

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.



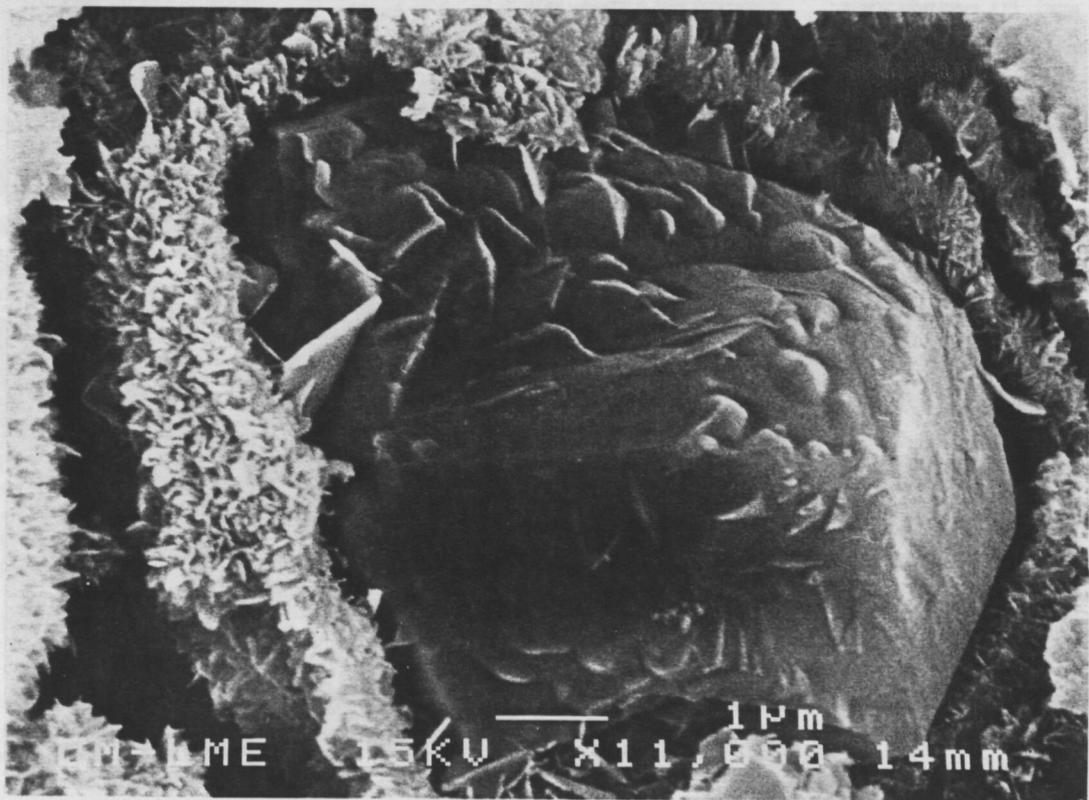


Figura 5.8 e).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 8 h de reacción

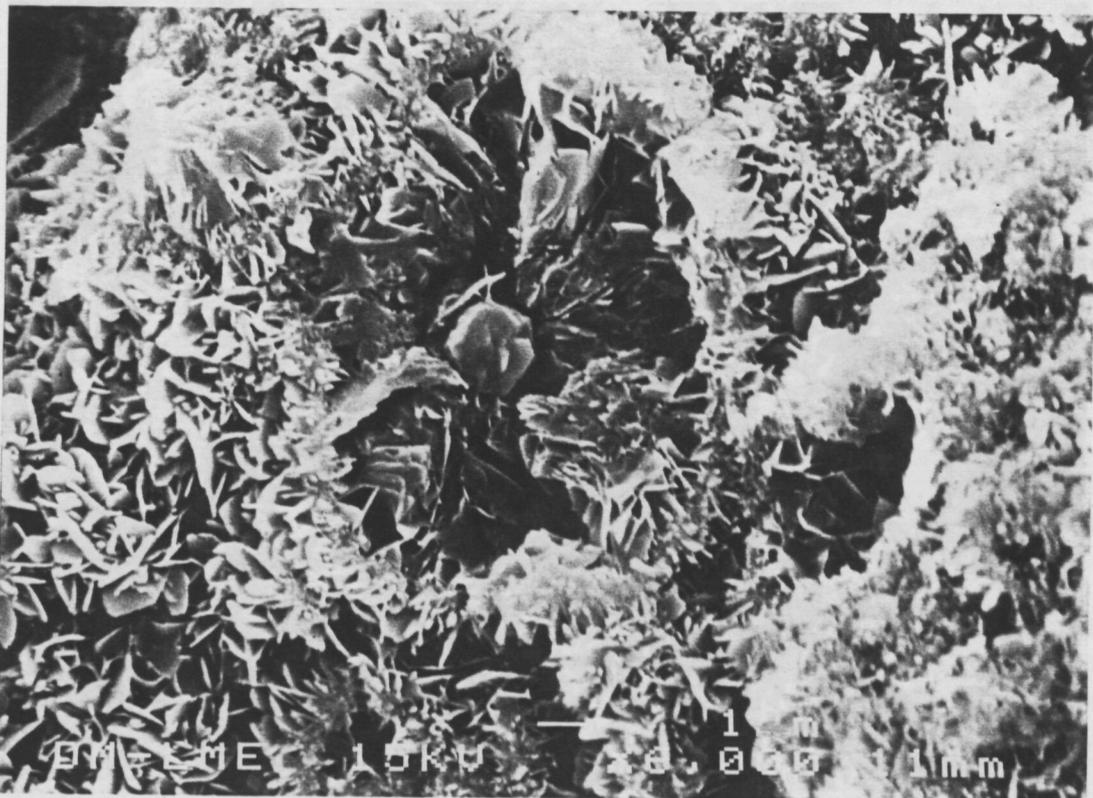


Figura 5.8 f).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 64 h de reacción



Figura 5.8 g).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 64 h de reacción

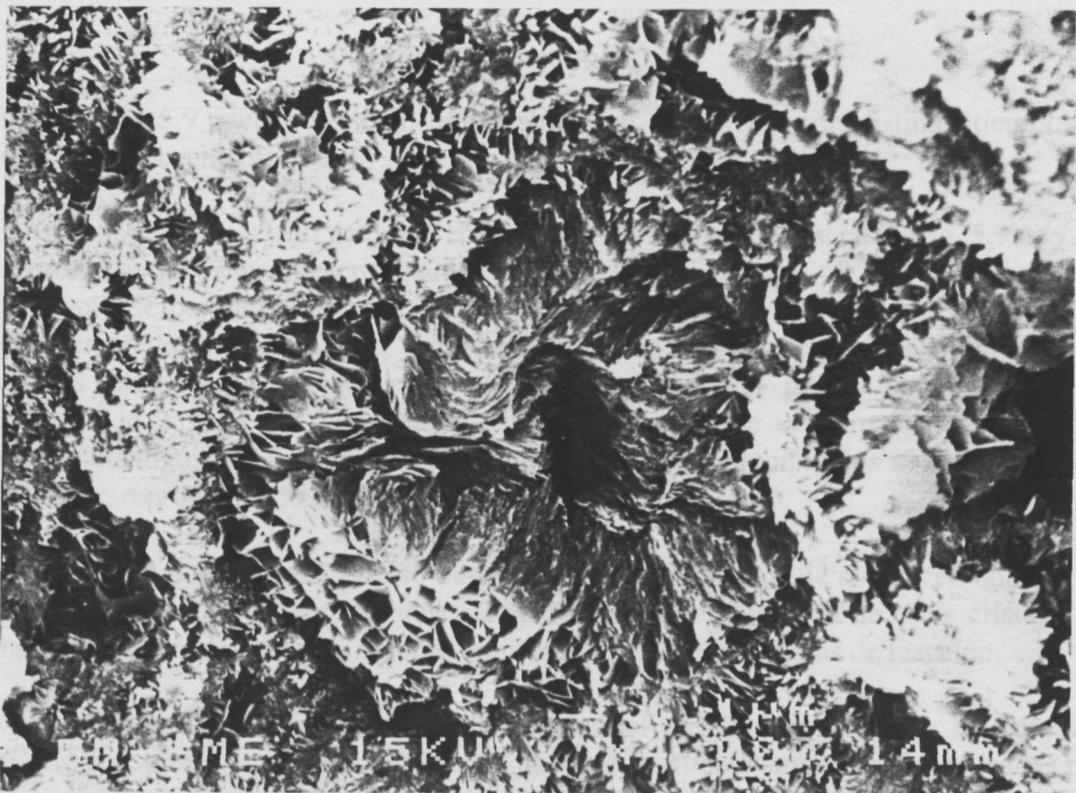


Figura 5.8 h).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 360 h de reacción



Figura 5.8 i).- Microestructura observada en el cemento H-g después de 360 h de reacción

En la Figura 5.9 pueden verse las microestructuras observadas tras distintos tiempos de reacción en el cemento H-f.

El aspecto que presenta el cemento H-f después de 2 horas de reacción (Fig. 5.9 a) y b)) es similar al que hemos descrito para el cemento H-g (Fig. 5.9 a)-c)). Sin embargo, al ser el tamaño de partícula del polvo inicial más pequeño en el cemento H-f, es menor el volumen vacío entre partículas y por tanto presenta una apariencia más compacta. En algunas zonas se ve la superficie de las partículas del polvo inicial al haberse desprendido la capa que las recubre. En otras zonas no se ven directamente, pero es posible distinguir su contorno debido a que los cristales precipitados se depositan a su alrededor, reproduciendo la topografía del polvo inicial.

Después de 8 horas de reacción se observan algunas partículas de  $\alpha$ -TCP en una matriz muy compacta de pequeños cristales (Fig. 5.9 c) y d). El tamaño de estos cristales es claramente inferior al que se observó en la muestra H-g tras 8 horas de reacción.

A las 64 horas apenas se detectan partículas del polvo inicial (Fig. 5.9 e)). En la matriz cristalina se observan algunas cavidades que probablemente antes estaban ocupadas por las partículas del polvo inicial. En algún caso alguna partícula de pequeño tamaño puede verse dentro de la cavidad. El tamaño de los cristales dentro de estas cavidades es mayor que el de la matriz.

Esta evolución se confirma al examinar la microestructura del cemento después de 360 horas de reacción (Fig. 5.9 f) y g)). Se observa que una matriz cristalina de aspecto bastante compacto, formada por cristales más pequeños que los que se observaban en el cemento H-g a las 360 horas de reacción (Fig. 5.9 h) e i)). Lo más llamativo es que hay una serie de cavidades que no están ocupadas por cristales. Como en la etapa anterior, dentro de algunas de ellas se aprecian cristales más grandes que los de la matriz (Fig. 5.9 f)). Parece que, contrariamente a lo que sucedía en el cemento H-g, las cavidades previamente ocupadas por partículas del polvo inicial no llegan a llenarse con los nuevos cristales que precipitan.

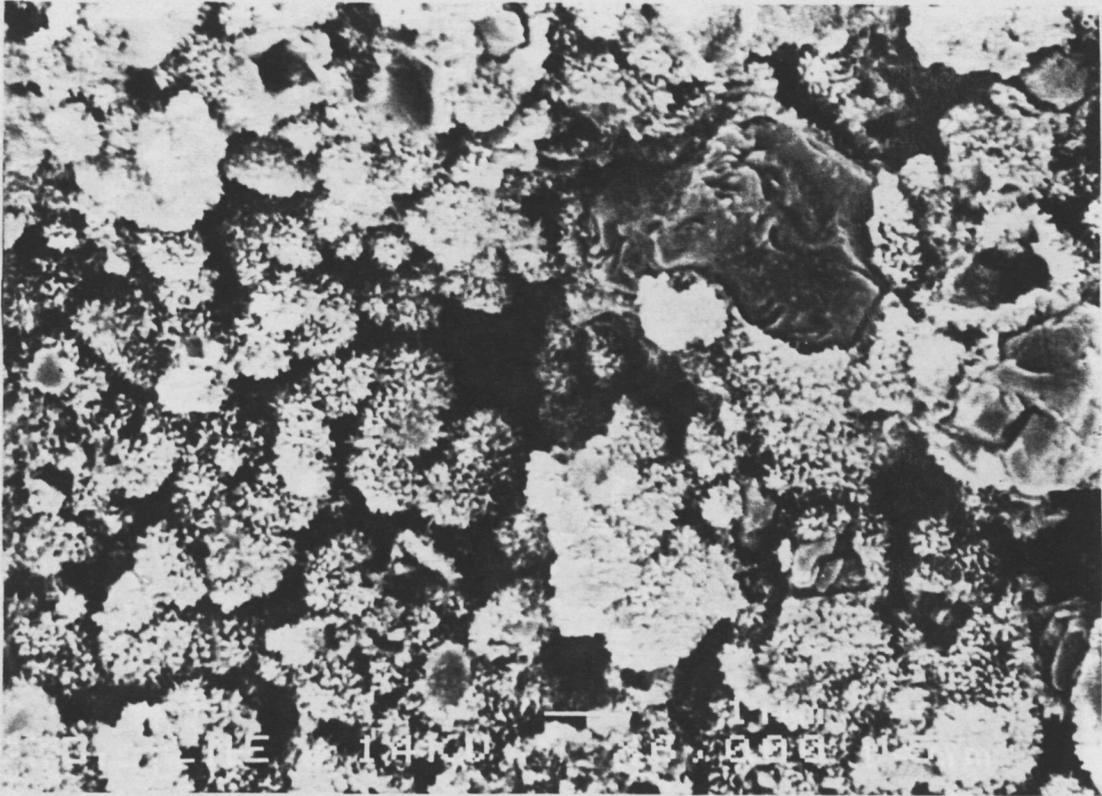


Figura 5.9 a).- Microestructura observada mediante MEB en una superficie de fractura del cemento H-f después de 2 h de reacción.

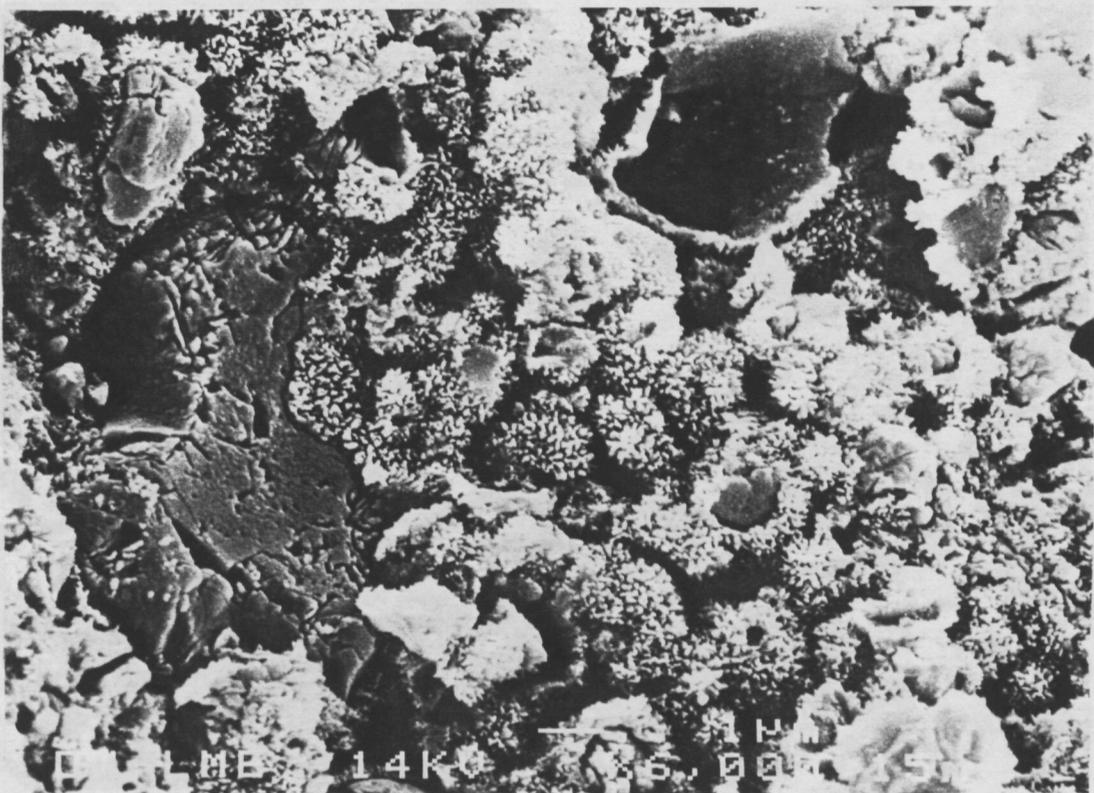


Figura 5.9 b).- Microestructura observada en el cemento H-f después de 2 h de reacción.

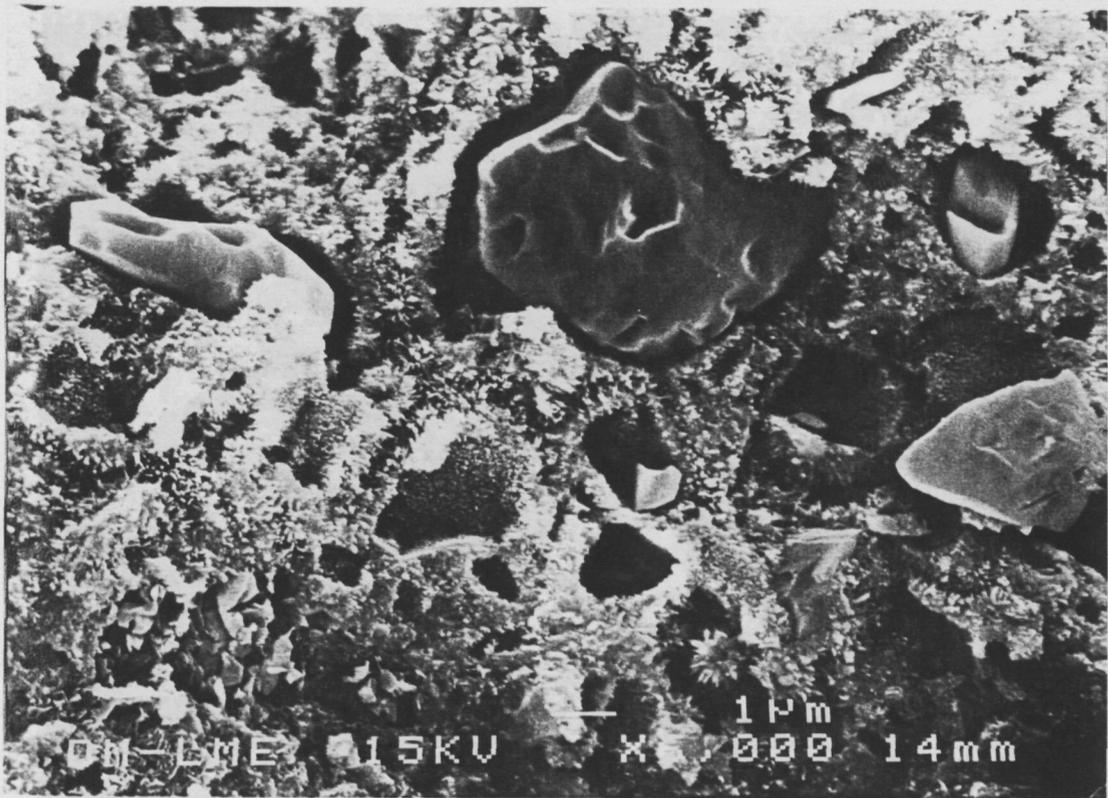


Figura 5.9 c).- Microestructura observada en el cemento H-f después de 8 h de reacción.

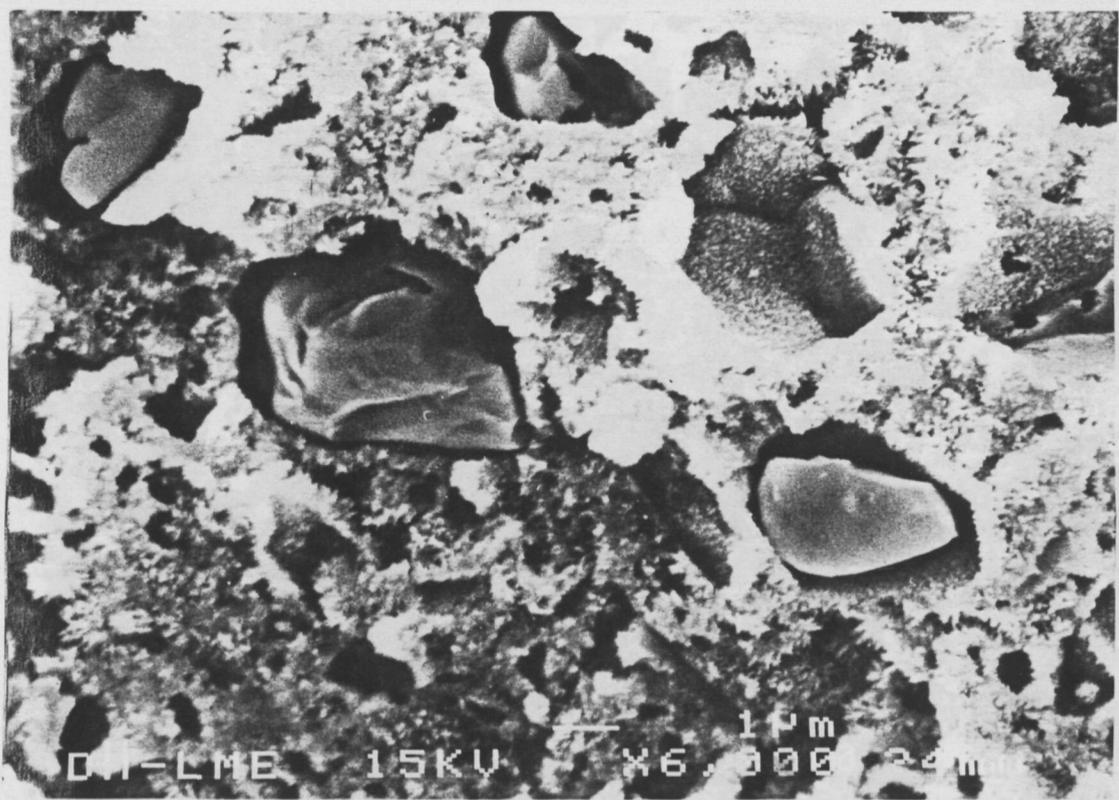


Figura 5.9 d).- Microestructura observada en el cemento H-f después de 8 h de reacción.

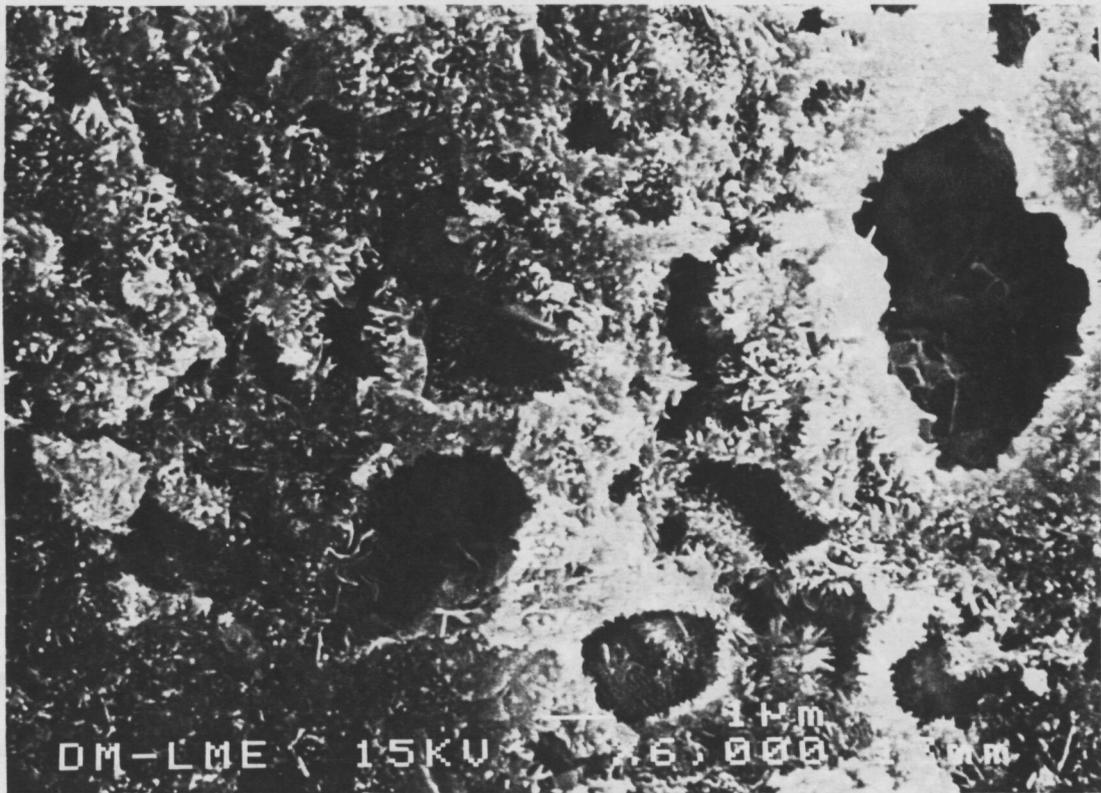


Figura 5.9 e).- Microestructura observada en el cemento H-f después de 64 h de reacción.

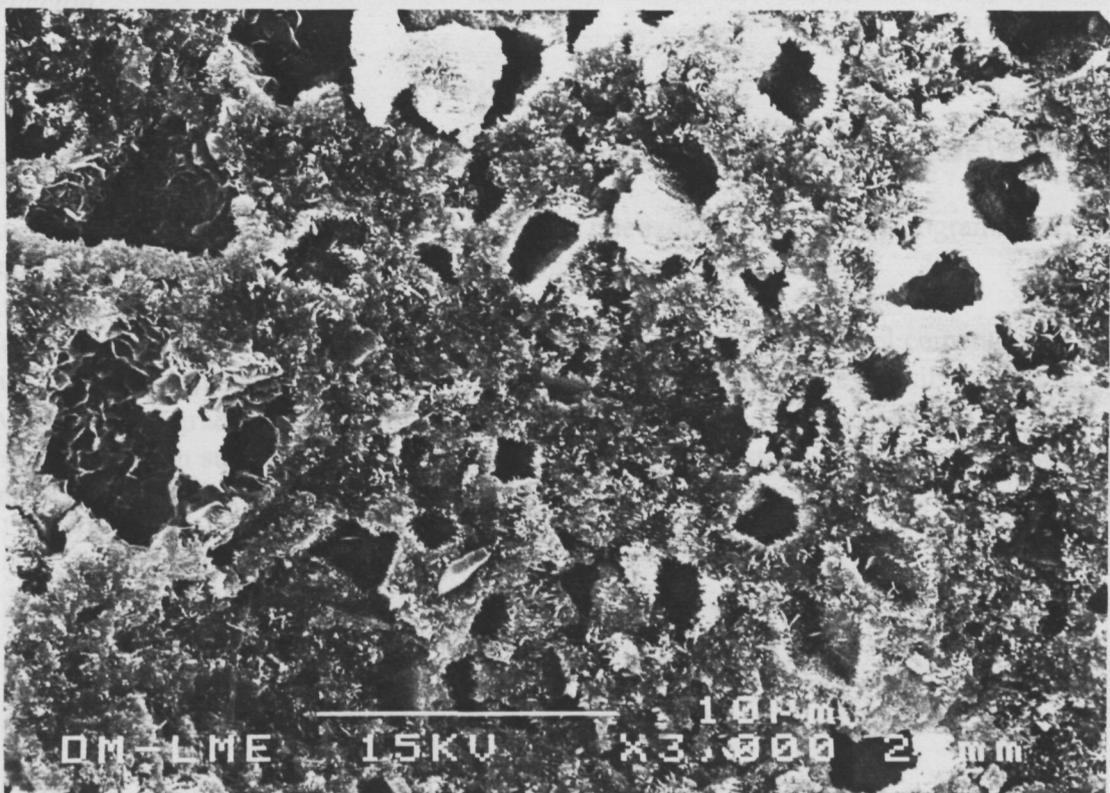


Figura 5.9 f).- Microestructura observada en el cemento H-f después de 360 h de reacción.

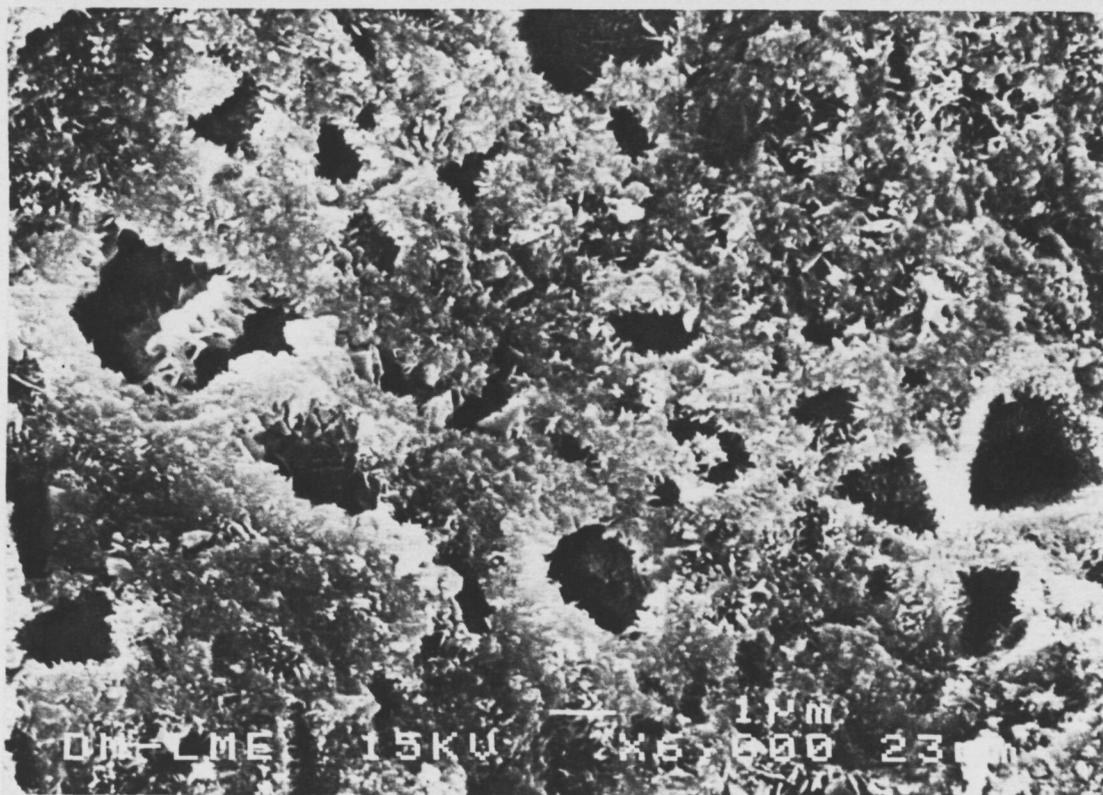


Figura 5.9 g).- Microestructura observada en el cemento H-f después de 360 h de reacción.

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

En las Figuras 5.10 a) y b) y 5.11a) y b) pueden verse los difractogramas de los cementos H-g y H-f correspondientes a distintos tiempos de reacción.

La diferencia de altura y anchura de los picos del polvo de partida del cemento ( $t = 0h$ ) dificulta la comparación directa de ambas series. Sin embargo, es posible estimar la evolución del grado de reacción comparando la altura de los picos de  $\alpha$ -TCP de una misma serie con su valor inicial, aplicando el método del estándar externo como se hizo en el Capítulo 4 al estudiar la cinética del proceso.

Figura 5.10 a).- Difractogramas de rayos X del cemento H-g para distintos tiempos de reacción.

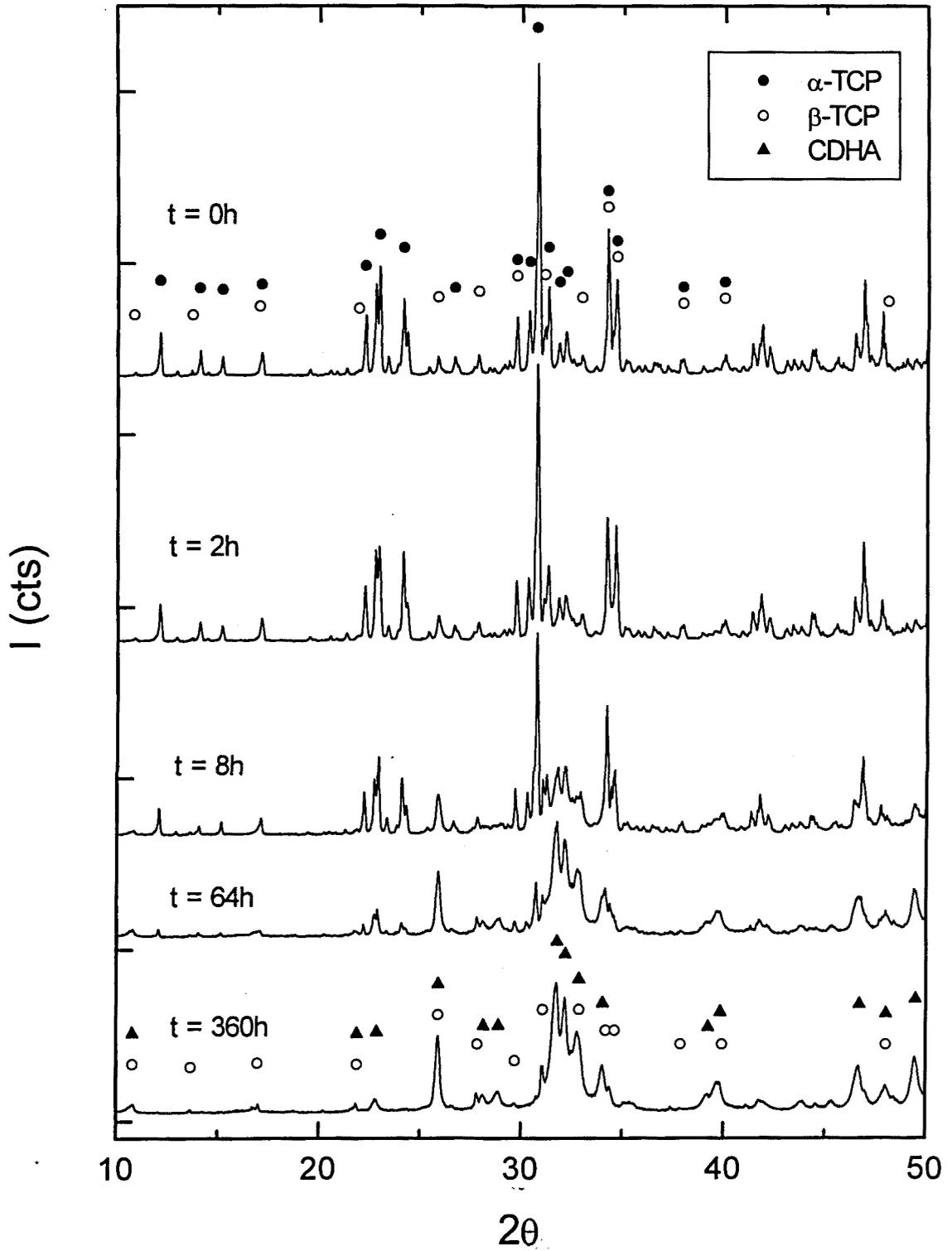


Figura 5.10 a).- Difractograma de rayos X del cemento H-g para distintos tiempos de reacción.

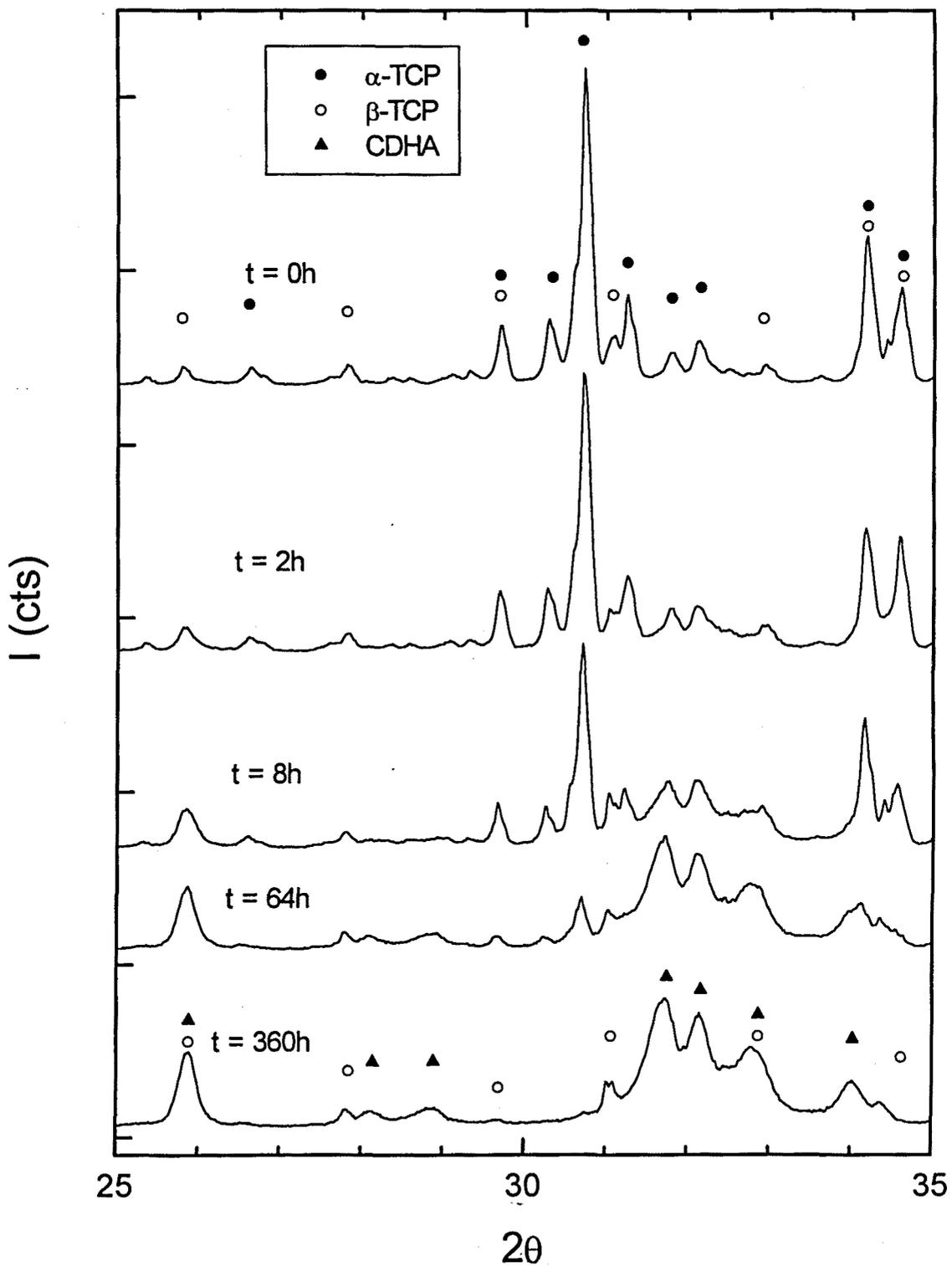


Figura 5.10 b).- Ampliación de la Figura anterior.

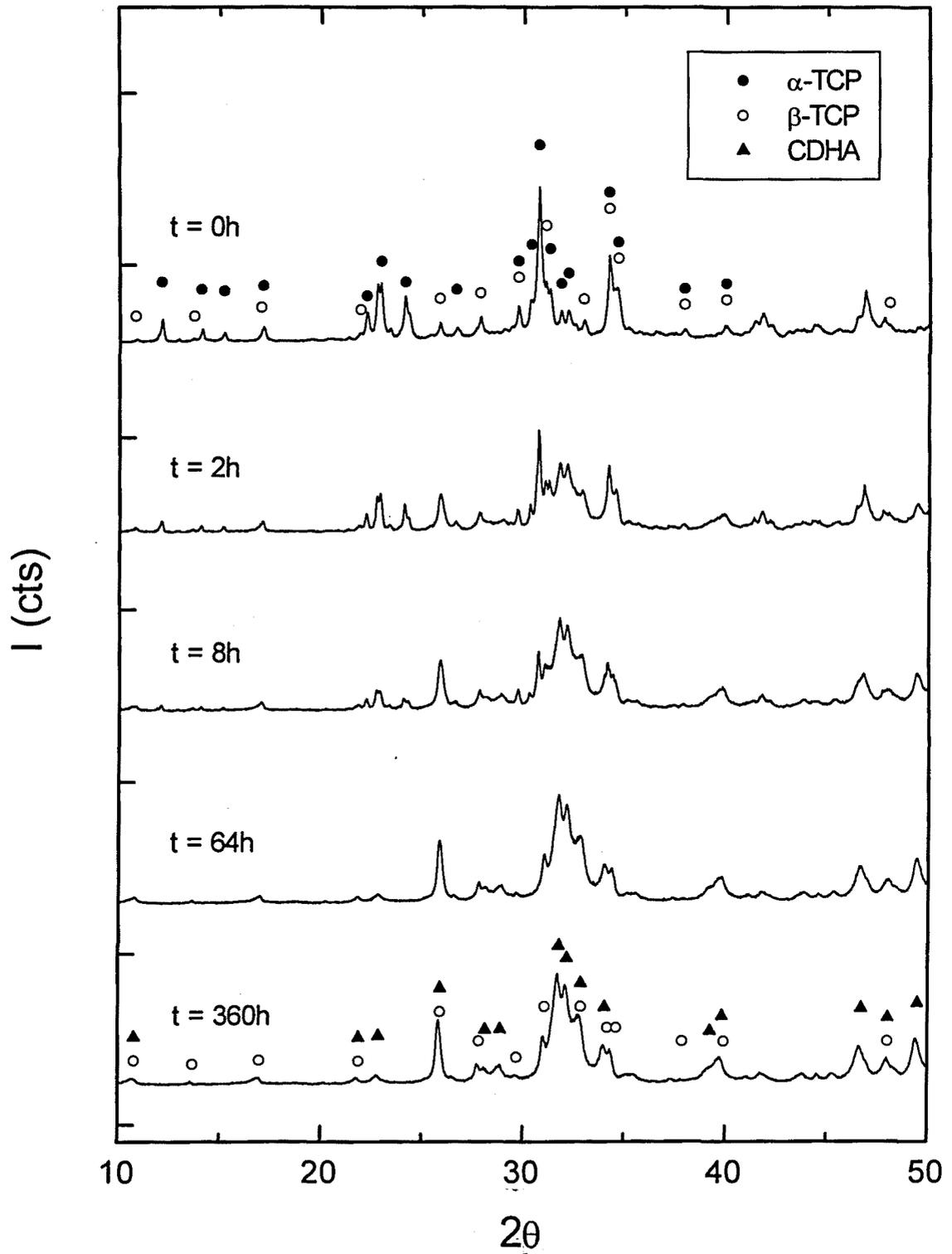


Figura 5.11 a).- Difractograma de rayos X del cemento H-f para distintos tiempos de reacción.

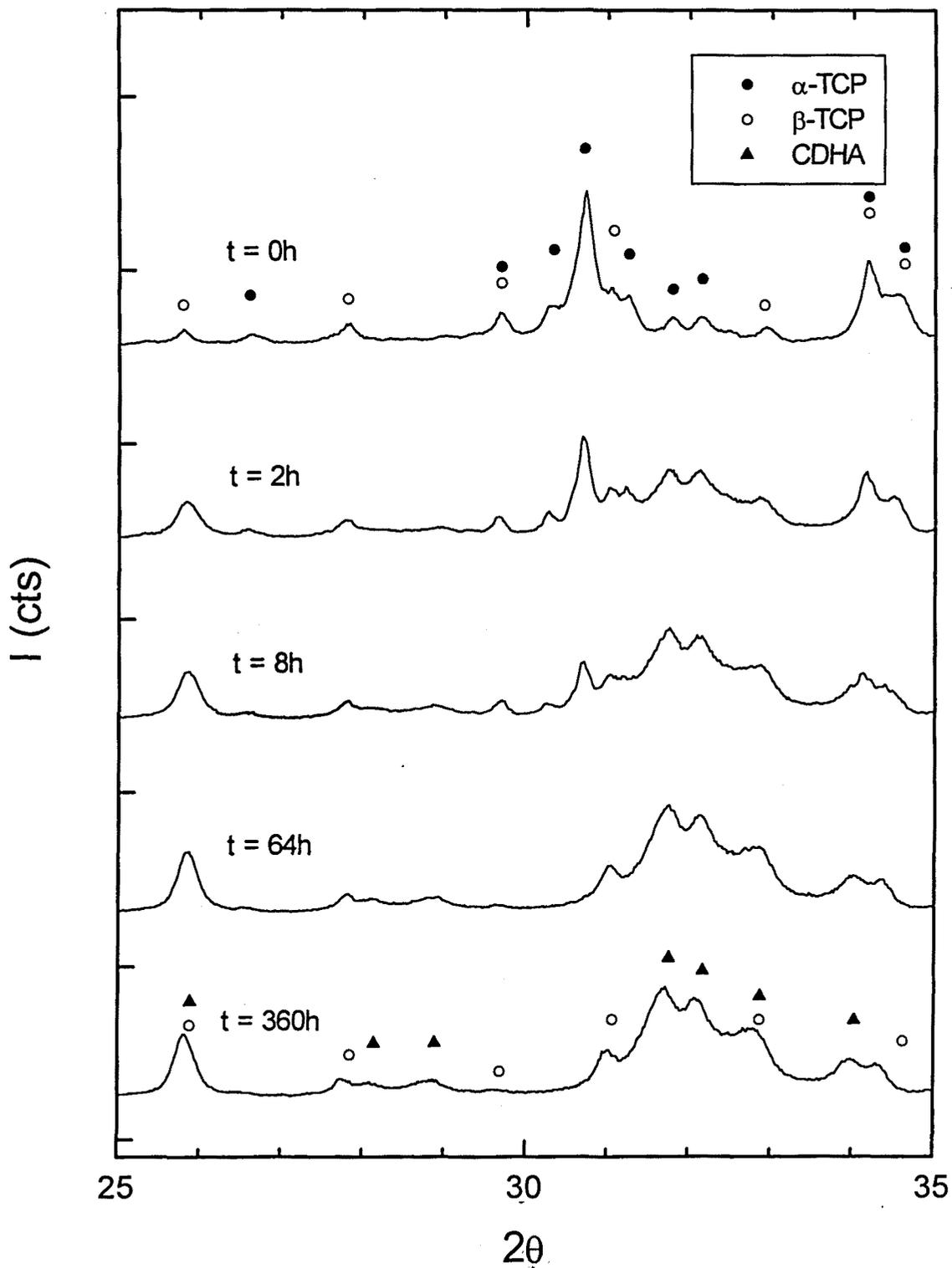
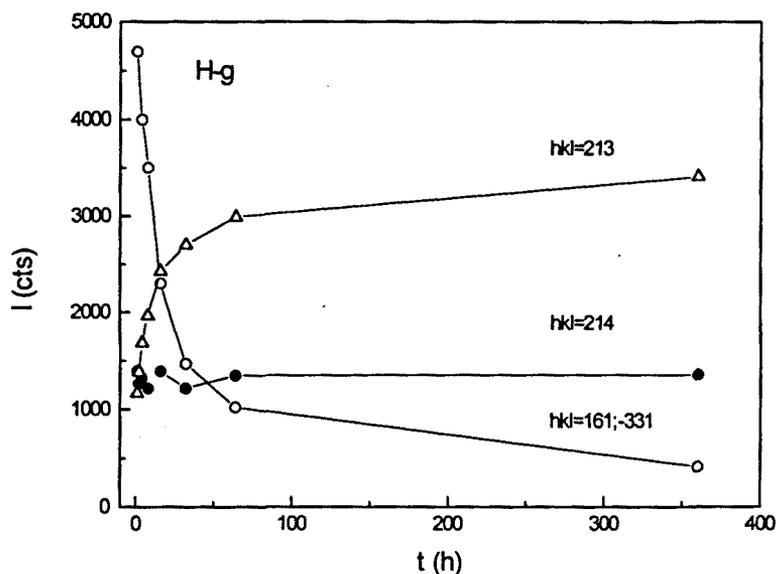


Figura 5.11 b).- Ampliación de la Figura anterior

El comportamiento de los picos es análogo al observado en ese estudio cinético, lo cual permitirá hacer las mismas hipótesis de trabajo que se hicieron en aquel caso. En el polvo inicial se detectan únicamente picos correspondientes al  $\alpha$  y  $\beta$ -TCP. La altura de los picos de  $\alpha$ -TCP decrece a medida que avanza el tiempo de reacción, aumentando la de los picos de CDHA. La altura de los picos de  $\beta$ -TCP se mantiene aproximadamente constante durante todo el proceso, lo que permite concluir que no participa en la reacción de fraguado del cemento. Después de 360 horas de reacción, en los dos cementos se detectan únicamente picos que pueden ser atribuidos al  $\beta$ -TCP y a la CDHA. No se detectan picos de  $\alpha$ -TCP. En la Figura 5.12 a) y b) se representa la evolución de la intensidad de un pico de cada una de las fases que coexisten durante la transformación del cemento, para las dos granulometrías del polvo inicial.

a)



b)

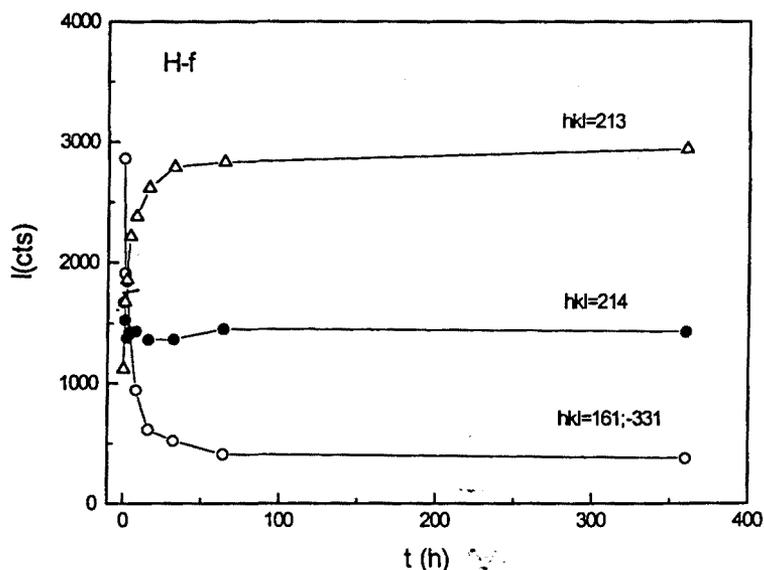


Figura 5.12.- Intensidad de un pico representativo de  $\alpha$ -TCP ( $\circ$ ), de  $\beta$ -TCP ( $\bullet$ ) y de CDHA ( $\Delta$ ) en los difractogramas de rayos X en función del tiempo de reacción para los cementos a) H-g y b) H-f.

Los valores del porcentaje de reacción R (%) alcanzados por los cementos H-g y H-f después de diversos tiempos de reacción, calculados aplicando las expresiones (2.31) a (2.33) a partir de la intensidad de los picos seleccionados (Tabla 4.5) se recogen en la Tabla 5.5.

*Tabla 5.5.- Porcentaje de hidrólisis en función del tiempo para los cementos H-g y H-f. (Entre paréntesis la desviación típica de la media)*

tiempo (h)	H-g R (%)	H-f R (%)
0	0	0
1	1,8 (3,9)	41,8 (2,4)
2	14,3 (1,7)	47,6 (2,2)
4	27,8 (4,1)	63,2 (2,2)
8	37,4 (1,6)	74,2 (1,6)
16	65,5 (1,7)	91,9 (0,5)
32	79,1 (2,5)	97,4 (0,7)
64	86,5 (0,8)	99,3 (0,3)
360	100	100

Como en el caso del estudio cinético desarrollado en el Capítulo 4, la evolución temporal del porcentaje de reacción del cemento se ha ajustado, mediante regresión por mínimos cuadrados ponderados, a una ecuación del tipo:

$$R(\%) = \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \cdot 100 \quad (5.2)$$

Los valores estimados para  $\tau$  para un nivel de confianza del 95% para los cementos H-g y H-f, así como la desviación tipo residual  $s_R$  de cada ajuste se recogen en la Tabla 5.6.

*Tabla 5.6.- Parámetros de ajuste de las curvas del porcentaje de reacción para los cementos H-g y H-f*

CEMENTO	$\tau$ (h)	$s_R$ (%)
H-g	20,5 (0,6)	7,46
H-f	5,5 (0,1)	12,41

En la Figura 5.13 pueden observarse los valores del porcentaje de reacción y las curvas ajustadas.

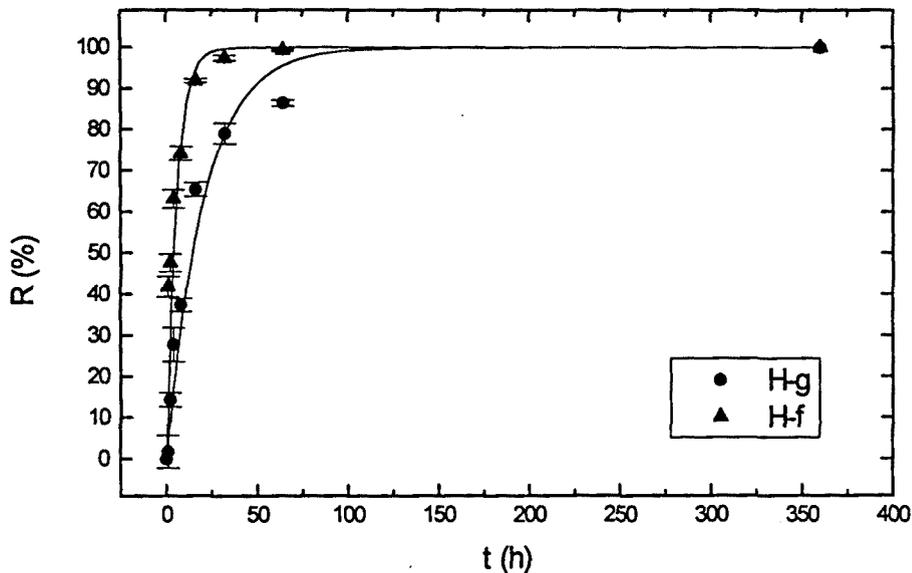


Figura 5.13.- Evolución temporal del porcentaje de reacción  $R(\%)$  para los cementos H-g y H-f.

Como se desprende de la Figura, el modelo es aceptable para valores pequeños del tiempo, pero no describe adecuadamente el periodo de saturación, especialmente en el caso del cemento de grano grueso. Derivando la expresión (5.2) se obtiene de forma inmediata que el valor de la pendiente de la curva en el origen, que nos da información acerca de la velocidad de reacción en las etapas iniciales, es  $100/\tau$ . La pendiente en el origen vale  $4,9 \text{ s}^{-1}$  para el cemento H-g y  $18,2 \text{ s}^{-1}$  para el cemento H-f. Así pues, se puede concluir que el tamaño de partícula del cemento afecta la velocidad de reacción en las etapas iniciales, aumentándola en un factor 4.

#### 5.4. DISCUSIÓN

Un primer punto que cabe destacar es el efecto de los dos protocolos de molido seguidos sobre el tamaño de partícula del polvo inicial del cemento. Los resultados del estudio de la distribución del tamaño de partícula mediante difracción láser (Figuras 5.3 y 5.4) y las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 5.2) coinciden en señalar que aunque la dispersión de tamaños de partícula es similar para las dos muestras, como era de esperar en polvos que han sido molidos en un mismo molino [4], el molido 9.180.180 aumenta de forma drástica el número de partículas de tamaño inferior a las  $3 \mu\text{m}$ .

La disminución del tamaño de partícula con el molido más severo se refleja en el difractograma obtenido para las muestras de polvo inicial de los cementos H-g y H-f, representados en la Figura 5.1. La única diferencia que hay entre las dos muestras es el protocolo de molido seguido. Por tanto, la disminución que se observa en la altura de los picos de la muestra H-f respecto a la H-g y su ensanchamiento deben ser atribuidos a la reducción del tamaño de los cristales de  $\alpha$ -TCP a causa del molido.

La evolución del pH para los dos tipos de polvo en la solución empleada como líquido del cemento en una relación líquido/polvo de 200 ml/g no nos da información directa sobre este parámetro en el cemento, en el que la relación líquido/polvo empleada es de 0,32 ml/g. En el caso del cemento, es lógico pensar que se dará una gran variación del pH en función de la zona en la que nos encontremos, y más que de un pH global habría que hablar de pHs locales. Sin embargo, la medida obtenida puede dar una estimación del rango de variación del pH en la pasta, y en cualquier caso habría que pensar que una menor relación L/P llevaría a una disminución más rápida del pH hacia el valor de 8,6, propio del pH del TCP en agua destilada (cfr. Figura 7.3). Por otra parte, los resultados de la Figura 5.6 indican que el tamaño de partícula del polvo tiene un efecto sobre la variación de pH a causa de la disolución de las partículas, aunque resulta poco importante al verse amortiguado por el efecto tampón de la disolución empleada.

Una consecuencia destacable de la disminución del tamaño de partícula del polvo del cemento en su comportamiento es la reducción de los tiempos de fraguado, como se muestra en la Tabla 5.2. Este resultado está de acuerdo con la tendencia observada en el estudio estadístico desarrollado en el Capítulo 2, aunque aquí se manifiesta más claramente al ser mayor el rango de variación de tamaños de partícula del cemento.

Como se ha explicado en la parte de la introducción dedicada al fraguado de los cementos, este proceso es el resultado de una serie de interacciones de distintos tipos que se producen en la pasta del cemento. El tamaño de partícula del polvo puede influir en distintos sentidos, tendiéndose a reducir el tiempo de fraguado al disminuir el tamaño de partícula del cemento. Por una parte, al aumentar la superficie específica de las partículas de cemento presentes en la pasta fresca serán mayores las fuerzas superficiales atractivas entre las mismas [9]. Además, la mayor superficie específica disponible para la adsorción de agua en el cemento con tamaño de partícula menor podría contribuir a reducir la fluidez de la pasta, disminuyendo a su vez el tiempo de fraguado. Por otra parte, los efectos iniciales de la reacción química son mayores en el cemento más fino, puesto que las partículas de pequeño tamaño se disolverán antes, aumentando la concentración de iones en la solución y anticipando la precipitación de pequeños cristales, contribuyendo así a acelerar el fraguado del cemento.

En cuanto al tiempo de cohesión, también experimenta una disminución al aumentar la superficie específica del cemento. Como se ha descrito en el Capítulo 1, el tiempo de cohesión surge como resultado del balance entre las fuerzas cohesivas que mantienen unidas a las partículas de la pasta del cemento y las fuerzas de capilaridad del fluido circundante. Los fenómenos fisicoquímicos mencionados en el párrafo anterior, que contribuyen a reducir el tiempo de fraguado, es de esperar que afecten en el mismo sentido al tiempo de cohesión, al favorecer las fuerzas cohesivas en la pasta del cemento.

Por otra parte, el coeficiente de permeabilidad de un cuerpo sólido poroso es inversamente proporcional al cuadrado de la superficie específica de reacción (ecuación de Kozeny-Carman, (1.3)). La disminución del coeficiente de permeabilidad significa que aumentará la dificultad de circulación del fluido a través de la pasta del cemento, lo que implica que será menor la cantidad de agua adsorbida y consecuentemente disminuirá la presión separadora derivada de la misma, según el mecanismo descrito en el Capítulo 1.

La influencia del tamaño de partícula, o mejor, de la superficie específica de reacción, sobre la cinética de hidrólisis del cemento que se acaba de mencionar puede resumirse con la Figura 5.13, en la que se representa la evolución del porcentaje de reacción R (%) en función del tiempo de reacción (h). Un primer hecho que hay que señalar es que en los dos cementos la transformación después de 360 horas de reacción es total. No se detectan picos atribuibles al  $\alpha$ -TCP, y sólo se detecta la presencia de  $\beta$ -TCP y CDHA. Sin embargo, aunque se puede decir que en ambos casos la transformación se ha completado en un tiempo inferior a 360 horas, la cinética de reacción ha sido muy distinta para el cemento de partícula gruesa y el de partícula fina.

Se pueden destacar dos efectos principales del tamaño de partícula del cemento sobre la cinética de reacción del mismo:

- a) un aumento de la pendiente de la zona inicial, en la que se observa una relación lineal entre R y t, al aumentar la superficie específica de reacción;
- b) la extensión de este periodo hasta valores más elevados de R, también al aumentar la superficie específica de reacción.

Este tipo de comportamiento es comprensible si se tiene en cuenta que, como muestran las micrografías tomadas a distintos tiempos de reacción (Figuras 5.8 y 5.9), la reacción tiene lugar en la superficie de las partículas sólidas. Por tanto, cuanto menor sea el tamaño de la partícula de un cemento, mayor es la superficie que entra en contacto con el agua en proporción a su masa, y por tanto más rápido es el proceso de hidrólisis y mayor es la proporción del cemento que reacciona en esta primera etapa, antes de que el progreso de la transformación se vea obstaculizado por la acumulación de los productos de reacción que recubren el material sin reaccionar. Hay que señalar que en la hidratación del silicato tricálcico, ampliamente estudiada por tratarse de uno de los componentes del cemento Portland, se da un comportamiento análogo al descrito [3].

En el Capítulo 4 se estudió la cinética de reacción del cemento H. En esa ocasión se trabajó sobre un cemento que tenía un tamaño de partícula intermedio entre los dos cementos que son objeto de este estudio, y una superficie específica de  $(2,14 \pm 0,06)$  m<sup>2</sup>/g. En la Figura 5.14 se representa en una misma gráfica la evolución temporal del porcentaje de reacción de los tres cementos. Hemos codificado el cemento de tamaño de partícula intermedio como H-m.

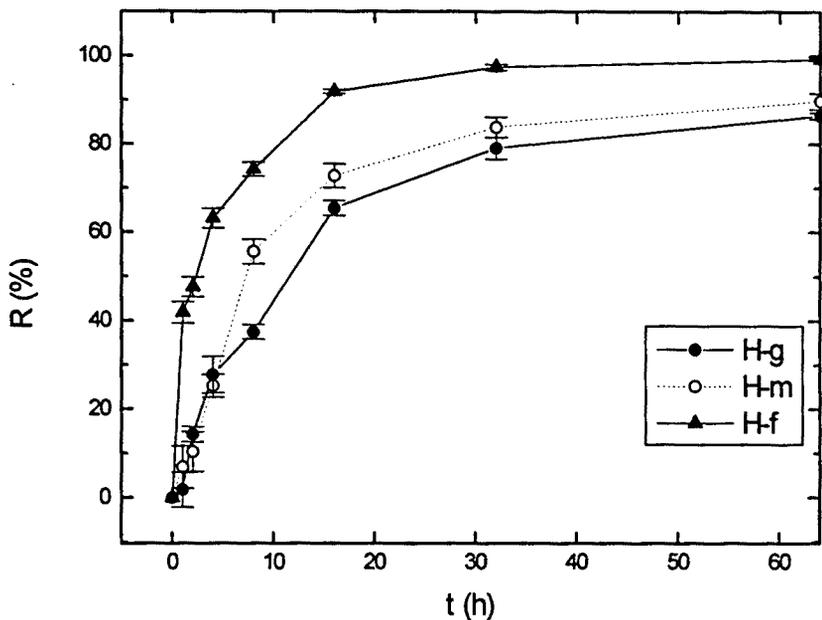


Figura 5.14.- Evolución temporal del porcentaje de reacción para los cementos H-g, H-m y H-f con granulometría del polvo inicial de tamaño decreciente ( $H-g > H-m > H-f$ ).

Como era de esperar, en términos generales el porcentaje de hidrólisis del cemento H-m para cada tiempo tiene un valor intermedio entre los del cemento H-g y H-f. Sin embargo, se observa un comportamiento anómalo para las etapas iniciales de la reacción, en las cuales, contrariamente a lo que cabría esperar, el porcentaje de hidrólisis es mayor para el cemento H-g que para el cemento H-m. Esta anomalía se puede explicar teniendo en cuenta que el método experimental seguido para detener la reacción de fraguado no fue el mismo para la muestra H-m y para las muestras H-g y H-f. En el primer caso se aplicó la congelación y liofilización de las probetas, mientras que en el segundo se utilizó el temple en acetona. El hecho de que el porcentaje de reacción alcanzado en las primeras horas de reacción sea superior para el cemento H-g que para el cemento H-m podría indicar que el temple en acetona es menos efectivo para detener la reacción de fraguado, que la congelación y liofilización de la muestra.

En el Capítulo 4 se mostró que la resistencia mecánica del cemento es consecuencia de la hidrólisis del  $\alpha$ -TCP, que da como resultado la precipitación de cristales de CDHA, que al entrelazarse entre sí producen la consolidación del cemento. Por tanto, es lógico que si el tamaño de partícula del cemento afecta a la velocidad de reacción del reactivo, afecte en el mismo sentido a la velocidad con la que el cemento endurece, como se pone de manifiesto en la Figura 5.7. Es claro que el tamaño de partícula del polvo inicial afecta de forma muy significativa a la velocidad de endurecimiento del cemento, especialmente en los estadios iniciales de la reacción. Este efecto de la granulometría del polvo sobre la resistencia a la compresión tiende a disminuir a medida que aumenta el tiempo de reacción, obteniéndose valores de saturación bastante similares para los cementos H-f y H-g al cabo de 360 h de reacción. La Figura 5.15 ilustra cómo el efecto

del tamaño de partícula del polvo inicial sobre la resistencia a la compresión del cemento es más acusado a tiempos cortos, tendiendo a neutralizarse cuando la resistencia llega a los valores de saturación.

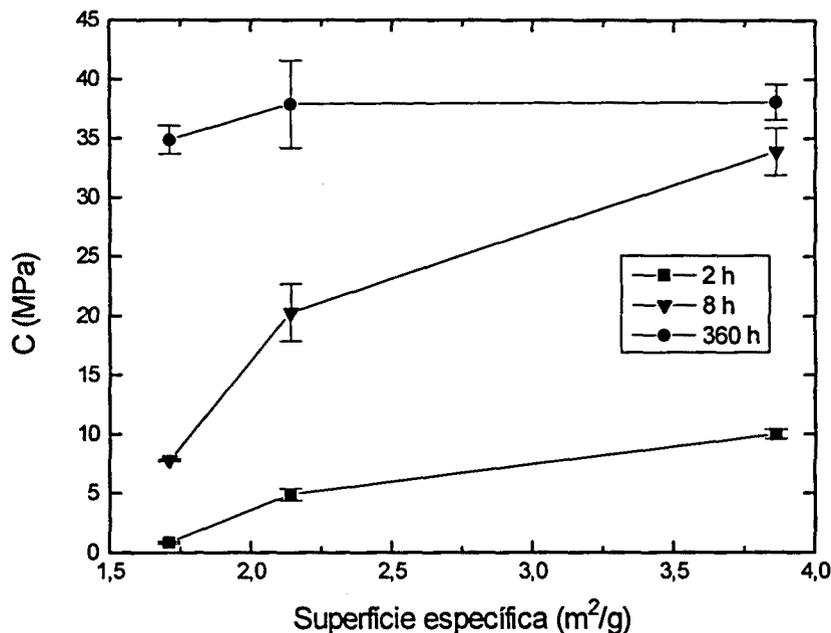


Figura 5.15.- Influencia de la superficie específica de reacción del cemento sobre la resistencia a la compresión alcanzada a distintos tiempos de reacción.

Un punto que hay que hacer notar es que la influencia del tamaño de partícula del cemento incide principalmente en el proceso de endurecimiento en sí mismo, pero es poco importante en la resistencia final del producto fraguado. De ahí que no se detectara como un factor altamente significativo al llevar a cabo el estudio estadístico de las variables del cemento.

Un comportamiento análogo se observa en el cemento Portland, para el que es sabido que cuánto más fino es el polvo del cemento mayor es la velocidad de endurecimiento del mismo, igualándose los valores de resistencia a tiempos largos [2]. De hecho, el cemento Portland de endurecimiento rápido se diferencia del ordinario, además de en las proporciones de los componentes de la fase en polvo, en la superficie específica de reacción: mientras el ordinario tiene una superficie específica de 0,3-0,4 m<sup>2</sup>/g, para el de endurecimiento rápido es de unos 0,5 m<sup>2</sup>/g [1].

En la Figura 5.16 se representa la resistencia a la compresión en función del porcentaje de reacción para los cementos H-g y H-f y para el cemento H-m.

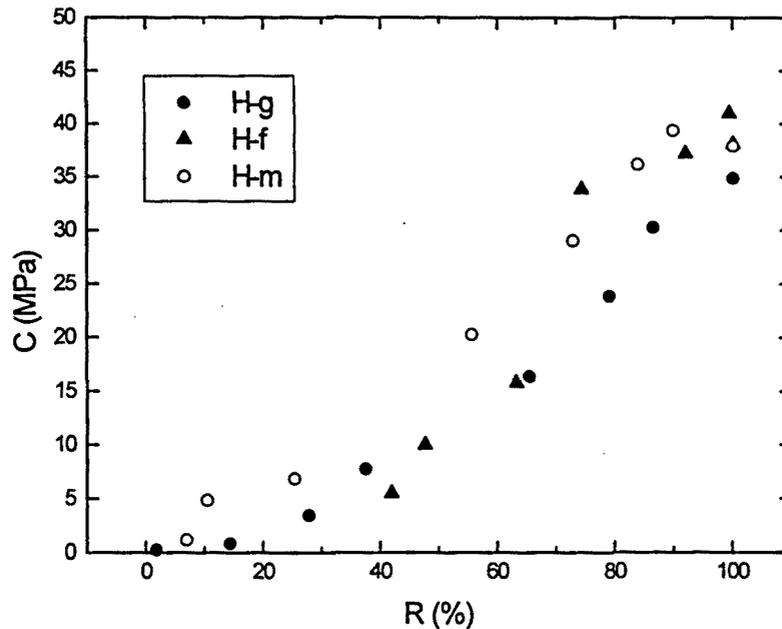


Figura 5.16.- Resistencia a la compresión en función del porcentaje de reacción para los cementos H-g y H-m y H-f.

Se observa una tendencia general común en la relación entre la resistencia a la compresión y el porcentaje de reacción del cemento, que parece indicar que principalmente la resistencia del cemento es función de la cantidad de material que se ha hidrolizado. Así, cabría hacer una estimación aproximada del grado de reacción del cemento a partir del valor de la resistencia a la compresión. Hay que señalar que algunos estudios han constatado también la posibilidad de establecer una relación lineal entre la resistencia y el grado de reacción para el cemento Portland, fijadas la composición química del cemento, la relación líquido-polvo y el sistema de ensayo de la resistencia mecánica [4].

Sin embargo, es necesario verificar si efectivamente todos los puntos experimentales se ajustan a un único modelo o si, en cambio, hay que adoptar modelos distintos en función del tamaño de partícula del cemento. Con este fin se ha ajustado un modelo a los datos para los tres tamaños de partícula del polvo del cemento en conjunto, utilizando variables indicadoras [10]. El objetivo es determinar si las rectas que se ajustan a cada tamaño de partícula tienen la misma pendiente y/o intersección con el origen, o bien si por el contrario son distintas.

El modelo ajustado es el siguiente:

$$C = \beta_0 + \beta_1 R + \beta_2 g + \beta_3 f + \beta_4 R \cdot g + \beta_5 R \cdot f \quad (5.3)$$

donde C es la resistencia a la compresión, R es el porcentaje de reacción, y g y f son las variables indicadoras, siendo g=1 para las observaciones correspondientes al cemento

H-g y  $g=0$  para el resto, y  $f=1$  para las observaciones correspondientes al cemento H-f y  $f=0$  para el resto; los parámetros  $\beta_i$  son los parámetros de ajuste del modelo.

Además de englobar los modelos correspondientes a cada tipo de cemento, el ajuste de la expresión (5.3) permite saber si éstos son iguales o si por el contrario se trata de modelos estadísticamente distintos.

Los modelos correspondientes a cada tipo de cemento que se deducen de la ecuación (5.3) son los siguientes:

$$\text{para el cemento H-g, } g=1 \text{ y } f=0, \text{ y por tanto } C = (\beta_0 + \beta_2) + (\beta_1 + \beta_4)R \quad (5.4)$$

$$\text{para el cemento H-f, } g=0 \text{ y } f=1, \text{ y por tanto } C = (\beta_0 + \beta_3) + (\beta_1 + \beta_5)R \quad (5.5)$$

$$\text{para el cemento H-m, } g=0 \text{ y } f=0, \text{ y por tanto } C = \beta_0 + \beta_1 R \quad (5.6)$$

La ecuación ajustada por regresión es la siguiente:

$$C(\text{MPa}) = -1.64 + 0.425 R(\%) - 2.75 g - 16.8 f - 0.0538 R \cdot g + 0.174 R \cdot f \quad (5.7)$$

En la Tabla 5.7 se recogen los parámetros ajustados y su desviación típica, así como la t-ratio y el valor de p, que indican si el parámetro es distinto de cero o no.

*Tabla 5.7. Parámetros ajustados por regresión lineal a la expresión (5.3) con la desviación tipo y los valores de la t-ratio y p en cada caso.*

Parámetro	Coficiente	Stdev	t-ratio	p
$\beta_0$	-1.643	2.130	-0.77	0.451
$\beta_1$	0.42520	0.03254	13.07	0.000
$\beta_2$	-2.755	2.957	-0.93	0.365
$\beta_3$	-16.772	4.679	-3.58	0.002
$\beta_4$	-0.05382	0.04654	-1.16	0.264
$\beta_5$	0.17399	0.06296	2.76	0.013

Las expresiones correspondientes a los modelos para cada tipo de cemento quedarían por tanto:

$$\text{para el cemento H-g: } C = -4,398 + 0,37138 R \quad (5.8)$$

$$\text{para el cemento H-f: } C = -18,415 + 0,59919 R \quad (5.9)$$

$$\text{para el cemento H-m: } C = -1,643 + 0,4252 R \quad (5.10)$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta que según los resultados expuestos en la Tabla 5.7 los parámetros  $\beta_0$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_4$  no son significativos ( $p > 0,05$ ) o lo que es lo mismo, no son significativamente distintos de 0. Por tanto, de acuerdo con las ecuaciones (5.4) y (5.6) se puede afirmar que:

- al ser  $\beta_4=0$ , las pendientes de las rectas correspondientes al cemento H-g y H-m son iguales

- al ser  $\beta_2=0$ , el coeficiente de las rectas H-g y H-m también son iguales, y al ser  $\beta_0=0$  la intersección con el origen no es significativamente distinta de 0 en ambos modelos.

Por tanto, se puede concluir que las observaciones de estos dos cementos se pueden ajustar a un mismo modelo.

En cambio, al ser  $\beta_5$  estadísticamente significativa ( $p<0,05$ ), de acuerdo con la ecuación (5.5) el modelo ajustado al cemento H-f es distinto del modelo válido para los cementos H-g y H-m.

Las rectas de los modelos (5.8), (5.9) y (5.10) se han representado en la Figura 5.16.

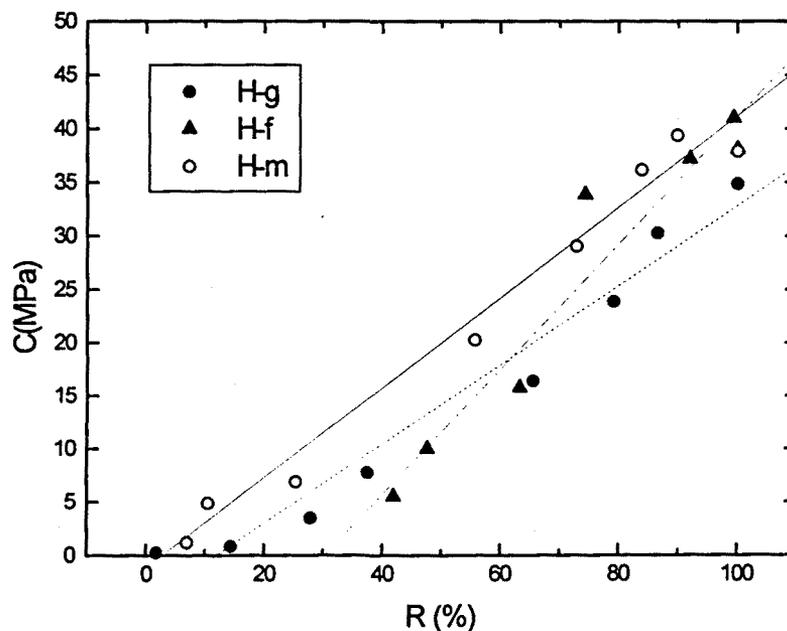


Figura 5.16.- Ajustes lineales de la resistencia a la compresión en función del porcentaje de reacción para los cementos con distinto tamaño de partícula del polvo inicial

Para facilitar su interpretación, las rectas ajustadas pueden reescribirse de la forma siguiente:  $C = k(R-R_0)$ , donde el parámetro  $R_0$  representaría el valor del porcentaje de hidrólisis a partir del el cemento empieza a adquirir resistencia mecánica. Los valores para los parámetros  $k$  y  $R_0$  se recogen en la Tabla 5.8

Tabla 5.8.- Valores obtenidos para los parámetros  $k$  y  $R_0$  para cada uno de los cementos

$C = k(R-R_0)$		
	$R_0$	$k$
H-g	11,8423	0,37138
H-f	30,7332	0,59919
H-m	3,86406	0,42520

Teniendo en cuenta que, como se ha dicho, el valor de la intersección con el origen no es significativamente distinta de 0 para los cementos H-g y H-m, tampoco será significativamente distinto de 0 el valor de  $R_0$  para estos cementos. En cambio, el valor obtenido para el cemento H-f es considerablemente elevado.

Los resultados expuestos hasta aquí apuntan a que, aparte de los posibles errores implícitos en el método experimental seguido (hay que mencionar, por ejemplo, que al tomarse el primer valor al cabo de 1 hora de reacción, para el cemento H-f hay una falta de datos experimentales por debajo de un valor de  $R$  del 40%) deben existir otros factores, además del porcentaje de reacción, que influyen en el desarrollo de resistencia por parte del cemento. Un parámetro importante a tener en cuenta es la microestructura desarrollada en cada caso.

Un primer aspecto referente a la microestructura que cabe comentar es que, como puede verse claramente en las Figuras 5.8 y 5.9, el tamaño cristalino de la fase que precipita es más pequeño para el cemento cuya fase en polvo tiene un tamaño de partícula inferior (H-f). Este resultado obtenido por MEB está en consonancia con los difractogramas obtenidos para los dos cementos totalmente hidrolizados (tras 360 horas de reacción). La intensidad de los picos correspondientes a la estructura apatítica es mayor para el cemento H-g que para el cemento H-f, y la anchura es menor, indicando un tamaño de cristales más grande para el cemento H-g.

Este fenómeno se puede atribuir al hecho de que el cemento con mayor superficie específica de reacción induce a la formación de una solución con un mayor grado de sobresaturación que el que tiene una superficie específica más baja. En principio, una solución más sobresaturada lleva a la formación de más núcleos, precipitando muchos cristales de pequeño tamaño, que se añadirán a las semillas de PHA ya presentes en el cemento.

Como se deduce de los resultados obtenidos por XRD, la hidrólisis del  $\alpha$ -TCP tiene lugar a una velocidad mucho mayor en el cemento H-f que en el cemento H-g, y por tanto en este último los cristales disponen de más tiempo para su crecimiento.

Así pues, aparte de la relación que pueda haber entre el porcentaje de hidrólisis y la resistencia del cemento, habría que señalar dos aspectos específicamente

microestructurales que pueden afectar al comportamiento mecánico final del cemento, que son la porosidad y el tamaño de los cristales de la fase producto.

Al hablar de porosidad en este contexto nos referimos no a la macroporosidad, causada por el contenido de líquido o el aprisionamiento de burbujas de aire, sino a la microporosidad, intrínseca a la microestructura del cemento. En un cemento de grano grueso el espacio vacío entre partículas es mayor que en un cemento de grano fino, como se ilustra en las Figuras 5.8 a)-c) y 5.9 a) y b). Teniendo en cuenta que el mecanismo de reacción es tal que los cristales que precipitan lo hacen recubriendo las partículas del polvo inicial, la porosidad causada por los espacios libres entre partículas será inferior en los cementos de grano fino.

Además hay que considerar que, como se ha descrito anteriormente, el tamaño de los cristales de la fase que precipita es más pequeño para el cemento cuya fase en polvo tiene un tamaño de partícula más fino (H-f). En principio esto incrementa el número de puntos de contacto entre los cristales, favoreciendo el entrelazamiento. Por tanto, atendiendo a estos factores cabría esperar que la resistencia final del cemento de grano fino fuera superior que el de grano grueso. En este sentido hay que señalar que Otsuka *et al.* [8] encontraron que para un cemento apatítico formado a partir de TTCP y DCPD, para un 100% de transformación la resistencia a la compresión aumentaba con la superficie específica de la hidroxiapatita del cemento fraguado. Sin embargo, en nuestro caso hay que tener en cuenta otro hecho que introduce también cierto nivel de porosidad en el cemento de grano fino (H-f), y que puede justificar en cierta medida la disparidad de resultados. Como se aprecia en las figuras 5.9 f) y g), en el cemento totalmente hidrolizado aparecen unas cavidades donde previamente se encontraban las partículas de polvo inicial. Contrariamente a lo que sucede en el cemento H-g estas cavidades no se llenan totalmente con los cristales de la nueva fase que precipita, debido a que el tamaño de los cristales que precipitan en el cemento H-f son de menor tamaño y por tanto llenan un volumen inferior de forma más compacta. En el cemento H-g se llena, de forma menos compacta, un volumen más grande. La presencia de estas cavidades, aumenta la porosidad del cemento H-f en las últimas etapas de reacción, influyendo negativamente en su comportamiento mecánico, y contribuyendo posiblemente a que los valores finales de resistencia alcanzados por el cemento H-f sean similares a los que se obtienen con el cemento H-g.

Los resultados expuestos hasta aquí tienen consecuencias de interés tecnológico además de su interés científico intrínseco, ya que representan la posibilidad de controlar una serie de parámetros importantes en el empleo del cemento para aplicaciones clínicas. Como hemos mostrado anteriormente, modificando el tamaño de partícula del polvo del reactivo es posible modificar, además de los tiempos cohesión y de fraguado, la velocidad de endurecimiento del cemento, consiguiendo valores más elevados de resistencia a tiempos cortos, y manteniendo inalterada la resistencia máxima alcanzada. Esto puede ser necesario para aplicaciones que requieren cierto soporte de carga en etapas tempranas.

Por otra parte, en algunas aplicaciones el material no está sometido a sollicitaciones mecánicas, pero sería interesante conseguir una reabsorción más rápida del mismo. Una posible forma de obtener este resultado podría ser el empleo de un cemento con un

tamaño de partícula del polvo grande, de manera que su velocidad de reacción disminuyera. De esta manera, para un tiempo de reacción dado aumentaría la proporción de  $\alpha$ -TCP presente en el cemento y disminuiría la de CDHA, contando durante más tiempo con un material bifásico  $\alpha$ -TCP/CDHA. Aunque hay pocos datos sobre el comportamiento *in vivo* del  $\alpha$ -TCP, algunos estudios indican que su solubilidad *in vitro*, empleando una solución tampón con pH igual al fisiológico, es superior a la de la hidroxiapatita deficiente en calcio [11]. A pesar de que no se pueden extraer conclusiones definitivas sobre el comportamiento clínico real del material sólo a partir de resultados de experimentos *in vitro*, este resultado parece indicar que, considerando los mecanismos de disolución pasiva, el  $\alpha$ -TCP se reabsorbería *in vivo* más rápidamente que la CDHA, y de esta manera se conseguiría aumentar la velocidad de reabsorción global del cemento.

El tamaño de partícula sería, por tanto, una variable cuyo control nos puede permitir actuar tanto sobre propiedades mecánicas como sobre el comportamiento biológico del cemento.

## REFERENCIAS

1. F.M. Lea, "The chemistry of cement and concrete", 3ª ed., Edward Arnold Publishers Ltd., London (1970).
2. E.C. Higginson, "The effect of cement fineness on concrete", in *Fineness of Cement*, ASTM STP 473. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, pp. 71-81.
3. P.W. Brown, "Effects of particle size distribution on the kinetics of hydration of tricalcium silicate" *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1829-32.
4. B. Osbaeck and V. Johansen, "Particle size distribution and rate of strength development of Portland cement", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 197-201.
5. W.E. Brown and C.L. Chow, U.S. patent 4,612,053 (1986).
6. L.C. Chow, "Development of self-setting calcium phosphate cements", *Journal of the Ceramic Society of Japan* (International Edition) **99** (1991) 927-935.
7. N. Sanin, S. Takagi, L.C. Chow, S. Matsuya, "Particle Size Effects on pH and Strength of Calcium Phosphate Cement", *J. Dent. Res.* **70** (1991), Abstract nº 2411, 567.
8. M.Otsuka, Y. Matsuda, Y. Suwa, J.L. Fox, W.I. Higuchi, "Effect of particle size of metastable calcium phosphates on mechanical strength of a novel self-setting bioactive calcium phosphate cement", *J. Biomed. Mater. Res.* **29** (1995) 25-32.
9. T.C.Powers. "Estructura física de la pasta de cemento Portland", en "La química de los cementos", H.F.W Taylor (ed), Ediciones Urmo, Bilbao 1967, pp. 444-472.
10. N. Draper y W. Smith, "Applied linear regression", 2ª ed., Wiley, Nueva York (1981).
11. P. Ducheyne, S. Radin y L. King, "The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on *in vitro* behavior. I. Dissolution", *J. Biomed. Mater. Res.* **27** (1993), 25-34.

## *Capítulo 6*

# **EFECTO DE LA ADICIÓN DE SEMILLAS EN LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO**

## **6.1. INTRODUCCIÓN**

Como se ha descrito en capítulos anteriores, el fraguado y endurecimiento del cemento se produce a partir de una reacción de disolución del  $\alpha$ -TCP y precipitación de cristales de hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA). Por tanto, la formación de la fase producto implica la nucleación y crecimiento de cristales a partir de una disolución sobresaturada. En este contexto, cabe pensar en la posibilidad de facilitar este proceso mediante la adición de gérmenes cristalinos que actúen como núcleos de la fase producto, de forma que se reduzca la energía implicada en la transición.

En efecto, es bien conocido [1] que, si se considera un sistema formado por una única fase líquida, el cambio de energía libre que experimentará al formarse un núcleo de fase sólida se puede escribir como:

$$\Delta G = -V_s \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL} \quad (6.1)$$

donde  $V_S$  es el volumen del sólido,  $A_{SL}$  el área interfacial sólido-líquido,  $\gamma_{SL}$  la energía libre interfacial y  $\Delta G_v$  es la diferencia entre las energías libres por unidad de volumen del líquido y el sólido ( $\Delta G_v = G_v^L - G_v^S$ ).

Una manera de favorecer la formación de la fase sólida sería la disminución de la energía interfacial. Este término será más elevado cuanto menos coherentes sean las interfaces entre el producto y el reactivo. Se pueden introducir en el líquido semillas o embriones de materiales de diferente naturaleza química que los reactivos, con el fin de conseguir una interfase más coherente con el producto que se va a formar, reduciéndose así la energía interfacial. Este es el principio de la llamada nucleación heterogénea, en contraposición con la nucleación homogénea, en la que los núcleos cristalinos se forman exclusivamente a partir de los reactivos.

La idea de utilizar la nucleación heterogénea en el caso de los cementos de fosfatos de calcio surgió debido a que los tiempos de fraguado que presentaban algunos de ellos eran demasiado largos para que fuera factible su aplicación en la práctica clínica. Mientras que los cementos que dan como producto DCPD fraguan en tiempos muy cortos [2], los que se transforman en hidroxiapatita tienen tiempos de fraguado excesivamente prolongados. Así pues, se introdujeron las semillas de hidroxiapatita con la intención de reducir el tiempo de fraguado en los cementos basados en TTCP y DCP o DCPD [3,4].

El estudio calorimétrico de la reacción del cemento formado por TTCP y DCP con un 1% en peso de semillas de hidroxiapatita y sin semillas puso de manifiesto que la presencia de las semillas ejercía un efecto acelerante en la cinética de la reacción, especialmente en los estadios iniciales de la misma [5]. En ausencia de semillas el producto envolvía rápidamente las partículas de DCP, aislando los reactivos de la solución y dificultando el progreso de la reacción. El efecto acelerante de las semillas se interpretó como causado por el hecho de que la presencia de las mismas proporcionaba superficies alternativas al DCP, sobre las cuales el crecimiento de la CDHA desde la solución puede tener lugar, dejando libre más tiempo la superficie de las partículas de DCP, que se podían disolver mejor. Sin embargo, la eficacia de las semillas resultó ser sólo relativa, puesto que sólo se conseguía retrasar ligeramente el aislamiento de los reactivos, sin impedirlo totalmente.

Hay muchos factores que pueden influir en la eficacia del papel de las semillas. En primer lugar, la composición química de las mismas. Aunque es lógico pensar en introducir semillas de la misma naturaleza química que el producto que se va a formar en la reacción, algunos materiales pueden tener la capacidad de actuar como nucleadores de productos de composición química distinta. Así por ejemplo, se ha sugerido que el DCPD proporciona puntos para la nucleación heterogénea de HA *in vivo* [6], y se ha especulado también sobre la posibilidad de que el DCP provea puntos para la nucleación heterogénea de hidroxiapatita en un cemento de fosfato de calcio [7]. Teniendo en cuenta estas posibilidades, en este estudio se ensayaron tanto semillas de hidroxiapatita como de otros fosfatos de calcio.

Otro aspecto que puede modificar la respuesta de una semilla pueden ser características microestructurales, el tamaño y la morfología de los cristales, que condicionarán su

superficie específica. La influencia de este factor fue constatada para el cemento formado por TTCP y DCPD, verificándose un mayor efecto acelerante para semillas con cristales de menor tamaño [8]. Para investigar esta variable se seleccionaron diversas semillas de hidroxiapatita formadas por cristales con distintas morfologías y tamaños.

Las características superficiales de las semillas pueden afectar también al comportamiento y la reactividad de las semillas. Un elemento importante puede ser la cantidad de agua adsorbida en la superficie de los cristales. Es sabido por ejemplo la diferente reactividad de la hidroxiapatita precipitada y la sinterizada. Con el fin de estimar el efecto de este factor se ensayaron semillas de hidroxiapatita obtenidas mediante distintos procedimientos.

## 6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

En una fase preliminar de este trabajo se ensayaron algunos materiales para verificar si podían ejercer el papel de semilla en la nucleación de hidroxiapatita, y con el fin de determinar los que producían una mejor respuesta en las propiedades del cemento. Los materiales elegidos se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Productos ensayados como semilla del cemento.

MATERIAL	CÓDIGO	FÓRMULA	OBTENCIÓN
Hidroxiapatita precipitada	PHA	Hidroxiapatita deficiente en calcio	Merck <sup>(1)</sup> ref. n° 2143
Hidroxiapatita precipitada	PHA-M	Hidroxiapatita deficiente en calcio	Cristalización controlada
Hidroxiapatita precipitada	PHA-H	Hidroxiapatita deficiente en calcio	Molido del cemento H una vez fraguado
Hidroxiapatita sinterizada	SHA	Hidroxiapatita estequiométrica	Sinterización a 1100°C y enfriamiento en horno
Nanoapatita	NA	Hidroxiapatita no estequiométrica	Tratamiento hidrotérmico a 140°C
Hidroxiapatita pirolítica	PYR	Hidroxiapatita estequiométrica	Pirólisis de un aerosol a distintas temperaturas (350, 500 y 750°C)
Hidrogenofosfato de calcio (Monetita)	DCP	CaHPO <sub>4</sub>	Merck ref. n° 2144
Hidrogenofosfato de calcio dihidratado (Brushita)	DCPD	CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Merck ref. n° 2146
Dihidrógenofosfato de calcio monohidratado	MCPM	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Panreac <sup>(2)</sup> ref. n° 141225

(1) E. Merck, Darmstadt, Alemania

(2) Montplet y Esteban S.A., Barcelona, España

Los procesos de obtención de los productos fabricados en el laboratorio se describen a continuación.

- **Hidroxiapatita precipitada PHA-M:** Este material fue preparado en el Laboratorio de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid. Se obtuvo mediante un proceso de cristalización controlada utilizando un equipo de cristalización con control de la agitación, el flujo de reactivos y la temperatura. El dispositivo experimental constaba de una vasija de reacción, de 3 l de capacidad, con cinco válvulas en su parte superior para permitir la adición de reactivos, y una en la inferior para la extracción del producto. Además una válvula de seguridad posibilitaba la salida de la solución en el caso de que se superase el nivel máximo de capacidad. Rodeando la vasija de reacción había una cámara conectada a un baño termostático de circulación externa para mantener la temperatura constante durante el proceso de cristalización. El sistema de agitación estaba constituido por un agitador de palas que se introducía por la parte superior, y unos topes en las paredes interiores del reactor que rompían el flujo circular de la disolución, facilitando una mayor homogeneización. Los reactivos se adicionaron mediante tubos de acero introducidos por las válvulas superiores, controlando el flujo mediante un sistema de bombas peristálticas.

Este sistema permitía controlar las siguientes condiciones de síntesis: el pH de cristalización, los reactivos utilizados y su concentración, el caudal de aporte, la velocidad de agitación, la temperatura, el tiempo de reacción y el tiempo de envejecimiento.

Las condiciones empleadas fueron: pH inicial 7,4; reactivos:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ; Concentraciones:  $(\text{Ca}^{2+}) = 0,5\text{M}$ ,  $(\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,3\text{M}$ ; caudal 22 ml/min; velocidad de agitación 500 r.p.m.; temperatura 37,5°C; tiempo de reacción 1 hora; tiempo de envejecimiento 24 horas. La muestra se lavó tres veces con agua desionizada hirviendo, y se secó en estufa a 100°C durante 24 h. Posteriormente la muestra se sometió a un tratamiento térmico a 500°C durante 6 h.

- **Hidroxiapatita precipitada PHA-H:** Este producto se obtuvo a partir del mismo cemento H, que había sido preparado siguiendo el procedimiento habitual (cfr. apartado 2.2.4.4), y se dejó fraguar durante 360 horas para asegurar que la reacción fuera completa. A continuación se molieron las probetas en el molino de bolas, como se describe en el Capítulo 2, siguiendo un protocolo de molido 8-05, para obtener el material en forma de polvo.

- **Hidroxiapatita sinterizada (SHA):** Se fabricó a partir de una mezcla estequiométrica de Carbonato Cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y monetita ( $\text{CaHPO}_4$ ). La sinterización se llevó a cabo en un horno tubular a 1100°C durante 8 horas, y posteriormente se dejó enfriar dentro del mismo horno. A continuación se molió en un molino de bolas siguiendo un protocolo de molido 8-15.

- **Nanoapatita (NA):** Este producto fue elaborado en el Departamento de Biomateriales de la Universidad de Leiden (Holanda). Se partió de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , siguiendo el siguiente método: en una solución acuosa de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  agitada de manera continua se

fueron añadiendo lentamente gotas de una solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . El pH se ajustó con una solución de amonio a valores entre 10 y 12 para ambas soluciones, y la reacción se llevó a término a temperatura ambiente. Después de lavarlo con agua desionizada, el producto precipitado se sometió a un tratamiento hidrotérmico a  $140^\circ\text{C}$  introduciéndolo en un autoclave en una relación sólido-líquido del 1%, a una presión de 0,3 MPa durante 2 h [9].

- **Hidroxiapatita pirolítica (PYR)**: Este material fue preparado en el Laboratorio de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación. Se prepararon tres muestras por pirólisis de un aerosol [10] obtenido a partir de una disolución compuesta por  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, calidad analítica) en concentración 0,1M, y  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  (Merck, calidad analítica) en concentración 0,06M, en agua. El pH final de la solución estaba entre 5 y 6. El aerosol, generado por ultrasonidos de 850 KHz de frecuencia, atravesaba un horno tubular de 65 cm de longitud, transportado por aire con un caudal de 4,5 l/min. Las partículas de aerosol permanecían alrededor de 2 s en la zona de máxima temperatura del horno, que fue de 350, 500 y  $750^\circ\text{C}$  para cada una de las tres muestras preparadas (PYR350, PYR500 y PYR750 respectivamente), evaporándose el disolvente y dando lugar a la formación de partículas de hidroxiapatita. La aplicación de distintas temperaturas tenía por objeto obtener muestras con distintos tamaños de cristales. Estas partículas eran recogidas fuera del horno con un filtro electrostático que se mantenía a  $150^\circ\text{C}$  para evitar la condensación de vapor de agua, con una eficacia de alrededor del 68%.

Todos los materiales utilizados como semilla se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectrometría infrarroja y microscopía electrónica de barrido o de transmisión, dependiendo de la magnificación necesaria para determinar con claridad la morfología de los productos. En algunos casos se llevó a cabo también el análisis químico de las muestras, así como la determinación de la superficie específica de reacción. Las técnicas empleadas y los procedimientos seguidos se han descrito con detalle en el Capítulo 2.

En el caso de las tres muestras obtenidas por pirólisis y la que se preparó por cristalización controlada la caracterización se llevó a cabo en el Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid, donde se habían sintetizado. El análisis químico se llevó a cabo por procedimientos distintos de los descritos previamente. La determinación del calcio se realizó en un equipo de absorción atómica (Perkin-Elmer 2280) y la determinación del fósforo se realizó por espectrofotometría VIS-UV (Beckman DU-7) utilizando nitromolibdatovanadato como reactivo. También se realizó microanálisis por EDS (Energy Dispersed Spectrometry) utilizando un equipo Link AN 10000.

Se llevó a cabo un primer ensayo para evaluar el efecto de los distintos materiales recogidos en la Tabla 6.1, que potencialmente podían actuar como gérmenes de cristalización, sobre las propiedades del cemento. Para ello se prepararon una serie de muestras añadiendo a 20 g de polvo de  $\alpha$ -TCP, molido según el protocolo 8.30.30, un 2% en peso de cada uno de los materiales seleccionados. Como fase líquida se empleó una disolución acuosa al 2,5% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , con una relación líquido/polvo igual a 0,32. Se preparó también una muestra control formada únicamente por  $\alpha$ -TCP, sin la adición

de ningún material como nucleador. Se midieron los tiempos inicial y final fraguado y el tiempo de cohesión, siguiendo el método expuesto en los apartados 2.2.4.1 y 2.2.4.2. También se determinó la resistencia a la compresión del cemento en series de 7 probetas, después de mantener las muestras durante 24 h en solución de Ringer a 37°C.

A partir de los resultados obtenidos en este primer ensayo se seleccionaron los materiales cuyo efecto era más positivo para las propiedades del cemento, y se procedió a evaluar la influencia de la cantidad de nucleador sobre estas mismas propiedades. Se prepararon series de probetas con cuatro nucleadores distintos, variando además el contenido de nucleador: se adicionaron en un 1, 2, 4 y 6% en peso en cada caso. Se realizaron medidas de los tiempos inicial y final de fraguado y el tiempo de cohesión para cada una de las series y se determinó la resistencia a la compresión del cemento después de mantener las probetas en solución de Ringer a 37°C durante 8 y 64 h.

### 6.3. RESULTADOS

El  $\alpha$ -TCP empleado como materia prima básica de este estudio fue caracterizado con detalle al llevar a cabo el estudio de la cinética de reacción del cemento, como puede verse en el apartado 4.3.1.

#### 6.3.1. Caracterización de los distintos materiales ensayados como semillas

##### a) Hidroxiapatita precipitada obtenida comercialmente (PHA)

La caracterización de esta semilla está recogida extensamente en el apartado 4.3.1, ya que es la que se utilizó para llevar a cabo el estudio de la reacción de fraguado del cemento.

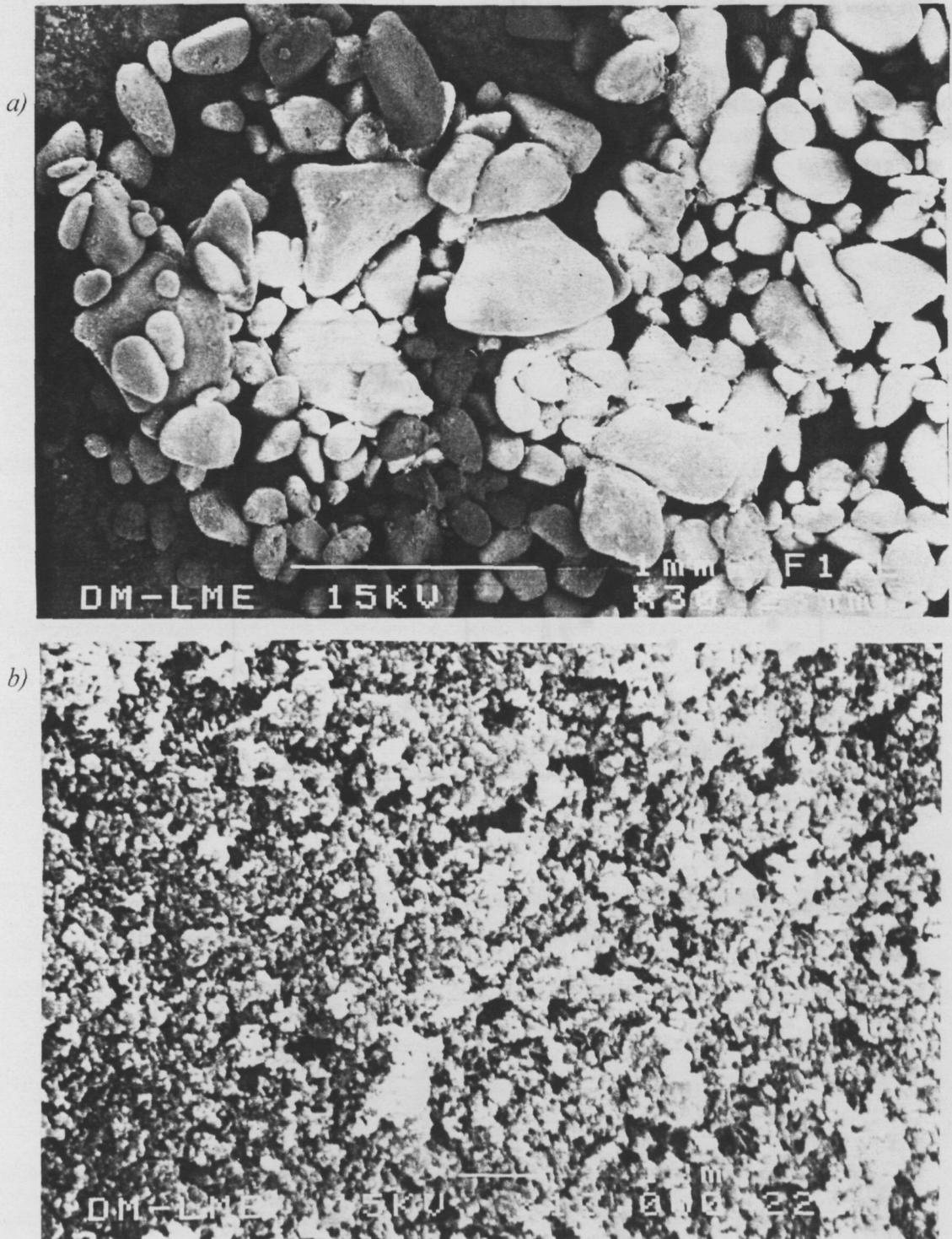
##### b) Hidroxiapatita precipitada obtenida mediante cristalización controlada (PHA-M)

El análisis del contenido de Ca y P puso de manifiesto una relación molar Ca/P igual a 1,51 [11].

El difractograma de rayos X obtenido, así como el espectro IR de la muestra se recogen en las Figuras 6.1 y 6.2 respectivamente [11]. El difractograma de rayos X muestra una estructura apatítica con baja cristalinidad, con parámetros reticulares congruentes con una hidroxiapatita deficiente en calcio ( $a = 9,430 \text{ \AA}$  y  $c = 6,885 \text{ \AA}$ ). El espectro IR revela la presencia de grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$ , al detectarse una banda de absorción alrededor de  $900 \text{ cm}^{-1}$ .



500  $\mu\text{m}$ , constituidas por cristales de tamaño inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Mediante el método de Debye-Scherrer, a partir de la anchura de las reflexiones (002) y (300) del espectro de difracción de rayos X se estimó que el tamaño de cristal estaba comprendido entre unos 50 y 60 nm.



Figuras 6.3 a y b).- Micrografías obtenida mediante MEB, de la hidroxiapatita precipitada elaborada mediante cristalización controlada (PHA-M) a) a pocos aumentos; b) una ampliación de la anterior, que permite apreciar que las partículas en realidad son aglomerados cristalinos.