

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

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

**OBTENCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
CEMENTOS ÓSEOS DE FOSFATOS
DE CALCIO EN EL SISTEMA
 CaHPO_4 — α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

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

Noviembre 1996

Capítulo 3

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE FRAGUADO DE UN CEMENTO ÓSEO DE FOSFATO DE CALCIO

RESUMEN

En este estudio se ha investigado la cinética de la reacción de fraguado de un cemento óseo de fosfato de calcio del sistema DCP + α -TCP en una proporción relativa de mezcla tal que $Ca/P = 1.33$. Como solución líquida se utilizó agua bidestilada. Las muestras de cemento se prepararon a una relación $L/P = 0.30$ ml/g. Con la pasta de cemento se llenaron unos moldes y se prepararon una serie de probetas que se dejaban fraguar en una solución de Ringer a $37^\circ C$. A intervalos de tiempo determinados se desmoldearon, se congelaron en nitrógeno líquido, para parar las reacciones de fraguado, y se liofilizaron. Más tarde se realizaron análisis de difracción de Rayos-X (DRX) en muestras en polvo. Paralelamente, se midió la resistencia a la compresión en función del tiempo y se analizaron las superficies de fractura. La morfología del entramado de cristales se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los resultados mostraron que: (1) el α -TCP reaccionó para dar una hidroxiapatita deficiente en calcio ($Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$; CDHA), mientras que el DCP no reaccionó apreciablemente; (2) la reacción se completó prácticamente en 32 horas durante las cuales tanto el porcentaje de reacción como la resistencia a compresión aumentaron con el tiempo, con el resultado de una fuerte correlación entre ambas; (3) el cemento de fosfato de calcio presentó en general una estructura de grupos de grandes placas interconectadas, distribuidas entre aglomeraciones de pequeñas placas dispuestas en empaquetamientos muy densos.

3.1.- INTRODUCCIÓN.

Parece estar bien demostrado que el OCP es la fase mineral precursora en los procesos de génesis de la fase mineral ósea ⁽⁷⁵⁻⁷⁷⁾ y que esta fase evoluciona con el tiempo hacia una estructura apatítica deficiente en calcio fuertemente carbonatada ⁽⁴⁾. De ahí el interés que el OCP ^(43,57,78-84) y la CDHA ^(42-53,59-63,68,72) han acaparado como fases cristalinas a obtener en un cemento óseo de fosfato de calcio.

Si se pudiera conseguir un material de tipo cemento donde el producto de las reacciones de fraguado fuera OCP, se podría disponer de un material que estaría aportando a un tejido óseo dañado la fase mineral que el tejido sintetizaría durante el proceso de remodelación ósea. Si se aportara inicialmente esta fase mineral sería probable que el tejido óseo la incorporara en el proceso de remodelación y se aceleraran los procesos de regeneración ósea.

Algunos investigadores ⁽⁸⁰⁻⁸⁴⁾ han realizado esfuerzos en esta dirección y han desarrollado una serie de formulaciones de cementos de fosfatos de calcio donde, al menos desde un punto de vista termodinámico, la formación de OCP debería estar favorecida. Los resultados de estos investigadores confirman (ver Capítulo 1, págs. 29-31) la necesidad de realizar estudios cinéticos de las reacciones de fraguado de los distintos sistemas de fosfatos de calcio.

El objetivo de este capítulo es estudiar la cinética de las reacciones de fraguado de un posible cemento de OCP basado en una mezcla de DCP + α -TCP. Se pretende obtener información sobre qué reactivos controlan los procesos de disolución, cuáles son los productos de la reacción de fraguado, y cómo están relacionados los procesos de precipitación, crecimiento y entrecruzamiento de cristales con el incremento temporal de la resistencia a la compresión.

3.2.- MATERIALES Y MÉTODOS.

En este apartado se resumen algunos resultados sobre la preparación de la formulación de cemento sobre la cual se realizó el estudio de la cinética de la reacción de fraguado. No se dan muchos detalles porque las condiciones experimentales de preparación del cemento junto con los resultados de la caracterización de los reactivos principales son datos heredados de una Tesis precedente ⁽³⁸⁾. En este estudio no se investigó el efecto de las variables de elaboración del cemento sobre la cinética de la reacción de fraguado.

3.2.1.- OBTENCIÓN DEL α -TCP.

El α -TCP se preparó según se describe en el Capítulo 2 (ver pág. 61). El α -TCP no se pudo obtener puro y las estimaciones sobre el contenido de la segunda fase fueron de un 15 % en peso ⁽¹²⁵⁾. La segunda fase se corresponde con una forma polimórfica del fosfato tricálcico, el β -TCP, que es la fase estable a temperaturas bajas, $T < 1180$ °C. A temperaturas mayores la fase estable es el α -TCP. Durante el proceso de temple parte del α -TCP transforma en β -TCP porque es difícil evitar los gradientes de temperatura que se forman durante el enfriamiento volumétrico de toda la masa fabricada de α -TCP.

3.2.2.- SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS REACTIVOS.

El α -TCP y el DCP se molieron en un molino de bolas de ágata de tipo centrífugo (ver Capítulo 2, pág. 62). Las condiciones experimentales de velocidad y tiempo de molido y la estimación del tamaño de partícula mediante difracción láser (Malvern MalverSizer-E) ya fueron convenientemente descritas ⁽³⁸⁾. Los resultados fueron ⁽³⁸⁾ de $P(50\%) = 5.31 \mu\text{m}$ y $DM = 10.40 \mu\text{m}$ para el α -TCP y de $P(50\%) = 6.73 \mu\text{m}$ y $DM = 15.27 \mu\text{m}$ para el DCP (ver Capítulo 2, pág. 64).

3.2.3.- PREPARACIÓN DEL CEMENTO.

El α -TCP y el DCP se mezclaron en relación molar 1:1 para obtener la relación Ca/P del OCP, $\text{Ca/P} = 1.33$. Se añadió un 10% en peso de PHA (Merck-Ref. 2143) como material semilla y sobre la mezcla final se realizó una rutina de homogeneización. Como solución líquida se utilizó agua bidestilada. Para preparar las muestras de cemento se trabajó a una relación L/P = 0.30 ml/g con la que se obtenían pastas de consistencia trabajable después de un tiempo de mezcla de 1 minuto. A este cemento preparado de esta manera se le sigue codificando como *Cemento-F* ⁽³⁸⁾.

3.2.4.- PROTOCOLO DE ENSAYO DE LAS PROBETAS DE COMPRESIÓN.

La pasta de cemento se introducía en moldes de Teflón de 6 mm de diámetro y 12 mm de altura. A los 15 minutos de iniciada la mezcla los moldes se colocaban en una solución de Ringer a 37 °C y se almacenaron en estas condiciones durante intervalos de tiempo de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 16, 19, 24, 32, 64, 168 y 360 horas. Una vez cumplidos estos intervalos de tiempo las muestras se pulieron hasta tener caras lisas y paralelas, se extrajeron de los moldes y se hicieron medidas de la resistencia a compresión. Para cada medida se utilizó un mínimo de 10 muestras.

3.2.5.- PROTOCOLO DE ENSAYO PARA ANALIZAR LAS REACCIONES DE FRAGUADO.

Siguiendo el mismo proceso de preparación se realizó un experimento a intervalos de tiempo de 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 360 horas en probetas de 10 mm de diámetro y 5 mm de altura. Después de estos intervalos las muestras se congelaban en nitrógeno líquido y seguidamente se liofilizaban (ver Capítulo 2, págs. 68,69). Se realizaron hasta 6 probetas para cada medida.

Algunas muestras se guardaron para observar por MEB las superficies de fractura y analizar las estructuras cristalinas que se estaban formando (ver Capítulo 2, pág. 70). El resto de las muestras liofilizadas se desmenuzaban manualmente en un mortero hasta obtener un polvo fino que se caracterizaba mediante DRX. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Philips PW-1830 en las condiciones ya especificadas (ver Capítulo 2, pág. 62).

Para analizar el progreso de las reacciones químicas durante el fraguado de este cemento, se hizo un seguimiento de la evolución temporal de una serie de picos de intensidad tanto de los reactivos como de los productos de la reacción de fraguado. Se ha considerado que el efecto de la matriz sobre la intensidad de las líneas de difracción, tanto a partir del coeficiente de absorción másico de las diferentes fases como de los cambios de la microestructura cristalina, se podía despreciar.

Los picos seleccionados para el α -TCP fueron indexados a partir de la ficha JCPDS-29-359. Para el β -TCP y el DCP se seleccionaron dos picos ya que el comportamiento observado para el resto de los picos de estas dos fases es idéntico. El β -TCP y el DCP se indexaron a partir de las fichas JCPDS 9-169 y 9-80 respectivamente.

El producto de la reacción de fraguado se indexó correctamente con la ficha JCPDS 9-432 correspondiente a la hidroxiapatita y se identificó con una hidroxiapatita deficiente en calcio CDHA. Se seleccionaron 4 picos, dos de los cuales tienen un claro solapamiento con un pico de β -TCP y uno de DCP respectivamente, pero son útiles para ilustrar el modelo cinético que se propone.

La Tabla 3.1. resume las características cristalográficas más importantes de todos los picos seleccionados para nuestro estudio.

TABLA 3.1.
Características de los picos de α -TCP, β -TCP, DCP y CDHA según las fichas cristalográficas JCPDS 29-359, 9-169, 9-80 y 9-432 respectivamente

Fase	hkl	I/I ₁₀₀	2 θ
α -TCP	201	24	22.20
α -TCP	161, -331	33	24.10
α -TCP	-361, 261	17	29.64
α -TCP	034, -434	100	30.74
β -TCP	214	55	27.76
DCP	11-1	20	28.50
CDHA/ β -TCP	002/1.0.10	40/25	25.80
CDHA/DCP	300/200,102	60/35	32.90
CDHA	211	100	31.76
CDHA	112	60	32.20

Como medida numérica de los cambios en la intensidad de las líneas de difracción a lo largo de los distintos tiempos de reacción se ha tomado la altura de los picos en lugar del área, bajo la suposición de una quasi-constante anchura de los picos, y por lo tanto de una relación altura/área prácticamente constante. Para minimizar los errores se ha intentado escoger aquellos picos cuyo grado de solapamiento fuera nulo o despreciable. La desviación estándar de una medida individual de la intensidad de un pico puede considerarse igual a la raíz cuadrada del número de cuentas ⁽¹²⁶⁾.

La intensidad I_t de cada pico seleccionado fue registrada como función del tiempo y ajustada mediante la utilización de métodos de ajuste por mínimos cuadrados a la siguiente ecuación:

$$I_t = I_\infty + (I_0 - I_\infty) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.1)$$

Donde I_0 es el valor de la intensidad medido a tiempo cero, I_∞ es el valor de la intensidad medido a tiempo infinito o a un tiempo a partir del cual no se detectan más cambios en la intensidad, t es el tiempo y τ es una constante.

Se puede obtener una aproximación del alcance de conversión, R , de las fases durante la reacción a partir de la ecuación ⁽⁵⁷⁾:

$$R(\%) = \frac{(I_0 - I_\infty) - (I_t - I_\infty)}{(I_0 - I_\infty)} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Por lo tanto, a partir de la Ec. (3.1) la Ec. (3.2) se transforma en:

$$R(\%) = \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

que da el alcance de conversión como función del tiempo.

En un tratamiento general se podrían considerar valores promedios según una expresión:

$$\langle R \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R_i \quad (3.4)$$

donde el sumatorio para i se extiende a los N -picos de difracción seleccionados para cada fase.

3.3. - RESULTADOS.

En primer lugar se analizan los resultados de DRX y se obtiene un valor de la constante de tiempo τ para los procesos de disolución del α -TCP y para los procesos de precipitación de la CDHA. En segundo lugar se analiza la evolución temporal de la resistencia a la compresión y se hace una estimación de su constante de tiempo. De la semejanza entre las funciones matemáticas y entre los valores de las constantes de tiempo que rigen estos procesos se deduce que existe una fuerte correlación con sentido físico, entre los mecanismos de disolución-precipitación y la consiguiente ganancia de resistencia mecánica del cemento. Tal correlación se pone de manifiesto al analizar la evolución de las estructuras cristalinas a través de la observación de las superficies de fractura por MEB.

3.3.1.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En la Figura 3.1. y Figura 3.2. se muestran los diagramas indexados de difracción de la fase en polvo del cemento antes de iniciarse la reacción de fraguado y al cabo de 15 días de envejecimiento en una solución de Ringer a 37 °C, respectivamente.

En las Figuras 3.3.-3.8. se han representado los ajustes matemáticos realizados a los puntos experimentales de los valores de intensidad medidos para cada tiempo de reacción para las fases de α -TCP y de CDHA.

La Tabla 3.2 resume los valores de los parámetros de la ecuación ajustada para cada pico de difracción seleccionado de las fases de α -TCP y CDHA.

TABLA 3.2.
Valores de los parámetros de la función matemática ajustada a la evolución de los picos de las fases de α -TCP y de CDHA

Descripción		$I_t = I_\infty + (I_0 - I_\infty) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$		
Fase	hkl	I_∞ (cts)	$I_0 - I_\infty$ (cts)	τ (horas)
α -TCP	201	342 ± 14	926 ± 22	16 ± 2
α -TCP	161, -331	360 ± 13	1766 ± 27	11 ± 1
α -TCP	-361, 261	815 ± 18	1002 ± 29	11 ± 1
α -TCP	034, -434	933 ± 25	6237 ± 46	16 ± 2
CDHA/ β -TCP	002/1.0.10	2529 ± 56	-1194 ± 38	16 ± 2
CDHA/DCP	300/200,102	3666 ± 66	-1335 ± 41	16 ± 1
CDHA	211	4027 ± 68	-2028 ± 44	11 ± 1
CDHA	112	3719 ± 66	-1789 ± 42	11 ± 1

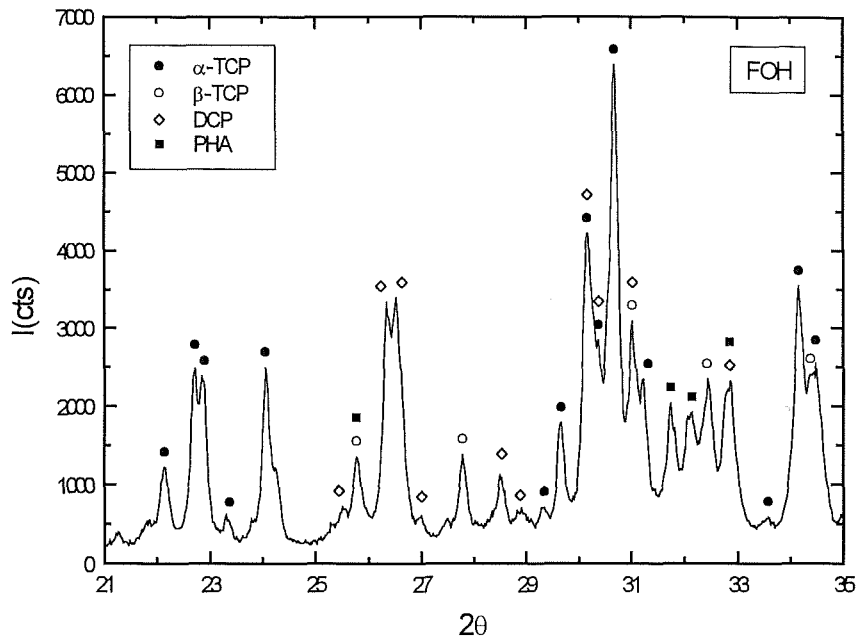


Figura 3.1. Diagrama de difracción de la fase en polvo del cemento-F antes de iniciarse la reacción de fraguado.

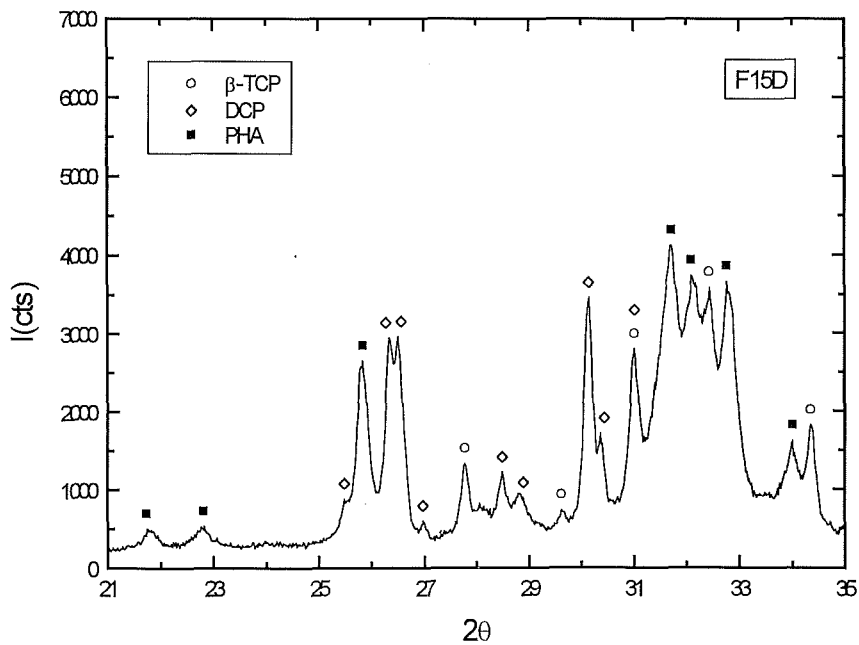


Figura 3.2. Diagrama de difracción del cemento-F a los 15 días de envejecimiento en una solución de Ringer a 37°C .

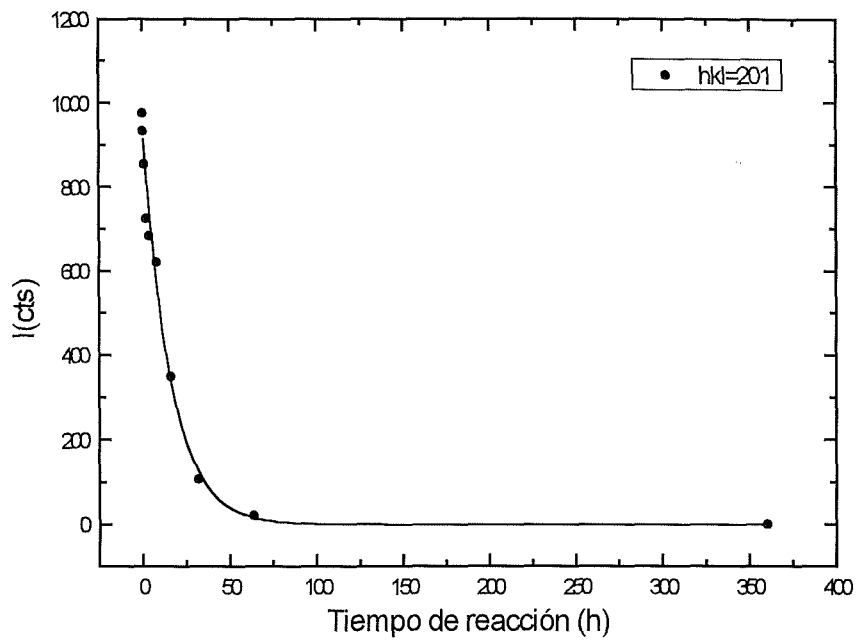


Figura 3.3. Variación de intensidad de la línea de difracción correspondiente al plano cristalográfico $hkl=201$ del α -TCP.

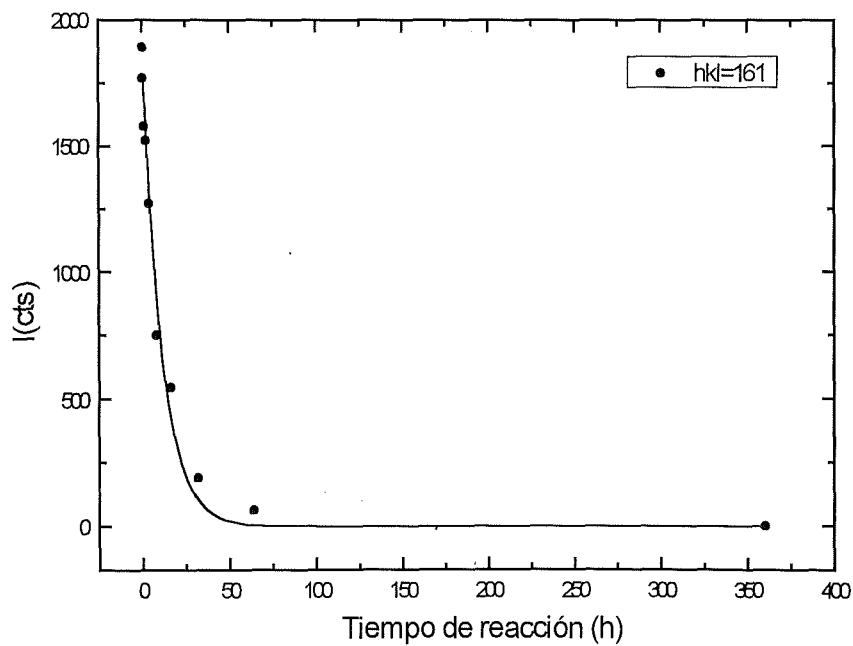


Figura 3.4. Variación de intensidad de la línea de difracción correspondiente a los planos cristalográficos $hkl=161, 331$ del α -TCP.

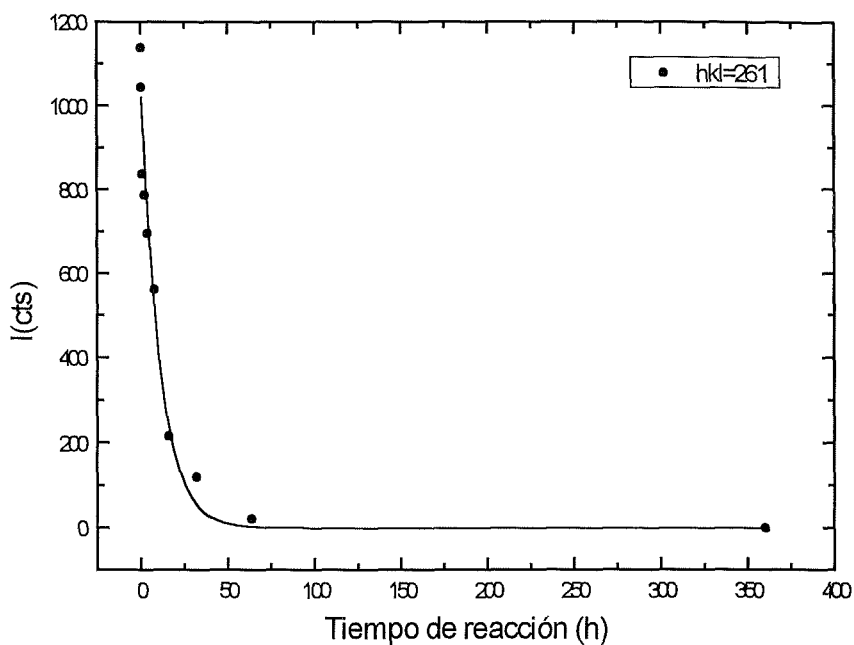


Figura 3.5. Variación de intensidad de la línea de difracción correspondiente a los planos cristalográficos $hkl=361,261$ del α -TCP.

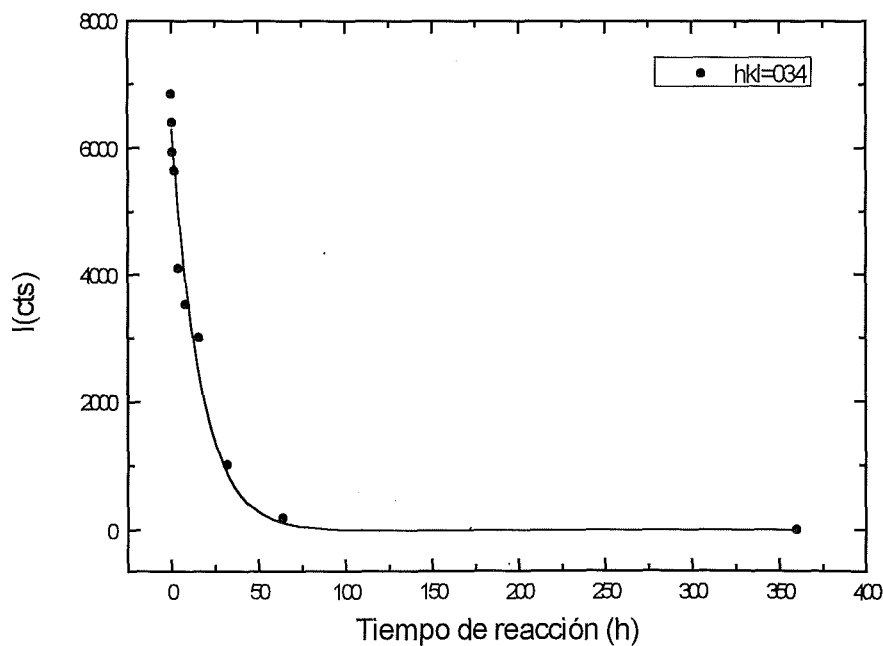


Figura 3.6. Variación de intensidad de la línea de difracción correspondiente a los planos cristalográficos $hkl=034,434$ del α -TCP.

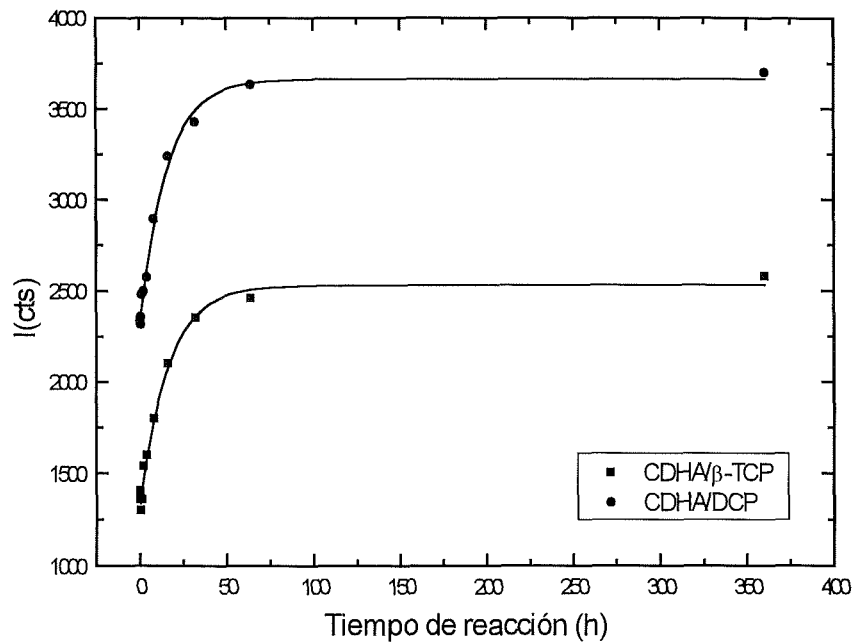


Figura 3.7. Variación de intensidad de las líneas de difracción de los picos coincidentes CDHA/ β -TCP y CDHA/DCP correspondientes a los planos $hkl=002/1.0.10$ y $hkl=300/200,102$, respectivamente.

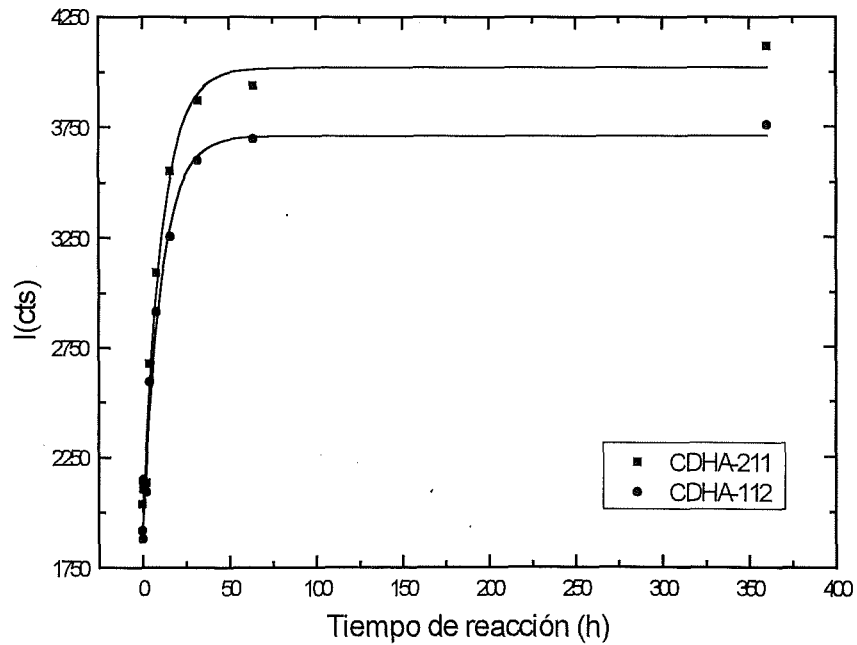


Figura 3.8. Variación de intensidad de las líneas de difracción de los planos cristalográficos $hkl=211$ y $hkl=112$ de la CDHA.

En la Figura 3.9. se representan los valores de intensidad medidos para cada tiempo de reacción para los picos de difracción seleccionados de β -TCP y DCP. Por claridad sólo se muestran los datos experimentales para tiempos $t \leq 16$ horas.

La Figura 3.9 muestra la no variabilidad de los valores de intensidad con el tiempo y apoya la hipótesis de la no reactividad de estas fases en este cemento, al menos durante los tiempos de reacción estudiados.

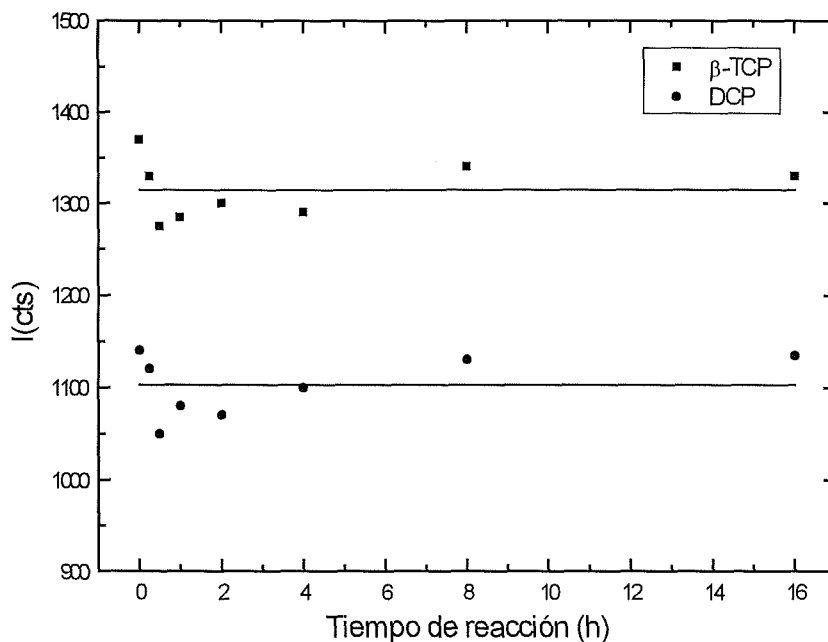
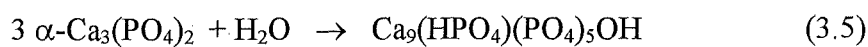


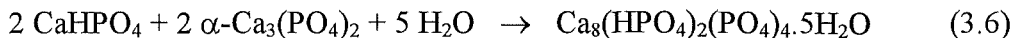
Figura 3.9. Variación de intensidad de las líneas de difracción de los planos cristalográficos $hkl=214$ del β -TCP y $hkl=111$ del DCP.

Los valores de τ de la Tabla 3.2 y las Figuras 3.1.-3.9. indican que, dentro del error experimental, la transformación del α -TCP en CDHA ocurre a la misma velocidad y en una única dirección, según la siguiente reacción química:



Esta reacción química explicaría la no reactividad del DCP y del β -TCP así como la ausencia de octocalciofosfato (OCP) como posible producto de la reacción.

Aunque los reactivos se habían igualado a una relación $\text{Ca/P} = 1.33$ y existen razones termodinámicas y estequiométricas para suponer que la formación de OCP, como fase precursora del hueso, estaba favorecida según la siguiente reacción:



se deduce, a partir de los resultados que se han obtenido, que la reacción química que está ocurriendo, responsable del fraguado del cemento, es la reflejada en la Ec. (3.5).

Como se ha observado a partir de micrografías de MEB, los pequeños cristales iniciales de CDHA que se forman durante la reacción de fraguado y su crecimiento con el tiempo de reacción pueden causar cambios en la anchura de los picos de difracción. Esto genera un mayor grado de solapamiento y hace que los picos de CDHA den una medida menos precisa de la evolución de la reacción de fraguado que los picos de α -TCP. Por lo tanto en los cálculos que siguen sólo se tuvieron en cuenta los picos de α -TCP.

En la Tabla 3.3 se resumen los datos del porcentaje de reacción de la fase de α -TCP obtenidos a partir de los datos experimentales de la intensidad y aplicando la Ec. (3.2) y la Ec. (3.4).

Un ajuste por mínimos cuadrados muestra que la Ec. (3.3) representa adecuadamente los datos de la Tabla 3.3. hasta un nivel de confianza del 95 % con un valor de la constante de tiempo de $\tau = (13.5 \pm 1.5)$ horas y un coeficiente de correlación $r^2 = 0.994$ como puede verse en la Figura 3.10.

Recientemente, Ginebra et al. ^(50,51) estudiando el proceso de hidratación de un cemento donde el único reactivo principal era α -TCP obtuvieron un valor para la constante de tiempo de $\tau = (13.7 \pm 4.5)$ horas. Este resultado apoyaría la hipótesis de que también en el cemento de DCP + α -TCP el responsable de la reacción de fraguado es el α -TCP.

TABLA 3.3.
Promedio de los porcentajes de reacción <R>
para la fase de α -TCP

Tiempo (h)	<R>(%)
0.25	0
0.5	6.4 \pm 1.6
1	17.2 \pm 6.4
2	23.4 \pm 6.1
4	35.5 \pm 4.9
8	48.9 \pm 9.8
16	68.1 \pm 10.6
32	88.4 \pm 2.3
64	97.5 \pm 0.7
360	100

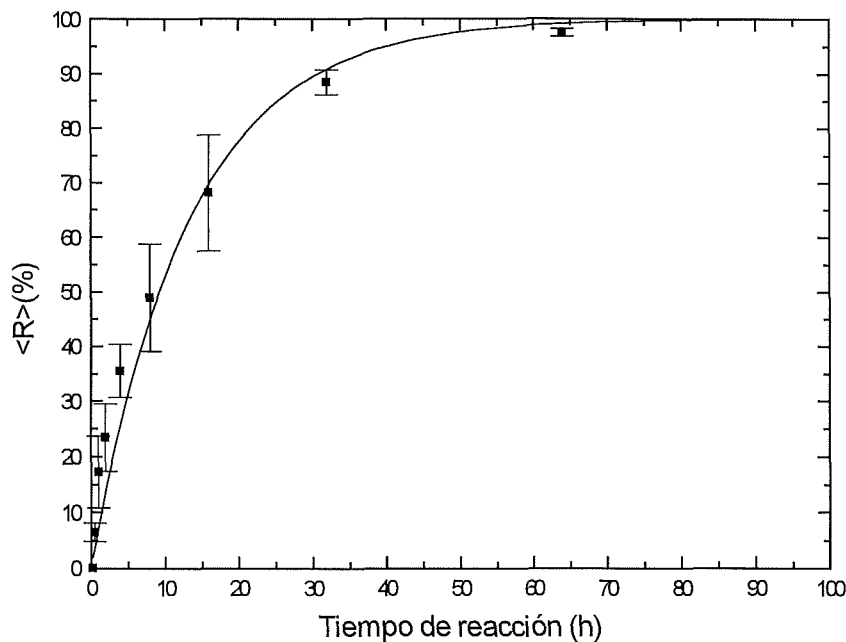


Figura 3.10. Alcance de conversión $\langle R \rangle$ (%) en función del tiempo obtenido a partir de la variación de los picos de intensidad del α -TCP según la Ec. (3.3) con $\tau = (13.5 \pm 1.5)$ horas.

3.3.2.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.

En la Tabla 3.4 se resumen los datos de la resistencia a la compresión, C (MPa), en función del tiempo de reacción. La Figura 3.11. muestra que, dentro del período de tiempo de las primeras 24 horas, la resistencia a la compresión del cemento aumenta linealmente con el tiempo ($r^2 = 0.889$).

Además, un ajuste por mínimos cuadrados a todo el rango de variación de la resistencia a la compresión indica que la dependencia temporal de C (MPa) se representa adecuadamente en un nivel de confianza del 95 % por:

$$C_t = C_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (3.7)$$

con $r^2 = 0.948$, $\tau = (17.5 \pm 2.4)$ h y $C_\infty = (39 \pm 2)$ MPa la resistencia a compresión finalmente alcanzada. Una comparación de C_∞ con los datos de la Tabla 3.4 muestra que la resistencia a compresión máxima se alcanza en 3 días.

Asimismo, la comparación de los valores de la constante de tiempo τ obtenidos a través de la Ec. (3.3) y la Ec. (3.7) sugiere que la resistencia a la compresión está correlacionada con el alcance de conversión del cemento.

Esta correlación se ha podido confirmar mediante un análisis de regresión lineal a una expresión de la forma $C = C_o + \lambda R$ que muestra que la siguiente relación se cumple:

$$C = -(8.2 \pm 1.0) + (0.470 \pm 0.015) R \quad (3.8)$$

con un coeficiente de correlación $r^2 = 0.994$. La correlación de acuerdo con la Ec. (3.8) se ilustra más claramente en la Figura 3.12.

Estos resultados indican que el aumento de la resistencia a la compresión de este cemento está directamente correlacionado con la conversión de las fases componentes a través de los procesos de disolución y de precipitación.

TABLA 3.4.
Variación de la resistencia a la compresión en función del tiempo de reacción

Tiempo (h)	C(MPa)
1	1.1 ± 0.3
2	2.5 ± 0.3
4	6.9 ± 0.6
6	13.2 ± 0.9
8	15.1 ± 0.8
10	19.5 ± 2.2
16	24.9 ± 1.5
19	23.5 ± 1.6
24	27.4 ± 2.7
32	31.6 ± 2.6
64	37.4 ± 5.5
168	39.0 ± 5.8
360	40.1 ± 6.7

Como veremos en el siguiente apartado, a medida que progresa la reacción de fraguado cambia la microestructura del cemento. En los primeros estadios de la reacción estos cambios implican la formación de nuevos cristales o el crecimiento de cristales semillas. Durante el crecimiento y la evolución de estos cristales se forman puntos físicos de unión que confieren al entramado de cristales cierta capacidad para soportar cargas mecánicas. Cuanto más evolucionada sea la estructura y más resistentes sean estos puntos de unión mejores propiedades mecánicas tendrá el cemento.

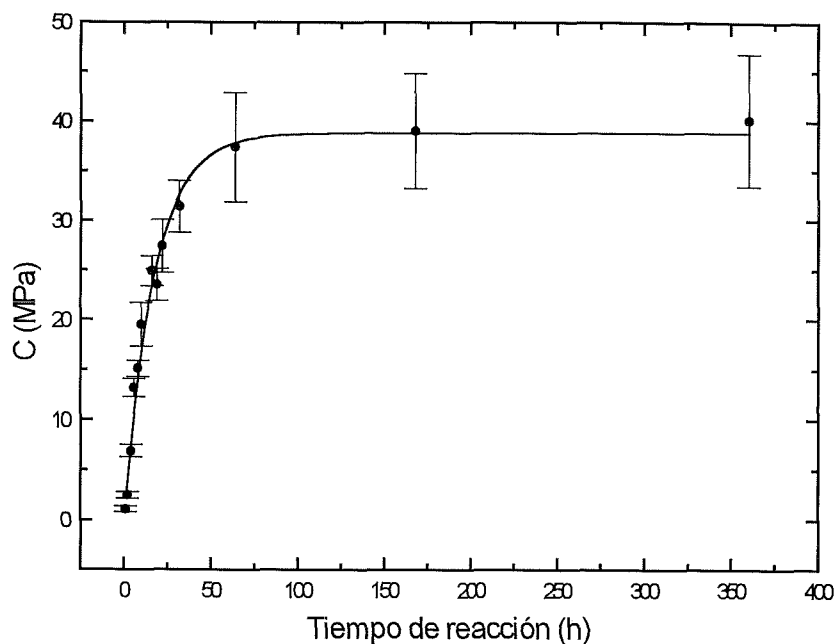


Figura 3.11. Variación de la resistencia a la compresión en función del tiempo de reacción de fraguado.

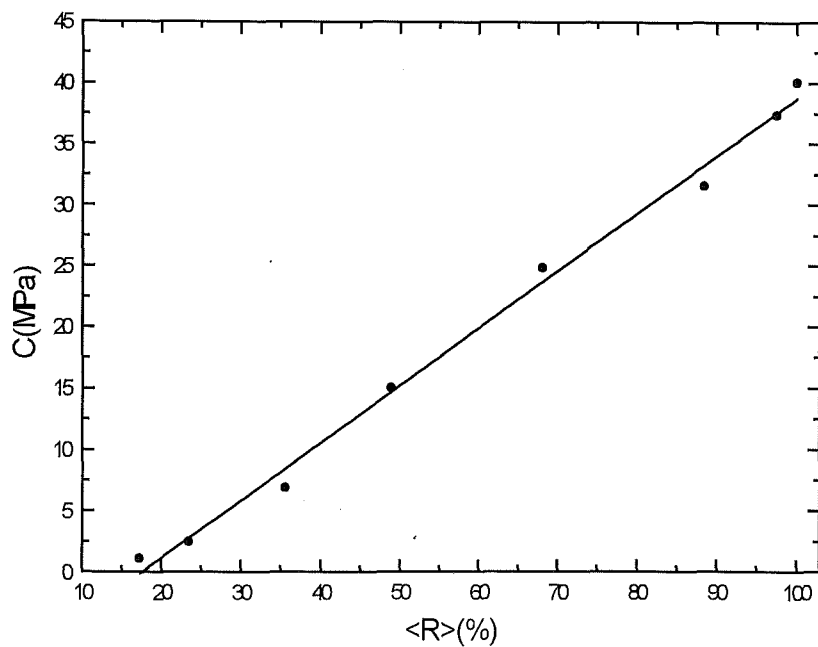


Figura 3.12. Correlación entre la resistencia a la compresión, C (MPa), y el alcance de conversión promedio $\langle R \rangle$ (%). ($r^2 = 0.994$).

3.3.3.- ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El examen de las superficies de fractura mediante MEB, se realizó sobre las muestras seleccionadas para cada tiempo de reacción. Este análisis mostró en general la existencia de tres etapas durante el proceso de reacción. Una etapa inicial correspondiente a tiempos relativamente cortos ($0 < t < 2$ h) que muestra un aspecto arenoso y suelto (Figura 3.13.). Una etapa intermedia ($2 < t < 32$ h) donde se observa la formación de estructuras cristalinas regulares que pueden agruparse en colonias de cristales de distinta morfología o bien entrecruzarse entre sí (Figuras 3.14.-3.16.), y una etapa final ($t > 32$ h) donde las estructuras cristalinas observadas en la etapa anterior parecen plegarse sobre sí mismas con el resultado de una apariencia compacta de la superficie (Figura 3.17.).

Así como en la etapa intermedia se pueden observar cambios graduales de la morfología, distribución y tamaño de los cristales no ocurre lo mismo en la etapa final, que se podría caracterizar por la observación de una aparente constancia de sus estructuras. Una conclusión que parece extraerse de estas observaciones establecería un punto de unión entre la etapa intermedia y la zona de crecimiento lineal de la curva de endurecimiento mientras que la etapa final se correspondería con la zona de saturación o de máxima resistencia a la compresión (ver Figura 3.10.).

Las Figuras 3.14., 3.15. y 3.16. son representativas de la etapa intermedia ($2 < t < 32$ h) que se caracteriza en general por la formación de agrupaciones cristalinas en evolución gradual a lo largo de todo este intervalo.

La Figura 3.14. es un detalle de la superficie de fractura de una muestra a las 4 h de iniciada la reacción de fraguado. En este periodo inicial es característico observar a las partículas de α -TCP recubiertas mediante una envoltura de cristales muy pequeños a modo de cáscara. Este tipo de estructura ya ha sido observado con anterioridad tanto en procesos de hidratación del α -TCP como en procesos de formación de hidroxiapatita a baja temperatura ^(49,60). La Figura 3.15. muestra un detalle de la microestructura observada en el periodo final de la etapa intermedia, a las 32 h de iniciada la reacción de fraguado, y se caracteriza por este tipo de agrupaciones cristalinas de grandes placas. La Figura 3.16. es un detalle de la Figura 3.15. y en ella se puede ver la coexistencia de dos tipos distintos de agrupaciones cristalinas, una de las cuales está formada por grandes placas de cristales que se encuentra distribuida sobre un fondo de aglomerados cristalinos cuyo tamaño de cristal es muy pequeño. La Figura 3.17. muestra un detalle de la superficie de fractura de una muestra que pertenece a la etapa final, a las 64 h de iniciada la reacción de fraguado. En ella se puede apreciar la tendencia que las estructuras cristalinas observadas en las etapas anteriores tienen a plegarse sobre sí mismas dando un aspecto general más compacto de la superficie.

A pesar de que la relación Ca/P de este cemento es 1.33, la morfología observada no es típica del OCP que cristaliza en forma de tiras delgadas y angostas ⁽¹²⁷⁾. Sin embargo, sí que existe similitud con la microestructura encontrada para un cemento donde el único reactivo era α -TCP ⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾. Así pues, todos estos resultados apoyan la hipótesis de que el fraguado de este cemento se debe a un proceso de hidratación del α -TCP.

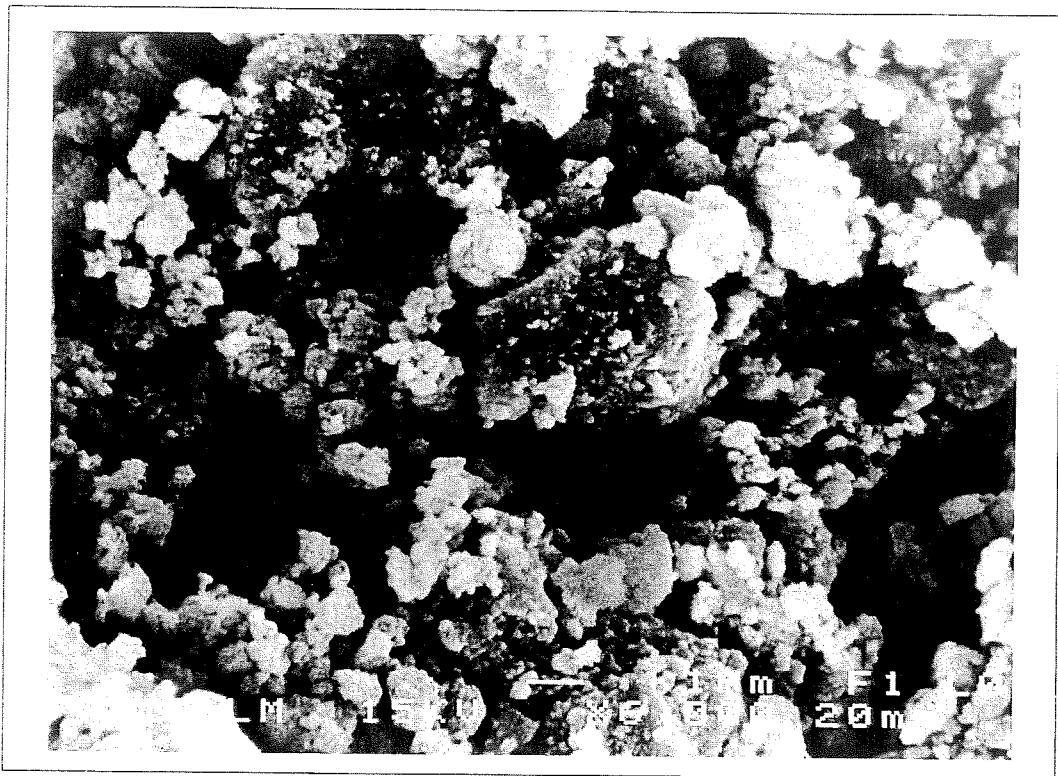


Figura 3.13. Detalle de la microestructura observada durante la etapa inicial, a los 30 minutos de iniciada la reacción de fraguado. (x6000)

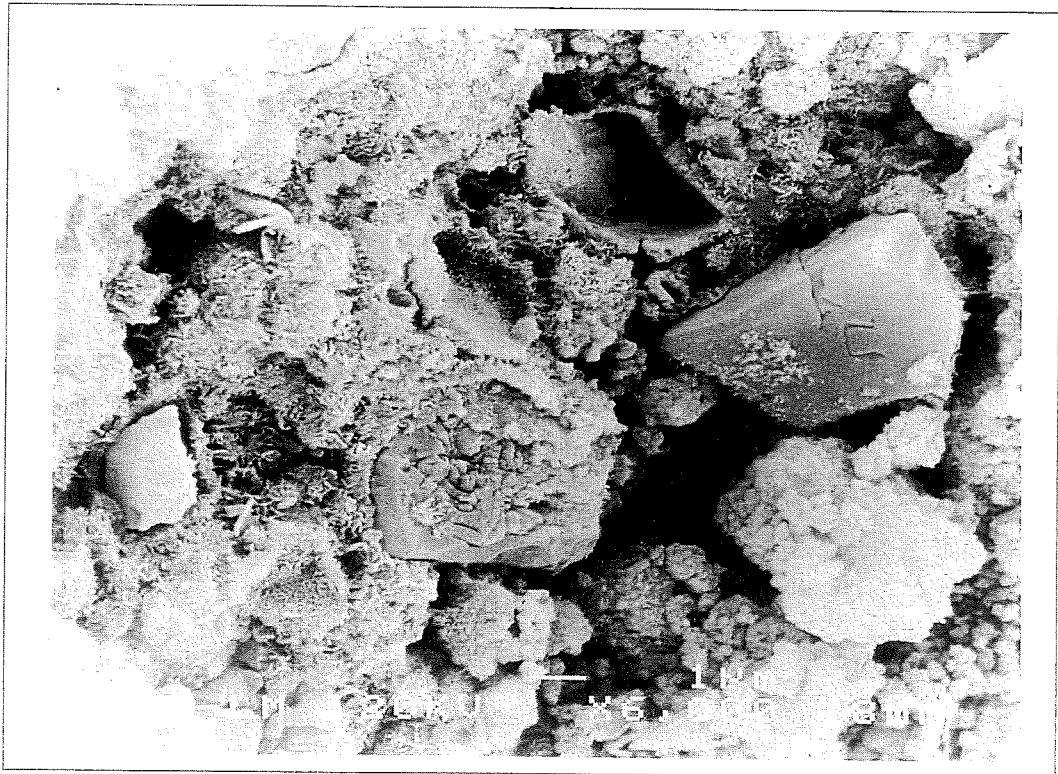


Figura 3.14. Detalle de la microestructura observada en los primeros estadios de la etapa intermedia, a las 4 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x6000)

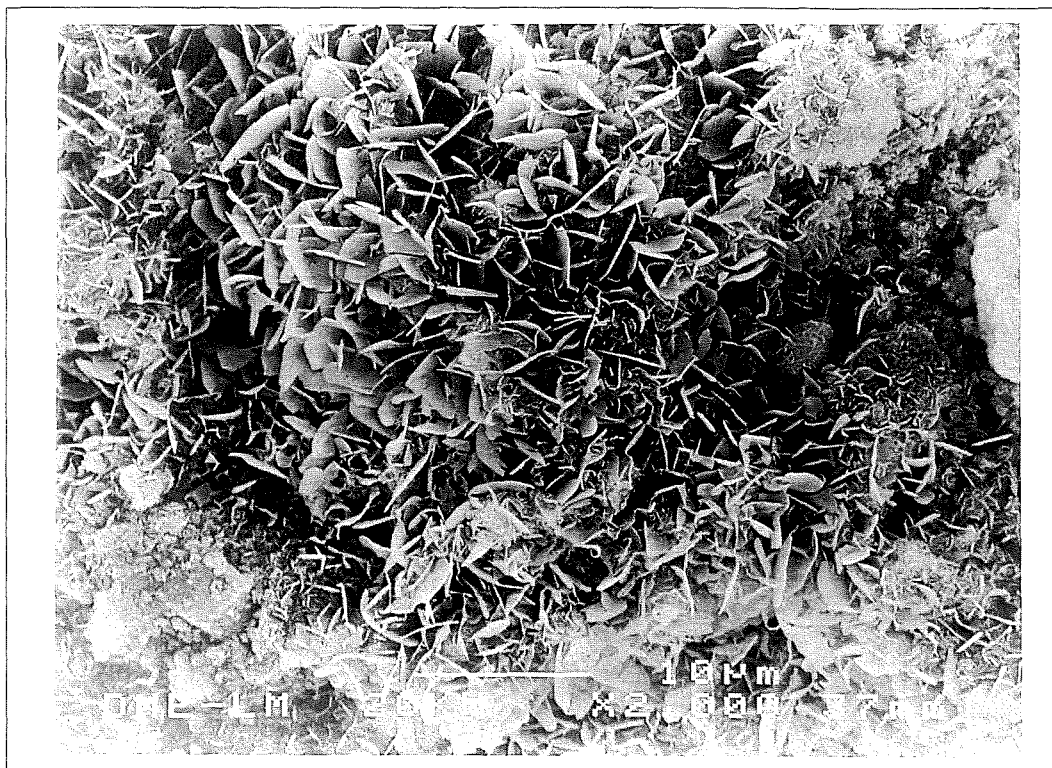


Figura 3.15. Detalle de la microestructura observada en el periodo final de la etapa intermedia, a las 32 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x2000)

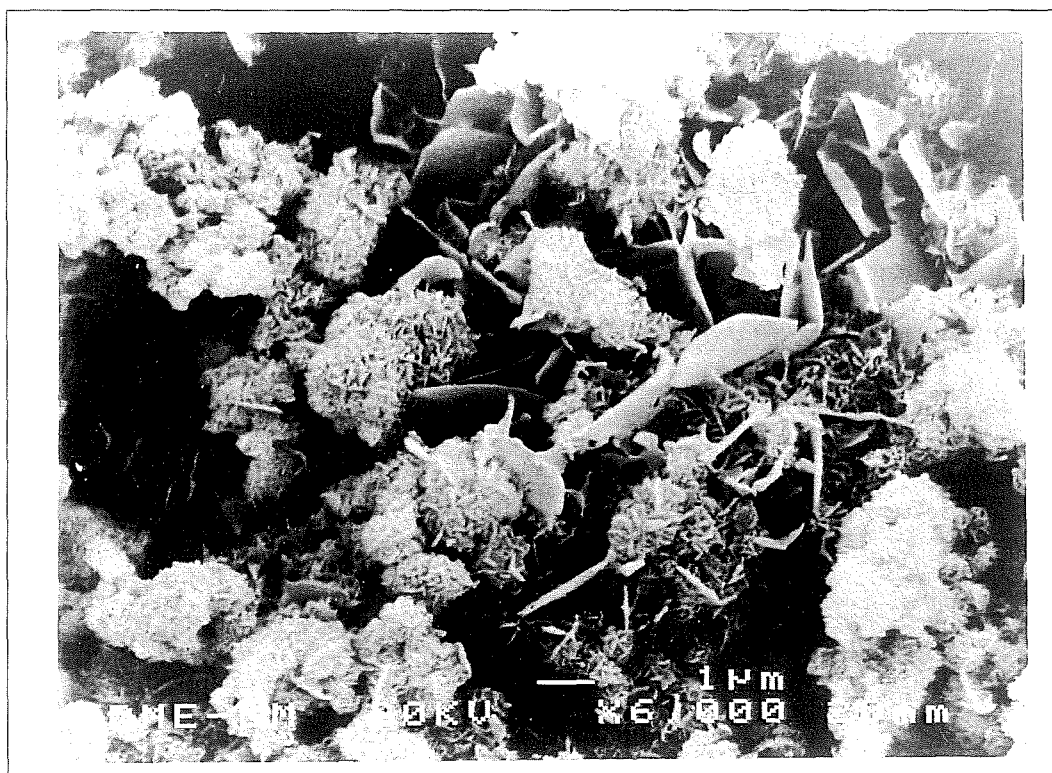


Figura 3.16. Detalle de la micrografía de la Fig. 3.15. (x6000)

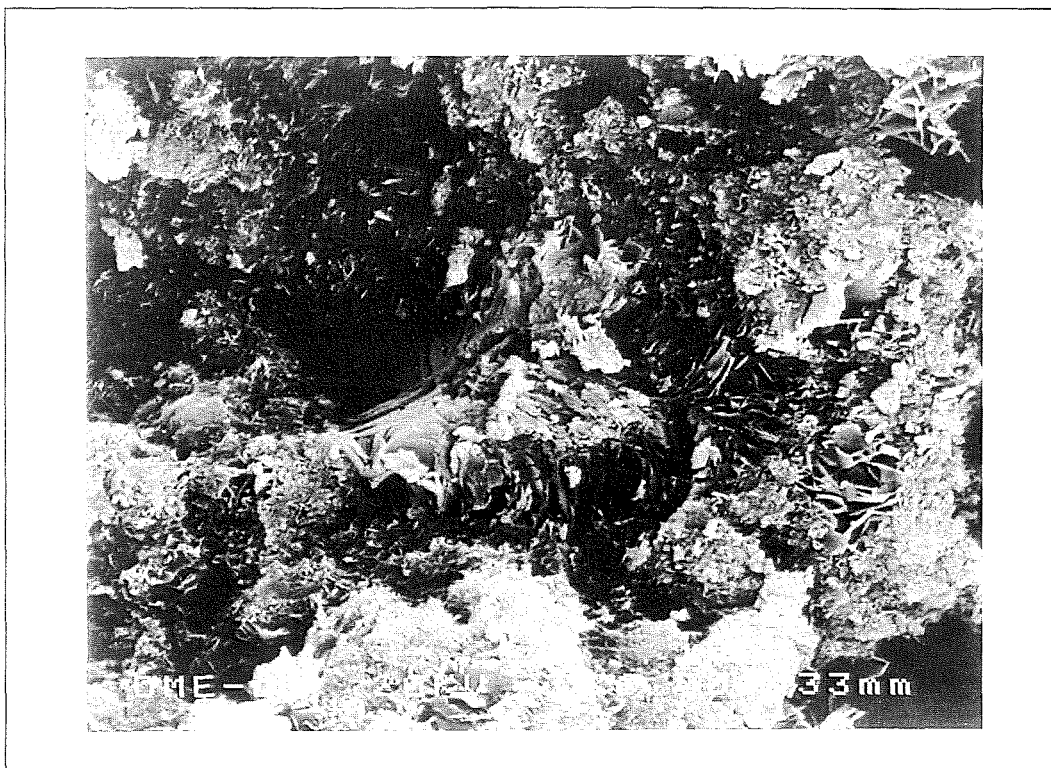


Figura 3.17. Detalle de la microestructura observada durante la etapa final, a las 64 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x6000)

3.4.- DISCUSIÓN.

El objetivo de este estudio fue intentar comprender las relaciones que existen entre las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de fraguado de un cemento óseo de fosfato de calcio del sistema DCP— α -TCP y la correspondiente ganancia de resistencia mecánica.

Con un mejor conocimiento de los mecanismos que actúan durante el proceso de fraguado se espera poder controlar estos mecanismos o influir sobre ellos para obtener mejores propiedades mecánicas finales así como tiempos de fraguado del cemento apropiados a las necesidades de trabajabilidad del cirujano.

Los resultados mostraron que (1) el α -TCP reaccionó para dar una hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA), $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$, mientras que el DCP no reaccionó; (2) la reacción se completó prácticamente en 32 horas durante las cuales tanto el porcentaje de la reacción como la resistencia a compresión aumentaron con el tiempo, con el resultado de una fuerte correlación entre ambas; (3) el cemento de fosfato de calcio presentó en general una estructura de grupos de grandes placas interconectadas, distribuidas entre aglomeraciones de pequeñas placas dispuestas en empaquetamientos muy densos.

Si como se ha visto, el fraguado y el endurecimiento de este cemento depende exclusivamente del proceso de hidratación del α -TCP, no tiene sentido restringir el sistema DCP + α -TCP a una única relación Ca/P. Por lo tanto, es necesario ampliar el intervalo de posibles mezclas cementantes en este sistema e investigar sus propiedades de fraguado y de endurecimiento.

Esto no quiere decir que el DCP no sea necesario en la mezcla, ya que como sabemos el proceso de hidratación del α -TCP en agua es muy lento y la experiencia indica que para conseguir tiempos de fraguado aceptables clínicamente en un cemento de α -TCP es necesario añadir aceleradores en la fase líquida^(45,46,48).

Por lo tanto, el efecto del DCP en la mezcla es que actúa como un regulador del pH. Al ser más ácido que el α -TCP baja el nivel de pH de la solución y por lo tanto acelera los procesos de disolución-precipitación, por una parte porque el α -TCP es menos estable a pH ácidos y por otra porque se supone que aumenta la distancia de separación entre las isoterma de solubilidad del α -TCP y de la CDHA por comparación con lo que ocurre con la isoterma de PHA.

El hecho de que el DCP no reaccione puede ser una ventaja *in vivo*, ya que como se sabe, el DCP se reabsorbe bajo implantación de forma más rápida que la CDHA o la PHA^(4,105). Por lo tanto, controlando las proporciones relativas entre el DCP y el α -TCP en la mezcla se podría disponer de una gama de materiales con velocidades controladas de reabsorción *in vivo* siempre y cuando tuvieran aceptables propiedades de fraguado y de resistencia mecánica.