

# Cementos óseos acrílicos modificados con hidroxiapatita. Parte II. Propiedades mecánicas estáticas y comportamiento bioactivo

**Lizette Morejón Alonso, José Angel Delgado García-Menocal, Eduardo Mendizábal Mijares,\* Natalia Davidenko, Alicia Quiroz Farias,\* Maria Pau Ginebra,\*\* Javier Gil Mur,\*\* Josep Anton Planell.\*\***

Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Cuba. Avenida Universidad entre Calles Ronda y G, El Vedado, Ciudad de La Habana, Código Postal 10400, Cuba. Correos electrónicos: [lizette@biomat.uh.cu](mailto:lizette@biomat.uh.cu), [jolica@infomed.sld.cu](mailto:jolica@infomed.sld.cu). \*Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, México. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco, Código Postal 44430, México. \*\*Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España. Avenida Diagonal, 647, Barcelona, Código Postal 08028, España.

Recibido: 30 de junio de 2006. Aceptado: 8 de noviembre de 2006.

Palabras clave: cementos óseos, polimetacrilato de metilo, propiedades mecánicas, hidroxiapatita, bioactividad.  
Key words: bone cements, polymethylmethacrylate, mechanical properties, hydroxyapatite, bioactivity.

**RESUMEN.** En la sustitución total de la cadera es habitual el empleo de cementos óseos de naturaleza acrílica para la fijación de los componentes protésicos a la estructura ósea. Los cementos óseos son materiales muy estudiados y la durabilidad a largo plazo de las prótesis indica una efectividad clínica de un 80 % a los 12 a 15 años de implantación. Una de las modificaciones que se investiga desde hace algunos años para incrementar la durabilidad a largo plazo de los cementos es el empleo de rellenos bioactivos en su composición. En este trabajo se analiza la influencia de tres tipos de relleno de hidroxiapatitas silanizadas en las propiedades mecánicas estáticas y de fraguado de cementos óseos de poli(metacrilato de metilo-co-estireno). Se estudió la influencia del tipo y cantidad de relleno en la densidad de los cementos, la resistencia a la compresión y a la tracción. Los resultados indican que la densidad de las muestras aumenta con el contenido de relleno. Con el aumento de este relleno (hasta un 50 %) disminuyen la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción y la deformación a la ruptura, mientras que aumenta el módulo de tracción. Asimismo, se demostró de manera preliminar, por inmersión de las muestras en fluido corporal simulado, el carácter bioactivo *in vitro* de las formulaciones.

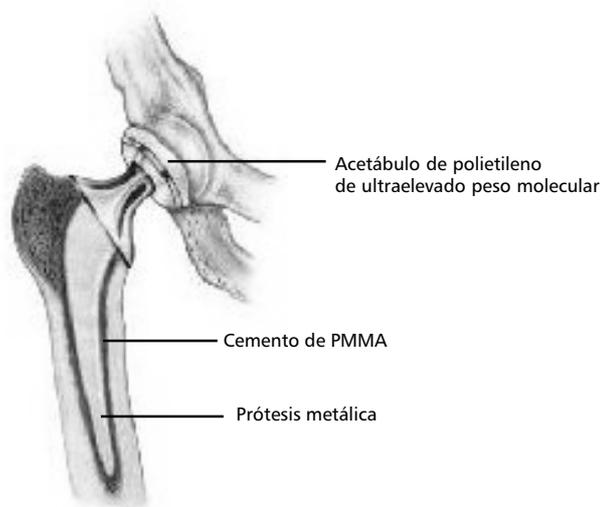
**ABSTRACT.** The use of acrylic bone cement in the total hip replacement is a common procedure to fix artificial prosthesis to bone structure. Acrylic cement has been studied for nearly forty years and the prosthesis long term durability indicates that the clinical efficiency of these cements at 12-15 years of being implanted is about 80 %. One of the new alternatives studied in the field of bone cement is related to acrylic cement modified with bioactive fillers in order to increase their long term use. In this paper we analyze the influence of three types of silanized hydroxyapatite in the mechanical and setting behaviour of poly(methyl methacrylate-co-styrene) bone cements. Physical and mechanical properties such as density, compression and tensile strength of the formulations were studied. The results indicate that the density is increased with the content of fillers and the mechanical behaviour is affected by the content and the type of HA. The presence of agglomerated particles as fillers in the matrix (when less than 50 % of fillers is used) produces a decrease of compression and tensile strengths while the tensile modulus increases with the content of fillers. As a preliminary result, an *in vitro* bioactive behavior of the formulations was obtained by the immersion of the samples in simulated body fluid.

## INTRODUCCION

Al cirujano Inglés Sir. John Charnley se le considera en cirugía ortopédica el creador del actual procedimiento de Artroplastia Total de la Cadera (ATC). En este procedimiento quirúrgico se sustituye la articulación de la cadera dañada por una prótesis artificial. Fig. 1. Este tipo de cirugía había sido infructuosa hasta la década de los sesenta y tuvo su primer éxito clínico reconocido a partir de que Charnley<sup>1,2</sup> sugirió un novedoso método que consistía en una prótesis compuesta por:

- una copa de polietileno de alto peso molecular como acetábulo con el objetivo de disminuir la fricción entre los componentes de las prótesis
- y un cemento de polimetacrilato de metilo (PMMA) autopolimerizable para fijar firmemente a la estructura ósea los componentes protésicos mejorando la distribución de cargas entre la prótesis y el hueso.

A partir de 1968, la *Food and Drugs Administration* (FDA) autoriza el uso masivo de los cementos de PMMA lo que convirtió a las ATC en una técnica tradicional de tal forma que anualmente se colocan cerca de 400 000 prótesis de cadera.<sup>3</sup> En los años ochenta la mayoría de las investigaciones científicas se encamina-



**Fig. 1.** Representación esquemática de la artroplastia total de la cadera (ATC) empleando cementos óseos acrílicos.

ron a perfeccionar la técnica quirúrgica para la colocación de los cementos<sup>4-6</sup> y se determinó que a partir de los 15 años de implantado el material existía cerca de un 80 % de efectividad, lo cual para pacientes jóvenes aun es un tiempo insuficiente.<sup>7</sup> En los años noventa, se hace un mayor uso de las prótesis no cementadas, sin embargo, los resultados a mediano plazo demostraron que tanto las prótesis no cementadas de  $Al_2O_3-Al_2O_3$  como las prótesis recubiertas de hidroxiapatita (HA) por la técnica de *Plasma Spray* poseían una efectividad muy por debajo de las artroplastias con prótesis cementadas convencionales.<sup>7</sup>

Diversas técnicas han sido empleadas desde entonces para tratar de mejorar la biocompatibilidad de los cementos óseos e incrementar la durabilidad de los implantes cementados.<sup>8,9</sup> En este sentido, una de las variantes utilizadas es el relleno de las formulaciones convencionales con partículas bioactivas de hueso inorgánico.<sup>10-13</sup> Este hueso inorgánico puede provenir tanto de un hueso de origen animal como humano. El objetivo es promover la reorganización de los tejidos óseos en la vecindad del implante y que se establezca con el paso del tiempo una unión química implante-hueso que favorezca la durabilidad de las prótesis a largo plazo. Un inconveniente de esta modificación es la posibilidad de transmisión de enfermedades, además del posible rechazo inmunológico que se pueda generar. Debido a ello una atractiva opción es el empleo de rellenos bioactivos de origen sintético en las matrices convencionales de cemento.

Existen reportes previos del empleo de HA como relleno bioactivo de los cementos, sin embargo, los resultados en ocasiones son contradictorios y además de ello, no siempre se especifican claramente las características de los rellenos de partida.<sup>14-18</sup> Los reportes en resumen indican que las propiedades mecánicas de los cementos con rellenos dependen de diferentes factores entre los que se destacan la composición de la matriz, el tipo y concentración de relleno, no obstante, existe consenso en que los que los cementos modificados con rellenos bioactivos podrían resultar en materiales con un mejor comportamiento *in vivo*.<sup>19</sup> Por este motivo, en el presente trabajo se realiza un estudio de la influencia en las propiedades mecánicas estáticas de los cementos óseos con tres tipos de HA a tres diferentes concentraciones en la matriz acrílica. Las HA utilizadas se diferencian en el tratamiento térmico y por tanto, en las propiedades físicas.

Además del estudio de la influencia de la HA en las propiedades mecánicas de los cementos, se llevó a cabo un estudio preliminar del comportamiento bioactivo del cemento con HA *in vitro*. Este tipo de estudio se fundamenta en el hecho de que en los materiales de vidrio o vitrocerámica que se enlazan directamente al hueso *in vivo* se ha podido demostrar que las cinco primeras etapas del mecanismo de enlace pueden simularse en un medio inorgánico, sin presencia de células, siempre y cuando dicho medio contenga los iones necesarios para que el material pueda desarrollar una nueva fase tipo carbonato-hidroxi-

apatita (CHA) en su superficie.<sup>20</sup> Estas condiciones se dan cuando los materiales se ponen en contacto con un fluido corporal simulado (simulated body fluid, SBF, en la literatura anglosajona).<sup>21</sup> Este fluido se caracteriza por contener una composición iónica muy similar a la del plasma humano, sin la presencia de proteínas ni de células. Debido a ello, en la actualidad, los ensayos con SBF son ampliamente aceptados por la comunidad científica en el terreno de los biomateriales como un ensayo para predecir la bioactividad de un material.<sup>22</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

### Polvos de hidroxiapatitas

Se utilizaron tres tipos de hidroxiapatitas que fueron sintetizadas en el laboratorio: a) hidroxiapatita (HAPV) obtenida por precipitación entre  $Ca(OH)_2$  (Sigma) y una disolución acuosa de  $H_3PO_4$  (Merck); b) hidroxiapatita calcinada (HAC), la cual fue preparada calentando HAPV por dos horas a 800 °C; c) hidroxiapatita sinterizada (HAS), la cual se obtuvo manteniendo polvos de HAC por cuatro horas a 1 250 °C en una atmósfera de oxígeno húmedo para evitar deshidroxilación y descomposición.<sup>23</sup> Los rellenos se silanizaron con 3-trimetoxisililpropilmetacrilato para la obtención de las muestras silanizadas: HAPVS, HACS y HASS.<sup>24</sup> Las HA se lavaron tres veces en acetona para garantizar que el silano remanente fuera silano unido químicamente y no retenido por adsorción en la muestra. Los rellenos se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja (Nicolet 5ZDX, Middleton, WI, USA), Difracción de Rayos-X (Siemens D-500, Munich, Germany), se analizó su morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL Electronic Microscope JSM 6400, Tokyo, Japan). Se determinó el área superficial mediante adsorción de nitrógeno (BET) empleando un equipo Micromeritics Inc. ASAP 2000 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) y se determinó la distribución del tamaño de partícula por Difracción Láser en un equipo Sedigraph 5100 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) por dispersión de 1 g de la muestra en agua.

### Cemento

La parte sólida del cemento consistió de 88,0 % en peso de perlas de poli(metacrilato de metilo-co-estireno) (90/10 mol/mol) P(MMA-ST) sintetizadas mediante polimerización en suspensión en el laboratorio. Los pesos moleculares de las perlas

obtenidas se determinaron por Cromatografía de Permeación por Gel (GPC) (Perkin Elmer 410, Wellesley, MA USA). Los pesos moleculares promedio fueron:  $\bar{M}_n = 99\ 000$ ,  $\bar{M}_w = 186\ 000$  y  $\bar{M}_z = 255\ 000$ . La distribución de tamaño de partículas se determinó por Microscopía Óptica (Microscopio Olympus Bx40); se encontró que las partículas eran de forma esférica y con una distribución de tamaños unimodal con diámetro promedio de  $(32 \pm 9)$  nm (Fig. 2). Se empleó además en la composición de la parte sólida un 10,0 % de sulfato de bario (Aldrich, 99 % de pureza) con la finalidad de otorgar radiopacidad al cemento y un 2,0 % de peróxido de benzoilo (Aldrich, 97 % de pureza) previamente recristalizado en metanol. Para la parte líquida de los cementos se utilizó metacrilato de metilo (Aldrich) 99,0 % en peso, 1,0 % de *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (Aldrich) y 80 ppm de hidroquinona (Aldrich). En todos los experimentos se utilizó una relación de parte sólida/parte líquida de 2 g/mL.

### Propiedades físicas y ensayos mecánicos

La determinación de la densidad de las probetas de los cementos óseos se realizó por el método de Arquímedes empleando una balanza Sartorius GMBH y los accesorios del *kit* Sartorius YDK 01. Primeramente, se pesaron las probetas en seco y luego sumergidas en agua destilada. La expresión que se utilizó para los cálculos fue:

$$\rho = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}} - P_{\text{sumergido}}} \cdot \rho_{H_2O}$$

La densidad del agua ( $\rho_{H_2O}$ ) se tomó a la temperatura de la determinación y las probetas utilizadas fueron similares a las empleadas en el ensayo de compresión.

Para la determinación de la resistencia a la compresión del cemento se prepararon probetas cilíndricas de 12 mm de altura y 6 mm de diámetro de acuerdo con lo establecido en la norma ISO 5833-2002.<sup>25</sup> Se empleó una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 20 mm/min. El ensayo de resistencia a la tracción se realizó con probetas planas de forma halterio elaboradas según la norma ASTM. 638-91.<sup>26</sup> La velocidad de separación de las mordazas fue de 1 mm/min. Ambos ensayos se llevaron a cabo después de  $(24 \pm 2)$  h de la preparación de las probetas a una temperatura de  $(23 \pm 2)$  °C y en la atmósfera habitual del laboratorio. Se utilizó una máquina univer-

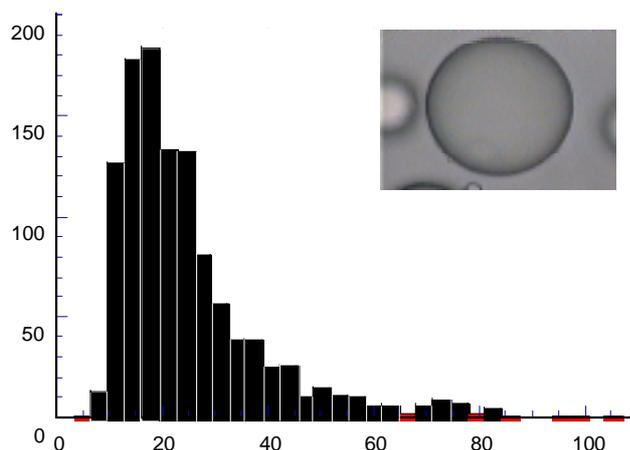


Fig. 2. Distribución de tamaño de partícula de las perlas de P(MMA-ST).

sal de ensayos UNITED 5802 (Huntington Beach, CA), con una celda de carga de 2 kN. Cada valor reportado resulta la media de cinco réplicas.

### Ensayo de bioactividad

Para la determinación de la bioactividad se elaboraron discos de 1,5 cm de diámetro y 1 mm de grosor de cementos sin relleno y con 20 % de HAPVS como relleno de la parte sólida del cemento. Se hicieron fraguar bajo condiciones de temperatura y humedad ambiental. Los discos fueron lavados con agua destilada en baño ultrasónico y se colocaron en 20 mL de SBF a  $(37 \pm 1)$  °C. Se tomaron micrografías con un microscopio electrónico de barrido ambiental ESEM (ElectroScan 2020, Wilmington, MA, USA) de la superficie de los discos al mes de estar en contacto con la disolución SBF.

## RESULTADOS

### Polvos de hidroxiapatitas

Los resultados de la caracterización inicial de los rellenos revelaron sus particularidades: espectros infrarrojos de las tres HA silanizadas (Fig. 3A), difractogramas de Rayos-X (Fig. 3B), distribución de tamaño de partícula (Fig. 3C) y micrografías SEM (Fig. 3D).

En todos los espectros infrarrojos obtenidos se detectaron las bandas típicas de la HA:  $3\ 572\ \text{cm}^{-1}$  vibración de valencia de OH estructural,  $\nu(\text{OH})$ ; banda ancha en  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  de la vibración de valencia OH de agua de humedad,  $1\ 087$  y  $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ , vibración de valencia  $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $962\ \text{cm}^{-1}$  vibración de valencia  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $631\ \text{cm}^{-1}$  vibración de doblaje en el plano  $\delta(\text{OH})$ ,  $601$  y  $571\ \text{cm}^{-1}$  vibración de valencia  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $474\ \text{cm}^{-1}$  vibración de valencia  $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ . Además, se de-

tectan bandas asociadas al agente silanizante (3-trimetoxisililpropilmetacrilato) en la región de  $2\ 945$  y  $2\ 841\ \text{cm}^{-1}$  relacionadas con la vibración de valencia de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  respectivamente, bandas en  $1\ 720$  y  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$  que se corresponden con la vibración de valencia ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) y ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) asociadas al carbonilo del metacrilato unido al silano y un ensanchamiento de las bandas a  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  debido a superposición de las bandas de los enlaces Si-O.

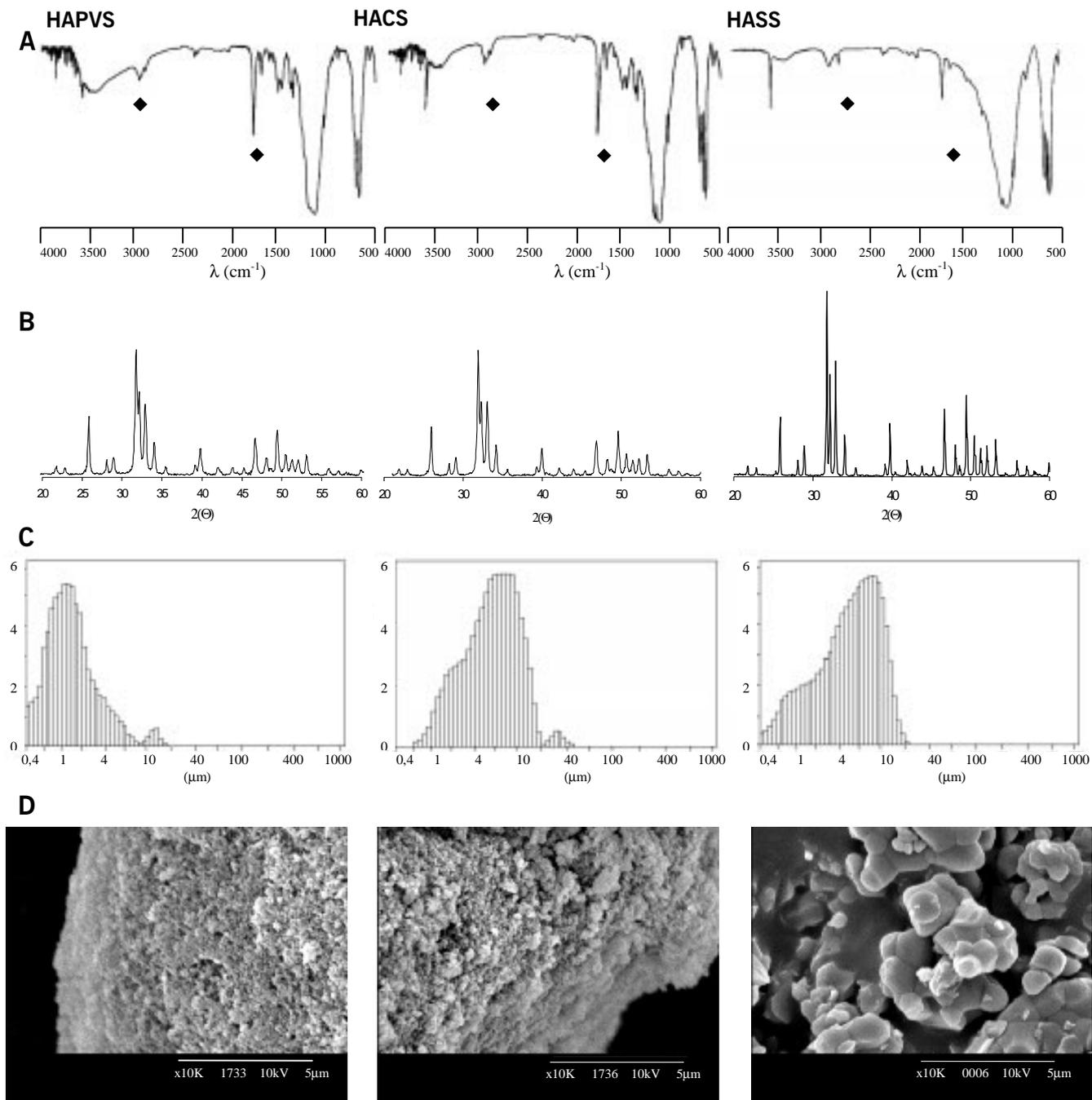
El estudio de la composición de fases por difracción de rayos-X se realizó utilizando el método de Hanawalt y se encontró que la fase cristalográfica presente corresponde a hidroxiapatita y que no se detectan otros tipos de fosfatos de calcio. El análisis de la granulometría de los polvos (Fig. 3C), así como el análisis de la morfología por SEM, indicó que la mayor parte de las partículas de HA se encuentra formando aglomerados.

Los resultados obtenidos del área superficial determinada por el método de BET fueron:  $(31,90 \pm 0,96)\ \text{m}^2/\text{g}$  para la HAPVS,  $(10,40 \pm 0,25)\ \text{m}^2/\text{g}$  para la HACS y  $(0,90 \pm 0,03)\ \text{m}^2/\text{g}$  para la HASS. Como es de esperar se obtiene una disminución del área superficial HAPVS > HACS > HASS debido al tratamiento térmico que recibieron las muestras.

### Influencia de los rellenos de HA en las propiedades de los cementos óseos

#### Propiedades manipulativas

Los cementos preparados con los rellenos silanizados presentaron buenas propiedades desde el punto de vista de su manipulación. Las mezclas resultaron pastas homogéneas con tiempos de fraguado adecuados, por lo cual es factible su empleo en cirugía. Solo la composi-



**Fig. 3.** Caracterización de los polvos de hidroxiapatitas: HAPVS, HACS, HASS. A) Espectros infrarrojos. B) Difractogramas de Rayos-X. C) Distribución de tamaños de partícula. D) Micrografías SEM.

ción del 50 % de relleno con HAPVS no presentó buenas propiedades, lo cual probablemente se deba al pequeño tamaño de partícula encontrado para el polvo de HAPVS y la gran área superficial que ella posee, lo que ocasiona que se adsorba la parte líquida del cemento por el relleno sin que pueda formarse una pasta homogénea.

#### Densidad

Los resultados obtenidos en la densidad aparente revelaron que al aumentar el contenido de HA se originan materiales más densos (Tabla 1). Este resultado es de esperar

ya que la densidad teórica de la HA es de 3,16  $\text{g}/\text{cm}^3$  mientras que la obtenida para el cemento óseo sin relleno es de 1,19  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Sin embargo, el incremento en la densidad determinada experimentalmente es inferior a los valores teóricos esperados según el contenido de relleno, ello se puede asociar al hecho de que los cementos resultantes son materiales con porosidad.

#### Propiedades mecánicas

De los resultados obtenidos de resistencia a la compresión se puede apreciar que la presencia de partículas de HA en la matriz del ce-

mento ocasiona una disminución de esta propiedad (Tabla 1). A medida que la concentración del relleno aumenta la disminución de la resistencia es mayor para todos los tipos de HA. En cuanto a los resultados de módulo de compresión, no se aprecia una tendencia clara. Existen reportes contradictorios dado que ciertos autores plantean un aumento de la resistencia a la compresión a bajas concentraciones de HA (8 %), esto se debe a que las partículas de HA en bajas concentraciones se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz y se comportan como

concentradores de carga ayudando a aumentar la resistencia del material, pero si la concentración de HA aumenta hasta un 14 % se detecta una disminución en la resistencia compresiva debido a que puede ocurrir una distribución no homogénea de la HA, lo que origina una agregación de las partículas con poca adhesión a la matriz y por tanto, se produce una disminución de este indicador.<sup>27</sup> Otros autores reportan que la resistencia a la compresión disminuye con el empleo de HA como relleno debido a la formación de aglomerados de HA.<sup>28</sup> En el caso estudiado, la disminución de la resistencia a la compresión de los cementos modificados con HA puede ser atribuible a la microestructura de la HA. El análisis SEM demostró que todos los tipos de HA empleados en este trabajo se encuentran formando aglomerados, (Fig. 3D), y constituyen puntos débiles que se rompen cuando un esfuerzo mecánico es aplicado. Por este motivo, incrementos en la cantidad de HA resultan en una menor resistencia a la compresión. No obstante, para todas las formulaciones de cemento la resistencia a la compresión es superior a los 70 MPa que exige la norma ISO 5833 de cementos óseos,<sup>25</sup> se encuentran del orden del cemento comercial Surgical Simplex P (Stryker Howmedica, UK) ensayado en este trabajo y de lo reportado para la resistencia a la compresión de los cementos comerciales 77 a 122 MPa.<sup>29,30</sup>

Por otro lado la resistencia a la tracción de los cementos con 10 % de HA resultan similares a los del cemento sin relleno, (Tabla 1). Sin embargo, con el incremento en la cantidad de relleno disminuye la re-

sistencia a la tracción significativamente. El módulo de elasticidad ( $E_t$ ) aumenta y la deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) disminuye. Islas Blancas *et al.* detectaron una disminución del módulo de tracción cuando se emplea HA como relleno resultado de un deficiente mezclado y de la baja adhesión entre el relleno y la matriz.<sup>28</sup> Sin embargo Chu *et al.* reportaron un incremento de 2,0 a 2,25 GPa en el módulo de flexión determinado por el método de los tres puntos cuando se emplea hasta un 20 % de relleno de HA en un cemento comercial.<sup>17</sup> El hecho de que la HA empleada en el presente trabajo se haya modificado superficialmente con un agente silanizante contribuye a mejorar la adhesión matriz-relleno, por lo cual es de esperar un incremento en el módulo. La disminución de la deformación (elongación) a la ruptura se debe a que el relleno es rígido y no se deforma en la misma medida que la matriz, además, como se ha mencionado antes, el relleno se encuentra formando aglomerados que debilitan tanto la resistencia la tracción como la elongación a la ruptura.

#### Comportamiento bioactivo

La inmersión de discos de cemento sin modificar en disolución de SBF no reveló ningún cambio en la morfología de las superficies de las muestras. Sin embargo, las micrografías SEM de los discos de cemento con 20 % de HAPVS revelan la transformación en la morfología de la superficie al estar inmersos en SBF (Fig. 4). En la micrografía obtenida antes de sumergir el material en SBF (Fig. 4A) se puede observar una superficie irregular constituida por los componentes del sistema. Al mes de estar en contacto con el flui-

do (Fig. 4B y C) puede observarse la superficie del sistema recubierta por una nueva capa constituida por partículas de forma acicular características de cristallitos de apatita precipitados. Este comportamiento demuestra que la presencia de un cemento acrílico como el PMMA no inhibe el comportamiento bioactivo de la hidroxiapatita silanizada, de tal modo que es muy probable que el sistema ayude en el proceso de osteointegración y regeneración del tejido óseo.

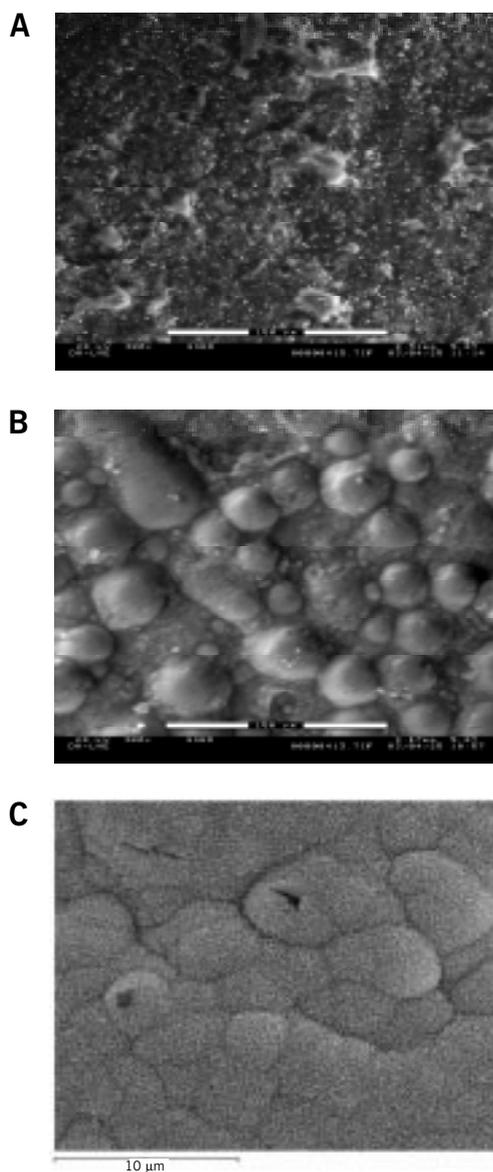
#### DISCUSION

El comportamiento mecánico y a la fractura de los materiales poliméricos y de los cementos óseos en particular, depende de la estructura molecular de los polímeros que lo componen (distribución de pesos moleculares, porcentaje de cristalinidad del polímero, microestructura, etc.) así como de las condiciones de ensayo (temperatura, estado de tensiones de la muestra, dimensiones de la probeta, etc.). La microestructura de los cementos óseos es compleja. Está constituida por diferentes fases: matriz de PMMA y diferentes elementos dispersos (perlas de P(MMA-ST) provenientes de la parte sólida muy adheridas a la matriz, partículas de sulfato de bario con adhesión nula a la matriz, poros de distintas formas y tamaños (Fig. 5), y en este estudio además, partículas dispersas de hidroxiapatita con adhesión variable a la matriz. Los efectos de cada componente se superponen en el comportamiento mecánico del producto final. Las perlas de P(MMA-ST) poseen un efecto reforzante en las propiedades mecánicas de los cementos dado que cuando el frente de grieta avanza se encuen-

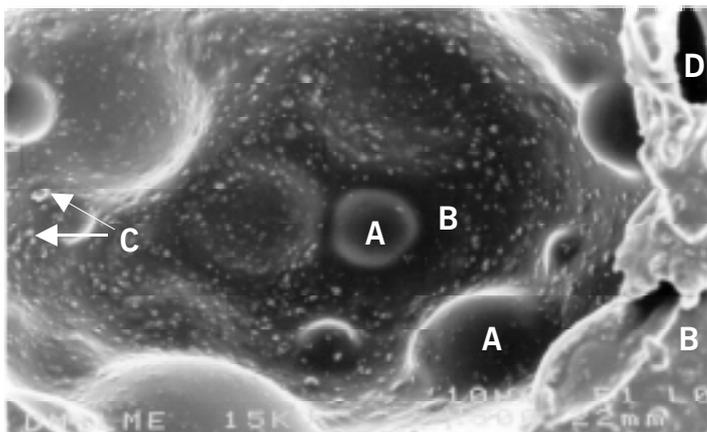
**Tabla 1.** Densidad y propiedades mecánicas estáticas del cemento de P(MMA-ST) modificado con HAPVS, HACS, HASS.

Muestra	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_c$ (MPa)	$E_c$ (GPa)	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (GPa)	$\epsilon$ (%)
Cemento	1,19 ± 0,01	104,4 ± 5,8	1,43 ± 0,11	33,1 ± 0,6	2,2 ± 0,3	1,8 ± 0,2
10HAPVS	1,209 ± 0,003	99,09 ± 2,1	1,44 ± 0,01	30,1 ± 4,0	2,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2
30HAPVS	1,300 ± 0,002	96,4 ± 1,3	1,40 ± 0,03	15,9 ± 5,6	2,8 ± 0,5	0,7 ± 0,3
50HAPVS	1,42 ± 0,02	84,2 ± 7,5	1,2 ± 0,3	7,7 ± 2,6	2,8 ± 0,4	0,3 ± 0,1
10HACS	1,209 ± 0,004	101,3 ± 1,3	1,51 ± 0,01	33,3 ± 3,4	2,3 ± 0,4	1,3 ± 0,3
30HACS	1,296 ± 0,003	91,3 ± 4,1	1,22 ± 0,02	19,2 ± 5,5	2,9 ± 0,5	0,6 ± 0,3
50HACS	1,38 ± 0,03	86,9 ± 2,2	1,34 ± 0,03	11,1 ± 3,4	3,0 ± 0,3	0,5 ± 0,2
10HASS	1,22 ± 0,01	93,6 ± 3,0	1,39 ± 0,02	35,2 ± 4,2	2,3 ± 0,3	1,6 ± 0,2
30HASS	1,28 ± 0,02	89,4 ± 5,4	1,26 ± 0,07	21,3 ± 3,6	2,4 ± 0,5	0,8 ± 0,1
50HASS	1,43 ± 0,02	81,8 ± 3,2	1,21 ± 0,15	13,2 ± 3,3	2,7 ± 0,1	0,5 ± 0,2
Simplex	1,19 ± 0,01	90,9 ± 11,2	1,27 ± 0,18	36,4 ± 2,9	2,1 ± 0,5	2,3 ± 0,3

$\rho$  Densidad.  $\sigma_c$  Resistencia a la compresión.  $E_c$  Módulo elástico a compresión.  $\sigma_t$  Resistencia a la tracción.  $E_t$  Módulo elástico a tracción.  $\epsilon$  Elongación a la fractura.



**Fig. 4.** Micrografías ESEM de la superficie de los discos de cemento con 20HAPVS. A) Antes de SBF. B y C) Después de 1 mes en SBF.



**Fig. 5.** Micrografía SEM de la estructura interna del cemento óseo acrílico sin relleno: A) Perlas de P(MMA-ST). B) Matriz acrílica. C) Partículas de BaSO<sub>4</sub>. D) Poros y defectos.

tra con ellas y al estar estas perlas muy fuertemente adheridas a la matriz constituyen un obstáculo que

frena el avance del frente de grieta. Si el esfuerzo es mayor, el frente de grieta bordea la superficie de las par-

tículas hasta que puede seguir avanzando, por lo que debe recorrer un camino mayor y se produce un mayor consumo de energía para el avance de la grieta, y por lo tanto hay mayor resistencia del material. Las partículas de BaSO<sub>4</sub> poseen un tamaño inferior a las 10 μm, (Fig. 5) y se encuentran dispersas uniformemente en el medio, totalmente sueltas y sin ninguna adhesión a la matriz. La presencia del BaSO<sub>4</sub> en los cementos ha sido reportada como una influencia negativa en el comportamiento mecánico estático del material. La resistencia mecánica puede descender entre un 10 y 20 % con respecto al material radiolúcido en ensayos estáticos, mientras que la tenacidad a la fractura disminuye en más de un 10 % y la velocidad de propagación de grietas aumenta.<sup>31,32</sup> Sin embargo, la vida a fatiga de los cementos con partículas de BaSO<sub>4</sub> ha resultado mejor con referencia a los materiales sin agente radiopaco.<sup>33</sup> Por su parte, el efecto de los poros en el material también es contraproducente sobre las propiedades mecánicas del cemento, ya que los poros favorecen la propagación de grietas por ser puntos concentradores de tensiones. Sin embargo, al disminuir el tamaño del poro se llega a un valor crítico a partir del cual la resistencia a la fractura se hace independiente del tamaño del defecto. Por este motivo, más importante que el porcentaje de porosidad de una muestra, es el tamaño del poro y su distribución, y se considera que cuando este se encuentra homogéneamente distribuido y es muy pequeño puede servir para absorber la energía de la punta de la grieta y así frenarla.

La presencia de las partículas de hidroxiapatita en el seno de la matriz de cemento puede afectar las propiedades mecánicas del sistema en función de su adhesión a la matriz. Cuando las partículas de HA no están silanizadas, estas no quedan adheridas a la matriz y las propiedades mecánicas deben disminuir. Cuando las HA están silanizadas y quedan bien adheridas a la matriz las propiedades pueden mejorar: aumento de la resistencia, el módulo y disminución del porcentaje de deformación por lo que el composite se comportaría como un material más duro y frágil que el cemento sin modificar. Existen referencias de los dos tipos de comportamiento.<sup>34</sup> En este trabajo, si bien las HA están silanizadas y quedan bien adheridas a la matriz se ha determinado que aumenta el módulo, disminuye la defor-

mación a la ruptura, pero disminuye además el valor de la resistencia a la compresión y de la tracción, lo cual se debe a que el relleno se halla en forma de aglomerados.

En resumen el comportamiento mecánico de los cementos óseos es una conjunción del comportamiento de la matriz con el efecto reforzante de las perlas de P(MMA-ST) y el efecto negativo de la presencia de partículas de BaSO<sub>4</sub>, poros y relleno.

Con respecto al comportamiento *in vitro* en el cemento sin modificar no se obtuvieron evidencias de cambio superficiales apreciables al sumergir los especímenes en SBF, sin embargo, en los cementos modificados con 20 % de HAPVS se observó de forma notable la modificación de la apariencia superficial de los discos debido a la nucleación y crecimiento de cristales con morfología similar a las apatitas formando colonias en la superficie de ellos (Fig. 4), por lo que debe esperarse que dicho material implantado en el organismo sea capaz de unirse al hueso mediante un enlace bioactivo fuerte.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se prepararon formulaciones de cementos óseos modificados con tres tipos de hidroxiapatitas con diferente tratamiento térmico. Para lograr la compatibilidad de los rellenos con la matriz acrílica se llevó a cabo el proceso de silanización, el cual fue efectivo según lo que se observó de la caracterización por espectroscopia infrarroja. El análisis morfológico reveló que todas las HA se encuentran formando aglomerados de pequeñas partículas, lo cual ocasiona que las propiedades de resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción y la deformación a la ruptura disminuyan con el contenido de relleno. Se demostró de manera preliminar el carácter bioactivo *in vitro* de las formulaciones por inmersión de las muestras en SBF.

## BIBLIOGRAFIA

- Charnley J. Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery, E.S., Livingston, London, 1970.
- Charnley J. Bonding of Prostheses to bone by cement. **J. Bone Joint Surgery**, **46B**, 518, 1964.
- Organización Mundial de la Salud, Fifty facts from de world Health Report, Global Health situations and trends 1955-2025, 1998.
- Lee A.J.C. The effect of mixing technique and surgical technique on the properties of bone cement. Knochenzement-Symposium, marzo, 1984
- Smith D.B. and Jensen J. S. Innovations in acrylic bone cement and application equipment. **J. Applied Biomat.**, **6**, 75, 1995.
- Hansen D. and Steen J.J. Mixing does not improve mechanical properties of all bone cements: manual and centrifugation-vacuum mixing compared for 10 cement brands. **Acta Orthop Scand.**, **63**, 13, 1992.
- Vásquez B., Elyira C. and San Román J., Cementos Óseos Acrílicos: treinta años contribuyendo al desarrollo de la cirugía y de la odontología moderna. **Rev. Plásticos Modernos**, **511**, 80, 1999.
- Tanzi M.C., Sket I., Gatti A.M. and Monari E. Physical characterization of acrylic bone cement cured with new acelerator system. **Clin Mater.**, **8**, 131, 1991.
- Nishimura N., Tagushi Y. and Yamamuro T. A study of the bioactive cement-bone interface: Quantitative and Histological Evaluation. **J. Applied Biomat.**, **4**, 29, 1993.
- Park J.B., Choi W.W., Liu Y.K. and Haugen T.W. Bone particle impregnated polymethylmethacrylate: An *in vivo* study. Tissue Integration in Oral and Maxillo-Facial Reconstruction. **Excerpta Medica**, Amsterdam, 118, 1986.
- Liu Y.K., Park J.B., Njus G.U. and Steinstra D. Bone-particle-impregnated bone cement: an *in vitro* study. **J. Biomed. Mater. Res.**, **21**, 47, 1987.
- Henrich D.E., Cram A.E., Park J.B., Liu Y.K. and Reddi H. Inorganic bone and demineralized bone matrix impregnated bone cement: a preliminary *in vivo* study. **J. Biomed. Mater. Res.**, **27**, 277, 1993.
- Dai K.R., Liu Y.K., Park J.B., Clark C.R., Nishiyama K. and Zheng Z.K. Bone-particle-impregnated bone cement: an *in vivo* weight-bearing study. **J. Biomed. Mater. Res.**, **25**, 141, 1991.
- Kemal Herbet K., Korkusuz F. and Hasirci N. Mechanical and Thermal Properties of Hydroxyapatite-Impregnated Bone Cement **Turk J. Med. Sci.**, **30**, 543, 2000.
- Vallo C.I., Montemartini P.E., Fanovich M.A., Porto López J.M. and Cuadrado T.R. Polymethylmethacrylate-based bone cement modified with hydroxyapatite. **J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)**, **48**, 150, 1999.
- Harper E.J., Behiri J.C. and Bonfield W. Flexural and fatigue properties of bone cement based on poly(ethylmethacrylate) and hydroxyapatite. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, **6**, 799, 1995.
- Chu K.T., Oshida Y., Hancock E.B., Kowolik M.J., Barco T. and Zunt S.L. Hydroxyapatite/PMMA composites as bone cements. **BioMed. Mater. Eng.**, **14**, 87, 2004.
- Kwon S.Y., Kim Y.S., Woo Y.K., Kim S.S. and Park J.B. Hydroxyapatite impregnated bone cement: *in vitro* and *in vivo* studies. **J. Biomed. Mater. Eng.**, **7**, 129, 1997.
- Morejón L., Mendizábal E., Delgado J.A., Davidenko N., Quiroz A., Olmos M.A. Cementos óseos acrílicos modificados con hidroxiapatita. Parte I. Cinética de polimerización. **Revista CENIC Ciencias Químicas** **37**, 101, 2006.
- Hench L.L., Splinter R.J., Allen W.C. and Greenlee T.K. Bonding mechanism at the interface of ceramic prosthetic materials. **J. Biomed. Mater. Res.**, **2**, 117, 1971.
- Kokubo T. and Yamamuro T., Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glassceramics A-W. **J. Biomed. Mater. Res.**, **24**, 721, 1990.
- Kokubo T. Novel bioactive materials. **Anales de Química Int. Ed.**, **93**, 49, 1997.
- Martínez S., Delgado, J.A., Carrodegas R., Rodríguez J., Mora M.T. and Zurita J.C. Hydroxyapatite-based bioinorganic composite, P9801308, Spain, 1998.
- Gorski D., Klemm E., Fink P. and Horhold H. Investigation of quantitative SiOH determination by the silane treatment of disperse silica. **J. of Colloid and Interface Science**, **126**, 445, 1988.
- ISO 5833. International Standard, Implants for Surgery-Acrylic resin cements, 2002.
- ASTM D 638. Standard Method for Tensile Properties of Plastic, 1991.
- Serbetcí K., Korkusuz F. and Hasirci N. Mechanical and thermal properties of hydroxyapatite/impregnated bone cement. **Turk. J. Med. Sci.**, **30Z**, 543, 2000.
- Islas-Blancas M.E., Cervantes-Uc J.M., Vargas-Coronado R., Cauich-Rodríguez J., Vera-Graziano R. and Martínez-Richa A. Characterization of bone cements prepared with functionalized methacrylates and hydroxyapatite. **J. Biomat. Sci. Polymer**, **12**, 893, 2001.
- Hansen D and Steen J. Additional mechanical tests of bone cements. **Acta Orthop. Belg.**, **58**, 268, 1992.
- Kühn K. Bone cements Up to date Comparison of physical and chemical properties of commercial materials. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
- Beaumont, P.W.R., Fracture processes in acrylic bone cement containing barium sulphates dispersions., **J. Biomed. Eng.**, **3**, 147, 1979.
- Freitag, T.A. and Cannon, S.L. Fracture characteristics of acrylic bone cement. I. Fracture Toughness. **J. Biomed. Mater. Res.**, **10**, 805, 1976.
- Manero J.M., *et al.*, Propagation of fatigue cracks in acrylic bone cements containing different radiopaque agents, **Journal of Engineering in Medicine**, **218**, 167, 2004.
- Harper, E.L. Development and characterization of a hydroxyapatite reinforced poly(ethylmethacrylate) bone cement. Tesis Doctoral, Universidad de Londres, 1996.