y disminuir el 1% de deformación a la rotura.

Los resultados arrojados en nuestros ensayos, muestran un aumento en el módulo elástico de tracción (módulo de Young), disminución en el porcentaje de deformación, y además, disminuye el valor de resistencia a la compresión, tracción, flexión, y tenacidad a la fractura, lo cual es atribuido a que la Jibia forma aglomerados.

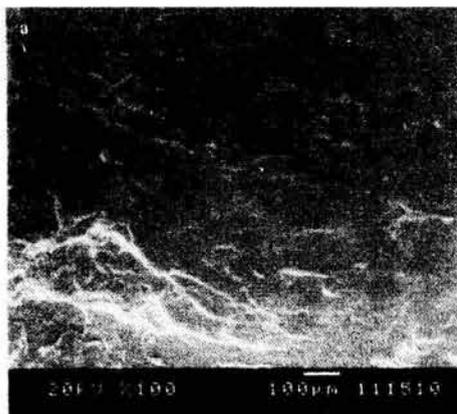
Para el análisis de la fractura, tomaremos en cuenta los siguientes puntos:

- *Fractura de la matriz (Zona I).*
- *Fractura matriz-perlas de P (MMA-ST) (zona II).*
- *Fractura matriz-jibia (zona III).*
- *Fractura matriz-sulfato de bario (zona IV).*

A continuación analizaremos los resultados obtenidos para los diferentes ensayos mecánicos realizados:

Ensayo a la tracción; al observar las superficies de fractura de las probetas, se encontraron varios mecanismos de fractura; sin embargo, el mecanismo predominantemente es del tipo de un material frágil, mediante la ruptura de las perlas de P(MMA-ST).

En la figura No. 51 se pueden apreciar dos tipos de zonas, una lisa (transgranular) y otra rugosa (intergranular). En estas micrografías se puede observar que el tipo de fractura es distinto en cada zona y ello se debe a la presencia de aglomeraciones de algún tipo de partículas. En la figura no. 64 se puede apreciar un acercamiento de la zona rugosa.



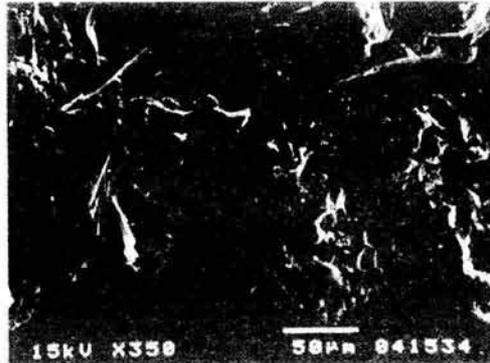


Figura No.51 Micrografía MEB de la superficie de fractura de las probetas de tracción después del ensayo. a) P00 y b) P50400.

En un acercamiento mayor a la parte rugosa de la figura No. 51 de la muestra P50400(b), se puede observar la presencia de sulfato de bario (IV), el cual se muestra sin ninguna adhesión a la matriz, a ello se le atribuye la caída de las propiedades del material puro con respecto a cuando se agrega carga de $BaSO_4$, este efecto se puede apreciar en la figura No. 52.

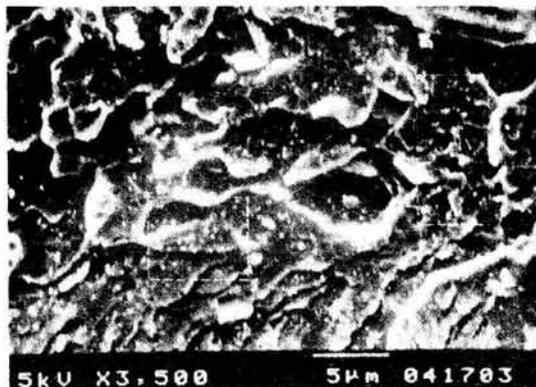


Figura No. 52 Micrografía de MEB. Muestra P50400. Probeta fracturada.

La resistencia mostrada por los materiales en el ensayo de tracción (21-36 Mpa) fue inferior a los resultados obtenidos en el ensayo de compresión. Esto corresponde, con lo ya mencionado, de que el mecanismo por cedencia requiere menor energía que el mecanismo por cizalla.

En la figura No. 53 se pueden apreciar, mediante una imagen de mayor aumento, la presencia de las cuatro zonas de estudio. En la zona I se pueden observar superficies lisas, en donde la fractura es del tipo matriz-matriz. En la zona se pueden observar perlas seccionadas de distinto tamaño, lo cual indica que el mecanismo de fractura fue transgranular, es decir, la fractura no rodea las partículas, sino que las quiebra para poder avanzar. En la zona III se puede ver la presencia de partículas de jibia, en la cual el mecanismo de fractura es del tipo intergranular. Respecto a la zona IV se observa la presencia de partículas de sulfato de bario, las cuales carecen de adhesión a la matriz.

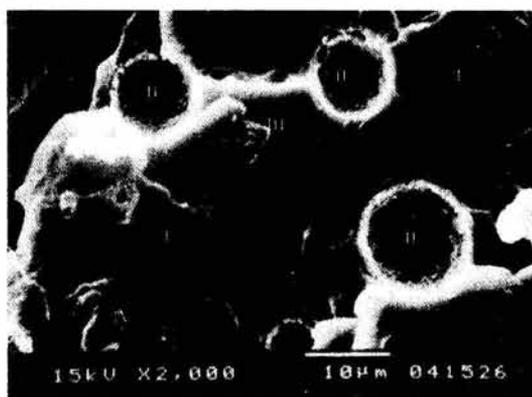


Figura No. 53 Micrografía de MEB. Prueba tracción de la muestra P30F. Probeta fracturada.

En el ensayo de flexión: con relación a las micrografías de flexión, en la figura 66 se puede observar la presencia de perlas no seccionadas (a), aglomeraciones de partículas de sulfato de bario (b) y poros (c), en general se observó que presenta un mecanismo de fractura intergranular, es decir, de carácter rugoso.

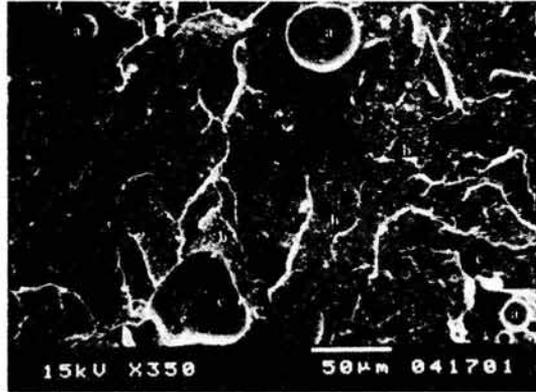


Figura No.54 Micrografía de MEB, muestra P00 probeta fracturada en ensayo de flexión.

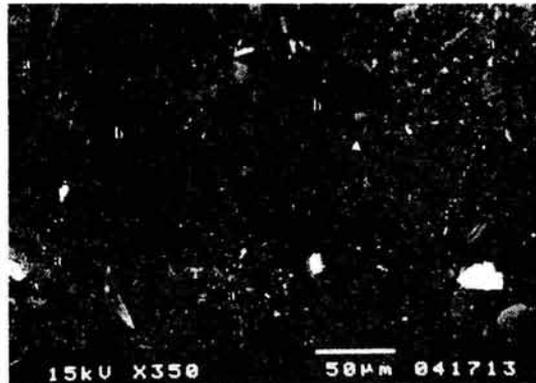


Figura No.55 Micrografía de SEM, ensayo de flexión muestra P10F. Probeta fracturada.

En la figura No. 55 se pueden observar aglomeraciones de sulfato de bario y de jibia, teniéndose un mecanismo de fractura intergranular (a). En la misma imagen se pueden ver zonas de fractura matriz-matriz, la cual se muestra del tipo liso (b).

En la figura No. 56 se observa la presencia de jibia (a), de partículas de sulfato de bario (b), así como, zonas de la interfase matriz-matriz (c).



Figura No.56 Micrografía de SEM, muestra P50270 ensayo de flexión. Probeta.

En general se observó que la zona I de fractura matriz-matriz es del tipo liso. Con respecto a la zona II: matriz-perlas de P(MMA-ST), como no se encontraron perlas seccionadas se infiere que el mecanismo de fractura predominante es del tipo intergranular; es decir, del tipo rugoso. Con relación a la zona III y zona IV correspondientes a la fractura matriz-jibia y matriz-sulfato de bario se observó que es del tipo intergranular, similar al comportamiento del ensayo de tracción.

En el ensayo de tenacidad a la fractura; se observó en todos los composites estudiados la presencia de una zona de superficie rugosa, lo cual indica que el mecanismo de falla predominante es la fractura dúctil; también se encontró otra totalmente lisa, en donde el mecanismo de falla es de fractura frágil, en donde las perlas acrílicas aparecen seccionadas.

En la figura No. 57 se muestra una micrografía de la interfase entre la zona dúctil (derecha) y la zona frágil (izquierda). En la zona dúctil podemos encontrar perlas seccionadas y fractura matriz-matriz. En la zona frágil generalmente se encuentran aglomerados de jibia y de sulfato de bario.

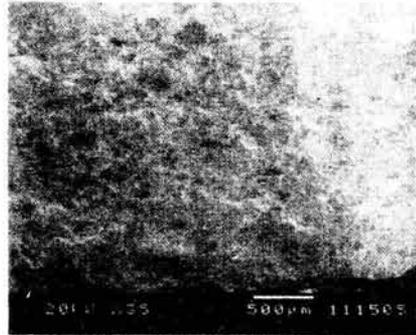


Figura No.57 Micrografía MEB de la superficie de fractura de una probeta C.T. detalle de la interfase entre la zona dúctil y frágil.

En la figura No. 58 se muestra una amplificación de la región donde ocurre una fractura dúctil, en ella se puede apreciar la presencia de perlas completas (1) y huecos que estuvieron ocupados por perlas o cargas (2), lo cual nos indica que el crecimiento de la grieta fue rodeando la superficie (ruptura intergranular). Este mecanismo de falla consume mayor cantidad de energía ya que el camino que recorre es mayor.

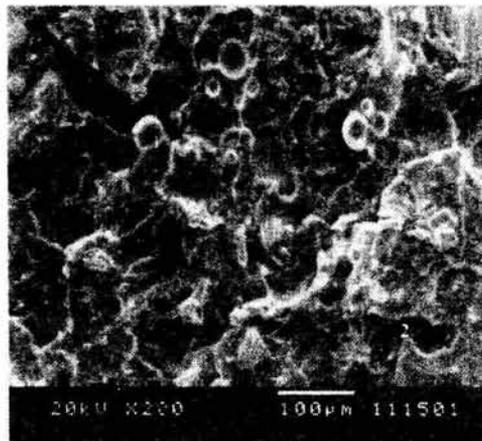


Figura No.58 Micrografía MEB de la zona de fractura dúctil. Muestra P10270. Probeta de tenacidad a la fractura.

Las figuras No. 59 y 60 muestran la zona dúctil de la ruptura de las probetas P50400 y P304000 respectivamente, en donde se pueden apreciar grandes aglomeraciones de Jibia. El mecanismo de fractura observado es del tipo rugoso, dado que la grieta avanza rodeando la superficie de la carga. En general se observó que el tipo de fractura depende de las fases presentes en el trayecto de la grieta y no del ensayo mecánico que se realice.



Figura No. 59 Micrografía MEB. Se observan aglomeraciones de Jibia. Probeta P50400 ensayo de tenacidad a la fractura.

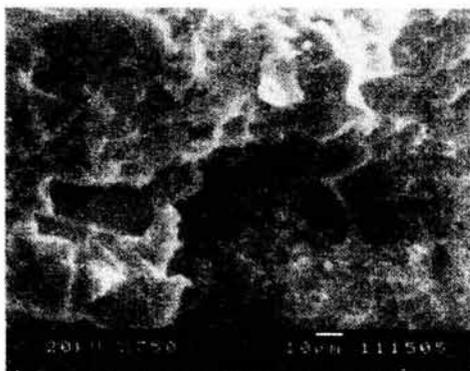


Figura No.60 Micrografía MEB se observan aglomeraciones de Jibia. Probeta P30400 ensayo de tenacidad a la fractura.

Propiedades dinámicas.

En la figura No. 61 se observa el comportamiento del módulo de almacenamiento al incrementar la temperatura a una frecuencia constante de 1 rad/seg. En ella podemos observar que a baja temperatura, los valores de G' son mayores que los de referencia, al agregar un 10 y 30% de carga de partículas de malla 270 y que para los composites con 50% de carga se muestra por debajo del composite sin carga. Para los composites de 10% de carga el valor de G' aumentó un 35.31%, 24.31% para los composites de 30% de carga y disminuyó en un 45.32% para los composites con 50% de carga, respecto a los valores obtenidos para el composite sin carga.

Con relación al módulo de pérdida en la figura No.62 se puede apreciar como aumentan también los valores para los composites de 10 y 30% de carga y disminuye para los de 50 % de carga.

Con respecto a la relación entre los módulos de pérdida y de almacenamiento (tangente delta), en la figura No.63 se puede observar que no existe un cambio significativo en el valor máximo que presentan las cuatro composiciones evaluadas.

En la figura No.64 se puede apreciar el comportamiento del módulo de almacenamiento de los composites con carga de partículas malla 400, con respecto al incremento de la temperatura. En él podemos observar como al aumentar la cantidad de carga el módulo aumenta. Este se ve afectado en 0.356, 0.476 y 0.886 GPa para los composites de 10, 30 y 50% respectivamente. En la figura No.65 se observa como el módulo viscoso aumentó al incrementar la concentración de la carga. Respecto a la tangente delta, se puede ver en la figura No.66 que el composite de 10% presenta una pequeña variación con respecto a los otros composites.

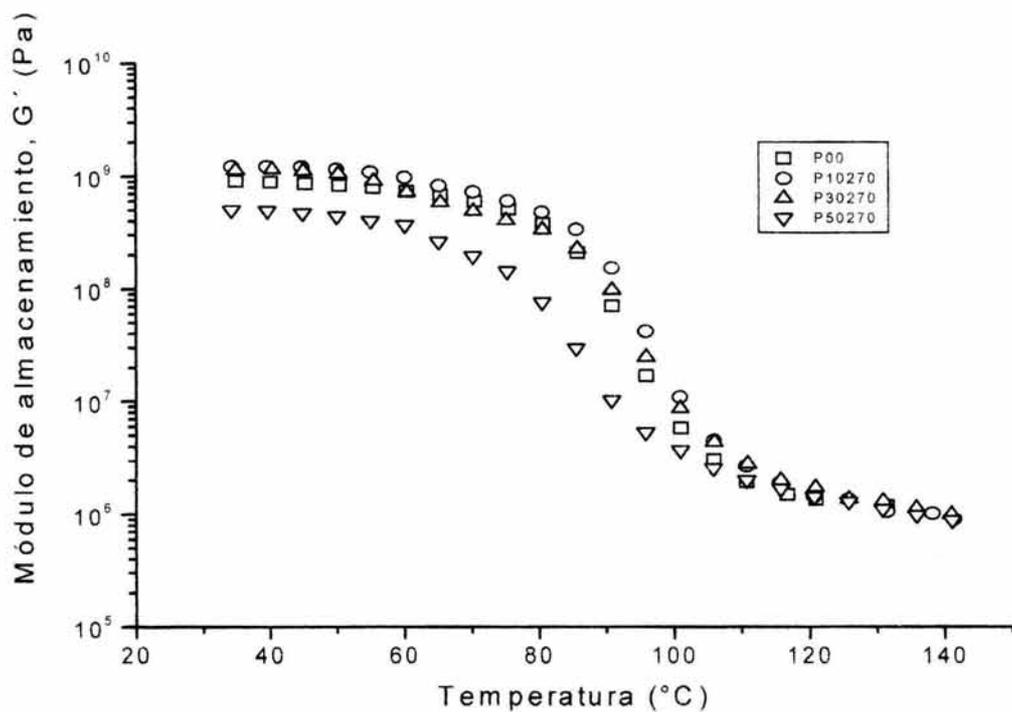


Figura No.61 Módulo de almacenamiento (G') como función de la temperatura, para composites malla 270.

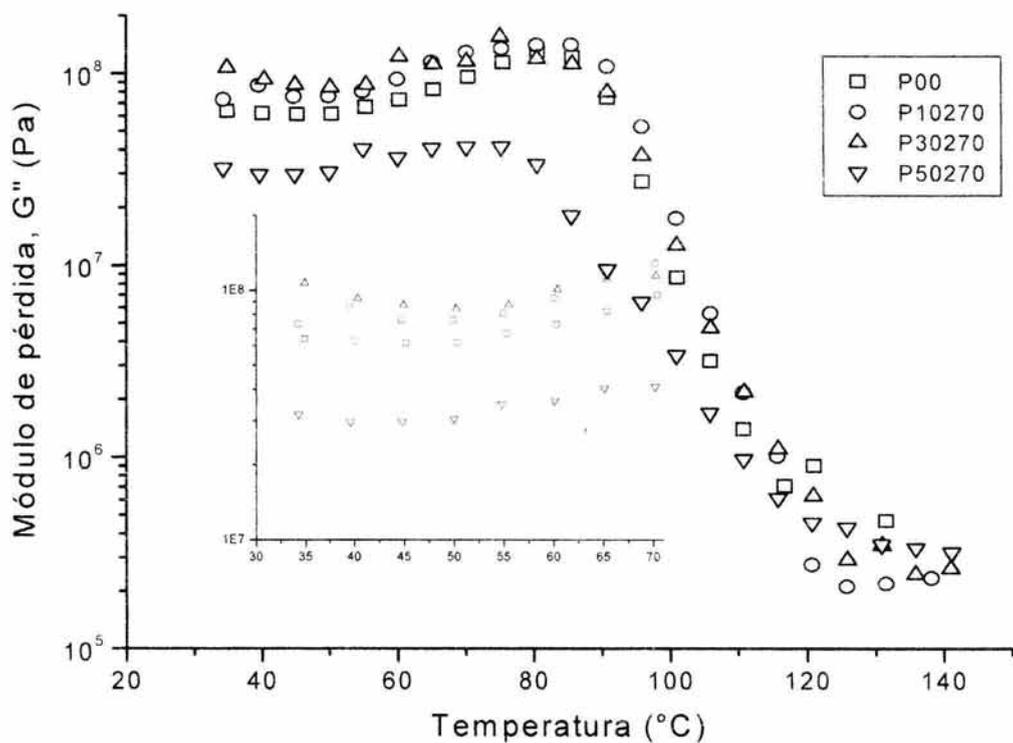


Figura No.62 Módulo de pérdida como función de la temperatura, para composites malla 270.

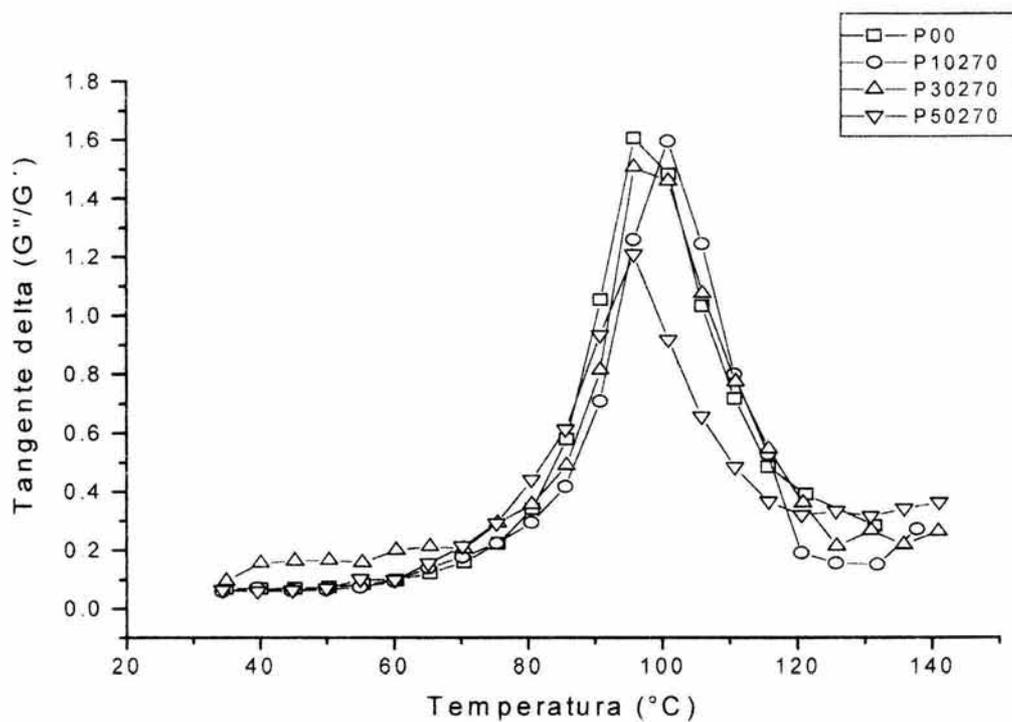


Figura No. 63 Tangente delta como función de la temperatura, para composites malla 270

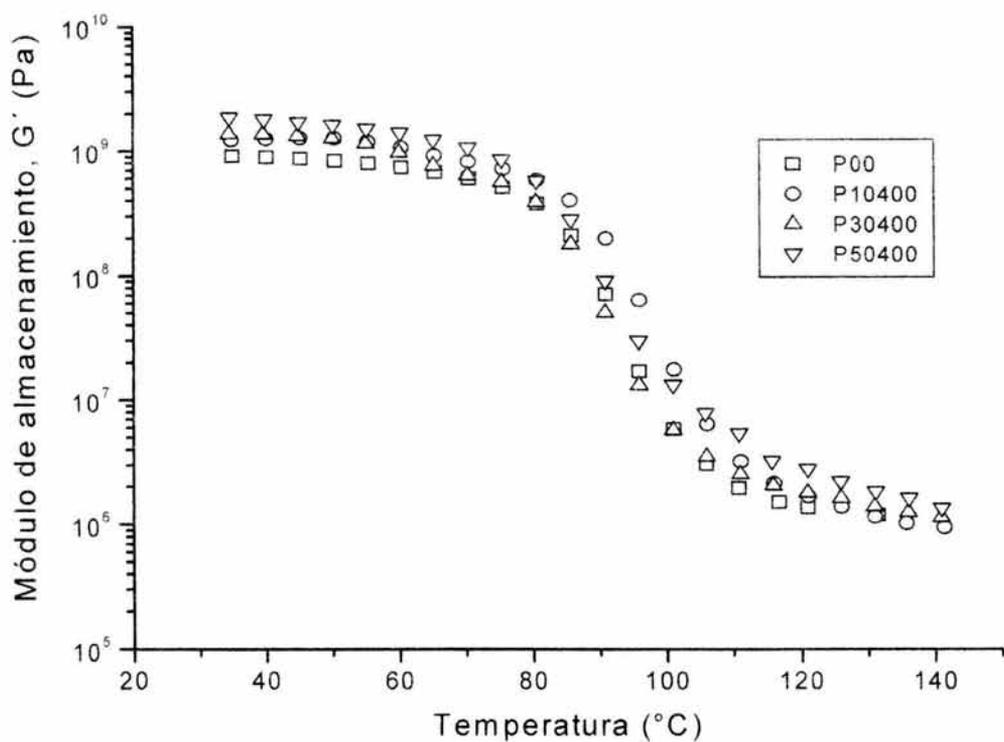


Figura No.64 Módulo de almacenamiento como función de la temperatura, para composites malla 400.

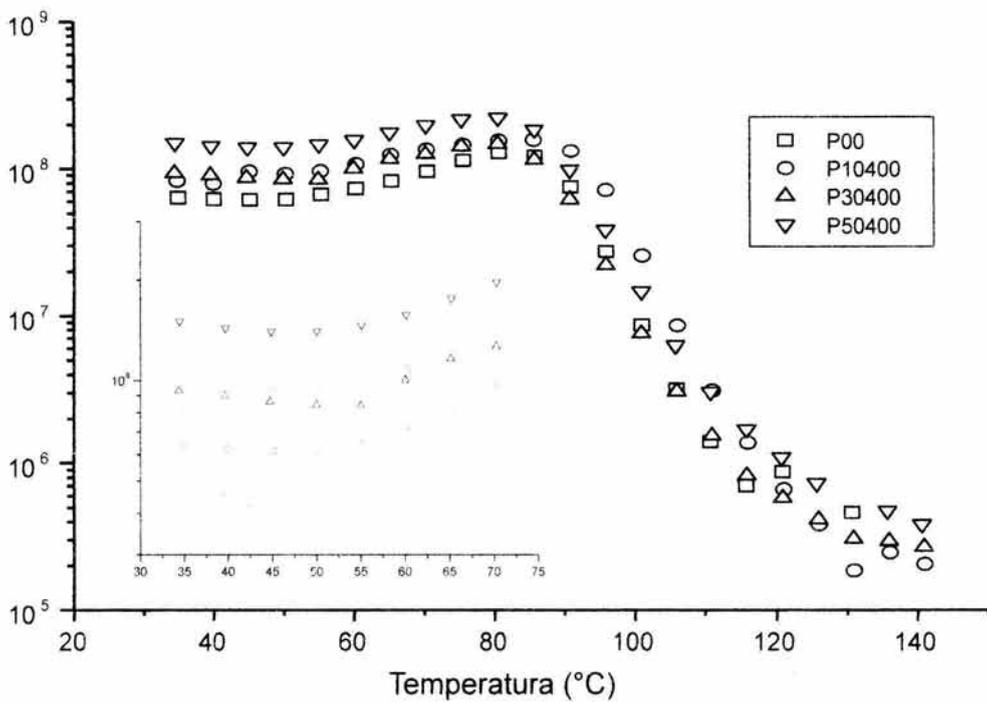


Figura No.65 Módulo de pérdida como función de la temperatura, para composites malla 400.

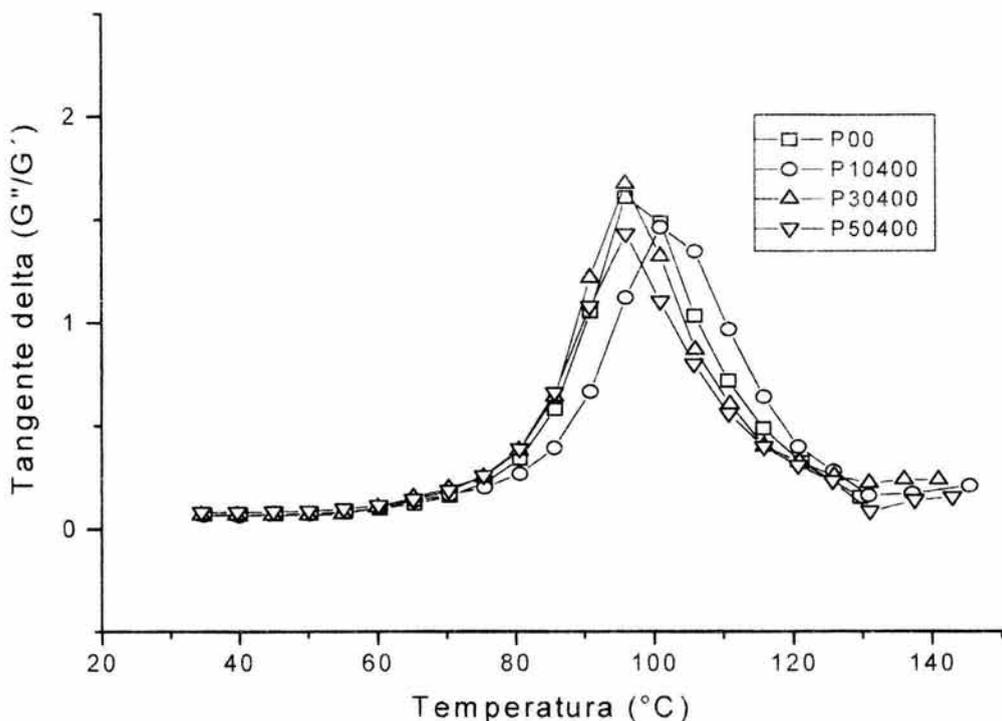


Figura No.66. Tangente delta como función de la temperatura, para composites malla 400.

Este comportamiento es típico cuando hay presencia de cargas "inertes" y prueba de ello es que el máximo en las curvas de Tan ocurre a la misma temperatura.

En la figura No.67 se puede ver el comportamiento del módulo de almacenamiento frente a la temperatura de los composites con carga de la malla de finos, en la cual podemos observar como a una temperatura de 35 °C existe un aumento en este módulo en 21.01, 68.32 y 124.42 % para los composites de 10, 30 y 50% de carga respectivamente, con respecto al composite sin carga.

El módulo viscoso se grafica contra la temperatura en la figura No.68; en ella podemos ver que este módulo se incrementó al agregar un 10% de carga, al agregar 30% disminuye respecto del anterior pero se mantiene por encima del módulo del composite sin carga; al agregar un 50% de carga éste se ve incrementado por encima de los otros composites con carga.

Con relación a la tangente delta, se puede apreciar nuevamente el mismo comportamiento que presentaron los otros composites con otro tamaño de partículas (figura No.69). Los composites con 30 y 50% muestran una ligera disminución en el valor de la Tan pero en la misma temperatura de transición vítrea que el composite sin carga.

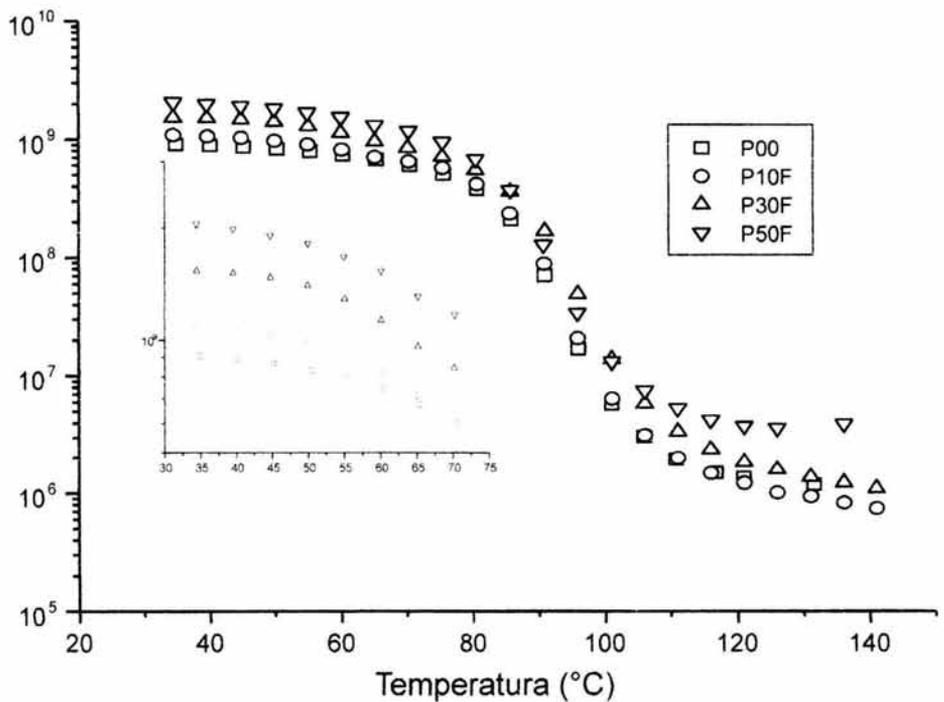


Figura No.67. Módulo de almacenamiento como función de la temperatura, para composites malla finos.

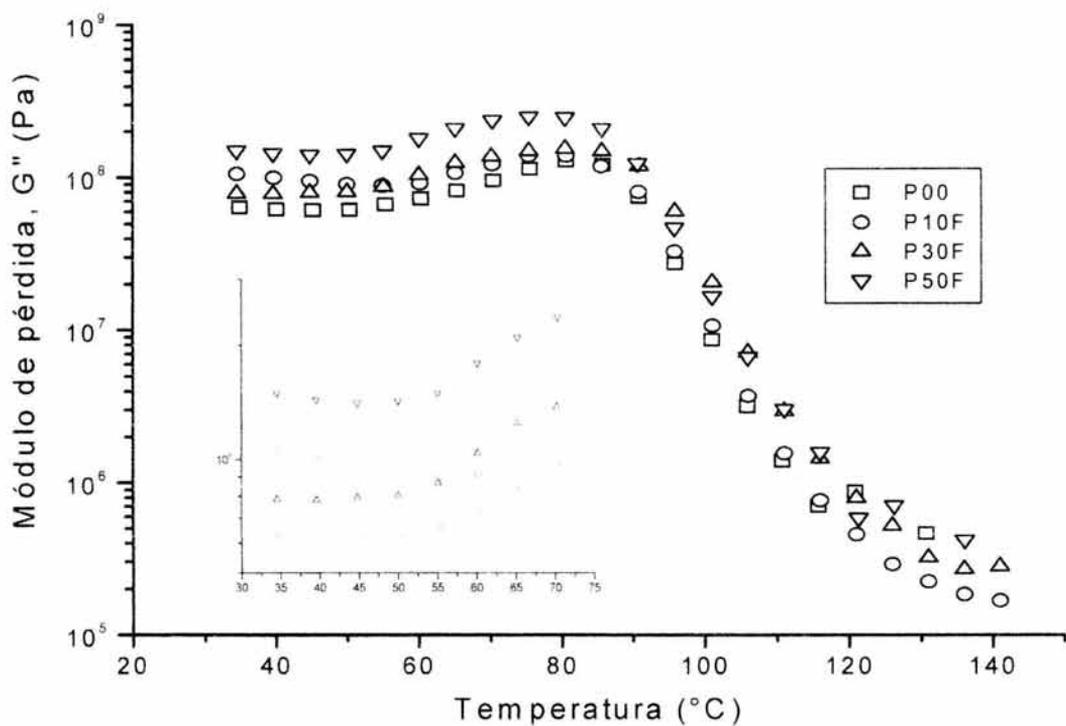


Figura No. 68. Módulo de pérdida como función de la temperatura, para composites malla finos

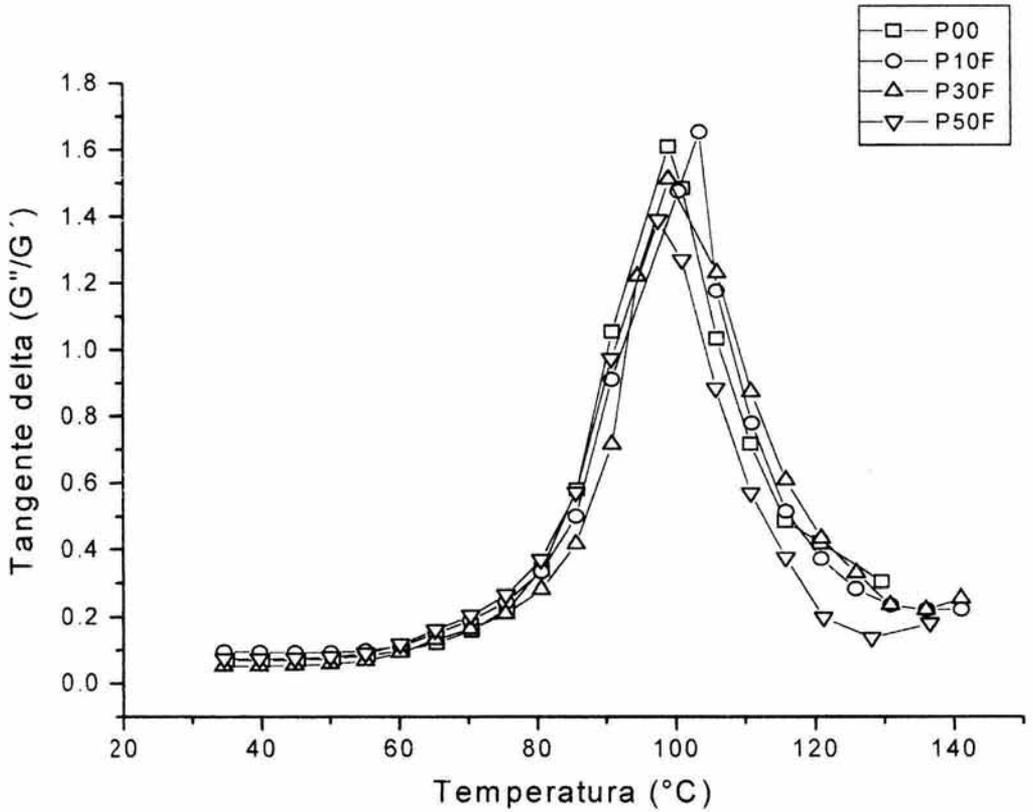


Figura No. 69. Tangente delta como función de la temperatura, para composites malla finos

El efecto de la frecuencia sobre los diferentes composites se muestra en las figuras No.70, 71 y 72. Estos ensayos fueron realizados a una temperatura de 40°C y un barrido de frecuencia desde 0.1 a 100 rad/seg.

En las figuras No. 70 y 71 se observan como a bajas temperatura el comportamiento de la carga de malla 270 y 400 en el composite ocasiona un incremento en los módulos elástico (G') y viscoso (G''); este incremento se mantiene en el mismo orden de magnitud en todo el intervalo de frecuencias. Esto es atribuido principalmente a que las moléculas de polímero se ven impedidas al libre movimiento causado por la presencia de cargas que ocasionan que el material compuesto sea más vítreo.

En la figura No.72 se muestra el comportamiento de los composites con cargas de la malla finos. Aquí se puede observa como los módulos de almacenamiento y de pérdida, aumentan en mayor proporción los del composite con 10% de carga que en el de 30%. Mientras que para los composites con 50% de carga, muestran una disminución. Esta disminución se relaciona con la formación de aglomerados de partículas de carga del material. Como se mencionó en las características de mezclado, para este composite se tuvo una mayor dificultad para su preparación, dada su tendencia a la formación de grumos.

Es de notarse que en las pruebas dinámicas efectuadas a los diversos composites, si se apreció un aumento en los módulos evaluados. Esto es relevante ya que en las pruebas estáticas que se realizaron de deformación a rotura, las propiedades evaluadas demostraron una disminución con respecto a las de la muestra sin carga.

Ello puede deberse a que la carga utilizada sí está funcionando como reforzante y a condiciones de baja deformación en prueba de torsión, no se presenta la deformación o carga suficiente para provocar la separación en la interfase que conduce rápidamente a la rotura.

Lo anterior nos indica que para preparar este tipo de composites, es importante la operación de mezclado. Ello también implica que puede ser de gran utilidad la incorporación al sistema de un agente acoplante (matriz-carga), ya que ello incidiría en la integración de las fases para alcanzar un comportamiento óptimo en propiedades estáticas y dinámicas.

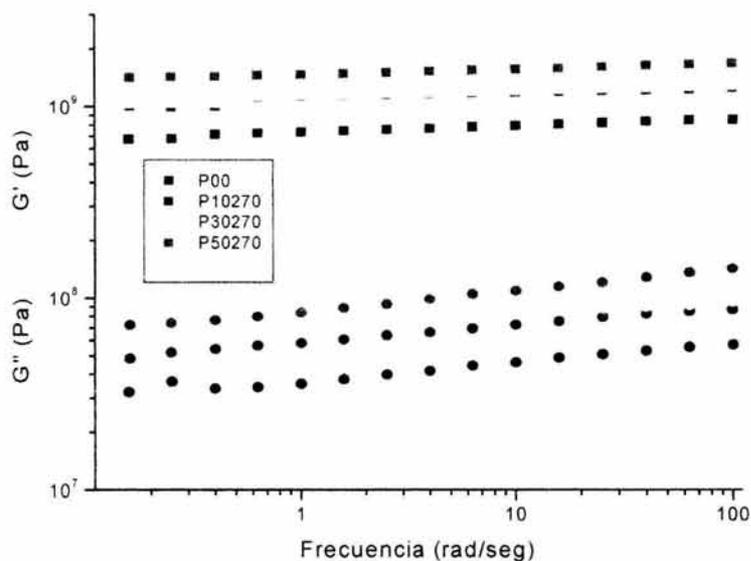


Figura No. 70. Módulo de pérdida (G'') y módulo de almacenamiento (G') como función de la frecuencia para composites malla 270 ($T=40^\circ\text{C}$)

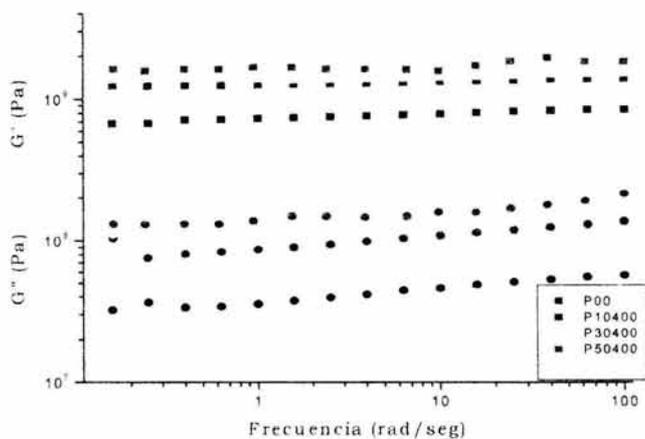


Figura No.71. Módulo de pérdida (G'') y módulo de almacenamiento (G') como función de la frecuencia para composites malla 400 ($T=40^\circ\text{C}$)

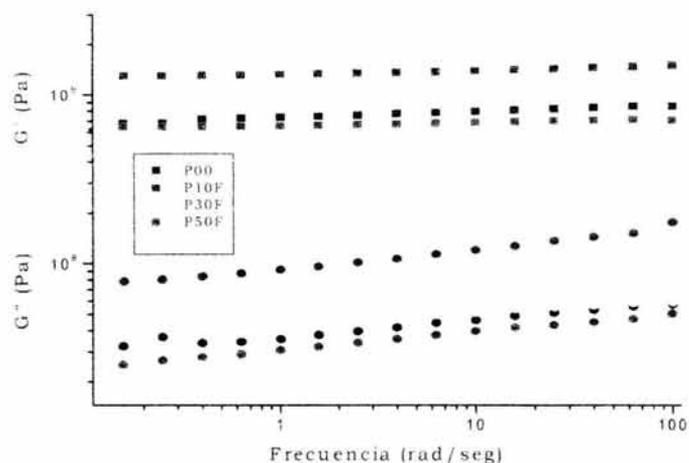


Figura No.72. Módulo de pérdida (G'') y módulo de almacenamiento (G') como función de la frecuencia para composites malla finos ($T=40^{\circ}\text{C}$)

Conforme a los resultados obtenidos, se decidió utilizar metilmetacrilato con Jibia al 10% y 30% respectivamente con tamaño de partículas de malla finos, ya que eran los que mejor cumplían con los requerimientos solicitados por las normas internacionales ASTM e ISO.

CUARTA ETAPA

RESULTADOS PARTE EXPERIMENTAL EN CONEJOS.

Durante la inducción de la anestesia previa a la colocación del cemento óseo, fallecieron 2 conejos, los cuales fueron reemplazados, el peso promedio de los conejos osciló entre 3 y 3.5 kilogramos. Posteriormente los conejos no tuvieron ningún problema para la toma de la biopsia. Al momento de procesar la muestra se encontró dificultad para realizar los cortes con el micrótopo, debido a la dureza del implante, por lo que se decidió retirar el implante y sólo procesar los tejidos adyacentes al implante. Macroscópicamente 4 implantes del grupo 1 (metilmetacrilato simple) no se integró adecuadamente al hueso. Los resultados de las biopsias mostraron lo siguiente: en el primer grupo (metilmetacrilato solo), cuatro muestras mostraron datos de inflamación (3 no tóxicos, 2 reacción tóxica muy ligera, 1 reacción tóxica media, 1 reacción tóxica moderada); en los grupos de Jibia al 10% y 30% no se presentó inflamación y la osteointegración macroscópicamente fue satisfactoria.

RESULTADOS DE BIOPSIA EN PRIMER GRUPO (METILMETACRILATO SIMPLE)

No. Conejo	No tóxico	Reacción tóxica muy ligera	Reacción tóxica media	Reacción tóxica moderada	Reacción tóxica marcada	Osteointegración Macroscópica
1		X			-----	NO
2			X		-----	NO
3				X	-----	NO
4	X				-----	SI
5		X			-----	SI
6	X				-----	NO
7	X				-----	SI

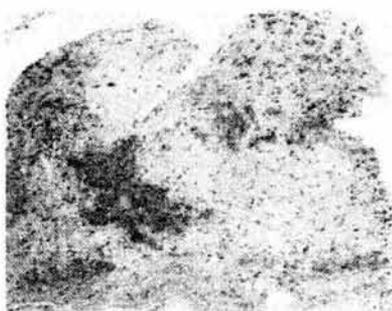


Microfotografía No. 7.- Vista panorámica de tejidos blandos y hueso.

Se observa un foco microscópico de infiltrado inflamatorio linfocitario (cabeza de flecha).

Conejo No. 1 perteneciente al grupo 1 de metilmetacrilato simple.

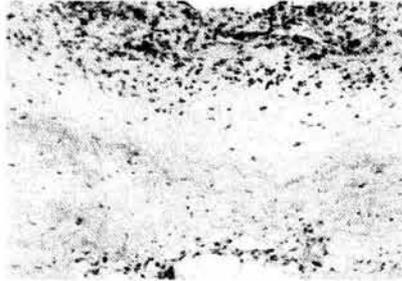
Tinción de: Hematoxilina y eosina 10x.



Microfotografía No. 8.- Imagen que muestra tejidos blandos con presencia de leve infiltrado inflamatorio linfocitario en la periferia.

Conejo No. 5 perteneciente al grupo 1 de metilmetacrilato simple.

Tinción de: Hematoxilina y eosina 10x.



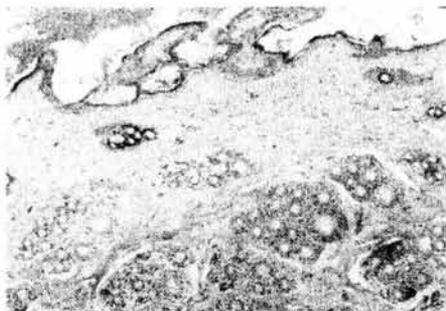
Microfotografía No. 9.- Duramadre y tejido conectivo con infiltrado inflamatorio intersticial.

Conejo No. 3 perteneciente al grupo 2 de metilmetacrilato + Jibia al 10%.
Tinción de: Hematoxilina y eosina 20x.



Microfotografía No. 10.- Músculo esquelético con datos de atrofia. Se observa diferencia de tamaño y forma de fibras.

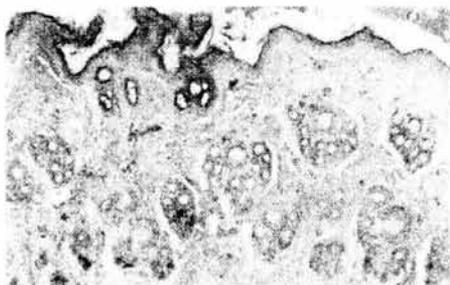
Conejo No. 14 perteneciente al grupo 2 de metilmetacrilato + Jibia al 10%.
Tinción de: Hematoxilina y eosina 10x.



Microfotografía No. 11.- Histología de piel de conejo sin alteraciones. Se observa la epidermis, la dermis y anexos.

Conejo No. 13 perteneciente al grupo 2 de metilmetacrilato + Jibia al 10%.

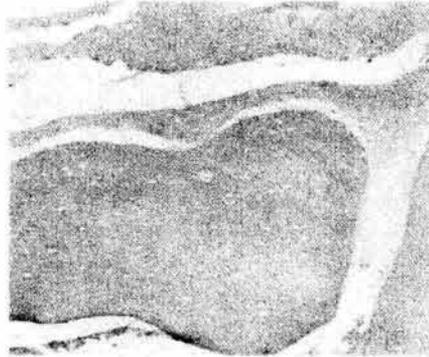
Tinción de: Hematoxilina y eosina 10x.



Microfotografía No. 12.- Piel de conejo. Sin datos histopatológicos de inflamación o rechazo.

Conejo No. 19 perteneciente al grupo 3 de metilmetacrilato + Jibia al 30%.

Tinción de: Hematoxilina y eosina 10x.



Microfotografía No. 13.- Se muestra en la parte superior tejido conectivo, duramadre y hueso sin datos de inflamación.

Conejo No. 21 perteneciente al grupo 3 de metilmetacrilato + Jibia al 30%.

Tinción de: Hematoxilina y eosina 20x.



Microfotografía No. 14.- Corte histológico que muestra duramadre adherida al hueso parietal y médula ósea con celularidad y tejido adiposo sin alteraciones aparentes.

Conejo No. 20 perteneciente al grupo 3 de metilmetacrilato + Jibia al 30%.

Tinción de: Hematoxilina y eosina 20x.

13) ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Mediante el programa estadístico *SPSS 10.0 for Windows*, se analizaron las pruebas de laboratorio previas a la colocación del implante, por medio de la prueba ANOVA. En la siguiente tabla se demuestran elevaciones séricas en la Transaminasa Glutámica Oxalacética en forma discreta en el grupo 2 (*metilmetacrilato + 10% de Jibia*). Así mismo se observa elevación de la Fosfatasa Alcalina en el grupo 3 (*metilmetacrilato + 30% de Jibia*).

Sin embargo éstos dos resultados son previos a la colocación del implante, por lo tanto no hay relación alguna con el mismo. Además éstas elevaciones no son en un nivel tóxico.

PRUEBAS DE LABORATORIO PREVIAS A COLOCACIÓN DEL IMPLANTE (ANOVA)

Pruebas de Laboratorio	Grupo 1 con Metilmetacrilato	Grupo 2 con MMA + 10% Jibia	Grupo 3 con MMA + 30% de Jibia	Significación Estadística
BD	M 0.129 (DS 0.11)	M 0.214 (DS 0.07)	M 0.286 (DS 0.09)	0.017
BI	M 0.286 (DS 0.09)	M 0.214 (DS 0.15)	M 0.229 (DS 0.14)	0.624
TGO	M 29.3 (DS 4.74)	M 40.74 (DS 8.74)	M 39.84 (DS 9.5)	0.026
TGP	M 36.14 (DS 11.76)	M 45.5 (DS 15.22)	M 33.21 (DS 6.4)	0.151
FA	M 27.5 (DS 18.0)	M 51.47 (DS 26.05)	M 99.21 (DS 14.0)	0.00
GGT	M 14.21 (DS 16.4)	M 17.47 (DS 8.9)	M 13.57 (DS 5.10)	0.786
UREA	M 58.89 (DS 16.3)	M 45.03 (DS 4.9)	M 55.85 (DS 12.76)	0.113
CREATININA	M 1.4 (DS 0.3)	M 1.3 (DS 0.13)	M 1.23 (DS 0.19)	0.265
BUN	M 27.55 (DS 7.6)	M 20.9 (DS 2.3)	M 26.7 (DS 6.76)	0.114

Abreviaturas:

M	Media	BD	Bilirrubina Directa
DS	Desviación Estándar	BI	Bilirrubina Indirecta
TGO	Transaminasa Glutámica Oxalacética		
TGP	Transaminasa Glutámica Pirúvica		
FA	Fosfatasa Alcalina		
GGT	Gama Glutáril Transaminasa		
BUN	Nitrógeno Ureico		

De la misma forma se realizó análisis de los exámenes de laboratorio previo a la toma de la biopsia del implante. En el que se observa discreta elevación de la Bilirrubina Directa en el grupo 1 (*metilmetacrilato simple*), no siendo tóxica. Por otro lado se observa elevación igualmente discreta de la Transaminasa Glutámica Pirúvica en el grupo 1 y 2 de igual manera sin toxicidad.

La Fosfatasa Alcalina se encontró elevada en el grupo 2 (*metilmetacrilato + Jibia al 10%*) con relación a los otros dos grupos, sin embargo no es tóxica.

Todo lo anterior demuestra que prácticamente ninguno de los tres cementos óseos fue nefrotóxico o hepatotóxico.

**PRUEBAS DE LABORATORIO
PREVIAS A LA TOMA DE BIOPSIA DEL IMPLANTE
(ANOVA)**

Pruebas de Laboratorio	Grupo 1 con Metilmetacrilato	Grupo 2 con MMA + 10% Jibia	Grupo 3 con MMA + 30% de Jibia	Significación Estadística
BD	M 1.4 (DS 3.35)	M 0.27 (DS 0.46)	M 0.57 (DS 0.53)	0.40
BI	M 0.31 (DS 0.17)	0.51 (DS 0.42)	M 0.43 (DS 0.33)	0.53
TGO	M 31.57 (DS 5.25)	M 32.04 (DS 6.13)	M 26.32 (DS 4.2)	0.10
TGP	M 44.17 (DS 14.5)	M 46.2 (DS 19.5)	M 32.05 (DS 6.4)	0.17
FA	M 32.3 (DS 18.1)	M 94.03 (DS 161.9)	M 40.3 (DS 13.0)	0.43
GGT	M 10.24 (DS 4.3)	M 11.5 (DS 7.6)	M 8.6 (DS 3.1)	0.62
UREA	M 40.89 (DS 4.9)	M 39.7 (DS 3.8)	M 45.1 (DS 8.6)	0.25
CREATININA	M 1.2 (DS 0.29)	M 1.18 (DS 0.15)	M 1.18 (DS 0.20)	0.72
BUN	M 27.63 (DS 2.4)	M 24.3 (DS 4.7)	M 25.40 (DS 2.4)	0.20

Abreviaturas:

M	Media	BD	Bilirrubina Directa
DS	Desviación Estándar	BI	Bilirrubina Indirecta
TGO	Transaminasa Glutámica Oxalacética		
TGP	Transaminasa Glutámica Pirúvica		
FA	Fosfatasa Alcalina		
GGT	Gama Glutaril Transaminasa		
BUN	Nitrógeno Ureico		

A través de la prueba de Chi-cuadrada se analizó el índice de toxicidad, logrando una significación estadística de 0.07.

ÍNDICE DE TOXICIDAD

Toxicidad	Grupo I con MMA	Grupo II Con MMA + Jibia 10%	Grupo III con MMA + Jibia 30%	Total
No tóxico	3 (42.9%)	7 (100%)	7 (100%)	17 (81.0%)
Sí tóxico	4 (57.1%)	0	0	4 (19.0%)
Total	7 (100%)	7 (100%)	7 (100%)	21 (100%)

PRUEBA DE CHI-CUADRADA

	Valor	df	Significación estadística
Chi-cuadrada	9.882 ^a	2	0.07

Con la intención de conocer la homogeneidad de las variables se realizó la prueba estadística de Levene, resultando que no era estadísticamente significativo. Por lo que posteriormente se decide realizar la prueba de Kruskal-Wallis, así como su valorar la Mediana con Rangos Intercuartiles, siendo igual que la prueba de Chi-Cuadrada estadísticamente significativo.

EXAMEN DE HOMOGENEIDAD DE LAS VARIABLES

ÍNDICE DE TOXICIDAD

Estadística	Significancia
Levene	Estadística
16.66	0.00

PRUEBA KRUSKAL-WALLIS

EXAMEN ESTADÍSTICO a, b*

	Índice de Toxicidad
Chi-Cuadrada	9.282
df	2
Asignación Significativa	0.010

* a - Kruskal-Wallis

* b - Grupo Variable. Tipo de Animal

ÍNDICE DE TOXICIDAD - MEDIANA CON RANGOS INTERCUARTILES

	Grupo 1 con Metilmetacrilato	Grupo 2 con MMA + 10% Jibia	Grupo 3 con MMA + 30% de Jibia	Significación Estadística
Índice de Toxicidad	0.5 (0-2.5)	0	0	0.010

Mediante la prueba de Chi-Cuadrada se analizó la osteointegración de los cementos óseos, obteniendo un resultado estadísticamente significativo con lo cual se demuestra una mejor osteointegración de los cementos modificados con Jibia.

OSTEOINTEGRACIÓN

Osteointegración	Grupo I con MMA	Grupo II con MMA + Jibia 10%	Grupo III con MMA + Jibia 30%	Total
Sí se integró	3 (42.9%)	7 (100%)	7 (100%)	17 (81.0%)
No se integró	4 (57.1%)	0	0	4 (19.0%)
Total	7 (100%)	7 (100%)	7 (100%)	21 (100%)

PRUEBA DE CHI-CUADRADA

	Valor	df	Significancia estadística
Chi-cuadrada	9,882 ^a	2	0.07

14) DISCUSIÓN.

La utilización de diferentes materiales para cráneooplastia y la evaluación en la biocompatibilidad de los mismos, ha sido uno de los grandes retos de la medicina reconstructiva. Con el propósito de encontrar el sustituto óseo ideal para reparar defectos craneales, a través de la historia de la medicina se han hecho múltiples intentos con este fin. Dentro de los antecedentes, el uso de metilmetacrilato simple ha permitido en parte resolver las necesidades de resistencia, moldeamiento y estética.

Sin embargo, la osteointegración de implantes aún tiene dificultades con relación a la viabilidad y la conservación de características biofísicas. Los resultados obtenidos en la presente investigación nos permiten catalogar al implante de metilmetacrilato mas Jibia (*Sepia officinalis*) como un potencial sustituto en defectos óseos. Durante el seguimiento del experimento no se presentaron datos de rechazo o infección secundarios al implante y la evaluación histopatológica reveló excelente aceptación al encontrarse exclusivamente en cuatro casos datos de inflamación, los cuales fueron exclusivamente en el grupo de metilmetacrilato simple. La probable explicación biológica de tal aceptación está en relación con la integración del hueso del conejo con las cargas de origen natural de la Jibia (*Sepia officinalis*), que al realizarle estudios de histoquímica de manera independiente (Masson, PAS, Reticulina), se demostró componente a base de colágena.

De acuerdo a los resultados obtenidos de temperatura de fraguado se observó que a mayor cantidad de partículas de Jibia, la temperatura de fraguado es menor mostrando 60°C como máximo para el cemento sin carga y de 55°C y 48°C con 10% y 30% de carga respectivamente. Con lo cual el cemento con 0% de carga muestra la temperatura mayor la cual es cercana a la temperatura de desnaturalización de las proteínas (67°C), entonces es probable que debido a la temperatura la parte receptora del cemento genera cierta inflamación aguda provocando una menor adherencia y por lo tanto una mala osteointegración.

Otra probable explicación a la variabilidad de integración del metilmetacrilato es

el hecho de que debido al menor tiempo de fraguado que este posee, al momento de colocarse pudo haber sucedido que el cemento ya había iniciado a fraguarse, con lo cual limita que el cemento se introduzca por las microcavidades óseas.

Cabe mencionar que la Food Drug Administration de los Estados Unidos en su guía sobre requerimientos de biocompatibilidad para implantes neurológicos⁹⁴ no menciona cuantas especies son necesarias, en cambio la ASTM si recomienda hacerlo en conejos, sin mencionar otra especie.

15) CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, nos permiten obtener las siguientes conclusiones:

En la primera etapa se realizaron análisis a la *Sepia Offinialis* (Jibia), en ellos se muestra la presencia de una gran cantidad de carbonato de calcio, además de colágeno y humedad, por lo cual, inferimos que el material posee una gran importancia para su posible uso como material biocompatible en cementos óseos acrílicos.

Para la síntesis de las perlas de Poli(metacrilato de metilo-estireno), además del control térmico el pequeño diámetro de las partículas, permitió obtener homogeneidad en el tamaño molecular (baja dispersidad), con distribución unimodal.

Para el cemento, la estabilidad de la parte líquida mostró un pequeño cambio del 3% en viscosidad, quedando por debajo del 10% que establece la norma.

Con respecto a la determinación de la temperatura y el tiempo de fraguado del cemento, se tiene que el cambio en la temperatura máxima se afecta con la cantidad de carga y no con el tamaño de partícula agregada, obteniéndose que a mayor cantidad de carga, la temperatura máxima disminuye. Con relación al tiempo de fraguado, a mayor cantidad mayor es el tiempo de fraguado, incrementándose más con la carga de 400, después la de 270 y finalmente la de finos.

Por otra parte, los valores obtenidos de resistencia a la compresión, muestran que para todas las composiciones de 0%, 10% y 30% de carga, para los tres tamaños de partículas utilizados se superan los valores establecidos por las normas ISO y ASTM de 70 MPa. En referencia a los composites con presencia de 50%, solo las partículas de 270 superan claramente el valor mínimo, mientras que las composiciones con partículas de la malla 400 y finos quedan en el límite del requerimiento.

Los valores obtenidos de resistencia a la tracción muestran un ligero incremento

con diez por ciento de carga, observándose que al incrementar la carga, la resistencia disminuye. Con relación al módulo elástico, muestra como asciende dicho valor con respecto al incremento de cantidad de carga.

El esfuerzo máximo a la flexión en general mostró una tendencia a disminuir al ir agregando más cantidad de carga. Solo los composites con 0%, 10%, 30% de carga superan el valor mínimo requerido por la norma de 50 MPa, mientras que los que contiene un 50% de carga quedan por debajo de dicho valor.

La incorporación de cualquier tamaño de partículas a la matriz del cemento óseo, causó una disminución en el valor de la tenacidad a la fractura (K_{Ic}). Los valores obtenidos para todos los composites se encuentran dentro de los intervalos de valores reportados en la literatura.

En el análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB), de la superficie de fractura, se detectó la presencia de poros, aglomerados de sulfato de bario y Jibia, lo cual influyó en una caída de las propiedades mecánicas y en el tipo de fractura que muestran, en los diferentes tipos de prueba. Para los ensayos de tracción se encontró que el mecanismo de fractura predominante es del tipo transgranular. En el ensayo de flexión se observó un mecanismo de fractura intergranular o de carácter rugoso. En la tenacidad a la fractura el mecanismo de fractura predominante fue del tipo rugoso.

El comportamiento dinámico muestra incrementos en los módulos de almacenamiento y pérdida al ir aumentando la cantidad de carga. La excepción se tuvo con 50% de carga cuando se utilizan partículas de malla 270.

En términos globales para el comportamiento mecánico, se tiene que el 50% de carga en el composite es excesivo si se pretende cumplir con las normas mencionadas.

El uso de metilmetacrilato más Jibia (*Sepia officinalis*) al 10% y 30% demostró excelente biocompatibilidad en conejos adultos con mínima respuesta inflamatoria.

esto debido a cuatro factores, el primero es a la menor temperatura de fraguado, disminuyendo la posibilidad de desnaturalización de las proteínas, segundo al mayor tiempo para el fraguado, lo cual permite un mejor manejo del cemento, tercero a la gran cantidad de calcio y cuarto al colágeno existente en la Jibia, estos dos últimos puntos como carga natural. Por otro lado la Jibia es un compuesto realmente económico y fácil de conseguir.

16) BIBLIOGRAFÍA

1. Jarcho, M. (1981). "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics". *Clinical Orthopedics*, June-1981, (157): 259-278.
2. D'Antonio, J.; Township, M.; Capello, W. N. And Manley, M. T. (1996). "Remodeling of Bone around Hydroxyapatite-Coated Femoral Stems". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, August-96, 78-A (8): 1226-1234.
3. Charles, A. (2001). "Calcium aluminate cement". *American Ceramic Society Bulletin*; Columbus; Aug-01, 80(8):71-73.
4. Whiteside, L. A. (1999). "Orthopedic Crossfire, The All-Polyethylene Cemented Socket: Press-Fit Osteointegration Is Superior". *Orthopedic*, 22 (9): 829
5. Venhoven, B. A. M.; de Gee, A. J.; Werner, A. and Davidson, C. L. (1994). "Silane treatment of filler and composite blending in a uno-step procedure for dental restoratives". *Biomaterials* 1994, 15(14): 1152-1156
6. Sabokbar, A.; Fujikawa, Y.; Murray, D. W. and Athanasou, N. A. (1997). "Radio-Opaque Agents in Bone Cement Increase Bone Resorption". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 79-B (1): 129-134.
7. Briscoe, B. J.; Chateauminois, A. and Parsonage, D. (2000). "Indentation Behaviour of the Polymer Third Body Generated in a PMMA/STEEL Fretting Contact". *Polymer Preprints*, 41(1): 1466-1467.
8. Molino, L. N. and Topoleski, D. T. (1996). "Effect of BaSO₄ on the Fatigue Crack Propagation rate of PMMA bone Cement". *Journal of Biomedical Materials Research*, 31: 131-137.
9. Borzacchiello, A.; Ambrosio, L. and Nicolais, L. (1998). "Comparison between the polymerization behavior of a new bone cement and a commercial one: modeling and in vitro analysis". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9: 835-838.
10. Yang, J. M. (1997). "Study of polymerization of acrylic bone cement: effect of HEMA and EGDMA". *Journal Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, 43, 54-61.
11. Morejón A., L. (1999), *Cementos Óseos Acrílicos Modificados con*

Hidroxiapatita. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería.

12. Guggenberger, R. and Weinmann W. (2000) "Exploring beyond methacrylates". American Journal of Dentistry, 13 (Special Issue), 83-85.
13. Rodríguez V., J; Serrano O., J. L.; Canales C., V.; Herrera R., A.; Suñen S., E. 1990. "Estudio de las propiedades mecánicas y químicas del cemento acrílico extraído de prótesis de cadera". Rev. Ortop. Traum. 361B (354-363).
14. Cabanela, M. E. (1999). "Primary Femoral Fixation Options, Use of Hydroxyapatite: A Noncemented Fictio?". Orthopedics, sep-99, 22(9): 819-821.
15. Planell J.A.; Ginebra M. P.; Fernandez E.; Khairoun I.; Clement J.; Gil F. J. And Driessens F. C. M. (1999). New trends in two families of bone cements: acrylics and calcium phosphate bases". Revista Mexicana de Física, 45: 49-53 suppl.
16. Ritter, M. A. (1999). "Orthopedic Crossfire, The All-Polyethylene Cemented Socket May Still Be the Best Choice". Orthopedic, 22 (9): 827-828
17. Dzul, C. R.; Vargas C., R. F. Y Cauich R., J. V. (2000). "Estudio de la miscibilidad en metacrilatos utilizados para cementos óseos". Congreso Cuernavaca. :74-75.
18. Chuil, A. C.; Vargas C., R. F.; Cauich R., J. V. y Maciel C. A. (2000). "Efecto del tamaño de partículas del polímero base en las propiedades mecánicas de cementos óseos". Congreso Cuernavaca.
19. Danone World Newsletter. Pagina web: <http://www.danonenewletter.fr/esp/news19/titre1.html>
20. Leeson, C. R.; Leeson, T. S. and Paparo, A. A. (1987). Histología. Editorial Interamericana 5a. edición. Pág. 132-179
21. Cummings
22. González M., J. Y Serrano F., S. (1995). Medicina Interna. Enfermedades Óseas. Decimotercera edición, Madrid: Pág. 1064-1089.
23. Schumacher-Mariénfrid. (1978). Compendio de Histología humana. Editorial Nacional. Pág. 15-56
24. Junquera, L. C. Y Carneiro, J. (1996). Histología Básica. Editorial Masson.

Cuarta edición. Pág. 121-141

25. Informédica. Página web: <http://www.informedica.com.ar/numero4/calcio.html>
26. Kennedy, J. G.; O'Grady, P.; McCarthy, D. R.; Johnson S. J.; Hynes, D.; Walsh, M.; McManus, F.; Salih, E.; Gouverneur, M. and Fitzpatrick, J. (2000). "An Investigation Into the Role of Oxygen Free Radical Scavengers in Preventing Polymethylmetacrylate-Induced Necrosis in an Osteoblast Cell Culture". *Orthopedics*, may 2000, 23 (5): 481-485.
27. Cable, T. D.; Sloan, P. A. and Kaufer, H. (1997). "Acute Tubular Necrosis of an Allograft Kidney following Total Hip Replacement". *Sep-97, 79-A (9): 1402-1403*.
28. Huiskes, R. (1980). "Some fundamental aspects of human joint replacement, SectionII: Heat generation and conduction analyses of acrylic bone cement in situ". *Acta Orthop. Scan. Suppl. 185, 43-105*.
29. Miller B. D.; Tarr, R. R.; Gruen, T. A. and Clarke, I.C. (1980). "Range of motion of hips: practical design considerations. *Trans. Orthop. Res. Soc. 1: 351*.
30. Wiley, J. (1986). "A Reinvestigation of Reported H-NMR Spectra of Poly(styrene-co-methyl methacrylate)". *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Part A. Vol.24: 3145-3149*.
31. Kindt L., T.; Smith, D. B. and Jensen, J. S. (1995). "Innovations in acrylic Bone Cement and Application Equipment". *Journal of Applied Biomaterials, 6: 75-83*.
32. Anders, G. And Sandersjö, G. A. (1995). " Low Polymerization temperature with Boneloc". *Acto Orthop. Scand. 66(3): 218-219*.
33. Ling, R. S. M. (1983). *Proceedings of Symposium on Revision Arthroplasty; Duckworth, T., ed. London: Franklin Scientific publications; 14*.
34. Zamudio, L. (1995). *Breviario de Ortopedia y traumatología. Ediciones científicas, La Prensa Medica Mexicana. Capitulo 4*
35. Crenshaw, A. H. (1996). *Campbell Cirugía ortopédica. Editorial Medico panamericana. Octava edición. Vol. I. Pág. 345-629*
36. Skinner, H. B. (1998). *Diagnóstico y tratamiento en ortopedia. Editorial Manual Moderno. Primera edición. Pág. 1-40*
37. Ling, R.S.M. (1978). *Complicaciones de las artroplastias totales de cadera*.

Editorial Salvat.

38. Munuera, L. Y García C., E. (1989). La prótesis total de cadera cementada. Editorial Interamericana-Mc Graw-Hill. Primera edición. Pág. 5-28, 101-110
39. Haas, S. S.; Bauer, M. and Dickson, G. (1975). "A Characterization of Polymethylmetacrylate Bone Cement". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 57-A (3): 380-391.
40. Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry an Introduction*. Third edition. Oxford University. Pag.167-204
41. Brauer, C. M.; Stein Berger, D. R. And Stan bury, J.W. (1986). *Journal Biomed Mater. Rev.* 20: 839.
42. Smith, D. B. and Fensen, J. S. (1995). " Innovations. Inrenylie bone cement. And application equipment". *J. Applied Biomat*, 6: 75-87.
43. Hansen, D. and Jensen, J. S. (1992). " Additional Mechanical Tests of bone cements". *Acta Orthopedica Bélgica*, 58(3): 268-271
44. Bishop, N. E.; Ferguson, S. and Tepic, S. (1996). "Porosity Reduction in Bone at the Cement-Stem Interface". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 78-B (3): 349-356.
45. Bose, S.; Myers, T.; Bandyopadhyay and Hoosick, H. L. (2000). "Polymer-Ceramic Composites for Bone Graft Applications". *Polymer Preprints*, 41(2): 1620-1621.
46. Mir sky, E. C. and Einhorn, T.A. (1998). "Current Concepts Review Bone Densitometry in Orthopedic Practice". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 80-A (11): 1687-1698.
47. Wilkins, T. J.; Devendra, D.; Dequeker, J. And Luyten, F. P. (2001). " Bone Densitometry is not a good predictor of hip fracture". *British Medical Journal*. Oct 6, 323(7316): 795-802.
48. Shinzato, S.; Nakamura, T.; Kokubo, T. and Kitamura Y. (2001). "A new bioactive bone cement: effect of glass bead filler content on mechanical and biological properties". *Journal Biomed Mater Res. Mar-15*. 54(4): 491-500.
49. McCaskie, A. W.; Barnes, M.R.; Lin, E.; Harper, W. M. and Gregg, P.J. (1997). "Cement Pressurization During Hip Replacement". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 79-B (3): 379-384.
50. Wang, J. S.; Franzen, H.; Larsen, S. T. and Lidgren, L. (1995). "Does Vacuum

- Mixing of Bone Cement Affect Heat Generation Analysis of Four Cement Brands". *Journal of Applied Biomaterials*, 6:105-108.
51. Norman, T. L., Kish, V.; Blaha, J. D.; Gruen, T. A. and Hustosky, K. (1995). "Creep characteristics of hand- and vacuum-mixed acrylic bone cement at elevated stress levels". *Journal of Applied Biomaterials*, 29:495-501.
 52. Wilkinson, J. M.; Eve Leigh, R.; Hammer, A. J.; Milner, A.; Miles, A. W. and Schockley, I. (2000). "Effect of mixing technique on the properties of acrylic bone-cement: a comparison of syringe and bowl mixing systems". *Journal Arthroplasty*, 15 (5): 663-667.
 53. Graham, J.; Pruitt, L.; Rise, M. and Gundiah, N. (2000). "Fracture and Fatigue properties of acrylic bone cement: the effects of mixing method, sterilization treatment, and molecular weight". *Journal Arthroplasty*, 15 (8): 1028-1035.
 54. Elvira, C.; Vázquez, B. and San Román, J. (1998). "Acrylic Bone Cements Incorporating Polymeric Active Components Derived From Salicylic Acid: Curing Parameters and Properties". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9: 679-685.
 55. Krause, W.; Mathis, R. S. and Grimes, L. W. (1988). "Fatigue properties of acrylic bone cement: S-N, P-N and P-S-N data". *Journal Biomed. Mater. Res.*, 22(A3): 221-244.
 56. Lee, A. J. C.; Ling, R. S. M. and Van gala, S. S. (1978). "Some Clinically relevant variables affecting the mechanical behavior of bone cement". *Arch. Orthop. Traume. Surg.*, 92(1).
 57. Lautenschlager, E. P.; Marshall, G. W.; Marks, K. E.; Schwartz, J. And Nelson, C. L. (1976). *Journal Biomed. Mater. Res.*, 10: 837.
 58. Lewis, G. and Austin, E. (1994). "Mechanical Properties of vacuum-mixed Acrylic Bone Cement". *Journal of Applied Biomaterials*, 5: 135-141.
 59. Lynne, C. and Hungerford, D. S. (1987). "Cement Disease". *Clinical Orthopedics and Related Research*, (225): 192-205.
 60. Nguyen, N. C.; Maloney, W. J. And Dauskardt, R. H. (1997). "Reliability of PMMA bone cement fixation: fracture and fatigue Crack-growth behavior". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, (8): 473-483.
 61. Sylvestre, A.; Ray, A.; Fernandez, M.; Angled, M. and Plan ell, J. A. (1990). "

- Failure of acrylic bone cements under triaxial stresses". *Journal of Materials Science*, (25): 1050-1057.
62. Groot, K. (1981). "Degradable ceramics". In *Biocompatibility of implant Materials*, Vol.1, D. F. Williams (ed), Boca Raton.
 63. Jarcho, M. (1981). "Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics", *Clint. Orthop. Ralat. Res*, 157: 259-278.
 64. Brighton, C. T.; Fisher, S.; Levine, E.; Reilly, T.; Landsman, A. S.; Williams, J. L. and Thibault, L. E. (1996). "The Biochemical Pathway Mediating the Proliferate Response of Bone Cells to a Mechanical Stimulus". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 78-A (9): 1337-1347.
 65. Frankenburg, E. P.; Goldstein, S. A.; Bauer, T. W.; Harris, S. A. and Poser, R. D. (1998). " Biomechanical and Histological Evaluation of a Calcium Phosphate Cement". *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 80-A (8): 1112-1124.
 66. ISO 10993. *Biological Testing of Medical and Dental Materials and Devices*. 1991.
 67. KLESHCHEVA, M.; BALANDINA, V.; USACHEVA, V. and KOROLEVA, L., (1969). "Determination of the Residual monomer content in some polystyrene plastics by gas chromatography.", *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 11, 2595-2597., *Chem. Abstr.*, 72,
 68. DOWTY, B., CARLISLE, D., LASETER, J., (1975). "New Orleans drinking water sources tested by gas chromatography-mass spectrometry. Occurrence and origin of aromatic and halogenated aliphatic hydrocarbons.", *Environ. Sci. Techno.*, 9: 762.
 69. DOBRINSKIJ, S.I. (1970). "Data concerning problems of industries hygiene and occupational pathology in the manufacture of acrylic polymers". *Gig. Tr. Prof. Zabol.*, 14[11]: 53-54.
 70. Scolnick, B. and Collins, J. (1986). "Systemic Reaction to Methylmethacrylate in an Operating Room Nurse". *J. Of Occupational Medicine*, 28(3).
 71. Waste magazine (2000). Pagina web: <http://www.ideal.es/waste>
 72. Alexander, B. (2000). Pagina web: <http://ourworld.compuserve.com/homepages/BMLSS/Cuttle2.html>
 73. Man gold K. M. (2000). Pagina web: <http://www.hawaii.edu/tree/html>.

74. International Standard, "Implants for surgery-acrylic resin cements" ISO 5833-1992.
75. International Standard, "Biological Testing of Medical and Dental Materials and Devices". ISO 10993-1991
76. Standard Practice for Assessment of Compatibility of Biomaterials for Surgical Implants with Respect to Effect of Materials Muscle and Bone. ASTM F 981-93.
77. Standard Specification for Acrylic Bone Cement. ASTM F 451-95.
78. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D 638-96.
79. Kuptsov, A. H. and Zhizhin, G. N. (1998). Handbook of fourier transforms raman and infrared spectra of polymers. Elsevier.
80. Schulz B., P.; Leslie A., A. y Rubio, E. (1993). Espectroscopia infrarroja. UdeG.
81. Pascual, B.; Vazquez, B. Guchuchaga M.; Ginebra M. P. And Gil. F. J. (1996). "New aspects of the effect of size and size distribution on the setting parameters and mechanical properties of acrylic bone cements". Biomaterials, 17 (5): 509-516.
82. Medel V., L. M. (1999). Cementos óseos acrílicos modificados con hidroxapatita. Tesis de Ingeniería Química de la Universidad de Guadalajara.
83. Trap, B.; Wolff, P. And Jensen, J. S. (1992). "Acrylic Bone Cements: Residuals and Extractability of Methacrylate Monomers and Aromatics Amines". J. Of Applied Biomaterials, 3, 51-57.
84. Grasser, J. D.; Hsu S.; Nagaoka, H. Lyons C.; Nieratko D. and Wise, d. (1995). "Analysis of a pyrrolidone/poly (propylene formulate) restorable bone cement". Journal of Biomedical Materials Research, 29: 1241-1247.
85. Horowitz, S.; Doty, S.; Lane, J. M. and Burstein A. (1993). "Studies of the Mechanism by which the Mechanical Failure of Polymethylmetacrylate leads to Bone Restoration". The Journal of Bone and Joint Surgery, 75-A (6): 802-813
86. Maffezzoli, A.; Ronca, D.; Guida, G.; Pochini, I. And Nicolais, L. (1997). "In-situ polymerization behavior of bone cements". Journals of Materials Science Materials in Medicine, 8: 75-83.

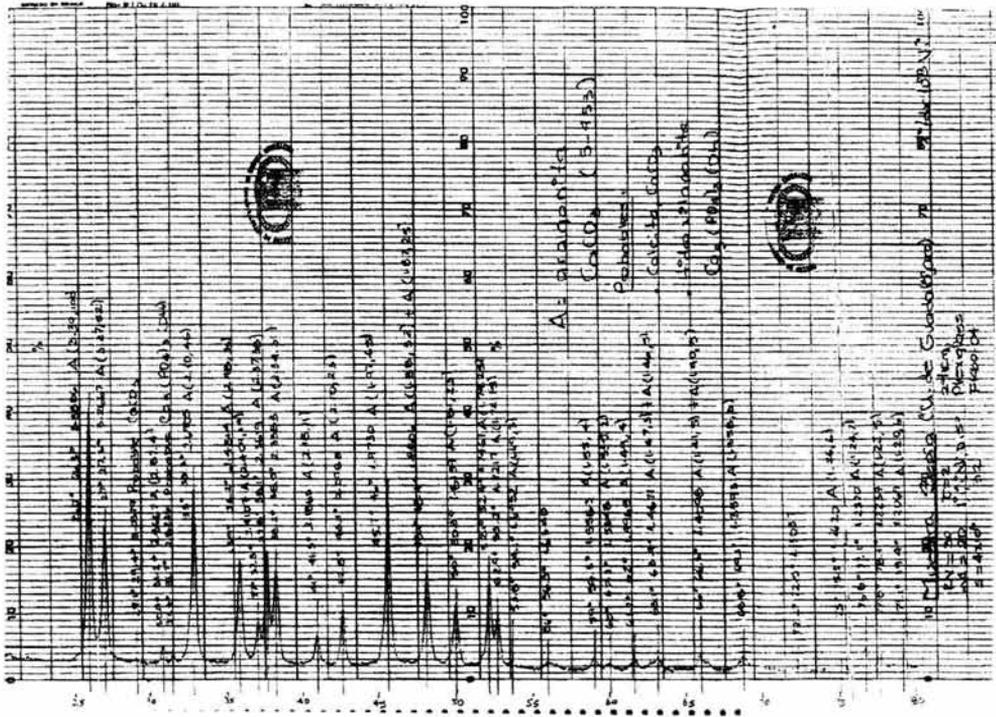
87. Suprapakorn, N. and Dhamrongvaraporn, S. (1998). "Effect of CaCO_3 on the Mechanical and Rheological Properties of a Ring-Opening Phenolic Resin: Polybenzoxazine". *Polymer Composites*, 19 (2): 126-132.
88. Vila, M. M. and Planell, J. A. (1991). "Cementos óseos acrílicos utilizados en la fijación de prótesis ortopédicas. J. Jornadas sobre Biomateriales Poliméricos. San Sebastián 21 y 22 de Noviembre de 1991.
89. Di Maggio, R.; Della V., C., Gialanella, S. and Guerrini, G. (2001). "Macro defect-Free Cements: The Effect of Chemical Composition on Microstructure". *Chem. Mater.*, 13(11): 4335-4341.
90. Freitag, T. A. and Cannon, S. L. (1976). "Fracture characteristics of acrylic bone cement. I. Fracture Toughness". *J. Biomed. Mater. Res.*, 10: 805-828.
91. Sigh, G. C. and Berman, A. T. (1980). "Fracture toughness concept applied to methylmetacrylate". *J. Biomed. Mater. Res.*, 14: 311
92. Beaumont, P.W.R. (1979). "Fracture processes in acrylic bone cement containing barium sulphates dispersions". *J. Biomed. Eng.*, 3: 147-152.
93. Ling, R. S. and Lee, A. L. (1998). Porosity reduction in acrylic cement is clinically irrelevant. *Clint Orthop*, 355: 249-53
94. U. S. Food and Drug Administration-center for Devices and Radiological Health. Guidance on Biocompatibility Requirements For Long Term Neurological Implants: Part 3- Implant Model. Pagina Web: <http://fda.gov/cdrh/ode/627.html>

17) APÉNDICES

- **APÉNDICE A:** Difractograma de Rayos X del polvo de Jibia (*Sepia officinalis*).
- **APÉNDICE B:** Resultados de Temperatura y tiempo de fraguado.
- **APÉNDICE C:** Resultados del ensayo de compresión.
- **APÉNDICE D:** Resultados del ensayo de tracción.
- **APÉNDICE E:** Resultados del ensayo de flexión.
- **APÉNDICE F:** Resultados del ensayo de tenacidad a la fractura.

APÉNDICE A:

DIFRACTÓGRAMA DEL POLVO DE JIBIA.



APÉNDICE B:

TEMPERATURA Y TIEMPO DE FRAGUADO DE LOS COMPOSITES ENSAYADOS.

TEMPERATURAS DE FRAGUADO (°C)

MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	60	59	56	55	52	55	46	47	50	45
2	59	58	57	55	55	50	47	45	39	50
3	62	60	54	53	54	53	50	46	49	43
4	57	58	58	57	51	50	48	46	45	41
Promedio	60	59	56	55	53	52	48	46	46	45
D. Estándar.	1.80	0.83	1.48	1.41	1.58	2.12	1.48	0.71	4.32	3.34

TIEMPO DE FRAGUADO (MIN)

MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	2	3	3.5	2.5	4	5	3.25	6.25	7.5	6.75
2	2.25	3.5	3.75	2.75	4.25	4.75	3.25	6.75	6.5	5.25
3	2.5	3.25	3.5	2.75	4	5	3.5	6.5	6.5	6.5
4	1.75	3	3.25	2.25	4.25	5.25	3.25	6.5	6.75	6.25
Promedio	2.1	3.2	3.5	2.6	4.1	5.0	3.3	6.5	6.8	6.2
D. Estándar	0.28	0.21	0.18	0.21	0.13	0.18	0.11	0.18	0.41	0.57

APÉNDICE C:**ENSAYO DE COMPRESIÓN****RESISTENCIA MÁXIMA A LA COMPRESIÓN (MPA)**

PROBETA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	86.61	80.30	86.92	80.36	82.95	82.14	79.30	75.49	71.03	73.15
2	83.08	74.57	83.56	79.88	81.61	78.67	78.29	79.30	71.36	67.95
3	82.74	77.62	85.36	81.51	85.02	75.36	80.17	76.08	75.19	67.95
4	87.27	78.99	86.85	83.32	80.50	79.45	77.93	77.66	73.84	70.91
5	82.00	74.11	86.30	80.07	80.31	80.84	84.06	75.50	74.25	71.01
6	84.80	75.77	82.18	80.31	79.59	75.69	77.35	75.87	69.92	72.19
Promedio	84.42	76.89	85.20	80.57	81.66	78.69	79.52	76.65	72.60	70.53
D. Estándar	2.17	2.49	1.93	1.31	2.02	2.73	2.44	1.53	2.10	2.16

MÓDULO ELÁSTICO DE COMPRESIÓN

PROBETA	P009	P102709	P104009	P10F9	P302709	P304009	P30F9	P502709	P504009	P50F9
1	1.28	1.16	1.17	1.23	1.16	1.24	1.19	1.09	1.05	0.93
2	1.23	1.10	1.40	1.31	1.22	1.17	1.16	1.22	1.08	0.97
3	1.24	1.15	1.27	1.20	1.28	1.12	1.21	1.17	1.02	0.99
4	1.33	1.05	1.29	1.12	1.20	1.17	1.05	1.16	0.98	0.92
5	1.31	1.01	1.30	1.17	1.20	1.21	1.27	1.10	1.07	0.96
6	1.26	0.97	1.29	1.19	1.13	1.11	1.16	1.15	1.02	0.96
Promedio	1.28	1.07	1.29	1.20	1.20	1.17	1.17	1.15	1.04	0.95
D. Estándar	0.0379	0.0742	0.0747	0.0623	0.0508	0.0502	0.0746	0.0501	0.0387	0.0276

APÉNDICE D:

ENSAYO DE TRACCIÓN

RESISTENCIA MÁXIMA DE TRACCIÓN (MPA)

MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	32.82	32.69	34.16	36.04	35.46	35.93	29.31	26.71	26.22	24.92
2	33.70	36.52	33.98	33.94	31.84	32.09	28.61	26.95	18.21	30.45
3	33.53	37.26	32.66	33.73	31.21	30.99	29.52	24.28	18.51	30.08
4	32.25	32.34	36.45	35.68	35.02	34.95	34.25	22.78	23.14	24.02
5	28.71	35.54	34.58	35.54	36.65	30.04	32.86	27.08	19.28	26.82
6	34.99	34.45	38.08	35.618	32.81	34.49	29.38	22.49	23.70	28.178
Promedio	32.67	34.80	34.98	35.09	33.83	33.08	30.65	25.05	21.51	27.41
D. Estándar	2.15	2.01	1.95	0.99	2.19	2.37	2.31	2.13	3.30	2.65

MÓDULO ELÁSTICO O MÓDULO DE YOUNG (GPA)

MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	1.430	1.530	2.149	2.041	2.278	3.081	2.660	2.516	2.174	2.310
2	1.489	1.863	2.264	2.466	1.982	2.419	2.951	3.005	2.246	2.535
3	1.660	1.705	1.986	2.281	2.708	2.424	2.470	2.326	2.520	2.785
4	1.480	1.521	2.247	2.125	2.145	2.944	2.890	2.804	2.480	2.079
5	1.315	1.750	2.356	1.876	2.608	2.590	2.740	2.978	2.280	2.210
6	1.338	1.690	2.367	1.988	2.545	2.740	2.765	2.915	2.196	2.252
Promedio	1.45	1.68	2.23	2.13	2.38	2.70	2.75	2.76	2.32	2.36
D. Estándar	0.125	0.13	0.14	0.21	0.29	0.27	0.17	0.28	0.15	0.26

ELONGACIÓN MÁXIMA DE TRACCIÓN (% DE DEFORMACIÓN)

MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	3.8519	3.3165	2.2077	2.4535	2.5457	2.0529	1.6110	1.0839	1.4266	1.7833
2	3.7065	3.4695	2.5049	1.7519	2.7800	1.4875	1.5927	1.4475	1.3170	2.2147
3	3.5251	3.7846	2.3521	2.0216	1.6545	1.8702	1.6406	1.2926	1.1865	2.0484
4	3.6199	3.0778	2.5278	2.4426	2.0753	1.8111	1.9189	1.0943	1.5397	1.6556
5	3.2980	3.0430	2.2077	2.1695	1.9050	1.9328	1.7502	1.3727	1.2724	1.4315
6	4.0952	3.2586	2.1329	2.6431	1.9294	1.9189	1.4910	1.2265	1.5423	2.0894
Promedio	3.68	3.33	2.32	2.25	2.15	1.85	1.67	1.25	1.38	1.87
D. Estándar	0.27	0.27	0.17	0.33	0.35	0.19	0.149	0.147	0.146	0.30

APÉNDICE E:**ENSAYO DE FLEXIÓN
RESISTENCIA MÁXIMA A LA FLEXIÓN**

NO. MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	60.68	58.06	55.64	56.89	54.46	51.43	50.88	48.15	45.62	41.02
2	59.83	54.51	54.97	55.91	57.41	50.61	55.26	53.26	44.83	44.50
3	61.35	55.28	58.34	53.59	52.68	54.69	56.62	49.58	48.95	45.39
4	62.47	57.39	57.41	54.28	51.86	53.64	51.71	50.06	47.05	45.71
5	61.92	55.39	55.17	54.19	52.93	52.12	52.98	51.24	46.34	42.53
Promedio	61.31	56.22	56.31	54.97	53.87	52.50	53.49	50.46	46.56	43.83
D. Estándar.	1.00	1.48	1.49	1.37	2.19	1.66	2.41	1.92	1.57	2.00

APÉNDICE F:

ENSAYO DE TENACIDAD A LA FRACTURA

K_{Ic} (MPA * M^{1/2})

NO. MUESTRA	P00	P10270	P10400	P10F	P30270	P30400	P30F	P50270	P50400	P50F
1	1.28	1.29	1.09	1.34	1.09	1.24	0.67	0.66	0.50	0.64
2	1.49	1.30	1.10	1.44	1.14	1.40	0.77	0.65	0.60	0.77
3	1.52	1.35	1.06	1.25	1.12	1.07	0.59	0.76	0.67	0.68
4	1.28	1.35	1.15	1.20	1.28	1.46	0.71	0.77	0.68	0.72
5	1.27	1.22	1.13	1.43	1.08	1.32	0.70	0.65	0.51	0.69
Promedio	1.37	1.29	1.11	1.33	1.14	1.30	0.69	0.70	0.59	0.70
D. Estándar.	0.13	0.04	0.03	0.11	0.08	0.15	0.06	0.06	0.09	0.05