

T GIN

**UPC**  
UNIVERSITAT  
POLITÀCNICA  
DE CATALUNYA

# DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN CEMENTO ÓSEO BASADO EN FOSFATO TRICÁLCICO- $\alpha$ PARA APLICACIONES QUIRÚRGICAS

**UPC**

BIBLIOTECA RECTOR GABRIEL FERRATÉ  
Campus Nord

**Maria Pau Ginebra Molins**

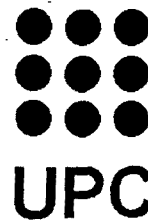
Memoria de tesis presentada para optar al grado de  
Doctora en Ciencias - Especialidad Física  
por la Universitat Politècnica de Catalunya

Dirigida por el Prof. Dr. Josep Anton Planell Estany  
y por el Prof. Dr. Ferdinand C.M. Driessens  
Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica  
E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona  
Universitat Politècnica de Catalunya

Diciembre 1996



E.T.S.E.I.B.



### 2.2.2.2. Determinación de fases mediante difracción de rayos X

La identificación de las fases presentes en el cemento se llevó a cabo mediante estudios de difracción de rayos X. Se utilizaron dos equipos distintos, un difractómetro Siemens-D500 controlado por ordenador, con filtro de Ni para la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu, y monocromador de grafito; y un difractómetro Philips PW-1830 controlado por ordenador, con filtro de Níquel para la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre con una lente divergente automática PW-1836 y un monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo para ambos difractómetros fueron una diferencia de potencial de 40 KV y una corriente de 30 mA.

Las muestras se analizaron en forma de polvo. En el caso de las muestras de cemento fraguado o en vías de fraguar, se molieron en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino.

La identificación de las fases y la indexación de los difractogramas se hizo por comparación con las fichas cristalográficas relevantes [7]. Para el  $\alpha$ -TCP se utilizó la ficha JCPDS-29-359, para el  $\beta$ -TCP la JCPDS-9-169 y para la hidroxiapatita la JCPDS-9-432.

Además del estudio cualitativo, en algunas partes de este trabajo se procedió a evaluar cuantitativamente la evolución del grado de reacción en función del tiempo de reacción. Para ello fue necesario calcular las cantidades relativas de las distintas fases presentes en muestras de cemento que habían reaccionado durante distintos periodos de tiempo, transcurrido el cual se había detenido la reacción. Para el estudio cuantitativo de las fases se aplicó el método del estándar externo.

#### a) Fundamentos teóricos del análisis cuantitativo por medio de difracción de rayos X en una muestra polifásica. [8]

Si sometemos una muestra a un análisis por difracción de Rayos X, la intensidad obtenida sigue la expresión

$$I = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4 \pi} \right) \frac{e^4}{m^2} \right] \left( \frac{1}{v^2} \right) \left[ |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left( \frac{\exp(-2M)}{2\mu} \right) \quad (2.2)$$

Donde  $I$  es la intensidad integrada por unidad de longitud de una línea de difracción,  $I_0$  es la intensidad del haz incidente,  $A$  es el área de la sección del haz incidente,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $r$  el radio del círculo del difractómetro,  $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$  m.kg.C<sup>-2</sup> es la permeabilidad del vacío,  $e$  la carga del electrón,  $m$  la masa del electrón,  $v$  es el volumen de la celda unidad,  $F$  el factor de estructura,  $p$  el factor de multiplicidad, seguidos por el factor de Lorentz-polarización  $\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ , donde  $\theta$  es el ángulo de

Bragg. A continuación aparecen el factor de temperatura ( $\exp(-2M)$ ) y el factor de absorción ( $1/2\mu$ ), donde  $\mu$  es el coeficiente lineal de absorción de la muestra.

Si se parte de una muestra formada por una mezcla de varias fases, es posible reescribir la ecuación (2.2) para la intensidad de un pico correspondiente a la fase  $j$ ,  $I_j$  siguiendo la misma expresión, multiplicada por la fracción de volumen de la muestra correspondiente a la fase  $j$ , para dar cuenta del hecho que el volumen de material responsable de la intensidad difractada en este ángulo es inferior de lo que sería si todo el volumen de la muestra fuera fase  $j$  pura. También habría que sustituir  $\mu$  por  $\mu_m$ , donde  $\mu_m$  es el coeficiente lineal de absorción de la mezcla. En esta nueva ecuación, todos los factores son constantes y, lo que es más importante, independientes de la concentración de fase  $j$ , excepto  $c_j$  y  $\mu_m$ . Por consiguiente, se puede escribir:

$$I_j = \frac{Kc_j}{\mu_m}, \text{ donde } K \text{ es una constante} \quad (2.3)$$

El valor de  $K$  es desconocido, al depender de  $I_0$ , que no se conoce. En el caso de una muestra bifásica, sin embargo, si se mide la relación de  $I_j$  con la intensidad de la misma línea en una muestra de fase  $j$  pura, la constante  $K$  se eliminará, pudiéndose deducir la concentración de fase  $j$  a partir de esta relación. Este método de cuantificación de fases se conoce como el método del estándar externo.

Hay que tener en cuenta que el coeficiente de absorción de la mezcla,  $\mu_m$  que aparece en la ecuación (2.3) no es independiente de la concentración de las distintas fases que coexisten en la mezcla. Si se define el coeficiente de absorción másico como  $M = \mu/\rho$ , siendo  $\mu$  el coeficiente de absorción lineal y  $\rho$  la densidad del elemento de que se trate, el valor de  $\mu/\rho$  es una constante del material, independiente de su estado (sólido, líquido o gas), y que depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Sus valores se encuentran tabulados para los elementos químicos [8,9]. Sin embargo, en el caso que es objeto de este trabajo tanto los reactivos como los productos no son elementos, sino compuestos químicos, y por tanto es necesario calcular su coeficiente de absorción másico. En general, para determinar el coeficiente de absorción másico de una sustancia, que contiene más de un elemento químico, tanto si se trata de una mezcla, de una solución o de un compuesto químico, simplemente es necesario calcular la media ponderada de los coeficientes de absorción másicos de sus elementos constituyentes. Si  $w_a, w_b, \dots, w_n$  son las fracciones en peso de los elementos 1,2,...,n, y  $(\mu/\rho)_a, (\mu/\rho)_b, \dots, (\mu/\rho)_n$  son sus coeficientes de absorción másicos, el coeficiente de absorción másico de la sustancia en cuestión será [8]:

$$\frac{\mu}{\rho} = w_a \left( \frac{\mu_a}{\rho_a} \right) + w_b \left( \frac{\mu_b}{\rho_b} \right) + \dots + w_n \left( \frac{\mu_n}{\rho_n} \right) \quad (2.4)$$

expresión que permite calcular los coeficientes de absorción del reactivo y del producto del cemento estudiado.

Si se considera el caso de una muestra formada por dos fases 1 y 2, es posible escribir el coeficiente de absorción de la mezcla  $\mu_m/\rho_m$  como:

$$\frac{\mu_m}{\rho_m} = w_1 \left( \frac{\mu_1}{\rho_1} \right) + w_2 \left( \frac{\mu_2}{\rho_2} \right) \quad (2.5)$$

donde  $w$  es la fracción de peso de la fase correspondiente y  $\rho$  su densidad.

Si se tiene una unidad de volumen de la mezcla, su peso será  $\rho_m$ , y el peso de fase 1 que contiene será  $w_1\rho_m$ . El volumen de fase 1 será, por tanto  $\frac{w_1\rho_m}{\rho_1} = c_1$ , y análogamente para  $c_2$ . Por tanto, es posible reescribir la ecuación (2.5) de la forma siguiente:

$$\mu_m = c_1\mu_1 + c_2\mu_2 \quad (2.6)$$

Para una mezcla de dos fases,

$$c_1 + c_2 = 1 \quad (2.7)$$

y

$$c_1 = 1 - c_2 \quad (2.8)$$

Por tanto,

$$\mu_m = c_1(\mu_1 - \mu_2) + \mu_2 \quad (2.9)$$

Sustituyendo (2.9) en (2.3) queda:

$$I_1 = \frac{Kc_1}{c_1(\mu_1 - \mu_2) + \mu_2} \quad (2.10)$$

expresión que relaciona la intensidad de una línea de una fase con la fracción de volumen de esta fase y los coeficientes de absorción de las dos fases presentes en la muestra.

Si se considera en lugar de una unidad de volumen de la mezcla una unidad de masa, se puede reescribir la ecuación (2.10). El volumen de fase 1 contenido en una unidad de masa es  $w_1/\rho_1$ , y la concentración  $c_1$  será

$$c_1 = \frac{w_1/\rho_1}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2} \quad (2.11)$$

Como  $w_1 + w_2 = 1$ , es posible sustituir  $w_2$  por  $1 - w_1$ , obteniendo:



$$c_1 = \frac{\frac{w_1}{\rho_1}}{w_1 \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) + \frac{1}{\rho_2}} \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en la ecuación (2.10) se obtiene:

$$I_1 = \frac{K \frac{w_1}{\rho_1}}{w_1 \left( \frac{\mu_1}{\rho_1} - \frac{\mu_2}{\rho_2} \right) + \frac{\mu_2}{\rho_2}} \quad (2.13)$$

Si se parte de una muestra de fase 1 pura,  $w_1 = 1$ , el valor de la intensidad  $I_{1,0}$  será:

$$I_{1,0} = \frac{K/\rho_1}{\mu_1/\rho_1} = \frac{K}{\mu_1} \quad (2.14)$$

Por tanto, la relación entre  $I_1$  y  $I_{1,0}$  dará:

$$\frac{I_1}{I_{1,0}} = \frac{w_1 \frac{\mu_1}{\rho_1}}{w_1 \left( \frac{\mu_1}{\rho_1} - \frac{\mu_2}{\rho_2} \right) + \frac{\mu_2}{\rho_2}} \quad (2.15)$$

Teniendo en cuenta que el cociente  $\mu/\rho$  representa el coeficiente de absorción másico, que se representa como  $M$ , la expresión (2.15) queda:

$$\boxed{\frac{I_1}{I_{1,0}} = \frac{w_1 M_1}{w_1 (M_1 - M_2) + M_2}} \quad (2.16)$$

que permite el análisis cuantitativo de una mezcla de dos fases si son conocidos los coeficientes de absorción de cada fase. Si no lo son, puede hacerse una curva de calibración usando mezclas de composición conocida. En cualquier caso, es necesario tener una muestra de fase 1 pura y medir  $I_1$  y  $I_{1,0}$  en idénticas condiciones.

De la expresión (2.16) se deduce que, en general, la variación de la relación de intensidades  $I_1/I_{1,0}$  no es lineal con respecto a  $w_1$ . La intensidad de una línea de difracción de una fase depende no sólo de la fracción en peso de esta fase presente en la mezcla, sino también del coeficiente de absorción que tiene la otra fase contenida en la mezcla.

Hay, sin embargo, un caso particular en el que la ecuación (2.16) se transforma en una recta: cuando las dos fases tienen idéntico coeficiente de absorción. En este caso, la expresión (2.16) se transforma sencillamente en:

$$\boxed{\frac{I_1}{I_{1,0}} = w_1} \quad (2.17)$$

que no es sino una recta de pendiente la unidad.

Como se puede verificar si se examinan los resultados experimentales que se muestran en el Capítulo 4, tanto las muestras del polvo inicial como las del cemento totalmente fraguado son bifásicas. En el caso del polvo inicial, formado por  $\alpha$ -TCP con cierto contenido de  $\beta$ -TCP, como el coeficiente de absorción másico es el mismo para dos fases alotomorfas, la expresión (2.17) permite calcular el contenido de  $\beta$ -TCP y  $\alpha$ -TCP a partir de una simple relación de intensidades de uno o más picos de la muestra bifásica con el mismo pico de una muestra de  $\beta$ -TCP puro. En cuanto al cemento totalmente fraguado, de nuevo es posible calcular la proporción de fases presentes en la muestra después de 15 días de reacción aplicando la ecuación (2.16).

Sin embargo, como ponen de manifiesto nuevamente los difractogramas recogidos en el Capítulo 4, mientras se está llevando a cabo la reacción de hidrólisis coexisten en el cemento tres fases distintas. De ahí que, para realizar un análisis cuantitativo sea necesario generalizar las ecuaciones desarrolladas hasta el momento para muestras bifásicas considerando el caso de una muestra con tres fases presentes, 1,2, y 3. En este caso, el coeficiente de absorción de la mezcla será:

$$\frac{\mu_m}{\rho_m} = w_1 \left( \frac{\mu_1}{\rho_1} \right) + w_2 \left( \frac{\mu_2}{\rho_2} \right) + w_3 \left( \frac{\mu_3}{\rho_3} \right) \quad (2.18)$$

donde  $w$  es la fracción de peso de la fase correspondiente y  $\rho$  la densidad.

Si se tiene una unidad de volumen de la mezcla, su peso será  $\rho_m$ , y el peso de fase  $j$  que contiene será  $w_j \rho_m$ . El volumen de fase 1 será, por tanto  $\frac{w_1 \rho_m}{\rho_1} = c_1$ , y análogamente para  $c_2$  y  $c_3$ . Por tanto, se puede reescribir (2.18) de la forma siguiente:

$$\mu_m = c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 + c_3 \mu_3 \quad (2.19)$$

Para una mezcla de tres fases,

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1 \quad (2.20)$$

y

$$c_1 = 1 - c_2 - c_3 \quad (2.21)$$

Por tanto,

$$\mu_m = c_1 (\mu_1 - \mu_3) + c_2 (\mu_2 - \mu_3) + \mu_3 \quad (2.22)$$

Sustituyendo la ecuación (2.22) en la expresión general para una de las tres fases  $I_j$  (2.3) queda:

$$I_j = \frac{Kc_j}{c_1(\mu_1 - \mu_3) + c_2(\mu_2 - \mu_3) + \mu_3} \quad (2.23)$$

Si en lugar de una unidad de volumen de la mezcla se considera una unidad de masa, es posible reescribir la ecuación (2.23). El volumen de fase j contenido en una unidad de masa es  $w_j/\rho_j$ , y la concentración  $c_j$  será

$$c_j = \frac{w_j/\rho_j}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2 + w_3/\rho_3} \quad (2.24)$$

Como  $w_1 + w_2 + w_3 = 1$ , se puede sustituir  $w_3$  por  $1 - w_1 - w_2$ , obteniendo:

$$c_j = \frac{\frac{w_j}{\rho_j}}{w_1\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_3}\right) + w_2\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_3}\right) + \frac{1}{\rho_3}} \quad (2.25)$$

Sustituyendo la expresión (2.25) en la (2.23) se obtiene, como expresión general para la fase j:

$$I_j = \frac{K \frac{w_j}{\rho_j}}{w_1\left(\frac{\mu_1}{\rho_1} - \frac{\mu_3}{\rho_3}\right) + w_2\left(\frac{\mu_2}{\rho_2} - \frac{\mu_3}{\rho_3}\right) + \frac{\mu_3}{\rho_3}} \quad (2.26)$$

Para una muestra de fase j pura:

$$I_{j,0} = \frac{K}{\mu_j} \quad (2.27)$$

Recordando que  $\mu/\rho \equiv M$ , se obtiene la siguiente relación para la intensidad de un pico hkl de un compuesto puro de fase j y la intensidad del mismo pico de la fase j en una mezcla de tres fases 1,2,y 3:

$$\boxed{\frac{I_j}{I_{j,0}} = \frac{M_j w_j}{w_1(M_1 - M_3) + w_2(M_2 - M_3) + M_3}} \quad (2.28)$$

Como se verá en el Capítulo 4, en el caso del cemento que se estudia en este trabajo las tres fases 1,2 y 3 son, respectivamente  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP y hidroxiapatita deficiente en calcio, y por tanto se cumple que,

$$M_1 = M_2 \quad (2.29)$$

Por otra parte, dado que no fue posible obtener  $\alpha$ -TCP puro, el cálculo de la fracción en peso de  $\alpha$ -TCP en las muestras de cemento ( $w_1$ ) se llevó a cabo utilizando la mezcla  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP del polvo inicial, cuya composición de fases se puede calcular, como patrón.

Teniendo en cuenta la relación (2.29), para la mezcla de fases del polvo inicial la ecuación (2.28) toma la forma siguiente, que lógicamente coincide con la expresión (2.17) deducida anteriormente:

$$\frac{I_{1, \text{inicial}}}{I_{1,0}} = w_{1, \text{inicial}} \quad (2.30)$$

donde  $w_{1, \text{inicial}}$  es la fracción en peso de  $\alpha$ -TCP en la mezcla  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP del polvo inicial y  $I_{1, \text{inicial}}$  la intensidad del pico hkl del  $\alpha$ -TCP en la misma mezcla. Combinando las ecuaciones (2.28) y (2.30) se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{I_1}{I_{1, \text{inicial}}} = \frac{M_1 w_1}{w_{1, \text{inicial}} [(M_1 - M_3)(w_1 + w_2) + M_3]} \quad (2.31)$$

donde se elimina  $I_{1,0}$  y se emplea la mezcla  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP del polvo inicial como estándar externo.

Si se toman  $n$  picos para cuantificar la fase  $j$ , la fracción en peso de la misma se puede obtener como el promedio de los valores  $w_{j,i}$  obtenidos para cada pico estudiado. Así,

$$w_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_{j,i} \quad (2.32)$$

Como medida de intensidad es posible utilizar la altura de los picos en lugar del área siempre y cuando la relación altura/área de los picos sea constante. La desviación estándar del número de cuentas para la intensidad de un pico se considera igual a la raíz cuadrada del número de cuentas [8].

## b) Cálculo del porcentaje de reacción.

Una aproximación del porcentaje de reacción  $R_t$  que se ha producido al cabo de un periodo de tiempo  $t$  en una muestra de cemento se puede obtener a partir de las fracciones en peso de las fases que la forman. Una expresión general, que se puede aplicar tanto a la fase que está reaccionando como a la que se obtiene como producto de la reacción es la que se escribe a continuación:

$$R_t(\%) = \frac{(w_0 - w_\infty) - (w_t - w_\infty)}{(w_0 - w_\infty)} \cdot 100 \quad (2.33)$$

donde  $w_0$  es la fracción en peso de la fase que se estudia (sea el reactivo o el producto) en el polvo inicial,  $w_t$  la fracción en peso de esta misma fase en la muestra al cabo de un tiempo de reacción  $t$ , y  $w_\infty$  la fracción en peso de la misma para un tiempo en el que la reacción ha concluido, a partir del cual ya no se detectan más cambios en la intensidad de los picos.

### **2.2.2.3. Espectrometría infrarroja**

El espectro infrarrojo de las muestras de cemento en los distintos estadios de la reacción se obtuvo en un espectrómetro FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) Mattson Instruments Galaxy.

Para realizar medidas de intensidad IR transmitida en un material en estado sólido es necesario elaborar una suspensión del material en cuestión en un medio transparente apropiado, formando una mezcla de dos fases. En este estudio se empleó como material transparente el Bromuro de Cesio (CsBr). Se prepararon discos de CsBr que contenían pequeñas cantidades del polvo problema dispersadas. La técnica de preparación de las muestras fue la siguiente: se pesaron las cantidades de 0,25 g de CsBr y 0,0008 g de polvo del cemento, que previamente había sido congelado y liofilizado para detener la reacción en distintas etapas, y se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino. A continuación se llenó con el polvo un troquel especial, y se aplicó una presión de 700 a 1000 kg.cm<sup>-2</sup> para comprimirlo, obteniéndose unos discos translúcidos.

Además de los discos con el material que se quiere estudiar, también es necesario preparar un disco patrón que contenga exclusivamente el material empleado como matriz, en este caso CsBr. En el espectrómetro se colocan la muestra patrón y la muestra problema y se miden simultáneamente las intensidades transmitidas por el patrón y por la muestra, registrándose la diferencia entre ambas.

### **2.2.2.4. Medidas de pH**

Las medidas de pH se llevaron a cabo en soluciones diluidas, con una relación líquido/polvo (L/P) igual a 200 ml/g. La solución se mantuvo en agitación permanente con ayuda de un agitador magnético. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (22-25°C). El equipo utilizado fue un pHmetro 691 pHmeter Metrohm, controlado por ordenador. Se empleó un electrodo de una solución de KCl 0,3M Metrohm AG 9101 Herisau. El pH se midió en intervalos de 3 segundos durante los primeros 5 minutos, y en intervalos de 10 minutos durante las 72 horas siguientes.

## **2.2.3. Caracterización microestructural**

### **2.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido**

Para caracterizar las microestructuras que se desarrollan en el proceso de fraguado del cemento se fracturaron las muestras y se examinaron las superficies de fractura mediante

microscopía electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio de barrido JEOL 6400, trabajando a una diferencia de potencial de 15 a 20 KV.

Para hacer posible la observación de las muestras, que no son conductoras, se recubrieron mediante "sputtering" de una película de oro.

### **2.2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión**

En algunos casos fue necesario recurrir a la microscopía electrónica de transmisión para caracterizar microestructuralmente algunos materiales utilizados. Se empleó un microscopio de transmisión JEOL 1200 EX-II, trabajando con potencial acelerador de 80 KV.

La preparación de las muestras, que se encontraban en forma de polvo, se llevó a cabo preparando una suspensión en un líquido en el que no fueran solubles. En este caso se empleó butanol. Después de dispersar las partículas colocando las muestras en un baño de ultrasonidos para evitar que se formaran aglomerados, se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla de Cu de malla 400, recubierta con una película de carbono y formvar, dejándola secar antes de proceder a su observación.

### **2.2.3.3. Granulometría**

La distribución de tamaños de partícula del polvo del cemento se determinó mediante la técnica de difracción láser, en un equipo Microtrac Particle Size Analyzer SRA150, Leeds & Northrup, North Wales, PA.

Esta técnica utiliza el fenómeno de la dispersión a bajos ángulos de un haz de luz láser proyectado sobre un flujo de partículas suspendidas en un fluido. Las partículas difractan la luz en ángulos inversamente proporcionales a su tamaño. El flujo de luz difractada y su dirección son medidos por un detector óptico y analizada por un microordenador el cual calcula la distribución de tamaños de partícula de la muestra.

El rango de tamaños que puede ser detectado por el equipo SRA150 oscila entre 0,69 y 704 micrómetros.

Para evitar la aglomeración de las partículas y obtener valores fiables de tamaño de partícula es necesario preparar adecuadamente las muestras. Esta preparación comprende dos pasos: a) en primer lugar se dispersan las partículas en un medio líquido en el cual no sean solubles. En nuestro caso se utilizó etanol. Se puede usar además algún producto que disminuya la tensión superficial para facilitar la separación de las partículas, aunque en nuestro caso no fue necesario; b) a continuación, para deshacer los aglomerados de partículas se aplica energía mecánica, habitualmente mediante un equipo de ultrasonidos.

Una vez dispersado el polvo en un medio líquido se hace circular de manera continua por un circuito, pasando por una célula transparente sobre la que incide el haz láser y se mide el flujo de luz difractada a distintos ángulos.

La técnica de medida empleada proporciona la distribución acumulativa de volumen y la distribución diferencial de volumen:

- distribución acumulativa de volumen: porcentaje del volumen total (en ordenadas) de la muestra formado por partículas que tienen un tamaño inferior al valor representado en abscisas. La distribución de volumen se identifica con la distribución en peso cuando la densidad es la misma para todas las partículas.

- distribución diferencial de volumen: representación de % de volumen de la muestra (en ordenadas) que ocupan las partículas de un determinado tamaño (en abscisas)

A partir de estas distribuciones es posible calcular distintos parámetros para caracterizar la distribución obtenida. Los que se van a mencionar en este trabajo son los siguientes:

- tamaño de partícula mediano D(50): el tamaño de partícula que cumple que un 50% de volumen de la muestra está formado por partículas de tamaño inferior al mediano. Se pueden dar también los valores que cumplen esta condición para un 10% ó un 90% del volumen de la muestra (D(10) y D(90) respectivamente).

- tamaño de partícula medio en volumen ( $M_v$ )

$$M_v = \frac{\sum V_i d_i}{\sum V_i}$$

donde  $V_i$  es el volumen ocupado por las partículas de tamaño  $d_i$ .

- tamaño de partícula medio en número ( $M_n$ ): la media aritmética del tamaño de partícula respecto al número de partículas. Si  $V_i$  es el volumen ocupado por  $N_i$  partículas de tamaño  $d_i$ , se puede escribir:

$$M_n = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{V_i}{d_i^2}}{\sum \frac{V_i}{d_i^3}}$$

#### 2.2.3.4. Superficie específica de reacción

Un parámetro importante en la caracterización de los reactivos es la superficie específica de reacción. Esta se determinó mediante el método de adsorción de nitrógeno (B.E.T. specific surface). Esta técnica se basa en el equilibrio de adsorción dinámica entre las partículas libres de un gas (en este caso se empleó nitrógeno) y un substrato que lo adsorbe (el polvo que es objeto de estudio) [10]. Como hipótesis de partida se aceptan los siguientes supuestos: a) la superficie adsorbente es uniforme y la ocupación

de una zona del sustrato por una partícula de gas es independiente de la ocupación de las zonas vecinas; b) las moléculas de gas adsorbidas pueden actuar como sustrato para otras moléculas de gas. Estas hipótesis derivan en la teoría que se conoce como la isoterma de BET (del nombre de sus descubridores, Brunauer, Emmett y Teller), de la que se deduce una ecuación que relaciona la cantidad de gas adsorbida sobre el polvo con la superficie total del polvo. La cantidad de gas adsorbida depende además de la presión parcial del gas, y de la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción (temperatura del N<sub>2</sub> líquido). A partir de la medida experimental de la cantidad de gas adsorbida se deduce la superficie específica de la muestra.

En este trabajo las medidas se realizaron por duplicado en un equipo Quantasorb (Quantachrome Corporation). En general, se considera que el error experimental cometido en esta técnica es del orden del 3%.

## **2.2.4. Caracterización física**

### **2.2.4.1. Tiempo de cohesión**

Un cemento de fosfato de calcio para aplicaciones biomédicas debe diseñarse teniendo en cuenta que, dentro del organismo en el que se implante, estará en contacto con la sangre y los fluidos fisiológicos. Por tanto, para que un cemento de fosfato de calcio sea adecuado para aplicaciones clínicas debe cumplir una de las siguientes condiciones:

- a) o bien que no sufra desintegración, es decir, que la pasta no se descohesione perdiendo su continuidad y su forma al entrar en contacto inmediatamente después de la mezcla del polvo y el líquido con los fluidos intracorporales.
- b) o bien que el tiempo que sea necesario esperar antes que la pasta del cemento pueda entrar en contacto con los fluidos fisiológicos sin que se descohesione sea razonablemente pequeño.

De ahí la necesidad de establecer algún tipo de ensayo que permita cuantificar esta propiedad en una formulación determinada.

Para ello se definió el tiempo de cohesión como el tiempo que debe transcurrir desde que se mezclan el líquido y el polvo para que la pasta del cemento pueda ser sumergida totalmente en solución de Ringer sin que sufra ningún tipo de descohesión o desintegración. Lógicamente para su aplicación en el campo biomédico la situación óptima para un cemento es que el tiempo de cohesión tienda a cero, es decir, que el cemento pueda entrar en contacto inmediatamente con los fluidos corporales después de mezclar el líquido y el polvo en solución salina sin que se produzca descohesión de la masa.

El ensayo diseñado para medir el tiempo de cohesión [11] consistía en preparar la pasta del cemento mezclando el líquido y el polvo en un mortero de vidrio durante aproximadamente un minuto. A continuación se llenaban unos anillos de latón de 5 mm de altura y 10 mm de diámetro interior, colocados sobre una placa de vidrio.



Inmediatamente después se extraía un cilindro de cemento del anillo y se sumergía en solución de Ringer, conservando los demás en seco a temperatura ambiente. Por inspección visual se determinaba si el cilindro sumergido no sufría descohesión, conservando totalmente su forma. En este caso, el tiempo de cohesión del cemento era menor que el tiempo transcurrido desde la mezcla del polvo y el líquido. Si sufría desintegración, se dejaba transcurrir un nuevo intervalo de tiempo, tras el cual se repetía la operación con otro cilindro, reiterando el procedimiento hasta que el cilindro sumergido no se desintegrara. De esta manera se determinaba un intervalo, entre el tiempo en el que el cemento no sufría desintegración y el último tiempo para el cual se desintegraba, en el que estaba comprendido el tiempo de cohesión. Aproximaciones sucesivas permitían precisar con más exactitud el valor del tiempo de cohesión.

En la Figura 2.4 puede verse el método empleado para medir el tiempo de cohesión, que se ha codificado como S. Las dos muestras que aparecen fueron sumergidas en solución de Ringer para un tiempo a)  $t < S$  y b)  $t > S$ .

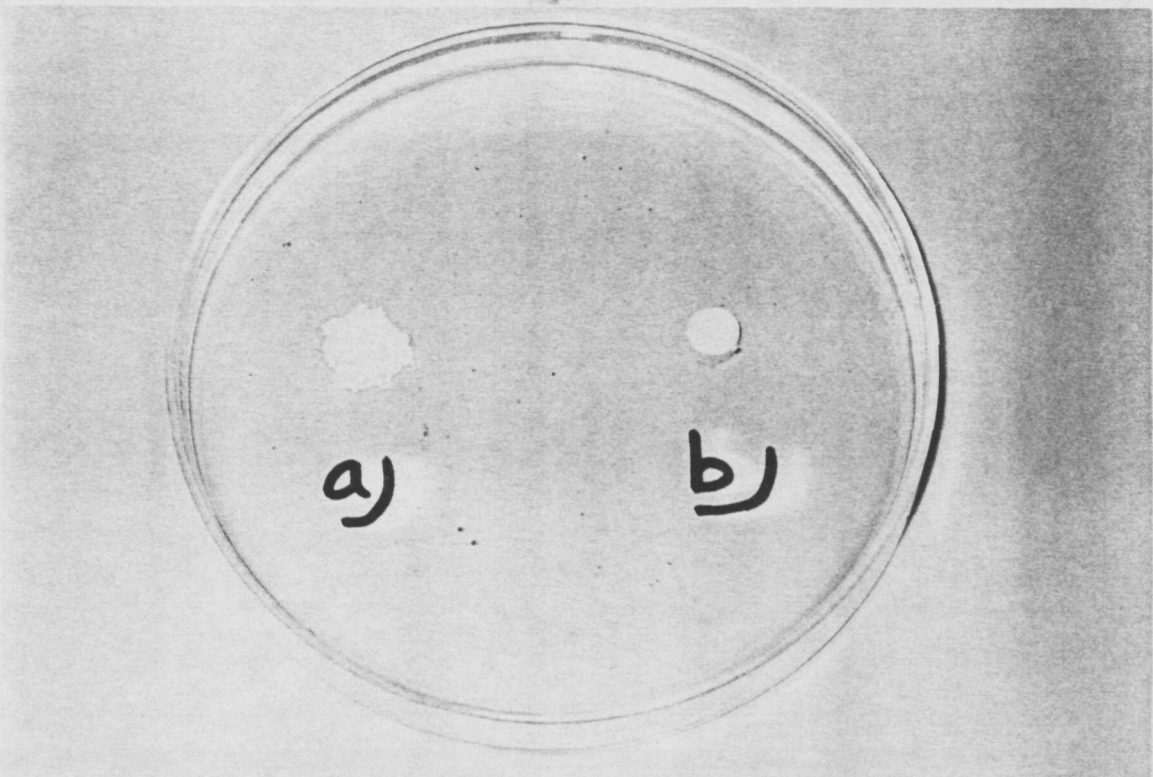


Figura 2.4.- Comportamiento de dos muestras de cemento sumergidas en solución de Ringer después de distintos periodos de tiempo: a)  $t < S$ ; b)  $t > S$ .

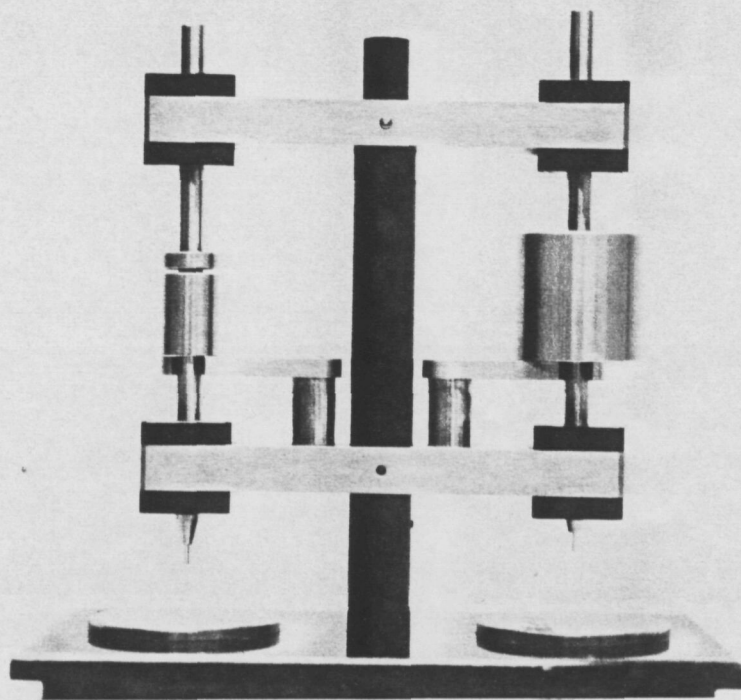
#### 2.2.4.2. Tiempos de fraguado

En general, en cualquier material de tipo cemento, al mezclar la fase líquida con el polvo del cemento se obtiene una pasta con propiedades plásticas, fácilmente deformable y más o menos fluida, dependiendo de la relación líquido/polvo empleada.

Transcurrido cierto tiempo, en una primera fase la pasta va perdiendo paulatinamente su plasticidad, de manera que aunque vuelva a ser mezclada no recupera sus propiedades reológicas. En una segunda etapa, la pasta se consolida, adquiriendo la consistencia de un cuerpo sólido, hasta llegar a un nivel de resistencia mecánica máxima. La primera etapa se denomina fraguado del cemento, mientras que la segunda se conoce como endurecimiento.

Dentro del fraguado de un cemento se suelen distinguir dos periodos, el tiempo de fraguado inicial, o el intervalo transcurrido entre la mezcla de los componentes del cemento y la pérdida inicial de plasticidad, y el tiempo de fraguado final o el tiempo necesario para que la pasta de cemento adquiera la firmeza suficiente para soportar cierto nivel predefinido de presión [12].

Hay distintos procedimientos para medir el tiempo de fraguado de un cemento hidráulico [13]. Algunos métodos se basan en ciertas propiedades físicas del cemento, como la evolución de calor, la conductividad eléctrica o la viscosidad. Sin embargo, los métodos más extendidos, por su simplicidad, se basan en la resistencia que presenta el cemento a la penetración por una aguja. Entre ellos cabe destacar el método de la aguja de Vicat, descrito en la Norma ASTM C191-92 [14], en el que se utiliza una aguja de  $1\text{mm}^2$  de sección, bajo el peso de 300g. Otro método muy empleado, que es el que se ha utilizado en este trabajo, es el de las agujas de Gillmore, que se describe en la Norma ASTM C266-89 [15]. El dispositivo experimental, que puede verse en la Figura 2.5, consiste en dos agujas de sección circular con distintos diámetros, que soportan distintos pesos.



*Figura 2.5.- Agujas de Gillmore, empleadas para determinar los tiempos de fraguado del cemento.*

La aguja de sección grande (2,13 mm de diámetro) tiene un peso de 113,4 g (1/4 de libra), y la aguja de sección pequeña (1,06 mm de diámetro) soporta un peso de 453,6 g (1 libra). Al aplicar la aguja grande sobre el cemento se ejerce una presión de  $3,2 \cdot 10^{-3}$  MPa, mientras que la aguja pequeña corresponde a una presión de 5,0 MPa.

Para medir los tiempos de fraguado se preparó la pasta del cemento mezclando el polvo y el líquido en un mortero durante aproximadamente 1 minuto, y se llenó con la misma un recipiente cilíndrico de 5 mm de altura y 10 mm de diámetro. El tiempo inicial de fraguado se define como el tiempo transcurrido entre la mezcla del polvo y el líquido y el momento en que la aguja ligera, de sección grande, no deja una señal visible al ser depositada suavemente sobre la superficie de la pasta de cemento. El tiempo final de fraguado se define de forma análoga para la aguja pesada de sección pequeña. El error cometido en la medida del tiempo de fraguado se consideró de  $\pm 1$  minuto.

Hay que tener en cuenta que algunos factores que afectan de manera muy decisiva a los tiempos de fraguado son la relación líquido/polvo del cemento, el tiempo empleado para mezclar el cemento, la temperatura y la humedad del ambiente. De ahí la importancia de trabajar en condiciones controladas para obtener resultados reproducibles.

### 2.2.4.3. Calorimetría

Para comparar la cinética de la reacción de fraguado del cemento a distintas temperaturas se llevaron a cabo estudios calorimétricos en un calorímetro diferencial de barrido Setaram DSC92.

En esta técnica se mide la diferencia entre el intercambio de calor que tiene lugar entre una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos son calentados. Además, la calorimetría diferencial de barrido permite medir la velocidad con la que tiene lugar una reacción a cierta temperatura, trabajando con un programa isotérmico. Si se registra el intercambio de calor que tiene lugar durante la reacción en función del tiempo,  $dQ/dt$ , la integración del área bajo las curvas obtenidas permite determinar la evolución de la cantidad total de calor intercambiada durante la reacción. Normalizando este valor se obtiene la evolución del grado de reacción respecto al tiempo.

En el presente trabajo se realizó el estudio en condiciones isotérmicas, estabilizando la temperatura a 25°C ó a 37°C. El cemento estudiado estaba formado por una solución al 2,5% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  como fase líquida y  $\alpha$ -TCP, molido según el protocolo 8.30.30, con un 2% de hidroxiapatita precipitada y molido de mezcla 4.07 como fase sólida. Se mezclaron 1,563 g de polvo con 0,5 ml de líquido (relación L/P = 0,32) en un mortero de vidrio durante 1 minuto, y a continuación se introdujeron unos 150 mg de la pasta del cemento en un crisol de aluminio, tapándolo para evitar la evaporación de líquido durante el proceso. Como material de referencia se utilizó el mismo cemento pero en estado hidrolizado, es decir, totalmente reaccionado. La cantidad de muestra introducida fue pequeña para asegurar una respuesta rápida del sistema. Previamente a la introducción de la muestra el calorímetro se había estabilizado a la temperatura correspondiente.

Se registró la diferencia en la variación de la cantidad de calor intercambiada en función del tiempo  $dQ/dt$  entre la muestra y el material de referencia, y una vez la señal detectada coincidía con la línea de base se corrió nuevamente el programa para eliminar el ruido inherente al proceso. El registro que se tomó en consideración fue la diferencia de ambos. Las medidas se llevaron a cabo por triplicado.

#### **2.2.4.4. Propiedades mecánicas. Resistencia a la compresión**

Dentro de los posibles ensayos para la caracterización de propiedades mecánicas se ha realizado el ensayo de compresión debido a que es el más utilizado por los diferentes autores que han trabajado en este tipo de materiales. Esto se debe en parte a que el proceso de fabricación de las probetas es más sencillo que el que se requiere para otro tipo de ensayos mecánicos. La realización de este ensayo, por tanto, nos permitirá comparar los resultados obtenidos por el cemento que es objeto de este trabajo con otros cementos referenciados en la bibliografía.

Por otra parte, la posibilidad de realizar ensayos de compresión no sólo en los especímenes totalmente hidratados, sino a distintos tiempos durante el proceso de hidratación permite obtener la curva de endurecimiento del cemento, que da información acerca de la velocidad a la que la pasta se consolida, adquiriendo las propiedades de un cuerpo sólido.

En el ensayo de compresión se comprimen axialmente cilindros rectos o cuerpos rectangulares hasta la rotura, calculándose la resistencia como la carga máxima dividida por la sección original.

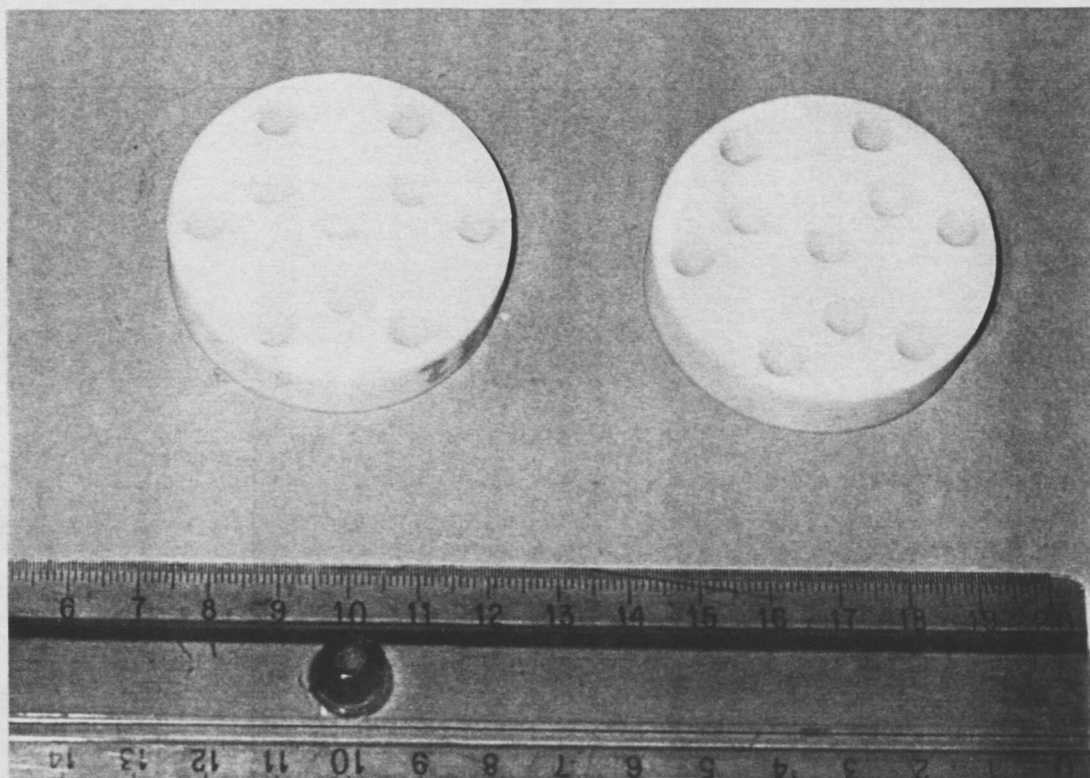
La principal fuente de error en este tipo de ensayo está relacionada con la tendencia de la probeta a expandirse lateralmente (abarrilarse) debido a las fuerzas de rozamiento desarrolladas entre la muestra y los platos de compresión, que distorsionan los campos de esfuerzos en los extremos del espécimen. Se pueden adoptar distintos procedimientos para reducir este problema. Sin embargo, en el caso de los cementos estudiados no se observó abarrilamiento, y se consideró negligible este efecto.

Para la correcta realización de este ensayo es importante asegurar la correcta alineación de las mordazas y que las caras de la probeta sean perfectamente planas y paralelas a los platos de compresión y perpendiculares al propio eje longitudinal de la probeta, ya que cualquier desviación de estas condiciones supondría la superposición de esfuerzos de flexión a las cargas compresivas.

En cuanto a las dimensiones de las probetas, hay que evitar que su altura ( $L$ ) sea muy superior a su anchura o diámetro ( $D$ ), ya que en este caso las posibilidades de que sufriera pandeo serían muy elevadas. En general se considera que una relación  $L/D$  adecuada para que el resultado del ensayo sea válido es de  $L/D$  igual a 2 ó máximo 2,5. En el presente estudio, al no existir ningún tipo de norma o especificación para los cementos de fosfatos de calcio se siguió la norma ASTM F451-86 para cementos óseos acrílicos [16]. Las probetas empleadas fueron cilindros de 12 mm de altura y 6 mm de diámetro. Para su fabricación se utilizaron moldes de politetrafluoretileno (PTFE,



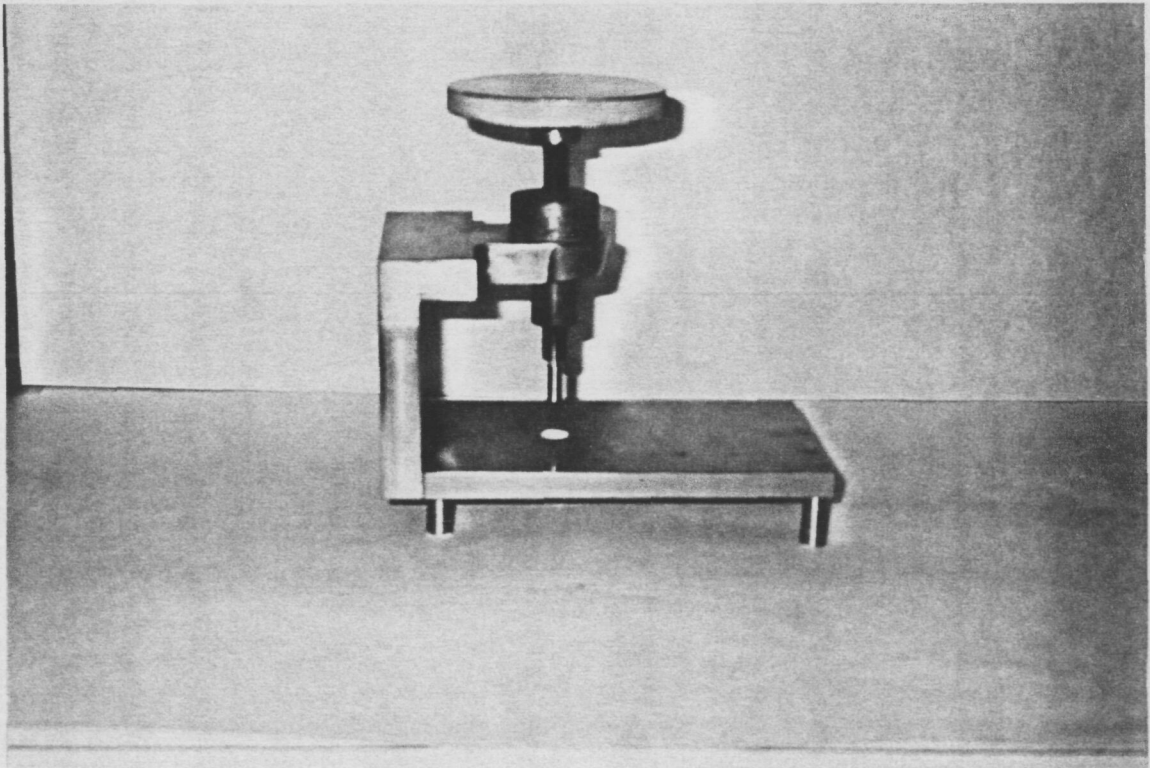
Teflón) en forma de discos de 12 mm de altura en los que se habían practicado orificios de 6 mm de diámetro, como puede verse en la Figura 2.6.



*Figura 2.6.- Moldes empleados para la preparación de las probetas de compresión.*

Para preparar la pasta del cemento se añadía la cantidad adecuada de polvo a la fase líquida, según la relación líquido/polvo elegida, en un mortero de vidrio, y se mezclaba durante 1 minuto. A continuación se introducía con ayuda de una espátula en los moldes, que previamente se habían rociado con un agente antiadherente (aerosol de silicona concentrado) para facilitar el desmoldeado de las probetas. Los moldes se introducían después de 15 minutos en solución de Ringer a 37°C, conservándose en estas condiciones hasta el momento del ensayo.

Antes de extraer las probetas de los moldes se procedía al pulido de sus planos basales con papel esmerilado número 320. A continuación se desmoldeaban las probetas con ayuda del dispositivo que se muestra en la Figura 2.7. Este sistema de extracción consta de un cilindro del mismo diámetro que las muestras que, una vez colocado sobre la base de la probeta, se desplaza verticalmente mediante un tornillo.



*Figura 2.7.- Dispositivo empleado para desmoldear las probetas de compresión*

El número de probetas ensayadas para cada cemento podía oscilar entre 6 y 12.

Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en una máquina universal de ensayos electromecánica Instron 4507, equipada con una célula de carga de 200 KN. Las probetas se colocaron entre los platos de compresión, centradas de modo que el eje longitudinal de la probeta coincidiera con el centro de aplicación de la carga. La velocidad de desplazamiento del cabezal empleada fue de 1 mm/min, y la velocidad de adquisición de datos fue de 5 puntos/segundo. A partir del ensayo se determinó la resistencia a la compresión como la carga máxima, que por las características del material coincidía con la carga de rotura, dividida por la sección original.

## REFERENCIAS

1. O. Bermúdez, "Formulación y propiedades mecánicas de cementos óseos a base de fosfatos de calcio", Tesis Doctoral, Barcelona (1994).
2. M.A. Bredig, H.H. Frank, G. Fuldner, "Substanzen aus Calciumoxyd und Phosphorsäure", *Z. Electrochem.* **39** (1933), 959.
3. J. Ando, "Tricalcium Phosphate and its variation", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **31** (1958), 196-201.
4. F.C.M. Driessens y R.M.H. Verbeeck, "Biominerals", CRC Press, Boca Raton, Florida (1990).
5. M.P. Ginebra, M.G. Boltong, E. Fernández, J.A. Planell, F.C.M. Driessens, "Effect of various additives and temperature on some properties of an apatitic calcium phosphate cement", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **6** (1995) 612-616.
6. E. A. P. De Maeyer, comunicación personal.
7. "Powder Diffraction File. Organic and Inorganic Compounds", compilado por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Swarthmore, PA, USA (1990).
8. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd Ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1978).
9. International Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham, England, Kynoch Press for The International Union of Crystallography.
10. I.N. Levine, "Fisicoquímica" McGraw-Hill, Madrid (1981).
11. E. Fernández, M.G. Boltong, M.P. Ginebra, F.C.M. Driessens, O. Bermúdez, J.A. Planell, "Development of a method to measure the period of swelling of calcium phosphate cements", *J. Mater. Sci. Letters* **15** (1996) 1004-1005.
12. F.M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", 3rd Ed., Edward Arnold Publishers Ltd., Londres (1970).
13. Annual Book of ASTM Standards. Section 4: Construction. Volume 04.01: "Cement, Lime, Gypsum". American Society for Testing and Materials, Philadelphia PA (1993).
14. "Standard Test Method for Time of setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle", ASTM C191-92, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.01: Cement, Lime, Gypsum. Philadelphia (1993), 158-160.

15. "Standard Test Method for Time of setting of Hydraulic Cement paste by Gillmore Needles", ASTM C266-89, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.01: Cement, Lime, Gypsum.. Philadelphia (1993), 189-191.
16. "Standard Specification for Acrylic Bone Cement", ASTM F451-86, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 13.01: Medical devices; emergency medical services. Philadelphia (1994), 65-71.



### ***Capítulo 3***

## **VARIABLES QUE AFECTAN A LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO ÓSEO. ESTUDIO ESTADÍSTICO**

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

El objetivo de esta parte del trabajo consiste en determinar la influencia que ejercen las distintas variables sobre las propiedades del cemento, con el fin de:

- a) optimizar las propiedades del material mediante la modificación de las variables, de manera que se adapte a las prestaciones deseadas.
- b) determinar si existen variables críticas, que deben ser controladas en márgenes muy estrechos para que no se alteren las propiedades del cemento
- c) determinar si hay algunas variables que no influyen sobre las propiedades finales del cemento, dentro de los márgenes estudiados.

Para ello se ha planteado un estudio estadístico, partiendo de un enfoque empírico mediante un diseño factorial a dos niveles. Como es sabido, en general para los diseños

factoriales es necesario seleccionar un número fijo de niveles o valores para cada variable (o factor), y hacer experimentos con todas las combinaciones posibles. Si se toman  $l_1$  niveles para la primera variable,  $l_2$  para la segunda,... y  $l_k$  para la  $k$ -ésima, el conjunto de todas las condiciones experimentales  $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$  recibe el nombre de diseño factorial  $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ . En este trabajo se ha partido de un diseño en el que toman dos niveles para cada factor o variable. Por tanto, si tenemos  $k$  variables será necesario realizar  $2^k$  experimentos elementales. La utilidad de los diseños factoriales a dos niveles radica en que [1]:

- a) como todos los diseños factoriales, proporcionan estimaciones de los efectos de las distintas variables con el mínimo de contaminación por error experimental posible.
- b) requieren relativamente pocos experimentos elementales para cada variable o factor, y aunque no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias y determinar una dirección prometedora para futuros experimentos.
- c) la interpretación de las observaciones producidas es sencilla.

## 3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.2.1. Diseño factorial $2^4$ . Determinación de variables, niveles y respuestas a estudiar

Las variables que deben considerarse son las que intervienen en el proceso de obtención del cemento. Como se expuso en el Capítulo 1, teniendo en cuenta la naturaleza de un material de tipo cemento, que se obtiene de la mezcla de una fase en polvo con una fase líquida, cabe pensar en distintas variables, como se muestra en el esquema de la Figura 3.1.

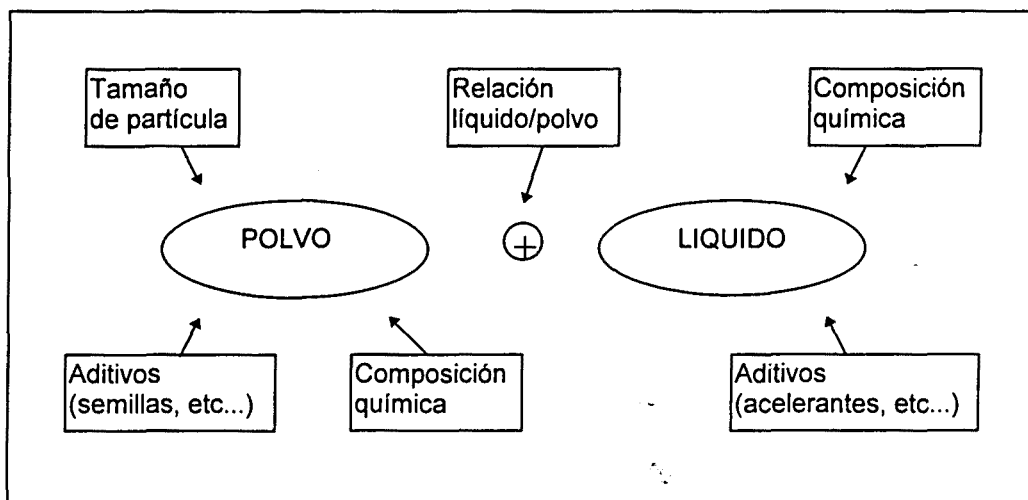


Figura 3.1.- Algunas variables que pueden influir en las propiedades de un cemento.

Sin embargo, como se ha señalado anteriormente, para el cemento que es objeto de este estudio se parte de una fase en polvo formada por fosfato tricálcico, con una composición química fija. Tampoco la composición química de la fase líquida del cemento es un parámetro variable en nuestro caso, ya que se parte de agua destilada. Por tanto, las variables seleccionadas van a ser las cuatro restantes:

- 1) El tamaño de partícula del polvo del cemento, que vendrá determinado por el protocolo de molido seguido, tal como se ha definido en el apartado 2.1.2, que incluye a su vez otras variables, como el tiempo de molido, la velocidad o el número de bolas empleado para moler (Código: PM)
- 2) La cantidad de hidroxapatita precipitada que se añade al polvo del cemento como semilla para favorecer la nucleación de la fase producto, medida como porcentaje en peso respecto al polvo del cemento (Código: PHA)
- 3) La presencia de un aditivo en la fase líquida, el  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , que en principio se piensa que debería actuar como acelerante de la reacción, medido como porcentaje en peso respecto al líquido del cemento (Código: ACE)
- 4) La relación líquido/polvo con que se mezclan las dos fases para obtener el cemento (Código: L/P)

Estas cuatro variables experimentadas a dos niveles dan lugar a un factorial  $2^4$ , que comprende  $2^4 = 16$  experimentos elementales. En la matriz de diseño que se recoge en la Tabla 3.1 se resumen las variables y los niveles a experimentar.

Tabla 3.1.- Diseño factorial  $2^4$  utilizado

Ensayo nº	PM	PHA	ACE	L/P	Variable	-	+
1	-	-	-	-	PM	8.30.30	9.90.90
2	+	-	-	-	PHA (%)	2	10
3	-	+	-	-	ACE (%)	0	2,5
4	+	+	-	-	L/P (ml/g)	0,32	0,38
5	-	-	+	-			
6	+	-	+	-			
7	-	+	+	-			
8	+	+	+	-			
9	-	-	-	+			
10	+	-	-	+			
11	-	+	-	+			
12	+	+	-	+			
13	-	-	+	+			
14	+	-	+	+			
15	-	+	+	+			
16	+	+	+	+			

La elección de los niveles para cada variable se hizo de manera que se obtuviera una pasta trabajable, que presentase las características de un cemento, sin ser demasiado fluida ni demasiado seca, en todos los experimentos realizados.

Se estudiaron cuatro respuestas:

1. El tiempo de cohesión (S)
2. El tiempo inicial de fraguado (I)
3. El tiempo final de fraguado (F)
4. La resistencia a la compresión después de 120 horas de reacción (5 días) a 37°C en solución de Ringer (C)

Estas respuestas se seleccionaron porque determinan en cierta medida las prestaciones que se pueden exigir a un material de tipo cemento diseñado para ciertas aplicaciones clínicas:

1. La pasta del cemento no debe desintegrarse prematuramente al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos: interesa que el tiempo de cohesión S sea lo más bajo posible.
2. El tiempo inicial de fraguado, que da una estimación de la pérdida inicial de plasticidad de la pasta, conviene que sea corto pero dentro de unos límites, para permitir al médico trabajar la masa y colocarla en la cavidad de destino. Un rango aceptable podría estar entre 5 y 10 minutos.
3. El tiempo final de fraguado determina el tiempo que debe transcurrir para que el cemento adquiera una consistencia bastante sólida, soportando cierto nivel de carga. Por tanto, interesa que el intervalo entre el tiempo inicial y el tiempo final de fraguado sea lo más corto posible, es decir, conviene minimizar F.
4. La resistencia final a la compresión debe ser lo más elevada posible, especialmente si se utiliza el material para aplicaciones en las que va a estar sometido a sollicitaciones mecánicas. En este trabajo se determinó la resistencia tras un tiempo de endurecimiento considerable, concretamente después de 5 días de reacción. Obviamente no se puede afirmar *a priori* que este valor coincida con la resistencia máxima. Sin embargo, a partir de los datos obtenidos en estudios previos [2] es posible concluir que la resistencia después de 5 días de reacción puede dar una buena estimación del valor máximo de resistencia alcanzado por el cemento. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que no sólo es deseable una elevada resistencia final, sino que es conveniente que esta resistencia se alcance en el menor periodo de tiempo posible. De ahí que para caracterizar con más profundidad el material sea necesario determinar la curva de endurecimiento del cemento, aspecto que será objeto de estudio en otros capítulos de este mismo trabajo.

### **3.2.2. Procedimientos experimentales para la determinación de las respuestas**

El polvo de partida del cemento estaba formado, como se ha descrito anteriormente, por fosfato tricálcico  $\alpha$ , preparado mediante sinterización a alta temperatura según el método descrito en el Capítulo 2. Una vez preparada la cantidad suficiente para llevar a cabo todos los experimentos elementales del diseño se prepararon dos lotes, cada uno de los cuales se molió en un molino de bolas siguiendo el protocolo de molido correspondiente a los dos niveles elegidos. Se prepararon para cada nivel de molido series con un 2% ó un 10% en peso relativo de hidroxiapatita precipitada obtenida comercialmente (Merck 2143), y se llevó a cabo un molido de homogeneización según un protocolo 4.07 para todas las series, en lotes de unos 20 g, que era la cantidad necesaria para realizar los ensayos requeridos.

Como fase líquida del cemento se empleó o bien agua bidestilada o bien una solución acuosa al 2,5% en peso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

La mezcla del polvo y el líquido se llevó a cabo en un mortero de vidrio utilizando relaciones L/P de 0,32 ó 0,38 ml/g según el caso, mezclando la pasta durante 1 minuto aproximadamente.

El tiempo de cohesión y los tiempos inicial y final de fraguado se determinaron a temperatura ambiente, siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el Capítulo 2. Para evitar fluctuaciones importantes causadas por variables que no se podían controlar, como la temperatura o la humedad, se realizaron todos los experimentos en el mismo día, siendo la temperatura de 18°C, constante durante el proceso experimental.

La determinación de la resistencia a la compresión se llevó a cabo después de que las probetas estuvieran sumergidas durante 120 h (5 días) en solución de Ringer a 37°C, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

### **3.2.3. Análisis estadístico de los datos**

Los cálculos de los efectos principales y las interacciones se llevaron a cabo con ayuda de un software adecuado (Minitab 10.0, 1994).

Al no tener réplicas, no se disponía de ninguna determinación directa de la desviación típica. Sin embargo, se obtuvo una estimación a partir de las interacciones de tres y cuatro factores, partiendo de la hipótesis de que se pueden suponer despreciables (suposición razonable si se tiene en cuenta la suavidad y similitud que cabe esperar en las superficies de respuesta [1]). Considerando que estas interacciones de orden superior miden diferencias debidas principalmente al error experimental, pueden proporcionar un conjunto de referencia para los restantes efectos. Por tanto, la suma de cuadrados de los efectos de las interacciones de tres factores y de la interacción de cuatro factores dividido por el número de grados de libertad, que en este caso es 5, nos da una estimación de la varianza de un efecto. Su raíz cuadrada será, obviamente, la desviación

típica estimada, que nos dará una medida de cuáles son los efectos principales y las interacciones de dos factores distinguibles del ruido.

### 3.3. RESULTADOS

#### 3.3.1. Resultados generales de los experimentos elementales

Los resultados obtenidos en los experimentos elementales para cada una de las respuestas estudiadas se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Resultados experimentales obtenidos para todas las respuestas estudiadas en el diseño factorial  $2^4$ .

Ensayo nº	PM	PHA	ACE	L/P	S (min)	I (min)	F (min)	C (MPa)
1	-	-	-	-	5	15	35	56,7±4,2*
2	+	-	-	-	5	10	30	51,8±1,5
3	-	+	-	-	14	5	25	38,4±4,1
4	+	+	-	-	20	5	20	19,2±0,7
5	-	-	+	-	5	9	25	43,0±4,3
6	+	-	+	-	4	8	15	33,0±1,8
7	-	+	+	-	8	5	20	17,4±1,0
8	+	+	+	-	5	3	4	12,3±1,6
9	-	-	-	+	4	35	100	44,7±4,7
10	+	-	-	+	4	35	55	51,8±1,5
11	-	+	-	+	5	24	70	40,6±2,1
12	+	+	-	+	10	13	40	36,2±4,1
13	-	-	+	+	4	15	40	33,5±2,5
14	+	-	+	+	3	12	20	37,3±2,4
15	-	+	+	+	5	8	30	36,1±2,5
16	+	+	+	+	5	4	8	21,1±3,1

\* Desviación típica de la media

En general, debido al mismo criterio de elección de los niveles, se puede decir que la pasta obtenida en todos los experimentos elementales fue trabajable, haciendo factible la preparación de las probetas necesarias. Sin embargo, aunque no se cuantificó, se observó una variabilidad en la plasticidad de la pasta dependiendo de los niveles de cada factor. Aunque para estudiar con profundidad esta respuesta sería necesario contar con algún método experimental para cuantificarlo y habría que llevar a cabo un diseño factorial análogo al que se ha realizado para otras respuestas, exponemos a continuación algunas apreciaciones de orden cualitativo. Se observó que, como cabría esperar, la relación L/P influía en la fluidez y trabajabilidad de la pasta. Sin embargo, dentro del

rango estudiado se observó que era más decisivo aún el factor PHA. Las series con nivel alto de PHA eran más secas que las paralelas con nivel bajo de PHA. También se observó cierta influencia del tamaño de partícula del polvo, siendo más secas las series con nivel alto de la variable PM. Se puede señalar que las muestras que dieron lugar a una pasta más seca, y por tanto menos trabajable, son las que se obtuvieron en los experimentos 4, 8 y 16.

### 3.3.2 Tiempo de cohesión S

#### 3.3.2.1. Resultados de los experimentos elementales

En la Figura 3.2 se representan de forma esquemática los resultados obtenidos para el tiempo de cohesión que se recogen en la Tabla 3.2.

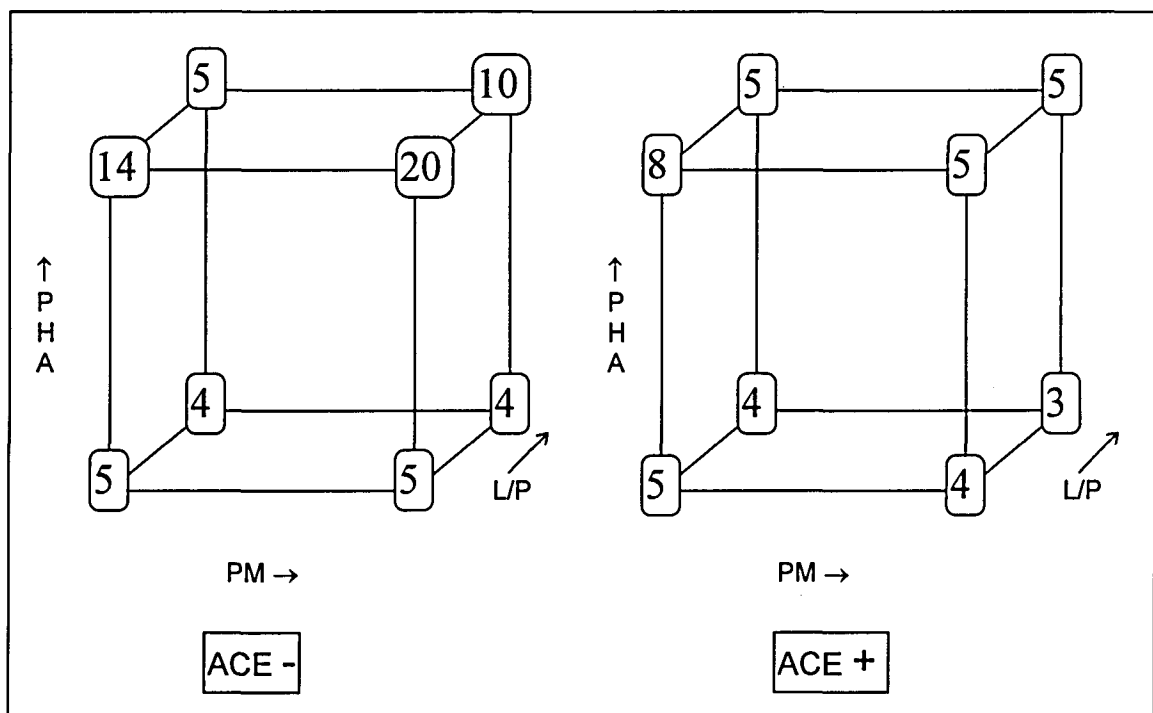


Figura 3.2.- Representación geométrica de los resultados obtenidos para el tiempo de cohesión (S (min)) en el diseño factorial  $2^4$ .

#### 3.3.2.2. Cálculo de los efectos principales y de las interacciones

Los efectos principales y las interacciones se muestran en la Tabla 3.3. La desviación típica de los efectos se ha estimado partiendo de la hipótesis de que las interacciones de tres y cuatro factores son despreciables, como se ha descrito en el apartado 3.2.3..

Tabla 3.3.- Estimación de los efectos para el tiempo de cohesión  $S$  (min)

<b>Términos</b>	<b>Efectos estimados ± desviación típica</b>
Media	6.625 ± 0.585
<b>Efectos principales</b>	
PM	0.750 ± 1.167
PHA	4.750 ± 1.167
ACE	-3.500 ± 1.167
L/P	-3.250 ± 1.167
<b>Interacción de dos factores</b>	
PM*PHA	1.250 ± 1.167
PM*ACE	-2.000 ± 1.167
PM*L/P	0.250 ± 1.167
PHA*ACE	-3.000 ± 1.167
PHA*L/P	-2.250 ± 1.167
ACE*L/P	2.000 ± 1.167
<b>Interacción de tres factores</b>	
PM*PHA*ACE	-1.500 ± 1.167
PM*PHA*L/P	0.250 ± 1.167
PM*ACE*L/P	0.500 ± 1.167
PHA*ACE*L/P	2.000 ± 1.167
<b>Interacción de cuatro factores</b>	
PM*PHA*ACE*L/P	0.500 ± 1.167

Parece que los efectos principales PHA, ACE y L/P son distinguibles del ruido, y en menor medida lo sería la interacción PHA \* ACE.

### 3.3.2.3. Interpretación de los resultados

1. Puesto que hay una interacción significativa entre PHA y ACE, los efectos de estas variables deben considerarse conjuntamente. En principio parece que, como se aprecia en la Figura 3.2, el aumento de la cantidad de semilla tiende a incrementar el tiempo de cohesión, y el acelerante tiende a reducirlo. La interacción existente entre las dos variables se pone de manifiesto en la tabla de doble entrada de la Figura 3.3, obtenida por promediación a todos los niveles de las otras variables: la eficacia del acelerante para reducir el tiempo de cohesión es más notable para cantidades elevadas de PHA que para cantidades bajas, puesto que para el nivel alto de semilla la adición de un 2,5% de



acelerante reduce el tiempo de cohesión en 6,5 minutos en promedio, mientras que para el nivel bajo de semilla la reducción conseguida es sólo de una media de 0,5 minutos. En el otro sentido, el aumento del tiempo de cohesión producido al aumentar la cantidad de semilla es mayor cuando la fase líquida es agua que cuando se emplea acelerante: cuando se trabaja con agua al pasar de un 2 a un 10% de semilla aumenta el tiempo de cohesión una media de 7,8 minutos, mientras que cuando se utiliza acelerante el aumento en el tiempo de cohesión es de 1,8 minutos en promedio.

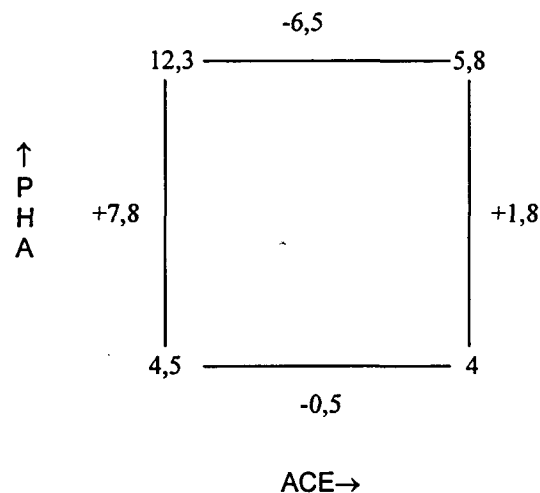


Figura 3.3.- Tabla de doble entrada que pone de manifiesto la interacción existente entre la semilla y el acelerante en la respuesta obtenida para el tiempo de cohesión del cemento.

2. También es ligeramente significativo el efecto de la relación L/P. Al aumentar la relación L/P de 0,32 a 0,38 el tiempo de cohesión del cemento tiende a disminuir 3.25 minutos de promedio.

### 3.3.3. Tiempo inicial de fraguado I

#### 3.3.3.1. Resultados de los experimentos elementales

En la Figura 3.4 se representan gráficamente los resultados para el tiempo inicial de fraguado que se obtuvieron en el diseño factorial a 2 niveles, contenidos en la Tabla 3.2.

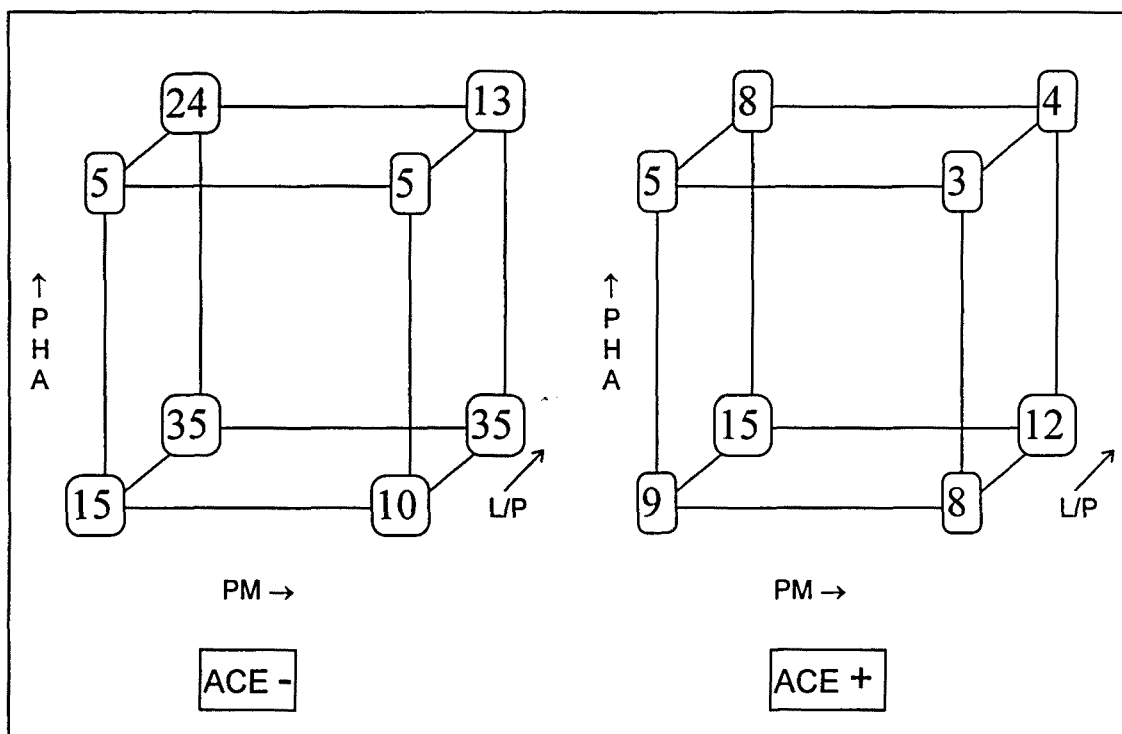


Figura 3.4.- Representación geométrica de los resultados obtenidos para el tiempo inicial de fraguado (I (min)) en el diseño factorial  $2^4$ .

### 3.3.3.2. Cálculo de los efectos principales y de las interacciones

Los efectos principales y las interacciones obtenidos para el tiempo inicial de fraguado se recogen en la Tabla 3.4. La desviación típica de los efectos fue estimada a partir de las interacciones de tres y cuatro factores, aceptando la hipótesis de que sus efectos pueden ser despreciados, como se describió en el apartado 3.2.3.

Tabla 3.4.- Estimación de los efectos para el tiempo inicial de fraguado I (min).

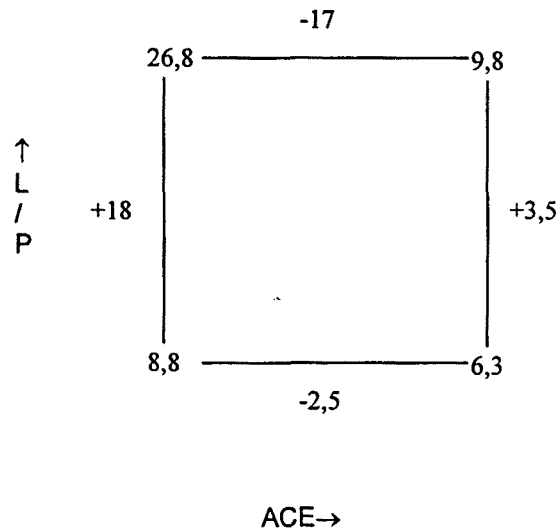
Términos	Efectos estimados $\pm$ desviación típica
Media	12.875 $\pm$ 0,727
Efectos principales	
PM	-3.250 $\pm$ 1,453
PHA	-9.000 $\pm$ 1,453
ACE	-9.750 $\pm$ 1,453
L/P	10.750 $\pm$ 1,453
Interacción de dos factores	
PM*PHA	-1.000 $\pm$ 1,453
PM*ACE	0.750 $\pm$ 1,453
PM*L/P	-1.250 $\pm$ 1,453
PHA*ACE	3.000 $\pm$ 1,453
PHA*L/P	-3.000 $\pm$ 1,453
ACE*L/P	-7.250 $\pm$ 1,453
Interacción de tres factores	
PM*PHA*ACE	0.500 $\pm$ 1,453
PM*PHA*L/P	-2.000 $\pm$ 1,453
PM*ACE*L/P	0.250 $\pm$ 1,453
PHA*ACE*L/P	1.500 $\pm$ 1,453
Interacción de cuatro factores	
PM*PHA*ACE*L/P	2.000 $\pm$ 1,453

Los efectos principales L/P, ACE y PHA, y la interacción ACE\*L/P son claramente distinguibles del ruido, en este orden, y el efecto principal PM es ligeramente significativo.

### 3.3.3.3. Interpretación de los resultados

1. Teniendo en cuenta que la interacción entre L/P y ACE es significativa, los efectos de estas variables deben interpretarse conjuntamente. Como se puede ver en la Figura 3.4, los tiempos de fraguado aumentan cuando se aumenta la relación L/P y disminuyen con la presencia de acelerante. La interacción ocurre porque, como se deduce de la tabla de doble entrada de la Figura 3.5, el efecto del acelerante para reducir el tiempo de fraguado es más notable para relaciones L/P elevadas que para relaciones L/P bajas. Para el nivel bajo de la relación L/P, si en lugar de agua se emplea un 2,5% de acelerante el tiempo de fraguado se reduce en 2,5 minutos de promedio, mientras que para el nivel alto de L/P la misma cantidad de acelerante lo reduce una media de 17

minutos. Análogamente, el aumento del tiempo de fraguado producido al aumentar la relación L/P es mayor cuando la fase líquida es agua que cuando se utiliza acelerante. Así, cuando se utiliza agua al incremento de la relación L/P de 0,32 a 0,38 produce un aumento del tiempo inicial de fraguado de 18 minutos de promedio, mientras que si se emplea un 2,5% de acelerante el aumento es sólo de una media de 3,5 minutos.



*Figura 3.5.- Tabla de doble entrada que pone de manifiesto la interacción existente entre la relación L/P y el acelerante en la respuesta obtenida para el tiempo inicial de fraguado del cemento.*

2. En cuanto al efecto de la semilla de PHA, al aumentar su contenido de un 2 a un 10%, el tiempo inicial de fraguado se reduce en un promedio de 9 minutos.
3. Por último, cabe señalar una ligera influencia del molido del  $\alpha$ -TCP (variable PM). Al pasar de un protocolo molido más suave (8-30-30) a uno más drástico (9-90-90) el tiempo inicial de fraguado se reduce una media de 3,25 minutos.

### 3.3.4. Tiempo final de fraguado F

#### 3.3.4.1. Resultados de los experimentos elementales

En la Figura 3.6 se representan gráficamente los resultados obtenidos en el diseño factorial a dos niveles para el tiempo final de fraguado F, recogidos en la Tabla 3.2.

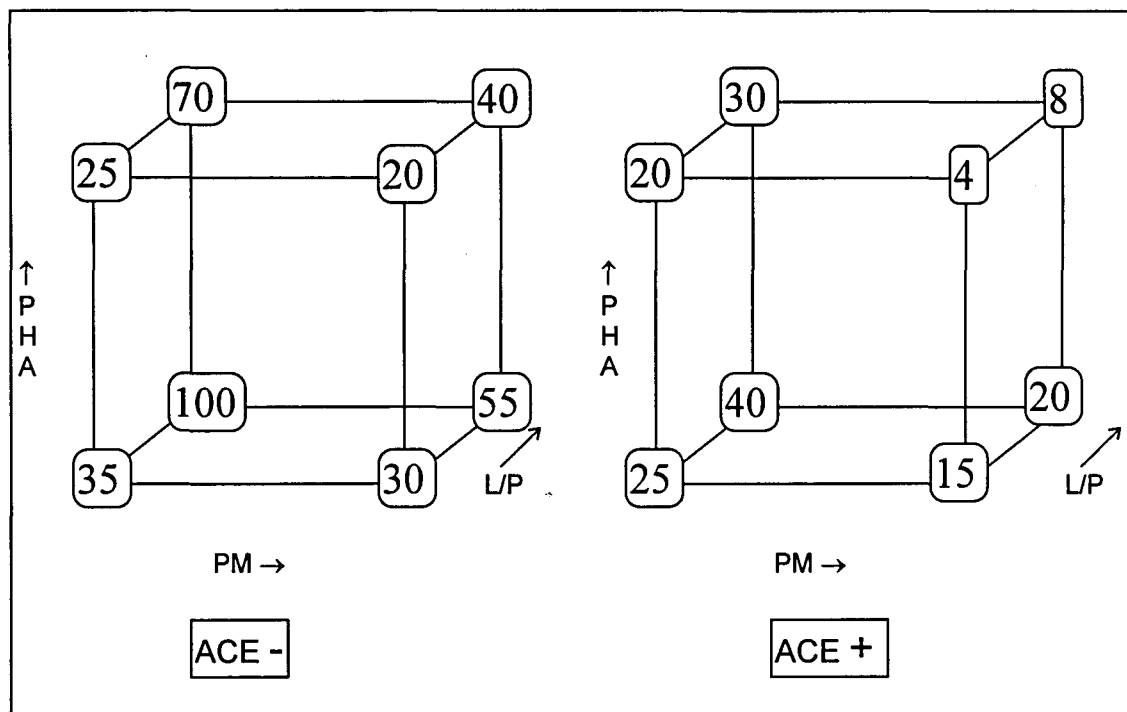


Figura 3.6.- Representación geométrica de los resultados obtenidos para el tiempo final de fraguado ( $F$  (min)) en el diseño factorial  $2^4$ .

### 3.3.4.2. Cálculo de los efectos principales y de las interacciones

En la Tabla 3.5 pueden verse los efectos principales y las interacciones obtenidos a partir del diseño factorial para el tiempo final de fraguado. La desviación típica de los efectos se estimó partiendo de la hipótesis de que las interacciones de tres y cuatro factores pueden ser despreciadas, como se describe en el apartado 3.2.3.

Puede deducirse que los efectos principales ACE, L/P, PM y PHA, y las interacciones ACE\*L/P y PM\*L/P son significativos.

Tabla 3.5.- Estimación de los efectos para el tiempo final de fraguado  $F$  (min).

Términos	Efectos estimados $\pm$ desviación típica
Media	33.56 $\pm$ 1,718
Efectos principales	
PM	-19.13 $\pm$ 3,435
PHA	-12.88 $\pm$ 3,435
ACE	-26.63 $\pm$ 3,435
L/P	23.62 $\pm$ 3,435
Interacción de dos factores	
PM*PHA	0.87 $\pm$ 3,435
PM*ACE	2.12 $\pm$ 3,435
PM*L/P	-10.12 $\pm$ 3,435
PHA*ACE	3.37 $\pm$ 3,435
PHA*L/P	-3.87 $\pm$ 3,435
ACE*L/P	-15.13 $\pm$ 3,435
Interacción de tres factores	
PM*PHA*ACE	-2.88 $\pm$ 3,435
PM*PHA*L/P	2.38 $\pm$ 3,435
PM*ACE*L/P	6.12 $\pm$ 3,435
PHA*ACE*L/P	2.38 $\pm$ 3,435
Interacción de cuatro factores	
PM*PHA*ACE*L/P	-1.38 $\pm$ 3,435

### 3.3.4.3. Interpretación de los resultados

1. Como se muestra en la Tabla 3.5, existe una interacción significativa entre los factores ACE\*L/P, por lo que sus efectos deben ser interpretados conjuntamente. Como pone en evidencia la tabla de doble entrada de la Figura 3.7, la adición de un 2,5% de acelerante produce una disminución en el tiempo final de fraguado, que es más importante para el nivel alto de la relación L/P que para el nivel bajo. Así, para una relación L/P igual a 0,38, al emplear acelerante en lugar de agua se reduce el tiempo final de fraguado una media de 41,8 minutos. En cambio, la misma adición de acelerante en una relación L/P de 0,32 produce una disminución promedio de sólo 12,7 minutos. Paralelamente, si se analiza el efecto de la relación líquido/polvo, se observa que su aumento incrementa el tiempo final de fraguado en mayor medida si se utiliza agua que si se emplea acelerante. Concretamente, al aumentar la relación L/P de 0,32 a 0,38 cuando el líquido del cemento es agua el tiempo de fraguado se incrementa en una media de 38,8 minutos. En contraste, si se utiliza un 2,5% de acelerante el aumento producido al pasar de una relación L/P 0,32 a 0,38 es sólo de 9,7 minutos.



Figura 3.7.- Tabla de doble entrada que pone de manifiesto la interacción existente entre la relación L/P y el acelerante en la respuesta obtenida para el tiempo final de fraguado del cemento.

La interacción entre estos dos factores también era significativa para el tiempo inicial de fraguado, actuando en el mismo sentido.

2. La existencia de una interacción significativa  $PM^*L/P$  indica que el efecto de la relación L/P es más notable también para tiempos de molido cortos que para tiempos de molido largos, como puede observarse en el esquema de la Figura 3.8 . Efectivamente, cuando el polvo ha sido sometido a un molido suave (8-30-30), el tiempo final de fraguado aumenta un promedio de 33,7 minutos al aumentar la relación L/P de 0,32 a 0,38. En cambio, si el molido ha sido severo, pasar de una relación L/P 0,32 a L/P 0,38 provoca un aumento de sólo 13,3 minutos en promedio del tiempo final de fraguado. En cuanto al protocolo de molido, su efecto es más apreciable cuando la relación L/P es elevada que cuando es baja. A una relación L/P de 0,32 la utilización de un protocolo de molido 9-90-90 produce una disminución de 8,8 minutos en promedio en el tiempo final de fraguado si se compara con las muestras menos molidas (8-30-30). Si el polvo molido según el protocolo 9-90-90 se mezcla en una relación L/P de 0,38 la disminución en el tiempo final de fraguado respecto al polvo menos molido (8.30.30) es mucho mayor, un promedio de 29,2 minutos.

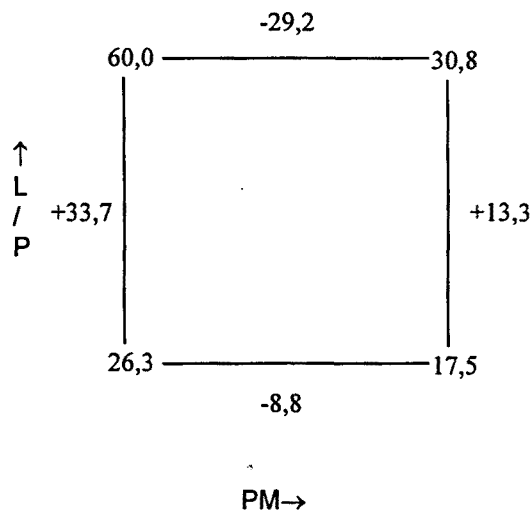


Figura 3.8.- Tabla de doble entrada que pone de manifiesto la interacción existente entre el molido del  $\alpha$ -TCP y la relación L/P en la respuesta obtenida para el tiempo final de fraguado del cemento.

3. Menos importante, aunque también significativa, es la influencia sobre el tiempo final de fraguado del contenido de PHA. Como se puede ver en la Tabla 3.11, al aumentar la cantidad de semilla de un 2 a un 10% el tiempo final de fraguado del cemento disminuye una media de 12,9 minutos.

### 3.3.5. Resistencia a la compresión

#### 3.3.5.1. Resultados de los experimentos elementales

La Figura 3.9 es una representación gráfica de los datos obtenidos para la resistencia a la compresión en el diseño factorial, previamente recogidos en la Tabla 3.2.



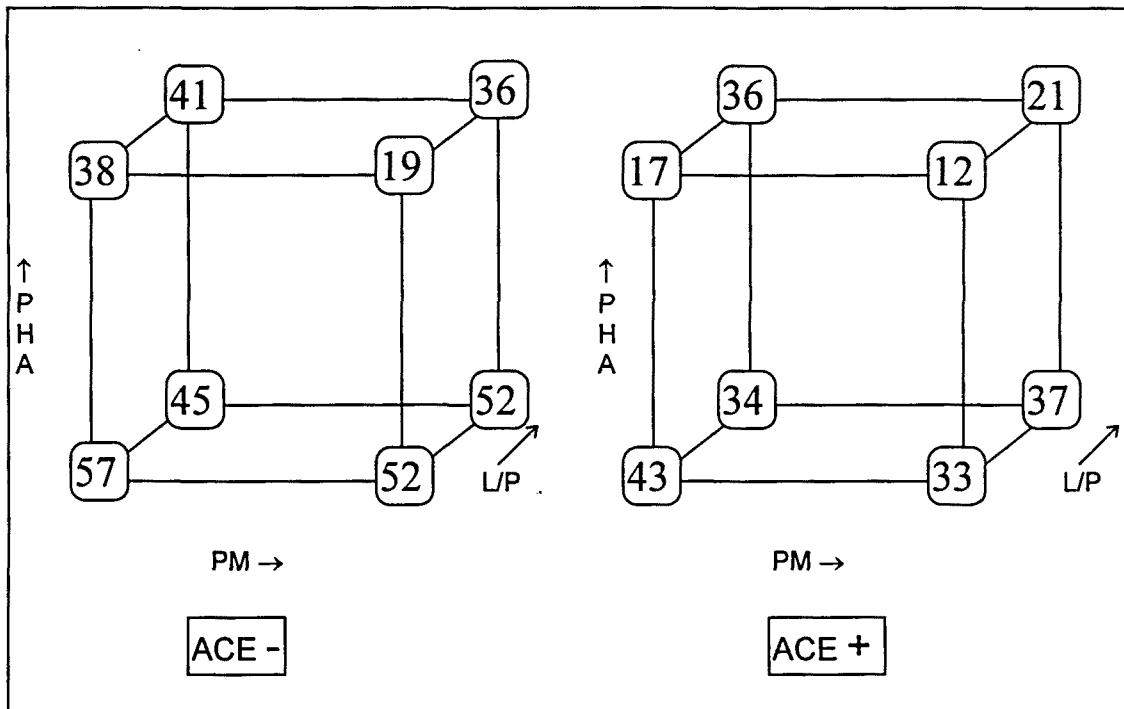


Figura 3.9.- Representación geométrica de los resultados obtenidos para la resistencia a la compresión (C (MPa)) en el diseño factorial  $2^4$ .

### 3.3.5.2. Cálculo de los efectos principales y de las interacciones

Los efectos principales y las interacciones obtenidos a partir del diseño factorial para el tiempo final de fraguado se recogen en la Tabla 3.6. La desviación típica de los efectos se estimó partiendo de la hipótesis de que las interacciones de tres y cuatro factores pueden ser despreciadas, como se describe en el apartado 3.2.3.

Puede verse que los efectos principales PHA y ACE y la interacción PHA\*L/P parecen significativos. También podría considerarse ligeramente significativo el efecto principal PM.

Tabla 3.6.- Estimación de los efectos para la resistencia a la compresión  $C$  (MPa) después de 120 h de reacción en solución de Ringer a 37°C.

Términos	Efectos estimados $\pm$ desviación típica
Media	35.819 $\pm$ 1.188
Efectos principales	
PM	-5.963 $\pm$ 2.377
PHA	-16.312 $\pm$ 2.377
ACE	-13.213 $\pm$ 2.377
L/P	3.687 $\pm$ 2.377
Interacción de dos factores	
PM*PHA	-4.962 $\pm$ 2.377
PM*ACE	-0.612 $\pm$ 2.377
PM*L/P	3.838 $\pm$ 2.377
PHA*ACE	1.337 $\pm$ 2.377
PHA*L/P	7.987 $\pm$ 2.377
ACE*L/P	1.888 $\pm$ 2.377
Interacción de tres factores	
PM*PHA*ACE	1.487 $\pm$ 2.377
PM*PHA*L/P	-2.612 $\pm$ 2.377
PM*ACE*L/P	-2.863 $\pm$ 2.377
PHA*ACE*L/P	0.188 $\pm$ 2.377
Interacción de cuatro factores	
PM*PHA*ACE*L/P	-3.313 $\pm$ 2.377

### 3.3.5.3. Interpretación de los resultados

1. El efecto más importante sobre la resistencia a la compresión proviene de la adición de semilla. Sin embargo, hay que tener en cuenta la existencia de una interacción PHA\*L/P que es significativa. En la tabla de doble entrada de la Figura 3.10 puede verse la naturaleza de esta interacción: la disminución de la resistencia provocada por el aumento de PHA es mucho más notable para el nivel bajo de la relación L/P que para el nivel alto. Concretamente, para una relación L/P de 0,32, si se pasa de un 2 a un 10% de semilla la resistencia a la compresión disminuye en promedio 24,8 MPa. El mismo incremento en la cantidad de semilla produce una disminución media de sólo 8,5 MPa si la relación L/P es de 0,30. Interpretado en el sentido complementario, la interacción indica que un aumento de la relación L/P produce un aumento de resistencia a la compresión para el nivel alto de PHA, mientras que para el nivel bajo de PHA produce una ligera disminución de la resistencia. Pasar de L/P 0,32 a 0,38 cuando se tiene un 2% de semilla implica un descenso en la resistencia a la compresión de 4,3 MPa de promedio. En cambio, si el mismo incremento en la relación L/P se lleva a cabo con un

10% de semilla en el cemento la resistencia a la compresión aumenta una media de 12 MPa.

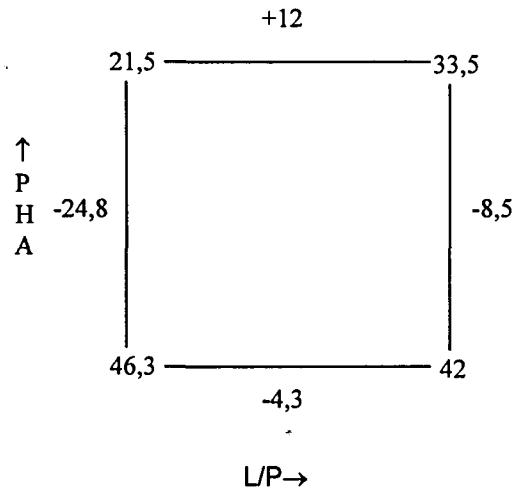


Figura 3.10.- Tabla de doble entrada que pone de manifiesto la interacción existente entre el contenido de PHA y la relación L/P en la respuesta obtenida para la resistencia a la compresión del cemento.

2. Por otra parte, la presencia de acelerante produce también una disminución de la resistencia a la compresión del cemento. Como se indica en la Tabla 3.6, si se utiliza una disolución al 2,5% de acelerante en lugar de agua la resistencia a la compresión disminuye una media de 13,2 MPa.

3. Con el aumento de la velocidad y el tiempo de molido, que implican una disminución del tamaño de partícula del polvo del cemento, se observa también una ligera tendencia a disminuir la resistencia a la compresión. Al pasar de un molido suave (8-30-30) a un molido más drástico (9-90-90) la resistencia a la compresión decrece 6 MPa en promedio.

### 3.4. DISCUSIÓN

En primer lugar cabría preguntarse si las respuestas estudiadas presentan entre sí algún tipo de correlación. El comportamiento de los tiempos inicial y final de fraguado parece bastante paralelo, aunque hay que señalar que en el segundo aparece una variable significativa que no lo era en el primero: el tamaño de partícula del polvo del cemento, representado indirectamente por el factor PM. En la Figura 3.11 se representa el tiempo final respecto al tiempo inicial de fraguado. Con el fin de averiguar si existe correlación entre las dos variables se ajustó un modelo del tipo

$$F = \beta_0 + \beta_1 I \quad (3.1)$$

de manera que si  $\beta_1$  es significativamente distinto de 0 ( $p < 0,05$ ) se puede concluir que existe correlación entre F e I. Los valores obtenidos para la regresión del modelo (3.1) se recogen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Parámetros de ajuste del modelo (3.1). La ecuación de regresión es  $F(\text{min}) = 5.82 + 2.15 I(\text{min})$ .

Predictor	Coef.	Stdev	t-ratio	p
Constante	$\beta_0 = 5.825$	4.550	1.28	0.221
I (min)	$\beta_1 = 2.154$	0.281	7.67	0.000

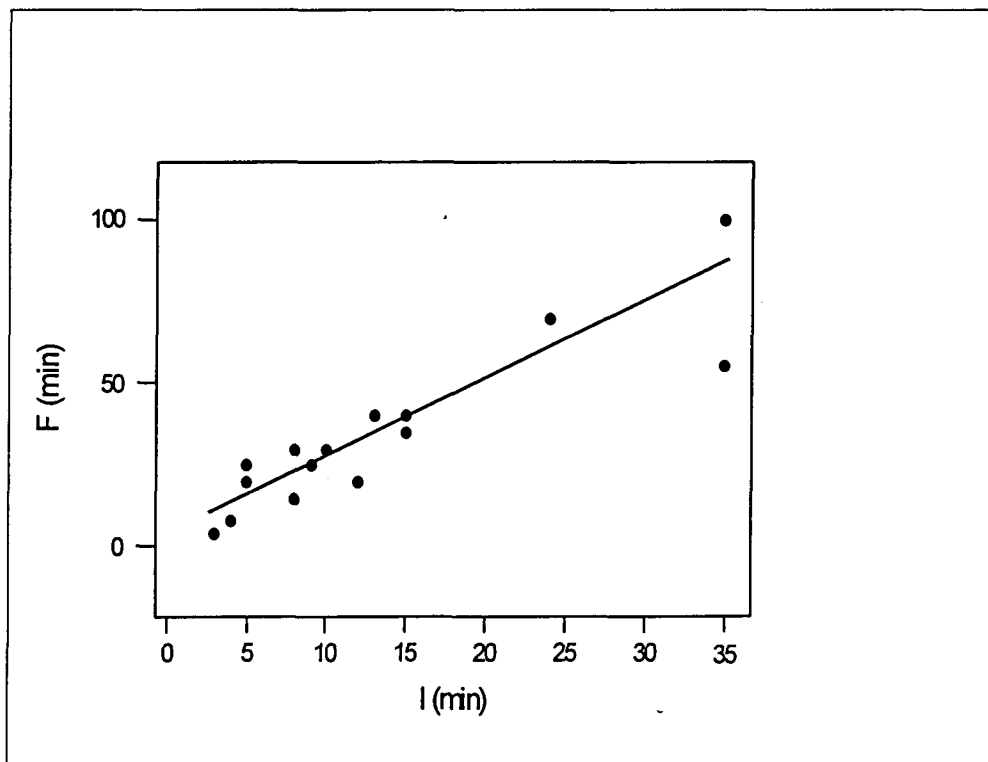


Figura 3.11.- Relación entre el tiempo final y el tiempo inicial de fraguado, F e I respectivamente.

Al ser  $\beta_1$  significativamente distinto de 0 se puede concluir que sí existe correlación entre el tiempo final y el tiempo inicial de fraguado.

En cuanto a una posible relación entre la resistencia a la compresión y los tiempos de fraguado, por el mismo procedimiento seguido anteriormente se verificó que, aunque más débil, sí es posible hablar de una correlación entre estas propiedades del cemento. En la Tabla 3.8 se recogen los modelos ajustados y los parámetros de ajuste.

Tabla 3.8. Modelos ajustados a la variación de la resistencia a la compresión (C) con los tiempos de fraguado (F e I) y parámetros de ajuste obtenidos.

C (MPa) = $\beta_0 + \beta_1 F(\text{min})$				
Predictor	Coef.	Stdev	t-ratio	p
Constante	$\beta_0 = 26.138$	4.891	5.34	0.000
F (min)	$\beta_1 = 0.2884$	0.1193	2.42	0.030
C (MPa) = $\beta_0 + \beta_1 I(\text{min})$				
Predictor	Coef.	Stdev	t-ratio	p
Constante	$\beta_0 = 25.836$	4.375	5.91	0.000
I (min)	$\beta_1 = 0.7754$	0.2701	2.87	0.012

En ambos casos el parámetro  $\beta_1$  es significativamente distinto de 0, para un intervalo de confianza del 95% ( $p < 0,05$ ), aunque el valor obtenido es cercano a esta cota. Por tanto es posible aceptar que en el rango en que se ha trabajado existe una ligera correlación entre la resistencia a la compresión y los tiempos de fraguado.

Como indican los modelos ajustados y se muestra en la Figura 3.12 los tiempos de fraguado cortos implican resistencias más bajas que los tiempos de fraguado elevados. Por tanto parece que será necesario llegar a un compromiso en el objetivo de conseguir minimizar los tiempos de fraguado y maximizar la resistencia a la compresión.

Siguiendo el mismo procedimiento no se observó correlación entre la resistencia a la compresión y el tiempo de cohesión, ni entre los tiempos de fraguado y el tiempo de cohesión.

En cuanto a las variables estudiadas hay que señalar que, dentro de los niveles elegidos, todas tienen efectos significativos en alguna de las respuestas relevantes para el cemento. Por tanto no es posible prescindir de ninguna de ellas en el estudio del material.

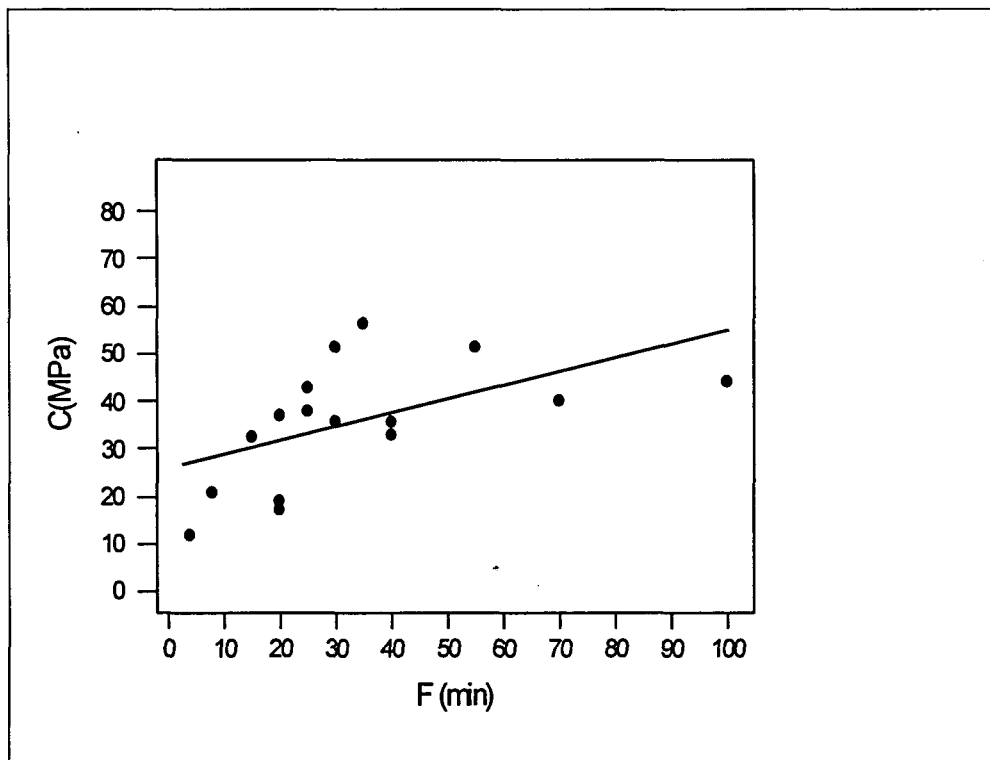


Figura 3.12.- Relación entre la resistencia a la compresión  $C$  y el tiempo final de fraguado  $F$ .

En general podrían señalarse las siguientes tendencias generales en cuanto a los efectos de cada uno de los factores sobre las propiedades del cemento, teniendo en cuenta que estas tendencias sólo son válidas dentro del intervalo de valores estudiado:

a) *Protocolo de molido del  $\alpha$ -TCP (PM) 8.30.30-9.90.90:*

1. En el intervalo estudiado no parece que tenga influencia sobre el tiempo de cohesión.
2. Un molido más drástico podría reducir ligeramente el tiempo inicial de fraguado, y de manera más importante el tiempo final de fraguado, especialmente para relaciones L/P elevadas (0,38).
3. También podría reducirse ligeramente la resistencia a la compresión al moler más el polvo de  $\alpha$ -TCP.

b) *Contenido de semilla (PHA) entre un 2% y un 10%:*

1. Es el factor que más influye sobre el tiempo de cohesión en los intervalos estudiados. El tiempo de cohesión aumenta al aumentar el contenido de semilla

de un 2 a un 10%, especialmente si se emplea agua como fase líquida. Con un 2,5% de acelerante se reduce este aumento.

2. El tiempo inicial de fraguado se reduce fuertemente, y más ligeramente también se reduce el tiempo final de fraguado al aumentar la cantidad de semilla del 2 al 10%.
3. La resistencia a la compresión se reduce claramente al aumentar el contenido de semilla, especialmente para valores bajos de la relación L/P (0,32), seguramente debido a que la falta de fluidez de la pasta dificulta la buena cohesión de las probetas obtenidas. Para valores altos de la relación L/P (0,38) la reducción de la resistencia observada al aumentar el contenido de semilla es menor.

*c) Fase líquida: agua o solución acuosa al 2,5% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (ACE)*

1. El tiempo de cohesión se reduce con la presencia de acelerante en relación a la utilización de agua como fase líquida. Esta reducción es más notable para un 10% de semilla que para un 2%.
2. El tiempo inicial de fraguado disminuye de forma importante con la presencia de acelerante, especialmente para relaciones L/P elevadas (0,38) y bajos contenidos de semilla (2%). El acelerante es el factor que produce una reducción más drástica tanto en el tiempo inicial como en el tiempo final de fraguado, en este último también de forma más acentuada para niveles altos de la relación L/P.
3. La resistencia a la compresión experimenta un descenso con la presencia de un 2,5% de acelerante en relación con los resultados obtenidos si se emplea agua.

*d) Relación líquido/polvo (L/P) 0,32-0,38 ml/g*

1. El tiempo de cohesión se reduce al aumentar la relación L/P empleada en este rango de valores.
2. El tiempo inicial de fraguado experimenta un fuerte aumento al incrementar la relación L/P de 0,32 a 0,38, especialmente si la fase líquida empleada es agua. Este aumento es menos importante si se trabaja con acelerante. El tiempo final de fraguado aumenta también con la relación L/P, más claramente si la fase líquida es agua o si el  $\alpha$ -TCP se ha sometido a un molido suave (8-30-30).
3. La resistencia a la compresión tiende a disminuir al aumentar la relación L/P de 0,32 a 0,38 cuando el contenido de semilla es pequeño (2%), y en cambio para contenidos de semilla elevados (10%) tiende a aumentar al aumentar la relación L/P. Este fenómeno puede explicarse porque para contenidos elevados de semilla la pasta es más seca y se hace más moldeable al aumentar la cantidad

de líquido, obteniéndose probetas con menos defectos. En cambio para contenidos pequeños de semilla la pasta es más fluida, y un aumento de líquido no mejora las probetas sino que introduce más porosidad en las mismas, reduciendo la resistencia.

En general cabría señalar que:

- a) Como se había previsto, el comportamiento de los tiempos inicial y final de fraguado parece bastante paralelo, aunque hay que señalar que, en el intervalo de valores estudiado, en el segundo aparece una variable significativa que no lo era en el primero: el tamaño de partícula del polvo del cemento, representado indirectamente por el factor PM.
- b) Los factores que reducen los tiempos de fraguado (PHA, ACE ó PM) reducen también la resistencia a la compresión. Por tanto, será necesario llegar a un compromiso en cuanto al objetivo de conseguir minimizar los tiempos de fraguado y maximizar la resistencia a la compresión.

Teniendo en cuenta estos efectos, es posible delimitar ciertas condiciones que favorecen la obtención de un producto con los requisitos esbozados en el apartado de materiales y métodos de este Capítulo, que son, en este orden:

- (1) Un tiempo de cohesión lo menor posible
- (2) Un tiempo inicial de fraguado entre 5 y 10 minutos
- (3) Un tiempo final de fraguado lo menor posible
- (4) Una resistencia a la compresión lo mayor posible

Con la ayuda de las Figuras 3.2, 3.4, 3.6 y 3.9 se puede establecer lo siguiente:

- (1) Para minimizar el tiempo de cohesión parece que conviene trabajar más bien con niveles bajos de PHA, o, si se trabaja con niveles altos, es conveniente emplear acelerante.
- (2) Dentro de las muestras que cumplen el requisito (1) se obtiene un tiempo inicial de fraguado adecuado sólo para las muestras que contienen acelerante, exceptuando las que contienen un nivel bajo de PHA con una relación L/P elevada.
- (3) Dentro de las que cumplen los requisitos (1) y (2) se minimiza el tiempo final de fraguado para las muestras con acelerante, PHA elevado y nivel alto de PM. Sin embargo, estas muestras presentaron una peor trabajabilidad. Las demás muestras presentan valores similares entre sí, siendo el valor más bajo (15 min) el correspondiente a la muestra con acelerante, nivel bajo de PHA y L/P y nivel elevado de PM.



- (4) La resistencia a la compresión máxima dentro de las muestras aceptables respecto a los demás requisitos se obtiene para la muestra con acelerante, y nivel bajo de PHA, L/P y PM (43 MPa). Esta muestra tenía un tiempo inicial de fraguado de 25 minutos. La muestra que minimizaba el tiempo final de fraguado (15 min) presenta una resistencia a la compresión ligeramente inferior (33 MPa), siendo los requisitos (1) y (2) satisfechos idénticamente por ambas.

En conclusión, parece que para satisfacer las propiedades requeridas por el diseño del material, moviéndose dentro de los niveles del diseño factorial realizado, conviene tener en cuenta lo siguiente:

- (a) Es mejor utilizar acelerante, en aproximadamente un 2,5%, en la fase líquida del cemento, en lugar de emplear agua.
- (b) El contenido de semilla conviene que sea bajo, cercano al 2% en peso
- (c) La relación líquido polvo debe ser cercana a 0,32 ml/g
- (d) El protocolo de molido del  $\alpha$ -TCP puede ser variado según lo que se desee favorecer: molidos más drásticos disminuirán el tiempo de fraguado pero pueden disminuir, aunque muy ligeramente, la resistencia, y a la inversa.

Los puntos del diseño factorial que cumplen estas condiciones son los ensayos elementales 5 y 6 de la Tabla 3.2.

En una primera aproximación al problema, el diseño factorial desarrollado ha permitido delimitar una zona dentro de la cual las características del material se aproximan a los requisitos planteados. Esto no significa que el material no pueda ser mejorado, sino todo lo contrario. Se podría completar la optimización del material planteando como paso siguiente un nuevo diseño factorial en la zona en la que se han obtenido mejores respuestas. Sin embargo, este trabajo escapa al objetivo de esta Tesis. Alternativamente, dejando pendiente una ulterior optimización del producto, los resultados obtenidos han permitido disponer de un material estándar con unas propiedades aptas para llevar a cabo la caracterización de la reacción de fraguado, así como la profundización en el estudio de la influencia de algunas de las variables que se han mencionado, en el comportamiento del cemento.

## **REFERENCIAS**

1. G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, "Estadística para investigadores", Ed. Reverté S.A., Barcelona (1993).
2. O. Bermúdez, "Formulación y propiedades mecánicas de cementos óseos a base de fosfatos de calcio", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona (1994).

## ***Capítulo 4***

# **CARACTERIZACIÓN DE LA REACCIÓN DE FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO DEL CEMENTO**

## **4.1. INTRODUCCIÓN**

En el Capítulo precedente se ha llevado a cabo un estudio estadístico para establecer las condiciones que permitían obtener, a partir de un material de partida preseleccionado, formado básicamente por fosfato tricálcico, un cemento que se aproximara a los requisitos que se deben cumplir para su utilización como biomaterial, que se ha codificado como cemento H. El enfoque adoptado ha sido totalmente empírico, centrado únicamente en el estudio de una serie de respuestas interesantes en vistas a su aplicación. Sin embargo, una vez seleccionados unos intervalos en los valores de las variables dentro de los cuales las respuestas obtenidas son aceptables, es conveniente profundizar en los aspectos químicos, microestructurales y mecánicos de la reacción que tiene lugar durante el fraguado del cemento.

Como se ha señalado anteriormente, a partir de los resultados obtenidos en estudios precedentes [1,2], se sabe que el producto resultante del fraguado del cemento H es una hidroxiapatita. La reacción que se desencadena al mezclar el polvo y el líquido del cemento permite por tanto obtener hidroxiapatita a temperatura ambiente o fisiológica, y no en forma de polvo, como se obtendría por métodos de precipitación, sino en forma monolítica.

Actualmente, se conocen diversas formulaciones de cementos hidráulicos de fosfatos de calcio que dan como producto hidroxiapatita a baja temperatura [3,4,5]. Como se ha mencionado ya, el primero de ellos, sobre el cual se han centrado gran parte de los estudios en este campo, fue desarrollado por Brown y Chow [3] a partir de mezclas de DCPD ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o DCP ( $\text{CaHPO}_4$ ) con TTCP ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) y agua o soluciones acuosas diluidas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En ambos casos el producto de la reacción era hidroxiapatita. Son numerosos los estudios que se han llevado a cabo sobre la reacción de fraguado de este cemento [6-9].

Fukase et al. [6] investigaron las reacciones de fraguado y la evolución de la resistencia a la compresión de la formulación basada en TTCP y DCP en proporciones equimolares, usando como líquido del cemento una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y NaF. Mostraron que la reacción, que se completa prácticamente en 4 h da como único producto hidroxiapatita estequiométrica ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$ ), y que existe una relación lineal entre la formación del producto y la resistencia a la compresión desarrollada por el cemento. El estudio microestructural puso en evidencia que el cemento fraguado estaba constituido primordialmente por cristales aciculares y algunas formaciones de placas.

Uno de los inconvenientes que presentaba el cemento de Brown y Chow era que el tiempo de fraguado era excesivamente largo para aplicaciones clínicas. Ishikawa et al. [7] consiguieron reducirlo de 30 a 5 minutos utilizando como fase sólida una mezcla equimolar de TTCP y DCP y como fase líquida una solución con una concentración de fosfato igual o superior a 0,25 mol/l. El estudio de la cinética de reacción del cemento puso de manifiesto que el empleo de esta solución incrementaba la transformación de los reactivos en hidroxiapatita en las primeras 3 h, así como la resistencia a la tracción diametral. Estas propiedades alcanzaban a las 24 h los mismos valores que en la formulación convencional.

P.W. Brown et al. [10] mostraron que si los reactivos empleados en el cemento de Brown y Chow (TTCP con DCP o DCPD) se ajustan en una relación molar 2:1, se obtiene como producto final hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA)  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ , composicionalmente más cercana a la fase mineral ósea que la hidroxiapatita estequiométrica [11]. Mediante técnicas calorimétricas y observaciones microestructurales estudiaron la influencia de la temperatura en la cinética de formación de CDHA. Establecieron que el proceso de formación de la CDHA a partir de esta reacción puede dividirse en dos etapas diferenciadas: inicialmente se detecta una evolución rápida de la cantidad de calor asociada a la reacción, siendo un proceso controlado por las intercaras de los reactivos, y posteriormente la velocidad de la evolución de la cantidad de calor asociada a la reacción se hace muy lenta, estando en este periodo controlada por difusión. La reacción no llega a término totalmente, detectándose la presencia de reactivos aún después de que la reacción ha terminado. La

reacción se acelera añadiendo un 1% de semillas de hidroxiapatita o una solución de NaCl. En todos los casos la hidroxiapatita precipita en forma de agujas.

La posibilidad de obtener hidroxiapatita deficiente en calcio a partir de la hidratación de fosfato tricálcico  $\alpha$  ( $\alpha$ -TCP) fue descrita por Monma y Kanazawa en 1976 [12], centrándose en un rango de temperaturas entre 60 y 100 °C. Posteriormente, se estudió el efecto de varios aditivos en esta transformación a 37-40°C [4], encontrándose una variedad de productos dependiendo del pH : para pH menor de 5,5 el producto era brushita (DCPD), entre 5,5 y 7,5 era fosfato octacálcico (OCP),  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y por encima de 7,5 hidroxiapatita. Sin embargo, encontraron que la velocidad de hidratación del  $\alpha$ -TCP se reducía drásticamente por encima de pH 7-7,5, haciendo difícil la transformación total en CDHA a temperatura fisiológica.

El objetivo de este Capítulo es investigar la reacción que tiene lugar durante el proceso de fraguado del cemento basado en  $\alpha$ -TCP. Para ello se seleccionaron las variables de procesado teniendo en cuenta los resultados del estudio estadístico realizado en el Capítulo 3. La formulación elegida fue la codificada con el n. 5, que presentaba una serie de propiedades adecuadas para la práctica clínica. Concretamente, los valores obtenidos para los tiempos de cohesión y fraguado y la resistencia a la compresión a los 5 días de reacción fueron, respectivamente: S = 5 min; I = 9 min; F = 25 min; C = 43 MPa. El estudio presentado a continuación se centra en los aspectos químicos, microestructurales y mecánicos, con el objeto de intentar determinar los mecanismos que controlan la cinética del proceso.

## 4.2. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Materiales

Como se ha mencionado, el estudio de la reacción de hidrólisis del cemento se llevó a cabo sobre la formulación del cemento H que optimizaba las respuestas consideradas relevantes para su posible aplicación clínica. Sus especificaciones se resumen a continuación:

- a) Composición de la fase en polvo:
  - $\alpha$ -TCP (con impurezas de  $\beta$ -TCP): 98% en peso
  - semillas de PHA : 2% en pesoProtocolo de molido:
  - $\alpha$ -TCP : 8.30.30
  - mezcla : 4.07
  
- b) Composición de la fase líquida:
  - solución al 2,5% en peso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
  
- c) Relación líquido/polvo: 0,32 ml/g

Estos materiales se prepararon según los procedimientos descritos en el Capítulo 2.

La determinación de la cantidad de fase  $\beta$  contenida en el  $\alpha$ -TCP es objeto de un apartado de este mismo estudio. Para ello fue necesario disponer de una muestra de  $\beta$ -TCP puro, la cual se obtuvo calentando una mezcla estequiométrica de carbonato cálcico y monetita a 1100°C durante 15 horas y enfriándolo en el horno.

#### **4.2.2. Técnicas de caracterización del polvo del cemento**

La composición química tanto del  $\alpha$ -TCP como de la semilla de PHA se llevó a cabo mediante análisis químico elemental. También se caracterizaron ambos compuestos mediante difracción de rayos X, utilizando un tiempo de exposición de 10 s, para intervalos de 0,02°, en un rango entre 2 y 60° para  $2\theta$ .

La morfología del polvo se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Un parámetro importante para la caracterización del comportamiento cinético de una reacción es la superficie específica de los reactivos. Esta se determinó, tanto para el  $\alpha$ -TCP como para la PHA utilizada como semilla mediante el método de adsorción de nitrógeno. Se determinó también la distribución de tamaños de partícula del polvo del cemento mediante la técnica de difracción láser. Los métodos experimentales utilizados en cada caso se explican con detalle en el Capítulo 2.

#### **4.2.3. Técnicas de caracterización química y microestructural del estado de la reacción**

##### **4.2.3.1. Técnicas de congelación y liofilización**

Para la caracterización del cemento en distintos estados de hidrólisis fue necesario detener la reacción a determinados tiempos mediante la congelación y ulterior liofilización de las muestras (*freeze-drying*), siguiendo el proceso explicado en el apartado 2.2.1.2.

Para asegurar la extracción completa del agua que contenían las muestras, y por tanto la paralización total de la reacción de fraguado del cemento fue necesario optimizar tanto el tiempo de congelación como el tiempo de liofilización. Para ello se prepararon cuatro series de probetas, y se procedió a detener la reacción transcurridos 30 minutos desde la mezcla del polvo y el líquido, siguiendo distintos protocolos. Se combinaron dos tiempos de congelación (15 y 60 minutos) y dos tiempos de liofilización (1 y 5 horas) para establecer cuál era el método más efectivo.

Las probetas se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.1.2. Después de 15 minutos se desmoldearon, introduciéndolas en solución de Ringer a 37°C, durante 15 minutos más. Se prepararon 6 probetas para cada serie. Transcurridos los 15 minutos se procedió a la congelación y liofilización de cada una de las series siguiendo uno de los cuatro protocolos descritos anteriormente. A continuación se

examinaron las muestras mediante difracción de rayos X y espectrometría infrarroja para evaluar el grado de reacción alcanzado en cada caso.

Como se verá en el apartado dedicado a los resultados, se llegó a la conclusión de que para detener la reacción era suficiente congelar las muestras durante 15 minutos. Sin embargo, para eliminar el agua y evitar que la reacción siguiera progresando posteriormente, fue necesario un mínimo de 5 horas de liofilización. Para asegurar que se cumplía este mínimo se tomaron como condiciones de trabajo un tiempo de congelación de 15 minutos y un tiempo de liofilización de 15 horas.

Una vez optimizada la técnica se prepararon las probetas necesarias para llevar a cabo el estudio cinético. Después de 15 minutos se desmoldearon, introduciéndolas en solución de Ringer a 37°C, durante los siguientes periodos de tiempo, contados desde la mezcla del polvo y el líquido: 15 y 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 360 horas (15 días). El número de probetas preparadas para cada periodo de tiempo fue de 6.

Una vez liofilizadas, una parte de las muestras se molieron en un mortero de ágata, para su caracterización por medio de difracción de rayos X y por espectroscopía infrarroja. Otra parte de las probetas se conservaron intactas con el fin de examinarlas mediante microscopía electrónica de barrido.

#### **4.2.3.2. Difracción de rayos X**

Para evaluar el grado de transformación de los reactivos en función del tiempo transcurrido desde la mezcla del polvo y el líquido, se caracterizó el polvo obtenido después de la liofilización, para cada tiempo de reacción, mediante difracción de rayos X. Las condiciones de barrido fueron las siguientes: tiempo de barrido 10 segundos, a intervalos de 0.02 °(2θ) en modo continuo, entre 2 y 60°.

Se indexaron los difractogramas [10], identificando las fases presentes en cada estadio de la reacción y los planos correspondientes a cada pico.

Además del estudio cualitativo, se procedió a evaluar cuantitativamente la evolución del porcentaje de reacción en función del tiempo. Para ello fue necesario calcular las cantidades relativas de las distintas fases en cada muestra, a partir de la variación de intensidad de algunos picos que no presentaran solapamientos, mediante el método del estándar externo, como se describe en el apartado 2.2.2.2.

#### **4.2.3.3. Espectrometría infrarroja**

Se analizaron también las muestras de cemento en los distintos estadios de la reacción por espectrometría infrarroja, siguiendo la técnica de preparación de las muestras descrita en el apartado 2.2.2.3.

#### **4.2.3.4 Microscopía electrónica de barrido**

El estudio de la evolución de la morfología de las estructuras cristalinas que se desarrollan en el proceso de fraguado del cemento se llevó a cabo examinando las superficies de fractura de las muestras en un microscopio electrónico de barrido como se describe en el apartado 2.2.3.1.

#### **4.2.4. Técnicas de caracterización de las propiedades mecánicas**

Para medir la resistencia a la compresión se prepararon series de 12 probetas mezclando 3 ml de líquido con 9,375 g de polvo. Después de 15 minutos los moldes se sumergieron en solución de Ringer a 37°C, y se mantuvieron en estas condiciones durante los siguientes periodos de tiempo, contados siempre desde el momento de la mezcla del polvo y el líquido: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 32, 64, 168 y 360 horas (15 días). Transcurrido este tiempo, se pulieron las probetas, se desmoldearon y se midió la resistencia a la compresión siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.4.4.

#### **4.2.5. Análisis estadístico de los resultados**

Se ajustó un modelo mediante mínimos cuadrados para evaluar la dependencia tanto del grado de reacción como de la resistencia a la compresión con el tiempo de reacción. La relación entre la resistencia a la compresión y el grado de reacción se ajustó con un modelo distinto.

Para describir el mecanismo que controla la reacción del cemento se ajustaron distintos modelos teóricos a los datos experimentales. Se determinó el modelo que mejor se adecuaba al proceso estudiado tomando como criterio de selección el de la minimización de la varianza residual.

### **4.3. RESULTADOS**

#### **4.3.1. Caracterización de los componentes del polvo del cemento**

##### **4.3.1.1. Composición química**

El resultado del análisis químico tanto del  $\alpha$ -TCP como de la PHA y del polvo inicial del cemento H puede verse en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 [13].



Tabla 4.1.- Análisis químico elemental de los componentes del polvo del cemento. Porcentajes en peso de distintos componentes.

MUESTRA	Fórmula teórica	%Ca		(%P) <sub>total</sub>		%P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(1)</sup>		%CO <sub>3</sub>	
		teórico	real	teórico	real	teor.	real	teor.	real
α-TCP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	38,76	38,66	19,97	19,90	-	0 <sup>(2)</sup>	-	N <sup>(3)</sup>
PHA	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	39,89	37,35	18,50	18,51	-	2,31	-	0,52±0,01
cemento H	α-TCP + 2% PHA	38,78	38,62	19,94	19,86	-	0	-	0,043±0,03

(1) %P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = [(%P)<sub>total</sub> - (%P)<sub>antes de la hidrólisis</sub>] / (%P)<sub>total</sub>

(2) 0 = no presente en cantidad significativa

(3) N = no determinado

Tabla 4.2.- Análisis químico de los componentes del polvo del cemento. Relaciones entre elementos.

MUESTRA	Ca/P		CO <sub>3</sub> /Ca		Fórmula teórica
	teórico	real	teor.	real	
α-TCP	1,500	1,502 ± 0,004	-	N <sup>(1)</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
PHA	1,667	1,559 ± 0,004	-	0,0093 ± 0,0002	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
cemento H	1,503	1,503 ± 0,004	-	0,00075 ± 0,00005	α-TCP + 2% PHA

(1) N = no determinado

Los valores obtenidos para el α-TCP se ajustan bastante bien al valor teórico según su estequiometría. El hecho de que el porcentaje de calcio y de fósforo sean ligeramente más bajos que el valor esperado podría ser debido a que la muestra contuviera cierta cantidad de agua adsorbida. En cuanto a la hidroxiapatita precipitada (PHA), hay que señalar que la relación Ca/P es menor que la de la hidroxiapatita estequiométrica. Este dato concuerda con la presencia de pirofosfatos detectada, y abre la posibilidad también de que se trate de una hidroxiapatita deficiente en calcio, con grupos fosfato ácidos (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que pueden ser detectados mediante espectrometría infrarroja. En la muestra se detectó también la presencia de carbonatos.

En cuanto a la existencia de trazas de elementos pesados, los resultados del análisis pueden verse en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3.- Análisis de trazas en los componentes del polvo del cemento

Muestra → Elemento ↓	α-TCP	cemento H
Pb	<2.10 <sup>-5</sup> %	<2.10 <sup>-5</sup> %
Hg	<2.10 <sup>-5</sup> %	<2.10 <sup>-5</sup> %
Cd	<5.10 <sup>-6</sup> %	<5.10 <sup>-6</sup> %
Pt	(2,64±0,17).10 <sup>-4</sup> %	(2,65±0,10).10 <sup>-4</sup> %

En el caso del plomo, el mercurio y el cadmio, la presencia del elemento era inferior al límite de detección de la técnica empleada. En cambio, sí se detectó cierta cantidad de platino, cuya presencia podría ser debida a que la sinterización del  $\alpha$ -TCP se llevaba a cabo en una lámina de platino-rodio.

#### 4.3.1.2. Caracterización de las fases presentes en los componentes del polvo del cemento

En la Figura 4.1 puede verse el difractograma correspondiente al polvo de  $\alpha$ -TCP. Se detectan, además de los picos correspondientes a las reflexiones de planos cristalográficos de esta fase (ficha cristalográfica JCPDS 29-359), otros picos que se pueden atribuir a su fase alotomorfa,  $\beta$ -TCP (JCPDS 9-169). El cálculo de las cantidades relativas de ambas fases se ha incluido en el apartado 4.3.2.2.

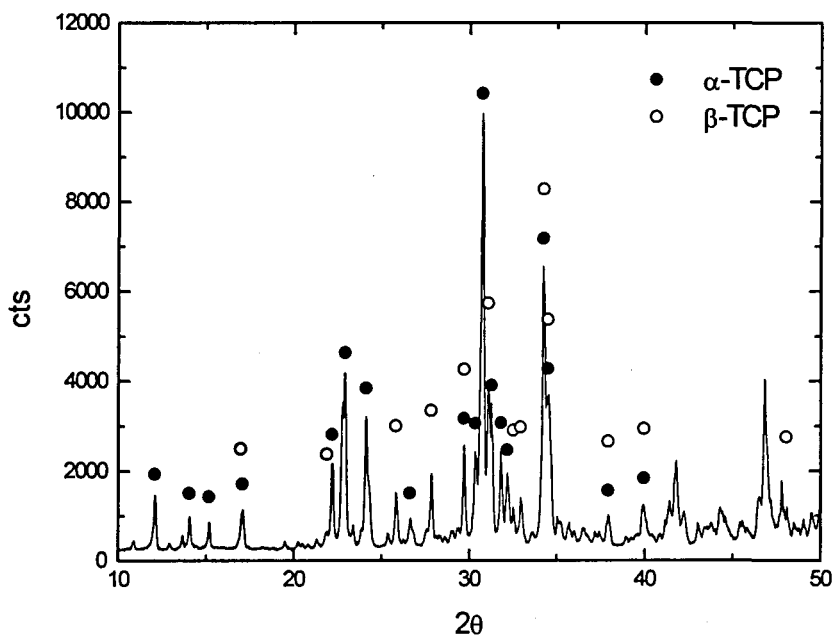


Figura 4.1.- Difractograma de rayos X del  $\alpha$ -TCP del polvo del cemento.

El difractograma correspondiente a la semilla (PHA) puede verse en la Figura 4.2. Corresponde a una estructura cristalina apatítica (ficha cristalográfica JCPDS 9-432), aunque se detectan también algunos picos que se pueden atribuir a la presencia de pirofosfatos gamma, ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), de acuerdo con la ficha cristalográfica JCPDS 17-499, en consonancia con los resultados obtenidos en el análisis químico recogidos en la Tabla 4.1.

Como era de esperar, el difractograma de rayos X del polvo inicial del cemento, formado por un 98% de  $\alpha$ -TCP y un 2% de PHA resultó ser idéntico al obtenido para el  $\alpha$ -TCP. En general, para que una fase sea detectable mediante la técnica de difracción de rayos X convencional, debe estar presente en una cantidad superior al 4% en peso.

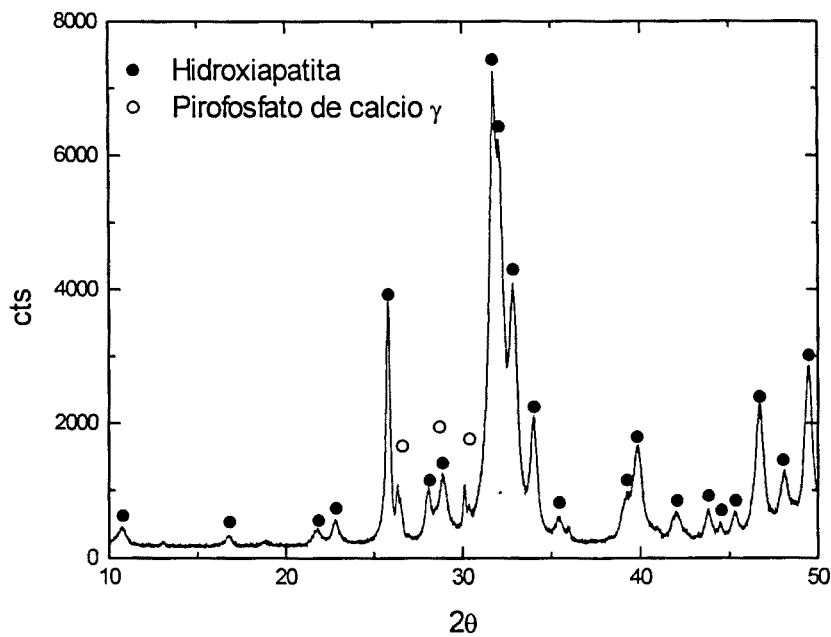


Figura 4.2.- Difractograma de rayos X de la PHA usada como semilla en el polvo del cemento.

En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los espectros obtenidos mediante espectrometría infrarroja para el  $\alpha$ -TCP y la PHA. El espectro obtenido para el polvo del cemento, formado por la mezcla de  $\alpha$ -TCP y un 2% de PHA resultó idéntico al del  $\alpha$ -TCP.

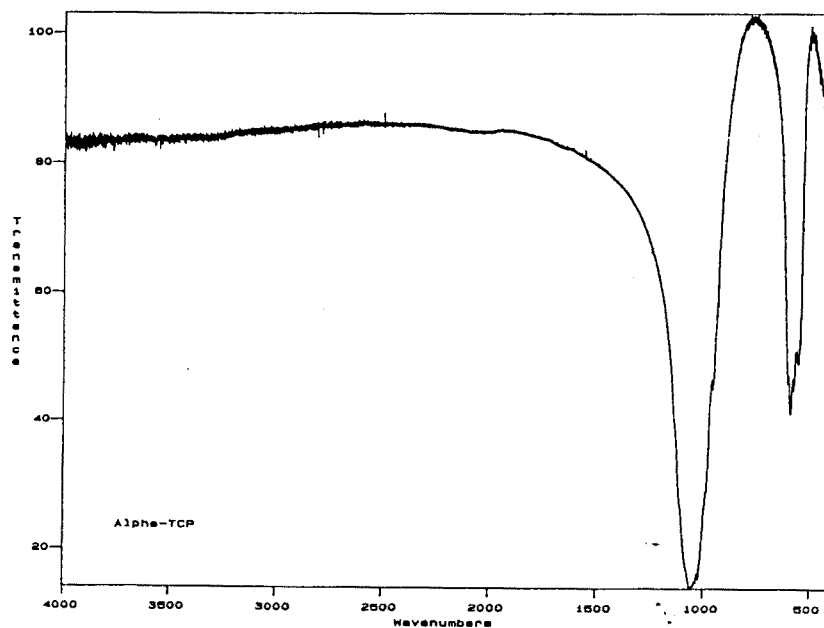


Figura 4.3.- Espectro infrarrojo del  $\alpha$ -TCP

El espectro obtenido para el  $\alpha$ -TCP concuerda con los datos referenciados en la literatura [14, 15]. Se observan las bandas de absorción características de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ . Una banda de absorción importante, con algunos hombros situados aproximadamente en 1120, 1100, 1084, 1025, y 990  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye de los modos de vibración  $\nu_3$  de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ . La banda, muy débil, que se localiza a unos 963  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de extensión  $\nu_1$  de estos mismos grupos. Las bandas situadas a 597, 583, 572 y 559  $\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a las vibraciones de flexión de tipo  $\nu_4$  y una banda muy débil a 462  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\nu_2$  de los mismos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ .

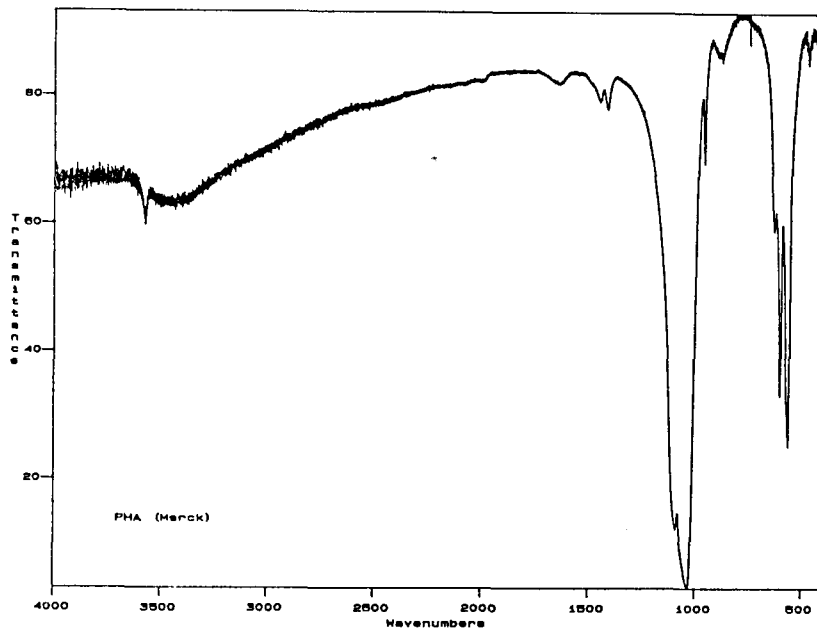


Figura 4.4.- Espectro infrarrojo de la PHA que se añadió al cemento como semilla

El espectro de la PHA muestra las bandas típicas de la apatita [16,17]. Además, hay que destacar la presencia de grupos carbonato (absorciones a 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , y alrededor de 880  $\text{cm}^{-1}$ ) y de grupos fosfato ácidos,  $\text{HPO}_4^{2-}$  (débiles absorciones en torno a 1215  $\text{cm}^{-1}$  y 870  $\text{cm}^{-1}$ ), que confirman los indicios obtenidos a partir del análisis químico de que se trata no de una hidroxapatita estequiométrica, sino deficiente en calcio.

#### 4.3.1.3. Morfología del polvo del cemento

En la Figura 4.5 se puede ver la morfología del polvo de  $\alpha$ -TCP empleado como reactivo del cemento antes de ser mezclado con la fase líquida. Las partículas presentan una forma irregular, probablemente debido al molido al que ha sido sometido el polvo del cemento.

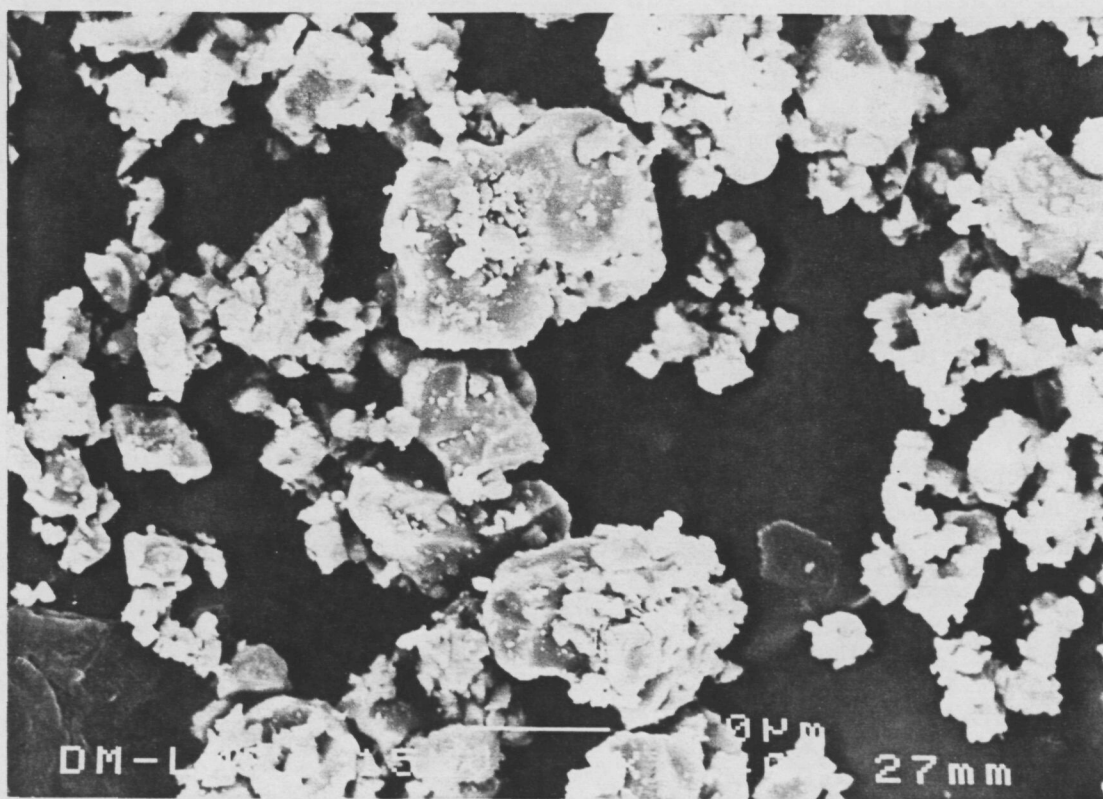


Figura 4.5.- Micrografía obtenida mediante MEB del polvo de  $\alpha$ -TCP tras ser sometido a un molido según el protocolo 8-30-30.

En la Figura 4.6 se puede ver la morfología de la hidroxiapatita precipitada (PHA) que se empleó como semilla. Al tener un tamaño de partícula pequeño, fue necesario emplear a una magnificación mayor, para lo cual se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión. Se puede apreciar que se trata de partículas con formas aciculares y tamaños inferiores a unos 200 nm.



Figura 4.6.- Morfología de la hidroxiapatita precipitada que se añadió en un 2% en peso, para que actuara como semilla.

#### 4.3.1.4. Distribución del tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula resultante del protocolo de molido aplicado al  $\alpha$ -TCP puede verse en la Figura 4.7, donde se representa el volumen acumulado y el volumen diferencial en función del tamaño de partícula. Las dimensiones de las partículas se distribuyen en el rango comprendido entre 2 y 50  $\mu\text{m}$ . El tamaño mediano (aquel que cumple que el 50% de las partículas son más pequeñas que él) es de 6,32  $\mu\text{m}$ .

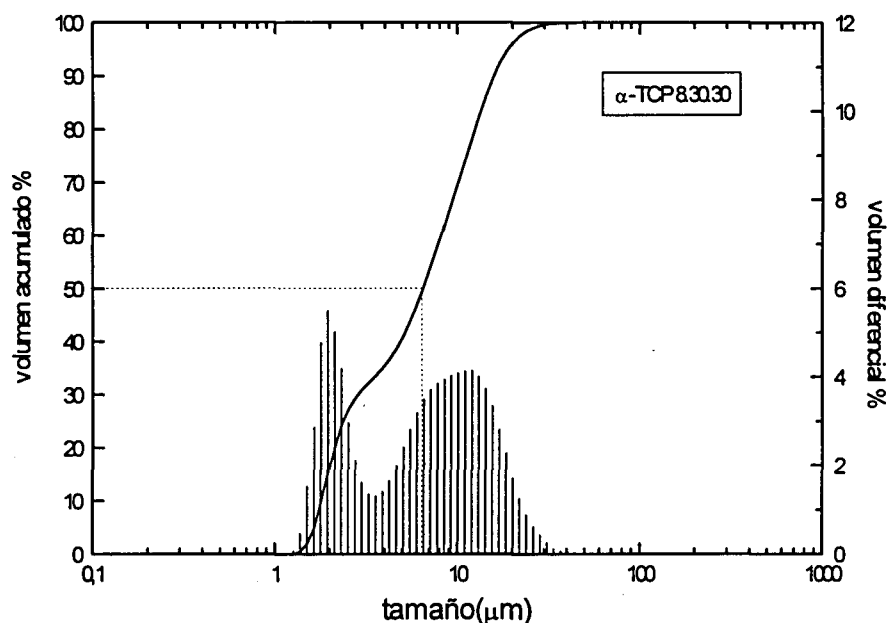


Figura 4.7.- Distribución de tamaño de partícula (volumen acumulado y volumen diferencial) del  $\alpha$ -TCP molido según las condiciones 8-30-30.

Debido al pequeño tamaño de las partículas de PHA empleadas como semilla, no fue posible determinar la distribución de tamaños mediante la técnica de difracción láser, que cubre el rango entre 0,69 y 704  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, a partir de las micrografías obtenidas (cfr. Figura 4.6) se puede estimar que el tamaño de los cristales de PHA varía aproximadamente entre unos 50 y unos 200 nm.

#### 4.3.1.5. Superficie específica de reacción

El valor obtenido para la superficie específica de reacción del polvo de  $\alpha$ -TCP fue de  $(1,00 \pm 0,03) \text{ m}^2/\text{g}$ .

Algunos parámetros característicos de la fase en polvo del  $\alpha$ -TCP empleado, que se definieron en el apartado 2.2.3.3, se recogen, a modo de resumen, en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4.- Tamaño de partícula y superficie específica de reacción del polvo de  $\alpha$ -TCP estudiado.

Protocolo de molido	D(10) ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño mediano (D50) ( $\mu\text{m}$ )	D(90) ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño medio en volumen $M_v$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño medio en número $M_n$ ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica de reacción ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
8-30-30	1,82	6,32	15,33	8,04	2,0	$1,00 \pm 0,03$

La hidroxiapatita añadida como semilla, en la cantidad de un 2% en peso, tenía una superficie específica de reacción de  $(59,1 \pm 1,8) \text{ m}^2/\text{g}$ .

Teniendo en cuenta los porcentajes de  $\alpha$ -TCP y PHA presentes en el cemento, la superficie específica del polvo formado por ambos componentes resultó ser de  $2,14 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.3.2. Caracterización química y microestructural del estado de la reacción

##### 4.3.2.1. Optimización de las técnicas de congelación y liofilización

El objetivo de esta optimización fue determinar los tiempos de congelación ( $t_c$ ) y liofilización ( $t_l$ ) necesarios para detener totalmente la reacción en la etapa deseada de la misma. El procedimiento seguido fue detener la reacción transcurridos 30 minutos desde la mezcla del polvo y el líquido, siguiendo distintos protocolos. Se combinaron dos tiempos de congelación (15 y 60 minutos) y dos tiempos de liofilización (1 y 5 horas) para establecer cuál era el método más efectivo para detener la reacción. Se prepararon por tanto de cuatro series de probetas: a)  $t_c = 15$  minutos,  $t_l = 1$  hora; b)  $t_c = 15$  minutos,  $t_l = 5$  horas; c)  $t_c = 1$  hora,  $t_l = 1$  hora; d)  $t_c = 1$  hora,  $t_l = 5$  horas.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para cada una de las series se pueden ver en la Figura 4.8 a) - d).

Puede observarse que los difractogramas correspondientes a las muestras liofilizadas durante 5 horas son prácticamente idénticos al del polvo inicial, que se puede ver en la Figura 4.1. En cambio, las muestras que se liofilizaron sólo durante 1 hora presentan algunos cambios indicativos de que la reacción ha progresado más: por una parte disminuyen los picos de  $\alpha$ -TCP, señalando una disminución de esta fase. Por otra parte, aunque no se distinguen nuevos picos, se observa un aumento del fondo en la zona correspondiente a los picos principales de la fase apatítica. Esto indica que la transformación de fosfato tricálcico en fase apatítica ha comenzado, alcanzando cierto nivel no negligible.

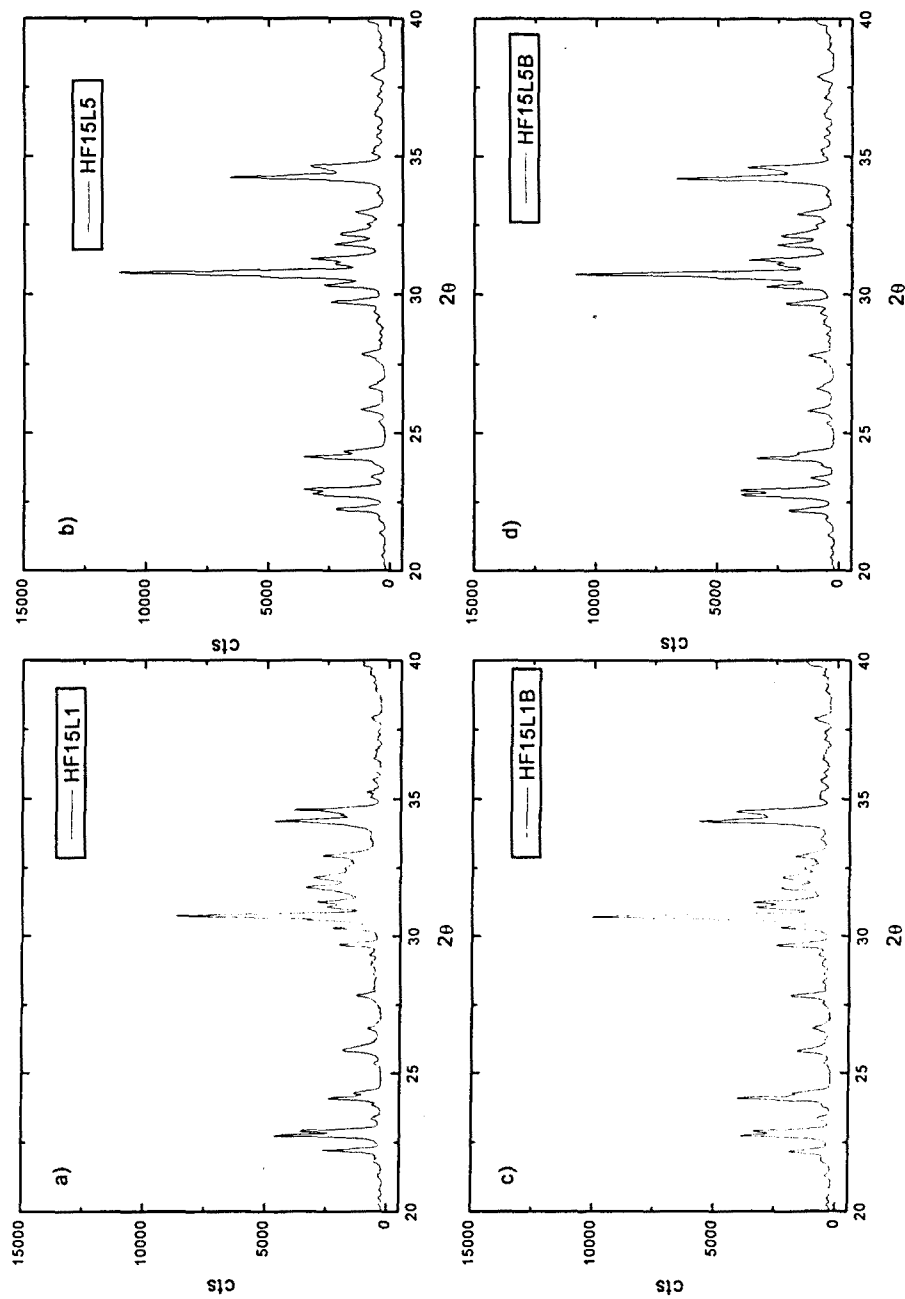


Figura 8.- Difractogramas de rayos X para las series en las que se detuvo la reacción siguiendo distintos protocolos: a)  $t_c = 15$  minutos,  $t_f = 1$  hora; b)  $t_c = 15$  minutos,  $t_f = 5$  horas; c)  $t_c = 1$  hora,  $t_f = 1$  hora; d)  $t_c = 1$  hora,  $t_f = 5$  horas.



Estos resultados coinciden con los datos proporcionados por la espectrometría infrarroja.

Los espectros correspondientes a cada una de las cuatro series se recogen en la Figura 4.9. Como en el caso de la difracción de rayos X, no se aprecian cambios significativos con el tiempo de congelación, pero sí se observan variaciones al cambiar el tiempo de liofilización. Mientras las muestras liofilizadas durante 5 horas presentan un espectro muy parecido al del polvo inicial, en las muestras liofilizadas durante 1 hora se observan algunos cambios que los hacen más similares al espectro de la hidroxiapatita [16, 17] (cfr. Capítulo 3.2.3): en primer lugar se detecta un mayor contenido de agua (bandas a  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$ ); en segundo lugar, aparece un desdoblamiento de los picos de la zona correspondiente al modo  $\nu_4$  de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  para dar lugar a dos picos bien definidos en  $\sim 630$  y  $601\text{ cm}^{-1}$ ; y por último, se aprecia que la banda principal, correspondiente a los modos  $\nu_3$  de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  se define mejor, desplazándose ligeramente hacia un valor de  $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ , como el que presenta la hidroxiapatita.

Por tanto, los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectrometría infrarroja permiten concluir que:

- a) para detener la reacción es suficiente un tiempo de congelación de 15 minutos;
- b) no es suficiente, en cambio, un tiempo de liofilización de 1 hora, ya que en las muestras liofilizadas durante 1 hora se observa un mayor progreso de la reacción que en las liofilizadas durante 5 horas. Aunque mediante la congelación del agua se detenga el proceso de reacción, es necesario eliminar el agua completamente para evitar que al licuarse nuevamente el agua retenida pueda continuar el proceso de transformación que se había interrumpido. Los resultados obtenidos muestran que para ello no es suficiente liofilizar la muestra durante 1 hora.

Aunque liofilizar durante 5 horas parece suficiente, al ser el tiempo de liofilización un parámetro crítico cuando se trata de detener la reacción de manera definitiva, se decidió tomar, como medida de seguridad, un tiempo de liofilización superior, igual a 15 horas. Para la congelación se tomó un tiempo de 15 minutos, que en todos los casos se vio que era suficiente.

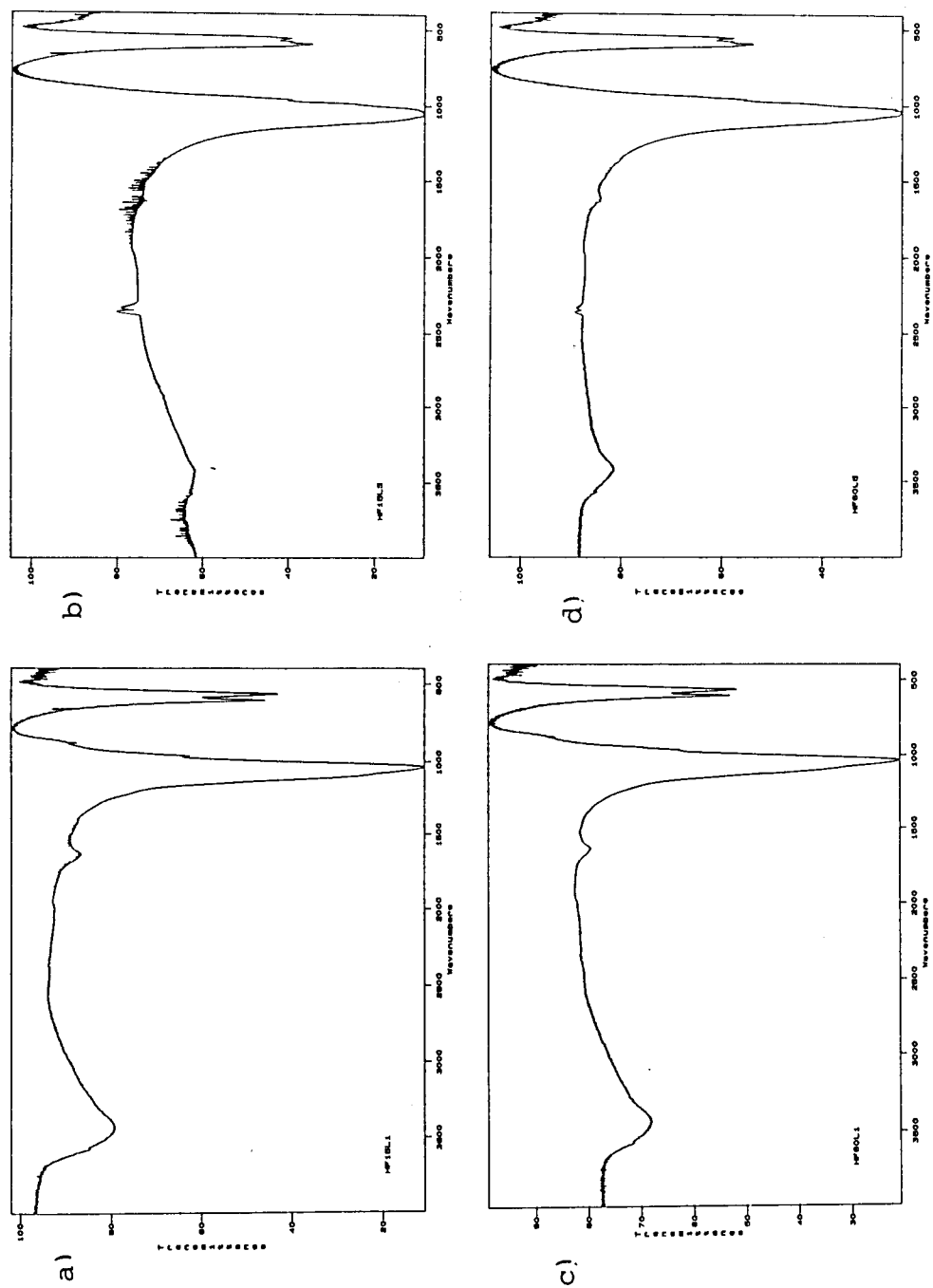


Figura 4.9.- Espectros IR obtenidos para las series en las que se detuvo la reacción siguiendo distintos protocolos: a)  $t_c = 15$  minutos,  $t_f = 1$  hora; b)  $t_c = 15$  minutos,  $t_f = 5$  horas; c)  $t_c = 1$  hora,  $t_f = 1$  hora; d)  $t_c = 1$  hora,  $t_f = 5$  horas.

#### 4.3.2.2. Cuantificación del porcentaje de reacción mediante difracción de rayos X

En la Figura 4.10 a) y b) se recogen los difractogramas obtenidos para el polvo inicial (tiempo de reacción = 0 h) y después de un tiempo de reacción de 1, 4, 16, 64 y 360 horas. Aunque los tiempos de reacción estudiados fueron más, por razones de claridad se han representado únicamente algunos, suficientes para poner de manifiesto la evolución temporal de las fases presentes. Para el tiempo inicial las muestras contienen exclusivamente  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP. El 2% de PHA añadido a las mismas es una cantidad demasiado pequeña para ser detectada mediante difracción de rayos X convencional. Por este motivo en los cálculos que se exponen en este apartado se consideró negligible su presencia.

A medida que avanza la reacción la intensidad de los picos de  $\alpha$ -TCP va disminuyendo, mientras que aumenta la intensidad de los picos correspondientes a la fase apatítica. A las 360 horas no se detectan picos atribuibles al  $\alpha$ -TCP, observándose únicamente los picos correspondientes al  $\beta$ -TCP y a una fase apatítica, lo que indica que la transformación del  $\alpha$ -TCP es total. Teniendo en cuenta que la relación molar Ca/P del polvo inicial del cemento es 1,5, y que a las 360 h no se detectan otras fases aparte del  $\beta$ -TCP (con relación Ca/P también 1,5) y la hidroxiapatita, cabe esperar que la hidroxiapatita que se obtiene no sea estequiométrica, con relación molar Ca/P = 1,67, sino deficiente en calcio con una relación Ca/P próxima a 1,5. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las pequeñas diferencias cristalográficas que existen entre las hidroxiapatitas deficientes en calcio y la hidroxiapatita estequiométrica no se detectan mediante difracción de rayos X convencional, y es necesario recurrir a otras técnicas, como la espectroscopía infrarroja.

Teniendo en cuenta estas precisiones, en los cálculos desarrollados a continuación acepta la hipótesis de que la hidroxiapatita formada en la reacción de fraguado no es estequiométrica sino deficiente en calcio, con una relación Ca/P cercana a 1,5 como una premisa pendiente de confirmación posterior.

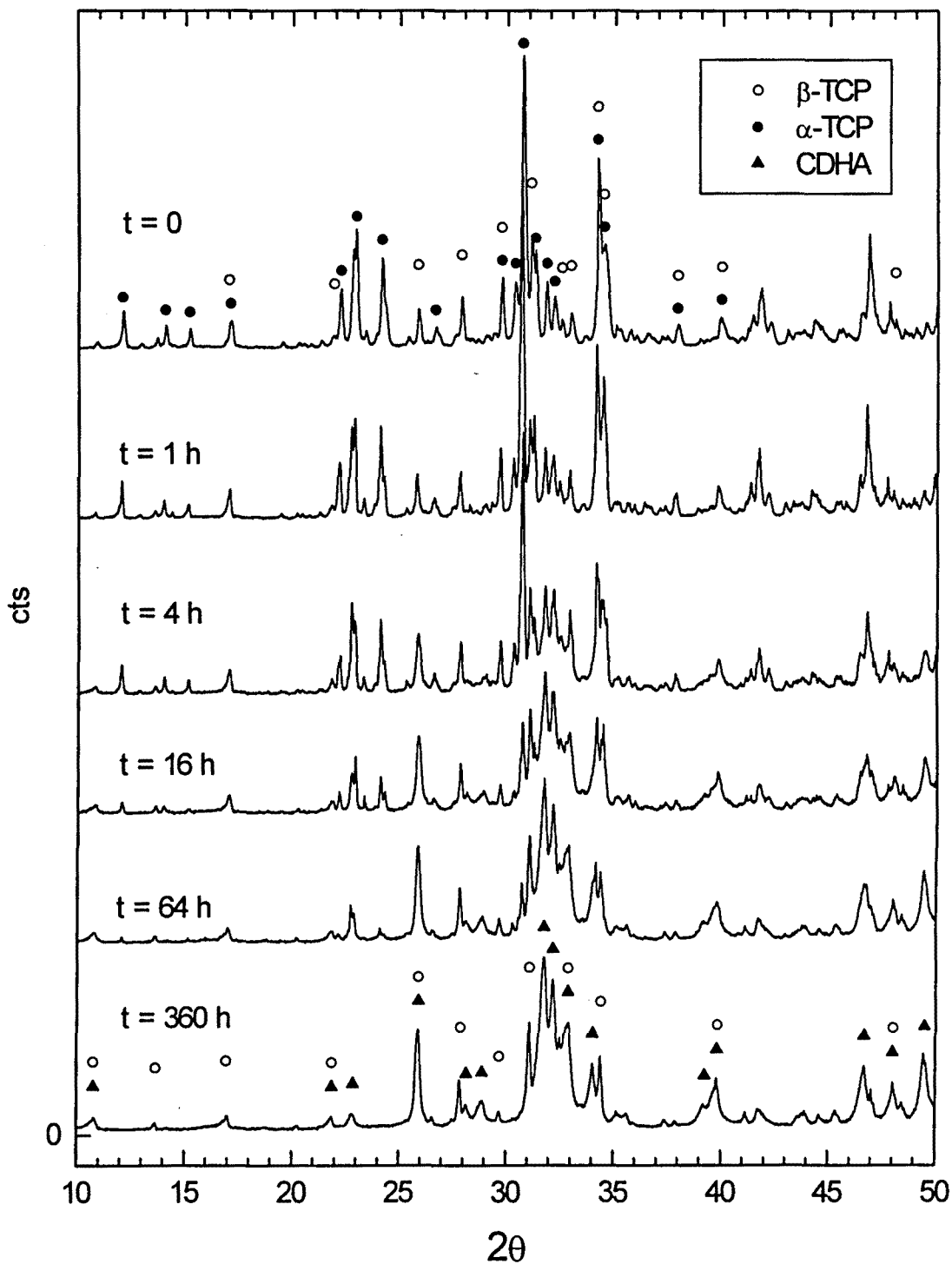


Figura 4.10 a).- Difractogramas del cemento después de distintos tiempos de reacción

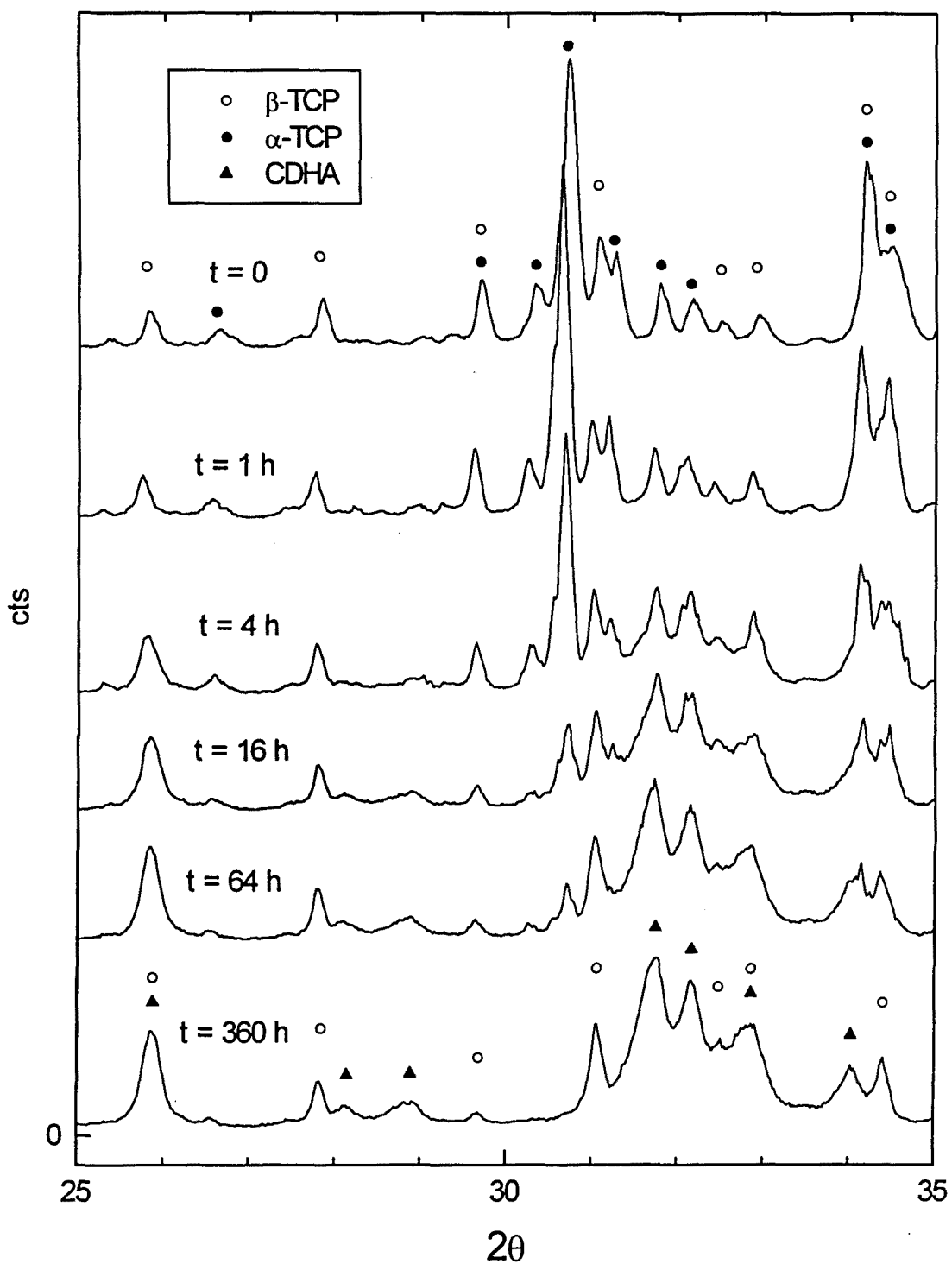


Figura 4.10 b).- Ampliación de la Figura anterior.

En la Figura 4.11 se representa la evolución de la intensidad de un pico representativo para cada una de las fases a lo largo del proceso de fraguado y endurecimiento del cemento.

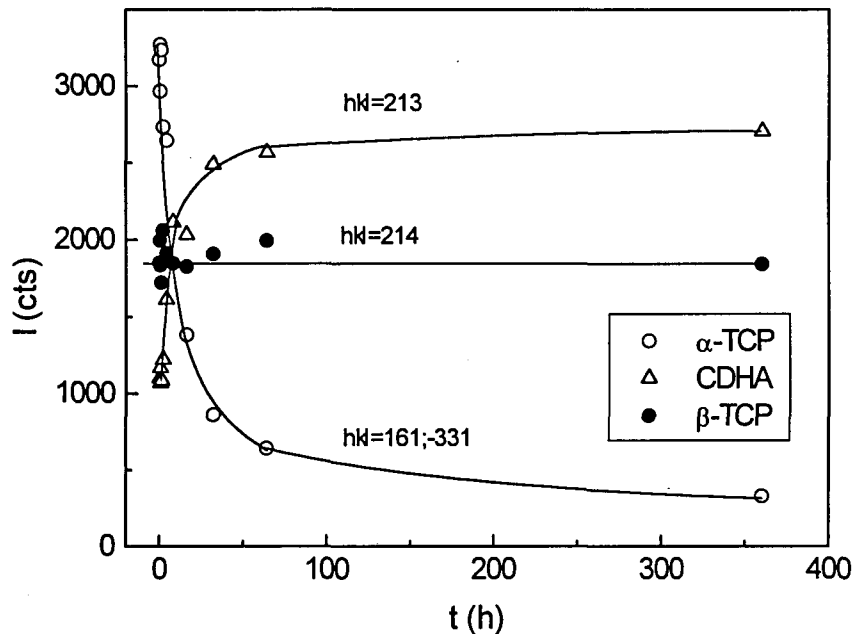


Figura 4.11.- Intensidad de un pico representativo de cada una de las fases presentes en el cemento ( $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP y apatita) en función del tiempo de reacción.

El estudio cuantitativo de los difractogramas se llevó a cabo mediante el método del estándar externo, aplicando las ecuaciones desarrolladas en el apartado 2.2.2.2. Para seleccionar los picos a estudiar se adoptaron los siguientes criterios:

- (1) la intensidad relativa  $I/I_{100}$  debía ser como mínimo del 10%;
- (2) los picos elegidos no debían solaparse con otros picos.

Los picos que cumplen estas condiciones se recogen en la Tabla 4.5.

El cálculo de los coeficientes de absorción másicos de las distintas fases presentes en el cemento en los distintos periodos de la reacción se llevó a cabo aplicando la expresión (2.4). En la Tabla 4.6 se recogen los valores de la masa atómica y el coeficiente de absorción másico para la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu de los elementos químicos presentes.

Tabla 4.5.- Picos seleccionados para la cuantificación de fases presentes en cada intervalo de tiempo (Cartas JCPDS utilizadas:  $\alpha$ -TCP:29-359;  $\beta$ -TCP:9-169; hidroxiapatita:9-432)

Material	código	$2\theta$ ( $^\circ$ ) (teórico)	d (teórico)	hkl	I/I <sub>0</sub> (teórico)
$\alpha$ -TCP	a1	12.10	7.308	$\bar{1}31,031$	39
	a2	14.02	6.309	$\bar{2}01$	15
	a3	15.16	5.836	$\bar{1}32$	11
	a4	22.20	4.012	201	24
	a5	24.10	3.689	161, $\bar{3}31$	33
	a6	30.74	2.909	034, $\bar{4}34$	100
$\beta$ -TCP	b1	27.80	3.21	2 1 4	55
	b2	31.02	2.88	2 0 10, 2 1 7	100
HA	ha2	49.44	1.841	2 1 3	40

Tabla 4.6.- Valores de la masa atómica y de los coeficientes de absorción másicos para la radiación  $K_\alpha$  del Cu de algunos elementos químicos presentes en el cemento

Elemento químico	Peso atómico (g/mol)	Coefficiente de absorción másico ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
Calcio	40,0800	171,4
Fósforo	30,9738	77,28
Oxígeno	15,9994	11,03
Hidrógeno	1,00800	0,3912

El valor obtenido para el coeficiente de absorción másico del TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) fue  $86,43 \text{ cm}^2/\text{g}$ , y para el de la CDHA ( $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ ) fue  $84,97 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Como se muestra en la Figura 4.11, mientras la intensidad de los picos de  $\alpha$ -TCP decrece con el tiempo, y la de los de la fase apatítica aumenta, la intensidad de los picos de  $\beta$ -TCP se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el proceso, dentro de los límites de error. Ello parece indicar que el  $\beta$ -TCP no tiene una parte activa en el fraguado del cemento, sino que actúa como simple espectador. Esto último se ve confirmado por los valores de la fracción en peso de  $\beta$ -TCP contenidos en la muestra antes de que comience la reacción ( $t = 0$ ) y al final de la reacción ( $t = 360 \text{ h}$ ). Estos valores fueron calculados a partir de la expresión (2.28) tomando  $j = 2$ , y  $w_1 + w_2 = 1$  cuando  $t = 0 \text{ h}$  y  $w_1 = 0$  cuando  $t = 360 \text{ h}$ . Las intensidades de los dos picos seleccionados se compararon con una muestra de  $\beta$ -TCP puro cuyo espectro se recoge en la Figura 4.12.

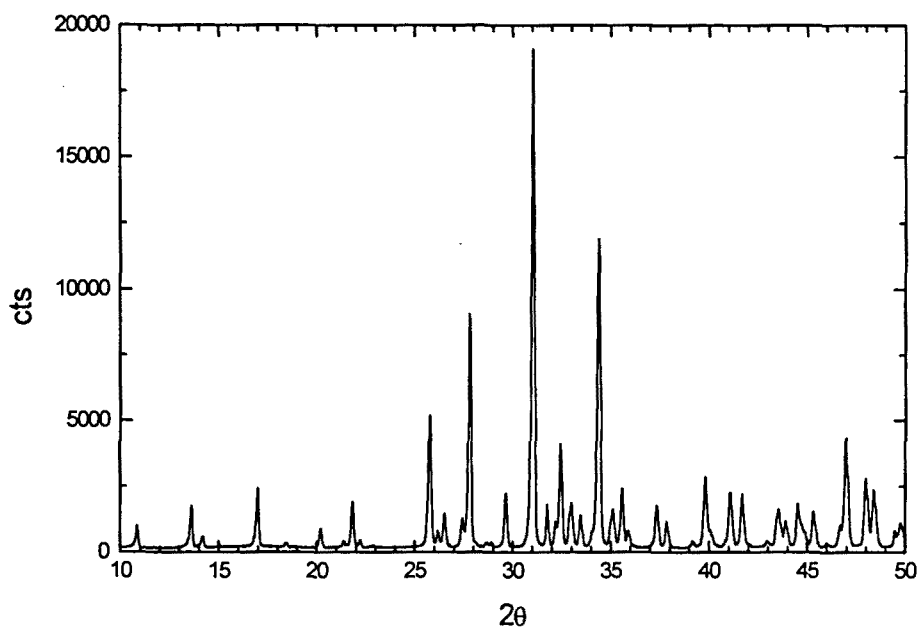


Figura 4.12.- Diffractograma de  $\beta$ -TCP puro.

Como ya se ha mencionado, la presencia de un 2% de PHA en el polvo de partida se consideró negligible para estos cálculos. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7.- Fracción en peso de  $\beta$ -TCP ( $w_2$ ) presente en el estadio inicial ( $t=0$ ) y después de 15 días de reacción ( $t=360$  h)

muestra	fases presentes	picos seleccionados	Intensidad <sup>1</sup> (cts)	$w_2$
$\beta$ -TCP puro	$\beta$ -TCP	2 1 4	8856 $\pm$ 94	1
		2 0 10, 2 1 7	18894 $\pm$ 137	1
t = 0 h	$\alpha$ -TCP + $\beta$ -TCP	2 1 4	1553 $\pm$ 39	0,175 $\pm$ 0,006 <sup>2</sup>
		2 0 10, 2 1 7	3474 $\pm$ 60	0,184 $\pm$ 0,004
t = 360 h	apatita + $\beta$ -TCP	2 1 4	1496 $\pm$ 39	0,167 $\pm$ 0,006
		2 0 10, 2 1 7	3469 $\pm$ 59	0,176 $\pm$ 0,004

<sup>1</sup>Valores obtenidos eliminando el fondo

<sup>2</sup>Errores calculados por propagación de errores

De los valores obtenidos se desprende que la muestra inicial contiene, antes del inicio de la reacción, alrededor de un 18% en peso de  $\beta$ -TCP, contenido que se mantiene aproximadamente constante después de 360 horas de reacción. Por tanto, se puede considerar que el  $\beta$ -TCP prácticamente no reacciona, y que está presente en una



cantidad constante a lo largo de todo el proceso de fraguado del cemento. Estos resultados indican que el mecanismo que produce el fraguado y endurecimiento del cemento consiste en la disolución del  $\alpha$ -TCP y la precipitación de una fase apatítica.

Por tanto, es posible afirmar que a partir del inicio de la reacción, coexisten tres fases en el cemento:  $\alpha$ -TCP, cuyo contenido va disminuyendo, una fase apatítica que va aumentando y  $\beta$ -TCP en una cantidad constante, que podemos considerar en promedio como el 18%.

Hay que tener en cuenta sin embargo que al comienzo del fraguado, cuando la fase apatítica empieza a precipitar, las intensidades de los picos de esta fase sólo pueden ser interpretadas semi-cuantitativamente, ya que los cristales apatíticos son probablemente muy pequeños, lo que influye en la anchura de los picos. Aunque se puede presentar el mismo problema para los cristales de  $\alpha$ -TCP cuando la reacción está ya muy avanzada y quedan ya sólo pequeños cristales de  $\alpha$ -TCP, el error relativo de este efecto sobre estos valores grandes del porcentaje de reacción R será más pequeño. De ahí que el cálculo del porcentaje de reacción del cemento se llevara a cabo a partir de las intensidades de los picos de  $\alpha$ -TCP.

La variación del contenido de  $\alpha$ -TCP en el cemento a lo largo de la reacción fue cuantificado calculando la fracción en peso de esta fase ( $w_1$ ), mediante la aplicación de la expresión (2.31), donde se substituyó  $w_2$  por el valor obtenido de la fracción en peso constante de  $\beta$ -TCP = 0,175, a los seis picos de  $\alpha$ -TCP recogidos en la Tabla 4.5. El valor medio de la fracción en peso obtenida para los seis picos de  $\alpha$ -TCP,  $\overline{w_1}$  (expresión (2.32)) para cada tiempo de reacción se recoge en la Tabla 4.8.

*Tabla 4.8. Fracción en peso de  $\alpha$ -TCP ( $w_1$ ) contenido en las muestras de cemento en función del tiempo de reacción. Entre paréntesis se escribe la desviación típica de la media*

tiempo (h)	$\overline{w_1}$
0	0,83
1	0,77 $\pm$ 0,04
2	0,74 $\pm$ 0,04
4	0,62 $\pm$ 0,02
8	0,37 $\pm$ 0,02
16	0,23 $\pm$ 0,02
32	0,13 $\pm$ 0,02
64	0,08 $\pm$ 0,02
360	0

Este valor medio de la fracción en peso del  $\alpha$ -TCP se utilizó para calcular el porcentaje de reacción R (%) en función del tiempo, según la ecuación (2.33). Los resultados se recogen en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9.- Porcentaje de reacción  $R$  obtenido a partir de la evolución de la fracción en peso del  $\alpha$ -TCP calculado por el método del estándar externo a partir de los diagramas de difracción de rayos X. Entre paréntesis se escribe la desviación típica de la media.

tiempo (h)	$R_{\alpha\text{-TCP}}(\%)$
0	0
1	6,9 (4,8)
2	10,4 (4,5)
4	25,3 (2,6)
8	55,6 (2,8)
16	72,8 (2,7)
32	83,8 (2,3)
64	89,8 (1,8)
360	100

Este tipo de evolución temporal se ajustó, mediante una regresión por mínimos cuadrados ponderada, ya que las varianzas de  $R$  no son constantes a lo largo de todo el rango de  $t$ , a una expresión del tipo

$$R(\%) = \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

El valor de  $\tau$  estimado para un 95% de confianza fue de  $(13,0 \pm 0,6)$  h, con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0.8847$ . El ajuste puede verse en la Figura 4.13.

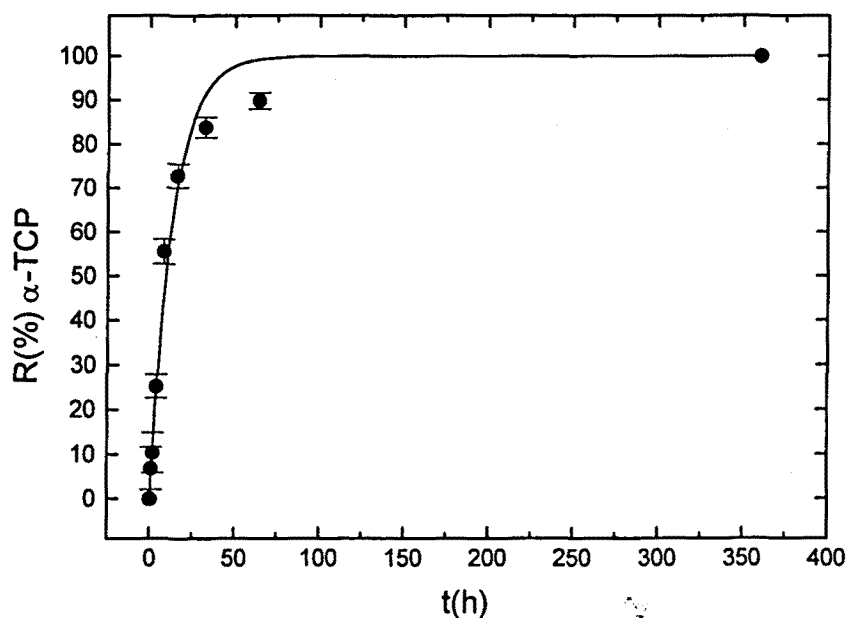


Figura 4.13.- Porcentaje de reacción  $R$  del cemento en función del tiempo de reacción

### 4.3.2.3. Espectrometría infrarroja

Hasta ahora hemos mostrado, mediante la técnica de difracción de rayos X que el proceso que da lugar al fraguado del cemento es la transformación del  $\alpha$ -TCP en hidroxiapatita. Además, teniendo en cuenta que la relación Ca/P del polvo inicial del cemento es 1,5, y que las únicas fases que se detectan en el cemento fraguado mediante difracción de rayos X son  $\beta$ -TCP (procedente del polvo inicial) e hidroxiapatita, se ha tomado como hipótesis que la hidroxiapatita formada no es estequiométrica, con una relación Ca/P=1,67, sino que se trataría de una hidroxiapatita deficiente en calcio, con una relación Ca/P próxima a 1,5. Sin embargo, como se ha visto anteriormente, la estructura cristalina de la hidroxiapatita estequiométrica es muy similar a la de la hidroxiapatita deficiente en calcio, y la pequeña variación que puede haber en las distancias interplanares a causa de la ausencia de ciertos iones  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{OH}^-$  no se detectan mediante difracción de rayos X convencional. Una técnica que permite confirmar experimentalmente que lo que se obtiene como producto de la reacción es efectivamente una hidroxiapatita deficiente en calcio es la espectrometría infrarroja. El hecho de que las hidroxiapatitas no estequiométricas, a diferencia de la hidroxiapatita estequiométrica, contengan grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$ , responsables de ciertos modos de vibración característicos permite distinguirlos mediante espectrometría infrarroja.

En la Figura 4.14 se puede apreciar el espectro infrarrojo del polvo inicial del cemento, y del cemento después de haber reaccionado durante 4, 16 y 360 horas.

El espectro del polvo inicial coincide con el del  $\alpha$ -TCP, como se puede ver en la Figura 4.3. Como se ha mencionado anteriormente (ver apartado 4.2.3.3.), se observan básicamente las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones que se asignan a los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , que tiene una estructura tetraédrica, y que son las siguientes:  $\nu_1$ , extensiones o deformaciones simétricas P-O;  $\nu_2$ , flexiones doblemente degeneradas del grupo OPO;  $\nu_3$ , extensiones triplemente degeneradas P-O;  $\nu_4$  flexiones triplemente degeneradas OPO [14,15]. Para el caso del polvo inicial, como para el  $\alpha$ -TCP, conviene recordar que estas bandas se localizan en los siguientes valores del número de onda: la banda de absorción más importante, con algunos hombros, situados aproximadamente en 1120, 1100, 1084, 1025, y 990  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de vibración  $\nu_3$ ; una banda muy débil que se localiza a unos 963  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de extensión  $\nu_1$ ; las bandas situadas a 597, 583, 572 y 559  $\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a las vibraciones de tipo  $\nu_4$ , y una banda muy débil a 462  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\nu_2$ .

Durante el transcurso de la reacción tienen lugar una serie de cambios en las bandas de absorción observadas. Con el fin de interpretarlos correctamente, conviene conocer con detalle el espectro IR de una hidroxiapatita deficiente en calcio.

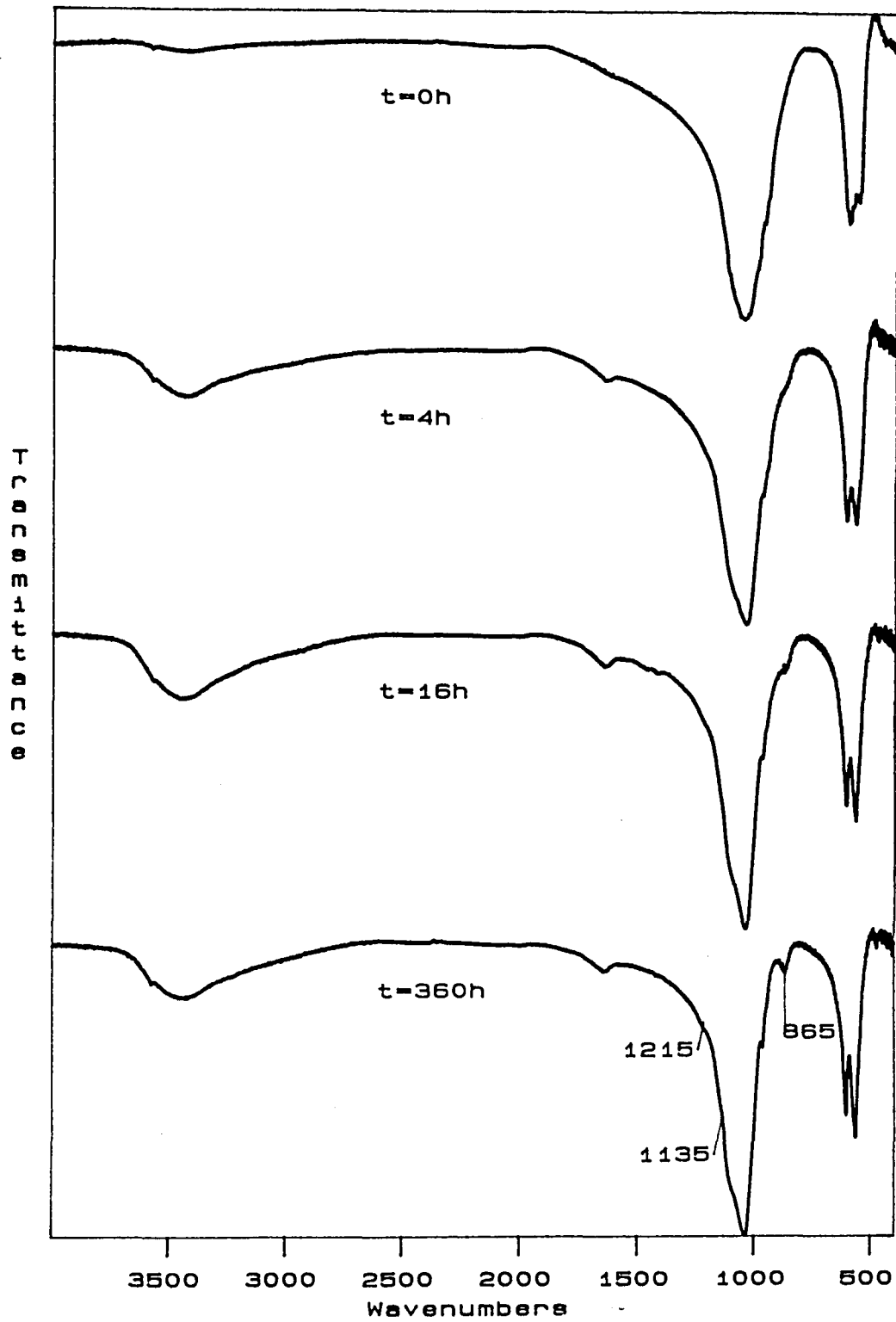


Figura 4.14.- Espectros infrarrojos del polvo inicial y del cemento después de 4, 16 y 360 horas de reacción.

El espectro infrarrojo de las hidroxiapatitas deficientes en calcio es muy similar al de la hidroxiapatita estequiométrica [18]. En la Tabla 4.10 se recogen las frecuencias-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas de absorción de la hidroxiapatita estequiométrica que aparecen en la literatura, así como las vibraciones a las que se asignan [16,17].

*Tabla 4.10.- Frecuencia-IR de las bandas de absorción de la hidroxiapatita estequiométrica referenciadas en la literatura [16,17]*

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración
3572 w*	OH, extensión
1087 s	$\nu_3$ ( $\text{PO}_4$ )
~1072 sh	
1046 vs	
~1032 sh	
962 w	$\nu_1$ ( $\text{PO}_4$ )
630 m	OH, libración
601 m	$\nu_4$ ( $\text{PO}_4$ )
571 m	
474 vw	$\nu_2$ ( $\text{PO}_4$ )
~462 sh	
~355 sh	[Ca <sub>3</sub> -(OH)] extensión
343	
~290	modos de red Ca- $\text{PO}_4$
~275	
~228	

\*w=weak, débil; s=strong, fuerte; m=medium, media; sh=shoulder, hombro; v=very, muy

Como se observa en la Tabla 4.10, además de las vibraciones que se asignan al grupo  $\text{PO}_4$ , descritas anteriormente, aparecen dos bandas atribuidas a los grupos hidroxilo: una corresponde a su modo de vibración por deformación o extensión ( $3572 \text{ cm}^{-1}$ ) y otra al modo de oscilación ( $630 \text{ cm}^{-1}$ ).

Otras bandas que pueden aparecer en las apatitas son debidas al  $\text{H}_2\text{O}$ . Es conocido que los fosfatos de calcio obtenidos por precipitación contienen una gran cantidad de agua adsorbida, que se libera lentamente sólo cuando se calientan por encima de los  $700^\circ\text{C}$ . Las vibraciones de deformación de las moléculas de agua son responsables de la amplia banda que aparece a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  y las vibraciones de flexión de los grupos O-H de la misma agua adsorbida producen la banda, más débil, que aparece a  $1625 \text{ cm}^{-1}$  [19, 20].

Las únicas bandas distintas respecto al espectro IR de la hidroxiapatita estequiométrica que aparecen para las hidroxiapatitas deficientes en calcio se encuentran en  $1210$ ,  $1130$  (w.sh.) y  $870 \text{ cm}^{-1}$ . Esto es consistente con el hecho de que las apatitas no

estequiométricas consisten básicamente en una red cristalina apatítica (estructura cristalina hexagonal, pertenencia al grupo espacial  $P6_3$ ), con vacantes en posiciones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , manteniéndose la neutralidad por la incorporación de iones  $\text{H}^+$  como parte de grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$  probablemente involucrados en enlaces de puentes de hidrógeno entre grupos fosfato, del tipo  $\text{O}_3\text{PO-H}\cdots\text{OPO}_3$ . Las bandas que aparecen en las apatitas deficientes en calcio se pueden identificar como sigue:  $1210\text{ cm}^{-1}$ : modo de deformación  $\delta_{\text{OH}}$  del  $\text{HPO}_4^{2-}$  enlazado por hidrógeno;  $1133\text{ cm}^{-1}$  (hombro débil): una componente de la vibración  $\nu_3$  del  $\text{HPO}_4$ ;  $870\text{ cm}^{-1}$ : modo de deformación o extensión simétrica del  $\text{P-O(H)}$ ,  $\nu_5$  en el grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$  [18].

En el caso del cemento que es objeto de este estudio se observa que el espectro inicial, correspondiente al  $\alpha$ -TCP, va sufriendo una serie de cambios graduales al aumentar el tiempo de reacción, que dan lugar a un espectro final (al cabo de 360 horas) acorde con el de la hidroxiapatita deficiente en calcio. La banda de absorción de los modos de vibración  $\nu_3$  se hace más afilada y se desplaza ligeramente hasta un valor de  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción relativas a los modos de vibración  $\nu_4$  de los grupos  $\text{PO}_4$  se desplazan ligeramente y van variando su intensidad relativa, formándose a 360 horas una banda de absorción más intensa a  $565\text{ cm}^{-1}$  y otra menos a  $605\text{ cm}^{-1}$ , como tiene lugar en la hidroxiapatita.

Las bandas que se atribuyen a la extensión ( $3572\text{ cm}^{-1}$ ) y oscilación ( $630\text{ cm}^{-1}$ ) de los grupos  $\text{OH}^-$  apenas se detectan. La banda a  $630\text{ cm}^{-1}$  difícilmente se advierte como un ligero hombro. La banda a  $3572\text{ cm}^{-1}$  aparece muy débil, enmascarada por una amplia banda causada por el agua. Era de esperar este incremento en la absorción de las bandas que se atribuyen al agua, ya que con la reacción de fraguado pasamos de tener un fosfato de calcio obtenido a alta temperatura a un fosfato de calcio precipitado.

Otro cambio importante es la aparición de las bandas de absorción a  $1215$ ,  $1135$  y, especialmente  $870\text{ cm}^{-1}$ , debidas a los modos de vibración de los grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$ , lo que da una confirmación experimental a la hipótesis de que el producto de la reacción debía ser una hidroxiapatita deficiente en calcio.

En la Tabla 4.11 se recogen las bandas observadas en el espectro IR del producto obtenido de la reacción de fraguado del cemento después de 360 horas de reacción (15 días). Se adjuntan asimismo las bandas atribuidas en la bibliografía al espectro de las apatitas deficientes en calcio (CDHA). Se puede verificar que el acuerdo es bueno.

Tabla 4.11.- Frecuencias de las bandas de absorción IR observadas en el cemento después de 360 h de reacción, comparadas con las frecuencias referenciadas en la literatura para la hidroxiapatita deficiente en calcio

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) en el cemento	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) en la CDHA según la literatura [16, 17, 18, 20]	Vibración
3570 w*	3572 w	OH, extensión
3420 b	3400	deformación agua adsorbida
1640 w	1625	flexión OH agua adsorbida
1215 sh,w	1210	modo $\delta_{OH}$ del $HPO_4^{2-}$ enlazado por H
1135 sh,vw	1133 sh, w	componente vibración $\nu_3$ del $HPO_4^{2-}$
1085 sh	1087 s	$\nu_3$ ( $PO_4$ )
	~1072 sh	
1035 vs	1046 vs	
	~1032 sh	
965 w	962 w	$\nu_1$ ( $PO_4$ )
865 w	870	deformación $\nu_5$ P-O(H) de grupos $HPO_4^{2-}$
632 sh vw	630 m	OH, libración
605 m	601 m	$\nu_4$ ( $PO_4$ )
565 m	571 m	

\*w=weak, débil; s=strong, fuerte; m=medium, media; sh=shoulder, hombro; b=broad, ancho; v=very, muy

Como conclusión se puede afirmar que el estudio mediante espectroscopía infrarroja proporciona una confirmación experimental de que el producto de la reacción de fraguado del cemento es una hidroxiapatita deficiente en calcio, la cual, teniendo en cuenta que la relación Ca/P del  $\alpha$ -TCP inicial es 1,5, tendrá una estequiometría probablemente cercana a  $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$ .

#### 4.3.2.4. Evolución de la microestructura

La microestructura desarrollada a lo largo del fraguado del cemento puede observarse en la serie de micrografías correspondientes a la superficies de fractura del cemento obtenidas después de transcurridos distintos periodos de tiempo desde la mezcla del líquido y el polvo. En la Figura 4.15a) a 4.15k) se pueden ver zonas representativas de la microestructura después de 15 y 30 minutos, y 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 360 horas de reacción. La magnificación es la misma en todas las micrografías para facilitar la comparación de la microestructura que aparece a distintos tiempos de reacción.

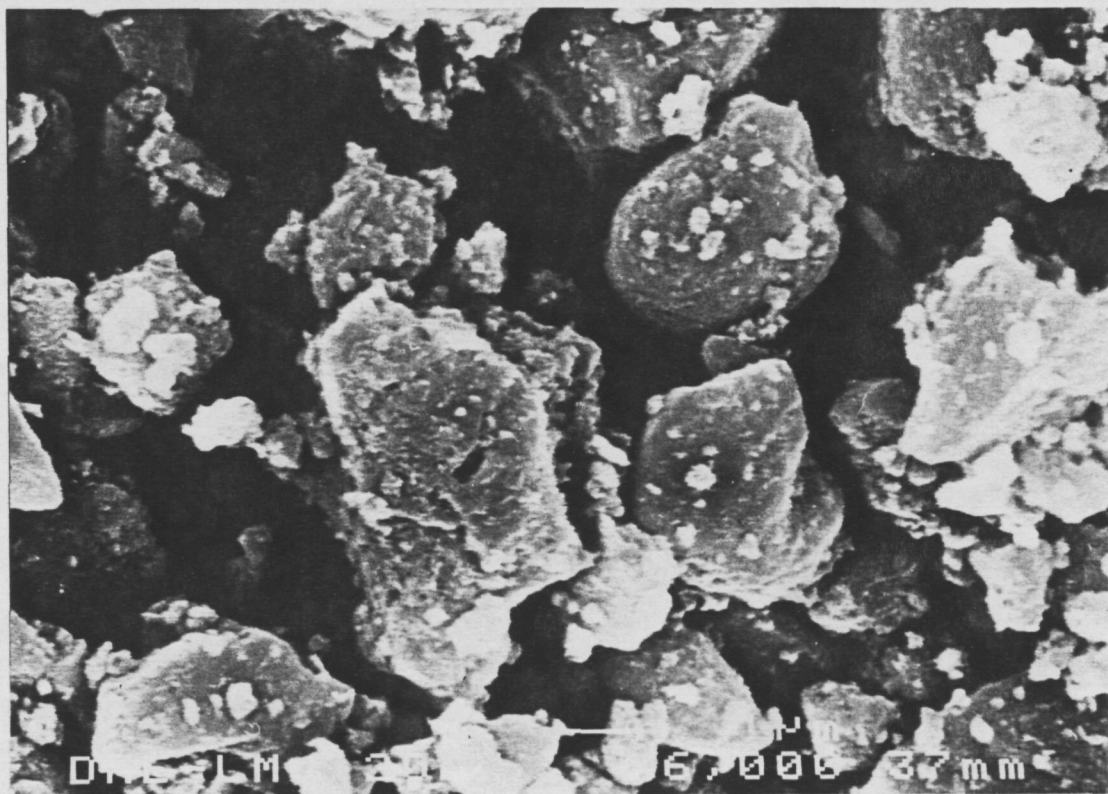


Figura 4.15 a).- Microestructura del cemento después de 15 minutos de reacción, observada mediante microscopía electrónica de barrido.

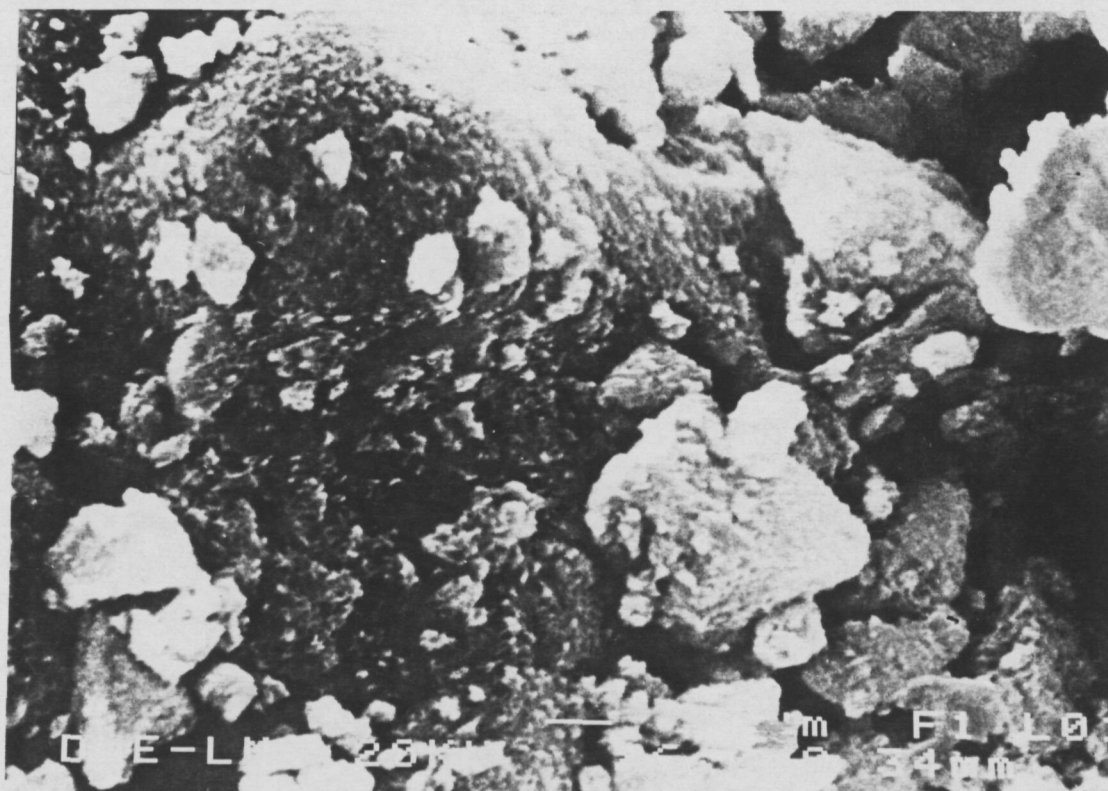


Figura 4.15 b).- Microestructura del cemento después de 30 minutos de reacción.