

## EFFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA EN COMPUESTOS DE POLIMETILMETACRILATO / ALGAS CALCÁREAS

C. ALBANO<sup>1,2\*</sup>, A. KARAM<sup>1</sup>, N. DOMÍNGUEZ<sup>1</sup>, Y. SÁNCHEZ<sup>1</sup>, J. GONZÁLEZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC); PO Box 21827, Caracas 1020A, Venezuela.

<sup>2</sup> Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Los Chaguaramos; PO Box 48146, Caracas 1041A, Venezuela.

<sup>3</sup> Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

\*E-mail: calbano@ivic.ve

Recibido: julio de 2005

Recibido en forma final revisado: marzo de 2006

### RESUMEN

En el presente trabajo, se evaluaron compuestos de PMMA reforzado con algas calcáreas, variando el contenido de carga entre 0-30% e irradiando con rayos gamma con dosis de 0-100 kGy. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante ensayos reológicos, mecánicos, térmicos, termodegradativos y morfológicos. El empleo de algas, como carga, condujo a un aumento en el Módulo de Young y un ligero aumento en la estabilidad térmica, pudiéndose afirmar que ejerce un efecto reforzante. Se observó un descenso del esfuerzo y de la deformación hasta la ruptura, que se atribuyó a fallas en la interfase polímero-carga. La radiación causó degradación en el PMMA que se evidenció en el cambio de color del material y en el deterioro de las propiedades mecánicas y de la estabilidad térmica. La temperatura de transición vítrea no varió significativamente con la carga, en cambio, presentó un ligero desplazamiento de 102 a 98°C con la radiación como consecuencia de la degradación del polímero.

*Palabras claves:* PMMA, compuestos, algas calcáreas, radiación gamma, propiedades mecánicas.

### GAMMA RADIATION EFFECT ON POLYMETHYLMETACRYLATE (PMMA) / SEAWEED RESIDUE COMPOUNDS

#### ABSTRACT

PMMA reinforced with seaweed residues composites were evaluated, varying filler content between 0-30% and the radiation dose in a 0-100 kGy range. Materials were characterized through rheological, mechanical, thermal, thermodegradative and morphological tests. The usage of seaweed caused an increase in Young's modulus and showed improved thermal stability, which indicates a filler reinforcing effect. A decrease in tensile strength and an elongation at break was observed. This was attributed to poor interfacial adhesion. Radiation caused polymer degradation that was shown in a change of color and a decrease in thermal stability and a detriment in mechanical performance. The glass transition temperature did not show significant variations with filler content, but a decrease from 102 to 98 °C was noticed when composites were irradiated.

*Keywords:* PMMA, composites, seaweed residues, gamma radiation, mechanical properties.

#### INTRODUCCIÓN

La necesidad de tratar defectos óseos de diferente magnitud y localización, ha estimulado la búsqueda y desarrollo de materiales capaces de reemplazar el hueso. El sustituto óseo ideal debería ser biocompatible, bioabsorbible, capaz de proporcionar soporte estructural y de transportar otras sustancias, fácilmente utilizable en clínicas y de costos beneficiosos [Gil y col. 2003].

El PMMA es usado clínicamente como cemento para fijar prótesis al hueso, ya que provee soporte estructural inmediato y es inerte en el organismo. La restricción en su aplicación como material de implantes deriva de la débil interfase entre el polímero y el hueso, debido a la baja bioactividad de éste; y a que es un material quebradizo con baja resistencia a la fatiga [Dalby, 1999]. Se ha reportado que la adición de pequeñas cantidades de materiales bioactivos en forma de partículas, ofrece la posibilidad de

reforzar el desempeño mecánico y al mismo tiempo mejorar la compatibilidad [Ohtsuki, 2001].

Los carbonatos de calcio presentes en las estructuras coralinas son compuestos biodegradables de alta compatibilidad, que se encuentran en formas tridimensionales. Autores como Guillemín (1987), han evaluado con éxito corales de diferentes especies como implantes óseos y reportan que la presencia de cavidades a lo largo de la estructura favorece el crecimiento de hueso nuevo, acelerando el proceso de sanación. Las algas calcáreas también poseen estructuras porosas tridimensionales de  $\text{CaCO}_3$ , similares a los corales.

Por otra parte, la exposición a rayos gamma es el método más común para esterilizar artículos médicos debido a que es un método simple, rápido y efectivo, siendo 25kGy la dosis validada para este fin [Benson, 2002]. Cuando se expone el PMMA a radiación gamma, sus propiedades físicas y químicas son modificadas, presentando de manera simultánea reacciones de entrecruzamiento y ruptura de cadenas [Miguez, 2002].

Es por esto que el objetivo del presente trabajo fue elaborar compuestos de PMMA reforzado con algas calcáreas, y evaluar el efecto de la radiación gamma en el comportamiento mecánico, térmico, termodegradativo, reológico y morfológico de los mismos, con el fin de determinar si presentan características adecuadas para su aplicación en biomedicina.

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **Materiales**

Se utilizó polimetilmetacrilato (PMMA) comercial (IF 7 g/10min). Las algas calcáreas (AC) fueron recolectadas en las costas del estado Falcón. Se lavaron, secaron, molieron y tamizaron con un tamiz de 100 mesh. Se caracterizaron mediante espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y se determinó el tamaño promedio de partícula mediante la técnica de difracción de rayos láser.

### **Procedimiento Experimental**

Se prepararon compuestos con contenido de carga de 0, 10, 20 y 30 partes por cien (ppc) siguiendo el procedimiento explicado a continuación: Se disolvió el PMMA en cloroformo a temperatura ambiente en agitación mecánica. Una vez disuelto se añadió la cantidad correspondiente de

algas calcáreas y se dejó agitar por 10 minutos. Transcurrido este tiempo se añadió hexano técnico a fin de precipitar el material. Se lavó con etanol y se secó en estufa convencional, a 80°C por 24 horas.

De la mezcla obtenida se realizaron placas mediante moldeo por compresión, que fueron cortadas para la obtención de probetas según norma ASTM D 638. Probetas y placas fueron irradiadas con una fuente de  $^{60}\text{Co}$  a dosis integrales de 5, 10, 25 y 100 kGy en aire, a temperatura ambiente, a una velocidad de dosis de 4,8 kGy/h.

## **CARACTERIZACIÓN**

El índice de flujo (IF) se determinó con un equipo Ray Ran Advanced Melt Flow System, según procedimiento establecido en la norma ASTM D 1238, a 230°C y 5 Kg. El porcentaje de entrecruzamiento del PMMA irradiado se determinó mediante extracción Soxhlet con cloroformo por 24 horas. Las propiedades mecánicas fueron evaluadas en al menos 7 especímenes, en una máquina de ensayos universales Instron 4204, a una velocidad de 10 mm/min. El análisis morfológico se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Hitachi S-2400. Las muestras se fracturaron en nitrógeno líquido y fueron recubiertas con una aleación de platino-paladio. Las propiedades térmicas se determinaron mediante un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo DSC821, realizando un calentamiento de 25 a 230°C a 20°C/min. La degradación térmica de los compuestos se evaluó con un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/STDA 851, realizando un calentamiento de 25 a 700°C a 20°C/min en atmósfera de nitrógeno. La energía de activación de la reacción de descomposición se determinó mediante la aplicación del método integral desarrollado por Mc Callum (1970).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

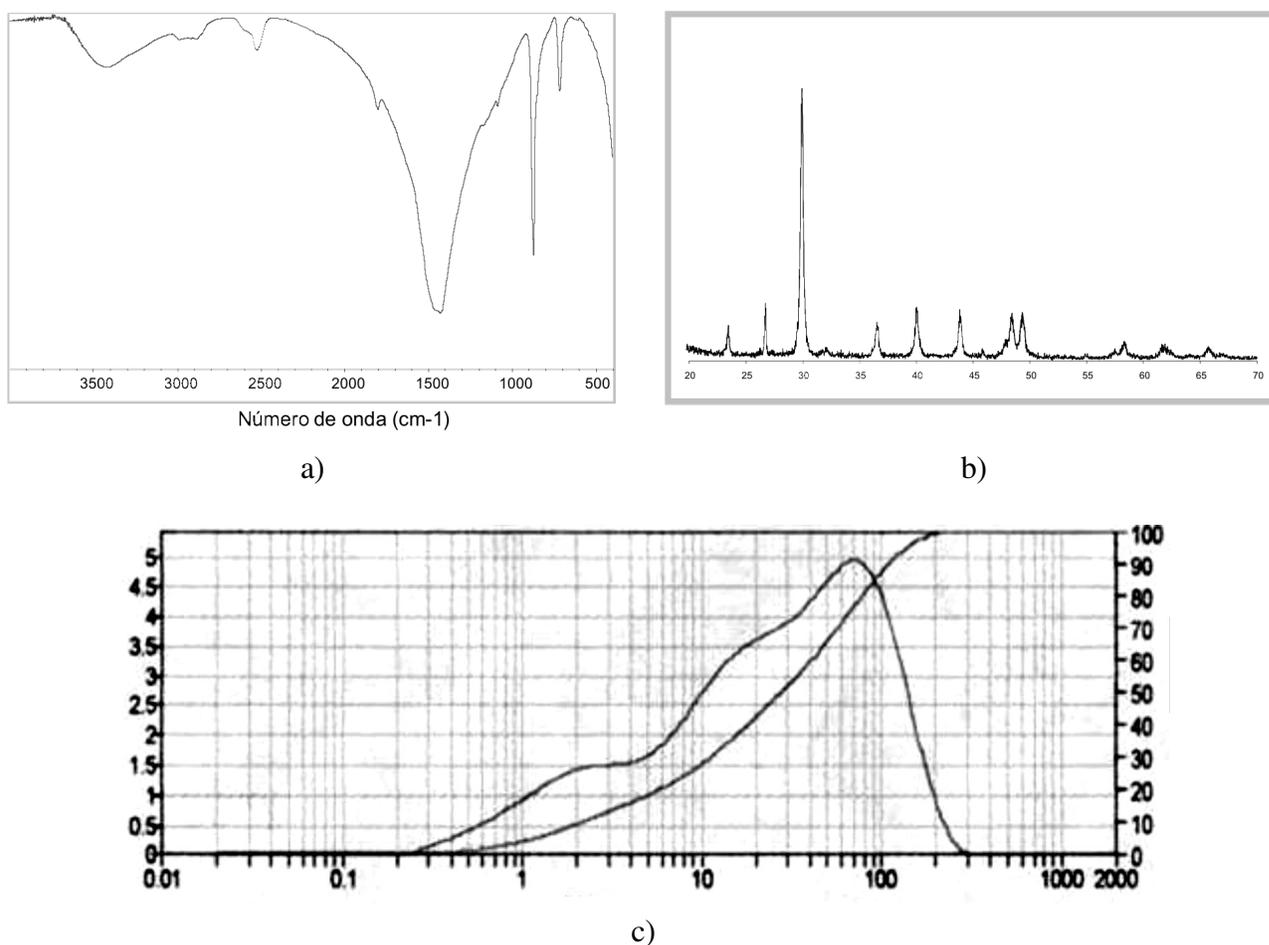
Los residuos de algas calcáreas fueron tomados directamente de un arrecife en forma de partículas: fragmentos muertos desprendidos de su planta. Mediante análisis termogravimétrico se determinó la inexistencia de materia orgánica en ellos. Una vez procesados, se realizó espectroscopía IR, cuyo espectro se presenta en la Figura 1a. El espectro posee dos bandas características de los grupos carbonato ( $1429$  y  $873\text{ cm}^{-1}$ ). Al realizar DRX se obtuvo un difractograma con reflexiones típicas de carbonato de calcio en fase aragonita (Figura 1b). La granulometría determinó un tamaño promedio de partícula promedio de  $34\mu\text{m}$  (Figura 1c), aunque se aprecian partículas tanto

nanométricas (aproximadamente 300 nm), como micrométricas. El estudio por MEB realizado a las algas mostró estructuras tridimensionales, como se aprecia en la Figura 2, de poros orientados en la misma dirección que se encuentran interconectados entre sí. Estudios realizados por Guillemín (1987) reportan que la presencia de cavidades en el material induce la formación de nuevo hueso al actuar como osteoconductores.

Una vez obtenidos e irradiados los compuestos, en primera instancia se midió el índice de flujo, con el propósito de determinar la procesabilidad de los mismos. En la Tabla 1 puede apreciarse que la adición de carga originó una disminución del IF, lo cual se debe a que las partículas sólidas causan un aumento aparente de la viscosidad del fundido ya que restringen la movilidad del PMMA. Por otra parte, al aumentar la dosis de irradiación se observó un aumento del IF. Este hecho se atribuye al predominio de reacciones de ruptura de cadenas, aún a bajas dosis. Es de hacer notar que el descenso del IF es mayor en los compuestos que en el polímero sin carga, ya que al considerar la variación

porcentual del IF de los compuestos sin irradiar e irradiados, se tiene casi 1700% en el compuesto con 30 ppc de carga y a 100 kGy. De los resultados mostrados en la Tabla 1 se infiere que a 100 kGy, para todos los compuestos, la disminución es muy pronunciada.

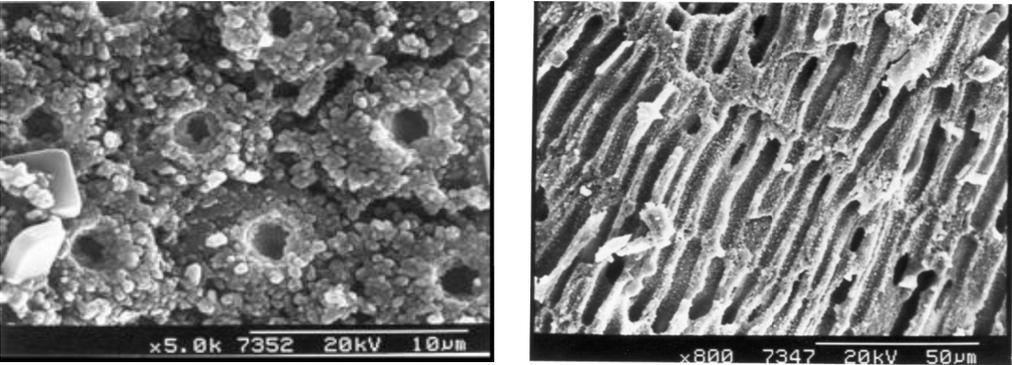
Por lo general la radiación gamma tiene dos efectos en los polímeros, el entrecruzamiento o formación de ramificaciones y la ruptura de cadenas. Ambos procesos ocurren de manera simultánea y el predominio de uno de ellos viene determinado por la naturaleza del polímero, el ambiente de irradiación y por la dosis integral suministrada [Chapiro, 1962]. En el caso del PMMA se evidencia fácilmente la degradación debido al cambio de coloración del polímero aún a bajas dosis. En la Figura 3 se muestra el porcentaje de entrecruzamiento del PMMA irradiado, representado por el porcentaje gel. Se obtuvo un incremento de éste parámetro con la dosis de irradiación, los valores alcanzados son bajos, como puede observarse, lo que indica el predominio de las reacciones de escisión de cadena.



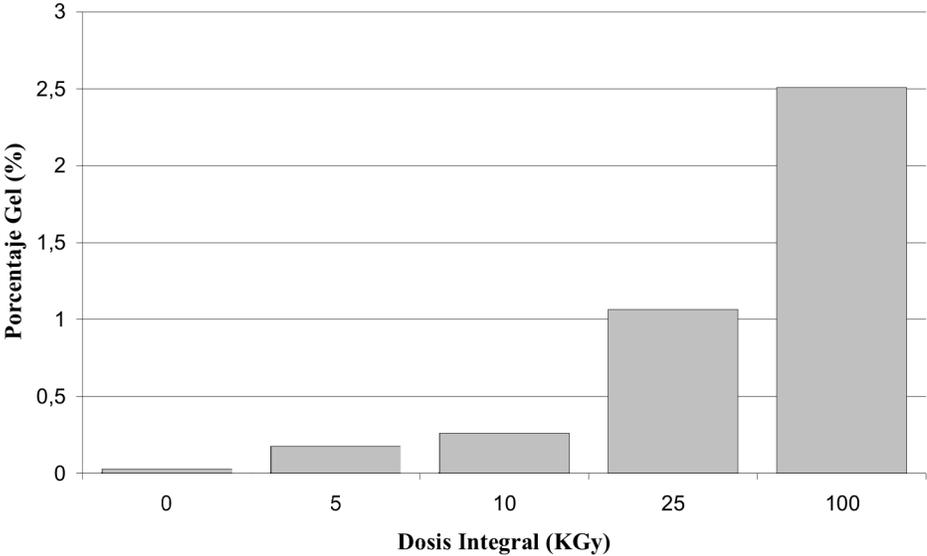
**Figura 1.** Caracterización de las algas calcáreas:  
 a) Espectro IR; b) Difractograma DRX; c) Distribución de tamaño de partícula.

Al evaluar las propiedades tensiles se notó un incremento en el Módulo de Young con la inclusión de AC en la matriz de PMMA (Tabla 2). Esto implica un aumento de la rigidez de los compuestos conferido por la carga. Este efecto se

mantiene para las dosis de irradiación utilizadas. En cambio, la radiación no modifica sustancialmente esta propiedad, observándose poca variación, la cual se encuentra dentro del error experimental.



**Figura 2.** Morfología de las algas calcáreas: a) corte transversal; b) corte longitudinal.



**Figura 3.** Grado de entrecruzamiento del PMMA irradiado.

**Tabla 1.** Valores del índice de flujo para los compuestos PMMA/AC, a diferentes dosis de irradiación

Contenido de AC (ppc)	IF (g/10 min)				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	25 kGy	100 kGy
0	7,0 ± 0,4	7,9 ± 0,1	9,9 ± 0,2	14,2 ± 0,2	44,0 ± 3,7
10	3,1 ± 0,1	4,5 ± 0,1	7,2 ± 0,1	9,4 ± 0,1	42,4 ± 0,6
20	2,3 ± 0,05	4,2 ± 0,1	4,7 ± 0,1	7,6 ± 0,2	40,4 ± 0,1
30	2,01 ± 0,04	4,0 ± 0,1	4.0 ± 0,4	7,3 ± 0,1	37,8 ± 0,1

**Tabla 2.** Módulo de Young de las mezclas PMMA/AC irradiadas.

Contenido de AC (ppc)	E (MPa)				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	25 kGy	100 kGy
0	995 ± 74	926 ± 51	1095 ± 152	1106 ± 97	1128 ± 134
10	1232 ± 92	1296 ± 197	1386 ± 70	1232 ± 81	1363 ± 23
20	1331 ± 116	1404 ± 136	1532 ± 168	1326 ± 81	1376 ± 74
30	1550 ± 73	1592 ± 177	1645 ± 156	1276 ± 170	1536 ± 92

**Tabla 3.** Efecto de la radiación en el esfuerzo a la ruptura de los compuestos

Contenido de AC (ppc)	$\sigma_r$ (MPa)				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	25 kGy	100 kGy
0	90 ± 8	82 ± 5	85 ± 6	75 ± 2	62 ± 6
10	71 ± 6	68 ± 8	68 ± 5	63 ± 6	47 ± 2
20	52 ± 8	60 ± 4	61 ± 8	60 ± 8	40 ± 3
30	49 ± 7	44 ± 6	48 ± 7	50 ± 4	45 ± 2

La variación en el esfuerzo a la ruptura con la carga y la radiación se presenta en la Tabla 3. El incremento del contenido de AC resultó en una disminución de esta propiedad, que se atribuye a la poca adhesión entre polímero y carga que favorece el inicio de la falla del material. Rotheron (1998) reporta que al incrementar el contenido de cargas minerales en matrices poliméricas pueden producirse aglomerados que aceleren la falla del mismo.

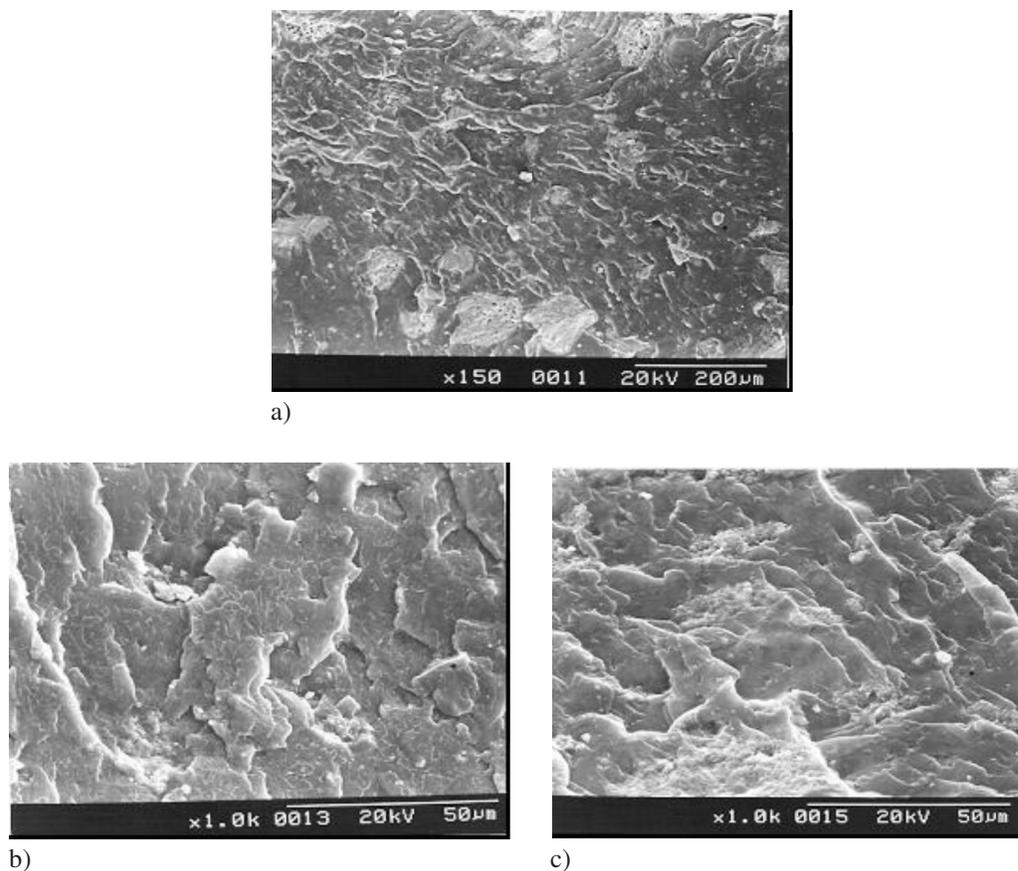
Siendo el PMMA un polímero que tiende a degradar en presencia de radiación gamma, varios autores han reportado que el esfuerzo en la ruptura es el parámetro más afectado en este tipo de materiales, donde se observa caída de hasta 50% para dosis de 650 kGy [Chapiro, 1970; Miguez, 2002]. En el polímero sin carga y las mezclas en estudio también

se observó esta tendencia, donde el esfuerzo en la ruptura disminuyó con la radiación, producto de la degradación sufrida por el PMMA, aunque los compuestos mostraron una vez más estabilidad frente a la radiación, observándose poca variación a dosis bajas y disminución importante sólo a 100 kGy.

La deformación a la ruptura mostró un comportamiento similar al discutido anteriormente, donde tanto la adición de carga como la radiación causaron disminución debido a la naturaleza química de los componentes y a la degradación inducida por la radiación (Tabla 4). Aquí también se evidencia que a medida que se aumenta el contenido de carga, el efecto de la radiación es menos significativo.

**Tabla 4.** Deformación en el punto de ruptura de los compuestos sometidos a irradiación.

Contenido de AC (ppc)	$\epsilon_r$ (%)				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	25 kGy	100 kGy
0	9,2 ± 0,5	9,6 ± 0,6	8,6 ± 0,7	8,0 ± 0,2	5,4 ± 0,5
10	6,7 ± 0,6	6,8 ± 0,6	6,6 ± 0,2	6,7 ± 1,2	4,7 ± 0,3
20	5,5 ± 0,7	6,2 ± 0,9	5,4 ± 0,8	5,9 ± 0,4	3,8 ± 0,2
30	5,1 ± 0,5	4,7 ± 0,4	4,2 ± 0,6	3,9 ± 0,7	3,5 ± 0,2



**Figura 4.** Estudio morfológico de las mezclas PMMA/HA: a) PMMA/HA 30% sin irradiar; b) Acercamiento de la superficie de fractura del compuesto a 0kGy; c) Superficie de fractura del compuesto irradiado a 100 kGy.

Con respecto a la morfología de las mezclas, se pudo observar un buen grado de dispersión de la carga aún a altos contenidos de AC (Fig. 4a), lo que demuestra la eficiencia del método de mezclado seleccionado. Al comparar la superficie de fractura del compuesto PMMA/ AC 30 no irradiado e irradiado a 100 kGy se aprecia el cambio del tipo de fractura sufrida por el polímero, perdiendo la apariencia que se observa a 0 kGy (Figura 4b), para mostrar una deformación más hojuelar en la superficie, indicativa de fragilidad, cuando se irradia a altas dosis (Figura 4c).

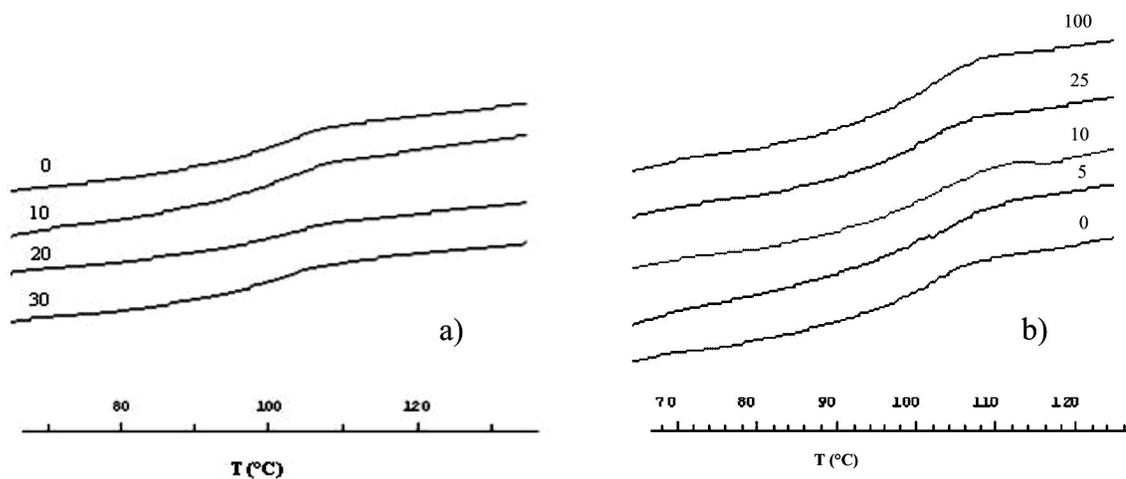
En la figura 5 se muestran los termogramas obtenidos al realizar calorimetría diferencial de barrido a las muestras. En ellos se aprecia que la adición de carga no modifica la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero. En cambio, la radiación desplazó levemente la curva a la izquierda, obteniéndose una disminución de 102 a 98°C entre el PMMA no irradiado e irradiado a 100kGy. Esto confirma una vez más la degradación del PMMA y concuerda con la tendencia observada con el IF. Chipara (1997) reporta cambios en la  $T_g$  de polímeros al ser irradiados, con desplazamientos hacia valores mayores cuando ocurren entrecruzamientos, y hacia valores inferiores

cuando ocurre degradación.

Análisis termodegradativos demostraron que la temperatura de inicio de descomposición ( $T_{id}$ ) no sufrió variaciones importantes ni con la inclusión de AC, ni con la radiación, con excepción del PMMA sin carga irradiado a 100 kGy debido a la degradación sufrida por éste (Tabla 5). Se obtuvo un incremento en la energía de activación ( $E_a$ ) al incrementar el contenido de carga, evidenciando así el efecto estabilizador de la misma hasta 20ppc. A mayor porcentaje, se observa un descenso que se atribuye a las posibles interacciones carga-carga y al aumento del área interfacial que favorece la degradación del compuesto. Como era de esperarse, la radiación gamma causó disminución de la estabilidad térmica de las mezclas, que se aprecia claramente en la caída de la  $E_a$  para el PMMA irradiado. Los materiales cargados mostraron la misma tendencia, pero con un descenso gradual de éste parámetro.

## CONCLUSIONES

La adición de algas calcáreas como carga a la matriz de PMMA causó disminución del índice de flujo, y del esfuerzo



**Figura 5.** Termogramas de los compuestos PMMA/AC:  
a) Efecto del contenido de carga en las muestras sin irradiar;  
b) Efecto de la radiación en el PMMA.

**Tabla 5.** Temperatura de inicio de descomposición de los compuestos irradiados.

Contenido de AC (ppc)	T <sub>id</sub> (°C)				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	25 kGy	100 kGy
0	341	342	344	345	330
10	350	345	344	350	352
20	346	351	344	349	352
30	344	349	348	350	351

**Tabla 6.** Energía de activación de la reacción de descomposición de las mezclas PMMA/AC irradiadas.

Contenido de AC (ppc)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	25 kGy	100 kGy
0	192	150	139	128	99
10	208	161	147	129	106
20	197	149	135	115	103
30	160	155	141	140	126

y la deformación a la ruptura, debido a su naturaleza química y tamaño de partícula. De igual manera, mostró tener un efecto reforzante en el material, incrementando la rigidez y aumentando ligeramente la estabilidad térmica. Por su parte, la radiación causó fuerte degradación en el polímero que se evidenció en el aumento del IF y el deterioro de algunas propiedades mecánicas. Por último, el efecto degradativo debido a la irradiación se observó en la disminución de la energía de activación con el aumento de la dosis integral.

## REFERENCIAS

- BENSON R. (2002). Use of radiation in biomaterials science. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 191, 752-757.
- CHAPIRO A. (1962). *Radiation chemistry of polymeric systems*. Interscience Publishers. New York. p. 712.
- CHIPARA M.I. (1997). The glass transition phenomenon in macromolecular systems. *Physica B: condensed Matter*. 234-236, 263-265.
- DALBY M. J., DI SILVIO L., HARPER E. J., BONFIELD W. (1999). In vitro evaluation of a new polymethylmetacrylate cement reinforced with hydroxyapatite. *J. of Biomed. Mat. Res: Mat in Medicine*. 10, 793-796.
- GIL J., GARRIDO R., GIL R. (2003). Materiales para la reparación y sustitución ósea. Factores de crecimiento y terapia genética en cirugía ortopédica y traumatología. *MAPFRE Medicina*, Vol 14.
- GUILLEMEN G., PATAT J.L., FOURNIE J., CHETAIL M. (1987). The use of coral as bone graft substitute. *J. of Biomed. Mat. Res*. 21 (5), 557-567.
- MCCALLUM J. P., TANNER J. (1970). Kinetics of thermogravimetry. *Eur. Polym. J.* 6, 1033-1042.
- MIGUEZ J.C., BIASOTTO E., DA COSTA E.E., BRUNO M.I. (2002). Influence of  $\alpha$ -radiation on poly(methyl methacrylate). *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 886-895.
- OHTSUKI C., MIYASAKI T., KYOMOTO M., TANIHARA M., OSAKA A. (2001). Development of bioactive PMMA-based cement by modification with alkoxysilane and calcium salt. *J. of Mat. Sci; Mat in Medicine*. 12, 895-899.
- ROTHON N. (1998). Mineral fillers in thermoplastics: filler manufacture and characterization. *Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag. 13.