

***“EFECTOS DE LA IRRADIACIÓN SOBRE UN BIOMATERIAL
COMPUESTO”***

***CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN RADIOQUÍMICA
Y APLICACIONES NUCLEARES***

Alumno: Ing. María Nazarena Ciávaro
Director: Dra. Mariela F. del Grosso



UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



Comisión Nacional
de Energía Atómica

ÍNDICE

Resumen.....	3
Introducción general.....	5
Introducción teórica.....	8
Ensayos preliminares.....	16
Objetivos.....	23
Materiales y métodos.....	24
Resultados y discusión.....	30
Conclusiones.....	64
Referencias bibliográficas.....	65
Anexo.....	67

RESUMEN

Un biomaterial es una sustancia natural o sintética que al ponerse en contacto con un tejido vivo no debe provocar daño o alteración pero debe mantener su efectividad mecánica y biológica. Los biomateriales se implantan con el objeto de remplazar o restaurar tejidos vivos y sus funciones. La importancia de los mismos radica en que restauran funciones de tejidos vivos y órganos en el cuerpo.

El polietileno de alta densidad (HDPE) además de ser un biomaterial puede aplicarse al campo medicinal y, según su peso molecular y estructura espacial, es apto en general para aplicaciones donde se requieran elevadas prestaciones mecánicas ya que es tolerable biológicamente por el organismo. Por otro lado, la hidroxiapatita (HA) se caracteriza por ser bioactiva ya que induce la difusión de células de tejidos circundantes a través de la interfase implante-tejido mejorando la fijación del biomaterial. Basados en estas características de ambos materiales es que se propone utilizar un material compuesto por polietileno e hidroxiapatita (HDPE-HA) como biomaterial, para luego evaluar cómo afecta la irradiación gamma a dicho compuesto. El compuesto fue elaborado por extrusión en el laboratorio de polímeros del CAE. El mismo está formado por una matriz polietilénica de alta densidad [HDPE] y una carga de hidroxiapatita sintética cristalina [HA]. El producto extruido fue termoformado por moldeo por compresión a fin de producir planchas rectangulares. Luego, las planchas fueron cortadas en forma de probetas. Posteriormente, las mismas fueron envasadas en vacío y en presencia de aire y finalmente se irradiaron con dosis de (0; 40; 100) kGy a temperatura ambiente, con radiación gamma proveniente de una fuente de ^{60}Co en la planta semi-industrial (PISI) del Centro Atómico Ezeiza.

El plan de trabajo consiste en evaluar las propiedades mecánicas de tracción (módulo elástico, resistencia a la tracción, tensión a la rotura) y microdureza, las propiedades térmicas

mediante DSC, y los efectos de la irradiación sobre el material compuesto en presencia y en ausencia de aire mediante FTIR.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Atendiendo a su origen, los biomateriales pueden ser:

-Naturales: Son materiales complejos, heterogéneos y difícilmente caracterizables y procesables. Por ejemplo: el colágeno.

-Sintéticos: Pueden ser metales, cerámicos o polímeros y comúnmente se denominan materiales biomédicos, para diferenciarlos de los biomateriales de origen natural.

En el caso de los biomateriales poliméricos, se puede hacer una clasificación según el tiempo que deben mantener su funcionalidad cuando se aplican como implantes quirúrgicos.

En el primer grupo se incluyen todos aquellos implantes que deben tener un carácter permanente, como son los sistemas o dispositivos utilizados para sustituir parcial o totalmente tejidos u órganos destruidos como consecuencia de una enfermedad o trauma.

En el segundo grupo, se incluyen los biomateriales degradables de aplicación temporal, es decir, aquellos que deben mantener una funcionalidad adecuada durante un periodo de tiempo limitado, ya que el organismo humano puede desarrollar mecanismos de curación y regeneración tisular para reparar la zona o el tejido afectado.

Al entrar en contacto con el cuerpo, habrá una interacción entre el organismo y el biomaterial. De este modo, cuanto más biocompatible sea el material, mejor aceptación tendrá el huésped al verse expuesto al mismo. Así, habrá dos tipos de respuesta:

1) Respuesta del huésped al biomaterial:

- a) Extravascular: Como puede ser una reacción inflamatoria
- b) Intravascular: Como puede ser una reacción trombogénica

2) Respuesta del biomaterial al huésped:

- a) Interacción físico-química: Se caracteriza por la cesión de biomaterial al medio, produciéndose la alteración del medio fisiológico (por ejemplo, cambio de pH). Además, se puede ver modificado el material mediante la absorción de parte del medio fisiológico. De esta manera, el compuesto podrá sufrir reacciones de hidrólisis, oxidación, cortes de

cadena, que llevan a la disminución del peso molecular y aparición de monómeros, los cuales son factores que influyen en el cambio de las propiedades mecánicas.

- b) Interacción mecánica: Es la alteración del biomaterial o de los tejidos provocada, por ejemplo, por el desgaste.

Los dos objetivos principales que un biomaterial debe cumplir son el de ser biocompatible y el de tener propiedades mecánicas acordes al uso previsto.

La biocompatibilidad es “la capacidad de un biomaterial para realizar la función deseada con respecto a una terapia médica, sin provocar efectos no deseados local o sistémicamente en el receptor o beneficiario de la terapia, pero generando una respuesta celular y tisular beneficiosa para optimizar el rendimiento clínico de la terapia” (2008, D. F. Williams, Biomateriales). Para evaluar la biocompatibilidad, se deben llevar a cabo ensayos de reactividad biológica junto con ensayos químicos para así poder detectar la toxicidad inherente o adquirida de un material o de sus componentes.

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen, fundamentalmente, de su composición, estructura y condiciones de procesado, también se ven influenciados por el tiempo (velocidad de aplicación de los esfuerzos) y la temperatura a la que se desarrollan los ensayos. Las propiedades mecánicas se expresan principalmente a través de las curvas de esfuerzo (tracción-tiempo) y esfuerzo relajación (tracción-extensión). Esta última, refleja las características viscoelásticas del material.

Para evaluar las propiedades mecánicas se hacen ensayos de tracción, compresión, flexión, impacto, fluencia, relajación de esfuerzos.

Es conocido que la irradiación además de afectar a las propiedades mecánicas, afecta a las propiedades químicas de los polímeros. En el primer caso modifica su fragilidad, ductilidad y en el segundo caso genera oxidación (en caso que la irradiación sea en presencia de un medio oxidante como el oxígeno del aire), degradación o entrecruzamiento en las cadenas del material polimérico (afectando su peso molecular promedio) y altera la cristalinidad del mismo (afectando sus propiedades mecánicas). Dos métodos muy empleados para analizar los cambios químicos mencionados y las propiedades térmicas en los

materiales, son el de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Debido a los diversos cambios que la irradiación suele inducir sobre las diferentes propiedades de los materiales, pudiendo mejorarlas significativamente, es que en el presente trabajo se propone como objetivo evaluar cómo afecta la radiación a un biomaterial compuesto por diferentes concentraciones de HDPE y HA, analizando los cambios en las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción y microdureza y las variaciones en las propiedades químicas mediante las técnicas de FTIR y DSC.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Propiedades Mecánicas

✓ Ensayo de tracción simple

Los ensayos de tracción son la medida de la respuesta de un material ante una fuerza que tiende a estirarlo. De estos ensayos se suele obtener información sobre la resistencia a la tracción, elongación y módulo.

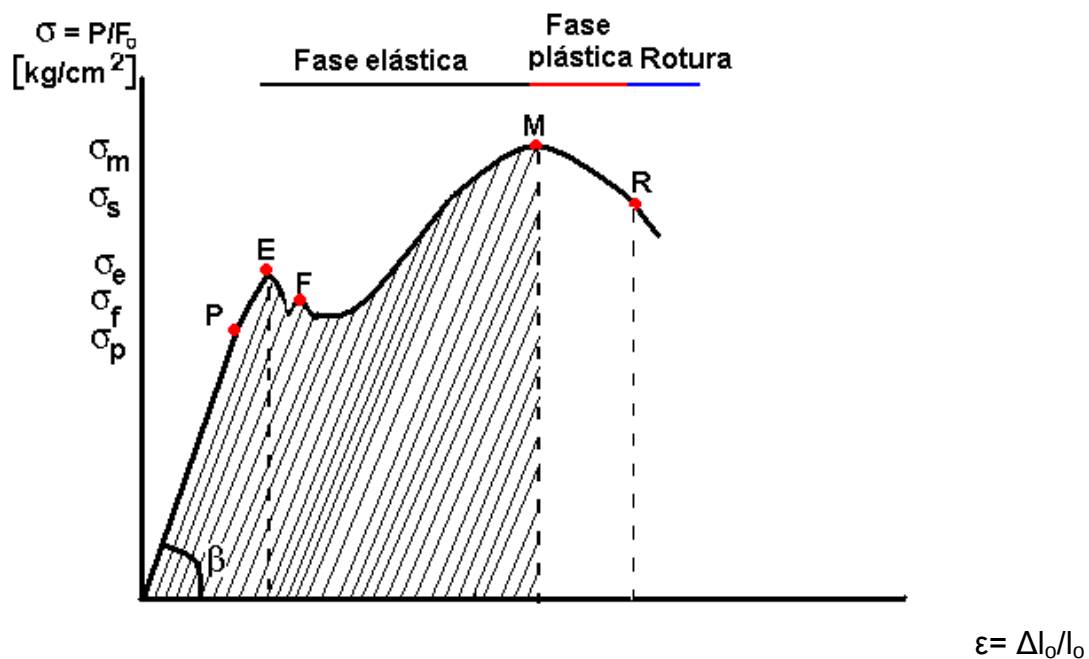


Figura 1 : Diagrama de tensión-alargamiento

La curva OEFMR se denomina curva tensión-alargamiento. La misma está caracterizada por:

a) Tensión elástica:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} [\text{kg/cm}^2] \quad (1)$$

Mide el esfuerzo interno que experimenta el material ensayado por unidad de superficie al someterlo a una fuerza P [kg].

b) Alargamiento específico o deformación:

$$\epsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0} \quad (2)$$

Mide el alargamiento experimentado por unidad de longitud [cm], generalmente se lo expresa como alargamiento porcentual:

$$\delta = \varepsilon \% = \frac{\Delta l_0}{l_0} * 100 \quad (3)$$

- c) E: Límite de elasticidad.
- d) σ_e : Tensión en el límite de elasticidad
- e) F: Punto de fluencia. En este punto el material pierde sus características iniciales y comienza con la deformación plástica.
- f) M: Punto de carga máxima
- g) Tramo posterior al punto M, donde se ve la fase de estricción y rotura.

El primer tramo de la curva, OP, es lineal y muestra una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, es decir, en esta etapa, el material se comporta siguiendo la ley de Hook, la cual afirma que las tensiones son proporcionales a la deformación.

La pendiente de la recta OP se conoce como Módulo de Young, o simplemente módulo.

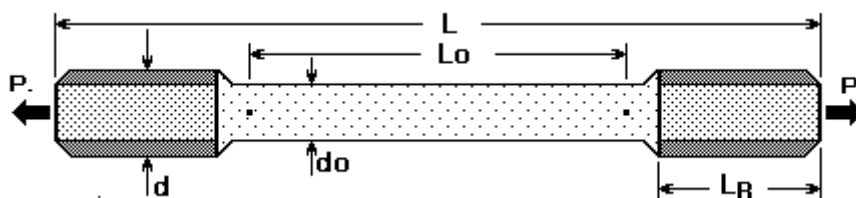


Figura 2: Probeta para ensayo de tracción

Δl : Alargamiento de la probeta:

$$\Delta l = l - l_0 \quad (4)$$

P: Solicitaciones de intensidad creciente ejercidas por el equipo.

A_0 : Área inicial, uniforme, de una probeta de longitud l_0 .

Algunas de las magnitudes determinadas en el ensayo de tracción son:

- σ_e : Tensión elástica.
- σ_m : Tensión de rotura:

$$\sigma_m = \frac{P_{max}}{A_0} \quad (5)$$

Es la tensión más elevada alcanzada en el transcurso del ensayo.

- Alargamiento de rotura porcentual:

$$\delta = \frac{\Delta l_0}{l_0} * 100 \quad (6)$$

- Estricción:

$$\varphi\% = \frac{A_0 - A}{A} * 100 \quad (7)$$

Es la relación entre la disminución de la sección en la rotura y el valor inicial de la sección.

✓ Ensayo de compresión

Los ensayos de compresión se emplean para estudiar el comportamiento del material cuando está sujeto a una carga compresiva a una velocidad de carga relativamente alta y uniforme.

En este ensayo, el alargamiento señala la existencia de las mismas fases que en el ensayo a la tracción. El diagrama de compresión es igual al de tracción siempre que los alargamientos se consideren positivos.

✓ Ensayo de flexión

La resistencia a la flexión es la capacidad que tiene el material para soportar fuerzas aplicadas en su eje longitudinal. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla. Las propiedades de flexión se calculan referidas al esfuerzo y deformación que se producen en la superficie externa de la probeta empleada.

El método más empleado para realizar los ensayos de flexión consiste en un sistema de tres puntos de carga.

El valor obtenido para el módulo en los ensayos de flexión puede coincidir en ocasiones con el módulo obtenido en los ensayos de tracción, y la forma de calcularlo y el efecto de las diferentes variables es el mismo.

✓ Ensayos de impacto

La resistencia al impacto es la energía absorbida por un material por unidad de área ante un impacto. La capacidad de absorber energía depende del material, de su forma, tamaño, espesor, etc. Un plástico es más susceptible de producir falla cuando es sometido a un impacto que cuando esa misma carga se aplica más lentamente. Esto es debido a que en el impacto, el material no tiene la oportunidad de compensar el esfuerzo con movimiento molecular, por lo tanto, no puede orientarse ni relajarse.

✓ Ensayos de fluencia

Estos ensayos, al igual que los de recuperación de esfuerzo, son ensayos a largo plazo, es decir que se realizan durante periodos de tiempo considerables. El ensayo consiste en aplicar una carga fija a una probeta y determinar la deformación en función del tiempo hasta que la muestra se rompe o hasta que el incremento de la deformación es muy pequeño.

✓ Ensayos de relajación de esfuerzo

Una consecuencia de la naturaleza viscoelástica de los plásticos es que cuando están sujetos a una deformación determinada y esta deformación se mantiene constante, se observa que el esfuerzo necesario para mantener la deformación disminuye con el tiempo. A este fenómeno se lo conoce como relajación de esfuerzos.

✓ Dureza

La dureza de un material se mide con un durómetro. Éste es un aparato que mide la penetración de un penetrador con punta calibrada específica cuando se aplica a la superficie de un material con una fuerza determinada.

Los materiales amorfos por debajo de T_g tienden a ser duros y más blandos que por encima de T_g . Los cristales suelen ser más duros cuanto mayor sea el grado de cristalinidad.

✓ Impacto

La resistencia al impacto se relaciona con la capacidad de absorción de energía del material hasta que se llega a la fractura del mismo. En este ensayo se define la resistencia al impacto (energía absorbida por unidad de área).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica analítica se basa en la capacidad de los diferentes grupos funcionales de las moléculas de absorber luz infrarroja a diferentes longitudes de onda, dependiendo de su naturaleza química particular. Es así que como resultado de la interacción entre la muestra y la energía del haz infrarrojo se puede ver un espectro de absorbancia o de transmitancia, a partir del cual se puede llevar a cabo la identificación química de los compuestos y la determinación de la cantidad presente de un componente en una muestra.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta es una técnica de análisis térmico que permite estudiar el comportamiento del material en función de la temperatura, evaluando las propiedades físicas y químicas del mismo.

A lo largo del ensayo se mide la cantidad de energía absorbida o liberada por un material, la cual está vinculada a cambios químicos y/o físicos en la muestra. Así, se puede estudiar al material en función de la temperatura (ensayo dinámico) o del tiempo (ensayo isotérmico) y se puede obtener información relevante como puede ser: temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, cristalinidad en polímeros semicristalinos, temperatura de degradación.

Polietileno de alto peso molecular (HDPE): Propiedades

El polietileno es un biomaterial polimérico sintético que debido a sus propiedades mecánicas es factible de ser utilizado como un implante de carácter permanente, ya que puede mantener sus propiedades durante largos períodos de tiempo y tiene una buena resistencia a los álcalis, ácidos y disolventes. El polietileno de alta densidad se caracteriza, entre otros atributos, por su buena resistencia al impacto, buena procesabilidad y por ser un

polímero de cadena lineal no ramificada, por lo tanto, presenta una alta cristalinidad debido al fácil ordenamiento de sus átomos en la red. La mayor cristalinidad le confiere menor permeabilidad que el LDPE, debido a que la difusión de gases y líquidos se da a través de la zona amorfa de los polímeros. Como en los polímeros en general el PM es muy alto y las propiedades físicas dependen marcadamente de la estructura molecular, es mayor la probabilidad de observar efectos causados por la radiación en los mismos.

Radiación ionizante

La energía ionizante actúa sobre las uniones covalentes y produce primariamente ionizaciones (expulsión de un electrón de su órbita) y excitaciones (elevación del electrón a un orbital no ligante). Las uniones se romperán más o menos rápidamente ya que un solo electrón no es suficiente para mantener la unión. De este modo, se forman radicales libres que son las entidades responsables de la mayoría de las reacciones observadas a partir de la irradiación de polímeros.

La ruptura de uniones puede ocurrir:

- En la cadena principal del polímero
- En las cadenas laterales del polímero

Cuando la ruptura de unión ocurre en una cadena lateral, los efectos inmediatos son la formación y desprendimiento de gases (correspondiente a los fragmentos separados, por ejemplo: H_2 , CH_4 , CO_2) y la formación de radicales libres. Las subsiguientes reacciones de dichos radicales pueden dar nuevas uniones C-C que producen entrecruzamiento de cadenas intermoleculares. Otra posibilidad de reacción es la eliminación de átomos o fragmentos con formación de dobles enlaces $C=C$ que se puede traducir en un aumento de la reactividad química del polímero.

Aquellos polímeros cuya cadena contiene unidades con C tetrasustituídos, experimentan ruptura de cadena principal (degradación), mientras que cuando no hay ramificaciones o son escasas, los polímeros experimentan principalmente ruptura de cadenas laterales (entrecruzamiento), este efecto dependerá de la estabilidad de las uniones entre los átomos.

Una de las reacciones predomina sobre la otra aunque ambas pueden producirse. En el caso del polietileno (por el largo de sus cadenas) se asume que un 70% tiende a entrecruzar y un 30% a degradar.

$-(\text{CH}_2\text{-CHR})-$	$-(\text{CH}_2\text{-CR}_1\text{R}_2)-$
se entrecruza	se degrada

✓ Degradación

La anterior clasificación sólo vale para irradiaciones llevadas a cabo en ausencia de O_2 .

En presencia del O_2 del aire, la reacción predominante es la degradación oxidativa. En estas condiciones también influye el curso de la reacción la velocidad de la dosis.

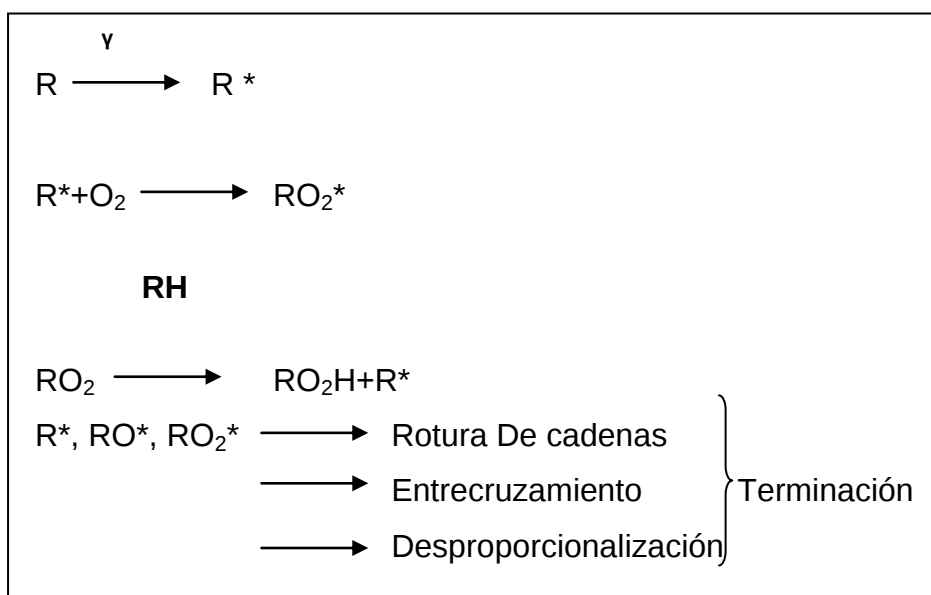


Figura 3: Distintos tipos de reacción en cadena iniciados con la formación de radicales libres por la irradiación.

En la figura anterior se esquematizan los distintos tipos de reacción en cadena iniciados con la formación de radicales libres por la irradiación. Los efectos observables, según la reacción que predomine, son endurecimiento (en casos de entrecruzamiento), ablandamiento, degradación, fragilidad, coloración (transitoria o permanente) y desprendimiento de gases.

✓ Entrecruzamiento

Se basa en la formación de uniones intermoleculares, entre las cadenas del polímero. Así se llega a un producto de propiedades diferentes a las del polímero original: el material resulta insoluble y resistente al calor.

Las uniones se forman en los espacios entre las zonas cristalinas, a menor cristalinidad, se produce mayor grado de entrecruzamiento.

	Peso Molecular	Flexibilidad	Solubilidad	Fusibilidad
Entrecruzamiento	aumenta	disminuye	disminuye	disminuye
Degradación	disminuye	disminuye	aumenta	aumenta

Tabla1: Efectos más notorios en las propiedades físicas del polietileno bajo los efectos de la radiación ionizante

De la tabla 1 se puede deducir que si se produce entrecruzamiento, aumenta el peso molecular y por ende disminuye la flexibilidad, solubilidad y fusibilidad del polímero. En el caso en el que se produzca degradación, entendido como rotura de cadenas moleculares, disminuirá el PM, la flexibilidad y aumentarán la solubilidad y la fusibilidad.

Por otro lado, la presencia de estabilizantes y cargas inertes puede mejorar significativamente la tolerancia a la radiación de muchos plásticos, así como también puede mejorar las propiedades mecánicas de los mismos. Por ejemplo, la hidroxiapatita (HA) es una molécula inorgánica común, formada por tres moléculas de fosfato de calcio y por una molécula de hidróxido de calcio, lo que la convierte en una apatita posibilitando la dureza y rigidez propia de los huesos (Ref.1). Además, este biomaterial está asociado con la osteogénesis debido a que permite que los osteoblastos y osteocitos generen resistencia por acumulación del cristal. (Ref.2).

ENSAYOS PRELIMINARES

Para el desarrollo de este trabajo se llevó a cabo la elaboración de un compuesto mediante un proceso de extrusión en el laboratorio de polímeros del CAE. El mismo está formado por una matriz de polietileno de alta densidad [HDPE] y una carga de hidroxiapatita sintética cristalina [HA]. El material extruido fue termoformado mediante moldeo por compresión a fin de producir planchas rectangulares, las cuales luego fueron cortadas en forma de probetas. Más tarde, las mismas fueron irradiadas con dosis de (0; 40; 100) kGy en vacío y aire a temperatura ambiente, con radiación gamma proveniente de una fuente de ^{60}Co en la planta semi-industrial (PISI) del Centro Atómico Ezeiza.

Previo al desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo diferentes ensayos para evaluar la estabilidad del material a lo largo del tiempo y para verificar si el mismo era bioactivo.

Ensayo acelerado de degradación hidrolítica

El diseño de los ensayos de degradación se basó en la norma ISO 10993-13 (2010).

Los ensayos se realizaron sobre las muestras compuestas por diferentes porcentajes de polietileno de alta densidad y hidroxiapatita (HDPE/HA), las cuales fueron irradiadas con diferentes dosis de radiación. Se evaluaron y compararon muestras envasadas en aire y en vacío.

Para caracterizar las muestras se midió su masa y se realizaron ensayos de FTIR.

El ensayo se llevó a cabo a 70 °C y 15% HR durante 432 días, tomando muestras en cuatro períodos determinados de tiempos a los 44(t_1), 173 (t_2), 303 (t_3) y 432 (t_4) días. Los resultados obtenidos fueron representativos del envejecimiento a 1, 4, 7 y 10 años del biomaterial, según la ecuación de Lambert y Tang:

$$A_f = \frac{t_0}{t_1} = Q_{10} e^{y^* \frac{T_1 - T_0}{10}} \quad (8)$$

Siendo :

A_f = factor de aceleración

t_0 = Días de envejecimiento simulado

t_1 = Cantidad de días que se debe llevar a cabo el ensayo de envejecimiento

Q = factor aumento de la velocidad de reacción por cada 10 grados de temperatura

$$Y = \frac{T_0 + 10}{T_1} (9)$$

T_0 = Temperatura del ambiente que rodeará al material en condiciones normales

T_1 = Temperatura a la que será sometida el ensayo

$Q=2$

$T_0=37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$

$T_1= 70^\circ\text{C} = 343 \text{ K}$

$$Y = \frac{T_0 + 10}{T_1} = 0.93294461$$

$$\frac{T_1 - T_0}{10} = 3,3$$

t_0	A_f	$t_1 = t_0 / A_f$
365	8,44862873	43,2022772
1460	8,44862873	172,809109
2555	8,44862873	302,41594
3650	8,44862873	432,022772

Tabla2: Cálculo de la cantidad de días a realizar el ensayo de envejecimiento

Se decidió tomar 3 muestras para cada tiempo. Cada muestra fue inmersa en 14 ml de solución simil al fluido corporal (SBF) para llevar a cabo la degradación.

Se utilizaron recipientes contenedores herméticos de plástico para someter a las muestras a envejecimiento.

Una vez transcurridos los días determinados se extrajeron las muestras, se las secó parcialmente con paño de papel y se las introdujo en estufa a 45°C hasta llevarlas a peso constante. Se comparó el peso final con el peso inicial

registrado a fines de analizar si las muestras habían sufrido alguna variación de masa al ser sometidas al ensayo de degradación.

Transcurrido el primer tiempo ninguna muestra sufrió pérdida de masa. Las muestras 100% HDPE conservaron su peso inicial y no absorbieron solución buffer, aquellas muestras conformadas por 10% y 30% HA absorbieron solución buffer y la incorporaron al polímero.

Se observó el comienzo de pérdida de masa del compuesto entre el primer y el segundo tiempo de envejecimiento acelerado (que representa 1 y 4 años de envejecimiento del material).

Respecto a la variación de masa de las muestras no se observó ninguna tendencia para las diferentes condiciones, el mayor porcentaje de pérdida de masa registrado fue de un 4% a los 10 años de envejecimiento simulado.

Ensayo de citotoxicidad

El ensayo de citotoxicidad se llevó a cabo siguiendo la norma ISO 10993-5, sobre muestras irradiadas en condiciones de aire. Se realizó el ensayo de contacto indirecto, con dos metodologías de extracción diferentes:

- A: donde el extractante es solución fisiológica, lo cual se utiliza para simular cuando el dispositivo permanecerá en el cuerpo durante un período más largo
- B: cuando el dispositivo tiene (A) y un medio de crecimiento (B). Estas soluciones se pusieron en contacto con las células. Los resultados fueron evaluados bajo observación microscópica.

El cultivo celular que se empleó en la metodología fue el de fibroblastos VERO.

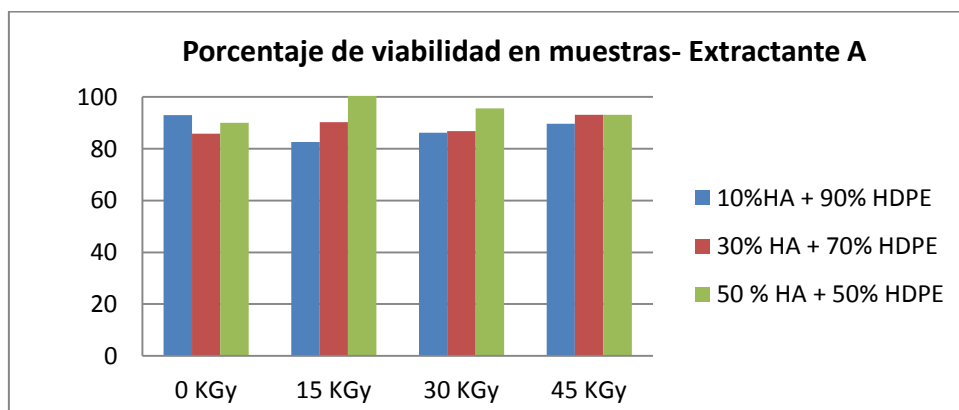


Figura 4: Porcentaje de viabilidad celular en las muestras utilizando el extractante A.

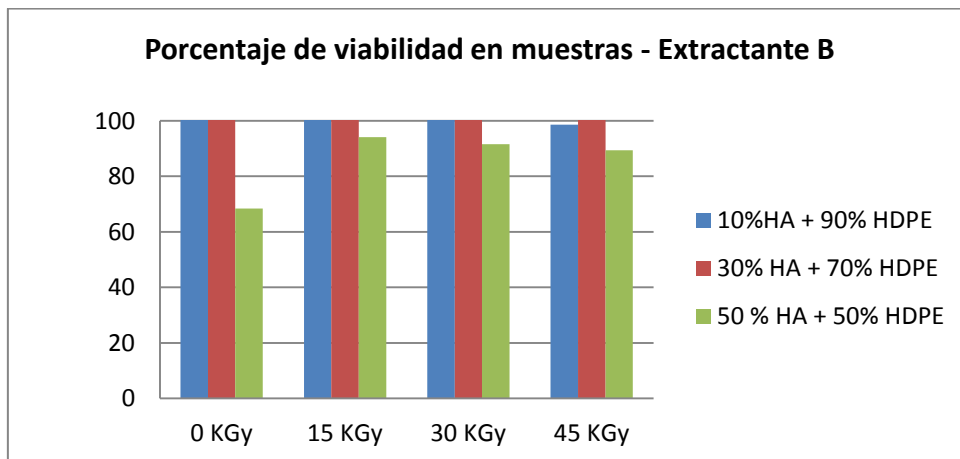


Figura 5: Porcentaje de viabilidad celular en las muestras utilizando el extractante B.

Como se puede ver en las imágenes, la viabilidad celular fue mayor al 70%, lo cual demostró que las muestras son no citotóxicas.

Ensayo de Bioactividad

Las muestras se incubaron durante 30 días a una temperatura de 37°C, inmersas en una solución SBF.

Para determinar si las muestras eran bioactivas, mediante SEM, se evaluó si había depósito de apatita sobre la superficie de las mismas.

Los resultados mostraron una formación homogénea de cristales de apatita, sin diferencias entre composiciones y dosis de irradiación. Las muestras compuestas por 100% de HDPE no presentaron cristales de apatita en su superficie.

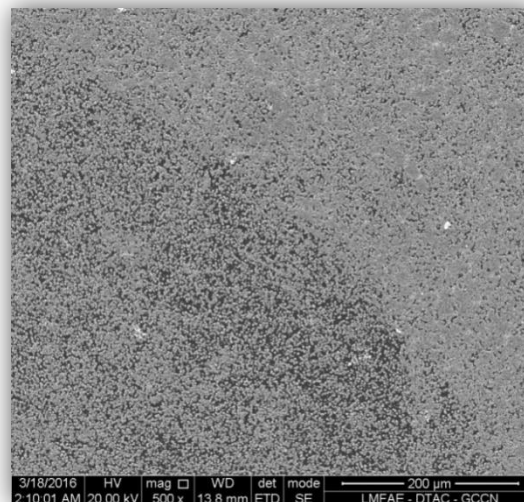


Figura 6: Formación de cristal en la superficie de un compuesto formado por una carga de 10 % de HA.

Figura 7: Formación de apatita en la superficie de compuesto formado por una carga de 10 % de HA

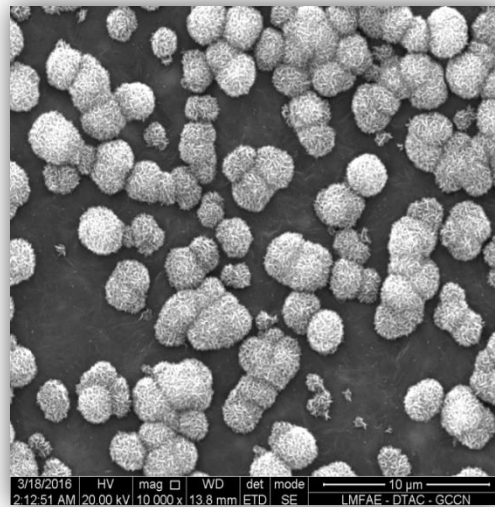
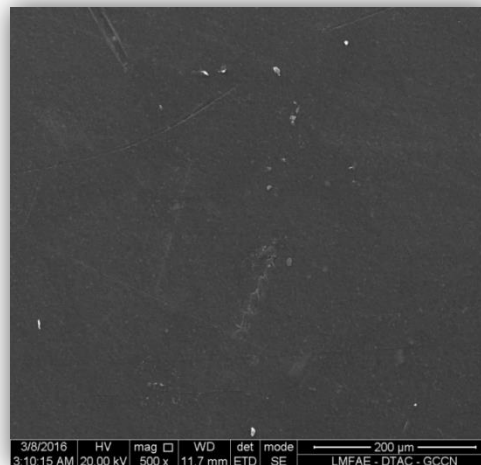


Figura 8: Muestra de HDPE sin HA.



En base a los resultados obtenidos, se demostró que las muestras de biomateriales compuestas de HDPE y HA fueron bioactivas, dando indicios de que el material puede ser un buen implante de tejido óseo.

Los resultados de este ensayo pueden predecir que estos materiales generarán una respuesta celular o tisular beneficiosa ya que se ha demostrado que los materiales que poseen una formación favorable de la capa de hidroxiapatita se integran más exitosamente en el cuerpo.

Ensayo de flexión

Los ensayos de flexión se realizaron acorde a la norma ASTM D 790-03. Este método utiliza un sistema de carga de tres puntos aplicado a una viga simplemente soportada.

De acuerdo a esta norma, la resistencia a la flexión se puede determinar utilizando el método solamente si los materiales rompen o fallan en la cara exterior de la muestra dentro del límite de tensión del 5%. En caso que esto no ocurra, la norma sugiere utilizar otro método para evaluar las propiedades mecánicas como puede ser la norma ASTM D 638.

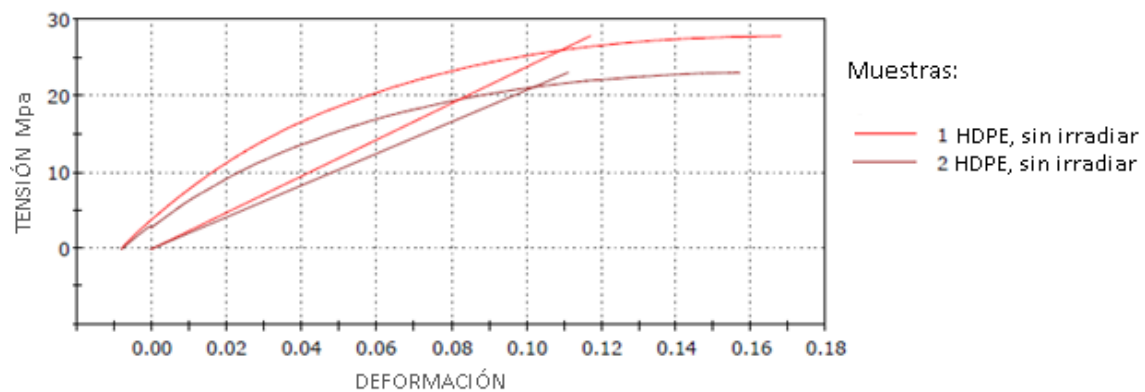


Figura 9: Ensayo de flexión de dos probetas compuestas por HDPE, sin irradiar.

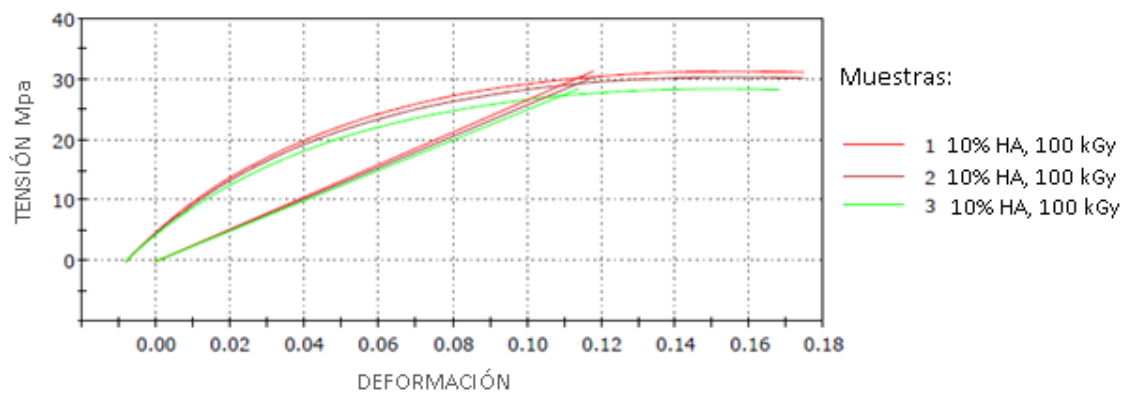


Figura 10: Ensayo de flexión de dos probetas compuesta por HDPE y una carga de HA del 10%, irradiadas con 100kGy.

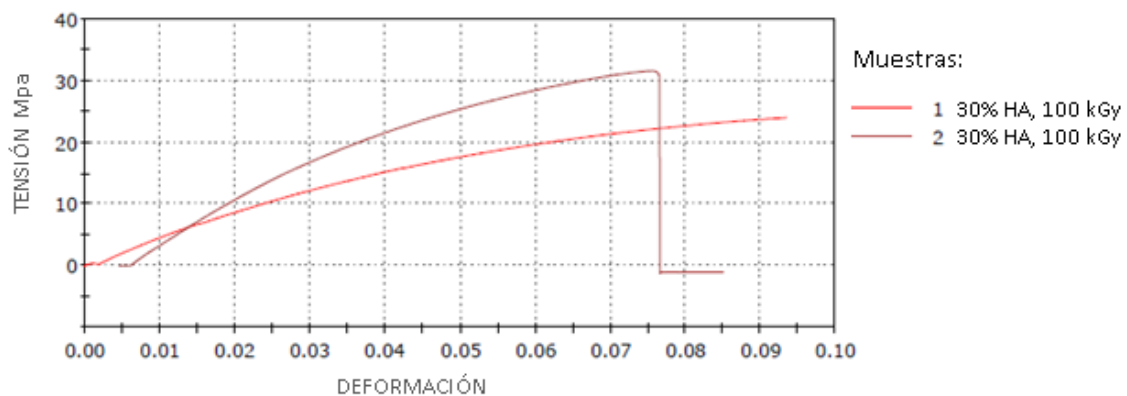


Figura 11: Ensayo de flexión de dos probetas compuesta por HDPE y una carga de HA del 30%, irradiadas con 100kGy.

Como se puede observar en las figuras 9, 10 y 11, la mayoría de las probetas ensayadas no fallaron dentro del límite de tensión durante el experimento, lo cual indicó que se debía ensayar a las probetas utilizando otra norma más conveniente.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es evaluar cómo afecta la radiación a un compuesto formado por diferentes concentraciones de polietileno de alta densidad (HDPE) e hidroxiapatita (HA), considerando al mismo como un biomaterial con características similares a las de los huesos que puede ser utilizado como sustituto para reemplazos temporales o permanentes dentro del cuerpo.

Los objetivos particulares son:

Objetivo	Técnica empleada
Análisis de propiedades mecánicas del compuesto	Ensayo de tracción
Análisis de propiedades térmicas del compuesto	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
Análisis de microdureza del compuesto	Dureza Vickers
Análisis de la dispersión de la HA y de los efectos de la irradiación sobre el compuesto	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen de las muestras

El compuesto, formado por una matriz polietilénica de alta densidad [HDPE] y una carga de hidroxiapatita sintética cristalina comercial [HA], fue elaborado por extrusión en forma cilíndrica en el laboratorio de polímeros del CAE, empleando una extrusora doble tornillo, con un perfil de temperatura ascendente entre 135 °C y 180°C. Una vez extruido, el producto fue termoformado en forma de baldosas por moldeo por compresión mediante el empleo de una prensa a fin de producir planchas rectangulares. Las baldosas fueron cortadas en forma de probetas mediante el uso de un sacabocados. Luego, las mismas fueron envasadas en condiciones de vacío y en presencia de aire y finalmente fueron irradiadas con dosis de (0; 40; 100) kGy a temperatura ambiente con una tasa de dosis de 15 kGy/h, a través de una fuente de radiación gamma de ^{60}Co , en la planta semi-industrial (PISI) localizada en el Centro Atómico Ezeiza.

Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

A fin de poder evaluar la dispersión de la hidroxiapatita en el compuesto e intentar observar los efectos de la irradiación sobre el mismo, en presencia y ausencia del oxígeno del aire, se llevó a cabo la espectrometría de las muestras utilizando el espectrofotómetro FTIR NICOLET 6700. Las probetas a ensayar fueron sometidas a la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), la cual se basa en la interacción de un haz infrarrojo en forma atenuada con la muestra. El resultado de la interacción entre la muestra y la energía del haz infrarrojo se puede ver en un espectro de absorbancia o de transmitancia.

La HA típicamente muestra bandas en 3600, 3569, 3578, 3448 y 633 cm^{-1} correspondientes a la presencia de grupos hidroxilo y bandas en 474, 571, 601, 692, 1022, 1040, 1087, 1092 cm^{-1} correspondientes a la presencia de grupos fosfato. Por otro lado, una muestra de polietileno se caracteriza por presentar intensidad en los picos en 1363 cm^{-1} (pico característico del polietileno que no sufre variación frente a la irradiación), 1470 cm^{-1} (debido al balanceo del $-\text{CH}_2$ y relacionado con la fracción cristalina del polímero), 1460 cm^{-1} (debido a la

flexión del -CH_2 y relacionado con la fracción cristalina más la amorfa del polímero), 965 cm^{-1} relacionado con la presencia del grupo transvinileno (-CH=CH_2) como producto de irradiación, 730 cm^{-1} y 720 cm^{-1} , relacionados con la fracción cristalina y la fracción amorfa más la cristalina presentes en el polímero, respectivamente

A lo largo del trabajo, se analizaron las siguientes longitudes de onda características:

Banda característica del HDPE (cm^{-1})	Grupo funcional
1472	-CH_2 (balanceo)
1462	-CH_2 (flexión)

Tabla 3: Señales características del polietileno de alta densidad analizadas a lo largo del trabajo.

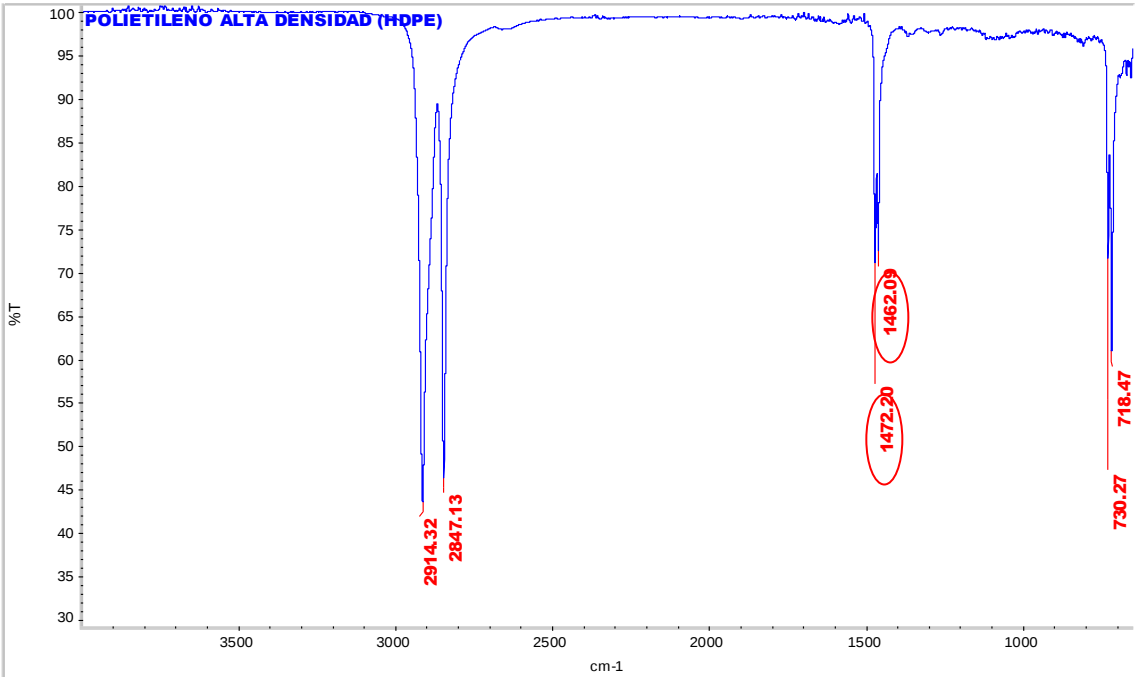


Figura 12: Espectro FTIR correspondiente a HDPE

Banda característica de la HA (cm^{-1})	Grupo funcional
1022-1032	PO_4^{3-}

Tabla 4: Señal característica de la hidroxiapatita analizada a lo largo del trabajo

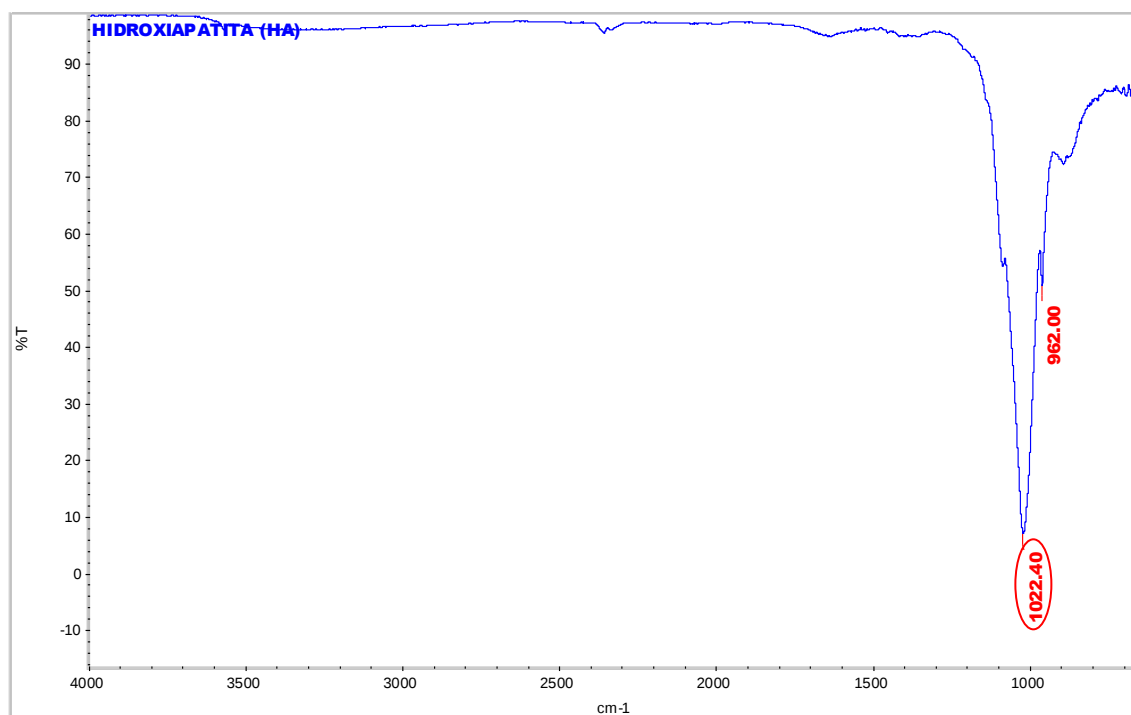


Figura 13: Espectro FTIR correspondiente a HA

Ensayo de microdureza

Para evaluar la dureza Vickers del compuesto, se cortaron muestras rectangulares y se llevó a cabo el pulido de las mismas en pulidora utilizando lija mediana, fina y extrafina de número de grano 240, 600, 1000 y 1200. Luego, se llevó a cabo la penetración de material utilizando un medidor de dureza NRZ Leitz Wetzlar cuyo penetrador es una pirámide de diamante con un ángulo base de 136°. Para llevar a cabo la medición de las diagonales de las huellas se empleó un microscopio Olympus BXGOM con aumento 20 X, con cámara digital.

Finalmente, el número de dureza de las muestras se determinó mediante el empleo de la ecuación:

$$H_V = \frac{1854 * F}{D^2} \quad (10)$$

Siendo:

F: La fuerza aplicada sobre la pirámide penetradora (25 g)

D: El promedio de las dos diagonales de la huella medidas en μm .



Figura 14: Microscopía muestra compuesta por 30% HA, irradiada con 40 kGy, en presencia de aire. Aumento 20 X

Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el fin de analizar el porcentaje de cristalinidad del compuesto se llevó a cabo un ensayo DSC sobre las muestras. Para ello, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de TA Instruments Q2000 con refrigerador R 90.

Para llevar a cabo el ensayo se empleó la norma ASTM D 3418-12. Siguiendo la norma, se cortaron muestras de 0,005 g, se las introdujo en cápsulas herméticas y se llevó a cabo su calentamiento utilizando un rango de temperaturas desde los -70 °C hasta los 165°C, con una rampa de calentamiento de 20°C/min.

Los termogramas y la determinación de los puntos de fusión y de la entalpía de fusión se llevaron a cabo empleando el software TA instruments Universal Analysis 2000.

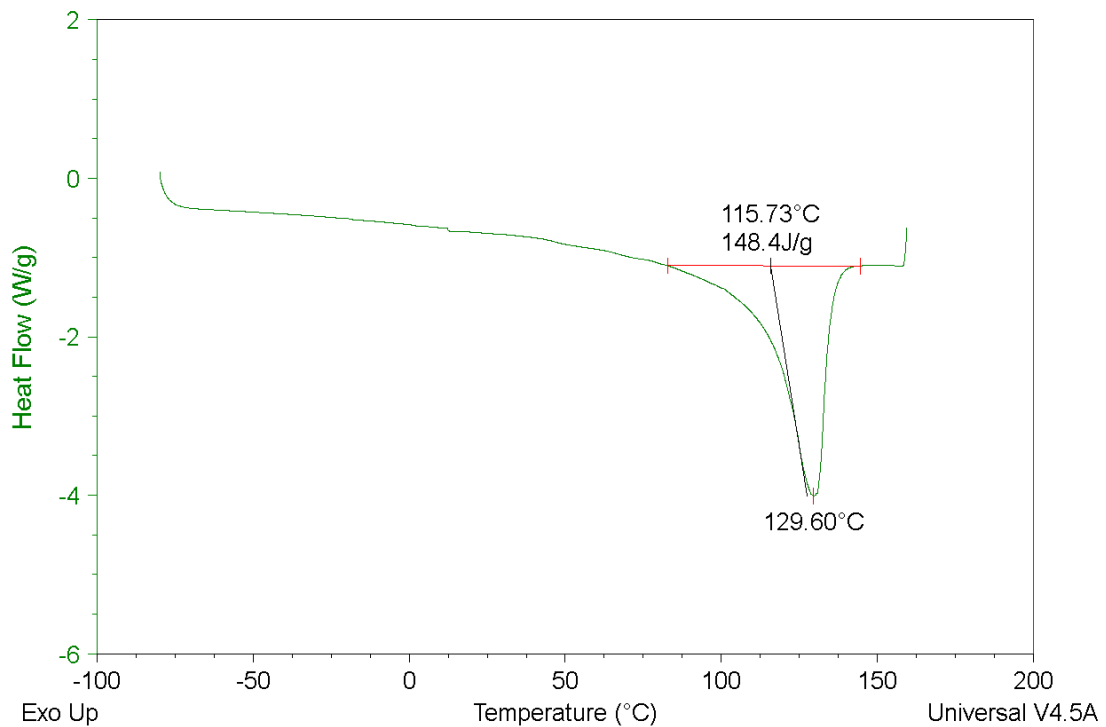


Figura 15: Termograma de HDPE indicando punto fusión y entalpía de fusión del mismo

Finalmente, la obtención del porcentaje de cristalinidad de las muestras se llevó a cabo mediante la ecuación:

$$\%C = \frac{100 \cdot \Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (11)$$

Siendo:

ΔH_f : Entalpía de fusión del pellet de PE

ΔH_f^0 : Entalpía para el HDPE 100% cristalino= 293 J/g (Ref.3)

Ensayo mecánico de tracción

Los ensayos mecánicos de tracción se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D638-14 en el laboratorio de materiales del Centro Atómico Constituyentes, utilizando una Instron 5500 R con una celda de carga de 5 kN y empleando una velocidad de tracción de 5 mm/min. Para ello se usaron probetas con un ancho de aproximadamente 1,2 cm y un espesor promedio de 0,4 cm.

Se debe considerar que solamente se ensayó una probeta por condición a analizar, por lo tanto, los resultados obtenidos fueron cualitativos. Por otro lado, algunas probetas empleadas para el ensayo presentaban hendiduras que pueden actuar como propagadores de fisura, afectando las propiedades mecánicas y, por lo tanto, los resultados del ensayo.

A futuro deberán ensayarse mayor cantidad de probetas (sin fisuras presentes) para poder lograr la repetitividad del ensayo.



Figura 16: Ensayo mecánico de tracción de probetas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

- Espectroscopia del pellet de HDPE y la HA empleados

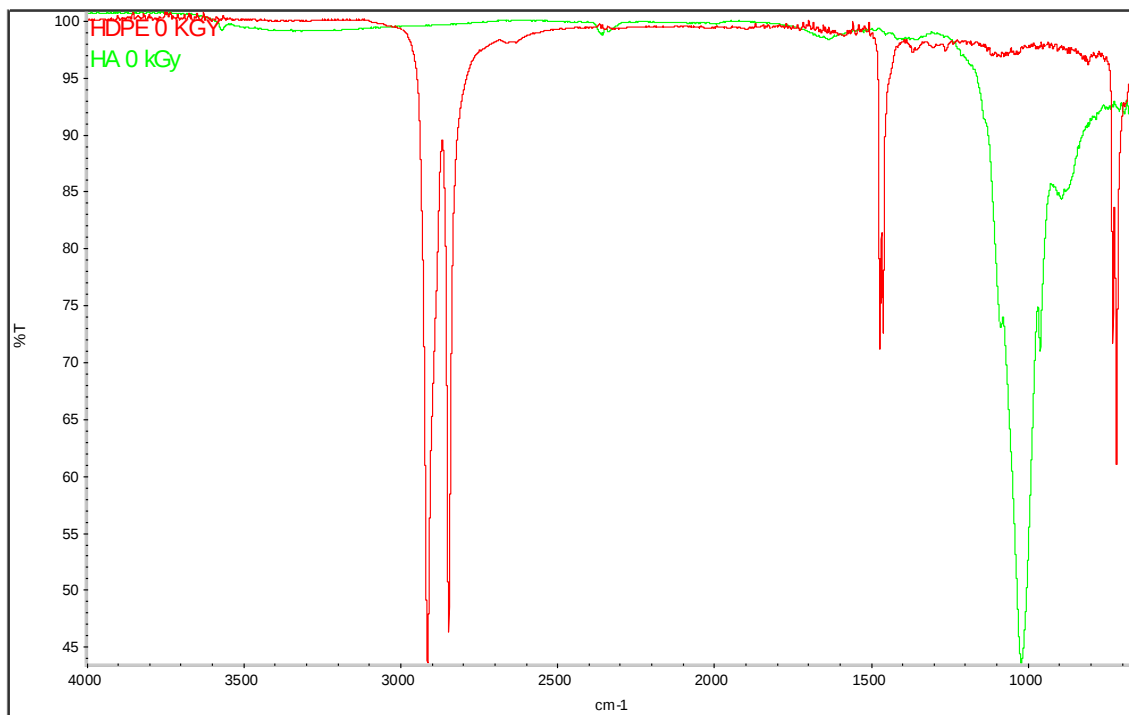


Figura 17: Pellet de HDPE y HA empleados, sin irradiar

Como se puede observar en los espectros, una gran cantidad de los picos característicos del HDPE están superpuestos con los de la HA empleada para hacer el compuesto. Es por esta razón que las longitudes de onda características de la matriz polimérica analizadas a lo largo del trabajo fueron las correspondientes a 1460 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} .

- Composición en HA de las muestras

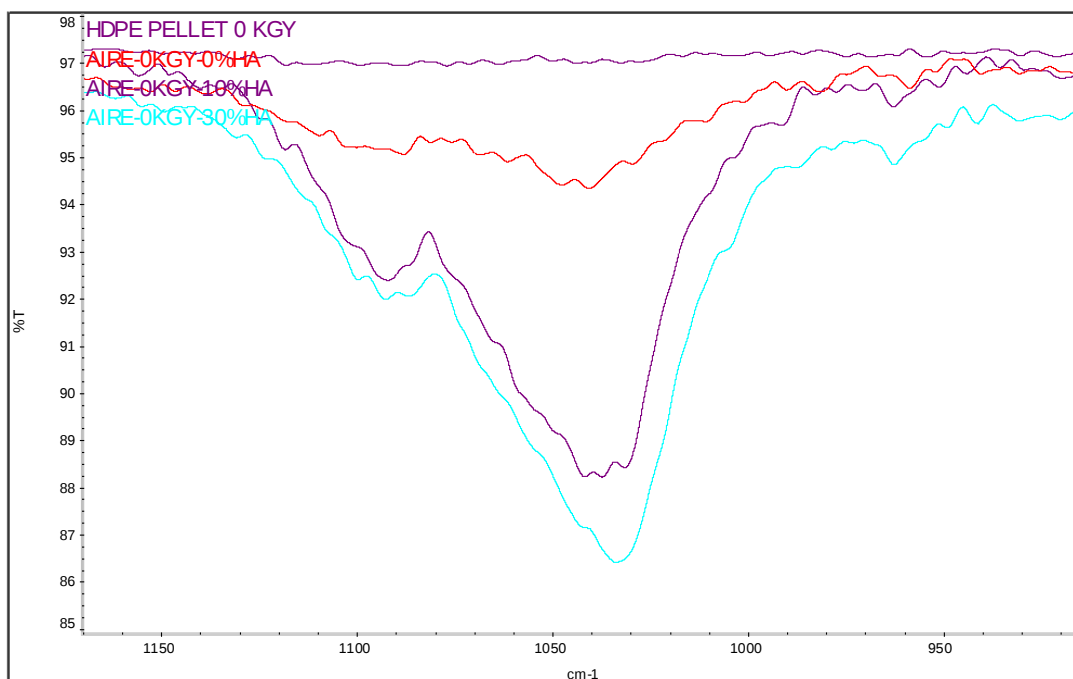


Figura 18: Señal característica de la HA (1032 cm^{-1}) para el pellet de HDPE y las muestras compuestas por 0, 10 y 30% HA, sin irradiar.

En la figura 18 se puede ver que la muestra de HDPE extruido, que en teoría no tiene HA, presenta el pico característico de la misma a 1032 cm^{-1} , demostrando que esa composición contiene impurezas de HA.

MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1032 cm^{-1}	PROMEDIO	%HA
AIRE-0KGY-30%HA	131,161	120,76	30
AIRE-0KGY-30%HA	139,303		
AIRE-0KGY-30%HA	91,814		
AIRE-0KGY-10%HA	77,178	72,97	18,13
AIRE-0KGY-10%HA	68,764		
AIRE-0KGY-0%HA	27,603	24,91	6,19
AIRE-0KGY-0%HA	22,215		

Tabla 5: Área de pico de la señal característica de la HA para muestras sin irradiar.

Para estimar el porcentaje de impureza de hidroxiapatita presente en la muestra de HDPE, se tomó a todas las muestras disponibles sin irradiar del

compuesto y se asumió que el promedio de las áreas del pico analizado que corresponde a la composición de un 30 % de HA es el de 120,76. Como resultado, si bien el cálculo hecho presenta mucho error y no es posible estimar su desvío estándar, se puede asumir que las trazas presentes de HA como impurezas son menores al 10%

- **Comparación de las muestras envasadas en aire, irradiadas a dosis crecientes.**

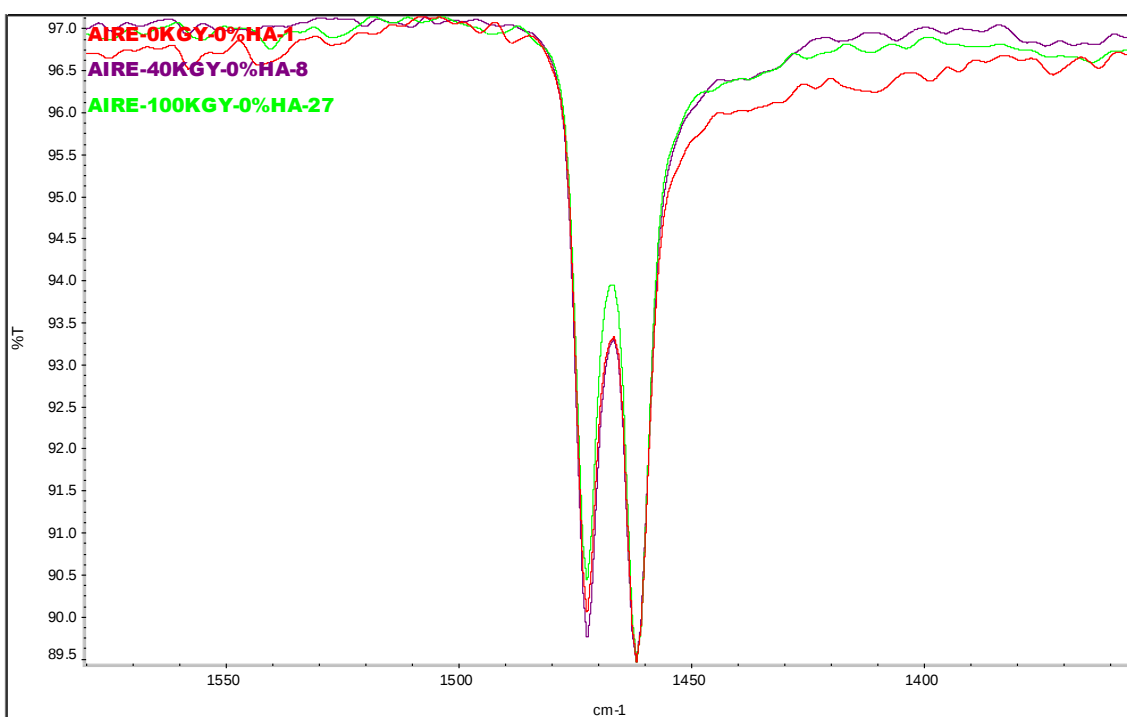


Figura 19: Muestras compuestas por 0% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-0KGY-0%HA	2,4	4,3	1,791666667
AIRE-40KGY-0%HA	3,248	5,803	1,786637931
AIRE-100KGY-0%HA	4,262	6,968	1,634913186

Tabla 6: Relación de áreas de las señales características del HDPE, irradiadas en presencia de aire a 0, 40 y 100 kGy.

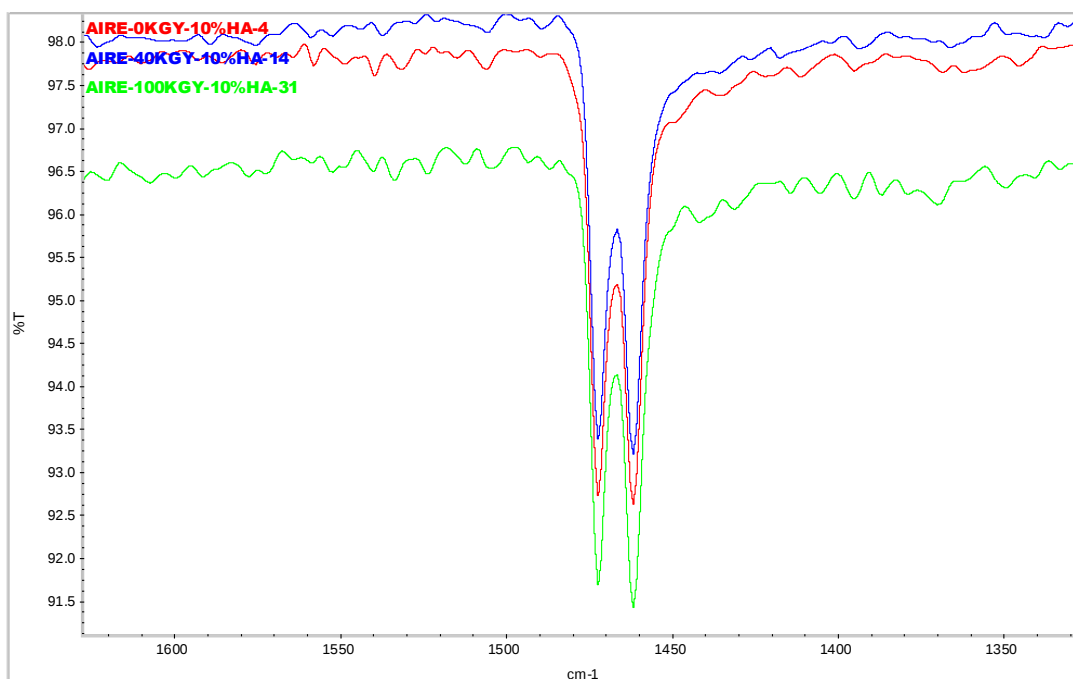


Figura 20: Muestras compuestas por 10% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-0KGY-10%HA	4,63	6,815	1,471922246
AIRE-40KGY-10%HA	5,508	8,111	1,47258533
AIRE-100KGY-10%HA	4,224	6,106	1,445549242

Tabla 7: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 10% HA y HDPE, irradiadas en presencia de aire a 0, 40 y 100 kGy.

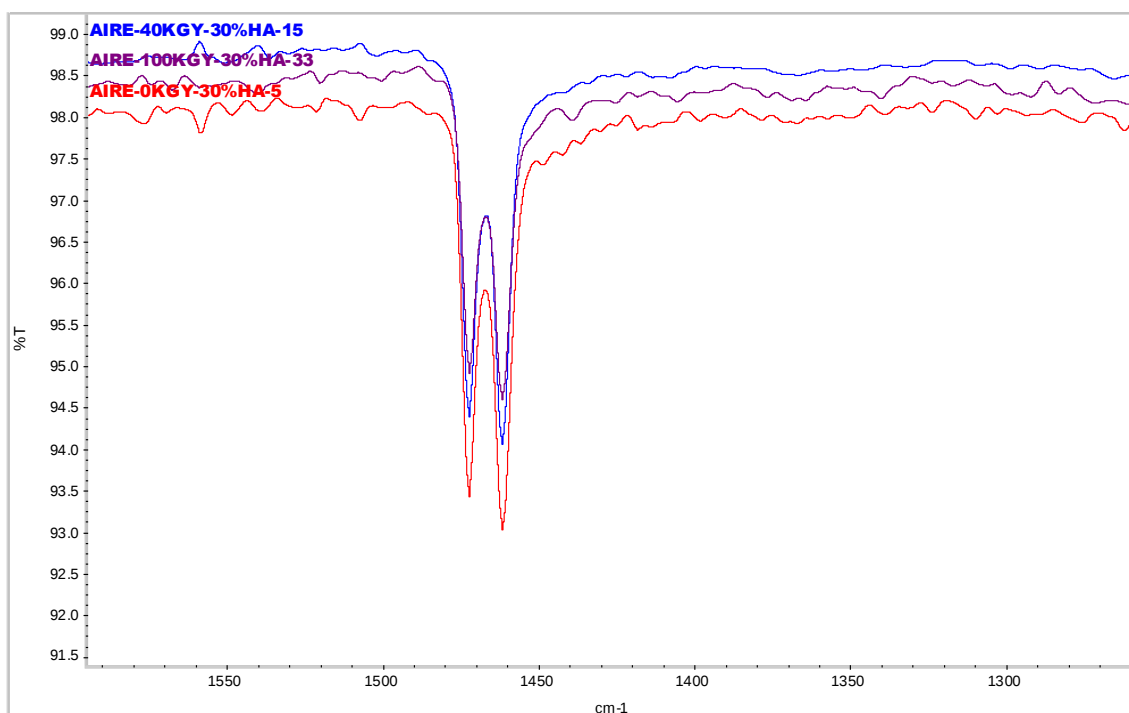


Figura21: Muestras compuestas por 30% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-0KGY-30%HA	2,633	3,179	1,207368021
AIRE-40KGY-30%HA	7,389	8,003	1,083096495
AIRE-100KGY-30%HA	2,211	2,606	1,178652194

Tabla 8: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 30% HA y HDPE, irradiadas en presencia de aire a 0, 40 y 100 kGy.

Como se puede ver en las tablas para muestras con la misma composición, es decir el mismo porcentaje de HA, irradiadas en aire a dosis crecientes, la relación de áreas de las señales características siempre es mayor para las muestras sin irradiar. Considerando que la señal de 1470 cm⁻¹ está relacionada con la fracción cristalina del polímero y la de 1460 cm⁻¹ está relacionada con la fracción cristalina más la amorfa del polímero, este hecho estaría indicando que al irradiar al compuesto disminuye la cristalinidad de la matriz polimérica que lo compone. Esto podría ser causado por una ruptura de las cadenas poliméricas

(ruptura de los enlaces C-H), ocasionada por la irradiación, que resulta en una disminución del ordenamiento de los arreglos atómicos y, por lo tanto, de la cristalinidad.

Debido al largo transcurso del tiempo que hubo desde la irradiación de las muestras hasta su análisis y considerando que las mismas fueron almacenadas a temperatura ambiente, se debe considerar que la cristalinidad del polietileno irradiado pudo aumentar con el envejecimiento después de la irradiación, ya que la irradiación provoca la escisión de las moléculas de las cadenas de unión, seguida de la recristalización de las cadenas rotas y, a temperatura ambiente, que es mucho más alta que la temperatura de transición vítrea del HDPE (-118 a -133 °C), existe una movilidad molecular suficiente para que las cadenas rotas se reorganicen y recristalicen.

- **Comparación de las muestras envasadas en vacío, irradiadas a dosis crecientes.**

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
VACÍO-0KGY-0%HA	3,66	3,841	1,049453552
VACÍO-40KGY-0%HA	5,2	5,39	1,036538462
VACÍO-100KGY-0%HA	6,657	6,065	0,911071053

Tabla 9: Relación de áreas de las señales características del HDPE, irradiadas en vacío a 0, 40 y 100 kGy.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
VACÍO-0KGY-10%HA	2,507	3,157	1,259274033
VACÍO-40KGY-10%HA	6,882	7,503	1,090235397
VACÍO-100KGY-10%HA	4,015	4,367	1,087671233

Tabla 10: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 10% HA y HDPE, irradiadas en vacío a 0, 40 y 100 kGy.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
VACÍO-0KGY-30%HA	4,747	5,7	1,200758374
VACÍO-40KGY-30%HA	2,338	2,456	1,050470488
VACÍO-100KGY-30%HA	1,924	2,107	1,095114345

Tabla 11: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 30% HA y HDPE, irradiadas en vacío a 0, 40 y 100 kGy.

Los resultados que se pueden observar en las tablas 9, 10 y 11, obtenidos a partir de los ensayos de FTIR, son similares a los obtenidos para las muestras irradiadas en presencia de aire. En la mayoría de los casos se detectó que cuanto mayor es la dosis de irradiación menor es la relación de las áreas de las señales características, demostrando una disminución en la cristalinidad de la matriz polimérica.

- **Comparación de las muestras irradiadas con la misma dosis, conteniendo la misma composición de HA e irradiadas en condiciones de aire y vacío.**

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-40KGY-0%HA	3,248	6,003	1,848214286
VACÍO-40KGY-0%HA	5,2	5,39	1,036538462

Tabla 12: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por trazas de HA y HDPE, irradiadas con 40 kGy en presencia y ausencia de aire

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-40KGY-10%HA	5,508	8,111	1,47258533
VACÍO-40KGY-10%HA	6,882	7,503	1,090235397

Tabla 13: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 10 % HA y HDPE, irradiadas con 40 kGy en presencia y ausencia de aire

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-40KGY-30%HA	7,389	8,003	1,083096495
VACÍO-40KGY-30%HA	2,338	2,456	1,050470488

Tabla 14: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 30 % HA y HDPE, irradiadas con 40 kGy en presencia y ausencia de aire

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-100KGY-0%HA	4,262	6,968	1,634913186
VACÍO-100KGY-0%HA	6,657	6,065	0,911071053

Tabla 15: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por trazas de HA y HDPE, irradiadas con 100 kGy en presencia y ausencia de aire

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-100KGY-10%HA	4,224	6,106	1,445549242
VACÍO-100KGY-10%HA	4,015	4,367	1,087671233

Tabla 16: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 10 % HA y HDPE, irradiadas con 100 kGy en presencia y ausencia de aire

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-100KGY-30%HA	2,211	2,606	1,178652194
VACÍO-100KGY-30%HA	1,924	2,107	1,095114345

Tabla 17: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por 30 % HA y HDPE, irradiadas con 100 kGy en presencia y ausencia de aire

De los ensayos FTIR realizados y comparando la relación de área de los picos característicos del HDPE, se comprobó que al irradiar en vacío al compuesto, se obtiene una matriz polimérica con menor porcentaje de cristalinidad en comparación a cuando se irradia la muestra en presencia de aire

Cabe mencionar que en el polietileno irradiado en presencia de aire se esperaba ver una señal en la zona de los 1700 cm⁻¹ correspondiente a la formación de grupos carbonilo (debido a la degradación oxidativa generada) mayor a la del polímero irradiado en vacío. Esto no fue así, puede ser debido a que durante el tiempo de almacenamiento ambas condiciones sufrieron degradación oxidativa debido a que fueron almacenados en presencia de aire.

- **Comparación de las muestras envasadas en aire, irradiadas con la misma dosis, con diferentes composiciones de HA.**

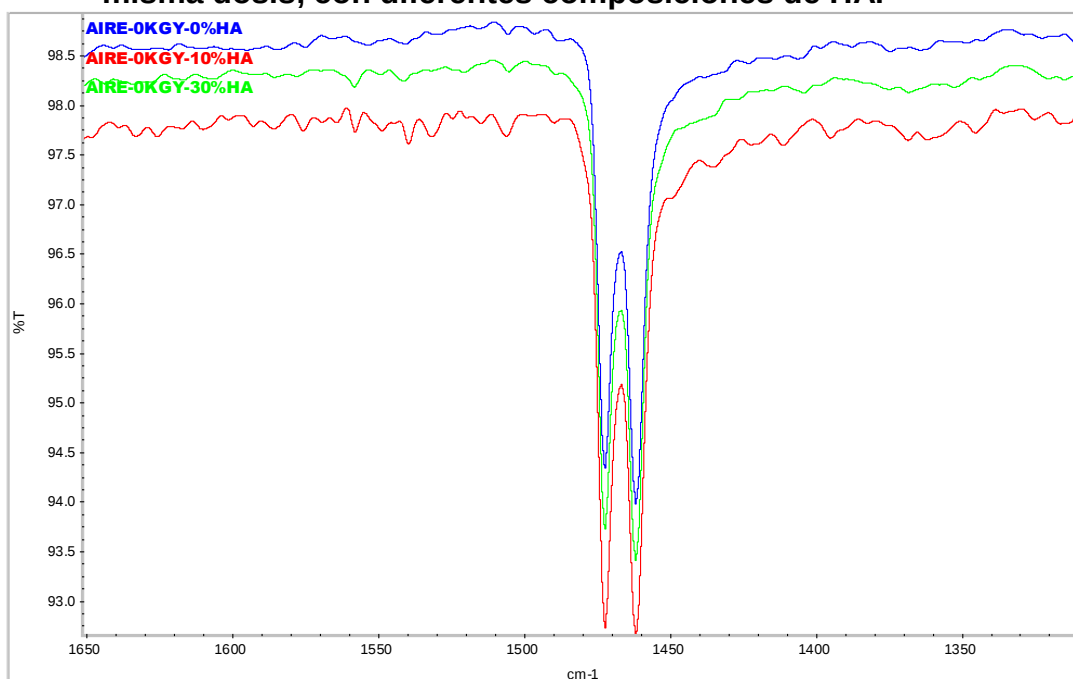


Figura 22: Muestras compuestas por diferentes porcentajes de HA, sin irradiar.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm ⁻¹	ÁREA SEÑAL 1470 cm ⁻¹	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-0KGY-0%HA	2,4	4,3	1,791666667
AIRE-0KGY-10%HA	4,63	6,815	1,471922246
AIRE-0KGY-30%HA	2,633	3,179	1,207368021

Tabla18: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, sin irradiar.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-40KGY-0%HA	3,248	6,003	1,848214286
AIRE-40KGY-10%HA	5,508	8,111	1,47258533
AIRE-40KGY-30%HA	7,389	8,003	1,083096495

Tabla19: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, irradiadas con 40 kGy, en presencia de aire.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
AIRE-100KGY-0%HA	4,262	6,968	1,634913186
AIRE-100KGY-10%HA	4,224	6,106	1,445549242
AIRE-100KGY-30%HA	2,211	2,606	1,178652194

Tabla 20: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, irradiadas con 100 kGy, en presencia de aire.

En todos los casos se pudo observar que al aumentar la carga de hidroxiapatita se ve una disminución de la cristalinidad en el compuesto. Esto es debido a que al incorporar una carga, la matriz polimérica sufre un desorden de los arreglos atómicos de las cadenas llevando a una disminución de la cristalinidad.

- **Comparación de las muestras envasadas en vacío, irradiadas con la misma dosis, con diferentes composiciones de HA.**

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
VACÍO-40KGY-0%HA	5,2	5,39	1,036538462
VACÍO-40KGY-10%HA	6,882	7,503	1,090235397
VACÍO-40KGY-30%HA	2,338	2,456	1,050470488

Tabla 21: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, irradiadas con 40 kGy, en ausencia de aire.

COMPOSICIÓN MUESTRA	ÁREA SEÑAL 1460 cm^{-1}	ÁREA SEÑAL 1470 cm^{-1}	RELACIÓN DE ÁREAS (1470/1460)
VACÍO-100KGY-0%HA	6,657	6,065	0,911071053
VACÍO-100KGY-10%HA	4,015	4,367	1,087671233
VACÍO-100KGY-30%HA	1,924	2,107	1,095114345

Tabla22: Relación de áreas de las señales características de muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, irradiadas con 100 kGy, en ausencia de aire.

En el caso de las muestras irradiadas con la misma dosis, en atmósfera inerte para diferentes concentraciones de HA, no se observó ninguna tendencia con respecto a la cristalinidad de la matriz polimérica.

- **Ensayo de DSC**

Los termogramas obtenidos para las diferentes muestras fueron similares.

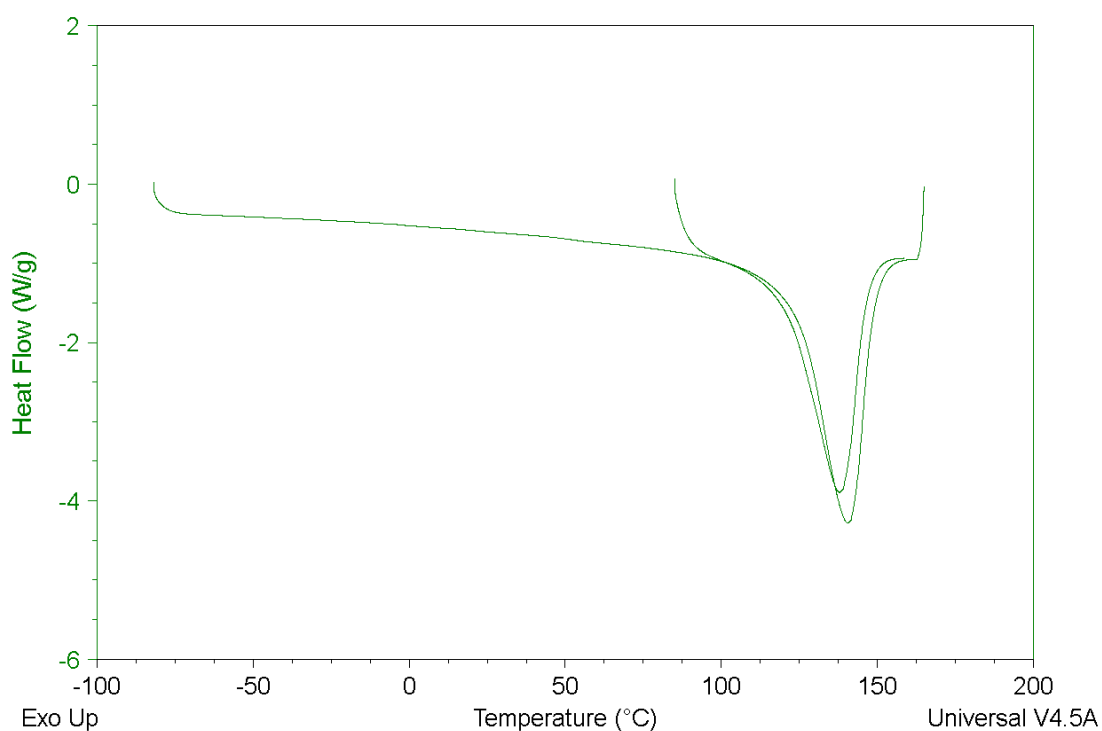


Figura 23: Termograma de una muestra compuesta por 10% de HA, irradiada a 40 kGy en presencia de aire.

En el termograma se pueden apreciar dos curvas, una de ellas es la correspondiente al ciclo realizado para llevar a cabo la eliminación de la historia térmica de la matriz polimérica. La otra curva corresponde al ciclo que se llevó a cabo para determinar las transiciones de primer orden (fusión y cristalización).

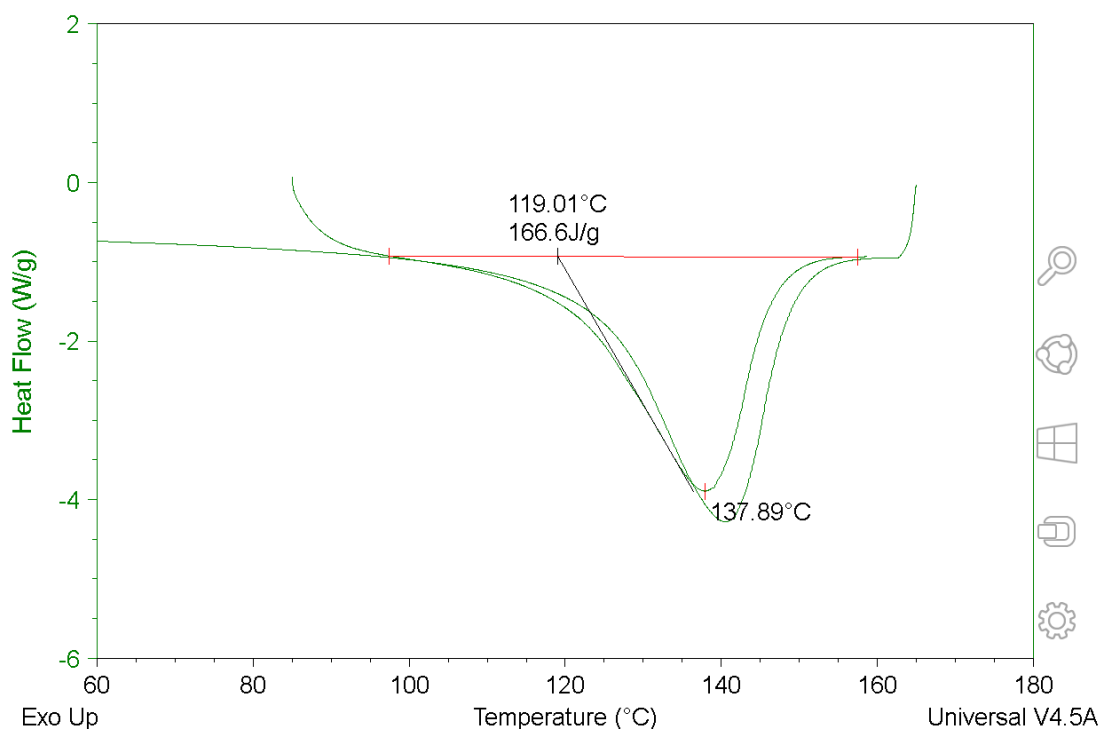


Figura 24: Punto de fusión y entalpía de fusión de una muestra compuesta por 10% de HA, irradiada a 40 kGy en presencia de aire.

En la imagen se observa un pico endotérmico correspondiente a la fusión de la matriz polimérica, demostrando que la temperatura de fusión del compuesto es de 137.89° C y la variación de entalpía correspondiente es de 166.6 J/g. Así se deduce que el porcentaje de cristalinidad de la muestra es de

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}_f} * 100 \quad (12)$$

$$\%C = (166.6/293)=56.9\%$$

Siendo ΔH_f la entalpía de fusión de la muestra y ΔH°_f la entalpía para HDPE 100% cristalino.

Los valores de entalpía de fusión, temperatura de fusión y cristalinidad de las diferentes muestras se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	dosis (KGy)	%HA (m/m)	condiciones de irrad	Tf (°C)	Δ Hf (J/g)	%cristalinidad
1	0	0	-	130,76	194,5	66,38
3	0	10	-	131,89	166	56,66
5	0	30	-	131,9	183,6	62,66
8	40	0	aire	136,79	190,5	65,02
12	40	10	aire	135,96	166,15	56,71
15	40	30	aire	135,04	126,3	43,11
18	40	0	vacío	137,38	192,1	65,56
21	40	10	vacío	137,89	166,6	56,86
24	40	30	vacío	132,88	126,85	43,29
27	100	0	aire	127,66	185,7	63,38
30	100	10	aire	128,12	166,9	56,96
33	100	30	aire	137,71	124,3	42,42
37	100	0	vacío	137,12	187	63,82
40	100	10	vacío	130,57	156,8	53,52
43	100	30	vacío	132,3	121,9	41,60

Tabla 23: Temperatura de fusión, entalpía de fusión y porcentaje de cristalinidad de las muestras analizadas.

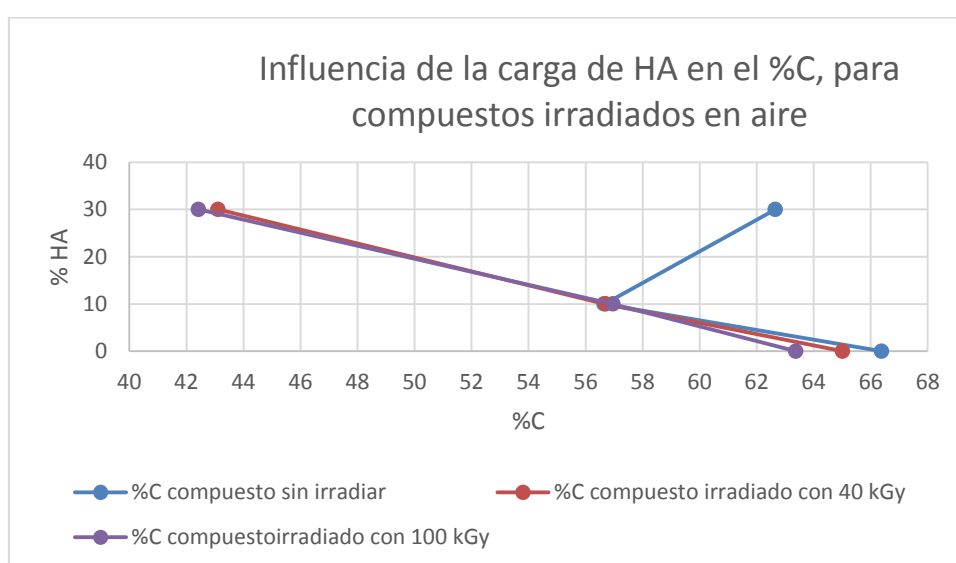


Figura 25: Influencia de la carga de la HA en el porcentaje de cristalinidad del compuesto cuando es irradiado en presencia de aire.

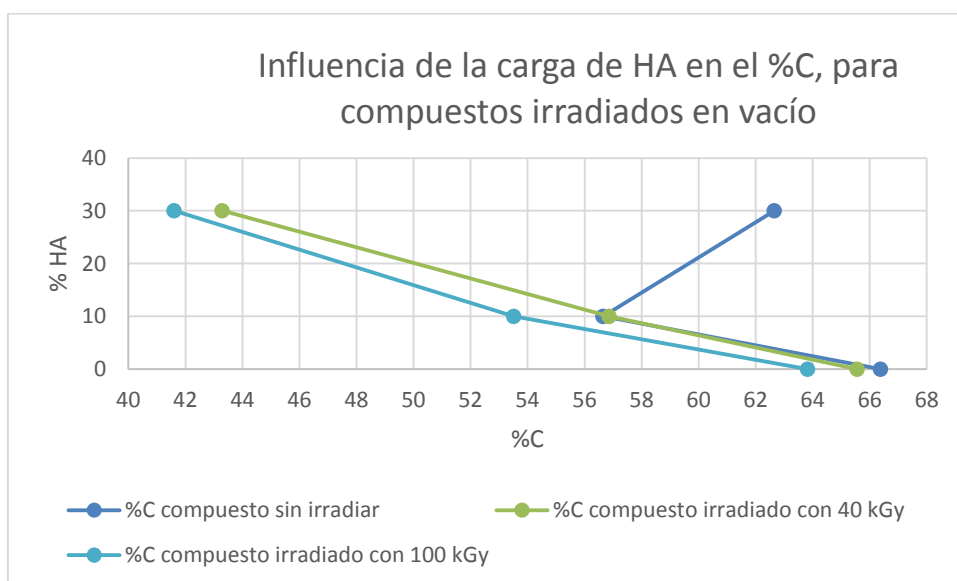


Figura 26: Influencia de la carga de la HA en el porcentaje de cristalinidad del compuesto cuando es irradiado en vacío

Para el caso de todos los biomateriales irradiados en presencia y en ausencia de oxígeno, se observó que al aumentar la carga de hidroxiapatita, disminuye la cristalinidad del compuesto. Esto puede deberse a la interposición de las partículas del mineral en la red cristalina del polímero, al haber mayor cantidad de partículas del cerámico habrá mayor aglomeración de las mismas, disminuyendo el porcentaje de cristalinidad y generando mayor desorden en el cristal.

Se debe considerar que el entrecruzamiento se produce en la zona amorfa del polímero y no en la zona cristalina. La razón esencial es que los átomos de carbono dentro de la red cristalina están demasiado separados para permitir un enlace primario entre cadenas adyacentes. La distancia más cercana entre el carbono entre cadenas en el cristal es de 0,41 nm, mientras que la longitud de un enlace simple C-C es de 0,15 nm, una distancia intermolecular que no se puede lograr sin la fusión o deformación del cristal. Por lo tanto, la radiación es mucho más efectiva en formar redes en muestras de baja cristalinidad, como en el caso de los compuestos cargados con mayor porcentaje de HA.

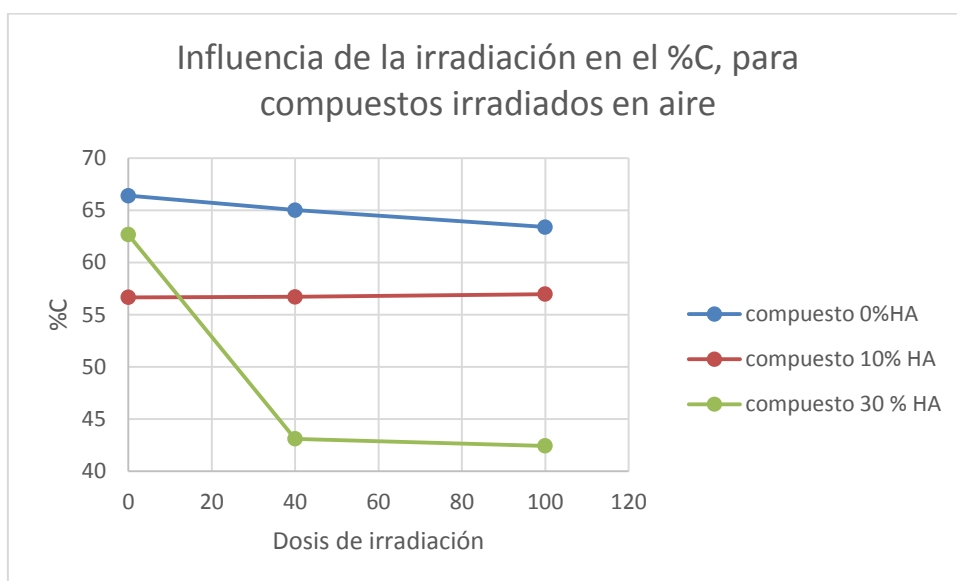


Figura 27: Influencia de la carga de la irradiación en el porcentaje de cristalinidad del compuesto cuando es irradiado en aire

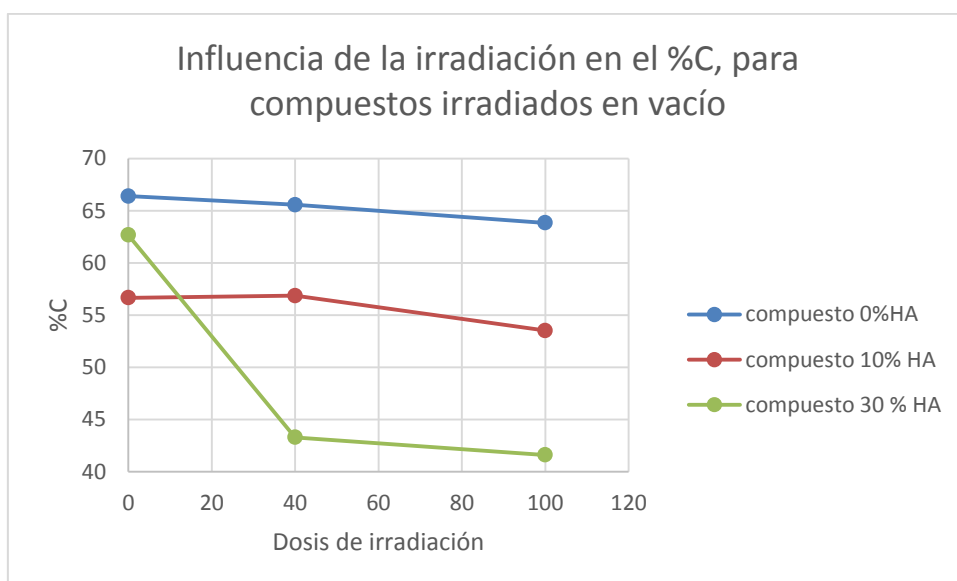


Figura 28: Influencia de la carga de la irradiación en el porcentaje de cristalinidad del compuesto cuando es irradiado en vacío

Para los casos de la irradiación de las muestras en presencia de aire y en vacío, se observó que a medida que aumenta la dosis de irradiación disminuye el porcentaje de cristalinidad. Esto se puede atribuir al hecho de que la radiación genera cambios en la zona amorfa de los polímeros, en el caso del polietileno, mayormente genera entrecruzamiento, lo cual impide que se

generen nuevos cristales. Se debe considerar que cuanto mayor sea la dosis de irradiación, mayor será la cantidad de radicales libres formados, generando mayor entrecruzamiento e impidiendo la formación de cristales.

No se observó ninguna diferencia en la cristalinidad en las muestras irradiadas en presencia de aire y en aquellas irradiadas en vacío, como se mencionó anteriormente esto puede ser debido a que ambas condiciones fueron almacenadas en presencia de aire.

En cuanto al análisis del punto de fusión, las muestras presentaron una temperatura de fusión en el rango entre los 128°C y los 137°C, pero no se observó ninguna tendencia en las mismas.

Ensayo de microdureza

Con el objetivo de evaluar la influencia de la radiación y de la carga de HA en la dureza del biomaterial, se llevó a cabo la medición de la dureza Vickers, obteniéndose los siguientes resultados:

Dosis (KGy)	%HA	Condiciones de irradiación	Hv (0,025)	carga (g)
0	0	-	6.829538343	25
0	10	-	7.554271757	
0	30	-	7.730546874	
40	0	aire	8.095588149	
40	10	aire	8.802557335	
40	30	aire	10.12093683	
40	0	vacío	8.187037413	
40	10	vacío	7.286648807	
40	30	vacío	9.464681908	
100	0	aire	7.902779949	
100	10	aire	8.341805512	
100	30	aire	7.551591535	
100	0	vacío	7.541853121	
100	10	vacío	7.72553409	
100	30	vacío	8.207957908	

Tabla: Dureza Vickers para las diferentes condiciones evaluadas.

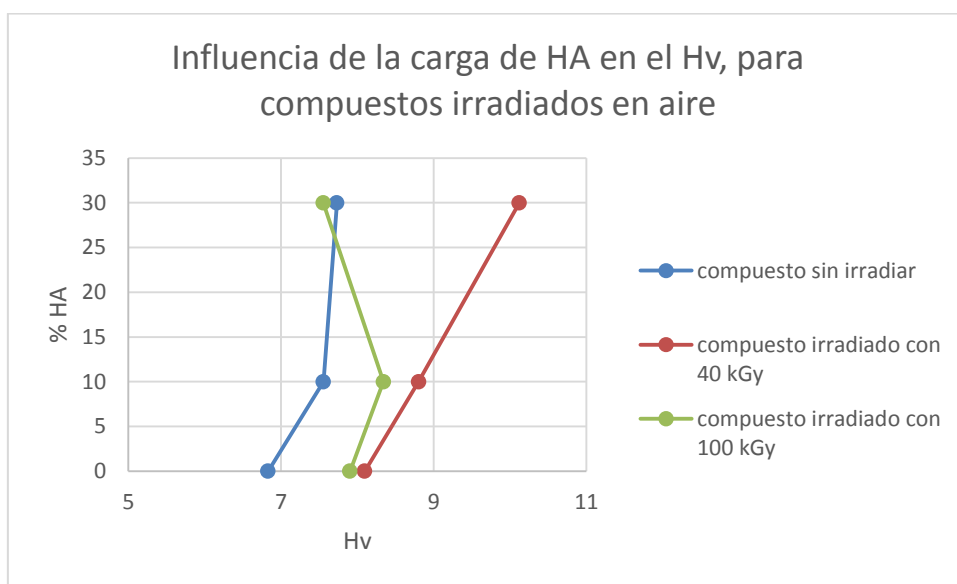


Figura 29: Influencia de la carga de la HA en la Hv, para muestras irradiadas en aire.

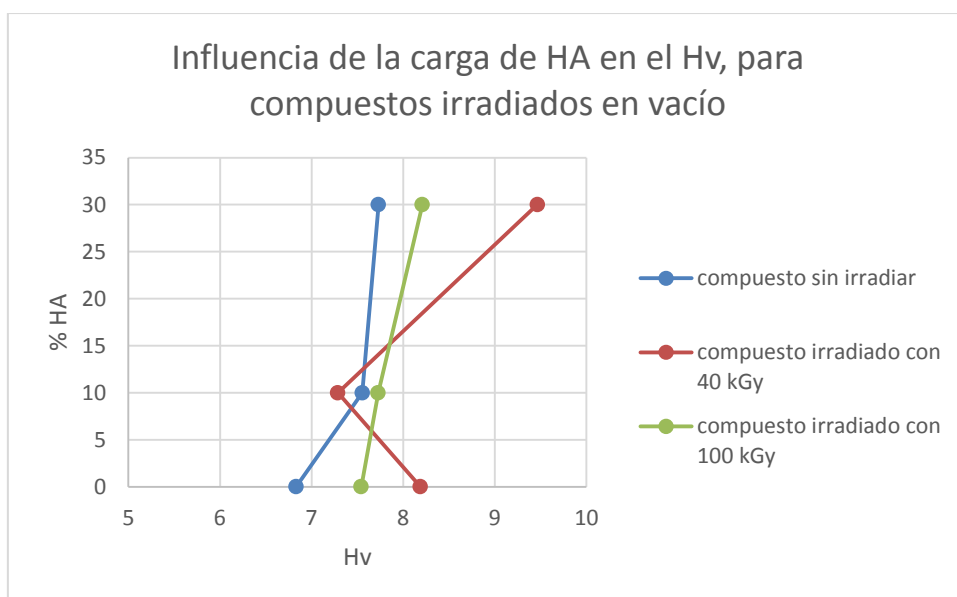


Figura 30: Influencia de la carga de la HA en la Hv, para muestras irradiadas en vacío.

En las imágenes se demuestra que, en casi todos los casos, cuanto mayor es la carga de HA en la matriz polimérica para la misma dosis y condición de irradiación, mayor es la dureza registrada.

Aquellos puntos en los que no se verificó esta condición puede ser atribuido a una incorrecta dispersión de la hidroxiapatita en el compuesto, siendo la concentración de la misma menor a lo pensado en los puntos en los que se

llevó a cabo la penetración del material y , por lo tanto, registrándose una menor dureza en dicho punto.

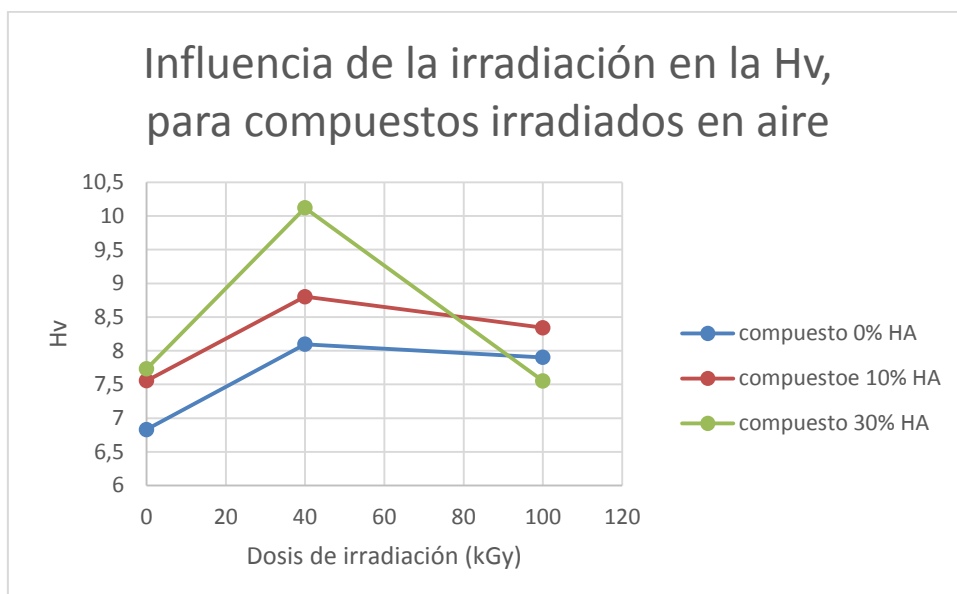


Figura 31: Influencia de la irradiación en la Hv, para muestras irradiadas en aire.

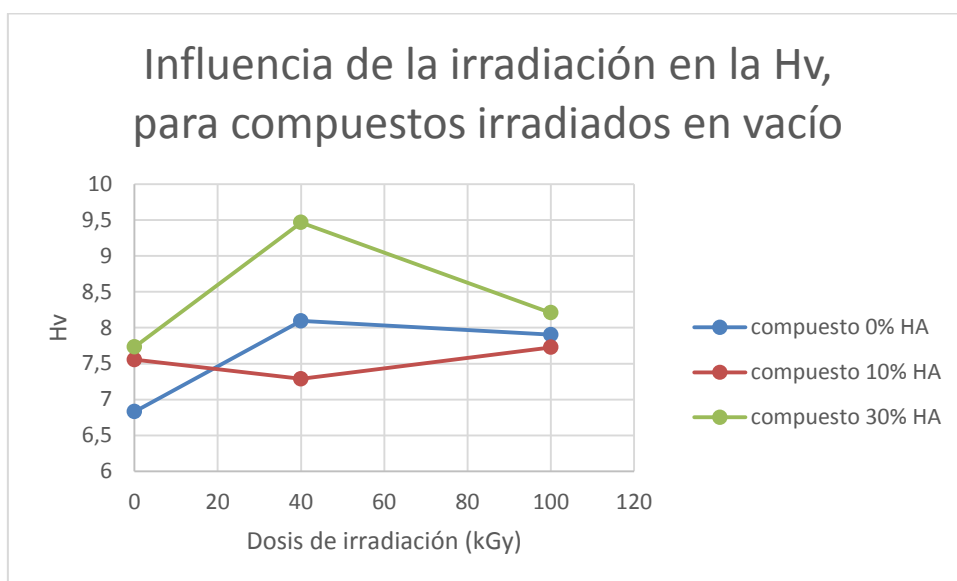


Figura 32: Influencia de la irradiación en la Hv, para muestras irradiadas en vacío.

Analizando los extremos de las dosis de irradiación de 0 y 100 kGy, para la misma carga de HA y bajo la misma condición de irradiación, se observó que en la mayoría de los casos la dureza es mayor en los compuestos irradiados en comparación con aquellos que no fueron sometidos a irradiación. Esto puede

ser debido a que a mayores dosis la matriz polimérica presentó mayor porcentaje de zona amorfa (menor cristalinidad), región principal en la cual la irradiación tiende a generar entrecruzamiento. Al haber disponible mayor cantidad de zona amorfa, hubo mayor generación de entrecruzamiento, induciendo mayor dureza en el polímero, ya que en muestras de baja cristalinidad la radiación es mucho más efectiva en formar redes que en muestras de alta cristalinidad. El mismo comportamiento se observó al analizar las muestras irradiadas a 0 y 40 kGy.

Al evaluar lo que ocurrió entre los 40 y los 100 kGy de dosis de irradiación se pudo comprobar que al aumentar la dosis de irradiación sobre las muestras, para la misma carga de HA y bajo la misma condición de irradiación, la mayoría disminuyó su dureza. Esto puede ser debido a que al irradiar al polietileno se generó la ruptura de las cadenas del mismo, llevando a una disminución en la cristalinidad del polímero y, en consecuencia, en su dureza.

Ensayos mecánicos de tracción

- **Comparación de las muestras envasadas en aire, compuestas por 10% HA, irradiadas a dosis crecientes.**

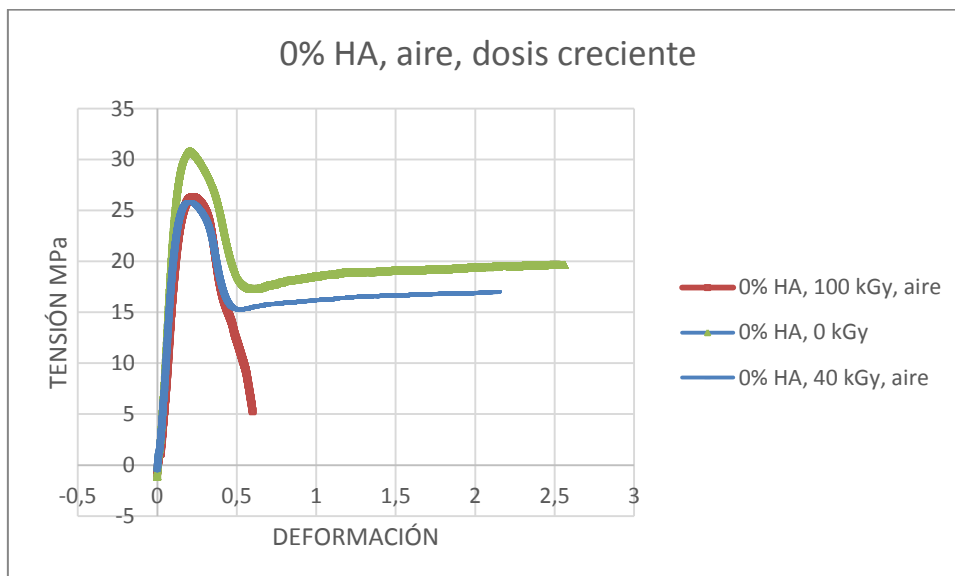


Figura 33: Muestras compuestas por 0% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

Propiedades mecánicas	0 HA, 0 kGy	0 HA, 40 kGy	0 HA, 100 kGy
E	209 MPa	159 MPa	128 MPa
Resistencia a la tracción	31MPa	26 MPa	26 MPa
Deformación (tracción)	0,24	0,23	0,22
Resistencia a la rotura	-	-	23 MPa
Deformación a la rotura	-	-	0,35
Tensión 1200 s	19 MPa	17 MPa	-
Deformación 1200 s	2,08	2,08	-

Tabla 24: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 0% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

En la tabla se puede observar que a medida que se aumentó la dosis de irradiación sobre las muestras compuestas por 0% de HA, disminuyó el módulo de elasticidad, lo cual indica que a medida que se incrementa la dosis incidente, los materiales se tornan más flexibles. Asimismo, con el incremento de dosis se observó una disminución en la resistencia a la tracción. Por otro lado, la probeta irradiada con 100 kGy sufrió rápidamente su rotura, mientras que los otros dos ejemplares no llegaron a romper a lo largo del ensayo, demostrando que a 0 y 40 kGy de irradiación los materiales tienen amplia ductilidad, pero que a 100 kGy los compuestos se tornan frágiles

- **Comparación de las muestras envasadas en aire, compuestas por 10% HA, irradiadas a dosis crecientes.**

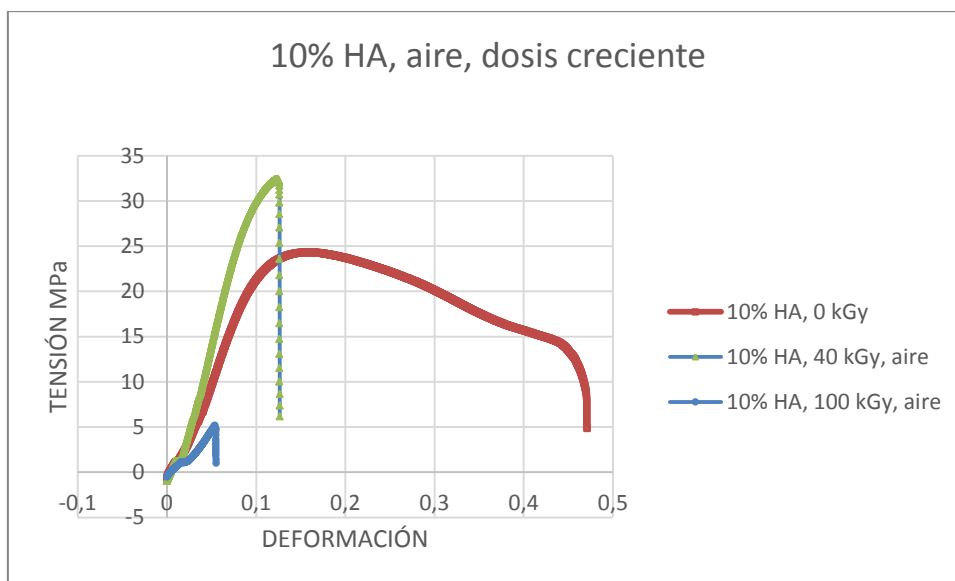


Figura 34: Muestras compuestas por 10% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy

Propiedades mecánicas	10 HA, 0 kGy	10 HA, 40 kGy	10 HA, 100 kGy
E	165 MPa	248 MPa	70 MPa
Resistencia a la tracción	24 MPa	32 MPa	5 MPa
Deformación (tracción)	0,15	0,13	0,05
Resistencia a la rotura	12 MPa	32 MPa	5 MPa
Deformación a la rotura	0,5	0,13	0,05

Tabla 25: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 10% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

Si se analizan las condiciones de irradiación de 0 y 100 kGy, se puede ver que al incrementar la dosis, disminuye el módulo elástico, la resistencia a la tracción (al igual que en el caso anterior) y disminuye la resistencia y la deformación a la rotura. Las últimas dos disminuciones mencionadas demuestran que a mayor dosis de irradiación el material será menos resistente.

En cuanto al desvío del comportamiento del compuesto irradiado a 40 kGy, puede ser atribuido a algún error cometido en el diseño de la probeta.

- Comparación de las muestras envasadas en aire, compuestas por 30% HA, irradiadas a dosis crecientes.

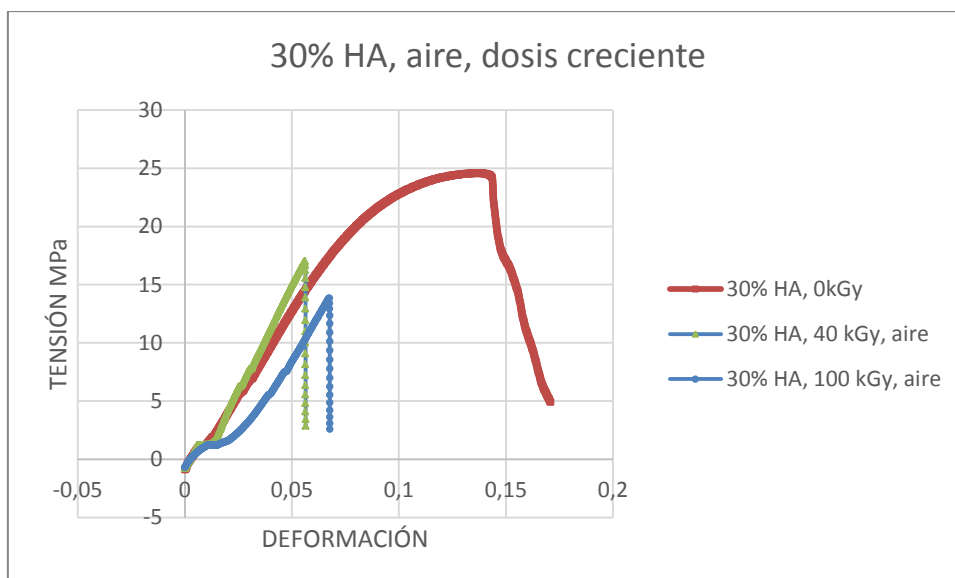


Figura 35: Muestras compuestas por 30% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy

Propiedades mecánicas	30 HA, 0 kGy	30 HA, 40 kGy	30 HA, 100 kGy
E	258 MPa	297 MPa	209 MPa
Resistencia a la tracción	24 MPa	17 MPa	14 MPa
Deformación (tracción)	0,12	0,05	0,07
Resistencia a la rotura	24	17 MPa	14 MPa
Deformación a la rotura	0,15	0,05	0,07

Tabla 26: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 30% de HA, irradiadas en presencia de aire, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

En el caso de las probetas compuestas por un 30% de HA, se observó un comportamiento similar al de las muestras compuestas por 10% de HA, donde al incrementar la dosis de irradiación lleva a una disminución del módulo de elasticidad y de la resistencia y la deformación a la rotura.

- Comparación de las muestras envasadas en vacío, compuestas por 0% HA, 10% HA y 30% de HA, irradiadas a dosis crecientes.

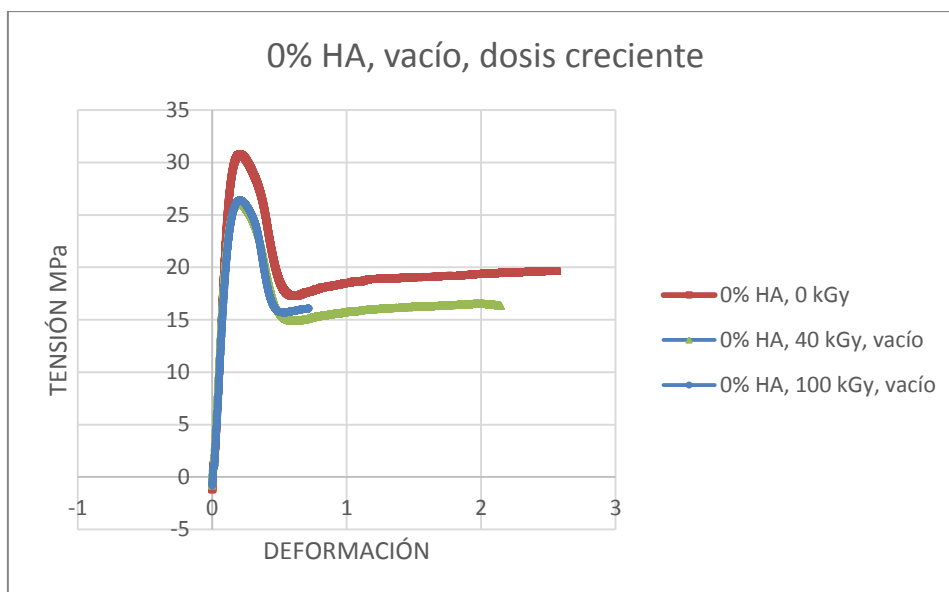


Figura 36: Muestras compuestas por 0% de HA, irradiadas en vacío, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

Propiedades mecánicas	0 HA, 0 kGy	0 HA, 40 kGy	0 HA, 100 kGy
E	209 MPa	188 MPa	214 MPa
Resistencia a la tracción	31MPa	26 MPa	26 MPa
Deformación (tracción)	0,24	0,22	0,2
Resistencia a la rotura	-	-	16 MPa
Deformación a la rotura	-	-	0,72
Tensión 1200 s	19 MPa	16MPa	-
Deformación 1200 s	2,08	2,08	-

Tabla 27: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 0% de HA, irradiadas en vacío, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

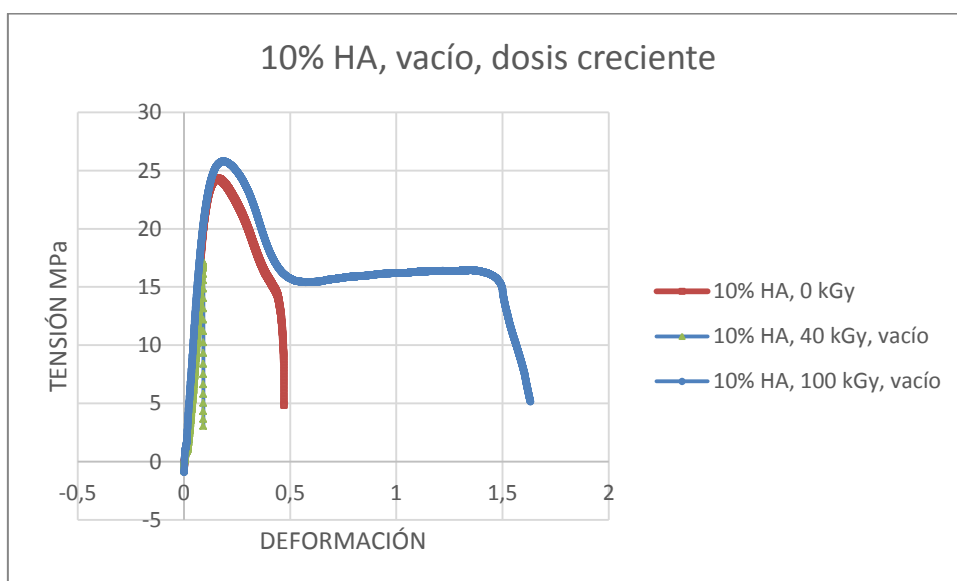


Figura 37: Muestras compuestas por 10% de HA, irradiadas en vacío, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

Propiedades mecánicas	10 HA, 0 kGy	10 HA, 40 kGy	10 HA, 100 kGy
E	165 MPa	167 MPa	186 MPa
Resistencia a la tracción	24 MPa	17 MPa	26 MPa
Deformación (tracción)	0,15	0,09	0,2
Resistencia a la rotura	12 MPa	17 MPa	16 MPa
Deformación a la rotura	0,5	0,09	1,5

Tabla 28: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 10% de HA, irradiadas en vacío, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

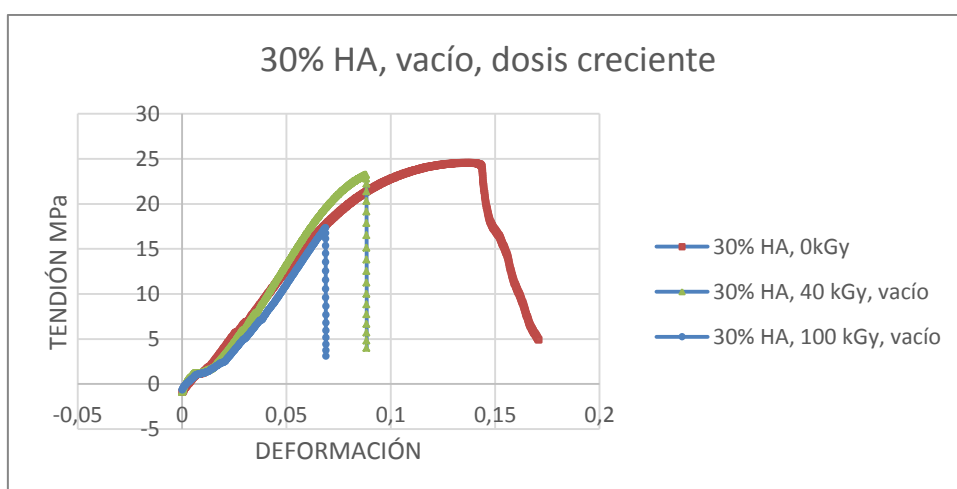


Figura 38: Muestras compuestas por 30% de HA, irradiadas en vacío, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

Propiedades mecánicas	30 HA, 0 kGy	30 HA, 40 kGy	30 HA, 100 kGy
E	258 MPa	306 MPa	262 MPa
Resistencia a la tracción	24 MPa	23 MPa	17 MPa
Deformación (tracción)	0,12	0,09	0,07
Resistencia a la rotura	24	23 MPa	17 MPa
Deformación a la rotura	0,15	0,09	0,07

Tabla 29: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 30% de HA, irradiadas en vacío, con dosis de 0, 40 y 100 kGy.

Se puede ver que para las distintas condiciones, al irradiar los compuestos tienden a disminuir su ductilidad, resistencia a la tracción y resistencia a la rotura. No se puede ver una tendencia respecto al módulo de Young o la flexibilidad de las mismas cuando son irradiadas a dosis crecientes.

- **Comparación de las muestras irradiadas con la misma dosis, conteniendo la misma composición de HA e irradiadas en condiciones de aire y vacío**

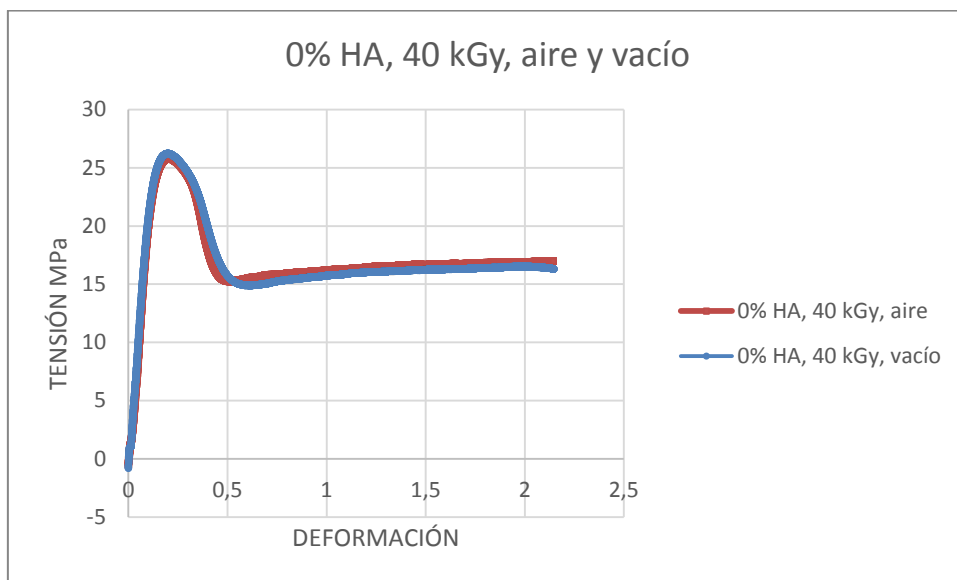


Figura 39: Comparación de muestras compuestas por 0% HA, irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire y en vacío.

Propiedades mecánicas	0% HA, 40 kGy, aire	0% HA, 40 kGy, vacío
E	159 MPa	188 MPa
Resistencia a la tracción	26 MPa	26 MPa
Deformación (tracción)	0,23	0,22
Resistencia a la rotura	-	-
Deformación a la rotura	-	-
Tensión 1200 s	17 MPa	16MPa
Deformación 1200 s	2,08	2,08

Tabla 30: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 0% HA, irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire y en vacío.

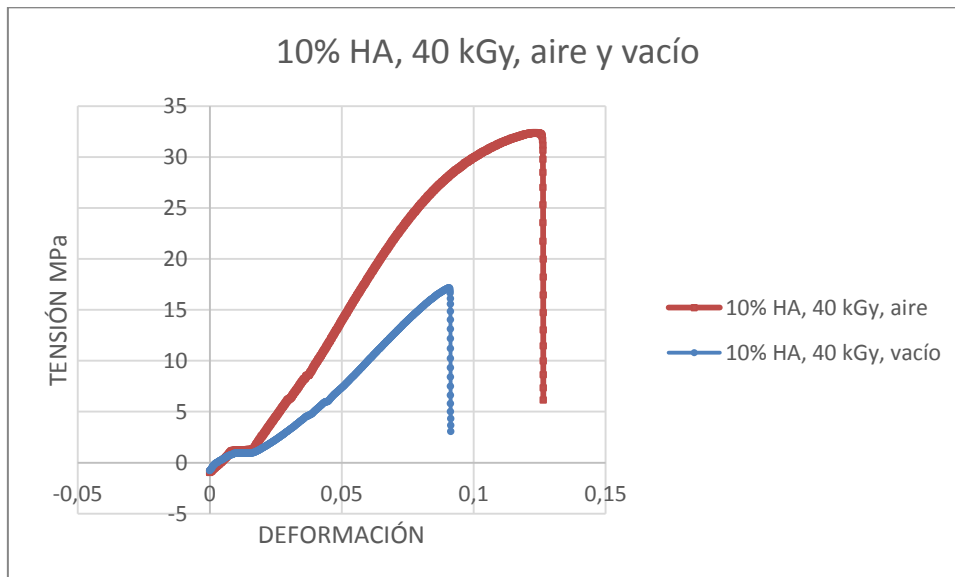


Figura 40: Comparación de muestras compuestas por 10% HA, irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire y en vacío.

Propiedades mecánicas	10% HA, 40 kGy, aire	10% HA, 40 kGy, vacío
E	248 MPa	167 MPa
Resistencia a la tracción	32 MPa	17 MPa
Deformación (tracción)	0,13	0,09
Resistencia a la rotura	32 MPa	17 MPa
Deformación a la rotura	0,13	0,09

Tabla 31: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 10% HA, irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire y en vacío.

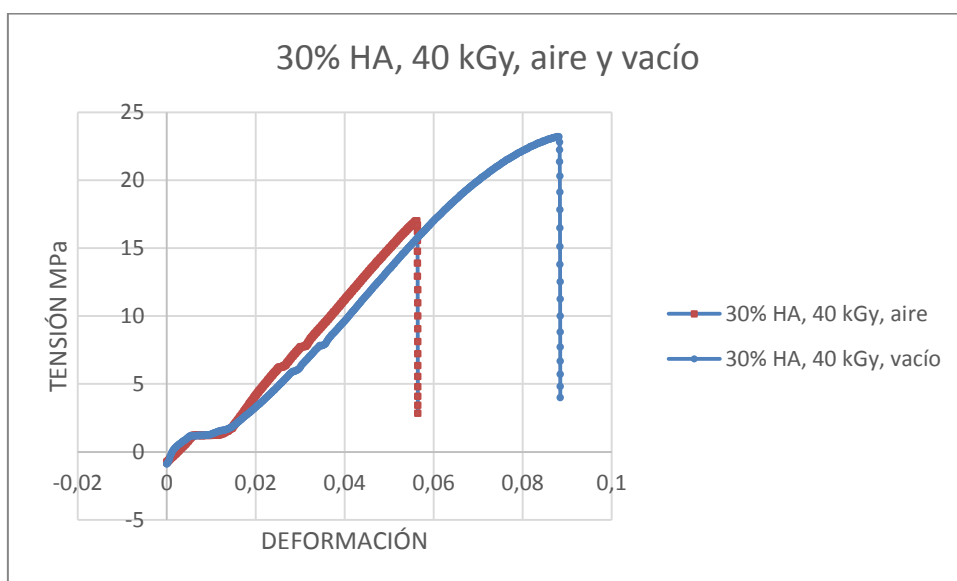


Figura 41: Comparación de muestras compuestas por 30% HA, irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire y en vacío.

Propiedades mecánicas	30% HA, 40 kGy, aire	30% HA, 40 kGy, vacío
E	258 MPa	297 MPa
Resistencia a la tracción	24 MPa	17 MPa
Deformación (tracción)	0,12	0,05
Resistencia a la rotura	24	17 MPa
Deformación a la rotura	0,15	0,05

Tabla 32: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 30% HA, irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire y en vacío.

Para las composiciones de 0% de HA, 10% HA y 30% HA irradiadas con 40 kGy no se pudo observar una tendencia clara en el módulo de Young, pero sí se observó que al irradiar las muestras en vacío disminuye la resistencia a la rotura y la deformación a la rotura de las mismas.

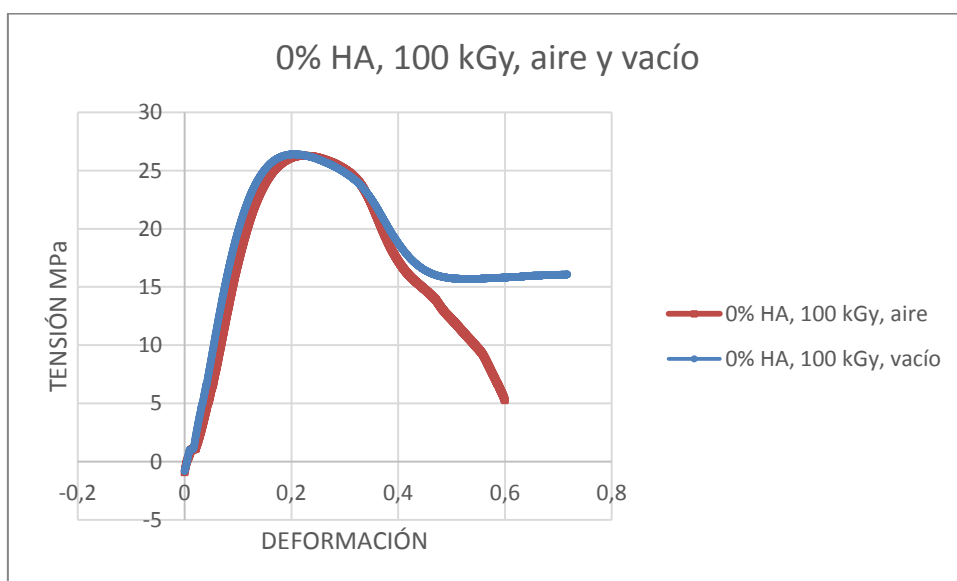


Figura 42: Comparación de muestras compuestas por 0% HA, irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire y en vacío.

Propiedades mecánicas	0% HA, 100 kGy, aire	0% HA, 100 kGy, vacío
E	128 MPa	214 MPa
Resistencia a la tracción	26 MPa	26 MPa
Deformación (tracción)	0,22	0,2
Resistencia a la rotura	23 MPa	16 MPa
Deformación a la rotura	0,35	0,72

Tabla 33: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 0% HA, irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire y en vacío.



Figura 43: Comparación de muestras compuestas por 10% HA, irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire y en vacío

Propiedades mecánicas	10% HA, 100 kGy, aire	10% HA, 100 kGy, vacío
E	70 MPa	186 MPa
Resistencia a la tracción	5 MPa	26 MPa
Deformación (tracción)	0,05	0,2
Resistencia a la rotura	5 MPa	16 MPa
Deformación a la rotura	0,05	1,5

Tabla 34: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 0% HA, irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire y en vacío

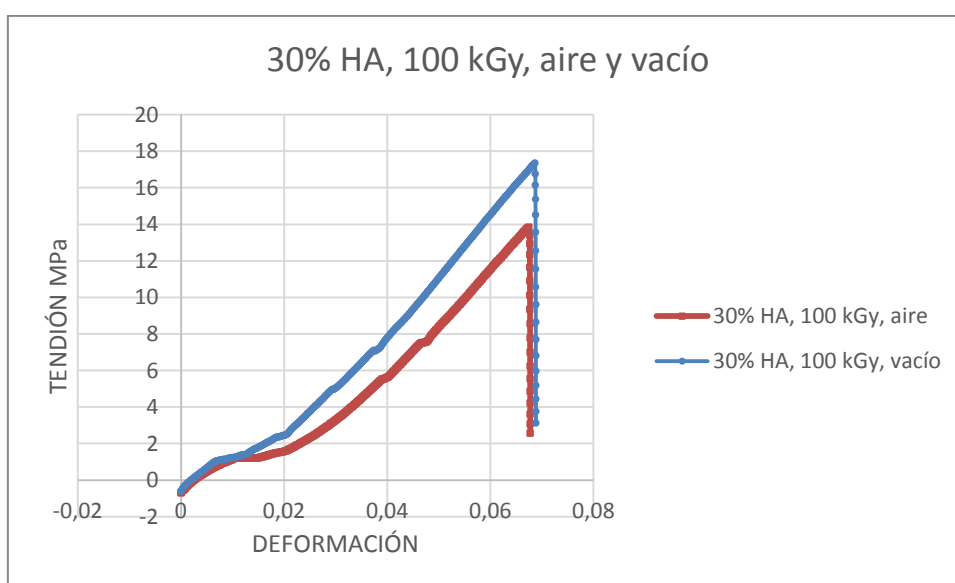


Figura 44: Comparación de muestras compuestas por 30% HA, irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire y en vacío

Propiedades mecánicas	30% HA, 100 kGy, aire	30% HA, 100 kGy, vacío
E	209 MPa	262 MPa
Resistencia a la tracción	14 MPa	17 MPa
Deformación (tracción)	0,07	0,07
Resistencia a la rotura	14 MPa	17 MPa
Deformación a la rotura	0,07	0,07

Tabla 35: Propiedades mecánicas de muestras compuestas por 30% HA, irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire y en vacío

Para las composiciones de 0% de HA, 10% HA y 30% HA irradiadas con 100 kGy no se pudo observar una tendencia clara en el módulo de Young, ni en la resistencia o deformación a la rotura.

- **Comparación de las muestras envasadas en aire, irradiadas con la misma dosis, con diferentes composiciones de HA**

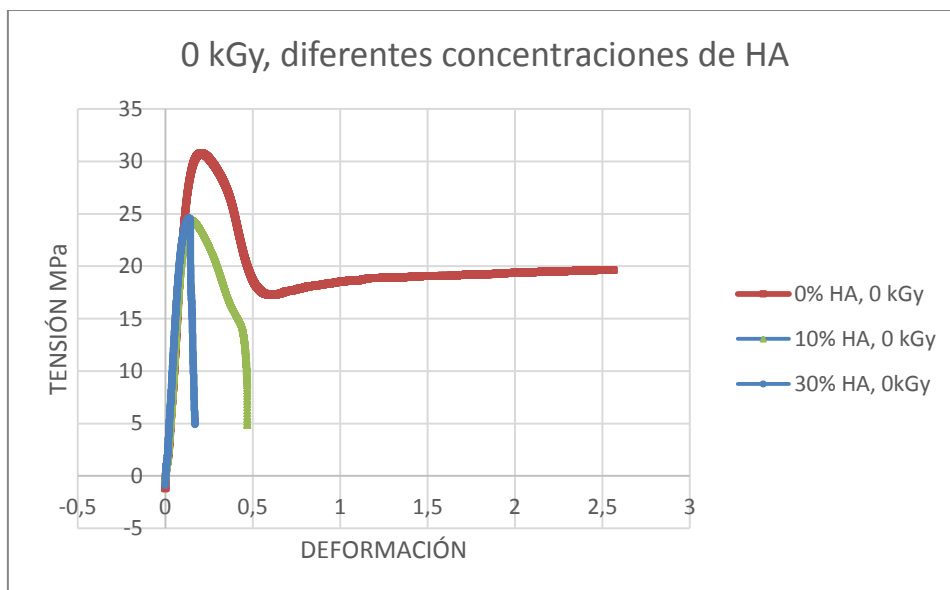


Figura 45: Comparación de muestras sin irradiar, envasadas en aire, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Propiedades mecánicas	0% HA, 0 kGy, aire	10% HA, 0 kGy, aire	30% HA, 0 kGy, aire
E	209 MPa	165 MPa	258 MPa
Resistencia a la tracción	31MPa	24 MPa	24 MPa
Deformación (tracción)	0,24	0,15	0,12
Resistencia a la rotura	-	12 MPa	24MPa
Deformación a la rotura	-	0,5	0,15
Tensión 1200 s	19 MPa	-	-
Deformación 1200 s	2,08	-	-

Tabla 36: Propiedades mecánicas de muestras sin irradiar, envasadas en aire, compuestas por diferentes porcentajes de HA

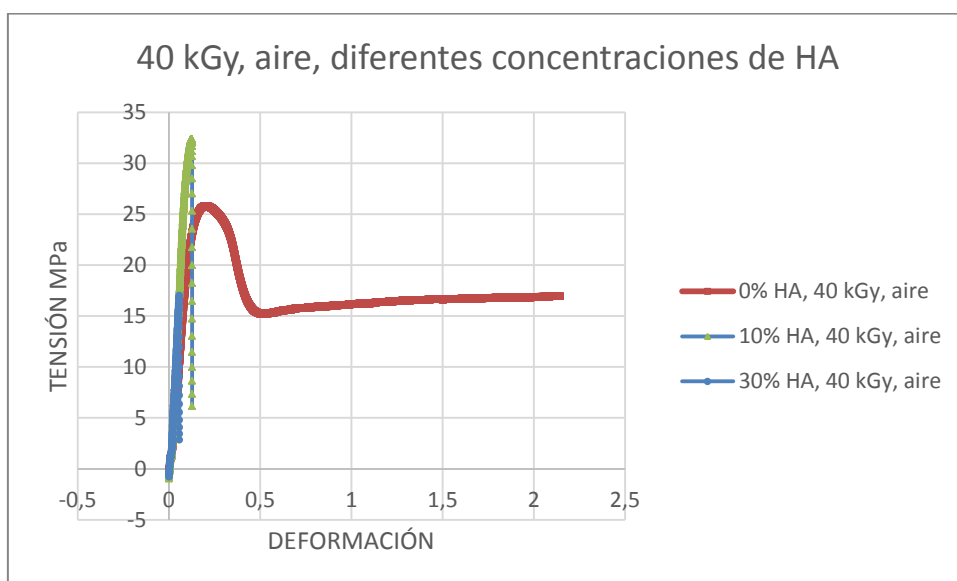


Figura 46: Comparación de muestras irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Propiedades mecánicas	0% HA, 40 kGy, aire	10% HA, 40 kGy, aire	30% HA, 40 kGy, aire
E	159 MPa	248 MPa	297 MPa
Resistencia a la tracción	26 MPa	32 MPa	17 MPa
Deformación (tracción)	0,23	0,13	0,05
Resistencia a la rotura	-	32 MPa	17 MPa
Deformación a la rotura	-	0,13	0,05
Tensión 1200 s	17 MPa	-	-
Deformación 1200 s	2,08	-	-

Tabla 37: Propiedades mecánicas de muestras irradiadas con 40 kGy, envasadas en aire, compuestas por diferentes porcentajes de HA

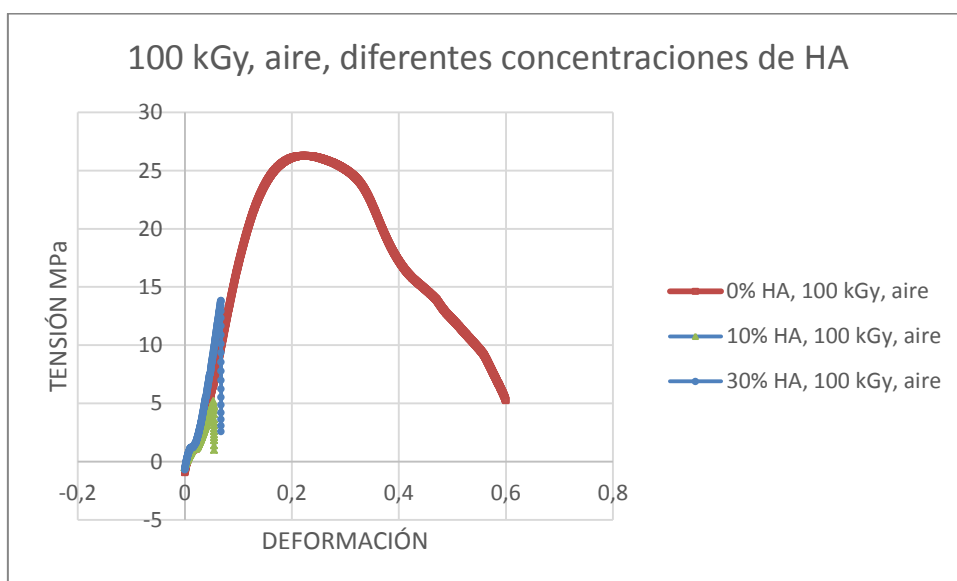


Figura 47: Comparación de muestras irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Propiedades mecánicas	0% HA, 100 kGy, aire	10% HA, 100 kGy, aire	30% HA, 100 kGy, aire
E	128 MPa	70 MPa	209 MPa
Resistencia a la tracción	26 MPa	5 MPa	14 MPa
Deformación (tracción)	0,22	0,05	0,07
Resistencia a la rotura	23 MPa	5 MPa	14 MPa
Deformación a la rotura	0,35	0,05	0,07

Tabla 38: Propiedades mecánicas de muestras irradiadas con 100 kGy, envasadas en aire, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Es evidente que las muestras que presentan carga de HA en el compuesto, irradiándolas a dosis constante y en presencia de aire, tienen menor ductilidad que aquellas que sólo presentan trazas de HA, pero no es posible sacar una conclusión respecto a la flexibilidad o resistencia de los materiales.

- **Comparación de las muestras envasadas en vacío, irradiadas con la misma dosis, con diferentes composiciones de HA.**

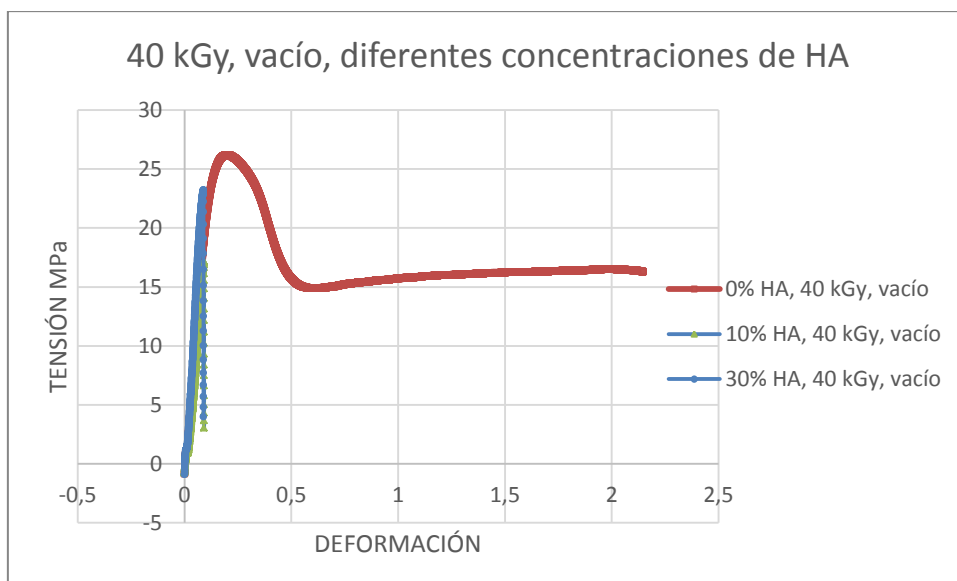


Figura 48: Comparación de muestras irradiadas con 40 kGy, envasadas en vacío, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Propiedades mecánicas	0% HA, 40 kGy, vacío	10% HA, 40 kGy, vacío	30% HA, 40 kGy, vacío
E	188 MPa	167 MPa	306 MPa
Resistencia a la tracción	26 MPa	17 MPa	23 MPa
Deformación (tracción)	0,22	0,09	0,09
Resistencia a la rotura	-	17 MPa	23 MPa
Deformación a la rotura	-	0,09	0,09
Tensión 1200 s	16 MPa	-	-
Deformación 1200 s	2,08	-	-

Tabla 39: Propiedades mecánicas de muestras irradiadas con 40 kGy, envasadas en vacío, compuestas por diferentes porcentajes de HA

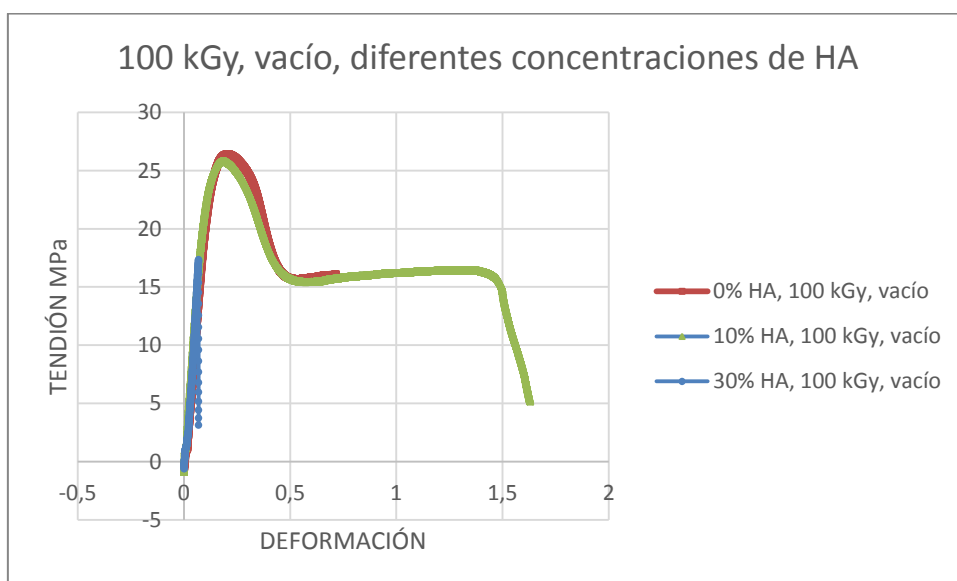


Figura 49: Comparación de muestras irradiadas con 100 kGy, envasadas en vacío, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Propiedades mecánicas	0% HA, 100 kGy, vacío	10% HA, 100 kGy, vacío	30% HA, 100 kGy, vacío
E	214 MPa	186 MPa	262 MPa
Resistencia a la tracción	26 MPa	26 MPa	17 MPa
Deformación (tracción)	0,2	0,2	0,07
Resistencia a la rotura	16 MPa	16 MPa	17 MPa
Deformación a la rotura	0,72	1,5	0,07

Tabla 39: Propiedades mecánicas de muestras irradiadas con 100 kGy, envasadas en vacío, compuestas por diferentes porcentajes de HA

Al igual que en el caso anterior, las probetas con carga de HA perdieron ductilidad en comparación con aquellas que prácticamente no presentaban carga alguna. En este caso se observa que las muestras con 30% de HA presentaron mayor resistencia a la rotura que aquellas cargadas con 10% de HA.

CONCLUSIONES

Los ensayos de FTIR demostraron que las muestras que se consideraba que no contenían HA, presentaban trazas de la misma siendo su carga menor al 10%.

A partir de los ensayos DSC y FTIR se pudo comprobar que a mayor carga de HA, menor cristalinidad presentará el compuesto. Este hecho es coincidente con los ensayos de dureza que registraron mayor dureza a medida que se aumenta el porcentaje de cerámico en la matriz polimérica. Esto se debe a que las regiones amorfas le confieren dureza al polímero aunque los hace menos resistentes mecánicamente. Asimismo, estos resultados fueron coincidentes con los ensayos mecánicos que demostraron que a medida que aumenta la carga de HA (disminuyendo la cristalinidad del polímero), disminuye la resistencia mecánica de los mismos (factor evidenciado por una disminución en la resistencia a la tracción de las probetas). Además, se demostró que al aumentar el porcentaje de HA en el material disminuye la ductilidad del mismo. Comparando las condiciones de 0 y 100 kGy, se observó que el aumento de dosis en los compuestos con igual concentración de HA lleva a la disminución en la cristalinidad de los mismos y, por lo tanto, a una disminución en su dureza, registrándose menores valores de dureza Vickers. Además, a dosis crecientes se registraron valores de resistencia a la tracción decrecientes (debido a la menor cristalinidad del polímero).

A través del empleo del FTIR, del DSC y de los ensayos mecánicos no se registró ninguna diferencia en la cristalinidad ni en las propiedades mecánicas de las muestras que fueron irradiadas en vacío en comparación con aquellas que fueron irradiadas en presencia de aire. Esto puede deberse a que transcurrió un largo período de tiempo desde que se irradiaron las muestras hasta que se las analizó (lo cual hizo que las muestras sufrieran degradación oxidativa, ya que fueron almacenadas en presencia de aire). No obstante, este factor estaría indicando que, a largo plazo, las condiciones en las que se irradia al compuesto (vacío-aire) no influirían en las propiedades mecánicas ni en la cristalinidad del mismo

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Orozco, J., Mariano, I., Forero, P., Arango, P., y Restrepo, P. (n.d.). Síntesis y caracterización de la hidroxiapatita natural obtenida del hueso de cerdo. *Revista Colombiana de Materiales*, pp. 165–171.
2. Riaño, M., y Vera, V. (2014). Aislamiento, caracterización y potencial de diferenciación de células madre mesenquimales caninas derivadas del tejido adiposo. *Revista de La Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia*, 61
3. Bandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. (1999). *Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons.
4. Wypych, G., "Handbook of polymers" (2012)
5. Graña, N., "Especialidad en Farmacia industrial con orientación en Productos Médicos" (2017)
6. Beltrán Rico, M., Marcilla Gomis, A., "Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades". Publicaciones de la Universidad de Alicante (2012)
7. D.W. Clegg & A.A. Collyer. Irradiation effects on polymers.
8. De Rito B., Inocenti M.C. Seminario de Caracterización de Plásticos por Espectrometría Infrarroja (FTIR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). INTI (2016)
9. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? Kokubo, T., Takadama, H.
10. Marín Pareja, N., Marcela Escobar, D., Ossa, C.P., Echavarría, A. "Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial". Grupo de Biomateriales, Bioingeniería, Universidad de Antioquia. A.A. 1226, Medellín, Colombia
11. IAEA Technical meeting. Basic Radiation Chemistry for Polymer Modification (2018)
12. González, M. E., "Especialización en aplicaciones tecnológicas de la energía nuclear. Aplicaciones industriales y agropecuarias" (2008)

13. ASTM D 790-03: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials
14. ASTM F 1635-04a: Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants.
15. ASTM F 1980-02: Standard guide for accelerated aging of sterile medical device packages.
16. ASTM D 638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
17. ASTM D 3418-12: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry
18. ASTM F 1980-02: Standard guide for accelerated aging of sterile medical device packages.
19. ASTM F 1635-04a: Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants.
20. ISO 23317- Implant for surgery- In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials.
21. ISO 10993-5: Biological evaluation of medical devices -- Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity
22. ISO 10993-13: Identification and quantification of degradation products from polymeric medical devices

ANEXO

FTIR muestras envasadas en ausencia de aire.

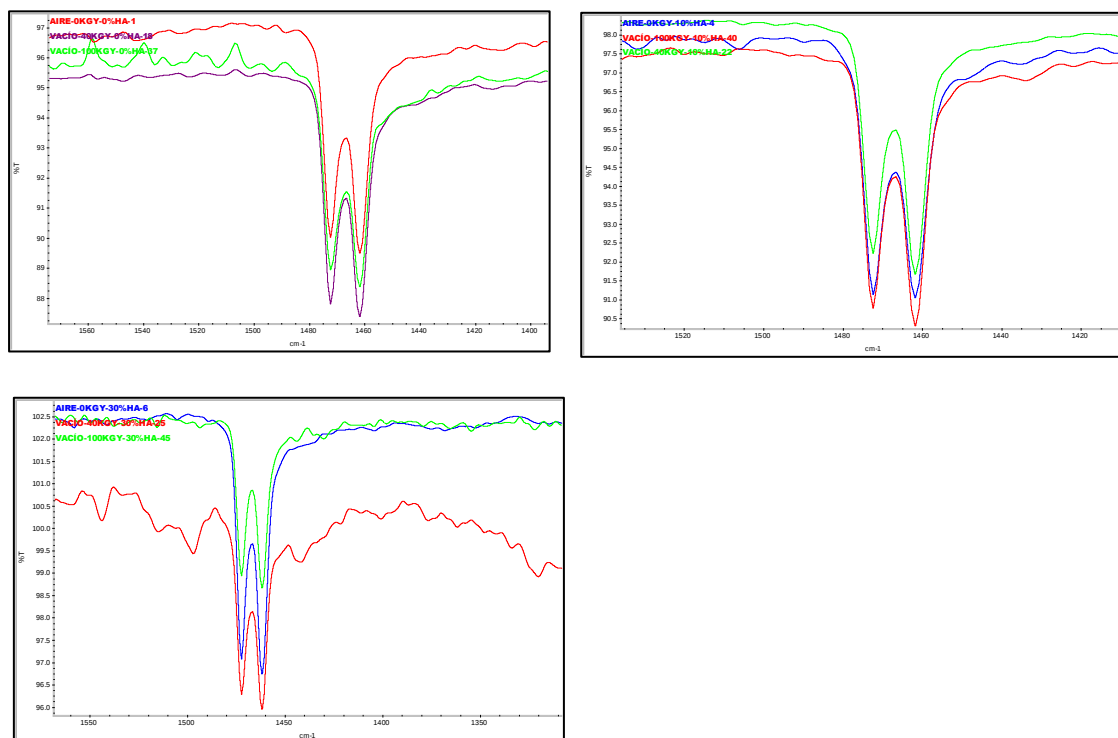
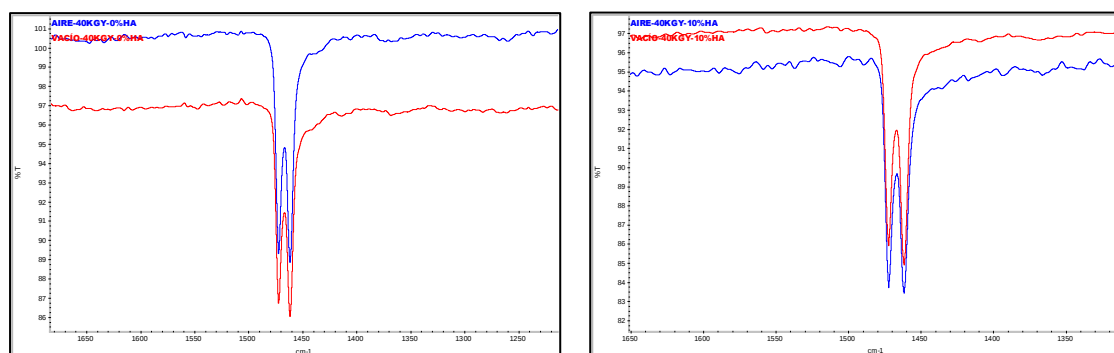


Figura I: Muestras irradiadas con diferentes dosis, en vacío, compuestas por trazas de HA, 10% HA y 30% HA respectivamente.

FTIR comparación de muestras irradiadas con la misma dosis, conteniendo la misma composición de HA e irradiadas en condiciones de aire y vacío



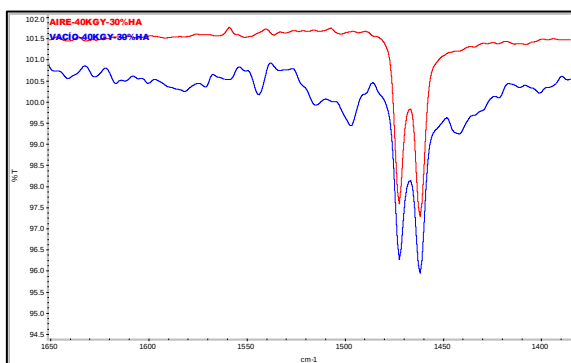


Figura II: Muestras irradiadas con 40 kGy, en presencia y ausencia de aire, compuestas por trazas de hidroxiapatita, 10% HA y 30% HA respectivamente.

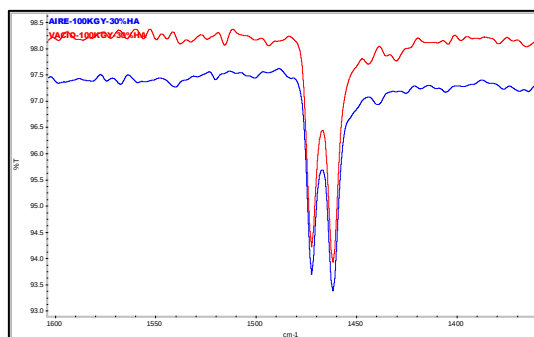
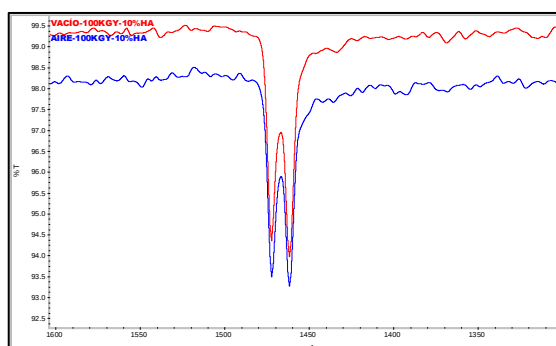
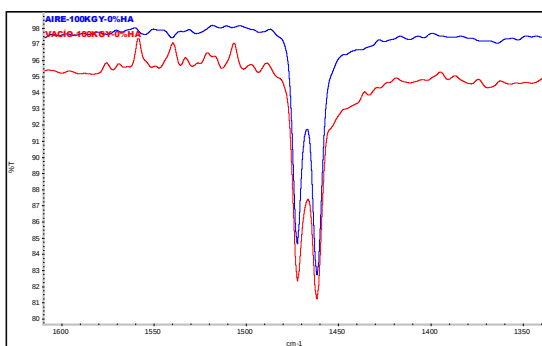


Figura III: Muestras irradiadas con 100 kGy, en presencia y ausencia de aire, compuestas por trazas de hidroxiapatita, 10% HA y 30% HA respectivamente.

FTIR comparación de las muestras envasadas en aire, irradiadas con la misma dosis, con diferentes composiciones de HA.

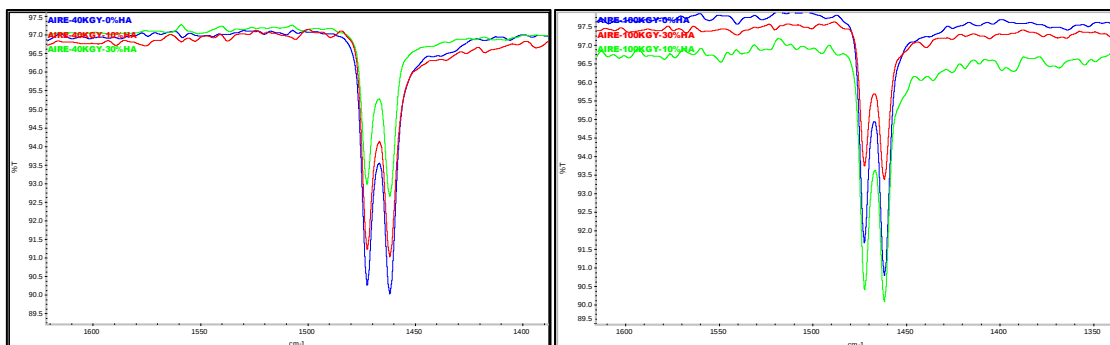


Figura IV: Muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, irradiadas con 40 y 100 kGy respectivamente, en presencia de aire.

FTIR comparación de las muestras envasadas en vacío, irradiadas con la misma dosis, con diferentes composiciones de HA.

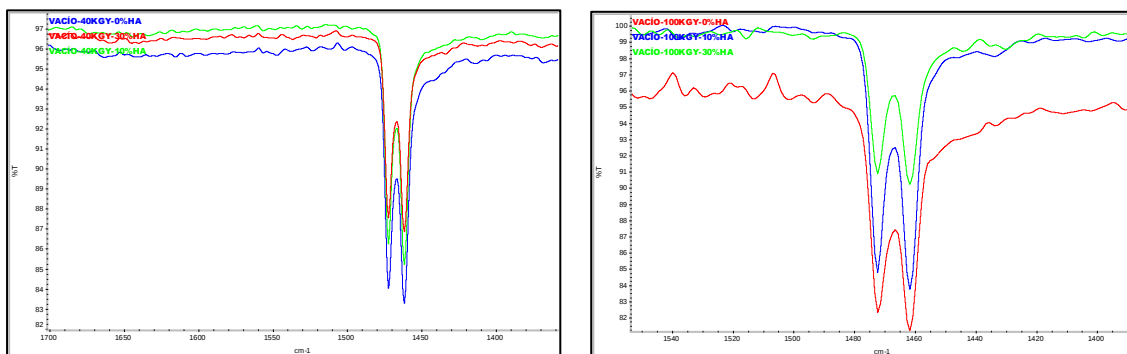


Figura V: Muestras compuestas por diferentes % HA y HDPE, irradiadas con 40 y 100 kGy respectivamente, en vacío.

Ensayos mecánicos de tracción realizados

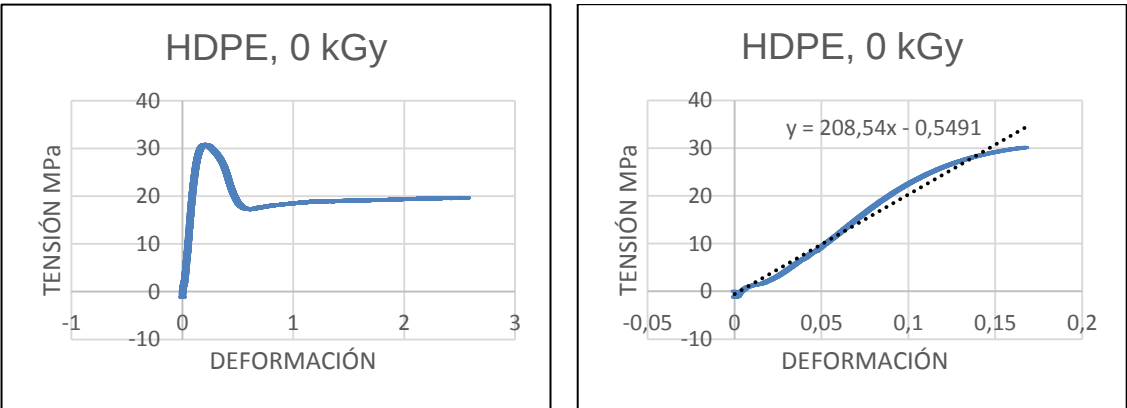


Figura VI: Ensayo mecánico y módulo deYoung de muestra compuesta por HDPE sin irradiar.

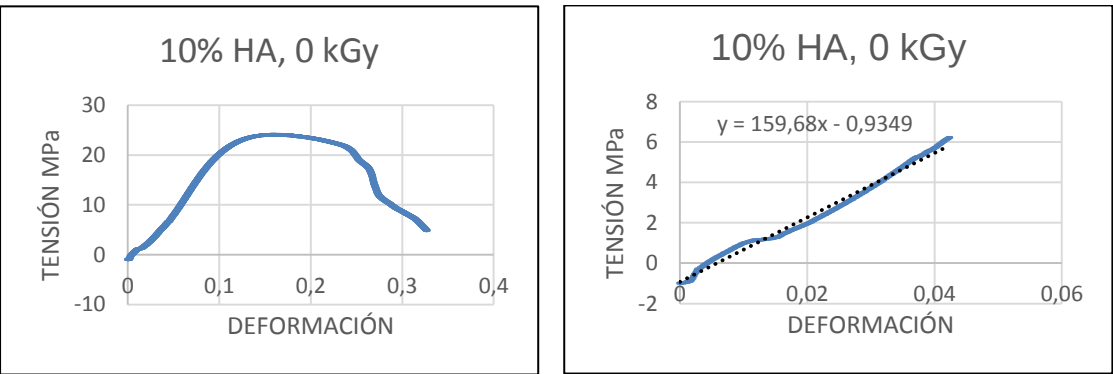


Figura VII: Ensayo mecánico y módulo deYoung de muestra compuesta por 10% HA sin irradiar.

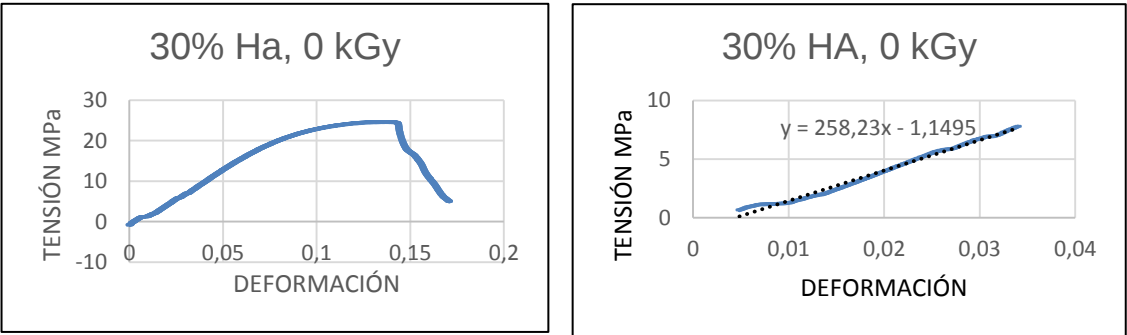


Figura VIII: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 30% HA sin irradiar.

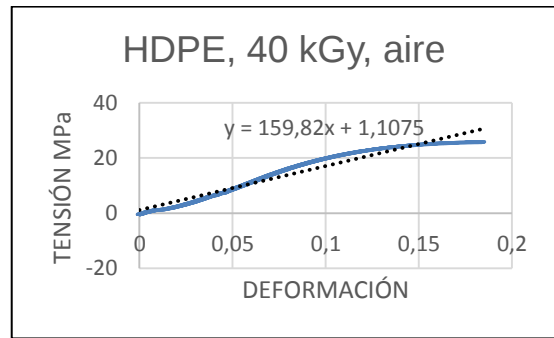
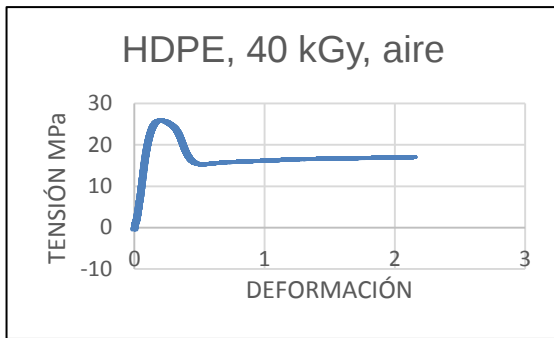


Figura IX: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por HDPE, irradiada con 40 kGy, en presencia de aire.

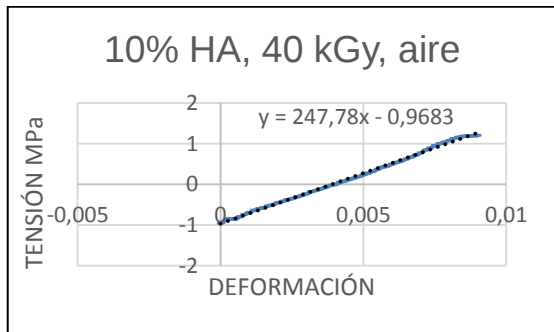
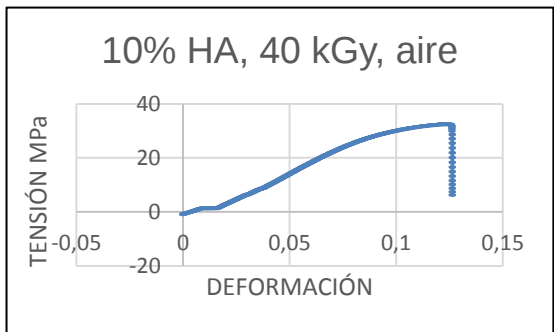


Figura X: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 10% HA, irradiada con 40 kGy, en presencia de aire.

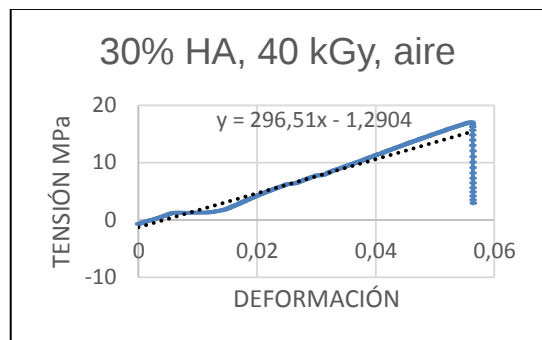
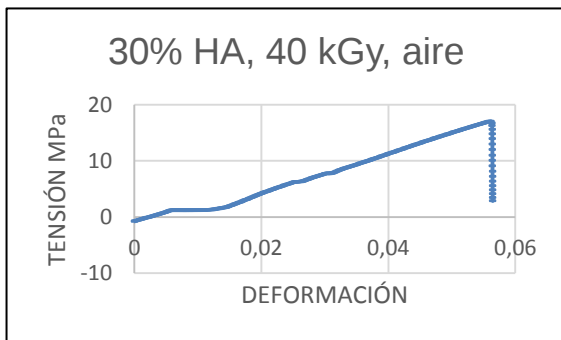


Figura XI: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 30% HA, irradiada con 40 kGy, en presencia de aire.

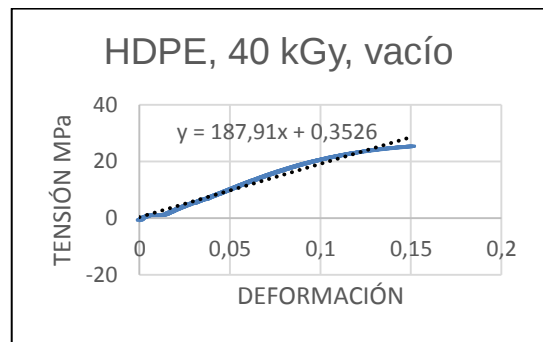
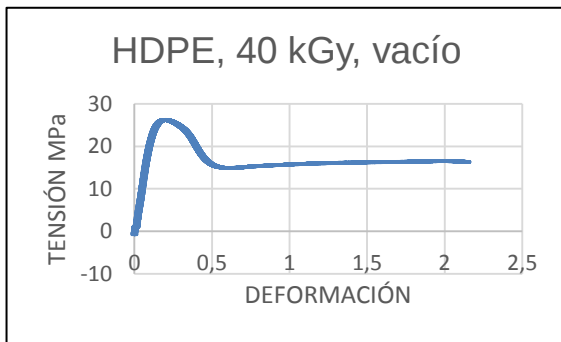


Figura XII: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por HDPE, irradiada con 40 kGy, en vacío.

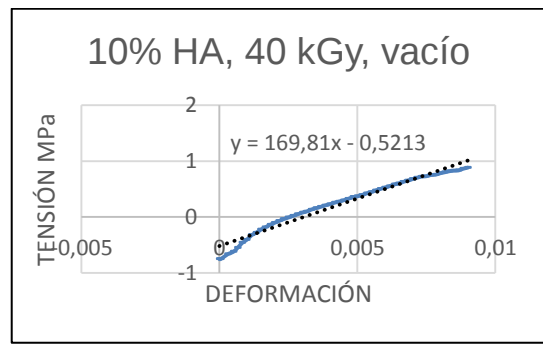
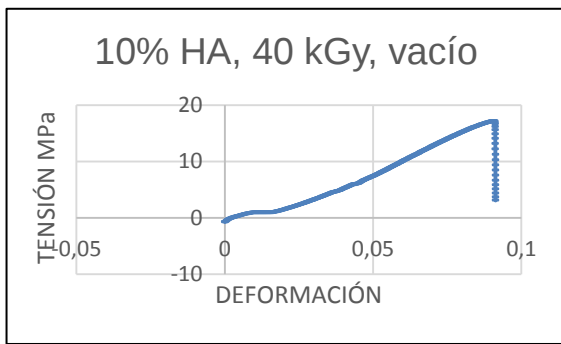


Figura XIII: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 10% HA, irradiada con 40 kGy, en vacío.

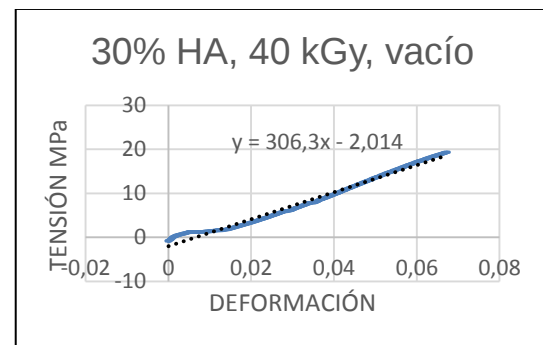
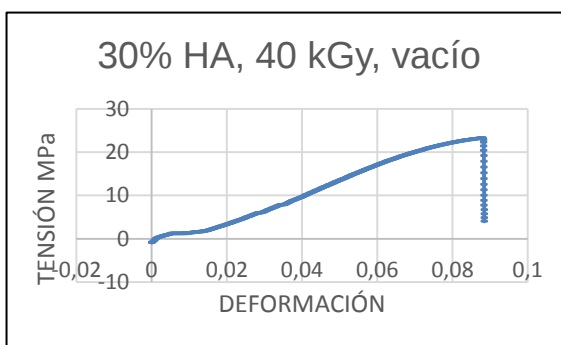


Figura XIV: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 30% HA, irradiada con 40 kGy, en vacío.

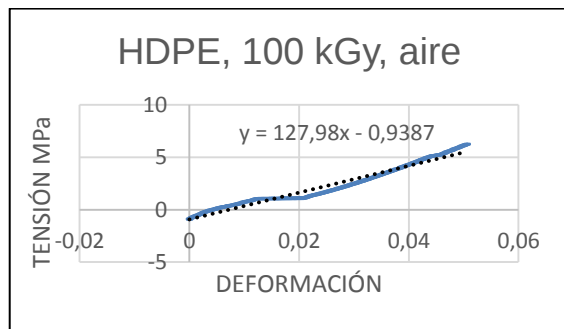
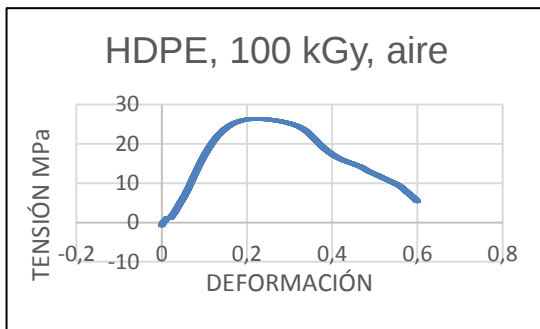


Figura XV: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por HDPE, irradiada con 100 kGy, en presencia de aire.

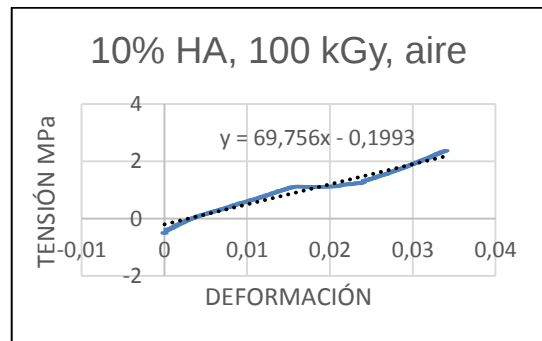
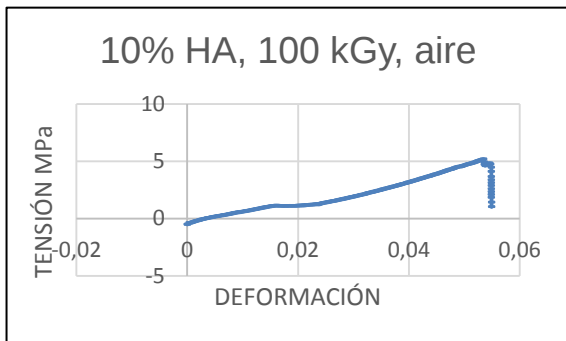


Figura XVI: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 10% HA, irradiada con 100 kGy, en presencia de aire.

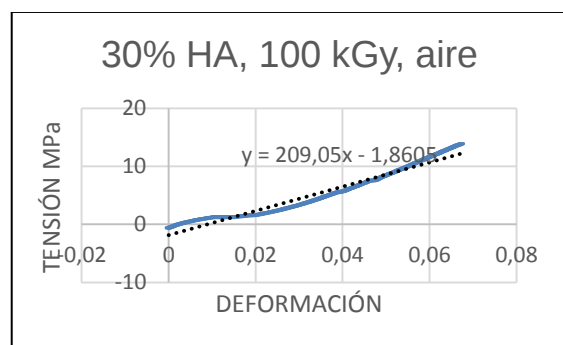
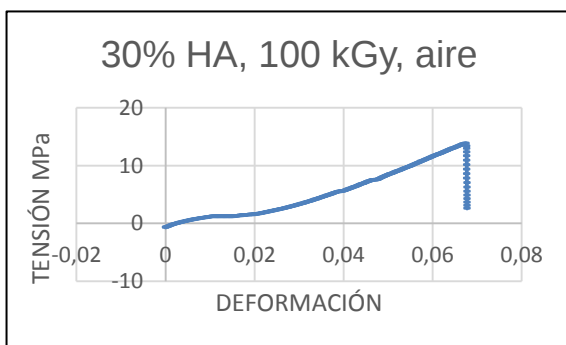


Figura XVII: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 10% HA, irradiada con 100 kGy, en presencia de aire.

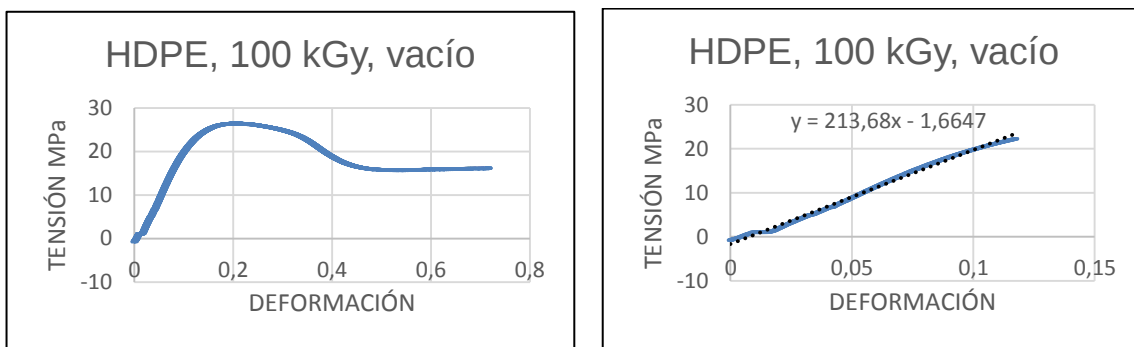


Figura XVIII: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por HDPE, irradiada con 100 kGy, en vacío.

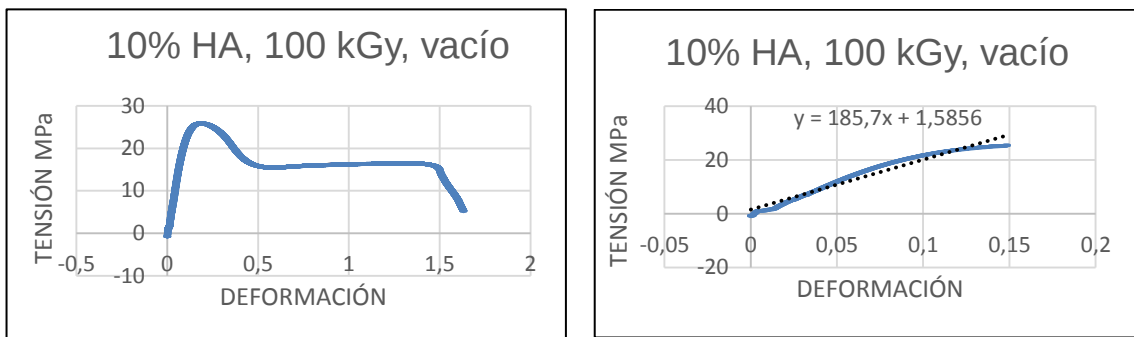


Figura XIX: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 10% HA, irradiada con 100 kGy, en vacío.

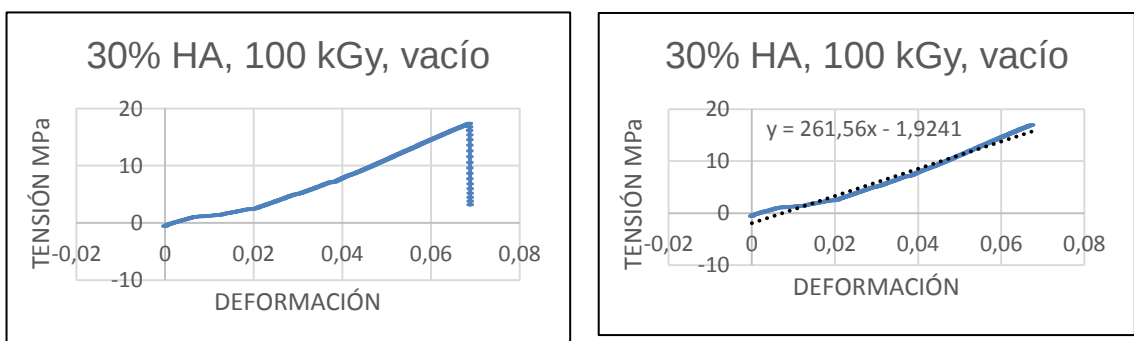


Figura XX: Ensayo mecánico y módulo de Young de muestra compuesta por 30% HA, irradiada con 100 kGy, en vacío.

Análisis DSC realizados

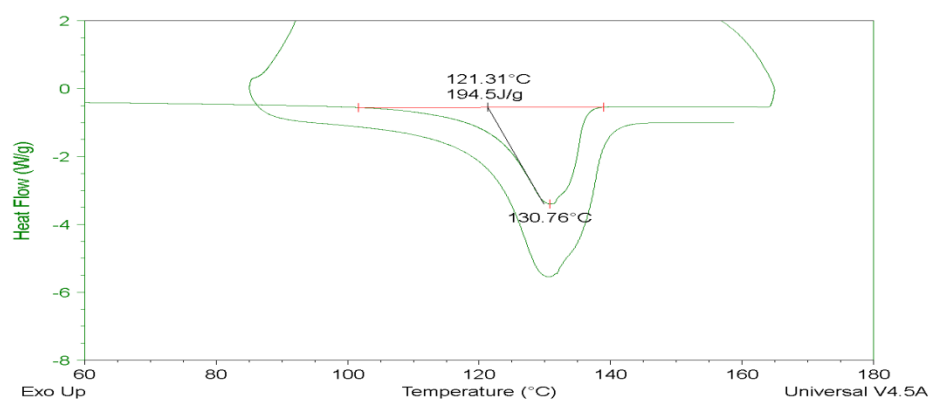


Figura XXI: Termograma de una muestra compuesta por HDPE y trazas de HA, sin irradiar.

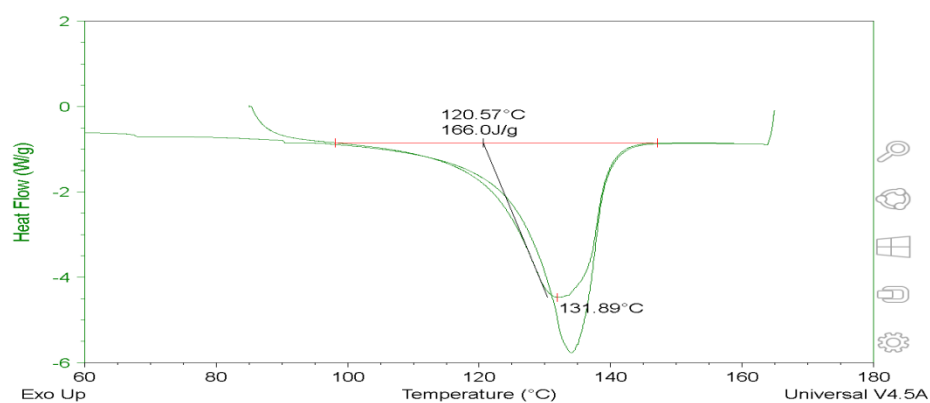


Figura XXII: Termograma de una muestra compuesta por 10% de HA, sin irradiar

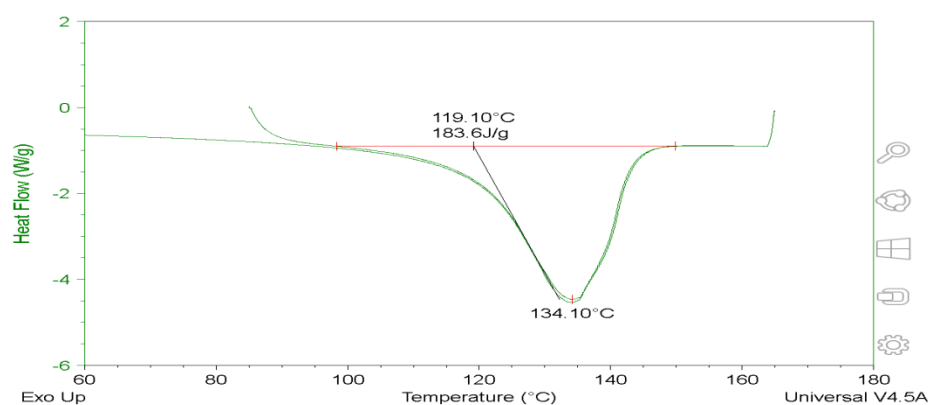


Figura XXIII: Termograma de una muestra compuesta por 30% de HA, sin irradiar.

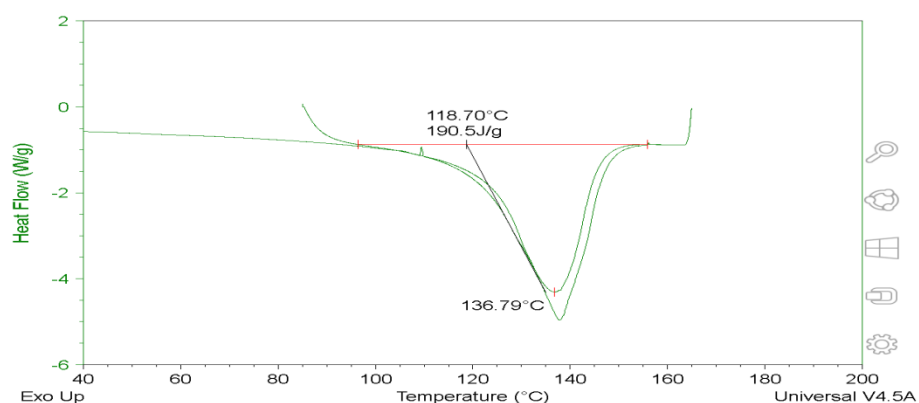


Figura XIV: Termograma de una muestra compuesta por HDPE y trazas de HA, irradiada a 40 kGy en presencia de aire.

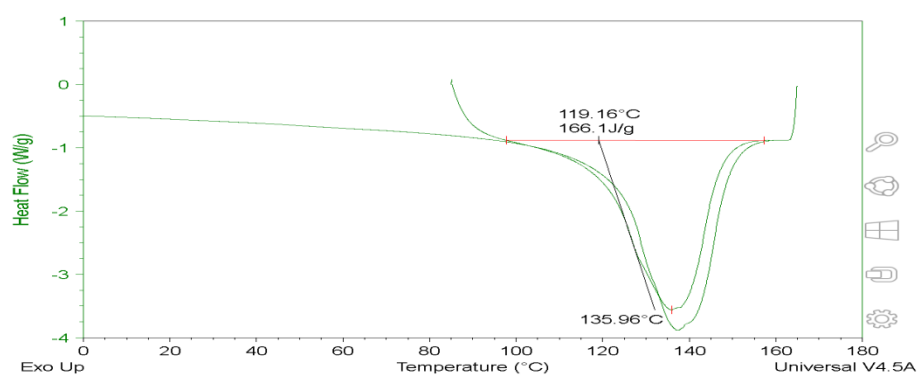


Figura XV: Termograma de una muestra compuesta por 10% de HA, irradiada a 40 kGy en presencia de aire.

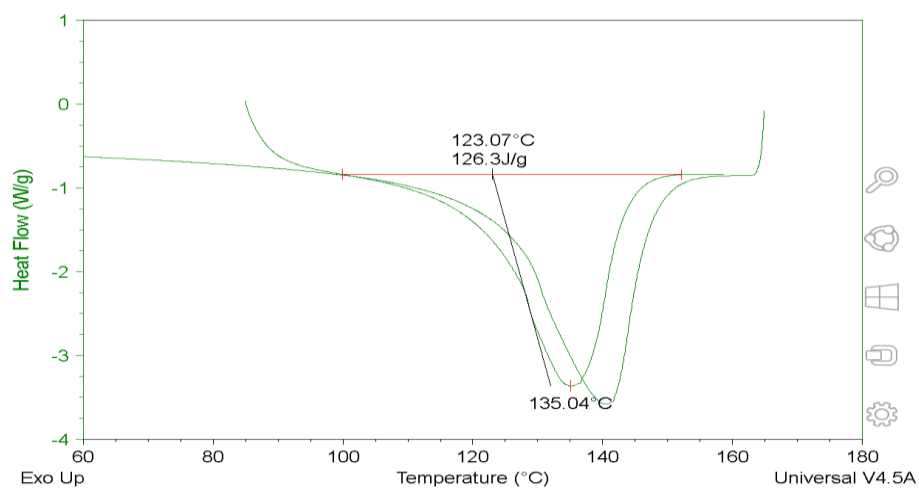


Figura XVI: Termograma de una muestra compuesta por 30% de HA, irradiada a 40 kGy en presencia de aire.

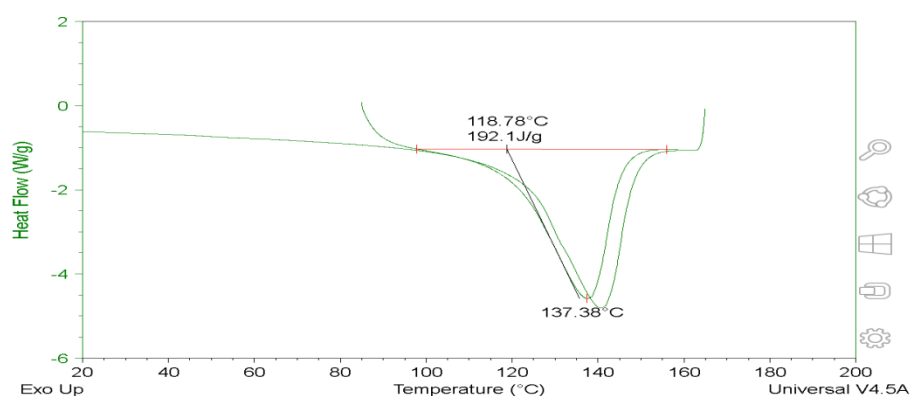


Figura XVII: Termograma de una muestra compuesta por HDPE y trazas de HA, irradiada a 40 kGy en vacío.

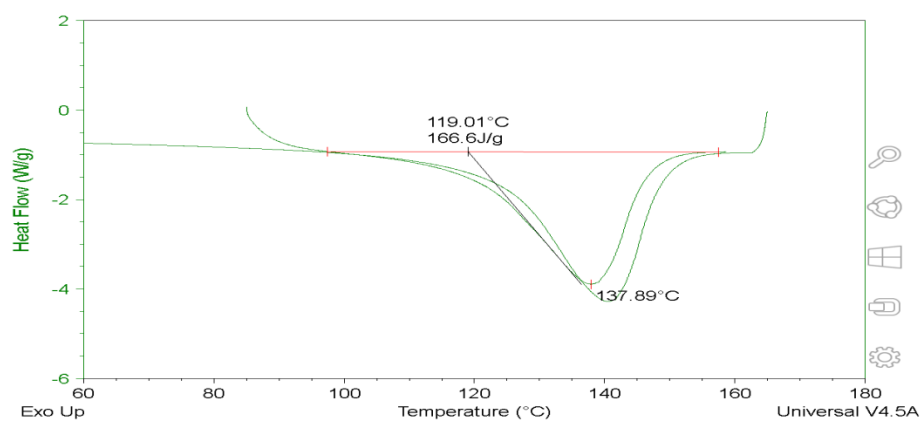


Figura XVIII: Termograma de una muestra compuesta por 10% de HA, irradiada a 40 kGy en vacío.

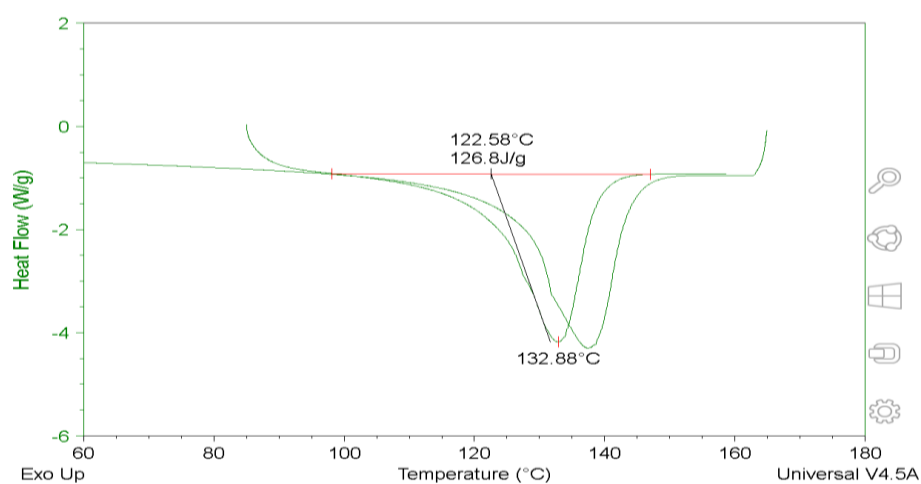


Figura XXIX: Termograma de una muestra compuesta por 30% de HA, irradiada a 40 kGy en vacío.

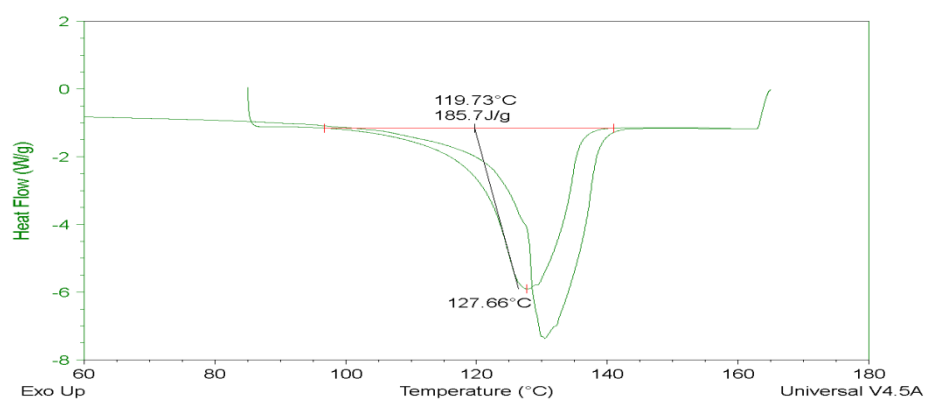


Figura XXX: Termograma de una muestra compuesta por HDPE y trazas de HA, irradiada a 100 kGy en presencia de aire.

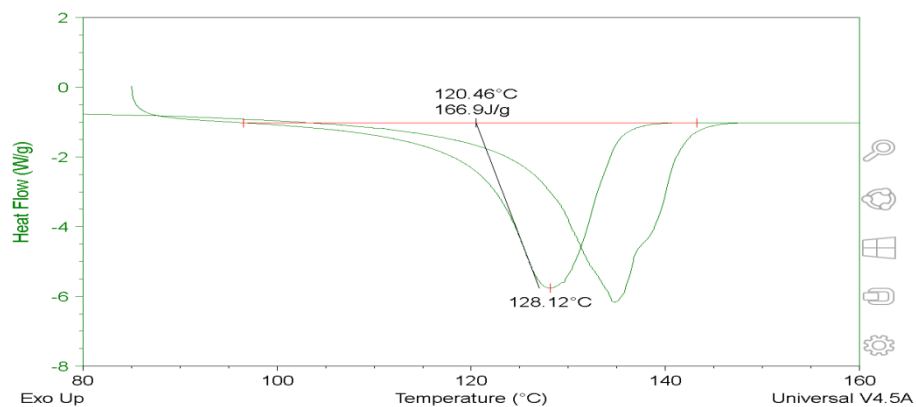


Figura XXXI: Termograma de una muestra compuesta por 10% de HA, irradiada a 100 kGy en presencia de aire.

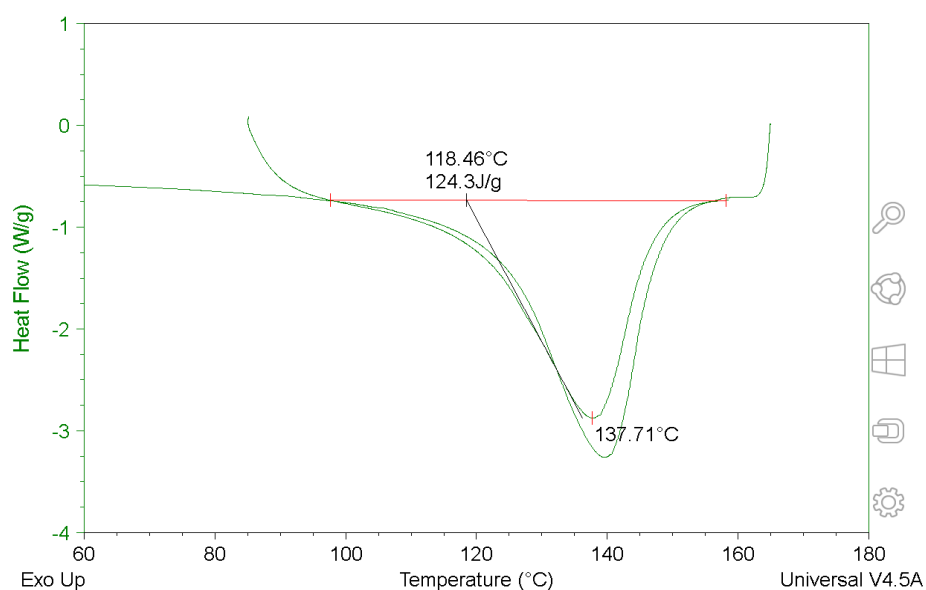


Figura XXXII: Termograma de una muestra compuesta por 30% de HA, irradiada a 100 kGy en presencia de aire.

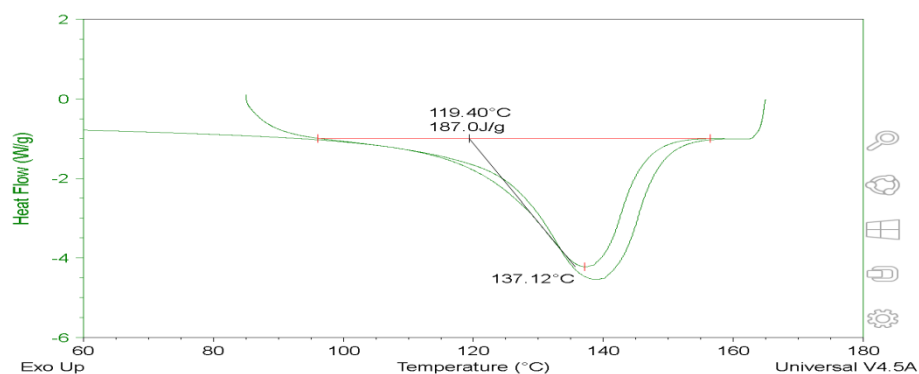


Figura XXXIII: Termograma de una muestra compuesta por HDPE y trazas de HA, irradiada a 100 kGy en vacío.

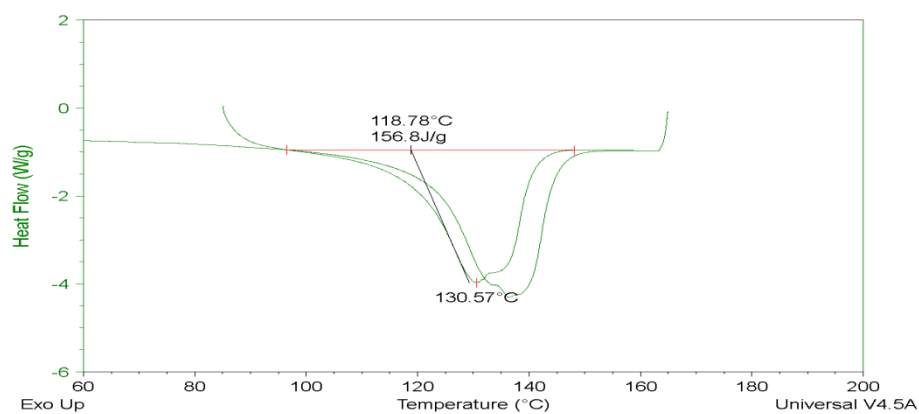


Figura XXXIV: Termograma de una muestra compuesta por 10% de HA, irradiada a 100 kGy en vacío.

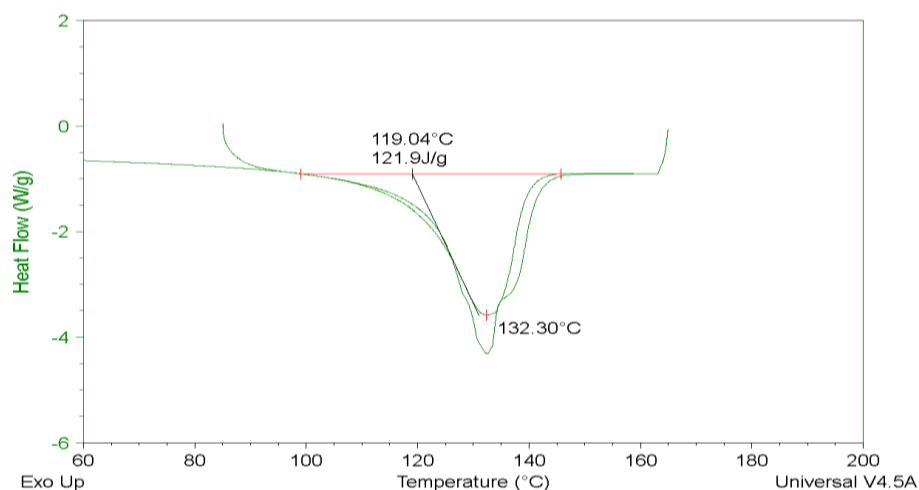


Figura XXXV: Termograma de una muestra compuesta por 30% de HA, irradiada a 100 kGy en presencia de aire.