

T GIN

UPC
UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE CATALUNYA

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN CEMENTO ÓSEO BASADO EN FOSFATO TRICÁLCICO- α 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.



c) Hidroxiapatita precipitada elaborada a partir del cemento H fraguado (PHA-H).

En las Figuras 6.4 y 6.5 se muestran el difractograma de rayos X y el espectro infrarrojo de la muestra obtenida moliendo el cemento H totalmente fraguado, respectivamente.

El difractograma de rayos X corresponde a una fase apatítica de baja cristalinidad, detectándose además cierto contenido de β -TCP, que según se calculó en el Capítulo 4 es de alrededor de un 15% en peso. El espectro IR muestra, aunque débiles, las bandas características de los grupos HPO_4^{2-} a 870, 1135 y 1215 cm^{-1} , causadas por la sustitución de estos grupos en lugar de grupos PO_4^{3-} en las hidroxiapatitas deficientes en calcio.

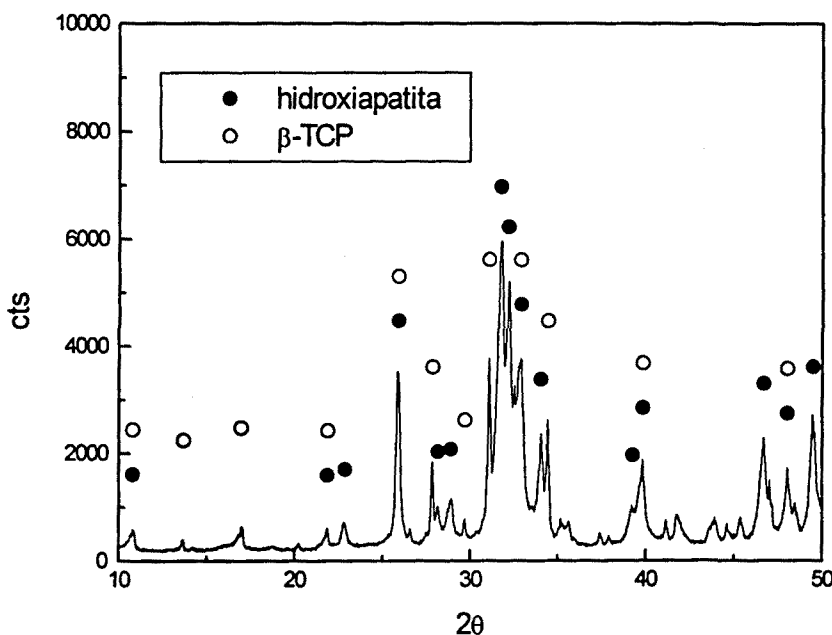


Figura 6.4.- Difractograma de rayos X de la hidroxiapatita precipitada elaborada a partir del fraguado del cemento H (PHA-H).

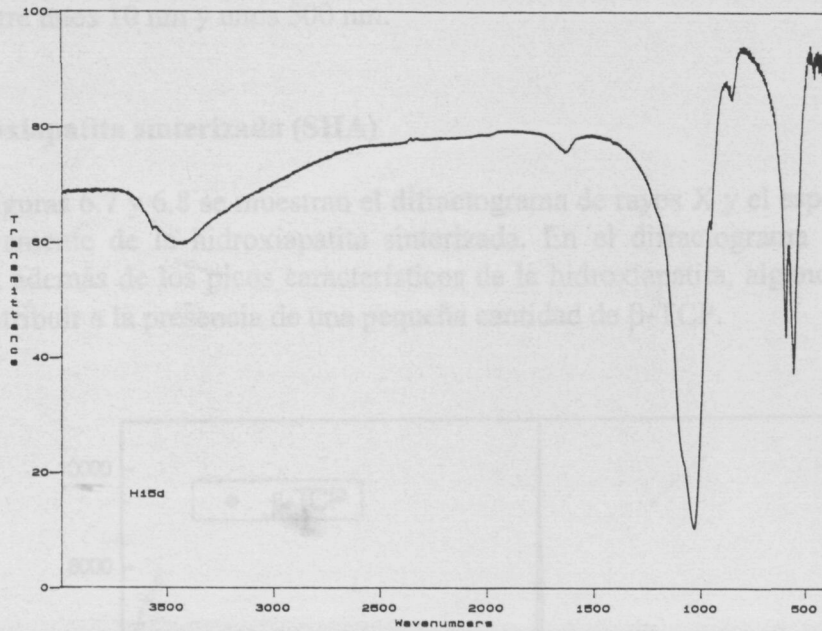


Figura 6.5.- Espectro infrarrojo de la hidroxiapatita precipitada elaborada a partir del fraguado del cemento H (PHA-H).

La morfología del polvo obtenido después de moler el cemento se muestra en la Figura 6.6.



Figura 6.6.- Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión del polvo de hidroxiapatita precipitada elaborado a partir del fraguado del cemento H (PHA-H).

Los cristales, en forma de placas y agujas, cubren un amplio espectro de tamaños, que oscila entre unos 10 nm y unos 500 nm.

d) Hidroxiapatita sinterizada (SHA)

En las Figuras 6.7 y 6.8 se muestran el difractograma de rayos X y el espectro infrarrojo respectivamente de la hidroxiapatita sinterizada. En el difractograma de rayos X se detectan, además de los picos característicos de la hidroxiapatita, algunos picos que se pueden atribuir a la presencia de una pequeña cantidad de β -TCP.

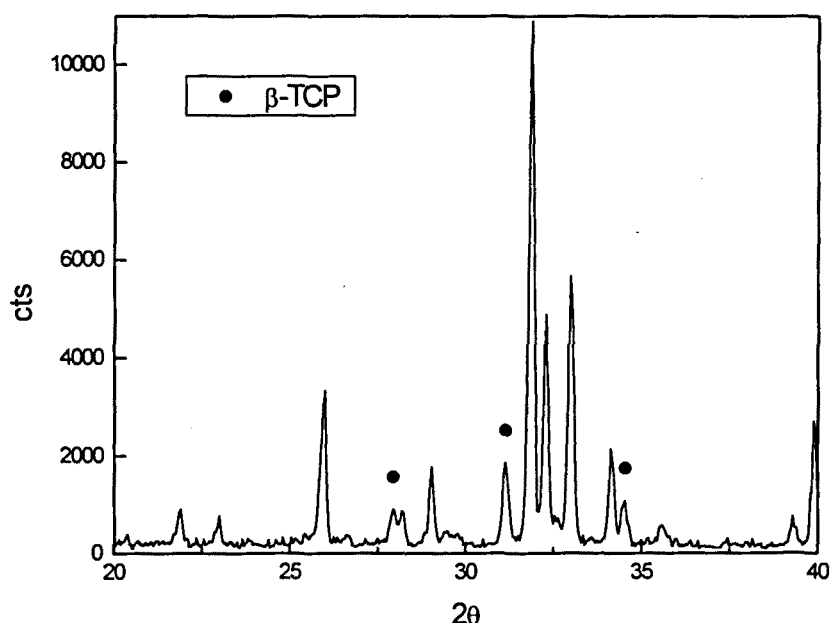


Figura 6.7.- Difractograma de rayos X de la hidroxiapatita sinterizada (SHA).

En el espectro infrarrojo, correspondiente a una hidroxiapatita, se detecta la presencia de algunas bandas que se pueden atribuir al carbonato cálcico (1430 , 875 y 715 cm^{-1}) y otras atribuibles al β -TCP (945 y 970 cm^{-1}) en consonancia con los resultados del espectro de rayos X.

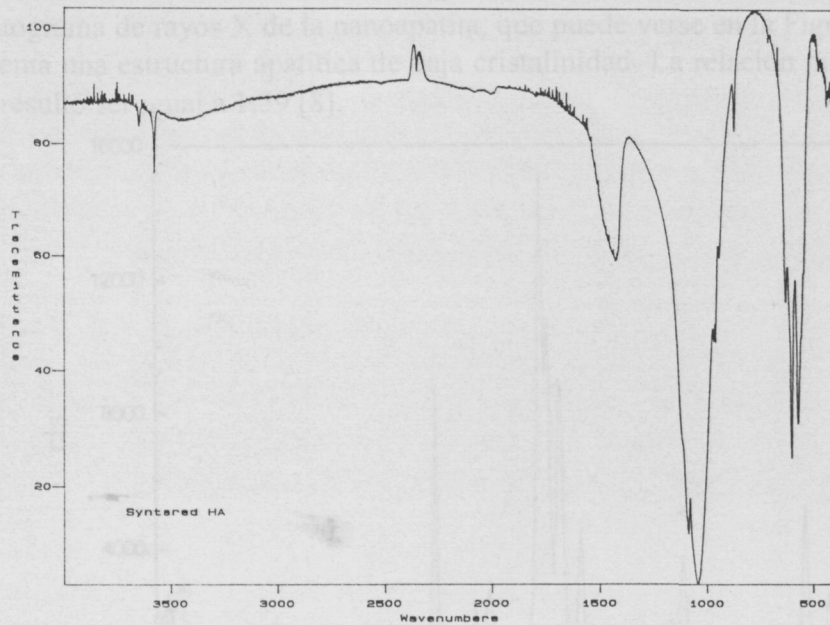


Figura 6.8.- Espectro infrarrojo de la hidroxiapatita sinterizada (SHA).

La morfología de las partículas obtenidas tras el molido puede verse en la micrografía de la Figura 6.9. Se aprecia que los cristales tienen un tamaño que oscila entre 0,5 y 10 μm .

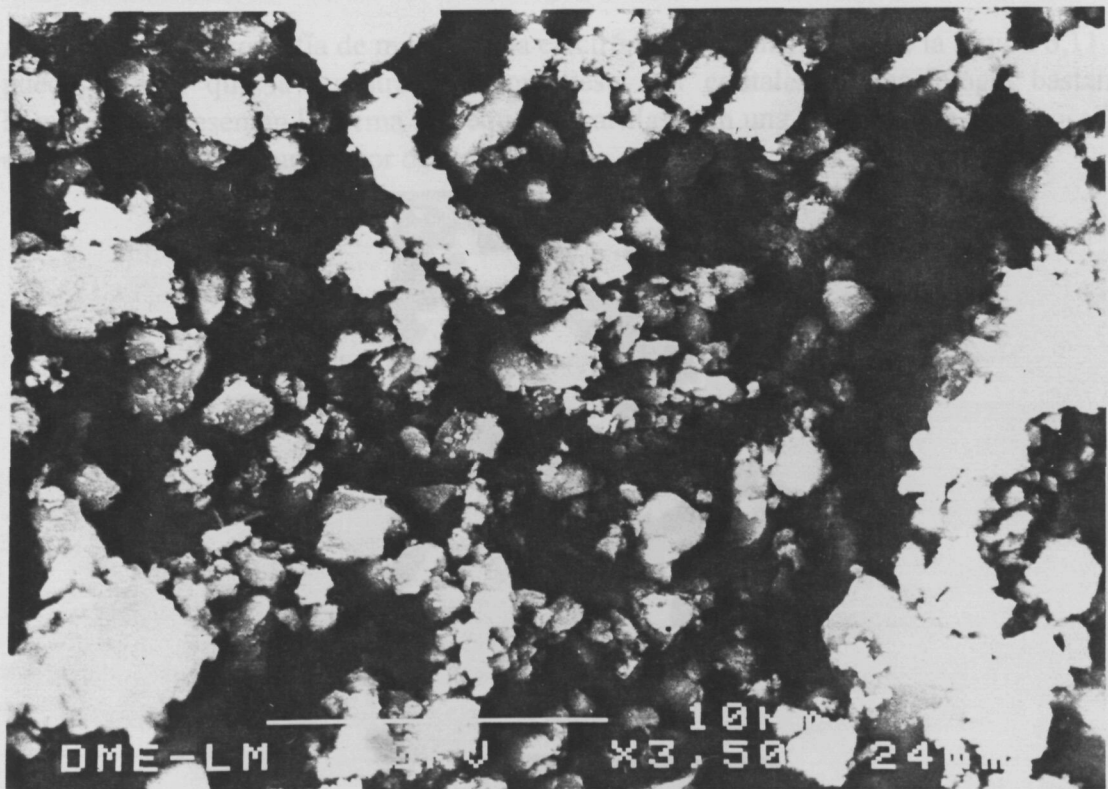


Figura 6.9.- Micrografía obtenida mediante MEB del polvo de hidroxiapatita sinterizada (SHA).

e) Nanoapatita sometida a un tratamiento hidrotérmico (NA).

El difractograma de rayos X de la nanoapatita, que puede verse en la Figura 6.10, indica que presenta una estructura apatítica de baja cristalinidad. La relación molar Ca/P de la muestra resultó ser igual a 1.59 [8].

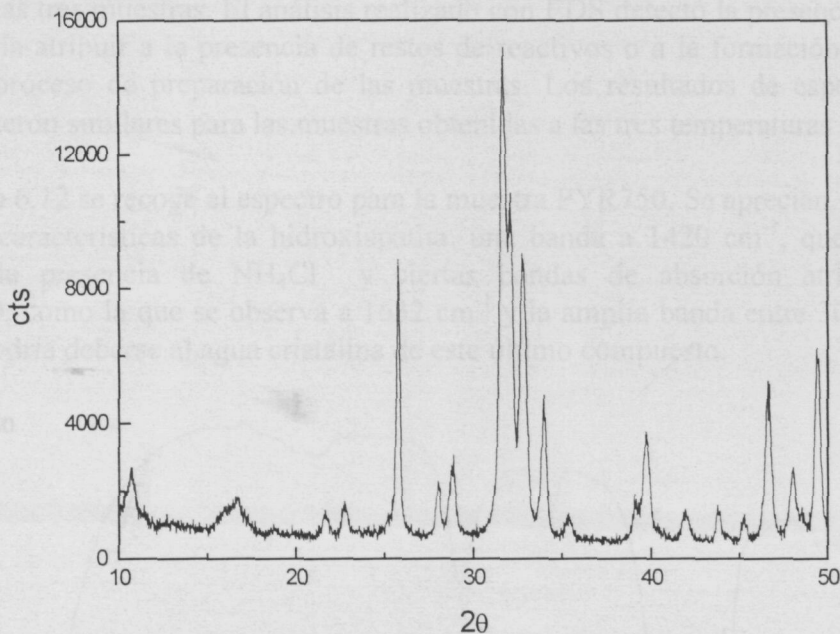


Figura 6.10.- Difractograma de rayos X de la nanoapatita sometida a un tratamiento hidrotérmico (NA).

A partir de la micrografía de microscopía electrónica de transmisión de la Figura 6.11 se puede deducir que la muestra está compuesta por cristales de morfología bastante homogénea. Presentan la forma de pequeñas varillas, con una longitud que puede oscilar entre 40 y 150 nm, y un grosor de unos 20 nm.



Figura 6.11.- Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de la nanoapatita sometida a un tratamiento hidrotérmico (NA).

f) Hidroxiapatita obtenida por pirólisis de un aerosol a distintas temperaturas: 350, 500 y 750°C (PYR350, PYR500 y PYR750 respectivamente)

Los resultados del análisis químico efectuado dieron un valor de la relación molar Ca/P = 1,667 en las tres muestras. El análisis realizado con EDS detectó la presencia de cloro que se podría atribuir a la presencia de restos de reactivos o a la formación de NH_4Cl durante el proceso de preparación de las muestras. Los resultados de espectrometría infrarroja fueron similares para las muestras obtenidas a las tres temperaturas [11].

En la Figura 6.12 se recoge el espectro para la muestra PYR750. Se aprecian, además de las bandas características de la hidroxiapatita, una banda a 1420 cm^{-1} , que se podría atribuir a la presencia de NH_4Cl y ciertas bandas de absorción atribuibles al $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como la que se observa a 1632 cm^{-1} y la amplia banda entre 3000 y 3500 cm^{-1} , que podría deberse al agua cristalina de este último compuesto.

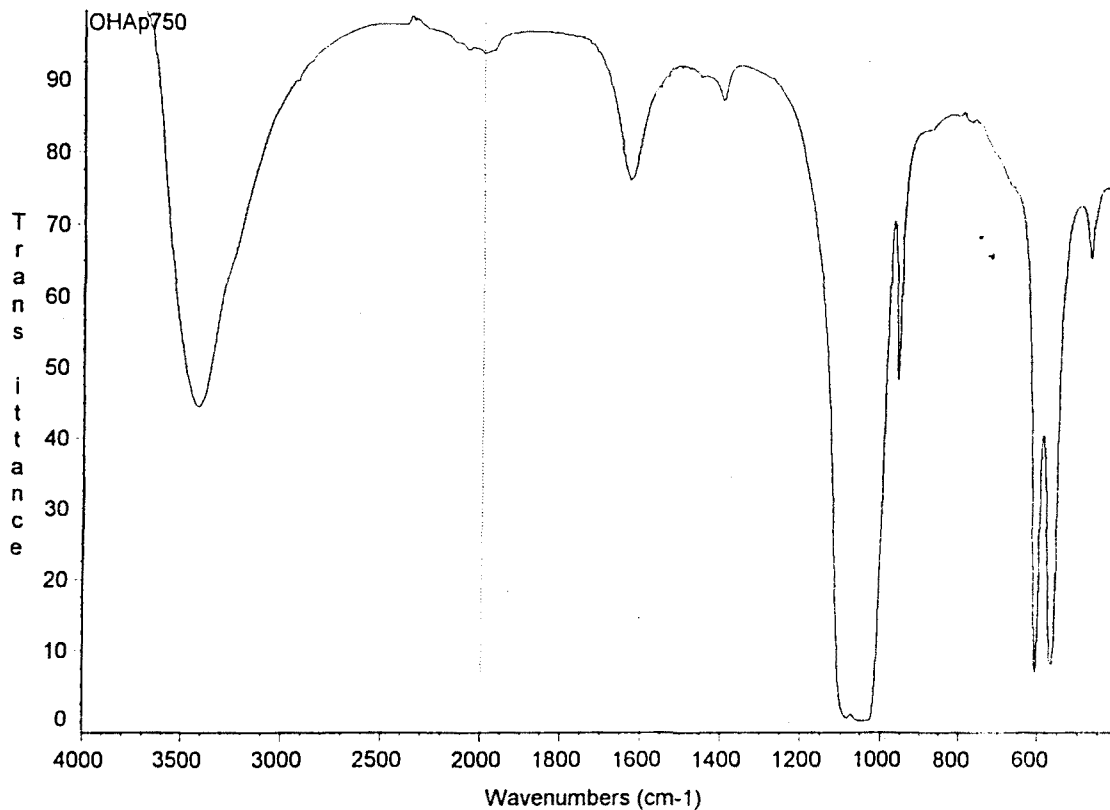


Figura 6.12.- Espectro infrarrojo de la hidroxiapatita obtenida por pirólisis de un aerosol a 750°C (PYR750).

En la Figura 6.13 se recoge el difractograma de rayos X de la muestra PYR750, que es análogo al obtenido para las muestras PYR350 y PYR500. Se aprecian unos máximos de difracción anchos, que ponen de manifiesto la baja cristalinidad de la muestra. Sin embargo, puede afirmarse que se trata de una estructura de tipo apatita, aunque con parámetros de red a y c ligeramente distintos a los de la hidroxiapatita estequiométrica:

$a = 9,636\text{\AA}$ y $c = 6,788\text{\AA}$, frente a $a = 9,418\text{\AA}$ y $c = 6,884\text{\AA}$ para la hidroxiapatita estequiométrica [11].

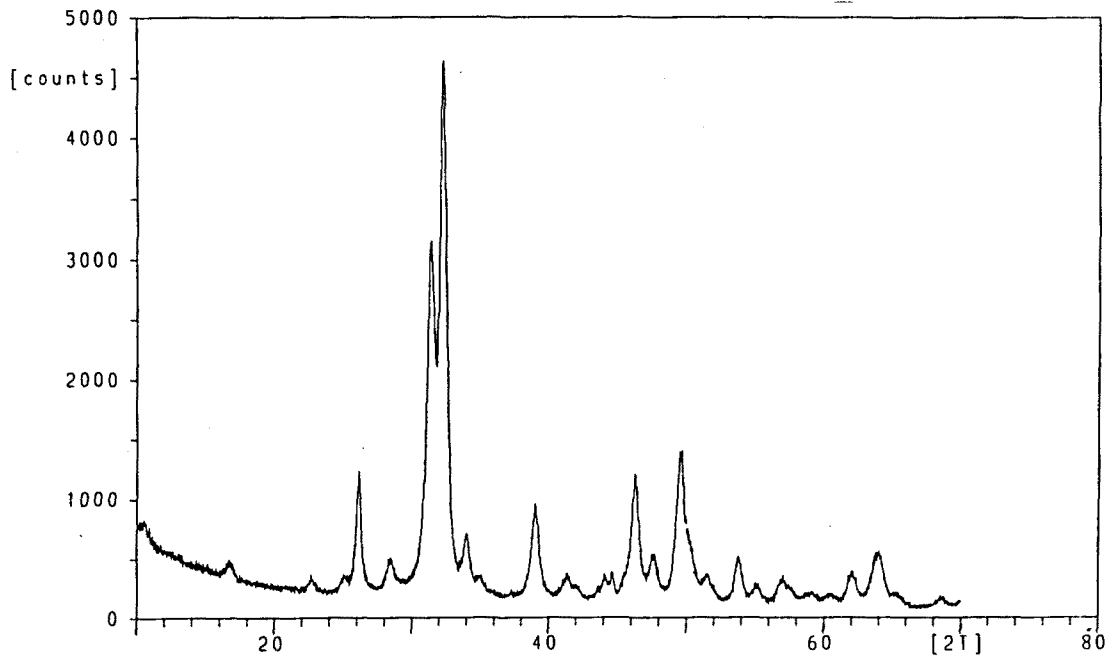


Figura 6.13.- Difractograma de rayos X de la hidroxiapatita obtenida por pirólisis de un aerosol a 750°C (PYR750).

La morfología de las partículas obtenidas también fue similar para las tres temperaturas ensayadas. Se trata de partículas huecas aproximadamente esféricas con tamaños que pueden oscilar entre 0,5 y 5 μm , como se observa en la Figura 6.14.

Para poder apreciar las dimensiones de los cristales que forman estas partículas esféricas se preparó una suspensión de la muestra en butanol y se introdujo en un baño de ultrasonidos con el fin de intentar desprender algunos cristales de la superficie de las partículas. En la Figura 6.15 puede verse una imagen de microscopía electrónica de transmisión de las partículas esféricas y los pequeños cristales que la forman, correspondiente a la muestra PYR750. El tamaño de los cristales puede oscilar entre los 10 y los 200 nm.

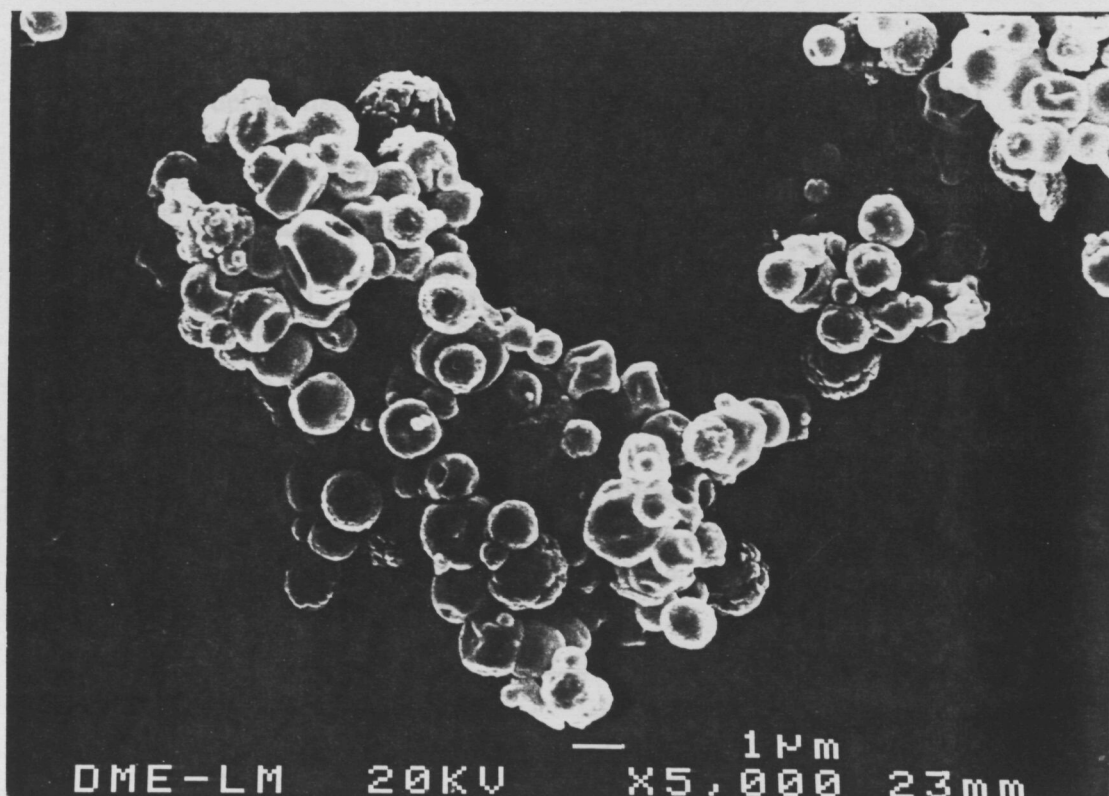


Figura 6.14.- Micrografía de la hidroxiapatita preparada por pirólisis de un aerosol a 750°C (PYR750) obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

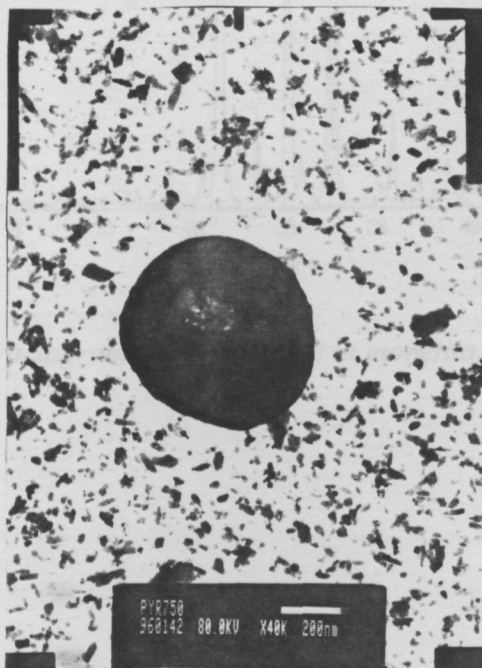


Figura 6.15.- Micrografía de la hidroxiapatita preparada por pirólisis de un aerosol a 750°C (PYR750) obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión.

i) Monetita (Hidrógenofosfato de calcio, DCP)

Los resultados del análisis químico del DCP se recogen en la Tabla 6.2 [12].

Tabla 6.2.- Análisis químico del DCP

%Ca		(%P) _{total}		%P ₂ O ₇		Ca/P	
teor.	real	teor.	real	teor.	real	teor.	real
29,46	29,21	22,76	22,62	-	0 ⁽¹⁾	1,000	0,998 ±0,003

(1) 0 = no detectado

En las Figuras 6.16 y 6.17 se recogen el difractograma de rayos X y el espectro infrarrojo de la monetita respectivamente. Ambos espectros indican que no hay otras fases contenidas en la muestra aparte de la monetita.

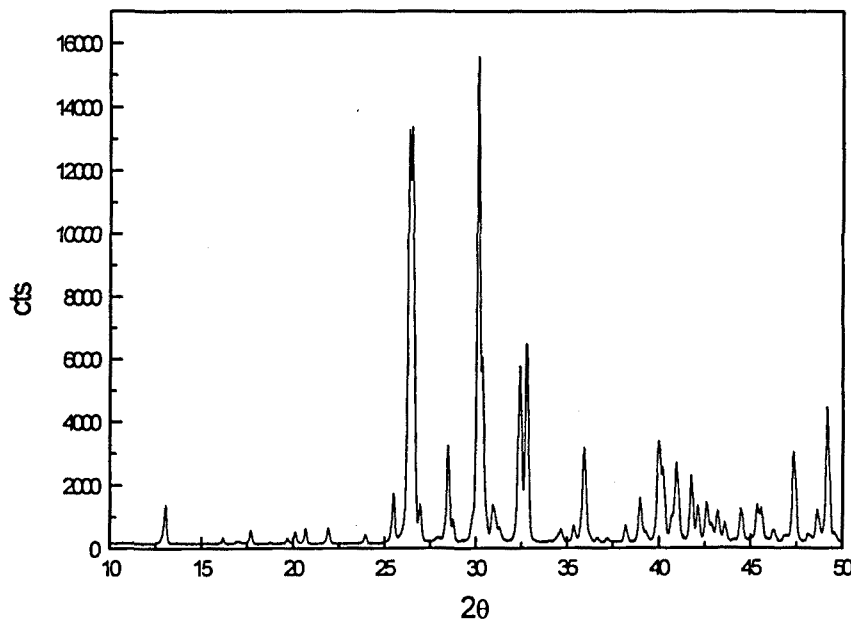


Figura 6.16.- Difractograma de rayos X de la monetita (hidrogenofosfato de calcio, DCP)

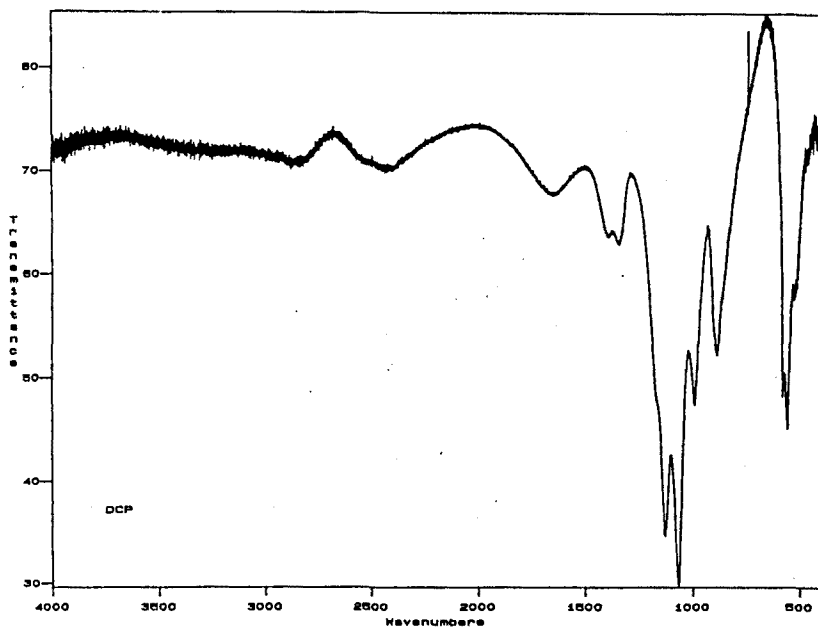


Figura 6.17.- Espectro IR de la monetita (DCP).

En la Figura 6.18 a) y b) pueden verse dos microfotografías, a distintos aumentos, representativas de la morfología del polvo de DCP, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

Se observan dos órdenes de tamaños: unas partículas oscilan entre las 30-40 μm (Fig. 6.18 a)), mientras que otras son mucho más pequeñas, menores de 1 μm (Fig. 6.18 b)).

El valor de la superficie específica de reacción determinado fue de 2,12 m^2/g .

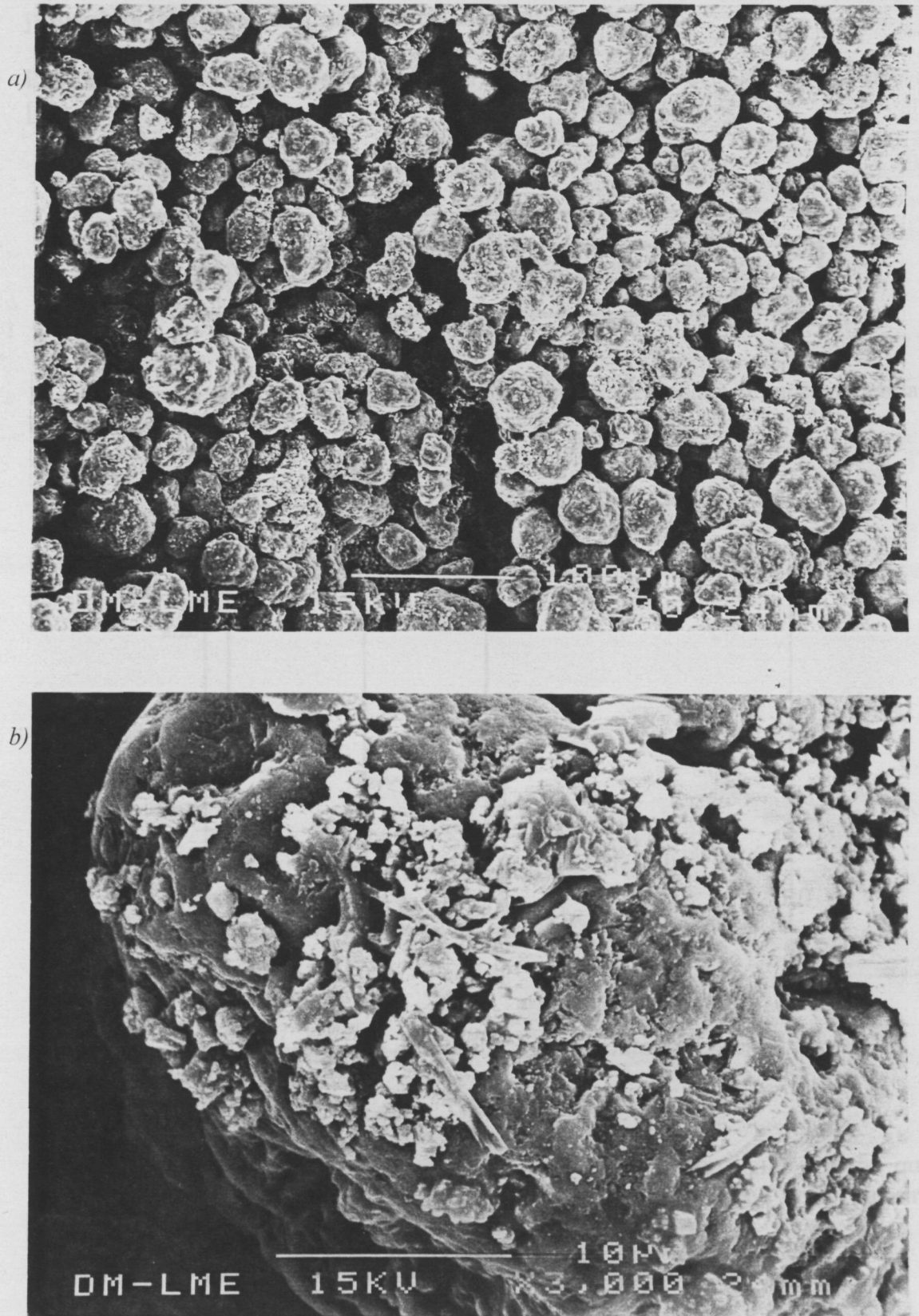


Figura 6.18.a) y b).- Micrografías obtenidas mediante MEB de la monetita (DCP)

j) Brushita (Hidrógenofosfato de calcio dihidratado, DCPD)

En la Tabla 6.3 se recogen los resultados del análisis químico de la brushita (DCPD) [12].

Tabla 6.3.- Análisis químico del DCPD

%Ca		(%P) _{total}		%P ₂ O ₇		Ca/P	
teor.	real	teor.	real	teor.	real	teor.	real
23,29	23,97	18,00	18,69	-	0 ⁽¹⁾	1,000	0,991 ±0,003

(1) 0 = no detectado

El difractograma de rayos X y el espectro infrarrojo de la brushita se muestran en las Figuras 6.19 y 6.20 respectivamente.

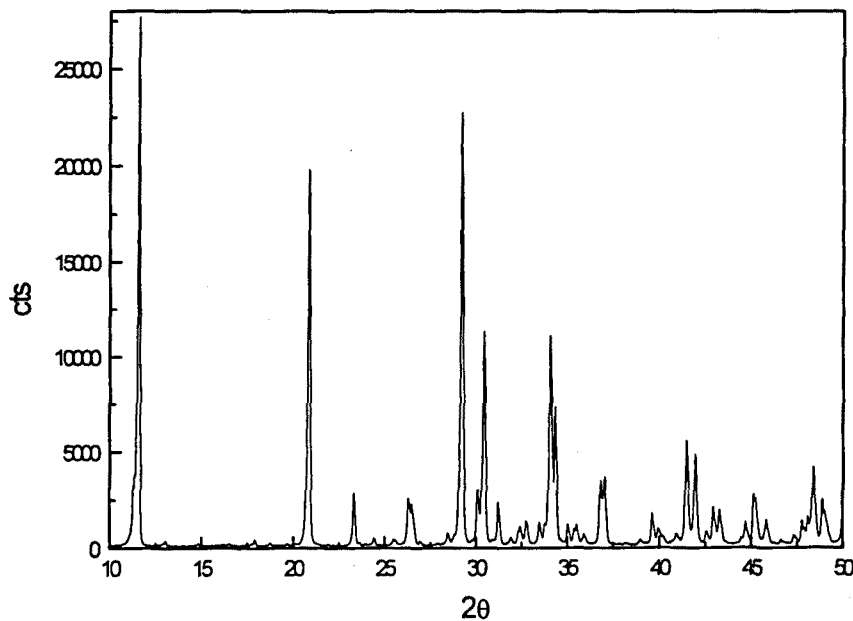


Figura 6.19.- Diffractograma de rayos X de la brushita (hidrogenofosfato de calcio dihidratado, DCPD)

Además de los picos correspondientes al DCPD se detectan algunos picos que corresponden al DCP. Esto puede ser debido a cierta deshidratación de la muestra durante el proceso de obtención del espectro de difracción de rayos X.

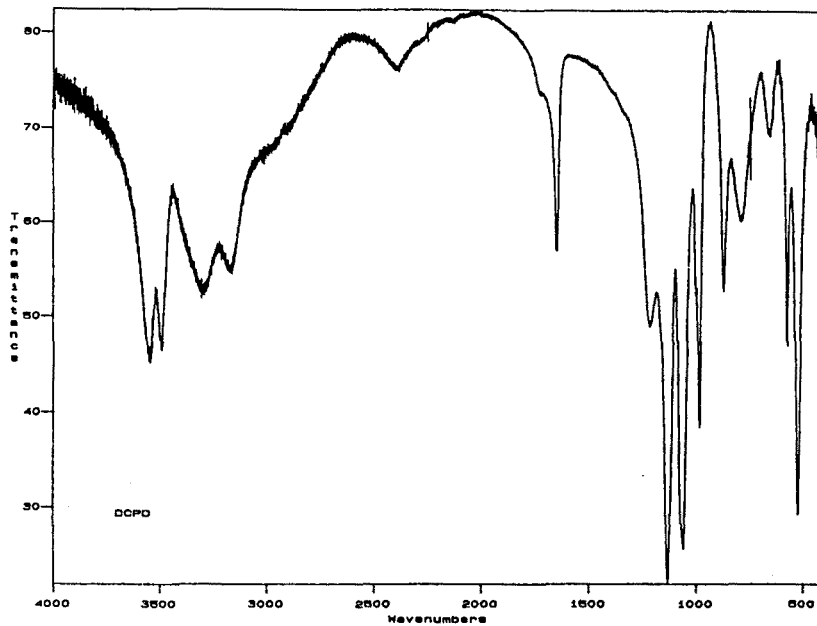
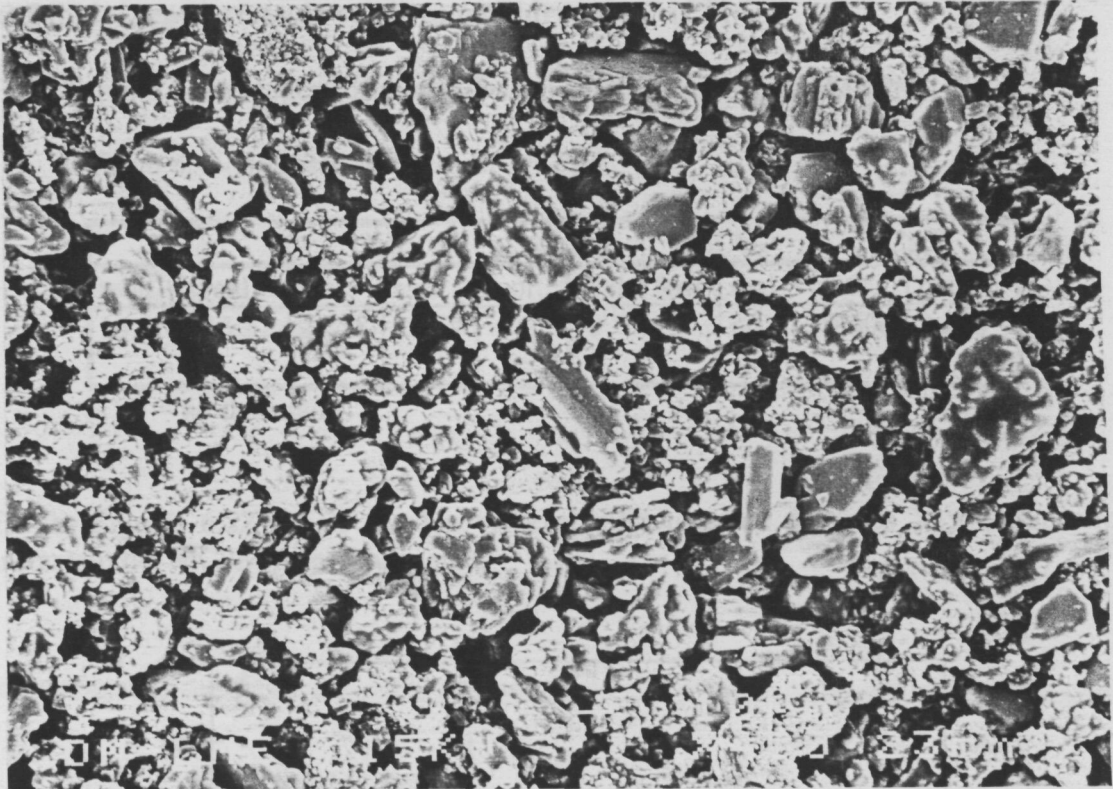


Figura 6.20.- Espectro IR de la brushita (DCPD).

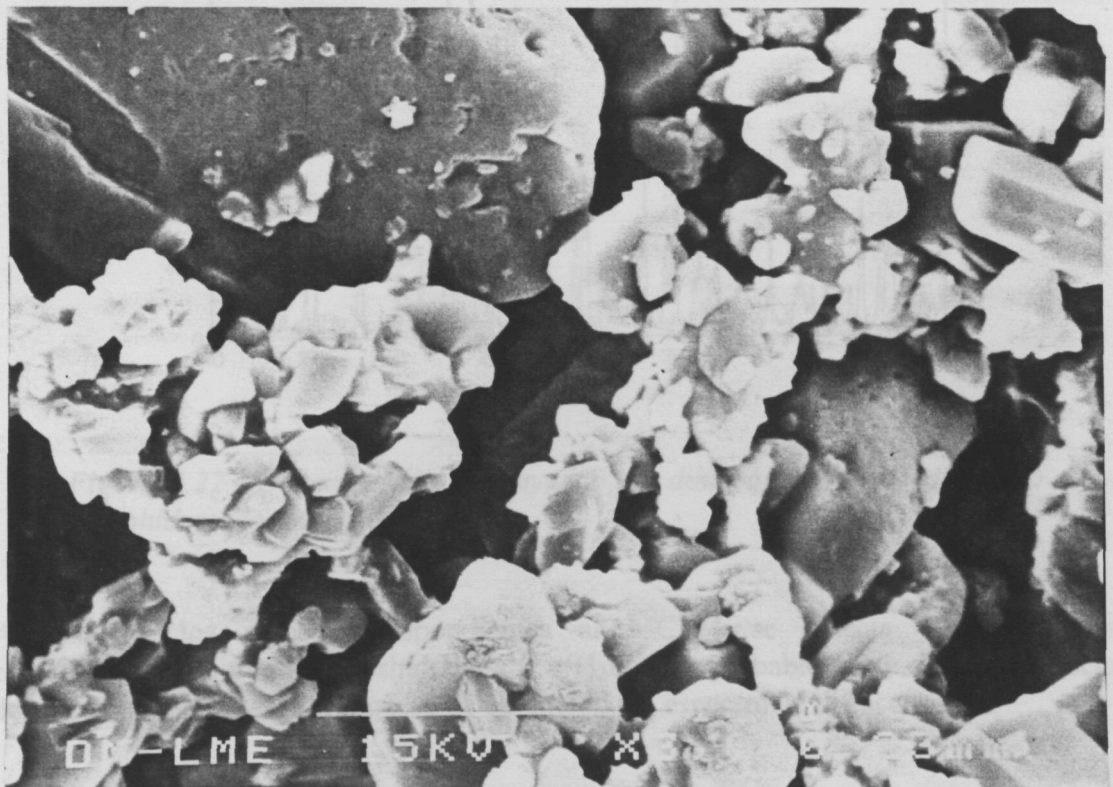
En las Figuras 6.21 a) y b) puede apreciarse, a distintos aumentos, la morfología del polvo de brushita adicionado al cemento. Se observan cristales que oscilan en un amplio rango de tamaños, entre las submicras y las 50 μm .

El valor determinado para la superficie específica de reacción fue de 0,744 m^2/g .

a)



b)



Figuras 6.21 a) y b).- Micrografías obtenidas mediante MEB de la brushita (DCPD)

k) Dihidrógenofosfato de calcio monohidratado (MCPM)

En la Tabla 6.4 se recogen los resultados del análisis químico del MCPM [12].

Tabla 6.4.- Análisis químico del MCPM

%Ca		%P		%P ₂ O ₇		%CO ₃		Ca/P	
teor.	real	teor.	real	teor.	real	teor.	real	teor.	real
15,90	15,52	24,58	25,54	-	0 ⁽¹⁾	-	<0,01	0,500	0,470 ±0,001

(1) 0 = no detectado

En las Figuras 6.22 y 6.23 pueden verse el difractograma de rayos X y el espectro infrarrojo del MCPM respectivamente.

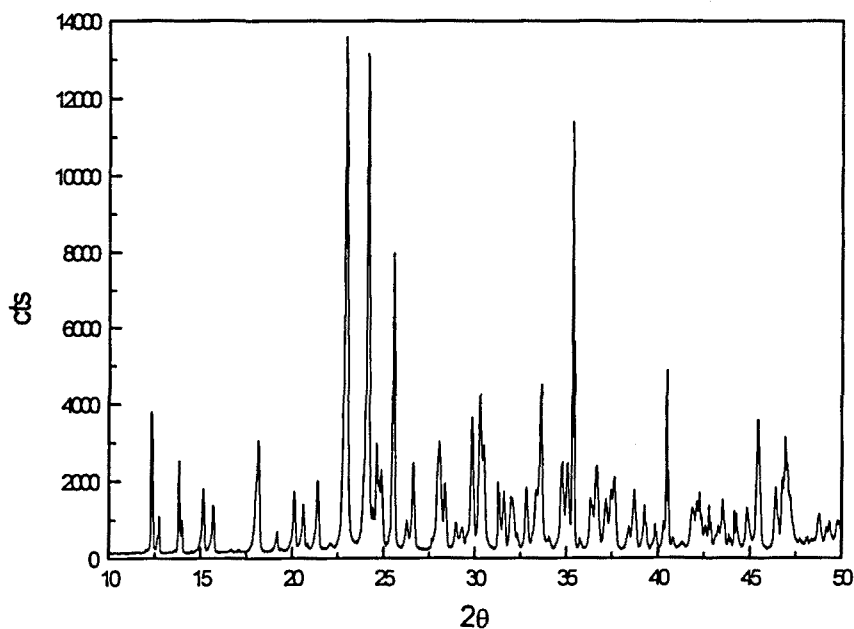


Figura 6.22.- Difractograma de rayos X del dihidrógenofosfato de calcio monohidratado (MCPM).

Además de los picos correspondientes al MCPM se detecta también cierta contaminación con su fase deshidratada ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), probablemente debido al efecto de la irradiación durante el proceso de obtención del espectro de difracción.

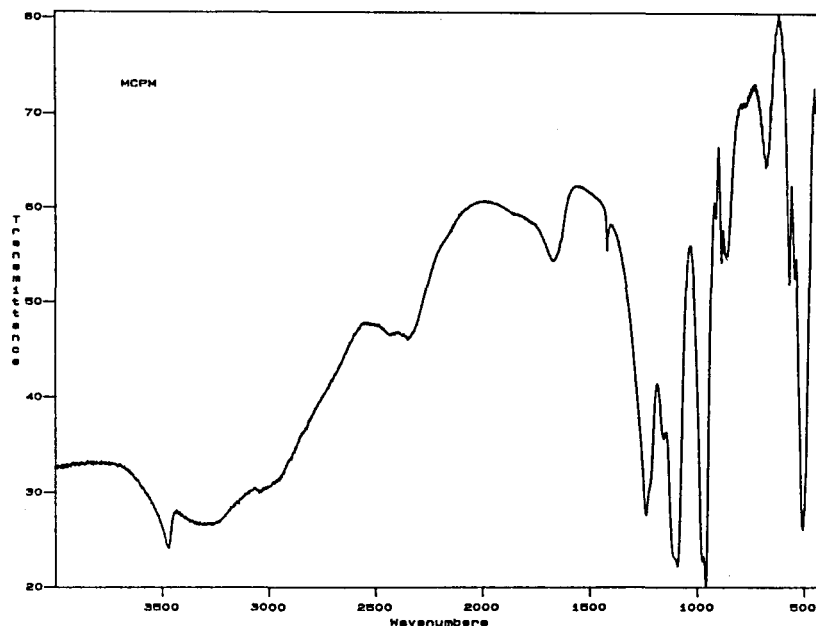
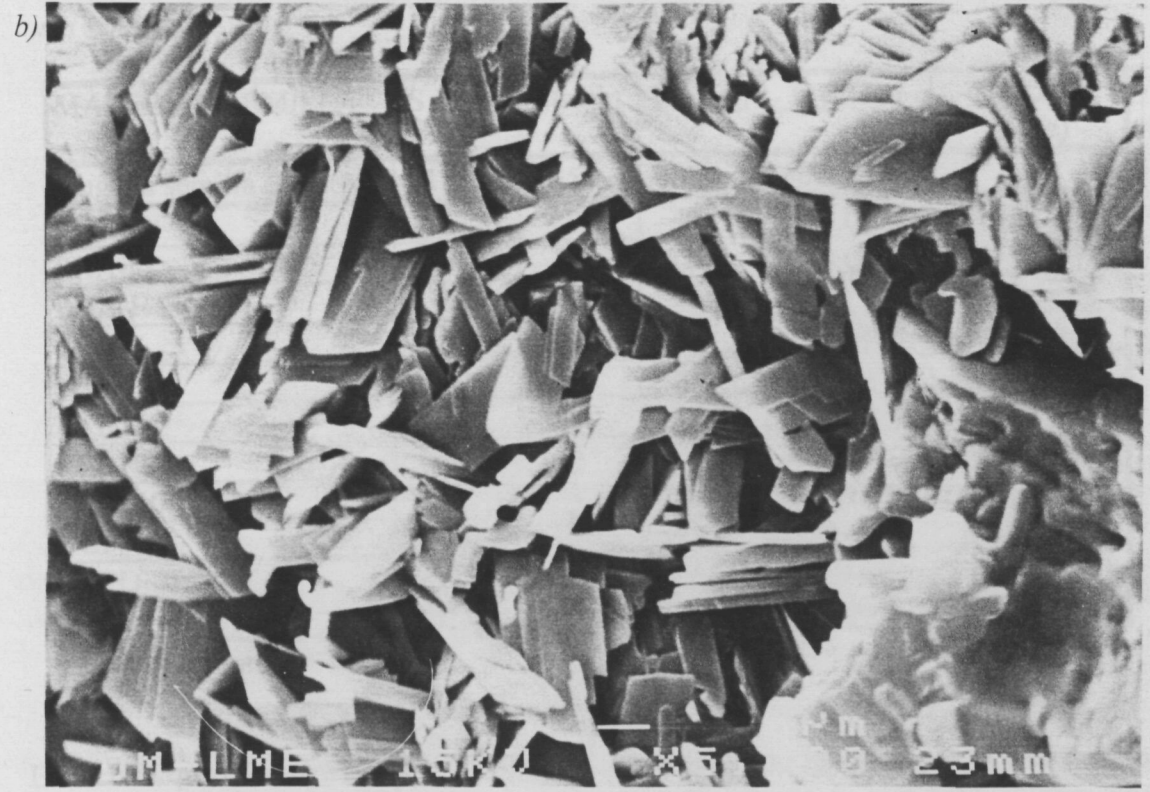
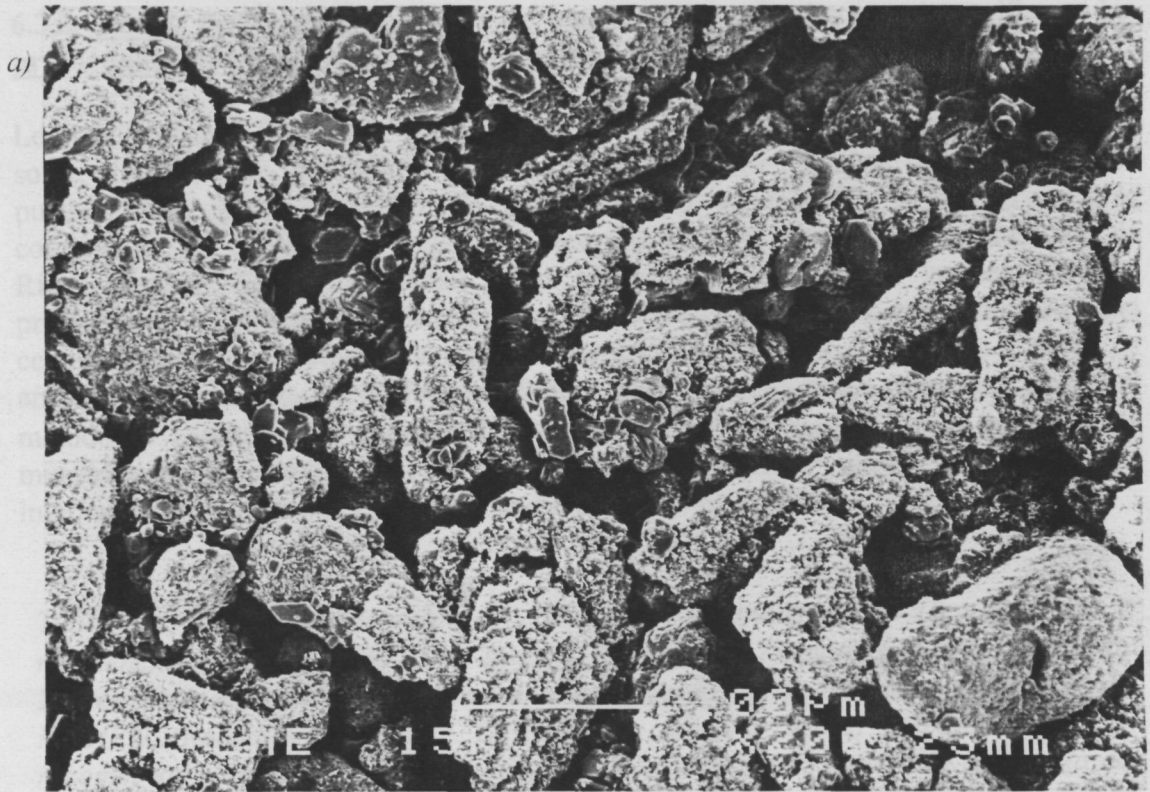


Figura 6.23.- Espectro IR del MCPM.

La morfología del polvo, observada por microscopía electrónica de barrido se muestra a distintos aumentos en las Figuras 6.24 a) y b). Se aprecia que está formado por aglomerados, que pueden tener hasta unas 100 μm , compuestos por pequeños cristales cristales en forma de láminas.



Figuras 6.24 a) y b).- Micrografías obtenidas mediante MEB del polvo de MCPM.

6.3.2. Efecto de los distintos tipos de materiales empleados como semilla en las propiedades del cemento: estudio preliminar

Los resultados de la adición de un 2% en peso de los distintos materiales ensayados sobre el tiempo de cohesión y los tiempos de fraguado inicial y final del cemento pueden verse en la Tabla 6.5. Se reseña también el valor de la resistencia a la compresión del cemento en cada caso, después de 24 h de reacción en solución de Ringer a 37°C. Mediante análisis de la varianza se identificaron las semillas que producían un cambio estadísticamente significativo en la resistencia a la compresión del cemento respecto al cemento sin adición de semilla. Este estudio se hizo a partir de análisis de la varianza (ANOVA), mediante comparación múltiple de medias usando el método de Dunnett [13] que permite comparar todas las medias con la media de la muestra control, en nuestro caso el cemento sin semilla. En la Tabla 6.5 se incluyen los intervalos de confianza del 95% para la diferencia de medias respecto al control.

Tabla 6.5.- Tiempo de cohesión (S), tiempos de fraguado inicial (I) y final (F) y resistencia a la compresión a las 24 h (C) del cemento formado por α -TCP con un 2% en peso de distintos materiales. Fase líquida: solución acuosa al 2,5% de Na_2HPO_4 . Relación L/P = 0,32. En la última columna bajo el símbolo D(95%) se recogen los valores de los intervalos de confianza de un 95% para la diferencia de medias de la resistencia a la compresión respecto a la muestra control (el cemento sin semilla).

MATERIAL SEMILLA	S (min)	I (min)	F (min)	C (MPa)	D (95%) (MPa)
ninguna semilla (control)	15	35	50	48,8 (2,6*)	-
PHA	5	9	20	40,6 (1,7)	(-16,9, -0,5)
PHA-M	20	70	>120	49,1 (2,1)	(-7,0, 9,4)
PHA-H	8	13	28	51,1 (1,6)	(-6,4,10,0)
SHA	5	18	35	35,7 (2,4)	(-21,7,-5,4)
NA	5	10	31	37,7 (3,0)	(-19,3,-2,9)
PYR350	8	8	24	34,5 (1,1)	(-22,5,-6,1)
PYR500	7	7	25	29,3 (1,6)	(-27,7,-11,3)
PYR750	5	8	30	39,9 (1,8)	(-16,6,-0,2)
DCP	5	25	47	54,4 (1,8)	(-2,6,13,8)
DCPD	5	43	>100	27,0 (2,7)	(-30,1,-13,7)
MCPM	15	45	56	28,3 (0,7)	(-28,9,-12,5)

*Desviación típica de la media.

Está claro que en ningún caso se obtiene un aumento de la resistencia a la compresión estadísticamente significativo respecto al cemento sin adición de semilla. Los intervalos de confianza de un 95% para la diferencia de las medias en las series PHA-M, PHA-H y DCP incluyen el 0, lo que indica que estas semillas no producen cambios estadísticamente significativos en la resistencia a la compresión. Sin embargo, para

todas las demás semillas se produce una disminución estadísticamente significativa en el valor de C respecto al cemento sin semilla.

El tiempo de cohesión tiende a reducirse con el empleo de semillas, mientras que los tiempos de fraguado se incrementan en algunos casos y disminuyen en otros.

Teniendo en cuenta que la información que se obtiene del tiempo inicial y final de fraguado es paralela, puede ser ilustrativo representar gráficamente el valor de la resistencia a la compresión alcanzado por cada cemento en función de uno de los tiempos de fraguado. En la Figura 6.25 se representa la resistencia a la compresión a las 24 horas en función del tiempo de fraguado inicial.

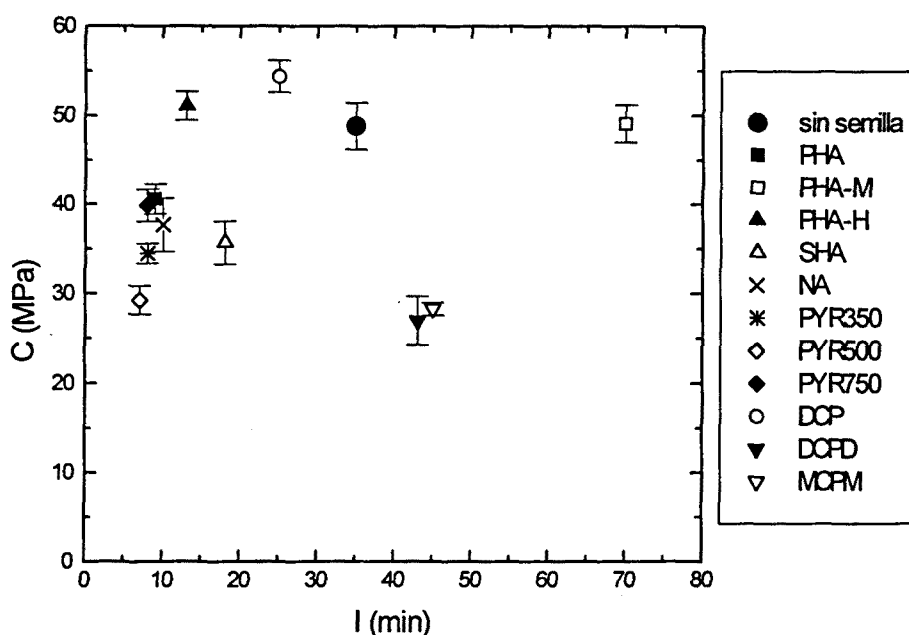


Figura 6.25.- Resistencia a la compresión a las 24 horas C en función del tiempo de fraguado inicial del cemento con distintos materiales añadidos en un 2% en peso.

Puesto que para las aplicaciones clínicas, en líneas generales interesa reducir el tiempo de fraguado y tener una resistencia a la compresión lo más elevada posible, los materiales que mejor se adaptarían a las prestaciones requeridas son los que se sitúan en la parte superior izquierda de la gráfica.

6.3.3. Estudio de distintos tipos de hidroxiapatita empleados como semilla en las propiedades del cemento

Siguiendo el criterio señalado en el párrafo anterior se seleccionaron cuatro tipos de semilla para investigar la posibilidad de mejorar sus efectos variando la cantidad que se adicionaba al cemento. Los materiales seleccionados fueron los siguientes: PHA, PHA-

H, NA y PYR750 (teniendo en cuenta que los resultados para las tres muestras obtenidas por pirosool era similar, se eligió solamente una de ellas para proseguir el estudio).

Se preparó cemento adicionando al α -TCP distintas cantidades de cada uno de estos materiales: 1, 2, 4 y 6% en peso y se determinó en cada caso el tiempo de cohesión y los tiempos inicial y final de fraguado. También se evaluó, aunque cualitativamente, de una forma visual, la trabajabilidad de la pasta, que se podría describir como el grado de fluidez suficiente para ser moldeada. En la mayoría de los casos se observó que al aumentar la cantidad de semilla la pasta se secaba, perdiendo moldeabilidad y haciéndose difícil de trabajar al dejar de tener una consistencia pastosa. Se codificó mediante un signo + la trabajabilidad aceptable y con un signo - la trabajabilidad no aceptable de la pasta del cemento. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6.- Tiempo de cohesión (S), tiempos de fraguado inicial (I) y final (F) y trabajabilidad del cemento formado por α -TCP con adiciones de distintos porcentajes en peso de varias semillas de hidroxiapatita. Fase líquida: solución acuosa al 2,5% de Na_2HPO_4 . Relación L/P = 0,32.

Material semilla	Porcentaje en peso	Trabajabilidad	S (min)	I (min)	F (min)
ninguna semilla	-	+	20	35	48
PHA	1	+	7	13	45
	2	+	5	9	20
	4	-	11	13	35
	6	-	15	14	45
PHA-H	1	+	12	19	35
	2	+	8	12	31
	4	+	7	10	24
	6	+	7	7	25
PYR750	1	+	7	12	35
	2	+	5	8	30
	4	-	5	11	38
	6	-	7	11	45
NA	1	+	9	13	31
	2	+	6	10	31
	4	+	7	9	32
	6	-	40	14	40

En la Figura 6.26 se representa gráficamente el tiempo inicial de fraguado obtenido para la adición de los distintos porcentajes de cada una de las semillas ensayadas.

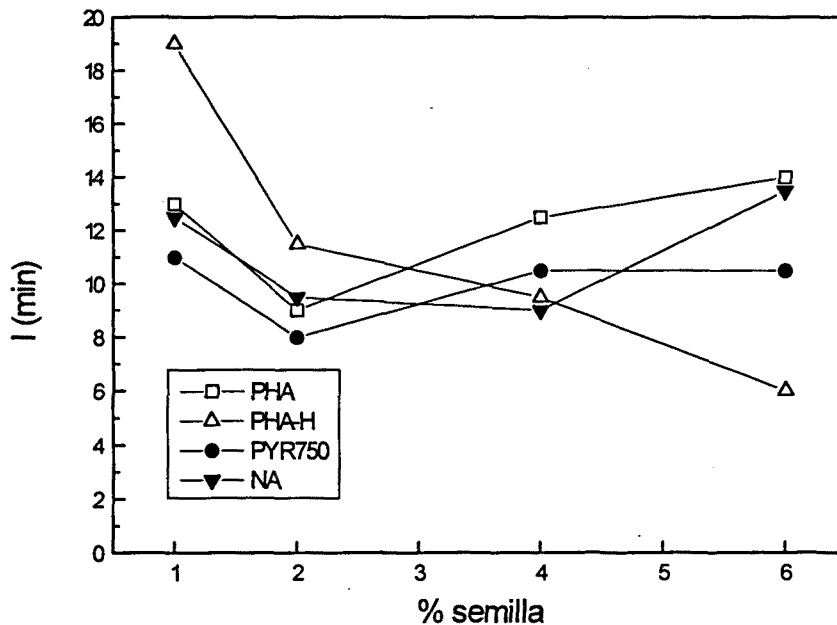


Figura 6.26.- Tiempo inicial de fraguado para los cementos con distintos porcentajes de varias semillas de hidroxiapatita.

En la Tabla 6.7 se recogen los resultados obtenidos para la resistencia a la compresión del cemento con distintas semillas en distintas proporciones tras 8 y 64 h de reacción en solución de Ringer a 37°C. Se ensayaron 5 probetas para cada serie.

El estudio estadístico de los resultados mediante análisis de la varianza (ANOVA) para dos factores puso de manifiesto que tanto respecto a la resistencia a la compresión a las 8 h como a las 64 h eran significativos ($p < 0,05$) los efectos del tipo de semilla empleado y de la cantidad de semilla, siendo significativa además la interacción entre ambos factores ($p < 0,05$). Se observa que la resistencia a la compresión disminuye, en todos los casos, al aumentar la cantidad de semilla, tanto a las 8 horas como a las 64 horas de reacción. Sin embargo, como indica la presencia de la interacción entre los dos factores, esta disminución depende del tipo de semilla adicionado. A 8 h la disminución con el porcentaje de semilla añadido es más drástica para las semillas PHA-H y PYR750, mientras que a las 64 h lo es para las series PHA y NA.

Tabla 6.7.- Resistencia a la compresión del cemento formado por α -TCP con adiciones de distintos porcentajes en peso de varias semillas de hidroxiapatita después de 8 h (C8h) y 64 h (C64 h) de reacción en solución de Ringer a 37°C. Fase líquida: solución acuosa al 2,5% de Na_2HPO_4 . Relación L/P = 0,32. Entre paréntesis se escribe la desviación típica de la media.

Tipo de material adicionado como semilla	Porcentaje en peso	C8h (MPa)	C64h (MPa)
ninguna semilla	-	19,4 (0,3)	52,7 (2,0)
PHA	1	20,0 (0,7)	48,3 (5,4)
	2	19,4 (0,6)	38,6 (1,9)
	4	17,2 (0,7)	30,1 (0,8)
	6	16,9 (0,8)	28,3 (2,9)
PHA-H	1	17,6 (0,6)	47,4 (1,4)
	2	19,4 (0,3)	45,1 (1,3)
	4	14,5 (0,4)	39,4 (1,7)
	6	12,9 (0,5)	42,1 (1,3)
PYR750	1	17,5 (0,4)	43,7 (2,3)
	2	15,5 (0,7)	43,9 (4,2)
	4	14,9 (1,1)	41,0 (4,6)
	6	11,9 (0,2)	42,8 (1,8)
NA	1	18,2 (0,5)	57,3 (3,2)
	2	16,1 (0,4)	39,7 (1,2)
	4	15,9 (1,0)	33,6 (2,1)
	6	16,8 (0,9)	22,3 (0,2)

La representación gráfica de la dependencia de la resistencia a la compresión con el tipo y la cantidad de semilla adicionada al cemento puede verse en la Figura 6.27.

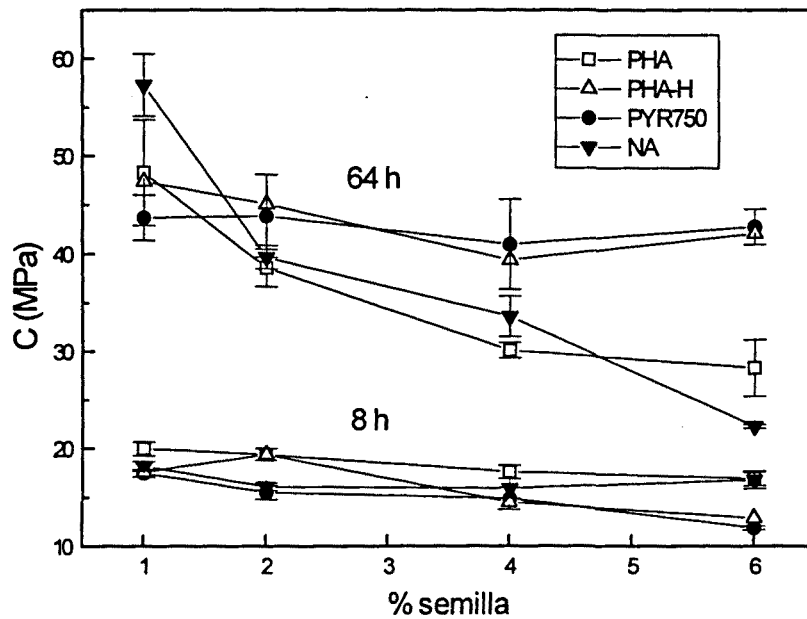


Figura 6.27.- Resistencia a la compresión después de 8 h y 64 h de reacción el solución de Ringer a 37°C para el cemento con distintos tipos y cantidades de semillas de hidroxiapatita.

En las Figuras 6.28 a 6.31 se representan, a modo de síntesis, las propiedades principales (tiempo de cohesión, tiempo inicial de fraguado, trabajabilidad y resistencia a la compresión) que resultan de añadir al α -TCP distintas cantidades de cada una de las semillas estudiadas.

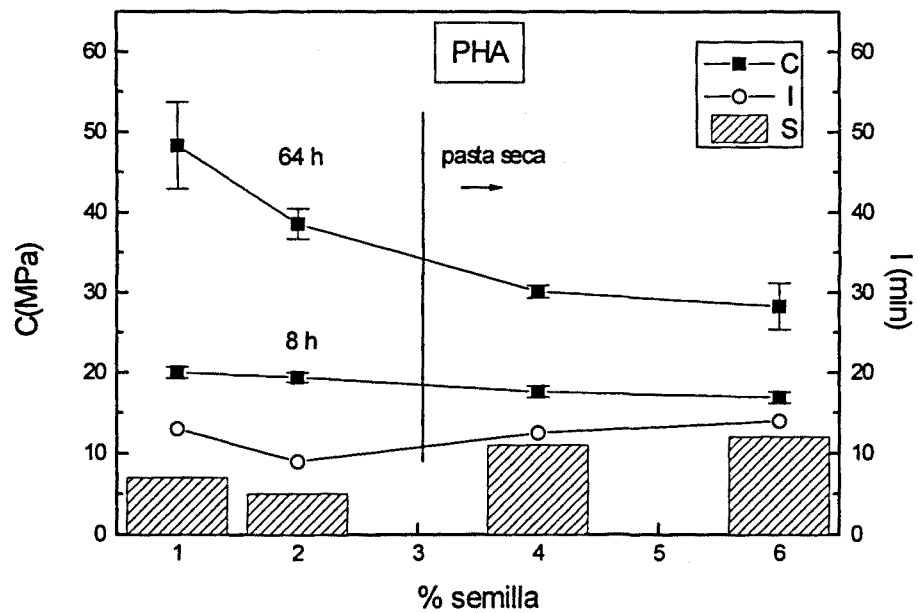


Figura 6.28.- Características del cemento con distintas adiciones de PHA como semilla.

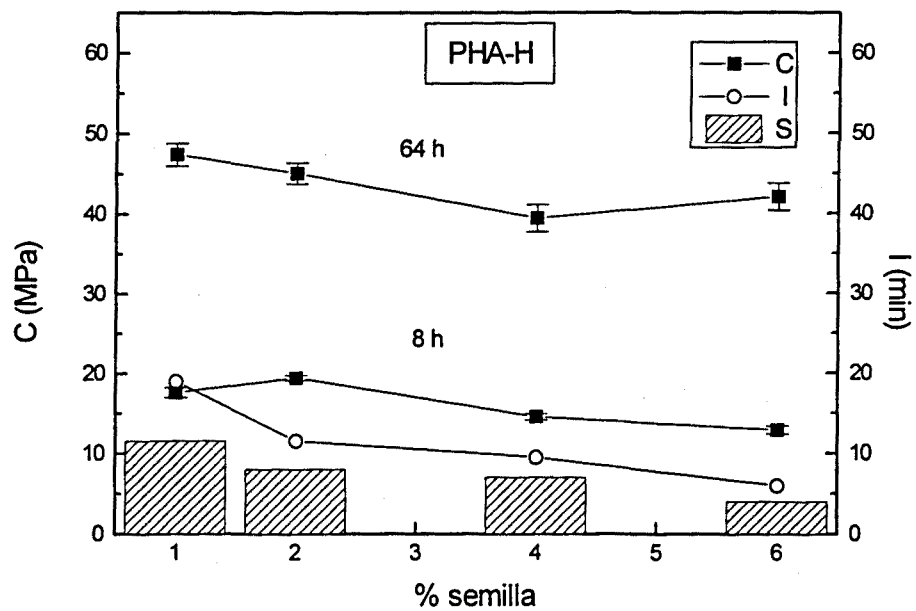


Figura 6.29.- Características del cemento con distintas adiciones de PHA-H como semilla.

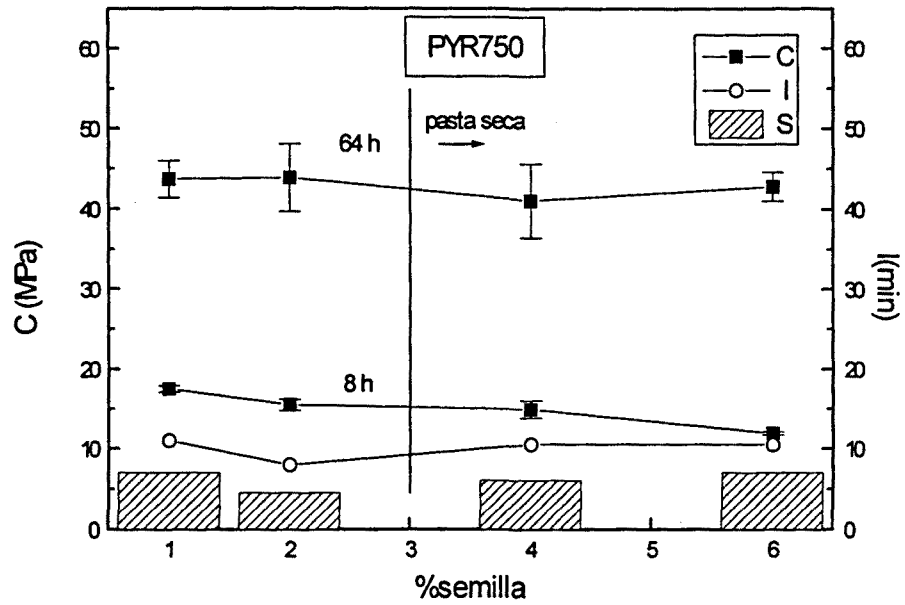


Figura 6.30.- Características del cemento con distintas adiciones de PYR750 como semilla.

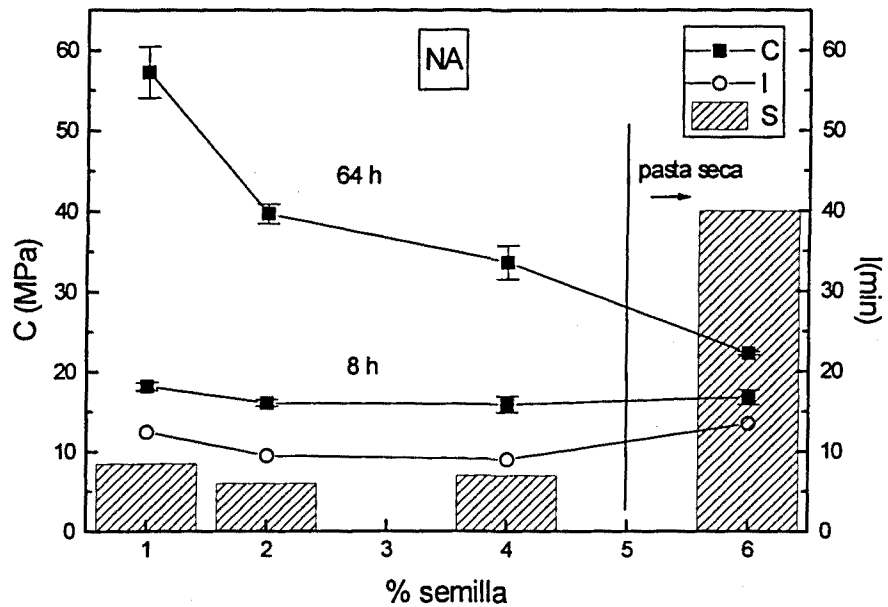


Figura 6.31.- Características del cemento con distintas adiciones de NA como semilla.

6.4. DISCUSIÓN

Un primer aspecto que hay que señalar es que la adición de algún tipo de semilla no es indispensable para que el cemento fragüe en condiciones de temperatura y humedad similares a las fisiológicas. Como se desprende de la Tabla 6.5, el α -TCP, al ser mezclado con una solución de disodio hidrógeno fosfato al 2,5% en peso, reacciona dando lugar a un cuerpo sólido. Sin embargo, se observa también que la adición de pequeñas cantidades de algunos materiales produce efectos importantes sobre el fraguado y endurecimiento del cemento.

a) Tiempos de fraguado

Como se observa en la Tabla 6.5, la mayoría de los materiales adicionados en un 2% en peso reducen el tiempo de fraguado. Este resultado estaría en consonancia con el objetivo que se perseguía al añadir materiales semilla en este proceso, que era precisamente acelerar el proceso de cristalización disminuyendo la energía de interfase necesaria, mediante la nucleación heterogénea. Por tanto, la disminución del tiempo de fraguado podría ser un indicio de que los materiales semilla cumplen efectivamente su función. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, como se ha descrito en el Capítulo 1, al medir el tiempo de fraguado de un cemento, pueden estar interaccionando otros factores de naturaleza distinta, y es difícil atribuir la disminución de este parámetro únicamente al grado de reacción alcanzado en el cemento.

En general, una característica común a los materiales de la Tabla 6.5 que producen una disminución del tiempo de fraguado del cemento es que tienen tamaños de partícula muy inferiores al α -TCP, y por tanto sus superficies específicas son mucho más elevadas (cfr. Figura 4.5). Al ser añadidos como semilla, producen un aumento de la superficie específica global del polvo del cemento, y por tanto: a) las fuerzas superficiales atractivas entre las partículas serán mayores y b) al aumentar la superficie disponible para la adsorción de agua, disminuirá la fluidez de la pasta. Estos fenómenos de orden físico pueden contribuir a incrementar la cohesión de la pasta del cemento, reduciendo los tiempos de fraguado.

Esta posible explicación estaría de acuerdo con el resultado obtenido por Takezawa *et al.* [8], según el cual, en un cemento formado por TTCP y DCP, para una misma cantidad en peso de semilla la reducción del tiempo de fraguado es mayor cuanto menor es el tamaño de los cristales de la misma.

Un hecho que podría confirmar la importancia del tamaño de los materiales semillas para obtener una reducción en el fraguado del cemento es el comportamiento observado para la semilla PHA-M. Como se ha mencionado, se trata de una hidroxiapatita deficiente en calcio, muy similar en composición y estructura a las semillas PHA o NAP, siendo obtenidas las tres por precipitación y un posterior tratamiento térmico. Sin embargo, al ser añadida en un 2% al cemento, en lugar de reducir el tiempo de fraguado produce un incremento muy drástico del mismo, muy por encima incluso del obtenido para el cemento sin semilla. Hay que señalar que la resistencia mecánica alcanzada por el cemento en este caso es elevada, del mismo orden que para el cemento sin adición de

ningún tipo, lo que indica que no impide la reacción a largo plazo, sino que se produciría únicamente un retraso del fraguado. Una posible causa podría estar en el gran tamaño que tienen las partículas de este material. Aunque el tamaño de los cristales es muy pequeño, del orden de 50-60 nm, éstos forman unos aglomerados muy compactos, que tienen entre 50 y 500 μm , siendo por tanto mucho más grandes que las partículas del polvo de α -TCP. Los efectos que producirán en la pasta fresca del cemento serán los contrarios a los descritos anteriormente para las semillas de pequeño tamaño, dificultando la cohesión y retrasando el fraguado del cemento. En cualquier caso, sería necesario verificar esta hipótesis, ensayando el efecto de este material después de reducir su tamaño de partícula mediante molido, con el fin de observar directamente el efecto de la granulometría de una misma semilla en las características de fraguado del cemento.

El aumento de los tiempo de fraguado producido por el MCPM y el DCPD puede ser debido a otros factores. La causa podría estar en su elevada solubilidad, junto con su carácter marcadamente ácido. Al mezclar el polvo y el líquido del cemento, estos materiales se disolverían, imposibilitando su función como semillas y disminuyendo el valor de pH del cemento hacia valores desfavorables para la precipitación de hidroxiapatita. La baja resistencia mecánica alcanzada por el cemento en ambos casos sería una consecuencia de este fenómeno.

La selección de las semillas que permitían mejorar las características de fraguado del cemento sin perjudicar excesivamente su comportamiento mecánico llevó a cuatro tipos de hidroxiapatita, PHA, PHA-H, PYR750 y NA. La morfología de las partículas varía entre una muestra y otra. Mientras las semillas NAP y PHA están formadas por cristales aciculares de tamaños similares (entre 50 y 200 nm) la semilla PHA-H está formada por agujas y placas con una mayor dispersión de tamaños (10-500 nm). La semilla PYR750 está formada por esferas de 0,5-5 μm , a su vez constituidas por cristales que tienen entre 10 y 150-200 nm. En todos los casos, como se desprende de las micrografías obtenidas, el tamaño de partícula es muy inferior al del polvo del α -TCP. En cuanto a la composición química, hay que señalar que se trata de tres hidroxiapatitas deficientes en calcio, con relaciones Ca/P de 1,56 para la PHA, 1,50 para la PHA-H y 1,59 para la NAP, y una hidroxiapatita estequiométrica, con relación Ca/P 1,67. De todas ellas la única que no ha sido sometida a ningún tratamiento térmico, es la PHA-H, que se obtiene por precipitación a temperatura fisiológica.

Un primer efecto que se detectó, aunque sólo a nivel cualitativo, al adicionar distintas cantidades de estos materiales, fue la variación de la trabajabilidad de la pasta del cemento que se obtenía al mezclar el polvo y el líquido. En todos los casos la relación líquido/polvo se mantuvo en 0,32. Al aumentar la cantidad de semilla añadida la pasta perdía fluidez en distinto grado dependiendo del tipo de semilla añadida, llegando a perder sus características de moldeabilidad. Este tipo de comportamiento vendría a corroborar el fenómeno descrito anteriormente del aumento de la cantidad de agua adsorbida al incrementarse la superficie específica del polvo con el porcentaje de semilla añadida al cemento. Sin embargo, hay que señalar que, en un caso, no se observó esta pérdida de la trabajabilidad dentro del rango de valores ensayado. Fue para la adición de semilla PHA-H, que es la única obtenida por precipitación a baja temperatura, que no ha sido sometida a ningún tratamiento térmico. Esto implica que los

cristales de esta semilla contienen una mayor cantidad de agua adsorbida que las semillas que han sido obtenidas por procesos a alta temperatura. Esto podría justificar una menor tendencia a adsorber moléculas de agua del líquido del cemento, produciendo una pasta más fluida y moldeable.

En cuanto al efecto del porcentaje de semilla añadido sobre el tiempo de fraguado, de las Figuras 6.26 y 6.28-6.31 se desprende que, en el intervalo en que la pasta es trabajable el tiempo de fraguado del cemento se reduce al aumentar la cantidad de semilla añadida. Este resultado estaría de acuerdo con lo obtenido para el cemento formado a partir de TTCP y DCP, en el cual al aumentar el porcentaje añadido de semillas de hidroxiapatita disminuye el tiempo de fraguado [3]. En general, la tendencia observada concuerda también con los resultados obtenidos en el Capítulo 3, en el que se consideraba la adición únicamente de un tipo de semilla (PHA), en un 2 o un 10%, variando otros factores de la preparación del cemento. Allí se obtuvo, para un intervalo en que la pasta era trabajable, que un incremento de la cantidad de semilla tendía a reducir el tiempo de fraguado.

Sin embargo, como se puede ver en las Figuras 6.28 a 6.31, en todos los casos aparece un cambio de tendencia en el comportamiento del tiempo de fraguado en el momento en que se supera el límite de trabajabilidad y la pasta se transforma en seca: el tiempo de fraguado aumenta al aumentar la cantidad de semilla a partir de una cantidad crítica, es decir, cuanto más seca se hacía la pasta más tiempo tardaba en fraguar. Este fenómeno puede estar relacionado nuevamente con el aumento de superficie específica producido en el cemento al aumentar el porcentaje de semilla añadido. Al superar cierto límite en la adición de semilla, la superficie específica disponible adsorbe totalmente la fase líquida del cemento, de manera que se retrasan las reacciones de disolución y precipitación en el cemento, retrasándose a su vez el fraguado.

En el periodo en que la pasta es trabajable, los tiempos de fraguado obtenidos con la semilla PHA-H son más largos que los obtenidos con las demás semillas, efecto que se puede atribuir tanto a su mayor dispersión de tamaños como a no haber sido sometida a ningún tratamiento térmico. Los tiempos de fraguado de las demás semillas son muy similares entre sí.

b) Tiempo de cohesión

Como se aprecia en la Tabla 6.5, la adición de una pequeña cantidad de material semilla tiende a reducir el tiempo de cohesión del cemento. Al ser este parámetro el resultado de la interacción de mecanismos de distinta índole, es difícil establecer con seguridad las causas determinantes de este comportamiento. Sin embargo, es posible señalar algunos factores que pueden contribuir a que se produzca este efecto. Como en el caso del tiempo de fraguado, hay que considerar, además de los mecanismos químicos, los efectos de la superficie específica del polvo del cemento, que producen un incremento de las fuerzas de cohesión de la pasta. Por otra parte, el aumento de la superficie específica del polvo tiene consecuencias específicas en cuanto al comportamiento de la pasta en contacto con ambientes de humedad relativa elevada. Como se ha mencionado en el Capítulo 1, al incrementarse la superficie específica del polvo disminuye el

coeficiente de permeabilidad de la pasta de cemento, según la ecuación de Kozeny-Carman (ec. (1.3)). Este parámetro es una medida de la facilidad de circulación de un fluido a través del cuerpo de que se trate. Cuanto menor es la permeabilidad, mayor es la resistencia opuesta a la penetración del fluido exterior, que contribuiría a la disgregación del cemento. De ahí que al disminuir la permeabilidad se salvaguarde mejor la integridad de la pasta del cemento, y disminuya el tiempo de cohesión.

Sin embargo, hay que tener en cuenta, como ponen de manifiesto los resultados recogidos en la Tabla 6.6 para la adición de distintos porcentajes de algunas semillas, que como en el caso del tiempo de fraguado, se produce una inversión de esta tendencia, que coincide con la cantidad de semilla a partir de la cual la pasta del cemento deja de ser trabajable. Aunque la superficie específica del cemento ha seguido aumentando, entran en juego otros factores que hacen que el tiempo de cohesión aumente. Al incrementarse “excesivamente” la superficie específica del polvo, que adsorbe toda la fase líquida del cemento, por un lado aumentando la porosidad de la pasta, y por otra es de suponer que existirá una mayor diferencia en las presiones relativas de vapor de agua entre el cemento y el medio acuoso en el que se encuentra sumergido. La porosidad influirá en el coeficiente de permeabilidad del cemento, y la diferencia de presiones relativas incrementará la tendencia del cemento a adsorber el agua circundante (ecuación (1.4)), repercutiendo en un aumento del tiempo de cohesión del cemento.

Por tanto, para minimizar el tiempo de cohesión es conveniente añadir cierta cantidad de semilla, pero un exceso de la misma tiene consecuencias perjudiciales. Podría decirse que existe cierta cantidad crítica de semilla para reducir tanto el tiempo de cohesión como los tiempos de fraguado.

En cuanto al efecto comparativo de las distintas semillas de hidroxapatita empleadas en la segunda fase de este Capítulo, las diferencias detectadas están en consonancia con la evolución de la trabajabilidad de la pasta, descrita previamente. La única semilla para la cual se reduce de forma constante el tiempo de cohesión con la cantidad añadida es la PHA-H, que presumiblemente tenderá a adsorber menor cantidad de agua al no haber sido sometida a tratamiento térmico alguno.

c) Resistencia a la compresión

Una tendencia general que se desprende de los resultados obtenidos es que la adición de semillas produce una disminución de la resistencia a la compresión alcanzada por el cemento. Los resultados recogidos en la Tabla 6.5 y en la Figura 6.25 muestran que la adición de pequeñas cantidades de posibles semillas no aumenta de forma significativa en ningún caso la resistencia a la compresión del cemento. En la mayoría de los casos se observa que se reduce si se compara con el cemento sin adición de semilla.

Además, los resultados que se muestran en la Tabla 6.7 y en la Figura 6.27 permiten concluir que cuanto más elevado es el porcentaje de semilla añadido mayor es la disminución de la resistencia a la compresión. La causa de este comportamiento podría estar relacionada con la adsorción de agua en la superficie de las semillas, que dificultaría que la reacción se completara de manera homogénea en todo el material.

Aunque la tendencia es general, la magnitud de la disminución de la resistencia depende del tipo de semilla, como se puede verificar en las Figuras 6.28 a 6.31. Mientras el descenso es importante para las semillas PHA y NA, es más ligero en el caso de la PHA-H, con una menor tendencia a adsorber agua. Sin embargo, para la semilla PYR750 la disminución producida al añadir un 1% se mantiene prácticamente invariable para cantidades más elevadas, aunque se presentan problemas de trabajabilidad.

Por tanto, al plantearse la efectividad de la adición de materiales semilla en el sentido de facilitar la precipitación de la fase producto, es necesario tener en cuenta una serie de factores que se ha visto que influyen de manera determinante en los efectos producidos. Tanto los aspectos microestructurales (morfología y tamaño de los cristales empleados como germen) como su composición y características superficiales, y de manera crítica la cantidad en la que se van a añadir pueden favorecer o dificultar la reacción de fraguado y endurecimiento del cemento.

Concretamente, en el caso de las cuatro semillas de hidroxiapatita estudiadas (PHA, PHA-H, PYR750 y NA), los resultados obtenidos parecen indicar que, para el cemento H, con las condiciones de molido que se han empleado y preparado con una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 como fase líquida utilizando una relación líquido/polvo = 0,32, no es aconsejable la adición de más de un 2% en peso de semilla, ya que por encima de este valor se produce una disminución importante de la resistencia a la compresión y se presentan problemas de trabajabilidad. Para este porcentaje, los tiempos de cohesión y de fraguado obtenidos con los cuatro tipos de semillas son muy similares, y lo mismo ocurre con la resistencia a la compresión. Por tanto, a partir de los datos disponibles se hace muy difícil seleccionar un único tipo de semilla como el óptimo para las propiedades del cemento.

Desde un punto de vista tecnológico parece claro que la adición de semillas en el cemento tiene sentido en cuanto que pueden reducir los tiempos de fraguado y cohesión del cemento. En cuanto a su acción sobre el comportamiento mecánico, sería necesario seguir profundizando con el fin de determinar un tipo de semilla y una cantidad que no supusiera una pérdida de propiedades finales del cemento.

REFERENCIAS

1. D.A. Porter, K.E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., Oxford (1981).
2. A.A. Mirtchi, J. Lemaitre, E. Munting, "Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of the β -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements", *Biomaterials* **10** (1989) 634-638.
3. W.E. Brown, L.C. Chow, "A new calcium phosphate water-setting cement" in: P.W. Brown (De.) *Cements Research Progress*, Am. Ceram. Soc. Westerville, Ohio 1986, 351-379.
4. W.E. Brown, L.C. Chow, "Dental restorative cement pastes", US Patent 4, 518,430, May 31 (1985).
5. P.W. Brown, M. Fulmer, "Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 934-940.
6. M.D. Francis, N.C. Webb, "Hydroxyapatite formation from a hydrated calcium monohydrogen phosphate precursor", *Calcif. Tissue Res.* **6** (1971) 335-42.
7. P.W. Brown, N. Hocker, N. Hoyle, "Variations in solution chemistry during the low-temperature formation of hydroxyapatite", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991), 1848.
8. Y. Takezawa, Y. Doi, S. Shibata, N. Wakamatsu, H. Kamemizu, T. Goto, M. Ijima, Y. Moriwaki, K. Uno, F. Kubo, Y. Haeuchi, "Self-setting apatite cement. II. Hydroxyapatite as setting accelerator", *J. Jpn. Soc. Dent. Matls. Devices* **6** (1987) 426-431.
9. L. Yubao, J. De Wijn, C.P.A.T. Klein, S. Van de Meer, K. De Groot, "Preparation and characterization of nanograde osteoapatite-like rod crystals", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **5** (1994) 252-255.
10. M. Vallet-Regí, M.T. Gutiérrez-Rios, M.P. Alonso, M.I. de Frutos, S. Nicolopoulos, "Hydroxyapatite particles synthesized by pyrolysis of an aerosol", *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 58-64.
11. M. Vallet-Regí, comunicación personal.
12. E.A.P. De Maeyer, comunicación personal.
13. G.A. Milliken y D.E. Johnson, "Analysis of Messy Data. Vol. I: Designed Experiments", Van Nostrand Reinhold Company, Nueva York (1986).

Capítulo 7

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE Na_2HPO_4 EN LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO

7.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha descrito en el Capítulo 4, el fraguado y endurecimiento del cemento que es objeto de este estudio se debe a una reacción de hidrólisis del α -TCP, en la que tras la disolución del reactivo se produce la precipitación de la fase producto, hidroxiapatita deficiente en calcio. En algunos aspectos, esta reacción guarda ciertas similitudes con el fraguado del yeso que, como se ha descrito en la introducción, consiste en una reacción de hidratación del sulfato cálcico hemihidratado que se disuelve dando lugar a la precipitación de sulfato cálcico dihidratado. En el caso del sulfato cálcico hemihidratado es conocida la existencia del denominado efecto del ion común, por el cual si se emplea como fase líquida en lugar de agua una solución que contenga iones sulfato (por ejemplo K_2SO_4) se acelera la reacción de fraguado del yeso [1-3].

La posible existencia de un efecto del ion común en el caso de los cementos de fosfatos de calcio plantea interesantes perspectivas en cuanto al control de sus propiedades, y concretamente a la reducción de los tiempos de fraguado, que en algunos casos son

demasiado prolongados para las aplicaciones clínicas, y la obtención de cementos que presentaran un fraguado rápido, con las consiguientes ventajas postoperatorias .

Sin embargo, es escasa la información disponible en la literatura sobre el efecto del ion común en el ámbito de la química de los fosfatos de calcio. De hecho, en las primeras formulaciones de cementos de fosfatos de calcio desarrolladas, basadas en TTCP y DCP ó DCPD se utilizaba como fase líquida agua o bien una solución diluida (por ejemplo del 0,2%) de ácido fosfórico, justificando esta segunda posibilidad no por el efecto del ion común, sino porque el pH ácido favorecía la disolución de los reactivos [4,5].

La existencia de iones fosfato en los fluidos fisiológicos llevó a P.W. Brown a estudiar el efecto de la utilización de una solución de Na_2HPO_4 ó de NaH_2PO_4 sobre las propiedades de fraguado del cemento formado por TTCP y DCP, detectándose un efecto acelerante en la formación de hidroxiapatita, la fase producto del cemento, que se atribuyó al efecto del ion común [6]. Por otra parte, se constató el efecto acelerante de la presencia de iones fosfato en la formación de hidroxiapatita a partir de la hidrólisis del fosfato dicálcico [7].

La posibilidad de explotar este efecto para controlar la velocidad de fraguado de los cementos de fosfatos de calcio fue sugerida por Driessens *et al* [8,9], a partir de una formulación basada en α -TCP. En esta misma línea, algunos autores han propuesto la utilización de soluciones de fosfatos como fase líquida de los cementos del sistema TTCP + DCP, para acelerar la reacción de fraguado [10-13].

En cuanto al cemento basado en la hidrólisis del α -TCP, el diseño factorial 2^4 que se recoge en el Capítulo 3 de esta Tesis permitió extraer algunas conclusiones preliminares acerca de la influencia de la utilización de una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 sobre las propiedades del cemento. Aunque las tendencias observadas sólo son válidas en el intervalo de valores que cubría el diseño estadístico, puede ser útil recordar aquí los efectos que se observaron:

a) Se apreció una reducción del tiempo de cohesión al utilizar la solución al 2,5% de Na_2HPO_4 en relación a los valores obtenidos con el empleo de agua como fase líquida. Esta reducción era más notable para contenidos de un 10% de semilla que para un 2%.

b) El tiempo inicial de fraguado disminuía de forma importante al utilizar la solución de Na_2HPO_4 , especialmente para relaciones L/P elevadas (0,38) y bajos contenidos de semilla (2%). La solución de Na_2HPO_4 era el factor que producía 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 (0,38). En base a este efecto sobre el fraguado del cemento se denominó acelerante a la solución acuosa de Na_2HPO_4 .

c) La resistencia a la compresión experimentaba un descenso al utilizar la solución de Na_2HPO_4 en relación con los resultados obtenidos si se empleaba agua como fase líquida.

Los objetivos de este Capítulo son, por una parte estudiar con más detalle la influencia de la utilización de una solución de Na_2HPO_4 en lugar de agua bidestilada como fase líquida del cemento sobre las propiedades del mismo, y por otra, intentar esclarecer los mecanismos a través de los cuales se ejerce esta influencia.

7.2. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

7.2.1. Materiales

Como fase sólida del cemento se utilizó fosfato tricálcico alfa (α -TCP), que fue molido en un molino de bolas según un protocolo 8-30-30 (cfr. Capítulo 2.). En algunos casos se añadió a continuación un 2% de hidroxiapatita precipitada obtenida comercialmente (PHA), y se procedió a homogeneizar la mezcla aplicando un protocolo de molido 4-07. Las características químicas y microestructurales del polvo de partida y de la semilla están descritas en el Capítulo 4, en el apartado 4.3.3.1.

Como fase líquida se empleó o bien agua bidestilada o una solución acuosa de disodio hidrógeno fosfato (Na_2HPO_4) con distintas concentraciones: 1, 2, 2.5, 3, ó 4% en peso. En la Tabla 7.1 se recoge la equivalencia entre estos porcentajes y la molaridad de las disoluciones.

Tabla 7.1.- Equivalencia entre el porcentaje en peso y la molaridad de las soluciones de Na_2HPO_4 empleadas.

% en peso Na_2HPO_4	moles/litro
1	0,070
2	0,141
2,5	0,176
3	0,211
4	0,282

En la primera parte del estudio se emplearon distintas relaciones líquido/polvo, con valores comprendidos entre 0,30 y 0,38. En una segunda fase los ensayos se llevaron a cabo con una relación $L/P = 0,32$.

7.2.2. Método experimental

En una primera etapa se estudió la influencia sobre los tiempos de fraguado de la utilización de soluciones de Na_2HPO_4 con distintas concentraciones como fase líquida de la formulación del cemento convencional, que contiene un 2% de semillas de PHA. Se varió además la relación líquido/polvo entre 0.30 y 0.38. Los tiempos de fraguado se determinaron según los métodos indicados en el apartado 2.2.4.

Una vez concluida esta fase, se pasó a realizar un estudio comparativo del proceso de reacción que tenía lugar en el cemento cuando se empleaba agua como fase líquida, o bien si se empleaba una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 . Inicialmente se abordó este estudio utilizando como fase en polvo únicamente α -TCP, sin la adición de la semilla, para evitar posibles interacciones que pudieran confundir los efectos. En un segundo paso se estudió también el efecto del acelerante en comparación con el agua en el cemento convencional, que incluye un 2% de semilla. Así pues, se llevaron a cabo los ensayos en cuatro series de muestras.

Se llevaron a cabo medidas de pH por triplicado en suspensiones de α -TCP en agua y en una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 , con una relación L/P = 200, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.2.4. Posteriormente se analizó también el efecto del acelerante sobre el pH cuando se añadía un 2% de semilla en el polvo del cemento.

Los tiempos de cohesión y de fraguado se midieron en las cuatro muestras aplicando los métodos mencionados anteriormente.

Se determinó la curva de endurecimiento del cemento, a partir de la determinación de la resistencia a la compresión a distintos tiempos de reacción en solución de Ringer a 37°C: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 360 horas, para el α -TCP con y sin acelerante y en presencia o ausencia de un 2% semilla. Inmediatamente después de realizar el ensayo de compresión se templaron las muestras en acetona para eliminar el agua y detener así la reacción de hidrólisis. El método de ensayo seguido se expone en el apartado 2.2.4. Una parte de las muestras se molió para analizar, mediante difracción de rayos X las fases presentes en cada periodo de tiempo, y poder estimar la rapidez con la que tenía lugar la transformación en cada caso. Otra parte de las muestras se conservaron intactas para observar la evolución de la microestructura mediante microscopía electrónica de transmisión.

7.3. RESULTADOS

7.3.1. Efecto de distintas concentraciones de Na_2HPO_4 en los tiempos de fraguado del cemento convencional

En la Tabla 7.2 se puede ver el efecto de la utilización de diversas soluciones de Na_2HPO_4 con distintas concentraciones sobre los tiempos de fraguado del cemento, que contenía en todos los casos un 2% de semilla (PHA) en la fase en polvo. Se recogen los resultados para distintas relaciones líquido/polvo (L/P) del cemento.

Tabla 7.2.- Tiempos de fraguado inicial (I) y final (F) para el cemento con un 2% de nucleador (PHA) para distintas relaciones líquido/polvo (L/P) y distintas concentraciones de Na_2HPO_4 en la fase líquida del cemento, a temperatura ambiente.

L/P (ml/g)	% Na_2HPO_4	I (min)	F (min)
0,30	0	14	47
	1	4	25
	2	4	17
	3	4	11
	4	3	11
0,32	0	18	50
	2,5	8	20
	3	7	12
	4	6	12
0,34	0	27	64
	1	16	27
	2	9	21
	3	7	16
	4	6	14
0,38	0	35	90
	1	17	36
	2	10	28
	3	9	24
	4	6	15

Estos resultados se representan gráficamente en las Figuras 7.1 y 7.2, donde se puede observar claramente la reducción tanto del tiempo inicial como del tiempo final de fraguado que se produce al aumentar la concentración de la solución de Na_2HPO_4 . Hay que señalar también que, para una misma concentración de la fase líquida, los tiempos de fraguado son mayores para relaciones L/P elevadas, y que el efecto acelerante de la solución de Na_2HPO_4 respecto a los tiempos de fraguado es más notable cuanto mayor es la relación L/P.

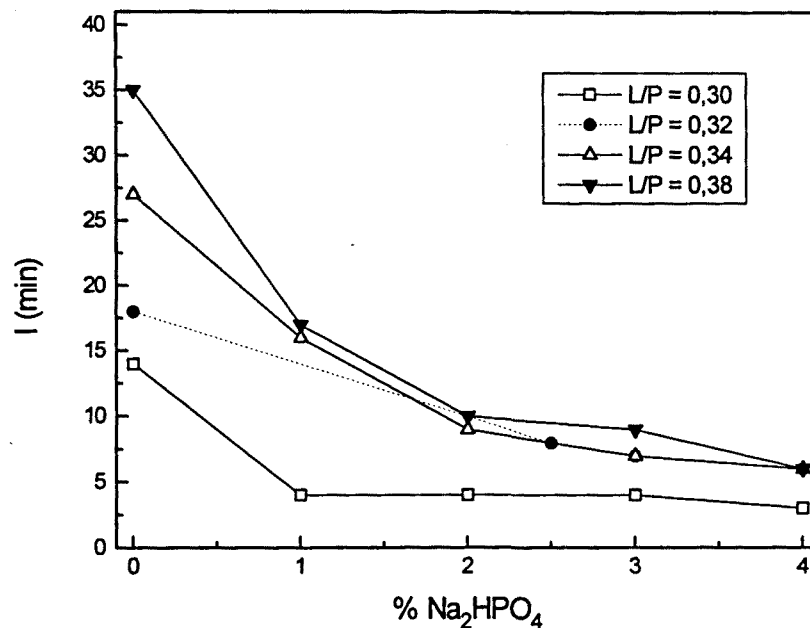


Figura 7.1. Tiempo de fraguado inicial I (minutos) en función de la relación líquido/polvo (L/P) y la concentración de la solución de Na_2HPO_4 empleada como fase líquida. La fase en polvo contenía un 2% de PHA.

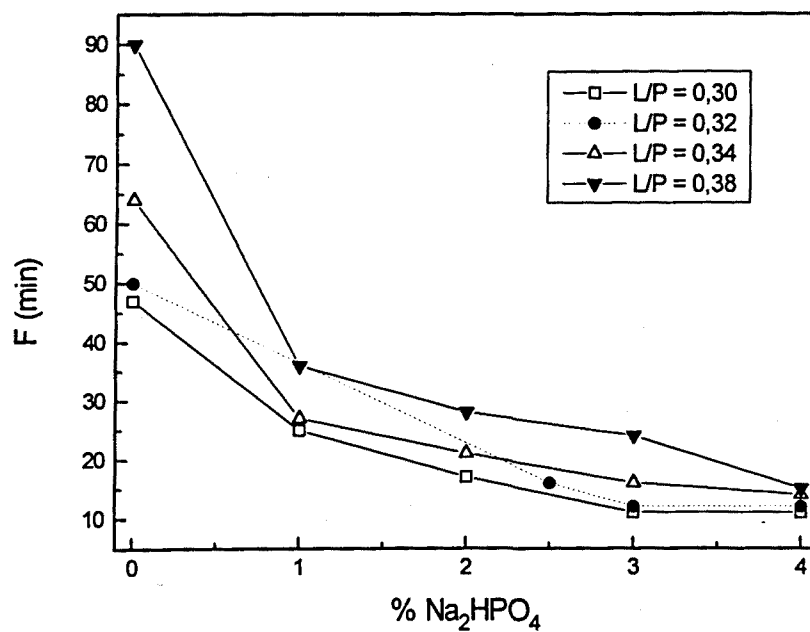


Figura 7.2. Tiempo de fraguado final F (minutos) en función de la relación líquido/polvo (L/P) y la concentración de la solución de Na_2HPO_4 empleada como fase líquida. La fase en polvo contenía un 2% de PHA.

Hay que tener en cuenta que en estos resultados, que ponen de manifiesto la influencia del empleo de soluciones de Na_2HPO_4 como fase líquida del cemento, la fase en polvo contiene cierta cantidad de PHA como semilla, ya que se ha partido de la formulación de cemento convencional seleccionada a partir de las respuestas obtenidas en el estudio estadístico inicial. En ese estudio se consideró el efecto del Na_2HPO_4 en formulaciones que contenían distintas cantidades de semilla, concretamente un 2 ó un 10%. Sin embargo, para intentar esclarecer el papel que juega la solución de disodio hidrógeno fosfato en el proceso de fraguado y endurecimiento del cemento, evitando posibles interacciones con otros aditivos, como sería el caso de las semillas, es preferible partir del caso más simple, en el que el polvo del cemento está formado exclusivamente por α -TCP, y posteriormente extender el estudio al caso del cemento con presencia de cierta cantidad de semilla.

7.3.2. Efecto del Na_2HPO_4 en la reacción de fraguado del cemento con y sin adición de semilla

A continuación se exponen algunos resultados sobre la influencia de la utilización de una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 como fase líquida del cemento en lugar de agua bidestilada, cuando el polvo del cemento está formado sólo por α -TCP, o bien cuando también se ha añadido un 2% en peso de PHA como semilla.

7.3.2.1. Evolución del pH

Un primer aspecto importante a considerar es el cambio que se produce en el pH del cemento. El resultado de las medidas de pH de una suspensión de α -TCP con o sin semilla, en agua o en una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 pueden verse en la Figura 7.3. En todos los casos se empleó una relación L/P = 200 ml/g.

Se observa que cuando se utiliza agua destilada el pH sufre una subida brusca al añadir el α -TCP, alcanzando un valor cercano a 9,75. En las horas siguientes, el pH va descendiendo, de forma muy rápida en un primer periodo, correspondiente a unas 10 a 15 h, y más lentamente en una segunda etapa, tendiendo a un pH cercano al neutro. Cuando se utiliza una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 el pH de partida es de 9,25. La solución actúa como tampón, de forma que no se experimenta el cambio brusco detectado con el agua destilada. El valor de pH va descendiendo lentamente, y al cabo de las 80 h es todavía superior a 8,5.

Cuando la fase en polvo contiene un 2% de semilla la evolución que experimenta el pH es muy similar, como era de esperar al ser la cantidad añadida tan pequeña. Se observa sólo que la adición de PHA reduce muy ligeramente el pH del conjunto, a causa de que el mismo pH de la semilla es inferior [14].

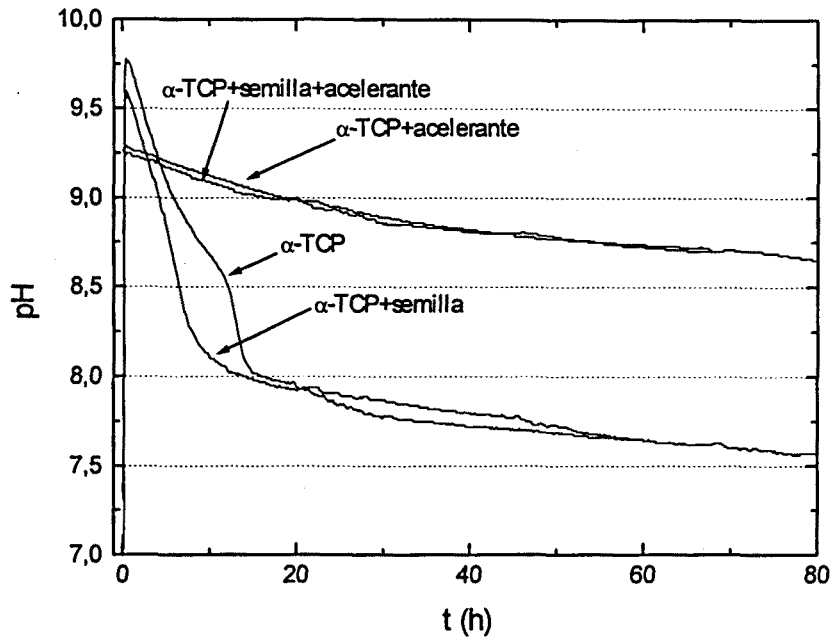


Figura 7.3.- Evolución del pH en una suspensión del α -TCP con y sin semilla en agua o en una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 . Se utilizó una relación $L/P=200$.

7.3.2.2. Tiempo de cohesión y tiempos de fraguado

Como ya se ha visto anteriormente, la adición de Na_2HPO_4 en la fase líquida del cemento tiene consecuencias directas en sus propiedades de fraguado, reduciendo los tiempos de fraguado y de cohesión cuando la fase sólida contenía cierta cantidad de semilla. Como se muestra en la Tabla 7.3, esta tendencia parece mantenerse cuando la fase sólida está formada exclusivamente por α -TCP en cuanto al tiempo de cohesión y al tiempo final de fraguado. Sin embargo, se invierte para el tiempo inicial de fraguado: en este caso no sólo no se reduce sino que aumenta si se emplea como fase líquida una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 en lugar de agua destilada.

Tabla 7.3.- Tiempo de cohesión (S) y tiempos inicial (I) y final (F) de fraguado para el cemento formado por α -TCP sin semilla o con un 2% de PHA en la fase sólida, y utilizando como líquido agua bidestilada o una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 .

MUESTRA	SEMILLA	ACELERANTE	S (min)	I (min)	F (min)
α -TCP	-	-	20	30	65
α -TCP+a	-	2,5%	15	35	50
α -TCP+s	2%	-	5	18	50
α -TCP+s+a	2%	2,5%	5	8	22

7.3.2.3. Resistencia a la compresión: Curvas de endurecimiento

La evolución de la resistencia a la compresión con el tiempo para los cuatro cementos estudiados se recoge en la Tabla 7.4, y se representa gráficamente en las Figuras 7.4 y 7.5.

Tabla 7.4.- Resistencia a la compresión C (MPa) en función del tiempo de reacción para los cementos formados por α -TCP con o sin adición de un 2% de semilla (s) y con agua destilada o bien una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 (a). Entre paréntesis se escribe la desviación típica de la media.

tiempo (h)	α -TCP C (MPa)	α -TCP+a C (MPa)	α -TCP+s C (MPa)	α -TCP+s+a C (MPa)
1	0(0)	0,6(0,05)	0,5(0,09)	1,2 (0,04)
2	0(0)	3,3(0,12)	0,9(0,05)	4,9 (0,2)
4	0,3(0,02)	9,4(0,06)	2,2(0,2)	6,9 (0,5)
8	1,3(0,1)	19,4(0,3)	4,3(0,8)	20,3 (0,8)
16	20,6(1,4)	38,8(2,5)	34,4(1,7)	29,1 (1)
24	----	----	----	32,7 (1,8)
32	23,9(2,9)	50,7(2,9)	50,1(2,15)	36,2 (2,1)
64	25,4(1,1)	52,7(2)	59,2(4,3)	39,4 (1,3)
360	37,6(2,7)	53,9(1,8)	70,5(2,7)	37,9 (1,5)

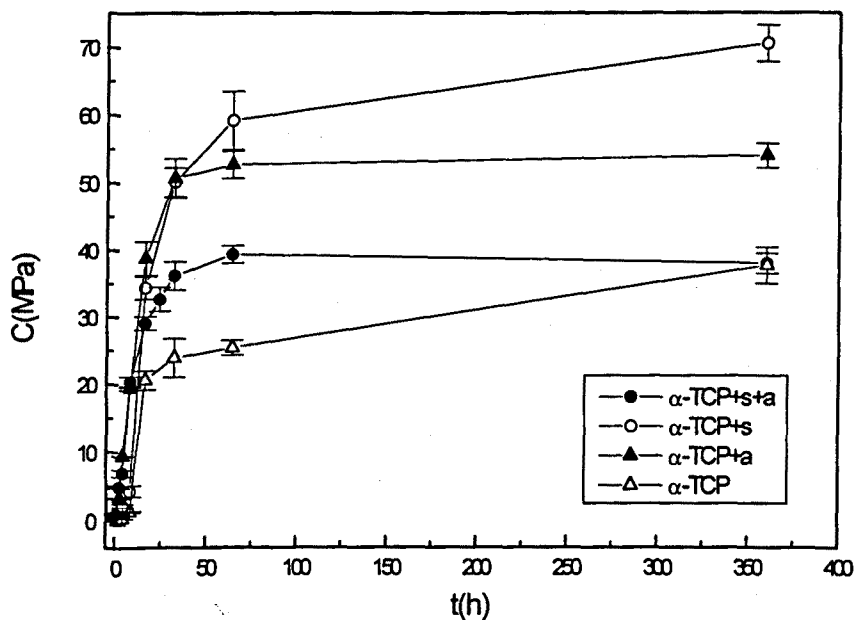


Figura 7.4.- Evolución de la resistencia a la compresión con el tiempo de reacción para los cementos con la fase sólida compuesta por α -TCP con o sin semilla y cuya fase líquida es agua bidestilada o una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 .

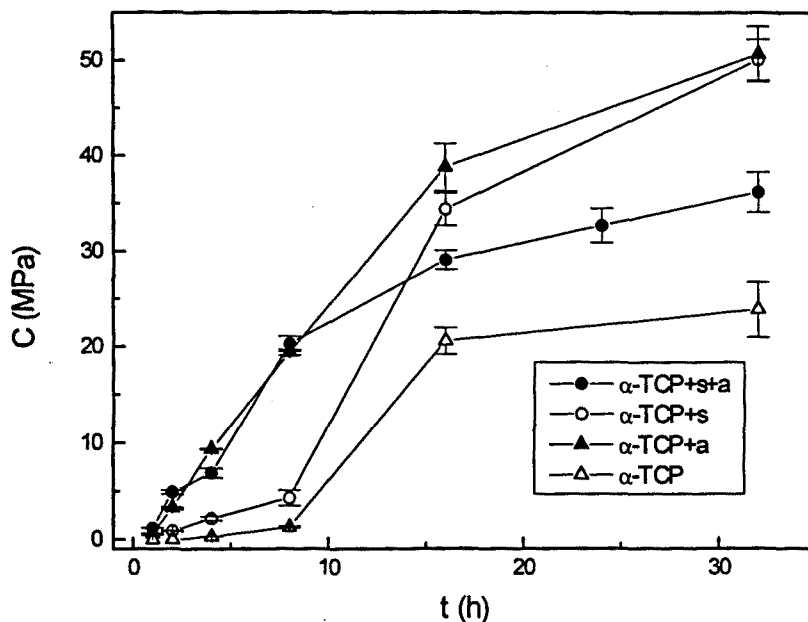


Figura 7.5.- Ampliación de la figura anterior, en la que se observa con más precisión el efecto de la solución de Na_2HPO_4 sobre la evolución de la resistencia a la compresión del cemento en el periodo inicial.

Los resultados obtenidos muestran que cada muestra presenta un comportamiento diferente en cuanto a la adquisición de la resistencia mecánica. En general se puede afirmar que, como se pone de manifiesto en la Figura 7.5, las muestras cuya fase líquida contiene Na_2HPO_4 experimentan un endurecimiento más rápido en las primeras horas de reacción. Las muestras preparadas con agua bidestilada presentan un tiempo de inducción de unas 8 h, durante el cual la resistencia a la compresión aumenta a un ritmo muy lento. Transcurrido este tiempo, la velocidad de endurecimiento se hace más rápida, pudiendo superar incluso, en el caso del cemento con semilla, a las formulaciones que contienen Na_2HPO_4 . El valor máximo de resistencia a la compresión a las 360 h se obtiene para el cemento que contiene semilla preparado con agua como fase líquida, que duplica el valor alcanzado por la misma formulación preparada con una solución de Na_2HPO_4 . En el cemento sin semilla se observa el efecto contrario: la resistencia a las 360 h es superior para el cemento que contiene Na_2HPO_4 que para el que se prepara con agua.

7.3.2.4. Estudio cualitativo de la evolución de las fases presentes mediante difracción de rayos X

En las Figuras 7.6 y 7.7 pueden verse los difractogramas para distintos tiempos de reacción correspondientes al α -TCP con agua y con una solución de Na_2HPO_4 como fase líquida, respectivamente.

En la Figura 7.8 se recogen los difractogramas correspondientes al α -TCP con un 2% de PHA y agua como fase líquida. A la luz de los difractogramas obtenidos puede decirse que en todos los casos el material de partida estaba formado únicamente por α -TCP. Los difractogramas correspondientes al cemento formado por α -TCP con un 2% de semilla y la solución de Na_2HPO_4 como fase líquida pueden verse en la Figura 4.10.

Para el cemento formado por α -TCP y agua destilada (Figura 7.6) no comienza a detectarse de forma clara mediante difracción de rayos X la precipitación de la fase producto hasta las 8 h de reacción, donde se aprecia la aparición de un fondo para valores de 2θ correspondientes a la zona en que se encuentran los picos más intensos de la hidroxiapatita (31 - 33°). A partir de este momento las reflexiones correspondientes al α -TCP van decreciendo en intensidad y van aumentando las correspondientes a la fase apatítica. Después de 360 h el difractograma corresponde a una hidroxiapatita de baja cristalinidad. Sin embargo, la reacción no parece haberse completado totalmente, pues se detecta todavía el pico 100 del α -TCP.

En la Figura 7.7 se observa que, en el caso del cemento formado por α -TCP y una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 , la formación de CDHA se detecta ya claramente al cabo de 1 hora de reacción, con la aparición de un fondo para los ángulos correspondientes a los picos de máxima intensidad de esta fase. A medida que avanza el tiempo de reacción la presencia de esta fase aumenta y simultáneamente decrece la intensidad de los picos correspondientes al α -TCP, hasta haber desaparecido completamente a las 360 h de reacción, lo que parece indicar que la reacción se ha completado en este tiempo.

En cuanto a los difractogramas correspondientes al cemento formado por α -TCP con un 2% de PHA y agua como fase líquida (Figura 7.8), la presencia de una fase apatítica se detecta después de 2 h de reacción. La intensidad de los picos de esta fase aumenta a medida que van decreciendo los de α -TCP. Después de 360 h de reacción el difractograma corresponde a una estructura apatítica, aunque se detecta todavía la presencia del pico 100 del α -TCP.

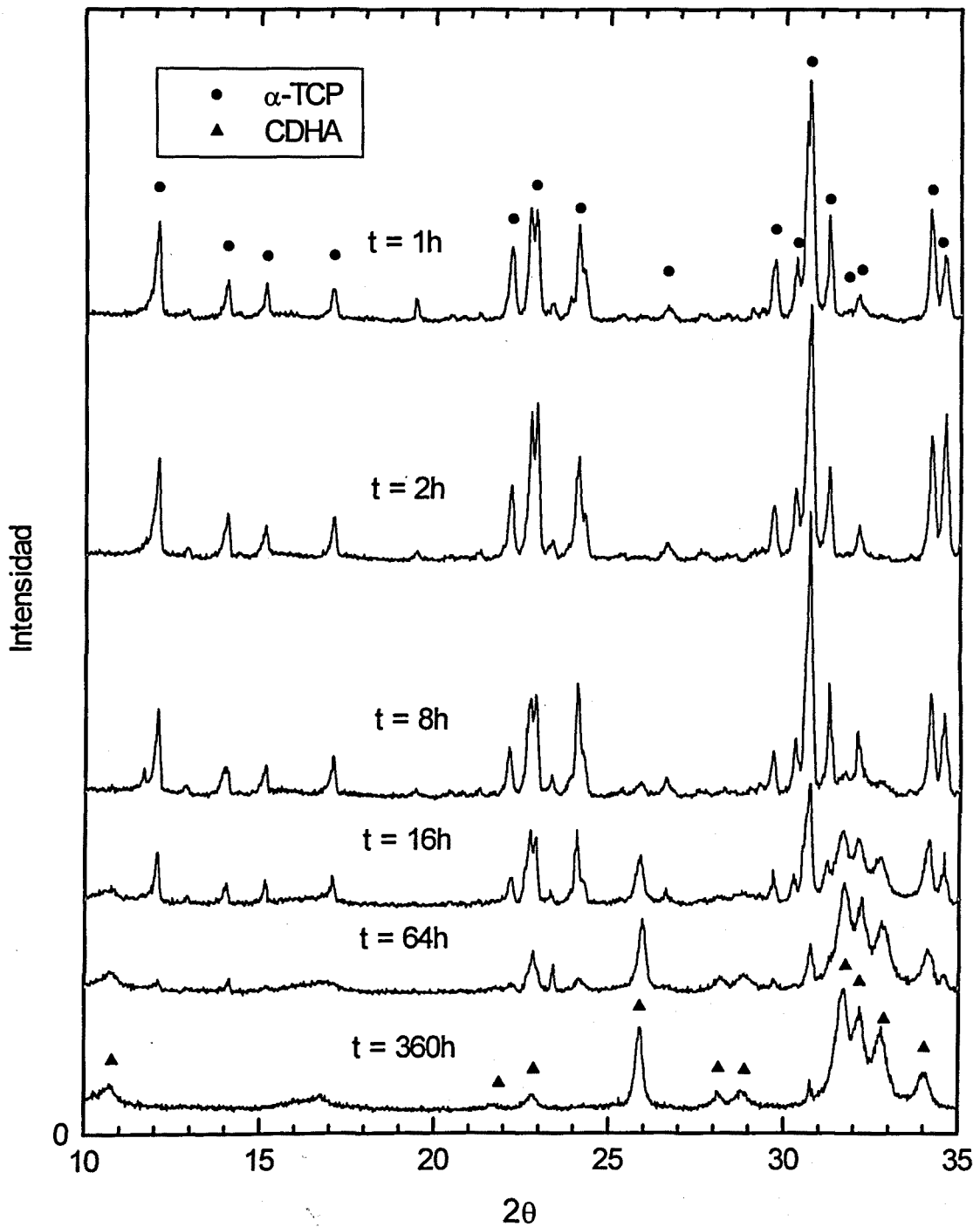


Figura 7.6.- Difractogramas a distintos tiempos de reacción del cemento formado por α -TCP como fase en polvo y agua bidestilada como fase líquida.

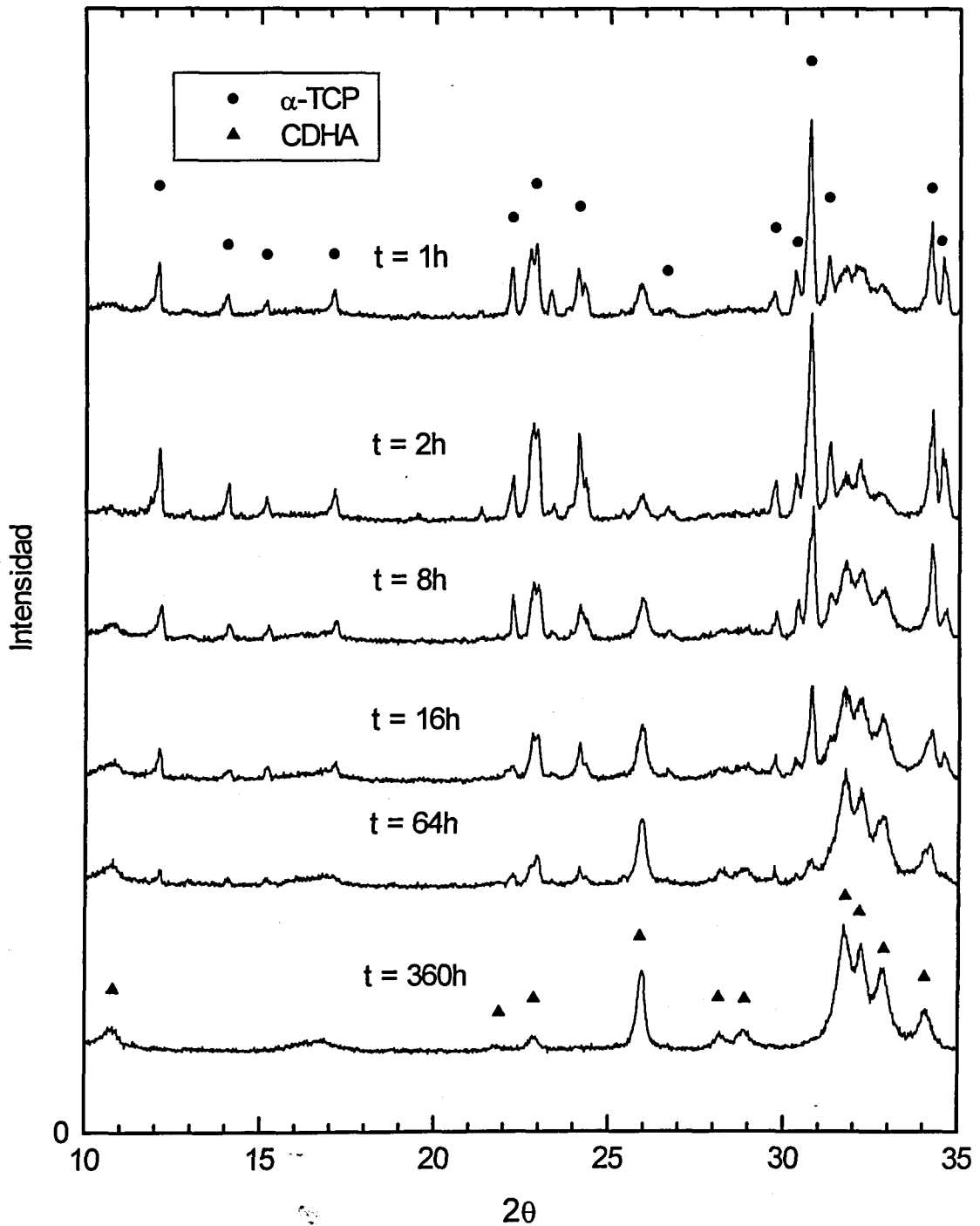


Figura 7.7.- Difractogramas a distintos tiempos de reacción del cemento formado por α -TCP como fase en polvo y una solución al 2,5% en peso de Na_2HPO_4 como fase líquida.

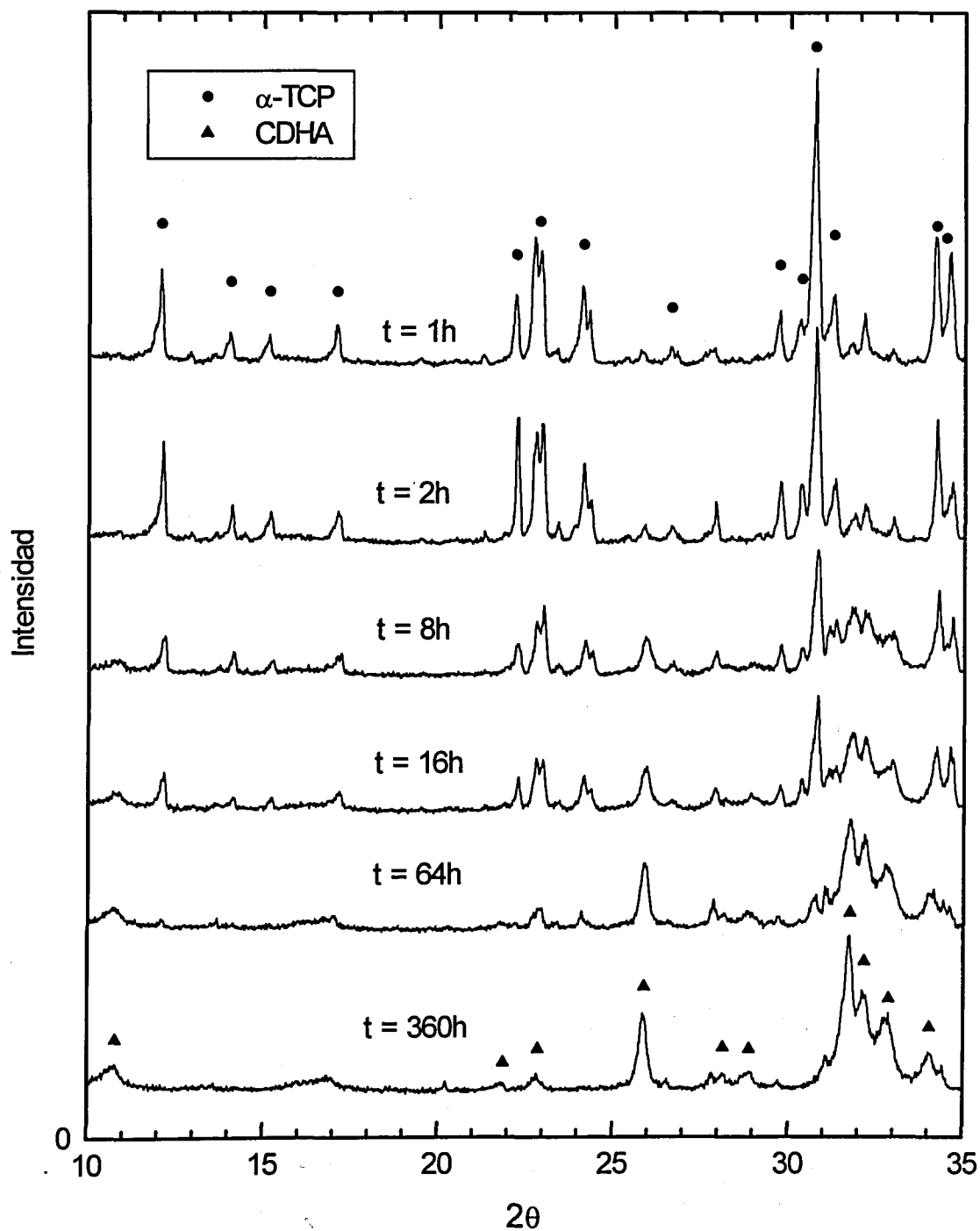


Figura 7.8.- Difractogramas a distintos tiempos de reacción del cemento formado por α -TCP y un 2% de PHA como fase en polvo y agua bidestilada como fase líquida.

7.3.2.5. Evolución de la microestructura

La evolución de la microestructura con el tiempo de reacción puede verse en las Figuras 7.9 y 7.10 para el cemento formado por α -TCP con agua o con una solución de Na_2HPO_4 respectivamente, y en la Figura 7.11 para el cemento formado por α -TCP con un 2% de PHA y agua. La evolución microestructural del cemento convencional, formado por α -TCP con un 2% de PHA y una solución al 2,5% de Na_2HPO_4 como fase líquida fue objeto de estudio en el Capítulo 4, y puede verse en la Figura 4.15.

En el caso del cemento formado por α -TCP y agua bidestilada, a las 2 h de reacción (Figura 7.9.a) se distinguen únicamente las partículas de α -TCP (cfr. Figura 4.5) con un aspecto arenoso y suelto. En las Figuras 7.9.b) y c) correspondientes a 8 h de reacción se detecta ya la presencia de una fase distinta, formada por cristales de dimensiones submicrométricas, que recubren las partículas de reactivo. A las 16 h de reacción (Figuras 7.9 d) y e)) los cristales han aumentado de tamaño, formando placas del orden de 1 μm . Siguen observándose partículas de α -TCP en el interior de los aglomerados cristalinos. Después de 64 horas de reacción se distinguen algunas zonas en las que se encuentran cristales en formaciones arborescentes, similares a los descritos a las 16 h de reacción (Fig. 7.9 f)), y otras zonas donde los cristales son más pequeños y ofrecen un aspecto más compacto, llenando mejor los espacios entre las partículas de α -TCP que aún no han reaccionado (Fig. 7.9 g)). A las 360 h siguen distinguiéndose todavía las dos zonas descritas, como se observa en las Figuras 7.9 h) y 7.9 i), a mayores aumentos que las anteriores.

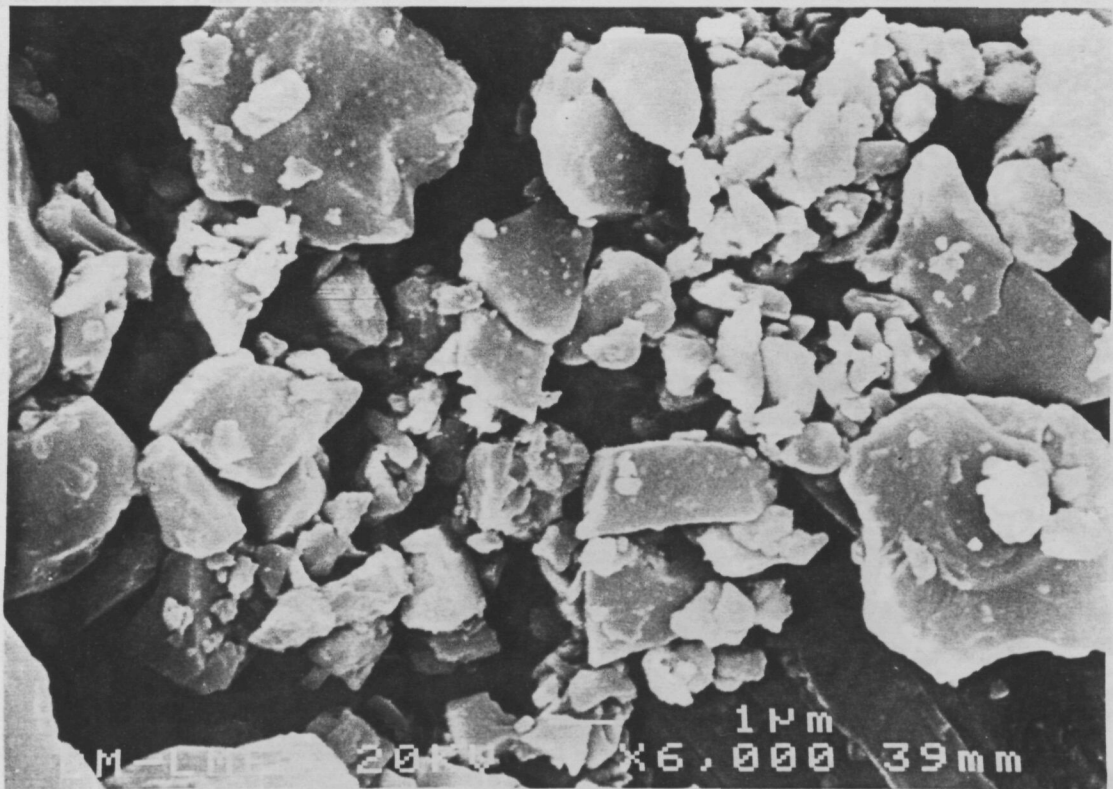


Figura 7.9 a).- Microestructura observada mediante MEB del cemento formado por α -TCP y agua bidestilada después de 2 h de reacción

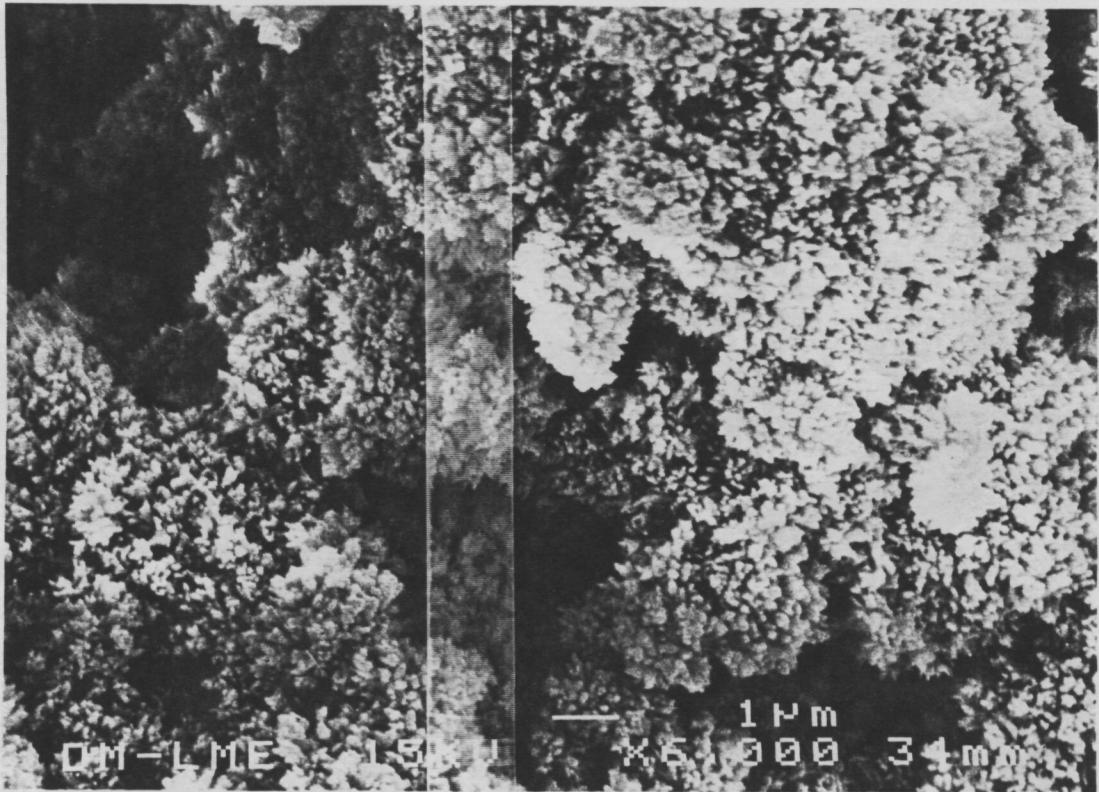


Figura 7.9 b).- Microestructura del cemento formado por α -TCP y agua bidestilada después de 8 h de reacción

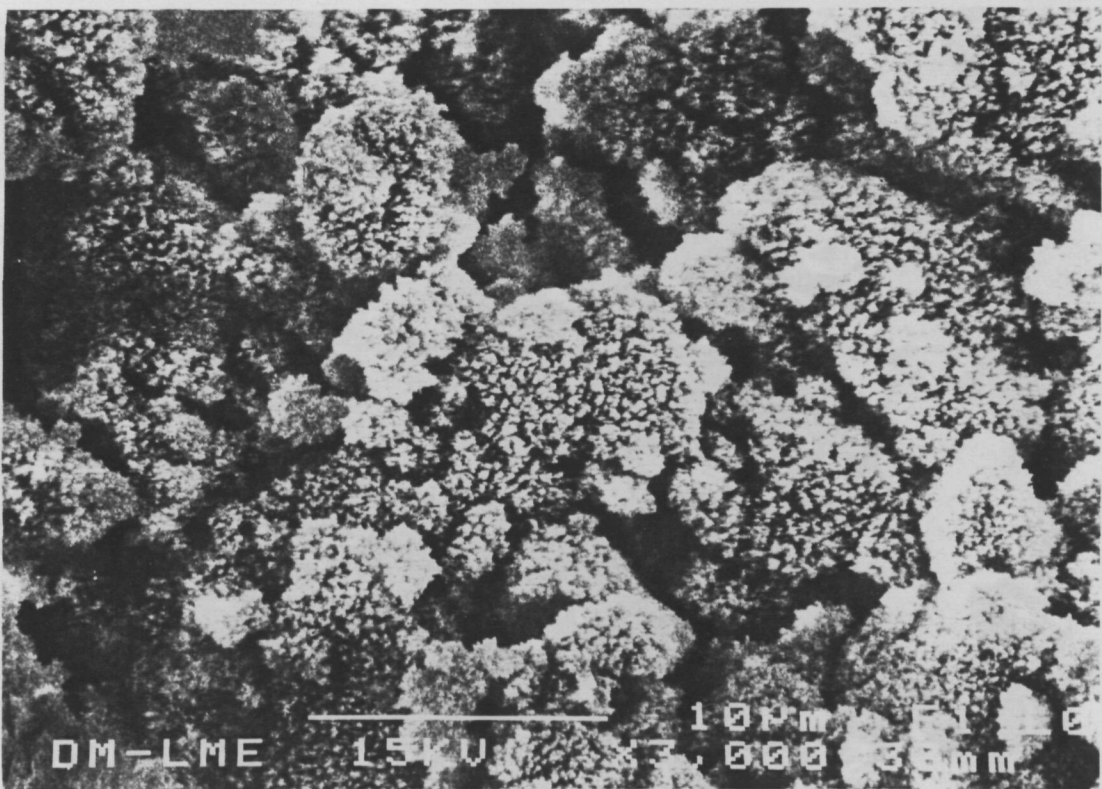


Figura 7.9 c).- Microestructura del cemento formado por α -TCP y agua bidestilada después de 8 h de reacción