

**E.T.S. D'ENGINYERIA INDUSTRIAL DE BARCELONA**

*Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la UPC*

**OBTENCIÓN Y  
CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS  
CEMENTOS ÓSEOS DE FOSFATOS  
DE CALCIO EN EL SISTEMA  
 $\text{CaHPO}_4$ — $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

Autor: Enrique Fernández Aguado  
Directores: Francisco Javier Gil Mur  
Ferdinand C.M. Driessens

Noviembre 1996

## Capítulo 2

# MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS EN LA FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ÓSEOS DE FOSFATOS DE CALCIO

---

### **RESUMEN**

*En el presente capítulo se describe el protocolo de trabajo seguido en esta investigación para caracterizar los cementos de fosfatos de calcio tanto física como químicamente. El protocolo seguido es necesario y suficiente para obtener toda aquella información adicional que permite analizar "a posteriori" las correlaciones existentes entre las propiedades microestructurales y las propiedades macroscópicas.*

## 2.1.- INTRODUCCIÓN.

Para describir los materiales y métodos utilizados en el desarrollo y la caracterización físico-química de las formulaciones de cementos óseos de fosfatos de calcio estudiadas se va a utilizar el esquema de la Figura 1.12. (ver Capítulo 1, pág. 32). Este esquema muestra un diagrama de bloques cronológico de los pasos y el orden que hay que seguir para obtener un cemento fraguado. Por tanto se van a describir los materiales y métodos utilizados en la fabricación y caracterización de la fase sólida, de la fase líquida y de la mezcla de ambas fases. Posteriormente, se describen los métodos de caracterización del cemento durante su fraguado y se distinguen dos etapas: (1) métodos de caracterización durante la transición *Pasta plástica* → *Pasta espesa*; (2) métodos de caracterización durante la transición *Pasta espesa* → *Masa sólida*.

## 2.2.- FASE SÓLIDA.

En primer lugar se describen las materias primas o productos químicos utilizados en la composición de los cementos desarrollados en los Capítulos 3 y 4, ya sea como compuestos primarios o como componentes básicos para la obtención de otros compuestos. A continuación se detallan los métodos y la instrumentación utilizada para la obtención de los reactivos en polvo, con un tamaño de partícula adecuado, así como los métodos de caracterización química y física utilizados.

### 2.2.1.- REACTIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS.

La Tabla 2.1. resume las materias primas comerciales así como los productos sintetizados a partir de ellas, básicos para la fabricación de los cementos investigados.

**Tabla 2.1**  
**Productos químicos utilizados como ingredientes principales o como reactivos para preparar otros materiales**

<b>Fórmula química</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Referencia</b>
CaHPO <sub>4</sub>	DCP	Merck-2144
CaCO <sub>3</sub>	CC	Merck-2076
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PHA	Merck-2143
α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	α-TCP	-

El α-TCP se obtiene mediante un tratamiento térmico, a una temperatura de 1300 °C durante 15 horas más un temple en aire, a partir de una mezcla estequiométrica de DCP (*Merck, Ref. 2144*) y CaCO<sub>3</sub> (*Merck, Ref. 2076*) según la siguiente reacción química:



Donde los símbolos (s) y (g) hacen referencia al estado sólido y al estado gaseoso. Como consecuencia de este tratamiento térmico se produce un sinterizado del material y, por lo tanto, antes de utilizarlo como componente sólido en polvo de un cemento hay que molerlo hasta un tamaño de partícula adecuado.

### 2.2.2.- MOLIDO DE LOS REACTIVOS.

La obtención de un tamaño de partícula adecuado mediante el molido de los reactivos principales de un cemento de fosfato de calcio es de suma importancia ya que las etapas iniciales del fraguado involucran procesos de disolución de los reactivos<sup>(3,4)</sup>. Con un tamaño de partícula pequeño se espera que los procesos de disolución de los reactivos principales sean más rápidos y por tanto que puedan iniciarse los procesos de nucleación y precipitación en un tiempo más corto, dando lugar a cementos de fraguado y posterior endurecimiento más rápidos<sup>(39)</sup>.

Las diferentes rutinas de molido aplicadas a los cementos se realizaron en un molino de bolas de tipo centrífugo *PULVERISETTE 6 - Fritsch GmbH* con tarro y bolas de ágata, cuya velocidad se podía regular desde un mínimo de 160 rpm (velocidad 1) hasta un máximo de 700 rpm (velocidad 10) con un máximo de tiempo de 1 hora en funcionamiento continuo. La capacidad del tarro de ágata era de 500 cm<sup>3</sup> y se disponía de dos juegos de bolas: 4 bolas grandes con un diámetro de 30 mm y 8 bolas pequeñas de 10 mm de diámetro. En este trabajo experimental ambos juegos de bolas se utilizaron a la vez en cada proceso de molido y se identifica como *Bb*. Una rutina de molido se identifica en general por la velocidad de rotación y el tiempo total en horas aplicado; por ejemplo, *9-2Bb* sería una rutina de molido realizada a velocidad 9 (640 rpm) durante dos horas con todas las bolas a la vez.

Los reactivos principales de los cementos se molían por separado a distintas rutinas de molido y por lo tanto, potencialmente, se obtenían distintas distribuciones de tamaños de partícula. Una vez mezclados los reactivos principales y los aditivos sólidos en las cantidades adecuadas se realizaba sobre la mezcla total una rutina de homogeneización, normalmente en una condición *10-0.25Bb*. La cantidad máxima en peso que se molía por molido era inferior a 40 g.

### 2.2.3.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS REACTIVOS.

Tanto las materias primas como los productos sintetizados se caracterizaron químicamente mediante difracción de Rayos-X (DRX). Se obtenían los patrones de difracción en muestras en polvo y se indexaban comparando con sus respectivas fichas cristalográficas JCPDS. En esta investigación se ha trabajado con dos difractómetros: un difractómetro *SIEMENS D500* (Dpto. de Ingeniería de la Construcción - Sección Materiales - UPC) y un difractómetro *PHILIPS PW-1830* (Dpto. de Química Analítica - Universidad de Gante - Bélgica) con una lente divergente automática *PW-1836*; ambos controlados por ordenador, con filtro de Níquel para la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre y un monocromador de grafito. Se trabajó a 40 kV y 30 mA con un tiempo de integración de 10 segundos a intervalos de 0.02 °(2 $\theta$ ) en modo continuo.

## 2.2.4.- CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS REACTIVOS.

La caracterización física de los reactivos en polvo de los cementos se ha realizado mediante la medida del tamaño y distribución de las partículas y, en algún caso, de la superficie específica de reacción cuando claramente las propiedades de fraguado y de resistencia mecánica dependían del tamaño de partícula de un reactivo en concreto.

### 2.2.4.1.- TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Hay dos métodos básicos para medir los tamaños de partículas: el primero consiste en inspeccionarlas y medir directamente sus dimensiones mientras que el segundo utiliza alguna ley física que relacione el comportamiento de las partículas con su tamaño, como por ejemplo, la relación que existe entre la Ley de Stokes y la velocidad de sedimentación de las partículas o las teorías de Fraunhofer y Mie que relacionan una determinada distribución de núcleos dispersores con las interferencias producidas debido a la dispersión de la radiación por la distribución de núcleos. Esto a menudo implica la suposición de un tamaño esférico equivalente. Dentro de las anteriores categorías básicas se han desarrollado muchos métodos de medición <sup>(122,123)</sup>. En esta investigación se han utilizado dos técnicas: microscopía electrónica de barrido y difracción láser.

Mediante microscopía electrónica de barrido se pueden medir partículas a partir de 20 nm dependiendo del microscopio. El procedimiento normal es fotografiar una muestra representativa de material bien dispersado y aplicarle técnicas de análisis de imagen. Se puede observar directamente la forma de las partículas y estimar su tamaño a partir de la imagen bidimensional; los resultados desplegados en un histograma permiten estimar también la distribución de tamaños de partícula en la muestra.

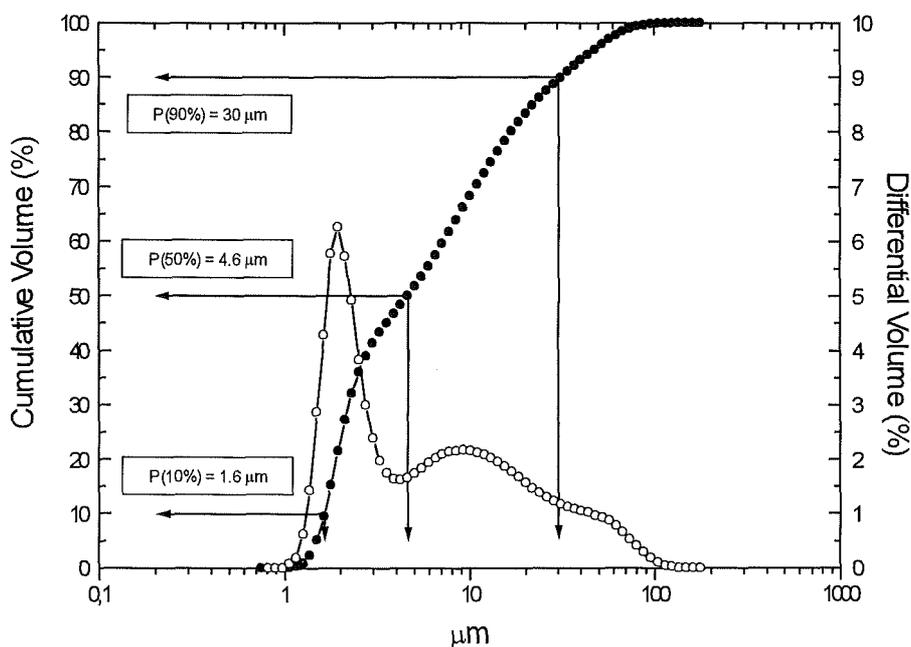
Las dificultades principales son la producción de una muestra verdaderamente representativa del material y la desagregación de las partículas, que tienden a aglomerarse más a medida que son más pequeñas con lo cual se dificulta la observación de los cristallitos individuales. Esta técnica se ha utilizado para obtener una imagen que permita hacerse una idea visual del tamaño de las partículas, pero no como técnica de medida. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-6400*.

Una alternativa, atractiva por la rapidez y facilidad de aplicación, es la que se basa en la difracción láser y en general en los métodos de dispersión de la radiación. Cuando un haz luminoso incide sobre un conjunto de partículas en parte es dispersado (difractado), en parte absorbido y en parte transmitido.

En un equipo típico de difracción, un láser de He-Ne emite un haz cuyo flujo es expandido y radiado sobre las partículas suspendidas en un líquido. Después de ser difractado y dispersado por las partículas, el haz pasa a través de una lente condensadora que forma su imagen en un detector de células fotoeléctricas situado en el foco de la lente. El patrón de difracción que se obtiene es un conjunto de anillos concéntricos alternativamente brillantes y oscuros que corresponde a la distribución de tamaños de partículas.

Utilizando la teoría de difracción de Fraunhofer y la de dispersión de Mie, se pueden aprovechar los valores de intensidad para calcular la distribución de tamaños de partícula de la muestra. La radiación dispersada incluye las partes difractada, refractada y reflejada. La radiación absorbida es transmitida a una longitud de onda más larga y no es recogida por el dispositivo detector. El resultado de una medida por este método es una distribución de volumen (ver Figura 2.1).

Una distribución de este tipo permite calcular una serie de valores que caracterizan a la distribución, como son los puntos percentiles del 10%, 50% y 90%. Estos puntos percentiles (en  $\mu\text{m}$ ) muestran el porcentaje de volumen cuyas partículas son menores que el tamaño indicado. Es especialmente importante el percentil del 50% o mediana  $M(\mu\text{m})$  cuyo significado es que el 50% del volumen examinado está constituido por partículas con un tamaño menor al indicado y se suele tomar como una medida del tamaño medio de partícula. Otro parámetro que se suele dar es el valor del diámetro medio  $DM(\mu\text{m})$  de la distribución de volumen. Representa el centro de gravedad de la distribución y tiene un significado similar al promedio aritmético ponderado sobre la distribución de volumen.



**Figura 2.1.** Resultados de una medición de tamaño de partícula por difracción láser. Equipo MICROTRAC SRA-150. Se representan los percentiles del 10%, 50% y 90%.

Debe aclararse que los diámetros de partículas, medidos por sedimentación o por dispersión de la radiación, son realmente tamaños de aglomerados y no de partículas individuales. Para desagregar los aglomerados lo normal es agitar el material en un medio dispersante y aplicar ultrasonidos, aunque con éstos se corre el riesgo de romper algunos cristales, alterando el número y tamaño de partículas medidas. Como medio dispersante se utilizó etanol y se aplicaron ultrasonidos durante un tiempo optimizado de 15 min antes de hacer la medida <sup>(38)</sup>.

Para las medidas por difracción láser se utilizó un equipo *MICROTRAC SRA-150* que permite la medición de partículas con tamaños entre 0.69 y 704  $\mu\text{m}$ .

#### 2.2.4.2.- SUPERFICIE ESPECÍFICA DE REACCIÓN.

El concepto de superficie específica de reacción (S) es de suma importancia en el estudio de materiales de tipo cemento ya que el objetivo final de estos sólidos es entrar en reacción en contacto con agua lo más rápidamente posible. Según la ley de Wenzel <sup>(122)</sup> la velocidad de reacción entre sólidos y líquidos es proporcional a su superficie de contacto. Por lo tanto, aunque un cemento es un material heterogéneo, es importante conocer el valor de S para los reactivos principales encargados del proceso de hidratación del cemento.

Dentro de las técnicas de medida de la superficie específica de reacción <sup>(122)</sup> se ha utilizado, debido a su exactitud, la técnica de adsorción de gases inertes en superficie. El principio de esta técnica se basa en que un sólido, al que previamente se le ha realizado el vacío, al ponerse en contacto con un gas puede fijar una cierta proporción de éste. Si las moléculas de gas entran en el interior del sólido se habla de absorción y si se fijan en su superficie, de adsorción. Los métodos de medida se basan en la determinación de la cantidad de gas necesaria para formar una capa monomolecular de gas adsorbido en la superficie del sólido mediante la aplicación de la ecuación de *Langmuir - Brunauer, Emmett y Teller* (BET) de la teoría de adsorción multimolecular <sup>(122)</sup>. Una vez se conoce este volumen se puede calcular S teniendo en cuenta la superficie que ocupa una molécula del gas adsorbido en estado líquido.

Para llevar a cabo la evaluación de S se utilizó un equipo *QUANTASORB* (*Quantachrome Corporation*) del Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Gante (Bélgica) y el gas utilizado fue nitrógeno.

#### 2.3.- FASE LÍQUIDA.

La fase líquida constituye, junto con los reactivos sólidos en polvo, el segundo componente principal de un material de tipo cemento. Proporciona el medio adecuado para la disolución de los reactivos y para la precipitación de los productos de las reacciones de fraguado. Como las reacciones de fraguado de los cementos de fosfatos de calcio involucran procesos de hidratación de los reactivos y como el campo de utilización implica aplicaciones biomédicas, la fase líquida utilizada suele ser agua o alguna solución acuosa aproximadamente neutra.

En los cementos desarrollados en los capítulos 3 y 4 se ha utilizado agua bidestilada a la que se le realizaba un control rutinario de pH. Se utilizó un pH-metro *METROHM 691 - Metrohm Ltd.*

## 2.4.- TRANSICIÓN PASTA PLÁSTICA → PASTA ESPESA.

Una vez constituida la mezcla de las fases sólida y líquida a una determinada relación Líquido/Polvo (L/P), el cemento empieza a fraguar. El periodo inicial se caracteriza por una pérdida gradual de las características viscoelásticas del cemento y se ha denominado transición Pasta plástica→Pasta espesa. El fraguado del cemento depende a este nivel de las condiciones ambientales de humedad relativa y temperatura. El cemento se envejece, instantes después de la mezcla, en una solución de Ringer a 37 °C. Una solución de Ringer es una solución acuosa al 0.9% en peso de NaCl y se escoge junto con la temperatura de 37 °C para simular las condiciones fisiológicas a las que el cemento estará sometido al ser implantado. En este periodo inicial el cemento suele caracterizarse mediante el concepto de trabajabilidad y los tiempos de cohesión y de fraguado.

### 2.4.1.- TRABAJABILIDAD.

La trabajabilidad mide la facilidad con que el cemento se puede colocar y compactar. En el caso del cemento *Portland* se mide de distintas formas, como por ejemplo, la variación de la altura de una porción de cemento bajo su propio peso colocado en un cono o el grado de compactación de una masa de cemento cuando cae desde una altura fija en un cilindro <sup>(124)</sup>. En el caso de los cementos de fosfatos de calcio, no hay referenciados en la literatura criterios para definir cuantitativamente este parámetro. En esta investigación se ha tomado como criterio cualitativo la impresión subjetiva del mayor o menor esfuerzo necesario para obtener una buena mezcla, entre los ingredientes sólidos en polvo y el líquido, que resulte en una moldeabilidad adecuada de la pasta. En general, cuando la mojabilidad de la fase en polvo por el líquido es difícil se obtienen pastas poco fluidas, de características secas y no inyectables, mientras que cuando la mojabilidad de la fase en polvo por el líquido es excelente se obtienen pastas de cemento fluidas, de características húmedas e inyectables. Uno de los factores que permite graduar la mojabilidad de la fase en polvo por el líquido, y por lo tanto la trabajabilidad de las pastas, es la relación L/P.

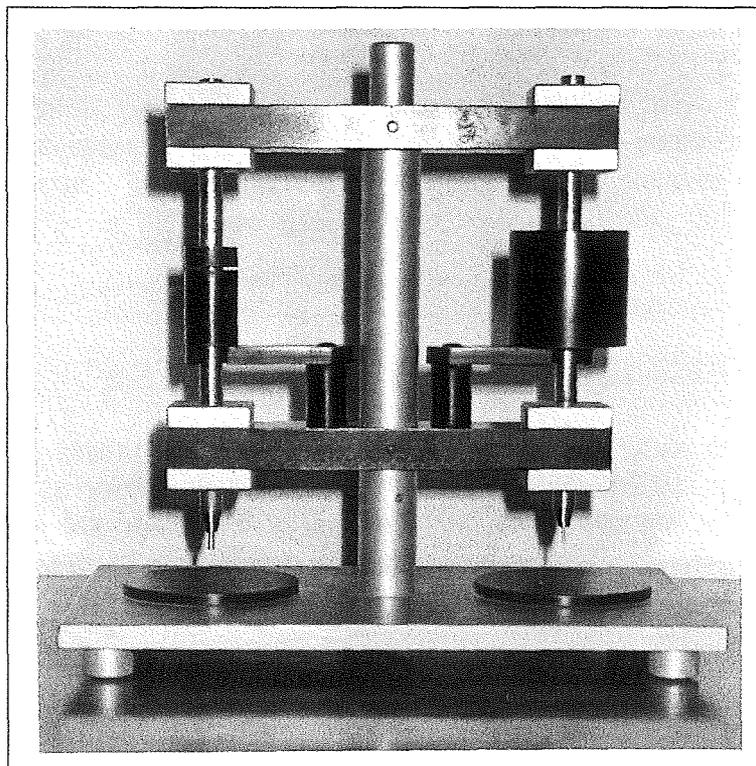
### 2.4.2.- TIEMPOS DE FRAGUADO.

El tiempo de fraguado de un cemento se define de forma operativa como el tiempo transcurrido para que la pasta de cemento presente una determinada resistencia a la penetración de una aguja. Se mide por tanto mediante pruebas de penetración. Como se ha ido viendo a lo largo del Capítulo 1 existen diversos procedimientos o normas para medir el fraguado del cemento, aunque las más utilizadas son las normas ASTM C191-92 (Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle) y ASTM C266-89 (Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Gillmore Needles).

La norma ASTM C191-92 opera con una aguja de Vicat de 5 cm de longitud y 1.13 mm de diámetro sostenida por una varilla de 300 g de peso. Se define el tiempo de fraguado como el tiempo transcurrido desde el comienzo de la mezcla hasta que la aguja no deja impresión visible sobre la superficie del cemento.

La norma ASTM C266-89 opera con dos agujas de Gillmore (ver Figura 2.2.). Una liviana de 113.4 g de peso y 2.13 mm de diámetro y otra más pesada de 453.6 g de peso y 1.06 mm de diámetro. El procedimiento es análogo al anterior. Se mezcla el polvo y el líquido durante un tiempo determinado y se deposita la pasta en un recipiente poco profundo. El tiempo transcurrido desde el comienzo de la mezcla hasta que la aguja liviana ya no deja impresión visible sobre una superficie plana de la pasta de cemento se conoce como tiempo inicial de fraguado (I). Análogamente, se define el tiempo final de fraguado (F) como el tiempo transcurrido hasta que la aguja pesada ya no deja impresión visible sobre la superficie del cemento. Traducido en números, I es el tiempo que tiene que transcurrir hasta que la pasta de cemento es capaz de soportar una presión estática aproximada de 0.3 MPa mientras que F es el tiempo que tiene que transcurrir hasta que la pasta de cemento es capaz de soportar una presión estática aproximada de 5 MPa. A todos los efectos prácticos, el tiempo inicial de fraguado medido con la aguja liviana de Gillmore es el mismo que se obtiene con la aguja de Vicat.

A lo largo de todo este trabajo experimental se ha utilizado la norma ASTM C266-89. La justificación reside en que I indica el final del periodo de moldeabilidad del cemento, que se caracteriza por la pérdida de las propiedades viscoelásticas que permiten el flujo de la pasta, mientras que F marca el límite de tiempo más allá del cual se puede tocar el cemento sin dañar seriamente la estructura recién formada. Es importante tener en cuenta que el tiempo de fraguado está afectado no sólo por la relación Líquido/Polvo y por el tiempo y velocidad de mezcla, sino también por factores tales como la temperatura y la humedad relativa del aire.



*Figura 2.2. Agujas de Gillmore. Equipo utilizado para medir los tiempos inicial y final de fraguado según la norma ASTM C266-89.*

### 2.4.3.- TIEMPO DE COHESIÓN.

El tiempo de cohesión ( $T_C$ ) se define <sup>(104)</sup> como el tiempo a partir del cual una muestra de cemento al ser sumergida en una solución de Ringer a 37 °C no se desintegra, conservando íntegramente su forma. Una condición necesaria para que un cemento óseo de fosfato de calcio pueda considerarse un buen candidato para ciertas aplicaciones clínicas es que el tiempo de cohesión sea menor que el tiempo inicial de fraguado ( $T_C < I$ ), donde la condición límite ideal sería que  $T_C$  tendiera a cero ( $T_C \rightarrow 0$ ). Este parámetro se determina por observación visual al ir sumergiendo en una solución de Ringer a temperatura ambiente pastillas de cemento de 10 mm de diámetro por 5 mm de altura a distintos intervalos de tiempo.

### 2.5.- TRANSICIÓN PASTA ESPESA → MASA SÓLIDA.

La transición Pasta espesa → Masa sólida engloba todo el proceso de endurecimiento del cemento con el tiempo y está comprendida entre la pérdida de las propiedades viscoelásticas de la pasta y el valor de saturación de las propiedades mecánicas. Este periodo se caracteriza por la evolución gradual de la microestructura cristalina del cemento, responsable de la ganancia de resistencia mecánica y del aspecto sólido del producto final.

#### 2.5.1.- CONTROL DEL pH.

La evolución del pH con el tiempo aporta datos importantes sobre la cinética de los procesos de disolución y precipitación de los reactivos y productos de la mezcla del cemento y se realiza, por facilidad, a relaciones L/P mucho mayores que la relación empleada en el cemento. Sin embargo, las conclusiones que se obtienen de estos ensayos pueden extrapolarse a la situación real de la pasta de cemento (ver Capítulo 1; págs. 41-44). Se utilizó un pH-metro *METROHM 691 - Metrohm Ltd.* controlado por ordenador.

#### 2.5.2.- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN Y CURVAS DE ENDURECIMIENTO.

El ensayo de compresión permite investigar el proceso de endurecimiento de la pasta de cemento durante la reacción de fraguado. Se ha utilizado una máquina universal de ensayos *INSTRON-4507* a una velocidad de ensayo de 1 mm/min. Los ensayos se han realizado sobre probetas cilíndricas de 12 mm de altura por 6 mm de diámetro.

#### 2.5.3.- CONGELACIÓN DE LA REACCIÓN.

La congelación de las reacciones de fraguado a intervalos de tiempo determinados permite analizar la evolución con el tiempo de los reactivos y de los productos en la mezcla de cemento mediante un estudio posterior de difracción de Rayos-X (DRX) o análisis de infrarrojos (IR), así como estudiar la evolución de la microestructura

cristalina. Todos estos datos permiten en conjunto obtener conclusiones importantes sobre los mecanismos de fraguado del cemento, así como estudiar las posibles correlaciones con las propiedades mecánicas.

Se han utilizado dos métodos para parar las reacciones de fraguado:

(a). Por inmersión en acetona:

Este es un método sencillo y económico. Consiste en sumergir en acetona las probetas de cemento a los tiempos seleccionados. La absorción de la acetona en el interior del cemento poroso elimina el agua sobrante y para los procesos de hidratación. Se procedió de la siguiente manera: las probetas de compresión se sumergían en acetona durante 1 hora y posteriormente se secaban en un horno a 37 °C. Una vez secas se molían si iban a ser analizadas por DRX o IR o se fracturaban si se iba a analizar la microestructura por microscopía electrónica de barrido (MEB).

(b). Por congelación en nitrógeno y liofilización:

En este método las probetas (10 mm de diámetro por 5 mm de altura) se congelaban en nitrógeno líquido a los tiempos determinados y seguidamente se liofilizaban. Al congelar en nitrógeno líquido se pretende que el agua de reacción del cemento se hiele de forma que no puedan proseguir los procesos de disolución y de hidratación. Después, el agua sólida pasa directamente a estado gaseoso mediante el proceso de liofilización, con lo que se asegura una total deshidratación de las muestras y la no progresión de las reacciones de fraguado. Se utilizó un liofilizador *Freeze dryer ALPHA 1-4 (Martin CHRIST GmbH)* del Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Gante (Bélgica).

Ambos métodos dieron resultados finales similares al aplicar sobre las muestras así preparadas el resto de ensayos (DRX, IR, MEB).

#### 2.5.4.- CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS INTERMEDIOS DE REACCIÓN.

Tanto si se aplica el método por inmersión en acetona como por congelación en nitrógeno y liofilización, las muestras obtenidas pueden caracterizarse químicamente por DRX o por IR.

##### 2.5.4.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

La caracterización por DRX permite seguir, a través de los patrones de difracción de las muestras en polvo, la evolución de los reactivos principales del cemento así como de los nuevos productos de reacción que se estén formando. Al igual que para la caracterización inicial de la pureza de los reactivos se utilizaron dos difractómetros diferentes (ver Apto. 2.2.3.).

#### 2.5.4.2.- ANÁLISIS DE INFRARROJOS.

Los análisis por IR pueden aportar datos complementarios sobre la detección de alguna fase de difícil detección por DRX. En esta investigación sólo se presentan algunos resultados de IR de aquellas muestras con aditivos de  $\text{CaCO}_3$  (ver Capítulo 4) donde se investigaba si la sustitución del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en la estructura apatítica de los productos de la reacción de fraguado era de tipo A (en posiciones OH) o de tipo B (en posiciones  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Se utilizó un espectrómetro *GALAXY FTIR* (Mattson Instruments) del Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Gante (Bélgica). Las muestras se preparaban en forma de obleas de bromuro de cesio (CsBr) donde se dispersaba la muestra que se quería analizar en una proporción aproximada de un 0.3% en peso.

#### 2.5.5.- CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

La caracterización microestructural se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-6400*. El análisis se llevó a cabo en muestras fraguadas que habían estado sumergidas en una solución de Ringer a 37 °C a distintos intervalos de tiempo. Se analizaron las superficies de fractura de probetas cilíndricas fracturadas en sección longitudinal. En algunos casos se analizó la superficie transversal plana, de probetas sin fracturar, que había estado en contacto directo con la solución de Ringer. Las superficies se recubrían con una capa de oro y se llevaban a observación a distintos aumentos para analizar la evolución de las estructuras cristalinas.

#### 2.6.- COMENTARIO FINAL.

En este capítulo se han ido introduciendo, a medida que se descendía de nivel en la Figura 1.12. (ver Capítulo 1), los materiales y métodos de caracterización utilizados en esta investigación. Esta forma de proceder describe el protocolo de trabajo necesario y suficiente para caracterizar el comportamiento *in vitro* de cualquier cemento de fosfato de calcio con posibles aplicaciones biomédicas. La batería de ensayos introducidos en cada subnivel permite conocer los mecanismos fisicoquímicos que controlan el proceso de fraguado del cemento y abre nuevas vías para una mejor optimización y modificación de los componentes principales del cemento y de sus variables de fabricación. El mejor entendimiento de estos mecanismos permite al investigador seguir trabajando en la línea de mejorar los tiempos de cohesión y de fraguado, de vital importancia para la aplicación *in vivo* del cemento, sin disminuir o quizás incluso aumentando las propiedades mecánicas finales del cemento, verdadero punto débil de este tipo de materiales.