

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 4

ESTUDIO DE NUEVAS FORMULACIONES DE CEMENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO EN EL SISTEMA DCP— α -TCP

RESUMEN

En este capítulo se han investigado las propiedades de fraguado y de resistencia mecánica de cementos que pertenecen al sistema DCP— α -TCP variando la proporción relativa de estos reactivos en la mezcla. Se ha estudiado preferentemente cómo varía la trabajabilidad, el tiempo de cohesión, el tiempo inicial y final de fraguado y la resistencia a la compresión de las pastas de cemento.

Teniendo en cuenta los resultados del Capítulo 3, que demuestran que el fraguado en este sistema es consecuencia de un proceso de hidratación del α -TCP, se han estudiado con especial atención los efectos que la adición de CaCO_3 tienen sobre las propiedades de fraguado. Como el producto de la reacción de hidratación del α -TCP es CDHA, la adición de CaCO_3 tiene un especial interés ya que se espera obtener como producto final de la reacción de fraguado una hidroxapatita deficiente en calcio carbonatada y por lo tanto más semejante a la apatita de la fase mineral ósea.

La adición de un 10 % de CaCO_3 mostró un efecto fluidificante sobre las pastas de cemento que se tradujo en una mejor inyectabilidad y que se caracterizó por un incremento en los valores de los tiempos inicial y final de fraguado. El análisis de la evolución de la resistencia a la compresión con el tiempo demostró que el CaCO_3 actúa como un retardador. Sin embargo, la resistencia final alcanzada representa en muchos casos un incremento de más del 40 %.

4.1.- INTRODUCCIÓN.

Desde el punto de vista del diseño de nuevos cementos óseos de fosfatos de calcio y su optimización, la abstracción de las propiedades físicas ideales de un cemento es relativamente sencilla si se tiene en cuenta la aplicación para la que va a ser diseñado. Propiedades tales como la no toxicidad de los reactivos ni de los productos de la reacción, la quasi-nula exotermia o la no contracción durante el fraguado se dan por confirmadas antes de iniciar una optimización, para aplicaciones quirúrgicas, de las propiedades físicas del cemento.

Un cemento ideal es aquél que siendo trabajable e inyectable, tiene un valor del tiempo de cohesión cero ($T_c = 0$), tiene mínimos tiempos de fraguado y es capaz de alcanzar la máxima resistencia mecánica en el mínimo tiempo posible. Además, dentro de las propiedades químicas, se le exigirá que durante todo el proceso de fraguado mantenga un intervalo de variación del pH cercano al neutro.

Teniendo en cuenta que el tiempo inicial de fraguado (I) se identifica con el tiempo que el cirujano tiene para trabajar la pasta e inyectarla en una cavidad, se obtiene de forma natural un límite superior para el valor de T_c . Recordando que T_c se definía como el tiempo a partir del cual una pasta de cemento al ser colocada en contacto directo con los fluidos corporales a 37 °C no se desintegra, se tiene que $0 < T_c < I$.

En este capítulo se han investigado las propiedades de fraguado y de resistencia mecánica de cementos que pertenecen al sistema DCP— α -TCP variando la proporción relativa de estos reactivos en la mezcla. Se ha estudiado, preferentemente y en este orden, cómo varía la trabajabilidad, el tiempo de cohesión, el tiempo inicial y final de fraguado y la resistencia a la compresión de las pastas de cemento.

Ginebra et al. ⁽⁴⁶⁾ definieron para los cementos de fosfatos de calcio ciertos intervalos de aceptabilidad clínica para los tiempos inicial ($4 < I < 8$ min) y final ($10 < F < 15$ min) de fraguado. Asimismo, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, se considera que un buen límite inferior para empezar la optimización es tomar valores medios de la resistencia del hueso esponjoso de 5-10 MPa ⁽¹²⁸⁾.

En este estudio estos intervalos han quedado establecidos atendiendo a los criterios de trabajabilidad e inyectabilidad de las pastas de cemento. Por lo tanto, los intervalos de variabilidad encontrados para la resistencia a la compresión están directamente correlacionados con los intervalos de variabilidad de los tiempos de fraguado, que a su vez son consecuencia únicamente de los criterios de trabajabilidad. Ésta ha sido la filosofía de diseño seguida en este estudio.

Teniendo en cuenta los resultados del Capítulo 3, que demuestran que el fraguado en este sistema es consecuencia de un proceso de hidratación del α -TCP, se han estudiado con especial atención los efectos que la adición de CaCO_3 tiene sobre las propiedades de fraguado. Como el producto de la reacción de hidratación del α -TCP es CDHA la adición de CaCO_3 tiene un especial interés ya que se espera obtener, como producto final de la reacción de fraguado, una hidroxiapatita deficiente en calcio carbonatada y por lo tanto más semejante a la apatita de la fase mineral ósea.

4.2.- MATERIALES.

En este apartado se detallan las materias primas que se han utilizado en la fabricación de los cementos de fosfatos de calcio del sistema DCP + α -TCP.

4.2.1.- FASE EN POLVO.

La fase en polvo de los cementos toma como modelo inicial la composición del cemento utilizado en el estudio cinético del capítulo anterior, que sobre una mezcla proporcionada de DCP + α -TCP incorporaba un 10 % de PHA como material semilla para controlar los tiempos de fraguado.

4.2.1.1.- HIDRÓGENO FOSFATO DE CALCIO.

El DCP es uno de los componentes principales del cemento. Puede fabricarse en el laboratorio con una geometría de cristales muy bien definida. También está disponible comercialmente (*Merck, Ref. 2144*) aunque con un aspecto arenoso. En este estudio se utilizó el DCP comercial sin ningún molido previo.

4.2.1.2.- FOSFATO TRICÁLCICO ALFA.

El α -TCP es el segundo componente principal de la fase sólida en polvo del cemento. No está disponible comercialmente, pero puede fabricarse en el laboratorio (ver Capítulo 2, págs. 61,62). El patrón de difracción de la fase en polvo del α -TCP utilizado en toda esta serie de experimentos mostró que se trataba de una fase pura, a diferencia del α -TCP utilizado en el Capítulo 3, no detectándose impurezas de β -TCP, que es la fase estable a $T < 1180$ °C y que suele formarse durante el proceso de enfriamiento por temple.

Según nuestra experiencia, la pureza de los reactivos iniciales y la humedad relativa del aire juegan un papel importante a la hora de determinar el contenido final de β -TCP en la fabricación del α -TCP. Por ejemplo, un α -TCP de color blanco-azulado suele dar contenidos de β -TCP entre un 10 y un 15 % en peso, mientras que en un α -TCP de color blanco no se detecta la presencia de β -TCP.

4.2.1.3.- HIDROXIAPATITA PRECIPITADA.

La PHA es uno de los aditivos añadidos a los reactivos principales en la fase sólida del cemento. Se añade como material semilla para favorecer los procesos de nucleación y precipitación de los productos de la reacción de fraguado. Tiene un efecto directo sobre los tiempos de fraguado. Se obtuvo comercialmente (*Merck, Ref. 2143*) y se utilizó sin ningún molido previo. Aunque *Merck* la vende como fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) en realidad es una hidroxiapatita precipitada con estequiometría variable entre $\text{Ca/P}=1.50$ y $\text{Ca/P}=1.67$ de tamaño de partícula muy pequeño.

4.2.1.4.- CARBONATO CÁLCICO.

El CaCO_3 es otro de los aditivos que se han añadido a la fase sólida del cemento para estudiar el efecto de la incorporación de iones carbonato en la estructura apatítica de los productos de reacción. Se obtuvo comercialmente (*Merck, Ref. 2076*) y se utilizó sin ningún molido previo.

4.2.2.- FASE LÍQUIDA.

La fase líquida utilizada ha sido agua bidestilada. En un principio no se han añadido aceleradores porque por experiencia se sabe que repercuten negativamente en los valores finales de resistencia mecánica⁽¹⁰³⁾. Como los intervalos de variabilidad de los tiempos de fraguado y de la resistencia a compresión vienen impuestos por los criterios de trabajabilidad, se ha evitado actuar directamente sobre estos intervalos para poder estudiarlos dentro del sistema más sencillo posible.

4.3.- MÉTODOS.

En este apartado se detalla la metodología utilizada tanto en la caracterización de los aditivos y componentes principales del cemento como en la preparación de las mezclas.

4.3.1.- CONTROL DE LOS REACTIVOS.

El control de la pureza de los reactivos químicos se realizó mediante análisis de difracción de Rayos-X (DRX), contrastando los patrones de difracción de las muestras con las respectivas fichas cristalográficas JCPDS. Se utilizó un difractómetro *PHILIPS PW-1830* en las condiciones ya especificadas (ver Capítulo 2, pág. 62). Las Figuras 4.1.-4.4. muestran los difractogramas indexados de los reactivos utilizados.

4.3.2.- CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Se ha caracterizado el tamaño de partícula del DCP, la PHA y el α -TCP mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y por difracción de rayos láser. También se ha medido la superficie específica de reacción del α -TCP.

Para controlar el tamaño de partícula del α -TCP se partía de un polvo grueso obtenido mediante un molido previo no agresivo realizado en un molino de bolas de ágata de tipo centrífugo en la condición de velocidad $v = 5$ (400 rpm) y tiempo de molido $t = 15$ min, con las 4 bolas grandes y las 8 bolas pequeñas a la vez (5-0.25Bb). Sobre este polvo grueso se han aplicado tres condiciones de molido para modificar el tamaño de partícula y la superficie específica de reacción del α -TCP. Se han codificado como 9-1Bb, 9-2Bb y 9-4Bb y hacen referencia a un proceso de molido en la condición de velocidad $v = 9$ (640 rpm) y tiempos de molido de 1, 2 y 4 horas respectivamente, con las 4 bolas grandes y las 8 bolas pequeñas a la vez.

4.3.2.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Se realizaron algunas observaciones del tamaño de partícula en un microscopio electrónico de barrido. Mediante esta técnica es difícil encontrar muestras representativas de la totalidad de la distribución. A pesar de todo, aporta información sobre la capacidad del material a formar aglomerados. Esta información complementa los análisis del tamaño de partícula realizados por difracción láser. Las Figuras 4.5.-4.12. muestran algunas micrografías, a modo de ejemplo, sobre la morfología encontrada para las muestras de DCP, PHA y α -TCP en las diferentes condiciones de molido.

4.3.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER.

Algunas de las ventajas de la técnica de análisis por difracción de rayos láser son la rapidez y reproducibilidad de la medida y la sencillez de la técnica experimental. Se utilizó un sistema *MICROTRAC-SRA150 Particle Size Analyzer (Leeds & Northrup)*. Los reactivos se diluyeron en acetona y se aplicaron ultrasonidos durante 15 min, hasta obtener lecturas estables, para compensar el grado de aglomeración de las muestras, sobre todo del DCP y la PHA. Las Figuras 4.13-4.17. muestran los resultados obtenidos.

4.3.2.3.- SUPERFICIE ESPECÍFICA DE REACCIÓN.

Teniendo en cuenta los resultados del Capítulo 3 que mostraban que la fase responsable del fraguado para una mezcla de DCP + α -TCP en una relación Ca/P = 1.33 era el α -TCP, se midió la superficie específica de reacción de esta fase a las distintas condiciones de molido para ver su efecto sobre las propiedades de fraguado. La superficie específica de reacción se midió mediante la técnica de adsorción de nitrógeno en superficie. Se utilizó un equipo *QUANTASORB (Quantachrome Corporation)* del Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Gante (Bélgica).

4.3.3.- PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS.

Las mezclas de DCP + α -TCP se ajustaron en el intervalo $1.26 \leq \text{Ca/P} \leq 1.50$ y se prepararon teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$\text{MEZCLA} = [x \cdot \alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + y \cdot \text{CaHPO}_4] \quad (4.1)$$

$$[\text{Ca} / \text{P}]_{\text{MEZCLA}} = \frac{3x + y}{2x + y} \quad (4.2)$$

$$\text{MEZCLA}(g) = z \cdot \left[M_{\text{DCP}} + \frac{x}{y} \cdot M_{\alpha\text{-TCP}} \right] \quad (4.3)$$

Donde $M_{\text{DCP}} = 136.06$ g/mol y $M_{\alpha\text{-TCP}} = 310.18$ g/mol son las masas moleculares del DCP y del α -TCP respectivamente.

4.3.3.1.- FASE EN POLVO.

La Tabla 4.1. resume los valores relativos en masa utilizados en la preparación de los cementos, para una mezcla total por muestra de MEZCLA(g) = 30 g, calculados a partir de las Ecs. (4.1-4.3). Sobre cada mezcla se añadió un 10 % de PHA como semilla.

Tabla 4.1.
Cantidades de DCP y α -TCP utilizadas para la preparación de mezclas con una relación Ca/P determinada

$[\text{Ca/P}]_{\text{MEZCLA}}$	x/y	DCP(g)	α -TCP(g)
1.26	0.542	13.419	16.581
1.28	0.636	12.245	17.755
1.30	0.750	11.071	18.929
1.32	0.889	9.912	20.088
1.34	1.063	8.763	21.237
1.36	1.286	7.630	22.370
1.38	1.583	6.509	23.491
1.40	2.000	5.396	24.604
1.42	2.625	4.295	25.705
1.50	—	0	30.000

4.3.3.2.- RELACIÓN LÍQUIDO/POLVO.

La relación L/P es un factor que aumenta la plasticidad inicial de la pasta y en consecuencia su inyectabilidad y sus tiempos de fraguado. La resistencia final de un cemento fraguado queda también afectada por este parámetro ya que la porosidad está directamente correlacionada con la relación L/P utilizada. Por lo tanto, es posible mejorar la resistencia final de los cementos óseos de fosfatos de calcio mediante la reducción de la relación L/P siempre y cuando la trabajabilidad de la pasta resultante sea aceptable. En esta fase de experimentación, la variable L/P se ha trabajado a dos niveles.

El primer nivel escogido (L/P = 0.30 ml/g) representa el límite inferior a partir del cual esta variable, por sí sola, empieza a ser determinante en cuanto a la trabajabilidad de la pasta. La mojabilidad de la fase en polvo por el líquido es difícil y se obtienen pastas poco fluidas, de características secas y no inyectables. Cuando se utiliza esta relación L/P hay que trabajar bien la pasta para obtener un cemento homogéneo y sin grumos.

El segundo nivel escogido ($L/P = 0.35$ ml/g) permite obtener pastas de trabajabilidad aceptable con buenas posibilidades de inyectabilidad y buenas propiedades mecánicas finales. Representa, más que un límite superior, un compromiso de trabajo. Trabajar a relaciones $L/P > 0.35$ ml/g mejoraría la inyectabilidad de la pasta de cemento pero influiría drásticamente en las propiedades mecánicas del mismo, llegando a niveles que podrían ser no aceptables desde un punto de vista de aplicación clínica. A esta relación L/P , la mojabilidad de la fase en polvo por el líquido es excelente y se obtienen pastas de cemento fluidas, de características húmedas e inyectables.

4.3.3.3.- OBTENCIÓN DE LAS FORMULACIONES DE CEMENTO.

La Tabla 4.2. resume las condiciones experimentales de los cementos estudiados. Sólo se refleja la columna de aditivos para el CaCO_3 porque, como ya se ha comentado, todas las muestras llevan un 10 % de PHA. La adición de CaCO_3 se estudió a dos niveles: un nivel de adición nulo y un nivel de adición del 10 % en peso sobre la totalidad de la mezcla de DCP + α -TCP. En lugar de la relación L/P se representa la relación Agua/Polvo (A/P) ya que la fase líquida de este cemento es agua. Se reserva la nomenclatura L/P para la fase líquida acuosa que contiene aditivos aceleradores o retardadores.

Tabla 4.2.

Condiciones de preparación de las muestras sobre las que se investigaron (X) los tiempos de cohesión y de fraguado, la trabajabilidad, la resistencia a la compresión y/o el pH

Ca/P	CaCO ₃ (%)	A/P = 0.30			A/P = 0.35		
		9-1Bb	9-2Bb	9-4Bb	9-1Bb	9-2Bb	9-4Bb
1.26	0	X	X	X	X	X	X
1.28	0		X	X	X	X	X
1.30	0	X		X		X	
1.32	0		X	X	X	X	X
1.34	0	X		X		X	
1.36	0		X	X	X	X	X
1.38	0	X		X	X	X	
1.40	0		X	X	X	X	X
1.42	0	X	X	X		X	X
1.50	0	X	X	X	X	X	X
1.26	10		X			X	
1.30	10		X			X	
1.34	10		X			X	
1.38	10		X			X	
1.42	10		X			X	
1.50	10		X			X	

4.3.4.- CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CEMENTOS.

A nivel macroscópico, los cementos se han caracterizado a través de su trabajabilidad, de su tiempo de cohesión, de los tiempos de fraguado y de la resistencia a la compresión. A nivel microscópico las estructuras cristalinas se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido.

4.3.4.1.- TRABAJABILIDAD.

Se ha considerado que una pasta de cemento era trabajable, y por lo tanto susceptible de ser inyectable, cuando al mezclar la fase sólida y la fase líquida del cemento, durante un tiempo de mezcla de 1 minuto, se obtenían pastas fluidas y homogéneas con una mojabilidad aceptable del sólido por el líquido. Por el contrario, se ha considerado que una pasta era no trabajable cuando, tras la mezcla, se obtenían pastas inhomogéneas y grumosas con una pobre mojabilidad del sólido por el líquido. Los resultados obtenidos para las muestras de la Tabla 4.2. se han representado en las Figuras 4.18.-4.25.

4.3.4.2.- TIEMPO DE COHESIÓN.

Este parámetro se ha medido por observación visual, con control de tiempo, del grado de desmoronamiento que una pasta de cemento sufre al ser sumergida en una solución de Ringer a temperatura ambiente ⁽¹⁰⁴⁾. En las Figuras 4.18.-4.25. se representan los resultados obtenidos para las muestras analizadas de la Tabla 4.2.

4.3.4.3.- TIEMPO INICIAL Y FINAL DE FRAGUADO.

Los tiempos inicial y final de fraguado se han medido a partir de la norma ASTM C266-89 que utiliza unas agujas de Gillmore. Los resultados obtenidos para las muestras analizadas de la Tabla 4.2. están representados en las Figuras 4.18.-4.25. junto con los intervalos de variabilidad del tiempo de cohesión y de la trabajabilidad.

4.3.4.4.- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.

Para las medidas de compresión se prepararon probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro por 12 mm de altura en moldes de Teflón. Una vez llenos, se sumergían después del tiempo de cohesión en una solución de Ringer a 37 °C. Se dejaban fraguar en estas condiciones hasta el tiempo de ensayo. Después, se pulían las dos caras del cilindro hasta obtener caras planas y paralelas. Se sacaban de los moldes y se ensayaban en una máquina universal de ensayos *INSTRON-4507* a una velocidad de cabezal de 1 mm/min.

En las Figuras 4.26.-4.33. se representa la resistencia a la compresión alcanzada a las 24 horas de reacción en una solución de Ringer a 37 °C, para una serie de muestras de la Tabla 4.2. en función de la relación Ca/P. Debido a la poca información que proporciona este dato, se diseñaron ensayos para investigar las curvas de endurecimiento con el

tiempo. Se obtiene así información sobre la mayor o menor reactividad de las muestras, en función de su relación Ca/P. En este diseño de experimentos sólo se trabajó con la relación de mezcla A/P = 0.35 ml/g y la condición de molido α -TCP = 9-2Bb. Las muestras se codificaron como:

$$\text{Código} \equiv \begin{array}{|c|c|} \hline \text{X} & \text{Y} \\ \hline \end{array}$$

Donde: X \equiv porcentaje de CaCO_3 sobre la mezcla total:

A = 0 % CaCO_3

B = 10 % CaCO_3

Y \equiv relación Ca/P de la mezcla de DCP + α -TCP

La Tabla 4.3. resume la codificación de las muestras sobre las que se investigaron las curvas de endurecimiento; los resultados están representados en las Figuras 4.34.-4.40.

Tabla 4.3.
Codificación de las muestras sobre las que se investigaron las curvas de endurecimiento

Código	X	Y
A130	A	1.30
A134	A	1.34
A138	A	1.38
A142	A	1.42
A150	A	1.50
B130	B	1.30
B134	B	1.34
B138	B	1.38
B142	B	1.42
B150	B	1.50

4.3.4.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Las observaciones sobre las superficies de fractura y sobre la evolución de la microestructura cristalina con el tiempo se realizaron en un microscopio electrónico de barrido para las muestras A134 y B134. Los resultados se muestran en las Figuras 4.41-4.58.

4.3.5.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CEMENTOS.

La caracterización química de los cementos se ha realizado mediante el registro de la evolución del pH con el tiempo y el análisis de las fases presentes en la mezcla durante el fraguado por DRX y análisis de infrarrojos (IR).

4.3.5.1.- MEDIDAS DE pH.

Se realizó un estudio sobre la variación del pH con el tiempo para las muestras de la serie 9-2Bb, con y sin adición de CaCO_3 . El objetivo era estudiar el efecto que la adición de CaCO_3 tiene sobre el pH de la solución y cómo afectan estos cambios a la reactividad de las fases del cemento. Se trabajó a una relación A/P = 35 ml/g. Los resultados obtenidos están representados en las Figuras 4.59.-4.65.

4.3.5.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Para investigar la reactividad de las fases componentes, así como los productos de la reacción de fraguado de distintas mezclas del sistema DCP— α -TCP, se hizo un control por DRX de una serie de muestras. La reacción de fraguado se paraba a intervalos de tiempo determinados sumergiendo las muestras en acetona durante 1 hora. Después se dejaban secar y se preparaban en polvo para ser analizadas.

Se realizó un primer ensayo con la serie 9-4Bb, A/P = 0.30, $1.26 \leq \text{Ca/P} \leq 1.42$, a las 24 horas de reacción en una solución de Ringer a 37 °C. Estas muestras fueron analizadas en un difractómetro *SIEMENS-D500* controlado por ordenador en las mismas condiciones experimentales ya descritas (ver Capítulo 2, pág. 62). Los resultados están reflejados en las Figuras 4.66.-4.75.

En un segundo ensayo se investigó el efecto de la adición de CaCO_3 sobre la reactividad de las fases componentes del cemento y el tipo de producto de la reacción. Se analizaron por DRX las muestras de la serie de la Tabla 4.3. antes de reacción y a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C. Esta serie fue analizada en un difractómetro *PHILIPS PW-1830*. Los resultados obtenidos están representados en las Figuras 4.77.-4.87. Las muestras analizadas se codificaron (ver Tabla 4.4.) según la siguiente representación:

$$\text{Código} \equiv \begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{X} & \text{Y} & \text{Z} \\ \hline \end{array}$$

Donde: X \equiv porcentaje de CaCO_3 sobre la mezcla total:
 A = 0 % CaCO_3
 B = 10 % CaCO_3
 Y \equiv relación Ca/P de la mezcla de DCP + α -TCP
 Z \equiv número de días:
 Z = 0 (Antes de reacción; polvo inicial)
 Z = 5 (A los 5 días de reacción)

Tabla 4.4.
Codificación de las muestras analizadas mediante DRX para estudiar el efecto del CaCO_3 sobre la cinética de las reacciones de fraguado

Código	X	Y	Z
A1300	A	1.30	0
A1340	A	1.34	0
A1380	A	1.38	0
A1420	A	1.42	0
A1500	A	1.50	0
B1300	B	1.30	0
B1340	B	1.34	0
B1380	B	1.38	0
B1420	B	1.42	0
B1500	B	1.50	0
A1305	A	1.30	5
A1345	A	1.34	5
A1385	A	1.38	5
A1425	A	1.42	5
A1505	A	1.50	5
B1305	B	1.30	5
B1345	B	1.34	5
B1385	B	1.38	5
B1425	B	1.42	5
B1505	B	1.50	5

4.3.5.3.- ANÁLISIS DE INFRARROJOS.

Se realizó un estudio por IR sobre las muestras de la serie B-Y-5 (Ref. Tabla 4.4.) para investigar si se producía sustitución de tipo-B durante la formación de la apatita carbonatada. La sustitución de tipo-B se caracteriza por la sustitución de los grupos PO_4^{3-} por los grupos CO_3^{2-} . Los ensayos se realizaron con muestras en polvo dispersadas en pastillas de CsBr (ver Capítulo 2, pág.70).

4.4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de este programa de investigación sobre nuevas formulaciones de cementos de fosfatos de calcio en el sistema DCP— α -TCP.

4.4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS.

En las Figuras 4.1.-4.4. se presentan los diagramas de difracción de los reactivos principales utilizados en este estudio para la fabricación de los cementos.

La Figura 4.1. muestra el difractograma indexado para una muestra en polvo de DCP (*Merck Ref. 2144*). Todos los picos de difracción se indexaron correctamente con la ficha cristalográfica JCPDS 9-80 no detectándose impurezas de otras fases.

La Figura 4.2. muestra el difractograma de una muestra en polvo de CaCO_3 (*Merck Ref. 2076*). Se indexó con la ficha JCPDS 5-0586 y no se detectó la presencia de impurezas.

La Figura 4.3. muestra el difractograma de la PHA (*Merck Ref. 2143*) indexado con la ficha JCPDS 9-432. Se detectaron una serie de picos que no se indexaron bien con esta ficha, mostrando que se trata de una fase con cierto contenido de impurezas.

La Figura 4.4. muestra el difractograma del α -TCP, obtenido por sinterización a partir de una mezcla de DCP + CaCO_3 (Figs. 4.1. y 4.2.), indexado con la ficha JCPDS 9-348. No se han detectado impurezas de β -TCP.

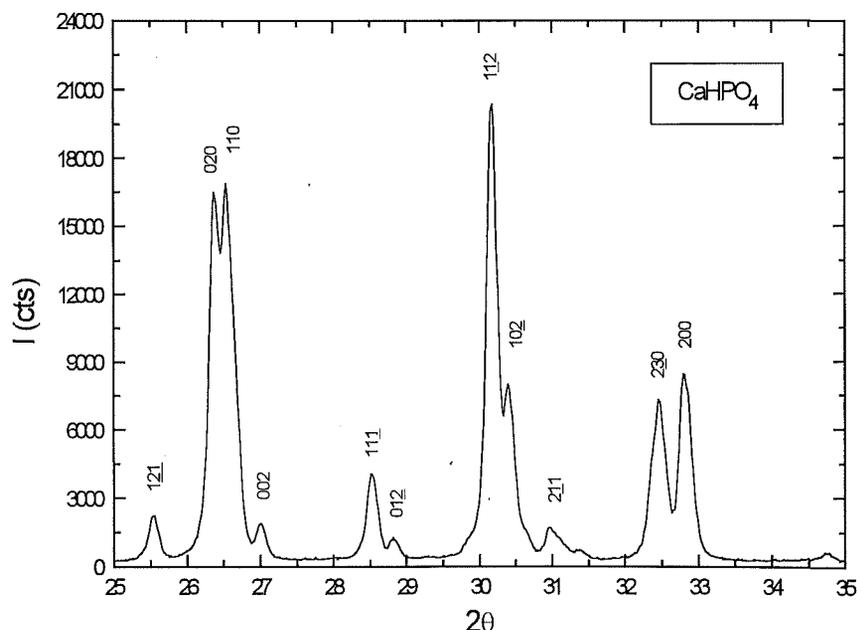


Figura 4.1. Patrón de difracción de una muestra de DCP (*Merck Ref. 2144*) indexado según la ficha cristalográfica JCPDS 9-80.

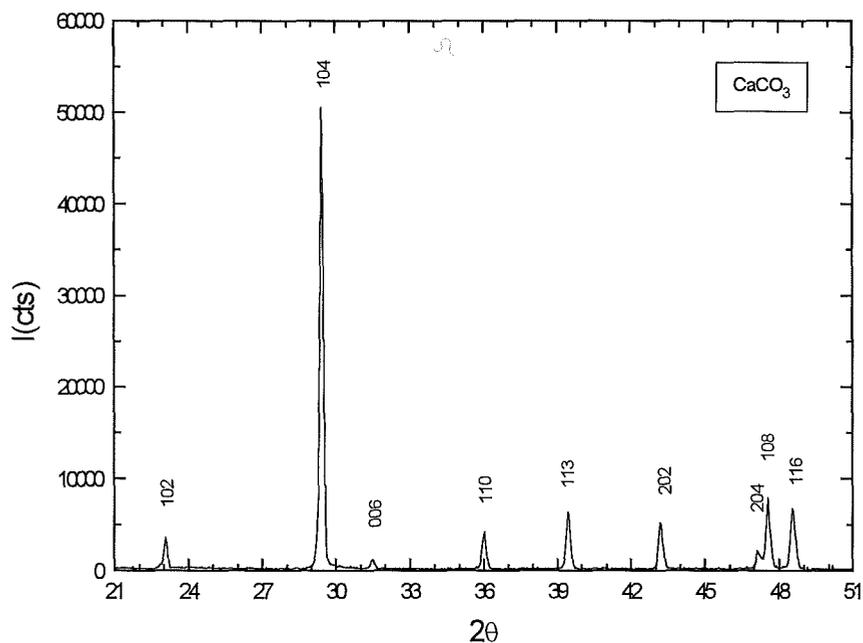


Figura 4.2. Patrón de difracción de una muestra de CaCO_3 (Merck Ref. 2076) indexado según la ficha cristalográfica JCPDS 5-0586.

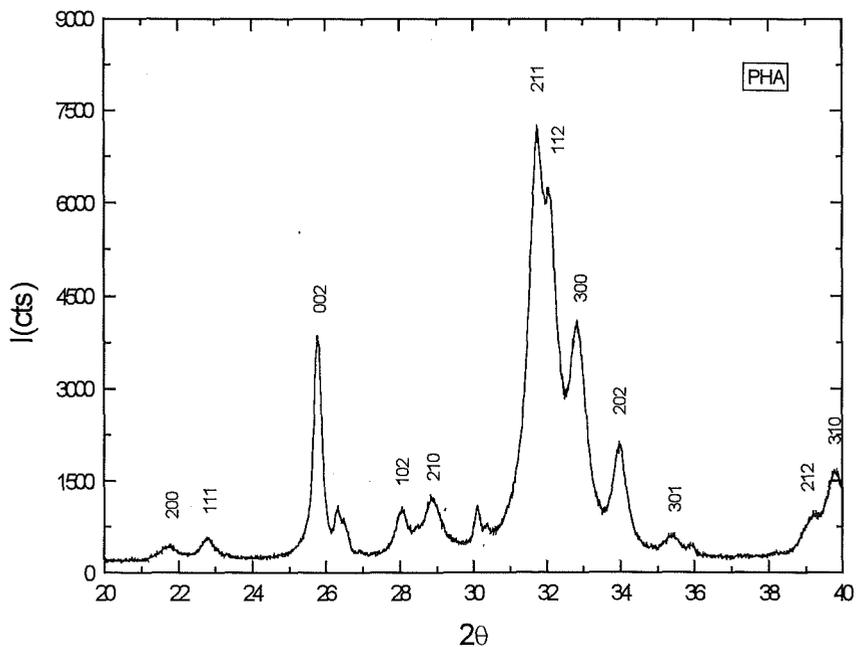


Figura 4.3. Patrón de difracción de una muestra de PHA (Merck Ref. 2143) indexado según la ficha cristalográfica JCPDS 9-432.

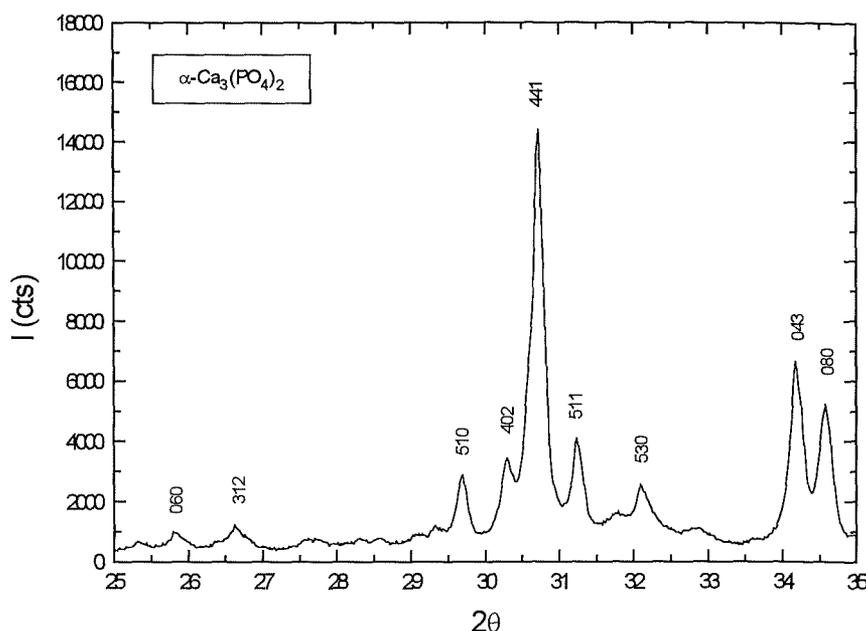


Figura 4.4. Patrón de difracción de una muestra de α -TCP indexado según la ficha cristalográfica JCPDS 9-348.

4.4.2.- CARACTERIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización física del tamaño de partícula de los reactivos realizado por MEB y por difracción láser. También se dan los resultados de la superficie específica de reacción calculados para el α -TCP mediante la técnica de adsorción de nitrógeno en superficie.

4.4.2.1.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PARTÍCULAS.

La Figura 4.5. muestra la morfología observada, por microscopía electrónica de barrido, para una muestra de DCP comercial, sin ningún molido posterior a la recepción, a 300 aumentos. Presenta un aspecto arenoso con aglomerados esféricos entre 20 y 50 μm . La Figura 4.6. es un detalle, a 2000 aumentos, de un aglomerado de DCP. Ensayos realizados sobre el DCP variando las condiciones de molido hasta 9-1Bb mostraron la misma distribución de aglomerados que para la muestra de recepción. Por este motivo, en todos los ensayos realizados se utilizó el DCP sin ningún molido previo.

En la Figura 4.7. se muestra una distribución de semillas de PHA a 650 aumentos. Presenta un aspecto arenoso con aglomerados irregulares de un tamaño menor de 15 μm . La Figura 4.8. muestra un detalle, a 15000 aumentos, de uno de estos aglomerados. El microscopio electrónico de barrido no puede resolver la morfología de los microcristales de PHA. Para su observación hay que ir a técnicas de transmisión.

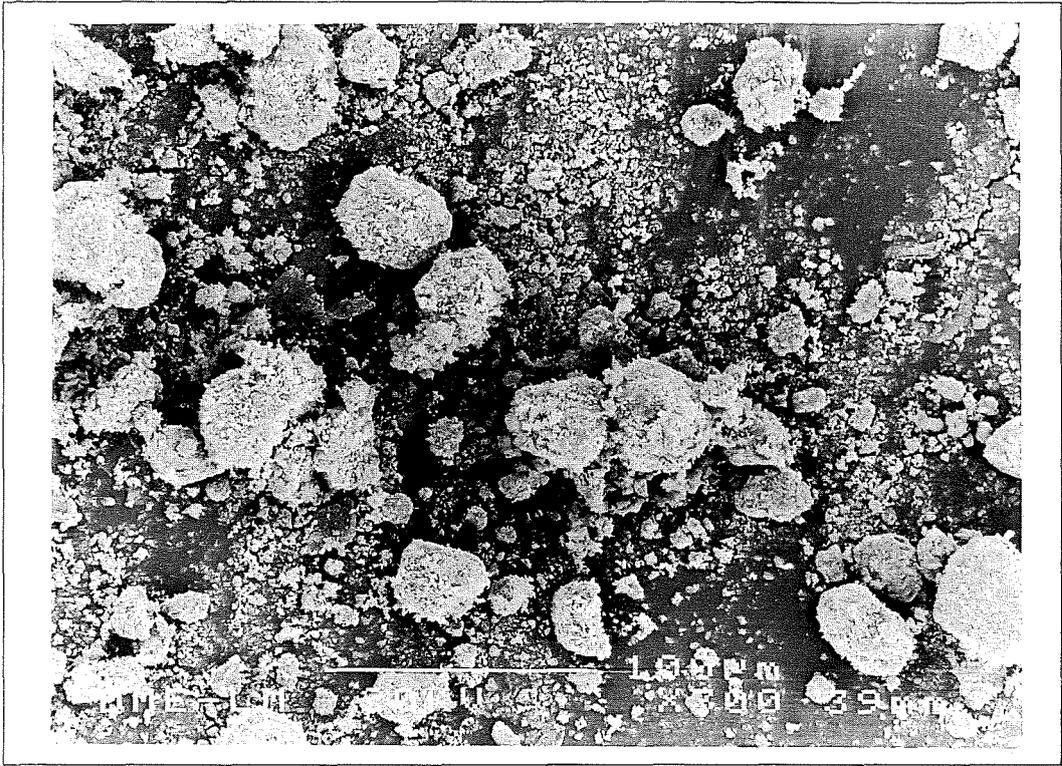


Figura 4.5. Micrografía de una muestra de DCP sin molido previo. (x300)

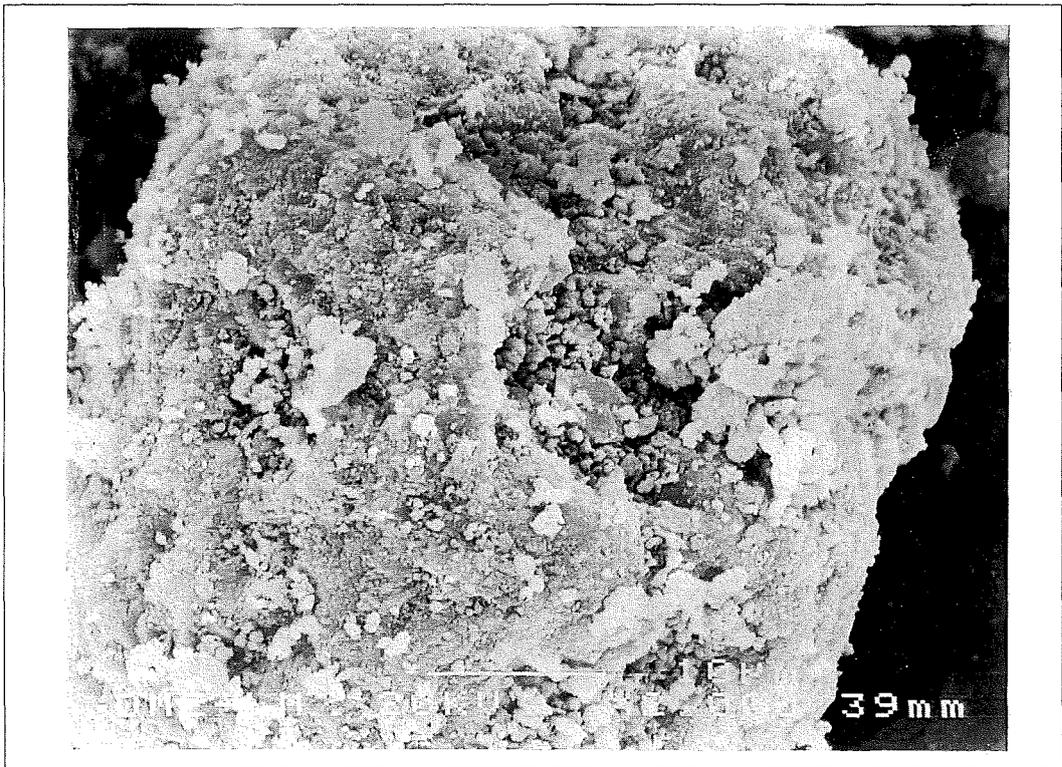


Figura 4.6. Micrografía de un aglomerado de DCP. (x2000)

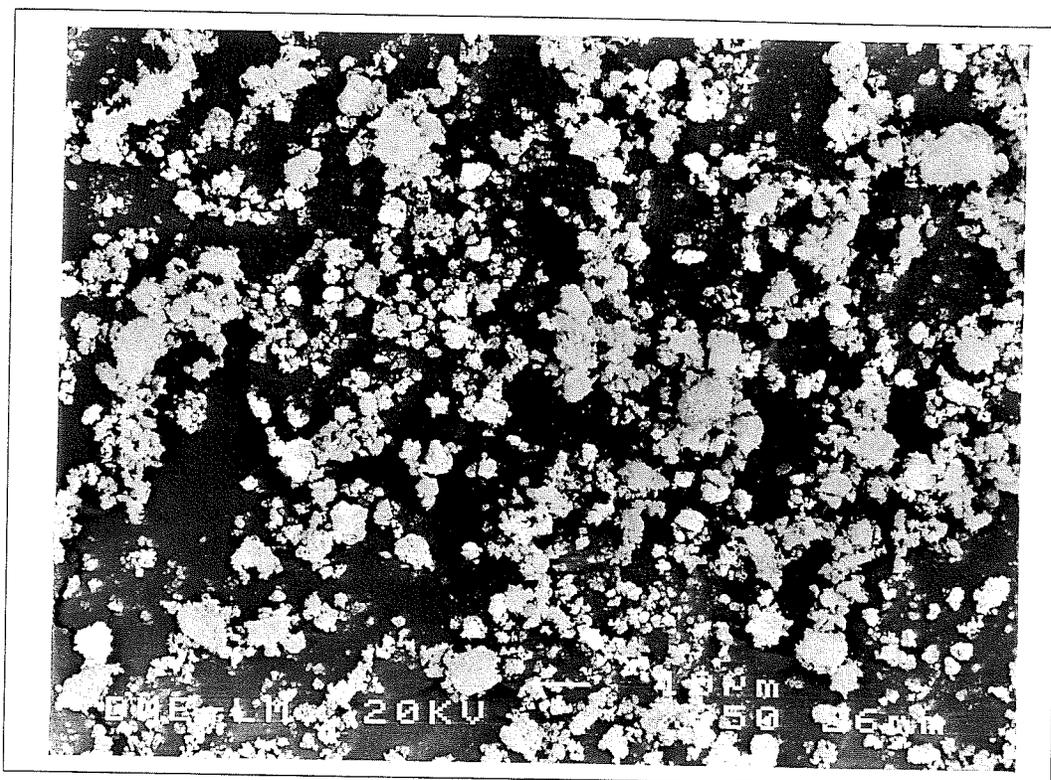


Figura 4.7. Micrografía de una muestra de PHA sin molido previo. (x650)

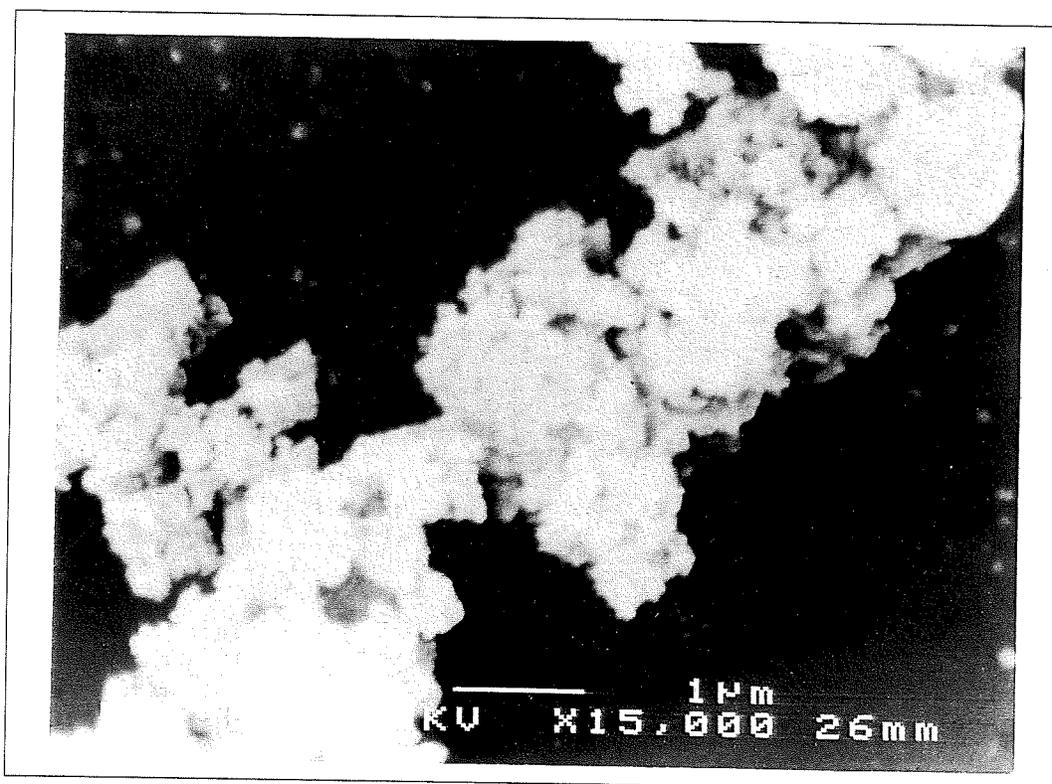


Figura 4.8. Micrografía de un aglomerado de PHA. (x15000)

La Figura 4.9. muestra una micrografía, a 2000 aumentos, de la morfología que se obtiene al aplicar al α -TCP una rutina de normalización de molido en la condición 5-0.25Bb ($v = 400$ rpm; $t = 15$ min). Esta distribución de tamaños de partícula representa el estado de partida para futuras modificaciones con condiciones de molido más agresivas. Son partículas lisas, brillantes y compactas que indican que durante el tratamiento térmico de obtención del α -TCP se ha producido un proceso de sinterización. Aunque el tamaño de partícula de la distribución que se muestra es menor de $10 \mu\text{m}$, observaciones realizadas a menos aumentos descubrieron una distribución no uniforme de tamaños con algunos complejos bloques de α -TCP de más de $100 \mu\text{m}$.

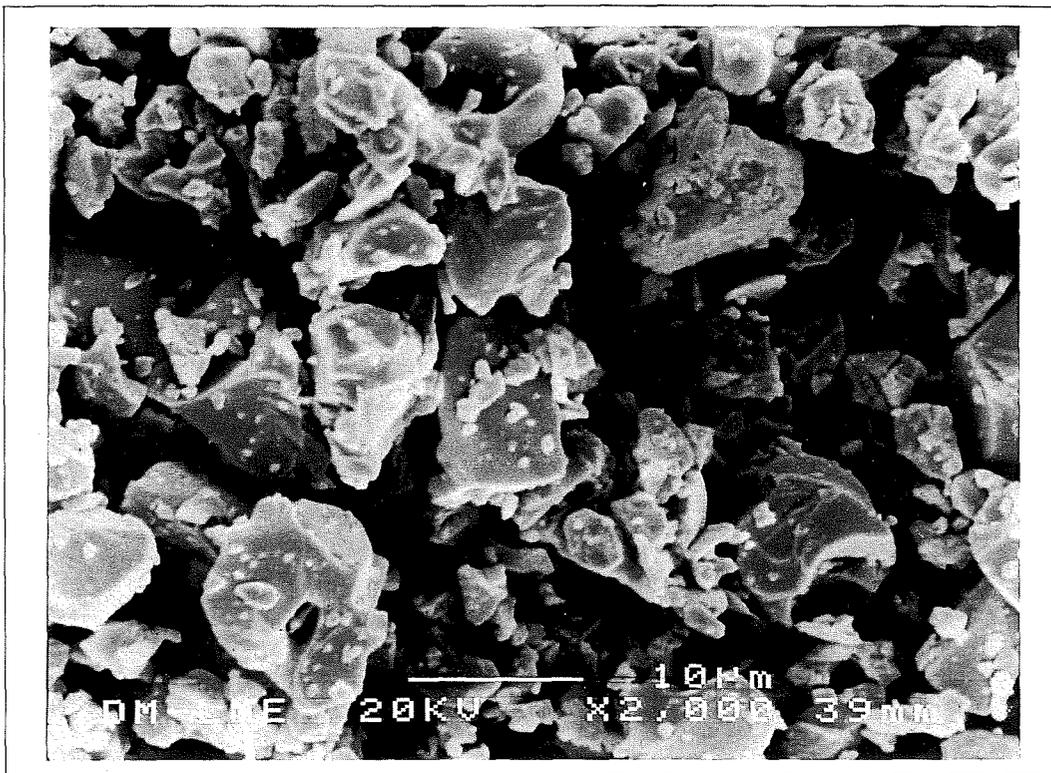


Figura 4.9. Micrografía de una muestra de α -TCP en la condición de molido inicial 5-0.25Bb. (x2000)

La Figura 4.10. muestra el efecto que sobre la distribución de la Figura 4.9. tiene la aplicación de una rutina de molido 9-1Bb. Se observa, a 4000 aumentos, una distribución de partículas de tamaños menores de $10 \mu\text{m}$ con cantos más redondeados, junto con una distribución de partículas prácticamente esféricas del tamaño de $1 \mu\text{m}$. A menos aumentos se detectaron partículas con una distribución de tamaños entre 40 y $60 \mu\text{m}$.

En la Figura 4.11. se observa el efecto que sobre la distribución de la Figura 4.9. tiene la aplicación de una rutina de molido 9-2Bb. A 4000 aumentos se detecta una distribución mayoritaria de partículas prácticamente esféricas del tamaño de $1 \mu\text{m}$ con tendencia a formar aglomerados. Observaciones realizadas a menos aumentos mostraron que el tamaño máximo de partícula era $10 \mu\text{m}$.

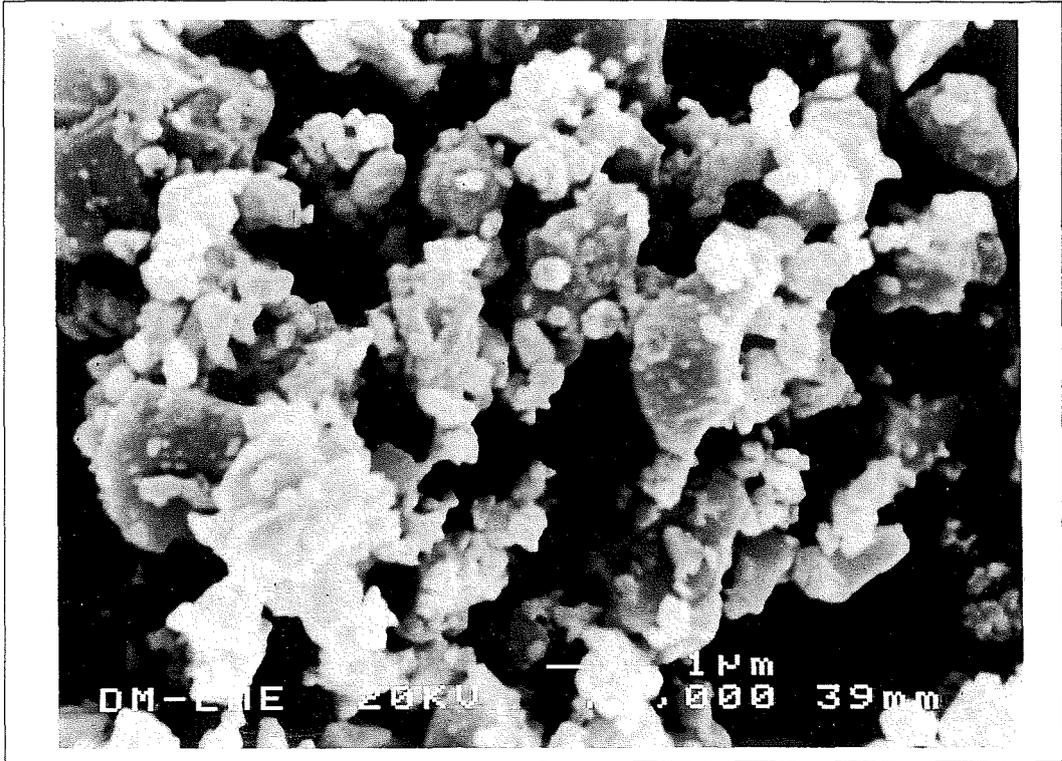


Figura 4.10. Micrografía de una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-1Bb. (x4000)

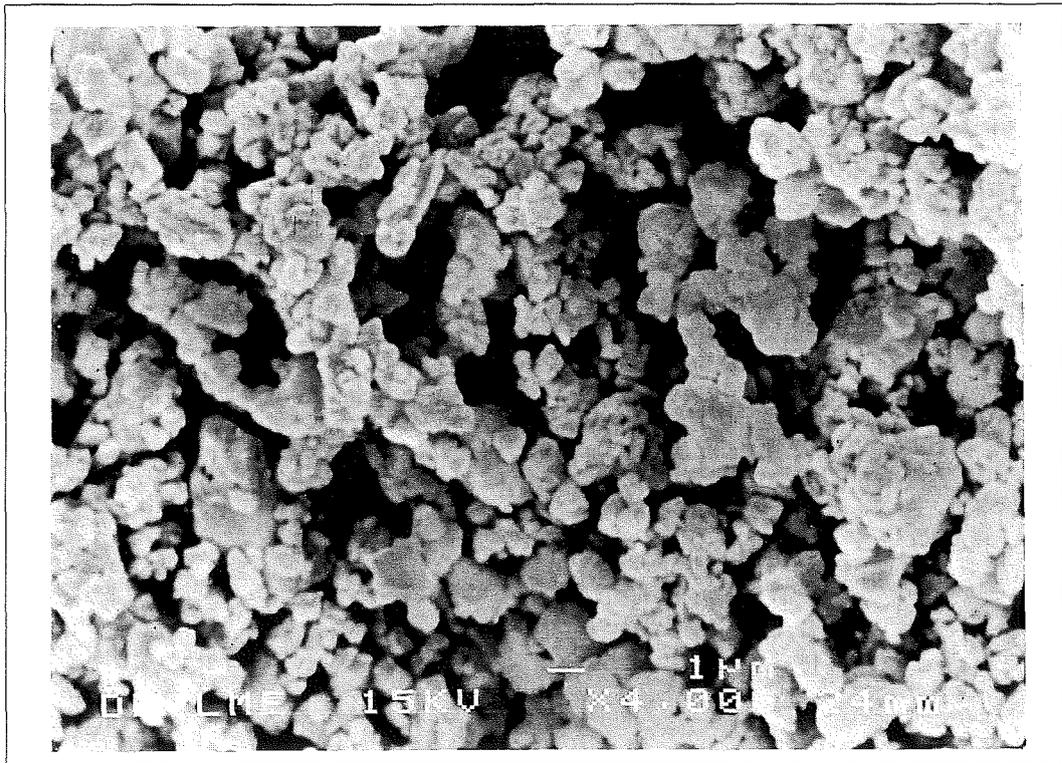


Figura 4.11. Micrografía de una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-2Bb. (x4000)

La Figura 4.12. muestra el efecto sobre la distribución de la Figura 4.9. de la rutina de molido 9-4Bb. A 4000 aumentos se detecta una distribución de partículas prácticamente esféricas, del orden de 1 μm , fuertemente aglomeradas. Esta observación se mantiene a menos aumentos no detectándose partículas de mayor tamaño sino un gran número de aglomerados de estas pequeñas partículas.

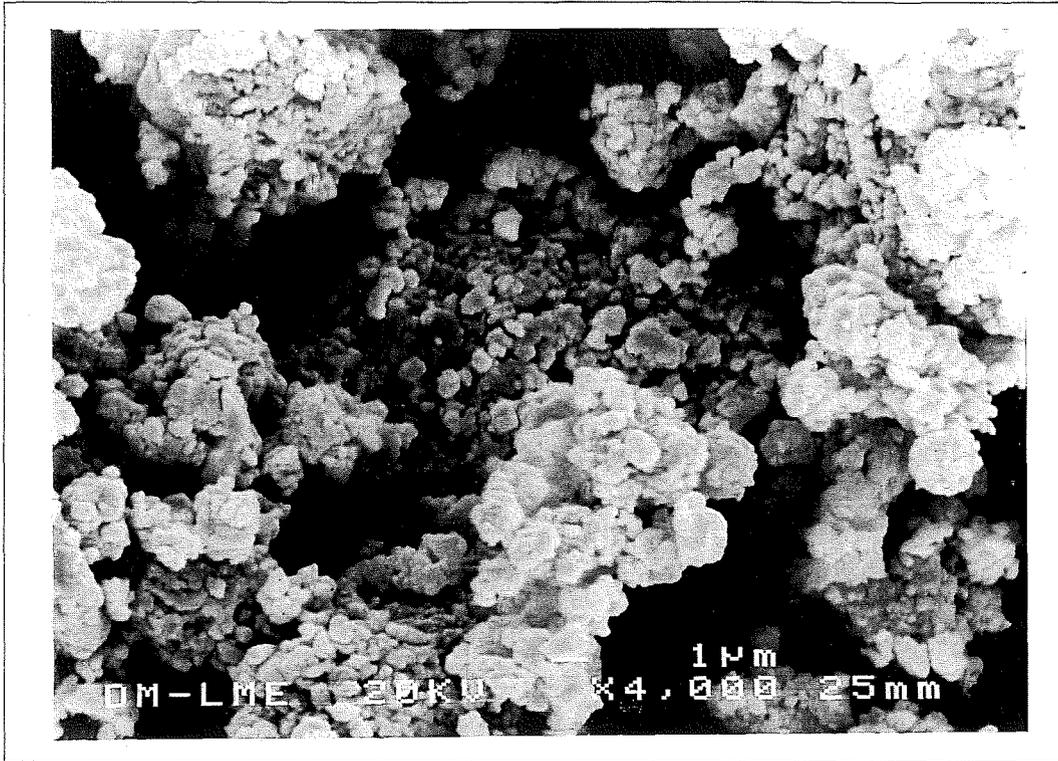


Figura 4.12. Micrografía de una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-4Bb. (x4000)

4.4.2.2.- DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS.

En las Figuras 4.13.-4.17. se representan los resultados obtenidos por difracción láser sobre las distribuciones volumétricas diferencial y acumulativa del tamaño de partícula de los componentes sólidos de los cementos. Antes de realizar la medida, las muestras se diluyeron en acetona y se aplicaron ultrasonidos durante 15 minutos.

La Figura 4.13. muestra el resultado de la distribución acumulativa y diferencial para una muestra de DCP. La distribución diferencial distingue dos grupos de partículas o aglomerados: un primer grupo de partículas de pequeño tamaño que se distribuyen entre 1 y 7 μm , con un máximo relativo de la distribución entorno a 2 μm , y un segundo grupo de aglomerados que se distribuyen entre 8 y 110 μm , con un máximo absoluto entorno a 35 μm . El diámetro medio o centro de gravedad promediado sobre toda la distribución de volumen es de 32 μm ($DM = 32 \mu\text{m}$).

La distribución acumulativa nos dice que el 10 % de la distribución de volumen está formada por partículas de un diámetro menor de 2 μm ($P(10\%) = 2$), que el 50 % de la distribución está formada por partículas de un diámetro menor de 22.1 μm ($P(50\%) = 22.1$) y que el 90 % de la distribución está constituida por partículas menores de 70 μm ($P(90\%) = 70$).

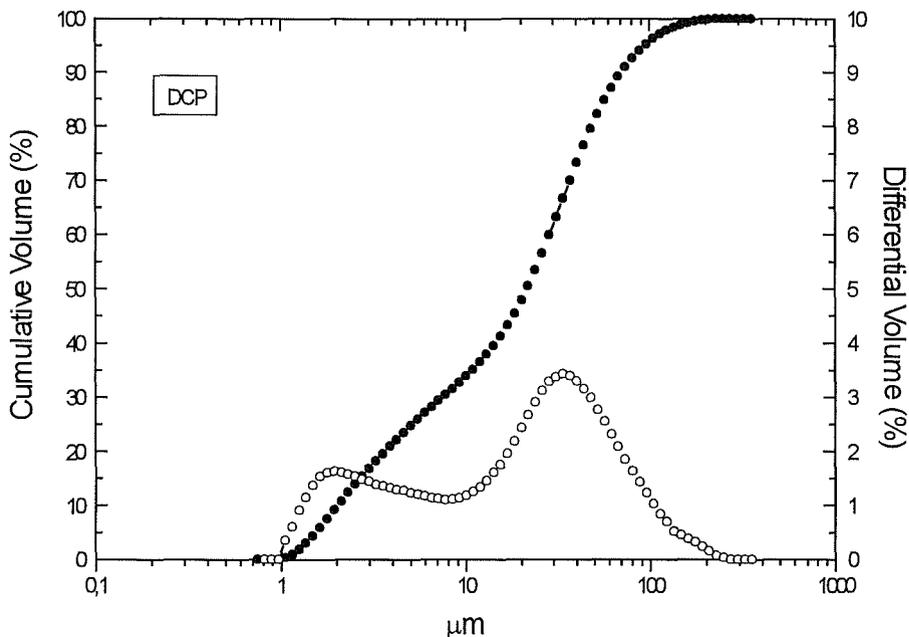


Figura 4.13. Distribución diferencial y acumulativa del tamaño de partícula medido para una muestra de DCP (Merck Ref. 2144) sin molido previo.

En la Figura 4.14. se representa la distribución diferencial y acumulativa del tamaño de aglomerados para una muestra de PHA. La distribución diferencial muestra que los aglomerados se distribuyen de forma normal en un intervalo entre 1 y 40 μm con un máximo absoluto entorno a 2.5 μm . El diámetro medio de la distribución vale $DM = 7 \mu\text{m}$. La distribución acumulativa muestra que $P(10\%) = 2.1 \mu\text{m}$, $P(50\%) = 4.5 \mu\text{m}$ y que $P(90\%) = 14 \mu\text{m}$.

La Figura 4.15. muestra la distribución del tamaño de partículas para una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-1Bb. En la distribución diferencial se observan tres máximos. Un primer grupo de partículas se distribuye entre 1 y 3 μm , con un máximo absoluto entorno a 1.7 μm . Un segundo grupo se distribuye entre 4 y 30 μm , con un máximo relativo entorno a 6 μm . Finalmente, un tercer grupo de partículas se distribuye entre 40 y 120 μm , con un máximo relativo menor que el anterior entorno a 105 μm . El diámetro medio de toda la distribución de partículas vale $DM = 32 \mu\text{m}$. La distribución acumulativa muestra que $P(10\%) = 1.7 \mu\text{m}$, $P(50\%) = 7.3 \mu\text{m}$ y que $P(90\%) = 106 \mu\text{m}$.

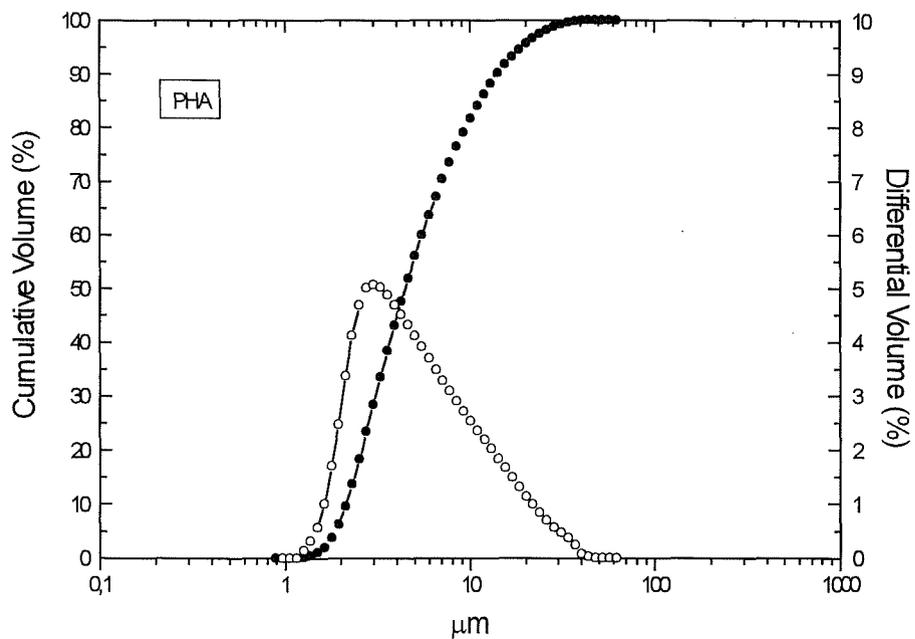


Figura 4.14. Distribución diferencial y acumulativa del tamaño de partícula medido para una muestra de PHA (Merck Ref. 2143) sin molido previo.

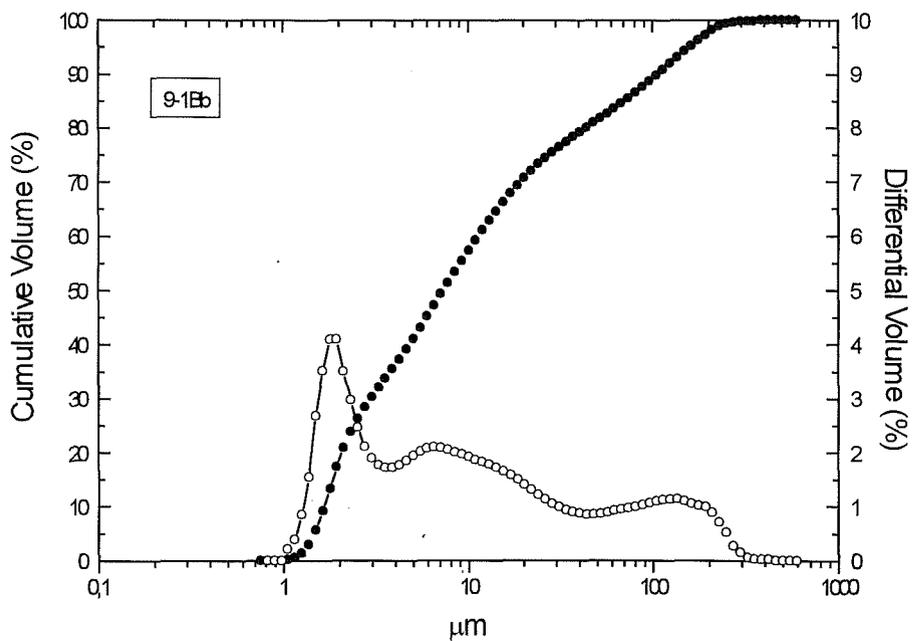


Figura 4.15. Distribución diferencial y acumulativa del tamaño de partícula medido para una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-1Bb.

La Figura 4.16. muestra la distribución del tamaño de partículas para una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-2Bb. Se observa un primer efecto de la condición de molido sobre la distribución del tamaño de partículas. De los tres máximos observados en la distribución diferencial para la condición 9-1Bb, ahora sólo se detectan dos máximos. Un primer grupo de partículas se distribuye entre 1 y 3.5 μm , con un máximo entorno a 2 μm , y un segundo bloque se distribuye entre 4 y 100 μm , con un máximo entorno a 10 μm . El diámetro medio de la distribución ha disminuido a $DM = 12 \mu\text{m}$. La distribución acumulativa muestra que $P(10\%) = 1.7 \mu\text{m}$, $P(50\%) = 4,6 \mu\text{m}$ y que $P(90\%) = 31.8 \mu\text{m}$.

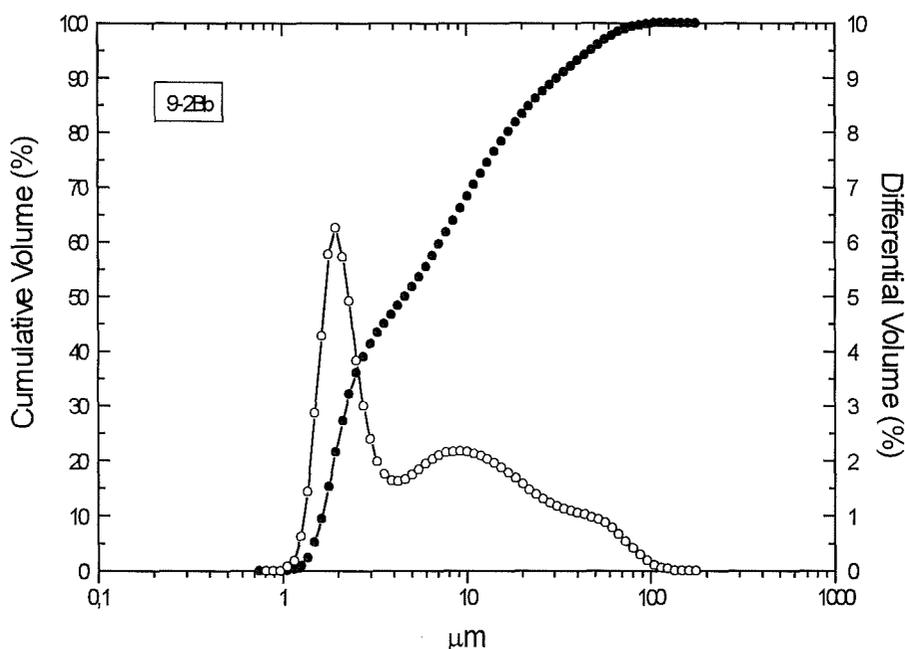


Figura 4.16. Distribución diferencial y acumulativa del tamaño de partícula medido para una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-2Bb.

La Figura 4.17. muestra la distribución del tamaño de partículas para una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-4Bb. La distribución diferencial muestra que los dos máximos anteriores se han perfilado y distanciado. Un primer grupo de partículas se distribuye entre 1 y 4 μm , con un máximo absoluto entorno a 2 μm , y un segundo grupo de partículas se distribuye entre 8 y 40 μm , con un máximo relativo entorno a 20 μm . La distribución acumulativa muestra que $P(10\%) = 1.7 \mu\text{m}$, $P(50\%) = 3 \mu\text{m}$ y que $P(90\%) = 20.4 \mu\text{m}$.

Las Figuras 4.15.-4.17. muestran de una manera más clara y cuantitativa, por comparación con los resultados cualitativos obtenidos por microscopía electrónica de barrido, que el efecto del molido sobre la distribución de partículas del α -TCP es tal que la rotura progresiva de las partículas grandes alimenta la distribución de partículas de menor tamaño.

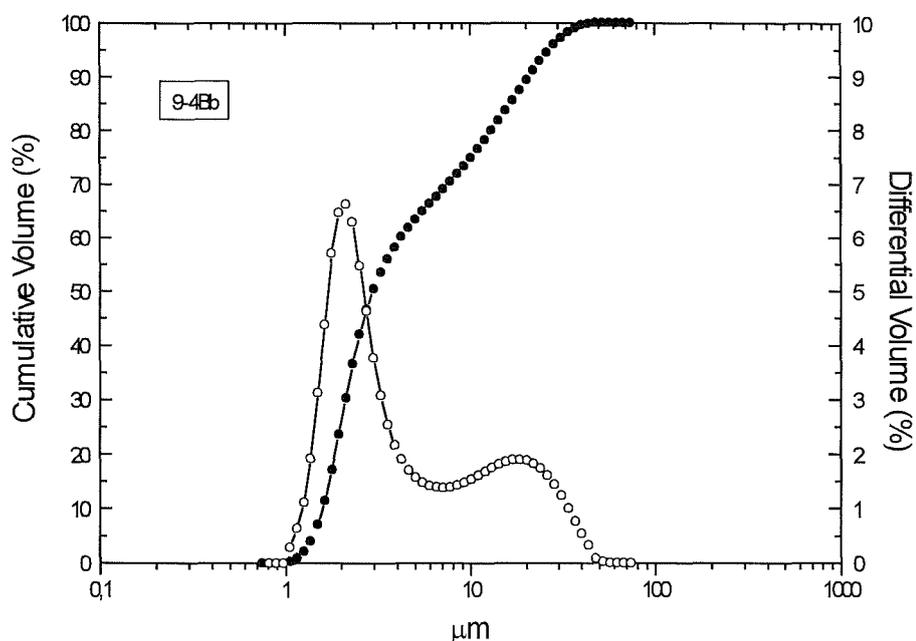


Figura 4.17. Distribución diferencial y acumulativa del tamaño de partícula medido para una muestra de α -TCP en la condición de molido 9-4Bb.

En la Tabla 4.5. se resumen los valores percentiles y el diámetro medio que caracterizan a las distribuciones. Se puede observar que el molido no tiene influencia sobre P(10%) pero tiene un efecto gradual sobre P(50%) y un efecto importante sobre P(90%). El efecto, cada vez más importante, sobre los percentiles mayores de P(50%) implica que la distribución de tamaños de partícula se va perfilando hacia tamaños menores y por lo tanto el diámetro medio o centro de gravedad de las distribuciones también se mueve hacia tamaños de partícula menores.

Tabla 4.5.
Parámetros que caracterizan a las distribuciones de tamaño de partícula

	P(10%) (μm)	P(50%) (μm)	P(90%) (μm)	DM (μm)
DCP	2.0	22.1	70.0	32
PHA	2.1	4.5	14.0	7
α -TCP / 9-1Bb	1.7	7.3	106.0	32
α -TCP / 9-2Bb	1.7	4.6	31.8	12
α -TCP / 9-4Bb	1.7	3.0	20.4	8

4.4.2.3.- SUPERFICIE ESPECÍFICA DE REACCIÓN.

Los resultados obtenidos para la superficie específica de reacción están resumidos en la Tabla 4.6. Se puede ver que, a medida que aumenta el tiempo de molido, aumenta la superficie específica de reacción del α -TCP como se podía esperar de los resultados de MEB y de difracción láser. En lo que concierne a la superficie específica de reacción, no existe mucha diferencia en los valores obtenidos para las condiciones de molido 9-1Bb y 9-2Bb, pero sí que la diferencia es importante para la condición 9-4Bb.

Tabla 4.6.
Superficie específica de reacción del α -TCP para las distintas condiciones de molido analizadas

Molido	S (m ² /g)
9-1Bb	1.49
9-2Bb	1.65
9-4Bb	7.24

Cuanto mayor sea la superficie específica de reacción más rápidos serán los procesos de disolución de las partículas ⁽¹²²⁾. En este sentido con la condición 9-4Bb se obtendrían cementos de fraguado más rápido. Sin embargo, las fuerzas de capilaridad son inversamente proporcionales al diámetro del capilar y éste es directamente proporcional al tamaño de partícula ⁽¹²⁹⁾. En consecuencia, cabe esperar que el tiempo de cohesión de los cementos preparados con esta condición de molido del α -TCP sea mayor.

4.4.3.- CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CEMENTOS.

Los resultados de la caracterización física (trabajabilidad, tiempos de fraguado, tiempo de cohesión y resistencia a la compresión) se representan en función de la relación Ca/P de la mezcla de DCP + α -TCP en el intervalo $1.26 \leq \text{Ca/P} \leq 1.50$.

4.4.3.1.- TRABAJABILIDAD Y TIEMPOS CARACTERÍSTICOS.

Los resultados sobre la trabajabilidad, el tiempo inicial y final de fraguado y la zona de descohesión de los distintos cementos están representados en las Figuras 4.18.-4.25. Las Figuras 4.18.-4.20. contienen los resultados obtenidos en el intervalo $1.26 \leq \text{Ca/P} \leq 1.50$ a una relación A/P = 0.30 ml/g, para las distintas condiciones de molido del α -TCP utilizado en las mezclas. A esta relación A/P las pastas son no trabajables en todo el intervalo, independientemente de la composición química o de las condiciones de molido. La zona de descohesión es independiente de la relación Ca/P de la mezcla pero depende de las condiciones de molido del α -TCP. Para las condiciones 9-1Bb y 9-2Bb la zona de descohesión es de 15 min mientras que para la condición 9-4Bb es de 20 min, prácticamente en todo el intervalo Ca/P.

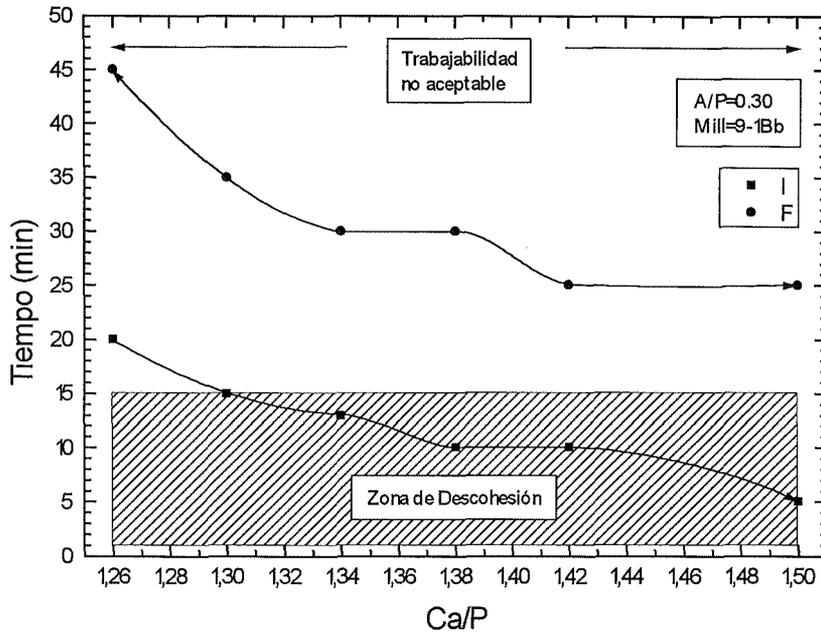


Figura 4.18. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.30 y molido del α -TCP Mill=9-1Bb.

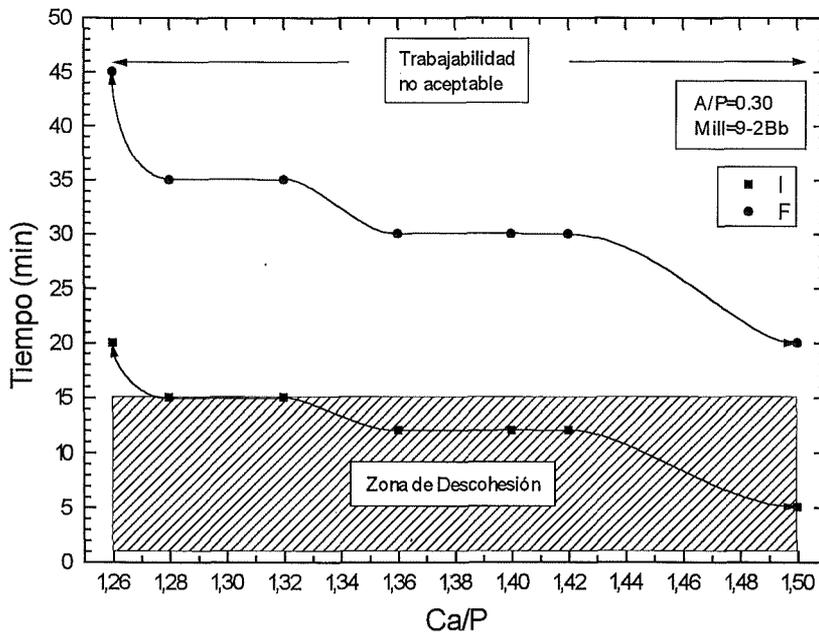


Figura 4.19. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.30 y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

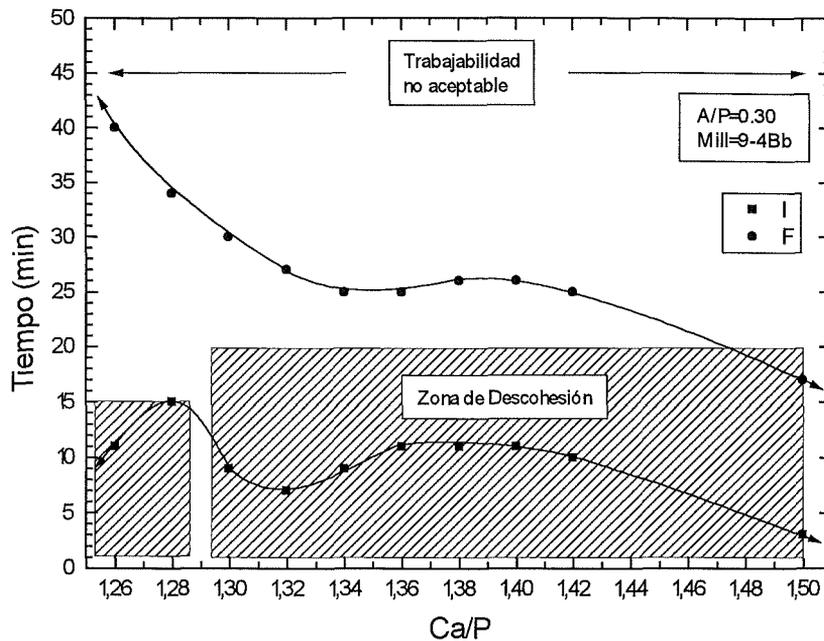


Figura 4.20. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.30 y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

Todas las pastas de cemento preparadas en estas condiciones se caracterizaron como nada fluidas, muy secas y de difícil espatulación y colocación en los moldes. El carácter seco de las muestras aumentaba a medida que aumentaba su relación Ca/P. La disminución de los tiempos de fraguado (I, F) a medida que aumenta la relación Ca/P está de acuerdo con la mayor fuerza de compactación que había que hacer para llenar los moldes sobre los que se medían los tiempos de fraguado.

Como conclusión hay que decir que, desde el punto de vista de la trabajabilidad, el tiempo de cohesión y los tiempos de fraguado, el límite inferior escogido para la relación A/P, por sí solo, fue determinante para estas propiedades.

Las Figuras 4.21.-4.23. muestran los resultados obtenidos para la trabajabilidad, la zona de descohesión y los tiempos de fraguado a una relación A/P = 0.35 ml/g, en el intervalo $1.26 \leq \text{Ca/P} \leq 1.50$, para las distintas condiciones de molido del α -TCP.

La Figura 4.21. muestra los resultados para la condición de molido 9-1Bb (ver Tablas 4.5. y 4.6.). Durante la preparación de las distintas pastas de cemento se observó un límite de trabajabilidad a una relación Ca/P = 1.39. A relaciones Ca/P > 1.39 se obtenían pastas no fluidas de características secas. Las pastas eran no trabajables y conservaban las mismas características de cohesión ($T_c = 15$ min) que la serie A/P = 0.30 ml/g (Figs. 4.18.-4.21.). Sin embargo, a relaciones Ca/P < 1.39 se obtenían pastas fluidas de características húmedas. La zona de descohesión disminuyó a un valor de $T_c = 8$ min y el tiempo inicial de fraguado (I) se mantuvo por encima de T_c . Se concluye que la relación A/P y la relación Ca/P están acopladas.

Comparando la Figura 4.18. con la Figura 4.21. hay que decir que un aumento de la relación A/P de 0.30 a 0.35 ml/g contribuyó a mejorar la trabajabilidad de las pastas en el intervalo $1.26 < \text{Ca/P} < 1.39$ y como consecuencia el tiempo de cohesión disminuyó de 15 a 8 min en este intervalo.

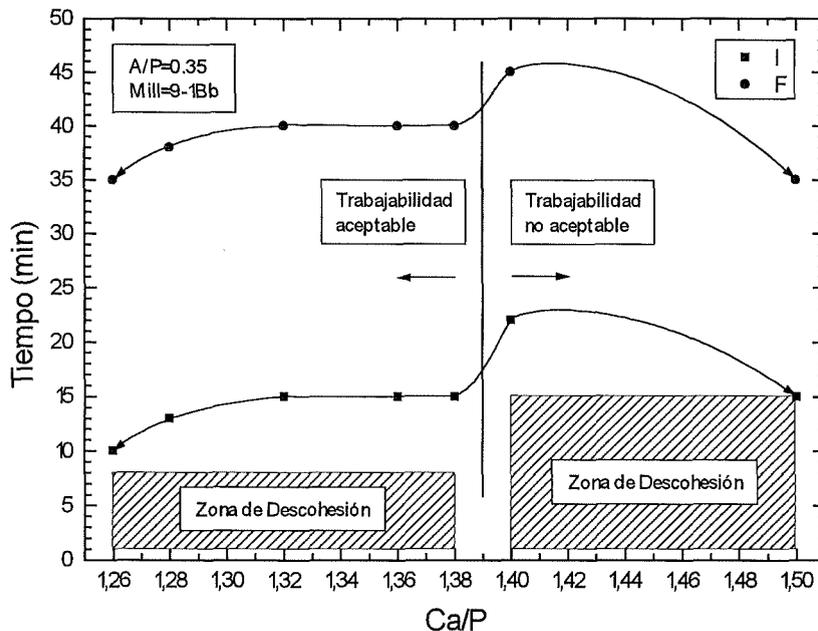


Figura 4.21. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.35 y molido del α -TCP Mill=9-1Bb.

La Figura 4.22. muestra los resultados para la condición de molido 9-2Bb (ver Tablas 4.5. y 4.6.). A esta condición de molido se obtuvieron pastas trabajables en todo el intervalo de Ca/P estudiado. Las pastas eran fluidas y húmedas y conservaron las mismas características de cohesión ($T_c = 8$ min) que se habían observado en el intervalo $\text{Ca/P} < 1.39$ en la condición 9-1Bb. Se observa que $T_c < I$ en toda la zona trabajable. Tanto la zona de descohesión como el tiempo inicial de fraguado resultaron ser independientes de la relación Ca/P de la mezcla en estas condiciones (A/P = 0.35 ml/g; 9-2Bb).

Comparando la Figura 4.19. con la Figura 4.22. se deduce que un incremento de la relación A/P desde 0.30 hasta 0.35 ml/g contribuyó a mejorar la trabajabilidad de las pastas en todo el intervalo Ca/P y como consecuencia disminuyó el tiempo de cohesión desde 15 a 8 min.

La Figura 4.23. muestra los resultados obtenidos para la condición de molido 9-4Bb (ver Tablas 4.5. y 4.6.). Se obtuvo un límite en la trabajabilidad de las pastas a una relación $\text{Ca/P} = 1.41$. El comportamiento es similar a los que ya se han observado; para $\text{Ca/P} > 1.41$ las pastas eran no fluidas y secas y aumentó la zona de descohesión hasta un valor de $T_c = 20$ min, mientras que para $\text{Ca/P} < 1.41$ las pastas eran fluidas y húmedas con un valor de $T_c = 8$ min, idéntico a los encontrados anteriormente. En la zona trabajable nuevamente se cumplió la desigualdad $T_c < I$. Comparando la Figura 4.20. y 4.23. se

deduce que un incremento de la relación A/P desde 0.30 hasta 0.35 ml/g contribuyó a mejorar la trabajabilidad de las pastas en el intervalo $1.26 < Ca/P < 1.41$ y como consecuencia disminuyó el tiempo de cohesión desde 15-20 a 8 min. Para $Ca/P > 1.41$ las características de la zona de descohesión se mantuvieron.

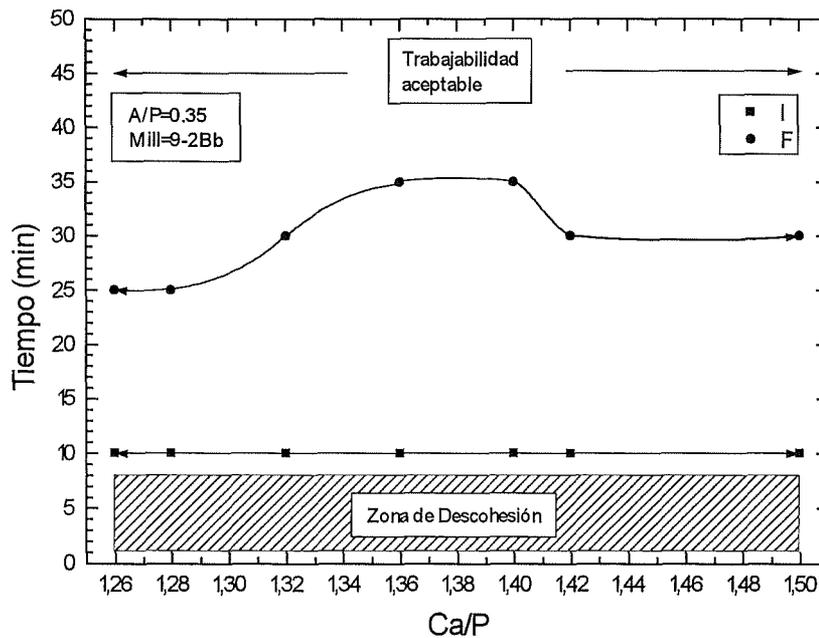


Figura 4.22. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.35 y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

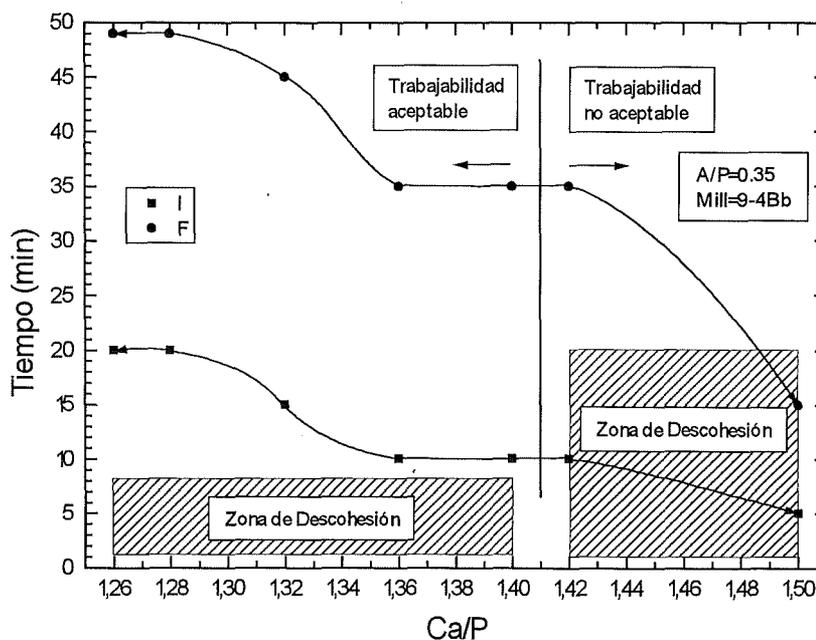


Figura 4.23. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.35 y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

Comparando las Figuras 4.21. y 4.22. se observa que las variables Ca/P y molido del α -TCP se acoplan de forma que una disminución del tamaño de partícula del α -TCP, al pasar de la condición 9-1Bb ($P(50\%) = 7.3 \mu\text{m}$; $DM = 32 \mu\text{m}$; $S = 1.49 \text{ m}^2/\text{g}$) a la condición 9-2Bb ($P(50\%) = 4.6 \mu\text{m}$; $DM = 12 \mu\text{m}$; $S = 1.65 \text{ m}^2/\text{g}$), produce un desplazamiento del límite de trabajabilidad a todo el intervalo Ca/P con una disminución de los tiempos de fraguado. Además el tiempo inicial de fraguado cumple que $I > T_c$.

Sin embargo, comparando las Figuras 4.22. y 4.23. se observa que un molido mayor, al pasar de la condición 9-2Bb a la condición 9-4Bb ($P(50\%) = 3 \mu\text{m}$; $DM = 8 \mu\text{m}$; $S = 7.24 \text{ m}^2/\text{g}$) produce un retroceso del límite de trabajabilidad hasta cierta composición química ($Ca/P = 1.41$) de tal forma que en la zona trabajable ($1.26 < Ca/P < 1.41$) el efecto de la condición de molido sobre los tiempos de fraguado de cada composición química es de diferente magnitud y tiende a aumentar para $Ca/P < 1.35$.

En general el análisis de las relaciones mutuas entre la trabajabilidad, los tiempos de fraguado y la zona de descohesión en función de la composición química, el tamaño de partícula y la relación Agua/Polvo resulta ser bastante complicada. A continuación se resumen algunas conclusiones generales extraídas del análisis de estos resultados y de la experiencia acumulada en el estudio de otros sistemas.

En el sistema DCP— α -TCP:

- a). Un incremento de la relación A/P desde 0.30 a 0.35 ml/g desplaza el límite de trabajabilidad en el intervalo $1.26 < Ca/P < 1.50$ en la dirección creciente de valores Ca/P.
- b). $T_c = 8$ min en el intervalo de composiciones Ca/P de trabajabilidad aceptable, mientras que $T_c = 15$ ó 20 min en el intervalo Ca/P de trabajabilidad no aceptable.
- c). Un incremento (decremento) de la relación A/P implica un incremento (decremento) de los tiempos de fraguado si y sólo si la trabajabilidad de la pasta es aceptable y si y sólo si $T_c < I$.
- d). Una disminución gradual del tamaño de las partículas del α -TCP, a una relación A/P = 0.30 ml/g, aumenta la zona de descohesión de la zona no trabajable y por lo tanto se incrementa T_c .
- e). Una disminución gradual del tamaño de partícula del α -TCP, a una relación A/P = 0.35 ml/g, desplaza el límite de trabajabilidad en la dirección creciente de Ca/P hasta un cierto valor del tamaño de partícula. Para tamaños de partícula menores que este valor crítico el límite de trabajabilidad se desplaza en la dirección decreciente Ca/P.
- f). En principio, tamaños de partícula menores tienden a acelerar los procesos de disolución-precipitación de los reactivos y por lo tanto a disminuir los tiempos de fraguado. En el sistema DCP— α -TCP el efecto del tamaño de partícula sobre los tiempos de fraguado, a una relación A/P = 0.35 ml/g, muestra que los resultados son diferentes en función de la proporción relativa de los reactivos en la mezcla, es decir de la relación Ca/P.

Para investigar el efecto de la adición de CaCO_3 sobre la trabajabilidad, el tiempo de cohesión y los tiempos de fraguado, se seleccionaron las condiciones experimentales, para limitar el número de ensayos, en función de los resultados anteriores.

Se seleccionaron aquellas variables que resultaron en una buena trabajabilidad de las pastas en el mayor intervalo posible de composiciones químicas. Según este criterio se seleccionó la serie 9-2Bb y $A/P = 0.35$ ml/g. Por comparación se realizaron ensayos en la serie 9-2Bb y $A/P = 0.30$ ml/g, como queda reflejado en la Tabla 4.2. Los resultados están reflejados en las Figuras 4.24. y 4.25.

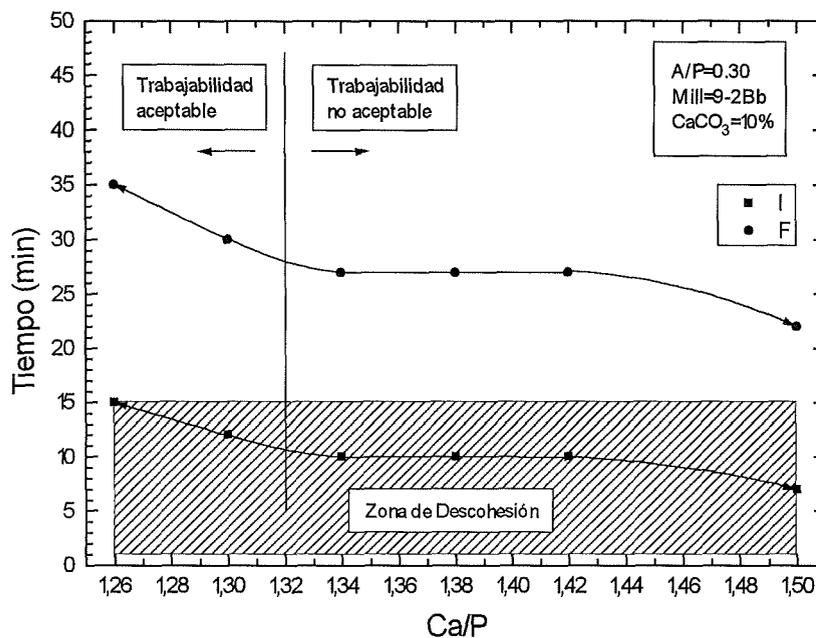


Figura 4.24. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. relación Ca/P para la condición $A/P=0.30$, molido del α -TCP Mill=9-2Bb y $\text{CaCO}_3=10\%$.

Si se comparan los resultados de las Figuras 4.19. y 4.24. se observa que la adición de un 10 % de CaCO_3 desplazó, en el intervalo $1.26 < \text{Ca/P} < 1.50$, el límite de trabajabilidad en la dirección de valores crecientes de Ca/P hasta un valor de $\text{Ca/P} = 1.32$. El cambio de zona no trabajable a zona trabajable no mejoró T_c .

Comparando los resultados de las Figuras 4.22. y 4.25. se observa nuevamente que T_c no depende de la adición de un 10 % de CaCO_3 . Sin embargo, los tiempos de fraguado aumentaron y se volvieron independientes de la relación Ca/P . La adición de CaCO_3 incrementó la fluidez de las pastas de cemento y actuó como un retardador de la reacción. Este efecto retardador tendrá repercusiones importantes en el comportamiento de la resistencia a la compresión de los cementos.

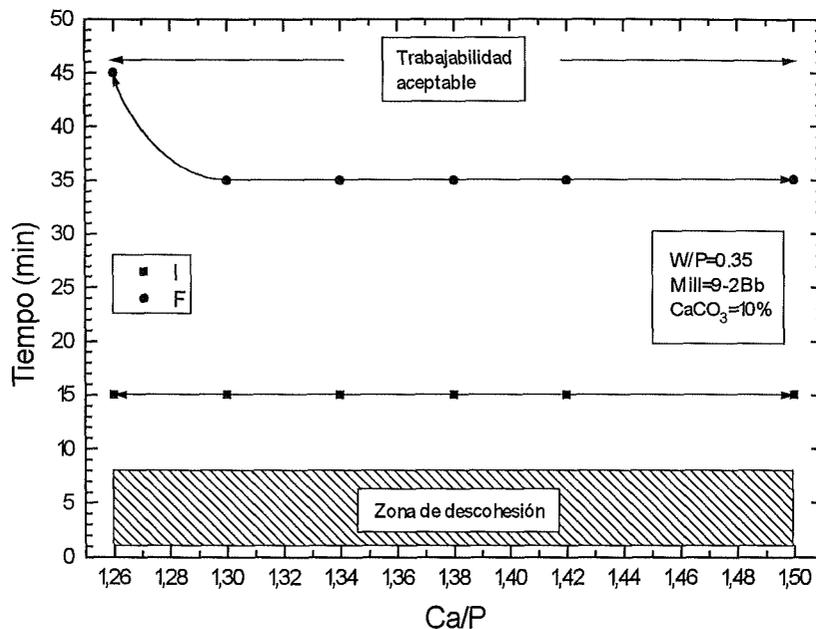


Figura 4.25. Zona de descohesión, trabajabilidad y tiempos de fraguado vs. Ca/P para la condición A/P=0.35, molido del α -TCP Mill=9-2Bb y CaCO₃=10%.

Los resultados obtenidos permiten obtener una serie de conclusiones generales para el sistema DCP— α -TCP como continuación de las que ya se han descrito:

- g). La adición de CaCO₃ mejora la fluidez de las pastas y actúa como un retardador de la reacción.
- h). La adición de CaCO₃ desplaza el límite de trabajabilidad en la dirección de Ca/P crecientes, en el intervalo $1.26 < Ca/P < 1.50$.
- i). T_c es independiente de la adición de CaCO₃ y, por lo tanto, del cambio de característica no trabajable a trabajable debido a él.
- j). Un incremento (decremento) de la cantidad de CaCO₃ implica un incremento (decremento) de los tiempos de fraguado si y sólo si la trabajabilidad de la pasta es aceptable y si y sólo si $T_c < I$.

Según estas conclusiones, teniendo en cuenta que desde un punto de vista clínico sólo interesan aquellos posibles cementos cuyos tiempos de fraguado no sean excesivamente elevados, se puede deducir a partir de los resultados obtenidos que, para un mismo incremento de las variables, en todo el intervalo $1.26 < Ca/P < 1.50$, sólo las condiciones 9-2Bb y A/P = 0.35 ml/g cumplían todos los requisitos. Tan sólo las condiciones 9-4Bb y A/P = 0.35 ml/g daban resultados similares en el intervalo $1.35 < Ca/P < 1.41$. Sin embargo, el menor intervalo de composiciones químicas y el mayor tiempo de molido del α -TCP fueron suficientes para no considerarlas en un estudio general.

4.4.3.2.- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la resistencia a la compresión para las distintas muestras analizadas de la Tabla 4.2. En las Figuras 4.26.-4.33. se representan los valores de la resistencia a la compresión en función de la relación Ca/P. obtenidos para muestras fraguadas durante 24 h en una solución de Ringer a 37 °C, para los distintos pares de valores *condición de molido del α -TCP—relación A/P*. También se representa el límite de trabajabilidad de las pastas de cemento para tener en cuenta la conexión que existe entre estos resultados y los obtenidos anteriormente sobre el tiempo de cohesión y los tiempos de fraguado. Bajo las mismas condiciones experimentales, este tipo de representación da idea de la dirección en que crece la resistencia a la compresión en función de la relación Ca/P o composición química del cemento.

En las Figuras 4.26.-4.28. se representan los resultados para la relación A/P = 0.30 ml/g en las distintas condiciones de molido del α -TCP.

La Figura 4.26. muestra un incremento de la resistencia a la compresión en la dirección creciente de valores Ca/P para la condición de molido 9-1Bb.

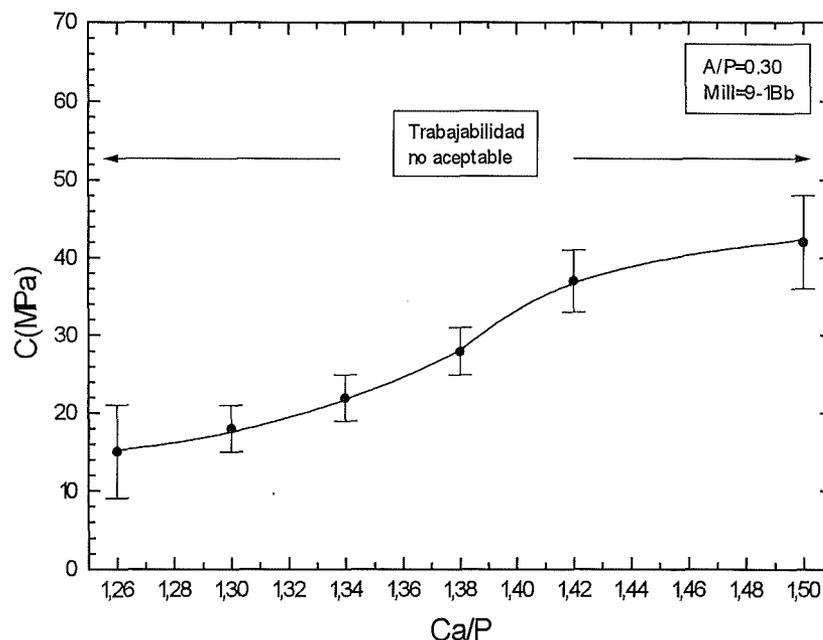


Figura 4.26. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.30 y molido del α -TCP Mill=9-1Bb.

La Figura 4.27. muestra resultados similares para la condición 9-2Bb aunque los valores de resistencia alcanzados en esta condición fueron significativamente más elevados.

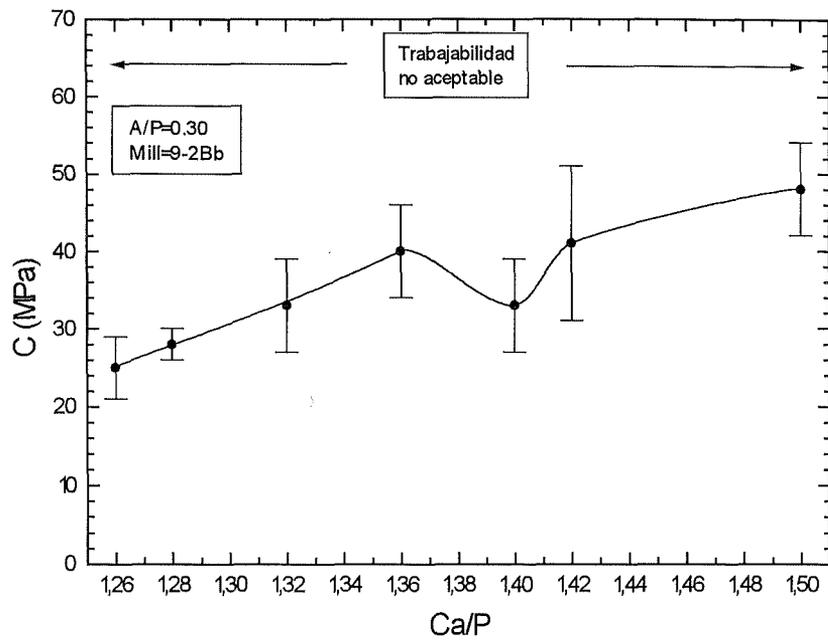


Figura 4.27. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición A/P=0,30 y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

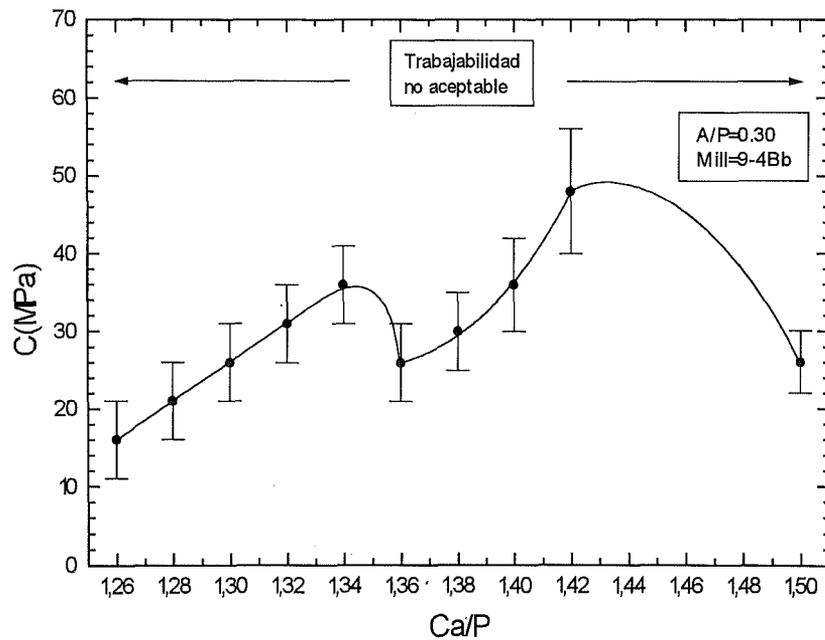


Figura 4.28. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición A/P=0,30 y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

La Figura 4.28. muestra, para la condición 9-4Bb, que la resistencia a la compresión creció en la dirección creciente de valores Ca/P en los intervalos $1.26 < \text{Ca/P} < 1.34$ y $1.36 < \text{Ca/P} < 1.42$ y decreció en los intervalos $1.34 < \text{Ca/P} < 1.36$ y $\text{Ca/P} > 1.42$.

Sin embargo, no tiene mucho sentido comparar entre sí estos resultados ya que el carácter no trabajable de las pastas dificultaba mucho la preparación de las probetas de compresión, incrementando las inhomogeneidades y la presencia de grandes poros debido a la difícil manipulación de la pasta durante la colocación en los moldes.

En las Figuras 4.29.-4.31. se representan los valores de resistencia obtenidos para la relación $A/P = 0.35$ ml/g en las distintas condiciones de molido del α -TCP.

La Figura 4.29. muestra los resultados para la condición 9-1Bb. Esta condición de molido no aporta mucha información sobre las diferencias relativas entre los valores de la resistencia a la compresión en función de la relación Ca/P de la muestra.

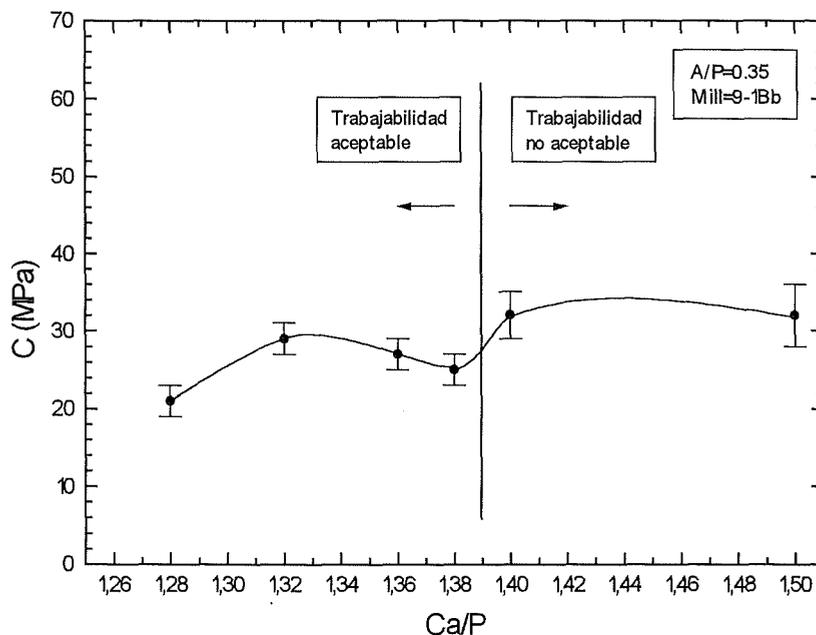


Figura 4.29. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición $A/P=0.35$ y molido del α -TCP Mill=9-1Bb.

La Figura 4.30. muestra un incremento significativo de la resistencia a la compresión en la dirección creciente de valores Ca/P para la condición de molido 9-2Bb.

La Figura 4.31. muestra, para la condición 9-4Bb, resultados similares a los obtenidos para la condición 9-1Bb. Sin embargo, comparando los resultados de las Figuras 4.29.-4.31. entre sí y con los resultados de las Figuras 4.26-4.28., no parece claro poder establecer algún tipo de correlación entre la resistencia a la compresión y la relación Ca/P, la trabajabilidad, el tamaño de partícula del α -TCP e incluso la relación A/P.

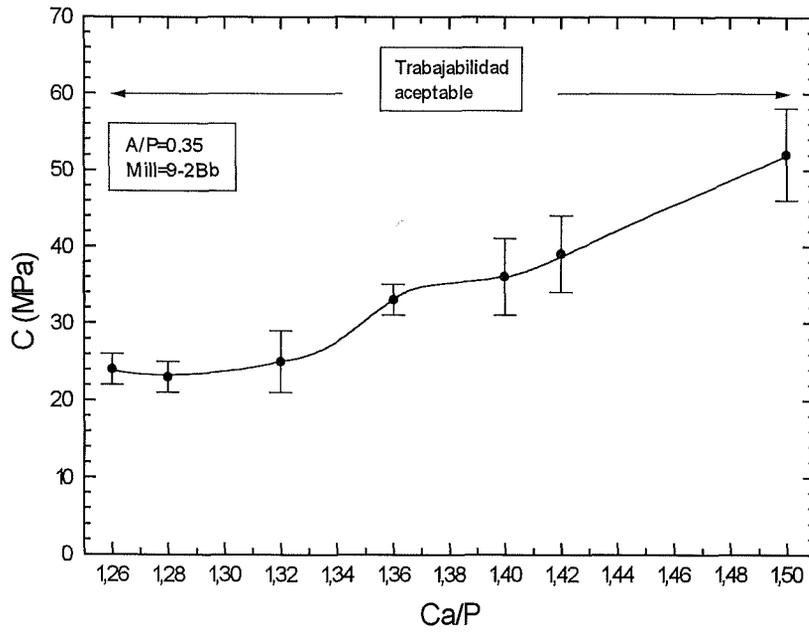


Figura 4.30. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.35 y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

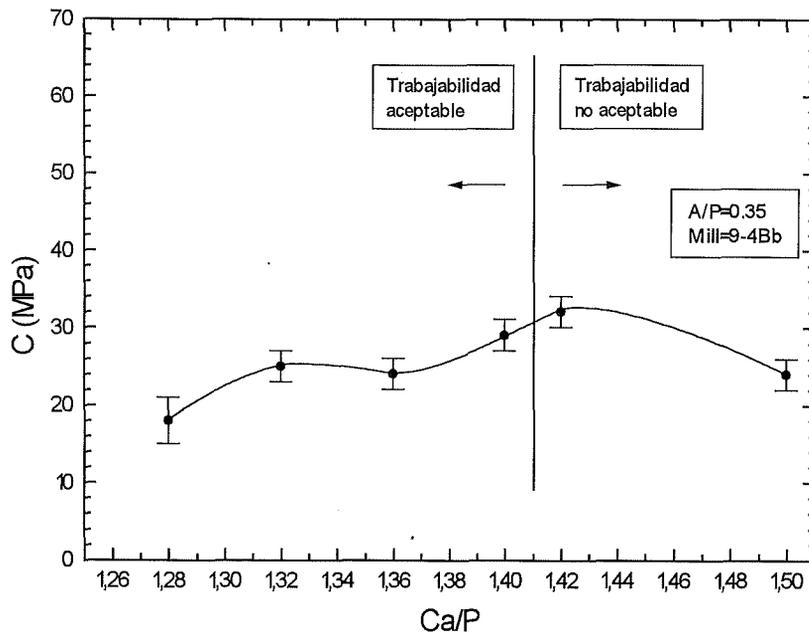


Figura 4.31. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.35 y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

En las Figuras 4.32. y 4.33. se muestra el efecto de la adición de un 10 % de CaCO_3 sobre la resistencia a la compresión para la condición de molido 9-2Bb en los dos niveles de relación A/P estudiados. Las razones para estudiar el efecto del CaCO_3 en estas condiciones experimentales ya se han explicado anteriormente.

La Figura 4.32. muestra los resultados para la relación A/P = 0.30 ml/g. Comparando con los resultados de la Figura 4.27. se observa que en general la resistencia alcanzada a las 24 h, para una determinada relación Ca/P, es menor cuando las muestras contienen un 10 % de CaCO_3 .

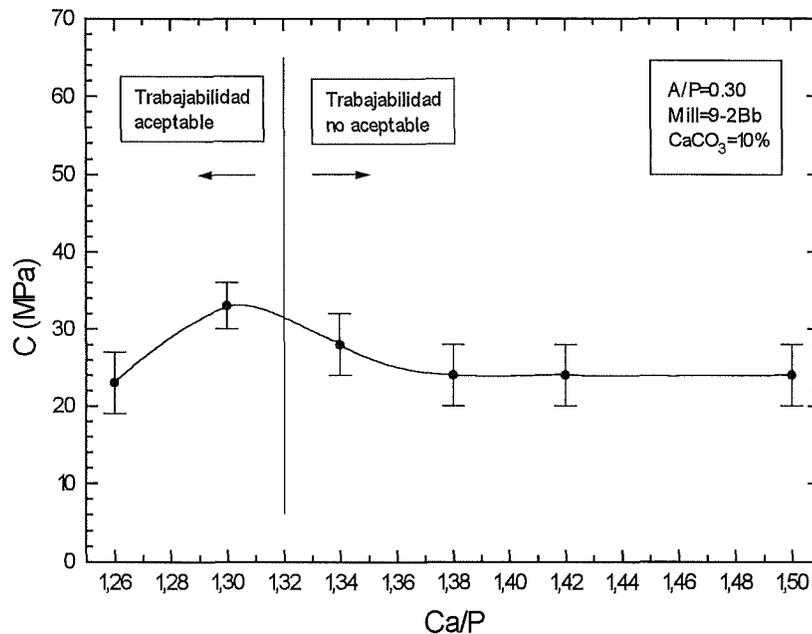


Figura 4.32. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición A/P=0.30, molido del α -TCP Mill=9-2Bb y $\text{CaCO}_3=10\%$.

La Figura 4.33. muestra los resultados para la relación A/P = 0.35 ml/g. Comparando con los resultados de la Figura 4.30. se observa un comportamiento similar al caso anterior. En general el valor medido a las 24 h para la resistencia a la compresión es menor, para una determinada relación Ca/P, en aquellas muestras que contienen un 10 % de CaCO_3 .

Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento observado para los tiempos de fraguado. La adición de un 10 % de CaCO_3 incrementó los tiempos de fraguado mostrando que el CaCO_3 tiene un efecto retardador.

Si tenemos en cuenta la definición de los tiempos de fraguado diremos que el tiempo que tarda la pasta de cemento en poder soportar una carga estática de 0.3 y 5 MPa sobre su superficie es mayor cuando la fase sólida del cemento lleva CaCO_3 .

Por lo tanto, es lógico esperar que la curva de endurecimiento esté desplazada hacia valores de tiempo mayores. En función del tiempo que tarde el cemento en llegar a la zona de endurecimiento lineal y en función del valor de la pendiente (ver Capítulo 3) podremos observar si, para un determinado valor del tiempo, los valores de la resistencia a la compresión son menores, iguales o superiores a los obtenidos sin CaCO_3 .

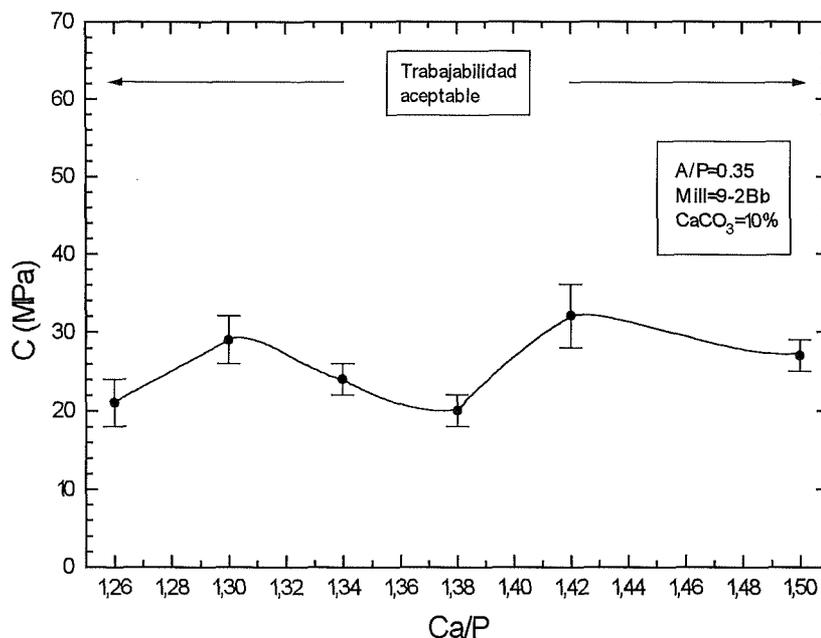


Figura 4.33. Resistencia a la compresión a las 24 horas vs. relación Ca/P para la condición $A/P=0.35$, molido del α -TCP Mill=9-2Bb y $\text{CaCO}_3=10\%$.

La información que nos da el valor de la resistencia a la compresión a las 24 h en las Figuras 4.32. y 4.33. es que para este valor de tiempo la resistencia es menor cuando las muestras llevan CaCO_3 . Sin embargo, nada nos dice sobre el valor de la pendiente de la zona lineal de crecimiento de la curva de endurecimiento, ni si existe un valor de tiempo para el cual el comportamiento se invierte, ni nos dice nada sobre el valor final de la resistencia máxima alcanzada en valor de saturación. Para obtener este tipo de información es necesario investigar el comportamiento de las curvas de endurecimiento con el tiempo. Este estudio se ha realizado para las muestras de la Tabla 4.3. y los resultados se muestran en las Figuras 4.34.-4.40.

La Figura 4.34. muestra las curvas de endurecimiento de la serie A de la Tabla 4.3. Son muestras preparadas a una relación $A/P = 0.35$ ml/g en la condición de molido del α -TCP de 9-2Bb. Se representan los resultados para las relaciones Ca/P de 1.30, 1.34, 1.38, 1.42 y 1.50, en el intervalo de tiempo $0 < t < 120$ h. Se observa que el valor máximo de la resistencia a la compresión, en valor de saturación, en general aumenta con la relación Ca/P. En el intervalo $1.30 < \text{Ca/P} < 1.42$ el valor de saturación se alcanza a partir de las 32 h y las diferencias relativas no son demasiado elevadas, entre 30 MPa para $\text{Ca/P} = 1.30$ y 40 MPa para $\text{Ca/P} = 1.42$. Sin embargo, para $\text{Ca/P} = 1.50$ la resistencia máxima se alcanza a partir de las 64 h con un valor en saturación de 70 MPa.

Para tiempos $t < 4$ h el comportamiento es muy similar y prácticamente no se distinguen diferencias para ningún valor de Ca/P, con un valor aproximado de la resistencia a la compresión de 7.5 MPa.

En el intervalo $4 < t < 16$ h las tasas de crecimiento de la resistencia a la compresión son claramente diferentes. Para $t = 8$ h, el valor alcanzado de resistencia para las relaciones Ca/P de 1.30, 1.34 y 1.38 es prácticamente el mismo (≈ 13 MPa). Sin embargo, para las relaciones 1.42 y 1.50 la tasa de crecimiento es claramente superior, con un valor de resistencia aproximado de 25 y 30 MPa respectivamente. Para $t = 16$ h ya se distinguen diferencias en los valores de resistencia para las relaciones Ca/P de 1.30, 1.34 y 1.38.

En general la Figura 4.34. muestra que las curvas de endurecimiento se mantuvieron con valores de resistencia a la compresión iguales o superiores, para todo valor de tiempo, en la dirección creciente de relaciones Ca/P.

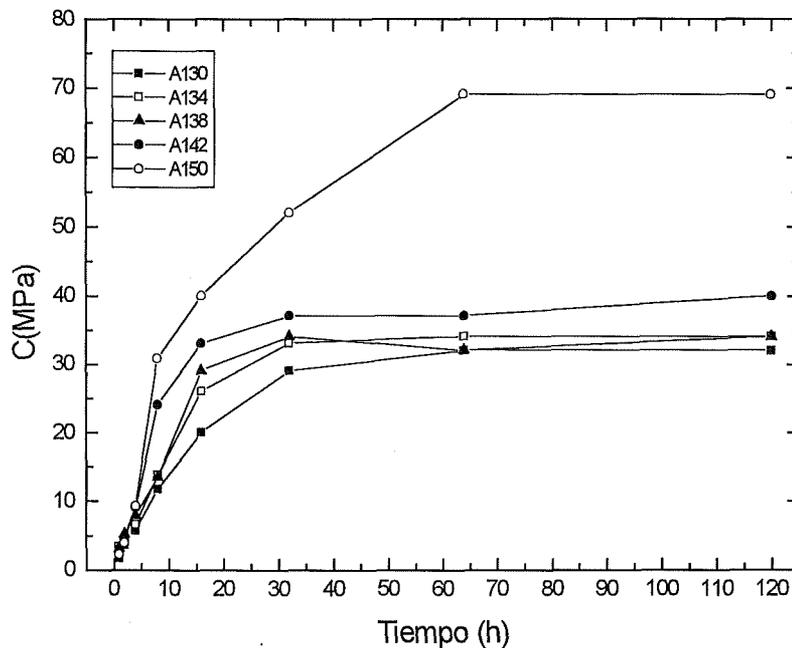


Figura 4.34. Curvas de endurecimiento de la serie A para la condición $A/P=0.35$ y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

La Figura 4.35. muestra las curvas de endurecimiento de la serie B de la Tabla 4.3. Son muestras preparadas a una relación $A/P = 0.35$ ml/g en la condición de molido del α -TCP de 9-2Bb, con una adición frente a la serie A de la Figura 4.34. de un 10 % de CaCO_3 . Se representan los resultados para las relaciones Ca/P de 1.30, 1.34, 1.38, 1.42 y 1.50, en el intervalo de tiempo $0 < t < 120$ h. Se observa que el efecto del CaCO_3 sobre las curvas de endurecimiento depende de la relación Ca/P de la mezcla y por lo tanto de las proporciones relativas de DCP y α -TCP que hay en la muestra. Los resultados obtenidos indican que existe una relación Ca/P, en el intervalo $1.42 < \text{Ca/P} < 1.50$, más allá de la cual el efecto del CaCO_3 sobre la curva de endurecimiento se vuelve negativo.

Queda claro que en el intervalo $0 < t < 120$ h las curvas de endurecimiento no han llegado a la saturación y cabe por lo tanto suponer que el valor de la resistencia máxima finalmente alcanzado será superior a los representados en esta Figura. Tan sólo para las relaciones Ca/P de 1.38 y 1.42 se ha observado una disminución de la resistencia a la compresión a partir de las 64 h. Comparando con la Figura 4.34, se observa que el efecto del CaCO_3 es claramente negativo para la relación Ca/P = 1.50, es decir, para la muestra con un contenido de DCP nulo.

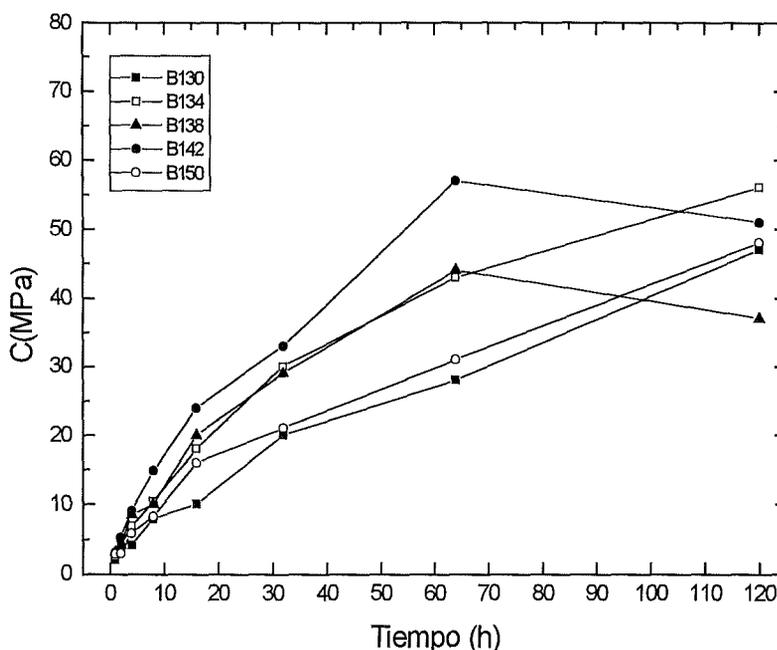


Figura 4.35. Curvas de endurecimiento de la serie B para la condición $A/P=0.35$ y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

Para obtener conclusiones más precisas es necesario analizar para cada relación Ca/P el efecto de la adición de CaCO_3 sobre el comportamiento de las curvas de endurecimiento. Las Figuras 4.36-4.40, resumen para cada valor de Ca/P el efecto de la adición de un 10 % de CaCO_3 sobre el comportamiento de la resistencia a la compresión.

La Figura 4.36, muestra los resultados para la relación Ca/P = 1.30. La adición de un 10 % de CaCO_3 mantuvo la resistencia a la compresión con una tasa de crecimiento más lenta que resultó en valores más pequeños de resistencia en el intervalo $0 < t < 75$ h. Para valores de tiempo $t > 75$ h la resistencia superó el valor de saturación de la muestra sin CaCO_3 (≈ 30 MPa) y siguió aumentando sin llegar a su valor de saturación hasta alcanzar un valor de 47 MPa a las 120 h. Este valor representa sobre el valor de saturación un incremento del 57 %. El punto de inversión o valor de tiempo para el cual la resistencia a la compresión alcanza valores superiores a los de la muestra sin CaCO_3 se encuentra aproximadamente a las $t = 75$ h.

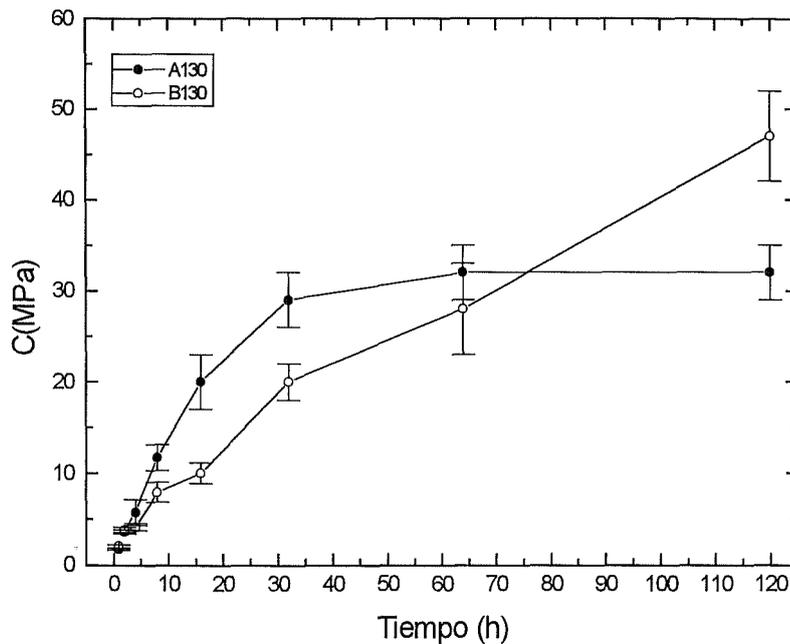


Figura 4.36. Efecto de la adición de $CaCO_3$ en las curvas de endurecimiento para la muestra $Ca/P=1.30$.

La Figura 4.37. muestra los resultados obtenidos para una relación $Ca/P = 1.34$. En el intervalo $0 < t < 40$ h la resistencia mantuvo valores inferiores a los obtenidos para la muestra sin $CaCO_3$. El punto de inversión se encontró a $t = 40$ h, de tal forma que para $t > 40$ h la resistencia alcanzó valores superiores al valor de saturación (≈ 35 MPa) de la muestra sin aditivo y siguió creciendo sin llegar a su valor de saturación en el intervalo $40 < t < 120$ h. Para $t = 120$ h el valor de la resistencia alcanzada (≈ 56 MPa) representó respecto del valor de saturación un incremento del 60 %.

Comparando con los resultados de la Figura 4.36. se deduce que un incremento de la relación Ca/P de 1.30 a 1.34 no modifica substancialmente el comportamiento de las curvas de endurecimiento sin $CaCO_3$, pero sí que lo modifica cuando llevan un 10 % de $CaCO_3$. En general, se obtuvo una disminución importante del tiempo de inversión, de 75 h se pasó a 40 h, al aumentar la relación Ca/P de 1.30 a 1.34. Se redujeron substancialmente las diferencias entre los valores de resistencia a tiempos menores que el tiempo de inversión y el valor de resistencia alcanzado a las 120 h fue superior.

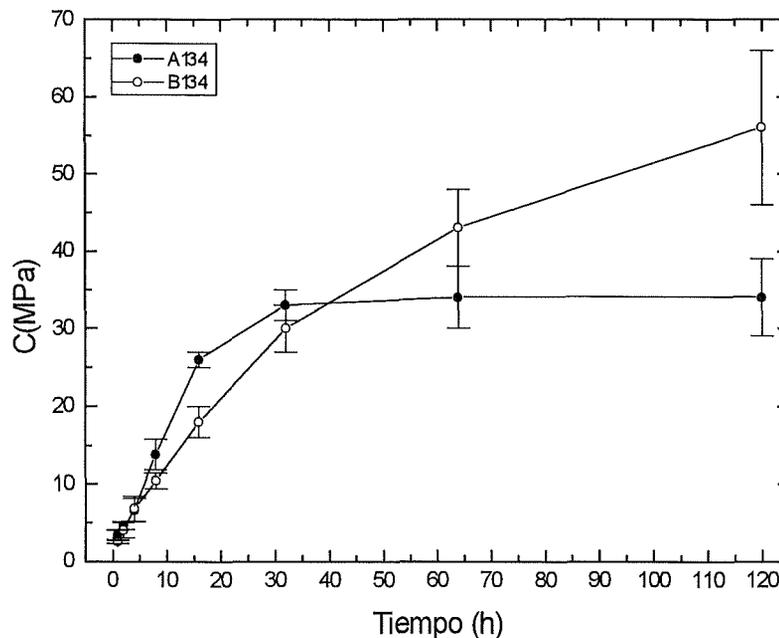


Figura 4.37. Efecto de la adición de CaCO_3 en las curvas de endurecimiento para la muestra $\text{Ca/P}=1.34$.

La Figura 4.38. muestra los resultados para la relación $\text{Ca/P} = 1.38$. El punto de inversión se encuentra localizado prácticamente en $t = 40$ h. En el intervalo $0 < t < 40$ h la resistencia a la compresión se mantiene con valores inferiores a los obtenidos para la muestra sin CaCO_3 . En el intervalo $40 < t < 120$ h la resistencia alcanza valores superiores al valor de saturación (≈ 35 MPa) de la muestra sin aditivo. Sin embargo, el valor de resistencia máximo alcanzado (≈ 45 MPa) se obtiene para $t = 64$ h. En el intervalo $64 < t < 120$ h la resistencia disminuye hasta alcanzar para $t = 120$ h un valor aproximado de 38 MPa que sólo representa un incremento respecto del valor de saturación de la muestra sin CaCO_3 de un 9 %.

Comparando con los resultados de la Figura 4.36. se observa que las curvas de endurecimiento sin CaCO_3 no son significativamente diferentes en todo el intervalo de tiempo. La conclusión es la misma para las muestra con CaCO_3 en el intervalo de tiempo $0 < t < 64$ h.

La Figura 4.39. muestra los resultados obtenidos para la relación $\text{Ca/P} = 1.42$. El punto de inversión se encuentra prácticamente en $t = 40$ h. En el intervalo $0 < t < 40$ h la resistencia a la compresión mantiene valores inferiores a los obtenidos para la muestra sin CaCO_3 . En el intervalo $40 < t < 120$ h la resistencia mantiene valores superiores al valor de saturación (≈ 38 MPa) de la muestra sin aditivo. Sin embargo, al igual que para la relación $\text{Ca/P} = 1.38$, el valor máximo de resistencia en este intervalo (≈ 57 MPa) se alcanza para $t = 64$ h. En el intervalo $64 < t < 120$ h la resistencia disminuye hasta alcanzar un valor aproximado de 51 MPa para $t = 120$ h, que representa un incremento respecto del valor de saturación del 50 %.

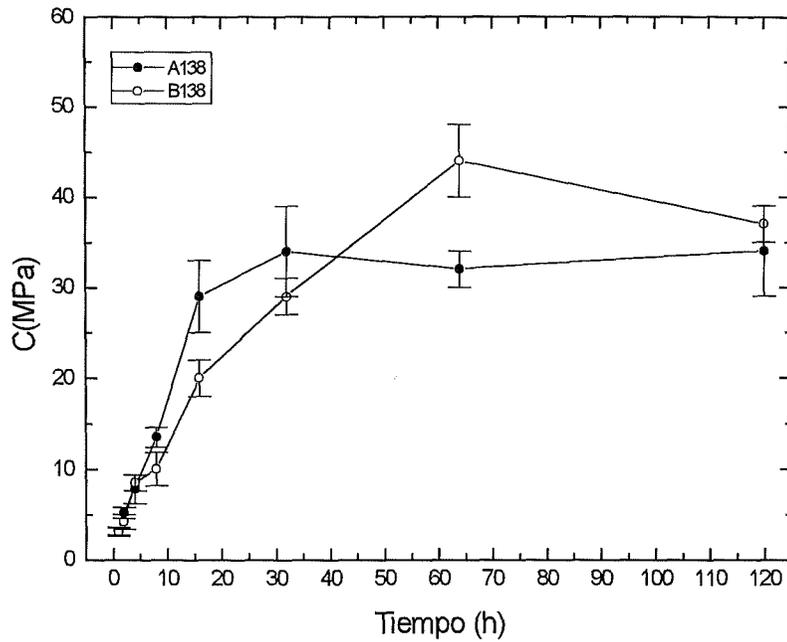


Figura 4.38. Efecto de la adición de CaCO_3 en las curvas de endurecimiento para la muestra $\text{Ca/P}=1.38$.

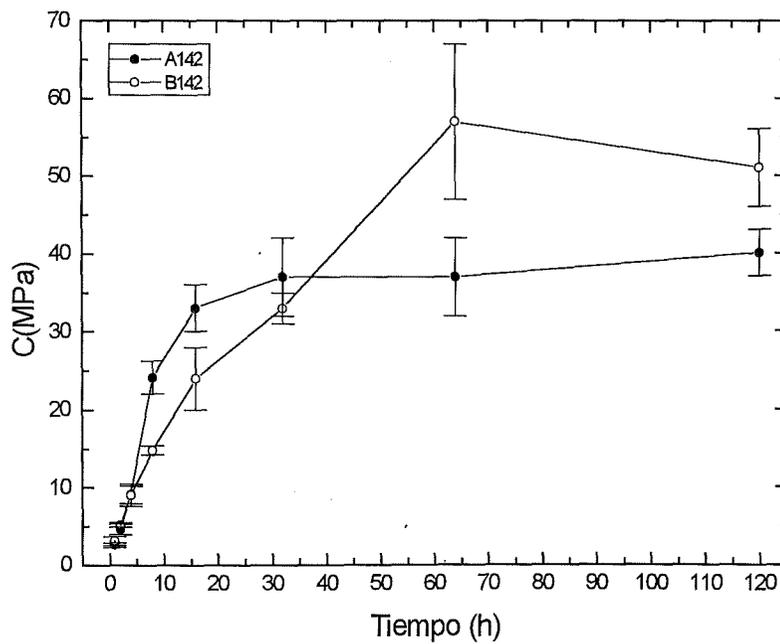


Figura 4.39. Efecto de la adición de CaCO_3 en las curvas de endurecimiento para la muestra $\text{Ca/P}=1.42$.

En la Figura 4.40. se representan los resultados obtenidos para la relación $\text{Ca/P} = 1.50$. Estos resultados muestran claramente que la adición de CaCO_3 a una muestra de cemento donde el único reactivo principal sea α -TCP tiene un efecto sobre la resistencia a la compresión totalmente negativo. En todo el intervalo estudiado, $0 < t < 120$ h, la resistencia a la compresión se mantuvo con valores netamente inferiores a los obtenidos para la muestra sin aditivo. Si las curvas de endurecimiento siguen las tasas de crecimiento que se observan en esta Figura y se extrapolan los resultados, se obtiene para el punto de inversión un valor aproximado de 187 h. La curva obtenida con adición de CaCO_3 no se diferencia significativamente de la curva que se obtuvo para la relación $\text{Ca/P} = 1.30$ con CaCO_3 .

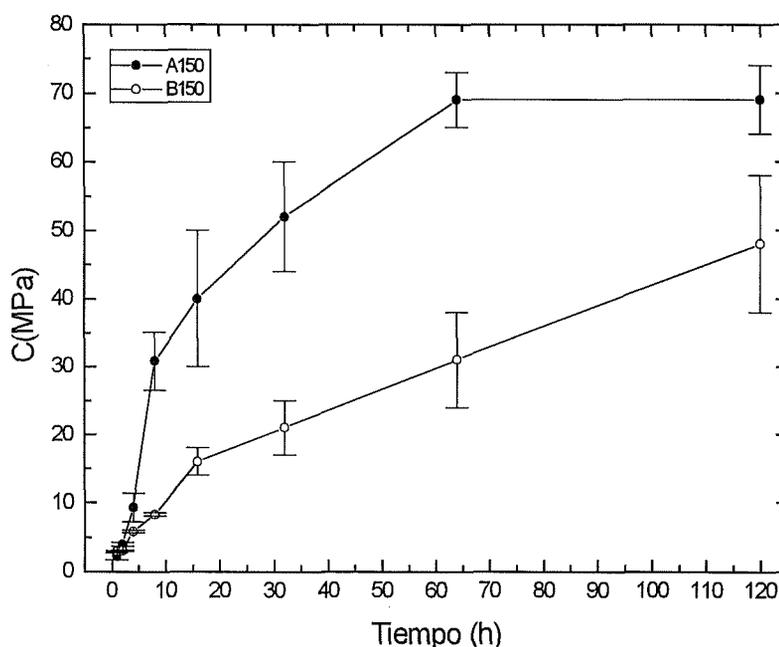


Figura 4.40. Efecto de la adición de CaCO_3 en las curvas de endurecimiento para la muestra $\text{Ca/P}=1.50$.

Los resultados obtenidos en este apartado nos indican que es posible variar el contenido de CaCO_3 junto con la relación Ca/P de la muestra para obtener formulaciones con un valor del tiempo de inversión (t_{inv}) lo más pequeño posible, de tal forma que para tiempos $t < t_{\text{inv}}$ las diferencias en la resistencia a la compresión entre las muestras sin y con aditivo sean mínimas y para tiempos $t > t_{\text{inv}}$ se obtengan valores mayores de resistencia de los que se obtendrían sin la adición de CaCO_3 .

4.4.3.3.- ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA.

Las Figuras 4.41.-4.50. muestran, en conjunto, una serie de micrografías sobre la evolución de la microestructura cristalina, ya sea en volumen o en superficie, con el tiempo de fraguado en una solución de Ringer a 37 °C para la formulación A134 (ver Tabla 4.3., pág. 99). La interpretación de la evolución de la microestructura con el tiempo de fraguado debe hacerse teniendo en cuenta los resultados de la curva de endurecimiento de la Figura 4.37. (ver pág. 131). Como ya se vio en el Capítulo 3, existe una correspondencia directa entre un punto de dicha curva y su correspondiente microestructura.

La Figura 4.41. es un detalle, a 4000 aumentos, de la microestructura que se observa en una superficie de fractura a las 4 horas de fraguado en una solución de Ringer a 37 °C. Se trata de una estructura de aspecto arenoso y suelto, con un gran número de partículas aproximadamente esféricas, del diámetro de 1 μm , formando aglomerados.

La Figura 4.42. muestra, a 4000 aumentos, cómo la microestructura anterior evoluciona, a las 8 horas de fraguado, manteniendo su carácter arenoso hacia una estructura menos suelta, conectada a través de unas formaciones de incipientes cristales, menores de 1 μm , de formas suaves y redondeadas.

La Figura 4.43. muestra, a las 16 horas de fraguado y a 5500 aumentos, la existencia de aglomerados, formados por un gran número de partículas aproximadamente esféricas de un diámetro de 0.5 μm , conectados a través de una incipiente formación de placas cristalinas entrelazadas de un grosor aproximado de 0.5 μm .

La Figura 4.44. muestra, a las 32 horas de fraguado y a 4000 aumentos, cómo han evolucionado las estructuras anteriores. Todavía se detectan aglomerados de pequeñas partículas esféricas de 1 μm de diámetro, sobre un fondo mayoritario de placas cristalinas de formas muy definidas. Son placas interconectadas de un grosor aproximado de 0.5 μm y de una longitud variable entre 1 y 7 μm .

Las Figuras 4.41.-4.44. se corresponden con la zona de incremento gradual de la resistencia a la compresión con el tiempo de fraguado ($4 < t < 32$ h) de la Figura 4.37. y permiten explicar porqué la resistencia mecánica de los cementos aumenta con el tiempo de fraguado, en base a una evolución gradual de la microestructura hacia formaciones cristalinas en forma de placas interconectadas.

La Figura 4.45. muestra, a las 64 horas de fraguado y a 2700 aumentos, una situación típica. Es habitual observar huecos de forma esférica o elíptica, posiblemente de alguna burbuja de aire atrapada durante la mezcla del cemento, que han sido colonizados desde el exterior hacia el interior por una colonia de grandes placas cristalinas, del orden de 5 μm , comparadas con las estructuras cristalinas menores de 1 μm que se observan al alejarse radialmente. Estas grandes placas cristalinas del orden de 5 μm se han encontrado, a modo de un tapiz, distribuidas uniformemente en toda la superficie plana de la probeta en contacto directo con la solución de Ringer a 37 °C, como puede observarse en la micrografía tomada a 5000 aumentos de la Figura 4.46.

La Figura 4.47. muestra, a las 120 horas de fraguado y a 2500 aumentos, un ejemplo idéntico al observado en la Figura 4.45. Observaciones realizadas a menos aumentos muestran que la superficie de fractura, por lo tanto son consideraciones hechas en volumen, no está uniformemente tapizada por formaciones cristalinas como las que se han descrito y, en este sentido, es difícil justificar que todo el incremento de resistencia se deba a un mecanismo físico de crecimiento y entrecruzamiento de cristales. Observaciones realizadas en el límite de resolución del microscopio utilizado no permitían distinguir y tampoco intuir la existencia de microcristales. Observaciones realizadas en una superficie plana de la probeta en contacto directo con la solución de Ringer a 37 °C durante todo el tiempo de fraguado mostraron, al igual que en la Figura 4.46., que toda la superficie estaba cubierta por un entramado uniforme de placas cristalinas entrecruzadas. Las Figuras 4.48. y 4.49. muestran a 4000 aumentos dos ejemplos de este tipo de formaciones cristalinas. La Figura 4.50. es un detalle de los puntos físicos de unión entre varias placas cristalinas y de la estructura arquitectónica resultante; a estos puntos de unión se les considera causa del incremento gradual de la resistencia mecánica en este tipo de materiales. Todo parece indicar que en superficie los procesos de hidratación están más favorecidos que en volumen debido principalmente a la mayor cantidad de solución acuosa y al mayor espacio libre disponible.

Las formaciones cristalinas observadas en el intervalo de tiempo $32 < t < 120$ horas de fraguado en solución de Ringer a 37 °C (Figs. 4.44.-4.50.) se corresponden con puntos de la zona de saturación de la resistencia a la compresión de la Figura 4.37. Según los resultados obtenidos en el Capítulo 3, la zona de saturación se caracterizaba por una constancia en las estructuras cristalinas observadas y una tendencia de estas estructuras a plegarse sobre sí mismas que resultaba en una superficie de fractura de aspecto compacto (ver Capítulo 3, Fig. 3.17., pág. 89). Para ningún tiempo de la zona de saturación de la resistencia a la compresión se observó, para la muestra A134 estudiada en este caso, ese tipo de formaciones compactas. Por el contrario, las estructuras observadas (Figs. 4.44., 4.45. y 4.47.) indicaban, como más probable, una futura evolución de las mismas.

En general, es muy difícil explicar estas diferencias en base a la diferente relación Ca/P de la formulación estudiada en el Capítulo 3 (Ca/P = 1.33) frente a la estudiada en este capítulo (Ca/P = 1.34), ya que la diferencia en masa de α -TCP y de DCP en ambas muestras sólo afecta a la décima de gramo. Tampoco las diferentes condiciones de molido aplicadas al α -TCP y al DCP en cada formulación parecen poder explicar todas estas diferencias. Si se comparan las curvas de endurecimiento de la formulación del Capítulo 3 (ver Figura 3.11., pág. 85) y de la formulación A134 (ver Fig. 4.37., pág. 131) se observa que el valor máximo de resistencia a la compresión alcanzado en saturación era mayor en aquella (40 MPa) que en ésta (35 MPa). Este resultado podría estar de acuerdo con las microestructuras observadas desde el punto de vista de que las estructuras más compactas y cerradas ofrecen un mayor nivel de resistencia. Sin embargo, este resultado sigue sin explicar el por qué de las diferencias encontradas en la microestructura no sólo en la zona de saturación sino incluso en la zona de crecimiento lineal, como puede verse comparando las Figuras 3.14.-3.16. (ver Capítulo 3, pág. 87 y 88) con las Figuras 4.41-4.44. En el Capítulo 5 se discutirán estos resultados especulando sobre el tamaño y forma de las partículas y sobre la diferente composición química del α -TCP utilizado en la formulación del Capítulo 3 (Cemento-F) frente a la formulación A134.

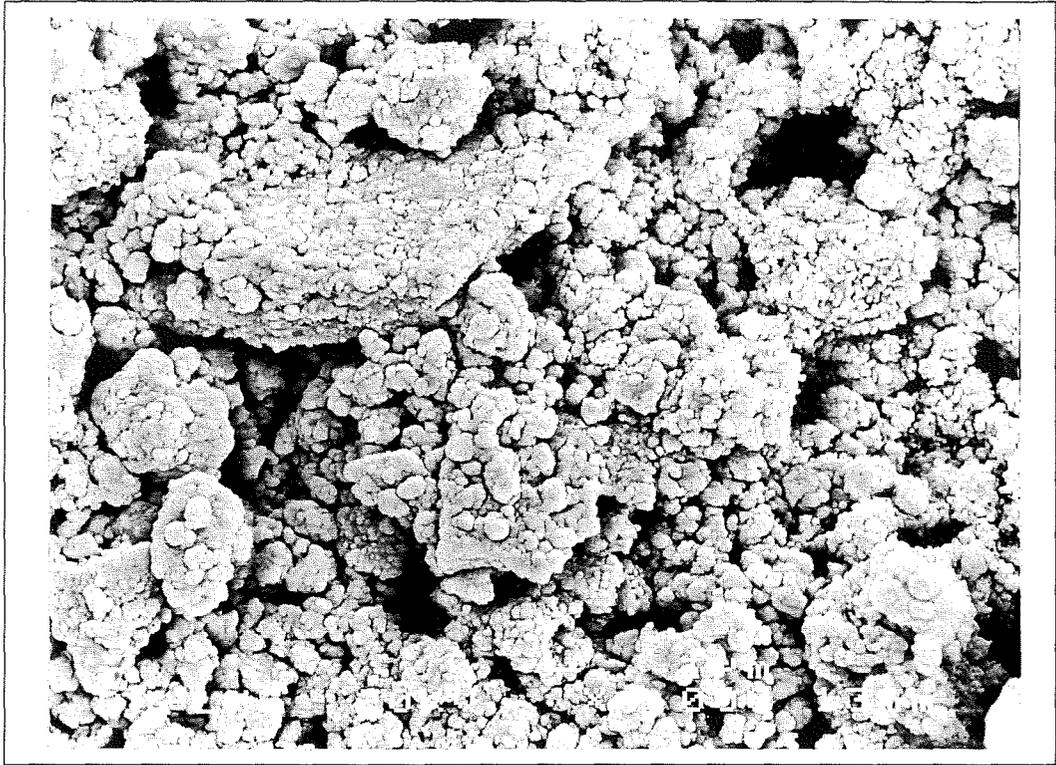


Figura 4.41. Detalle de la microestructura observada para la muestra A134 a las 4 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)

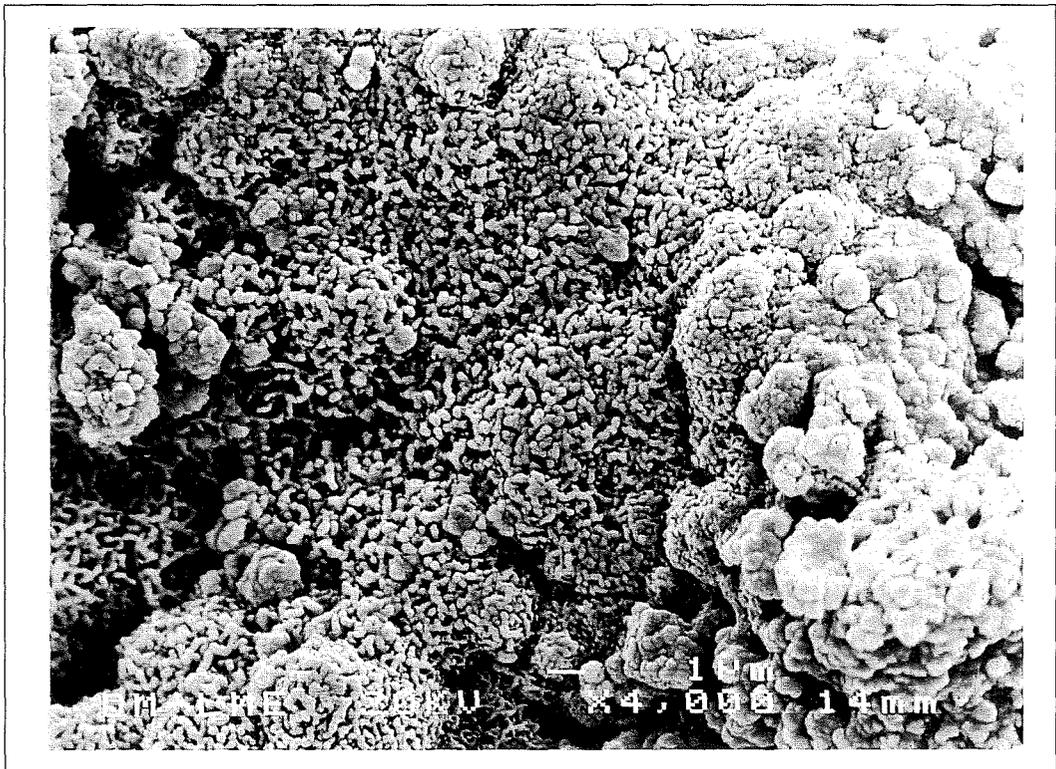


Figura 4.42. Detalle de la microestructura observada para la muestra A134 a las 8 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)

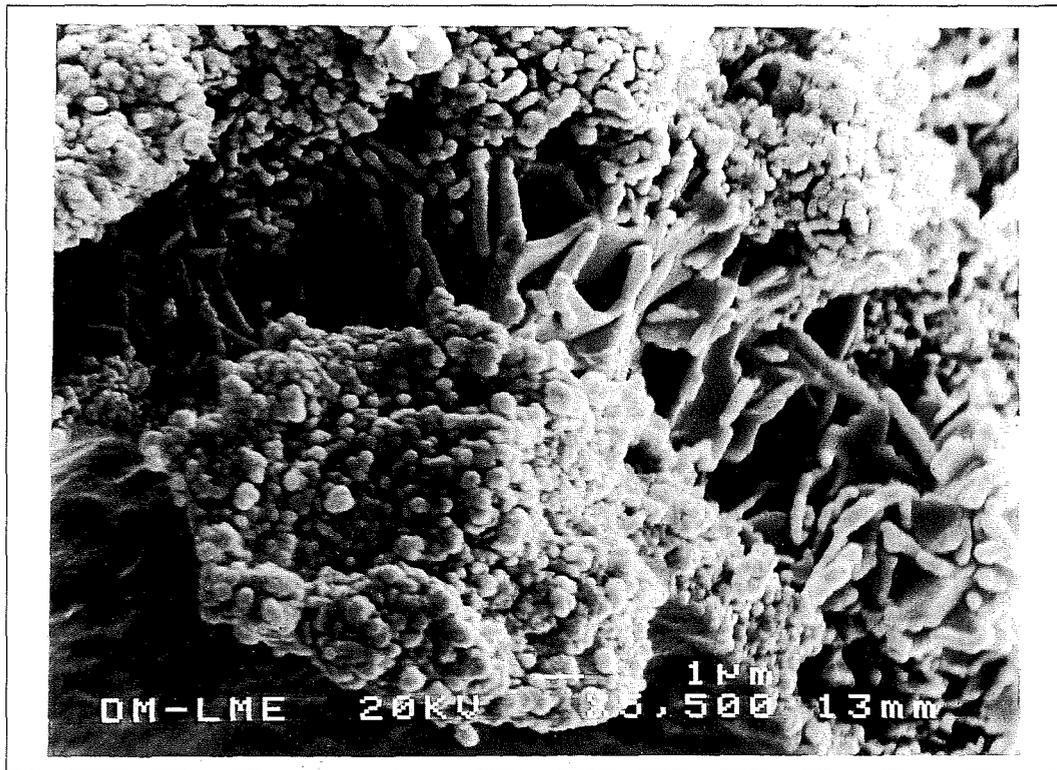


Figura 4.43. Detalle de la microestructura observada para la muestra A134 a las 16 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x5500)

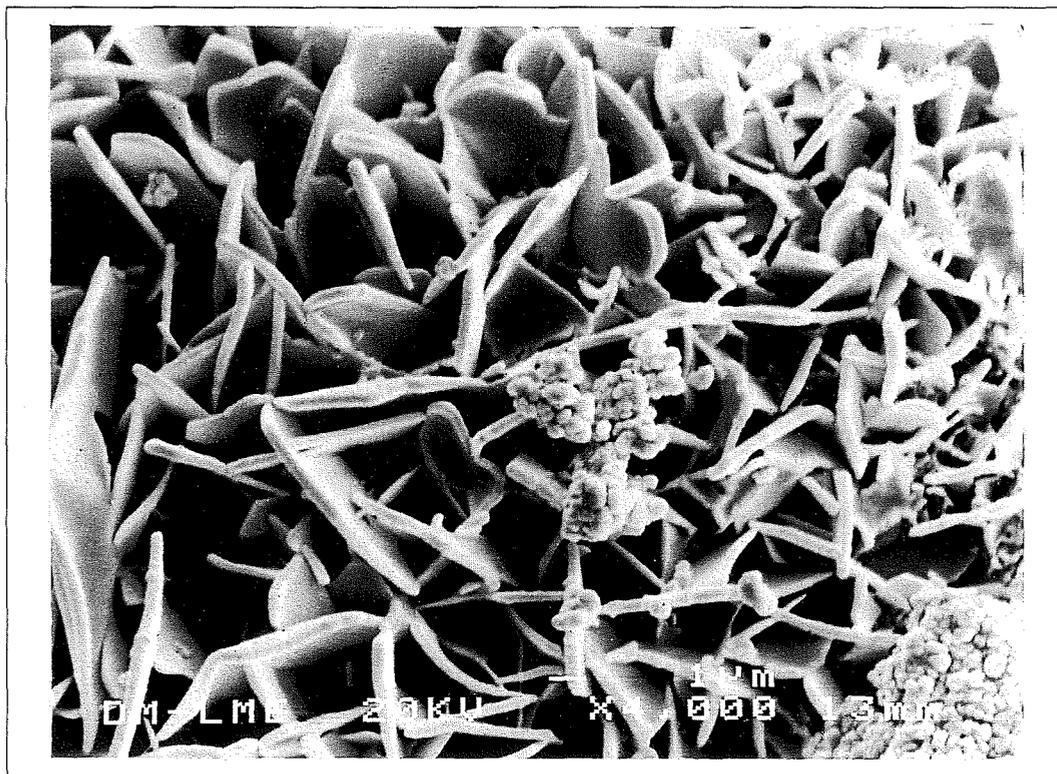


Figura 4.44. Detalle de la microestructura observada para la muestra A134 a las 32 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)



Figura 4.45. Detalle de la microestructura observada para la muestra A134 a las 64 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x2700)

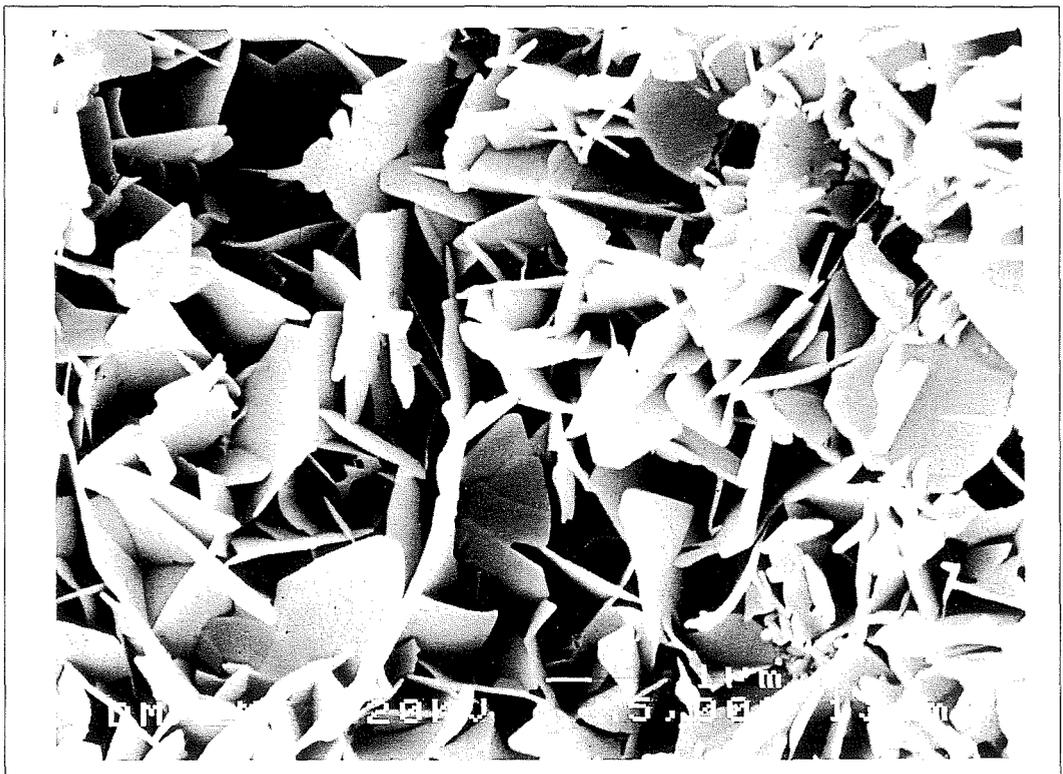


Figura 4.46. Detalle de la microestructura observada, en superficie, para la muestra A134 a las 64 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x5000)

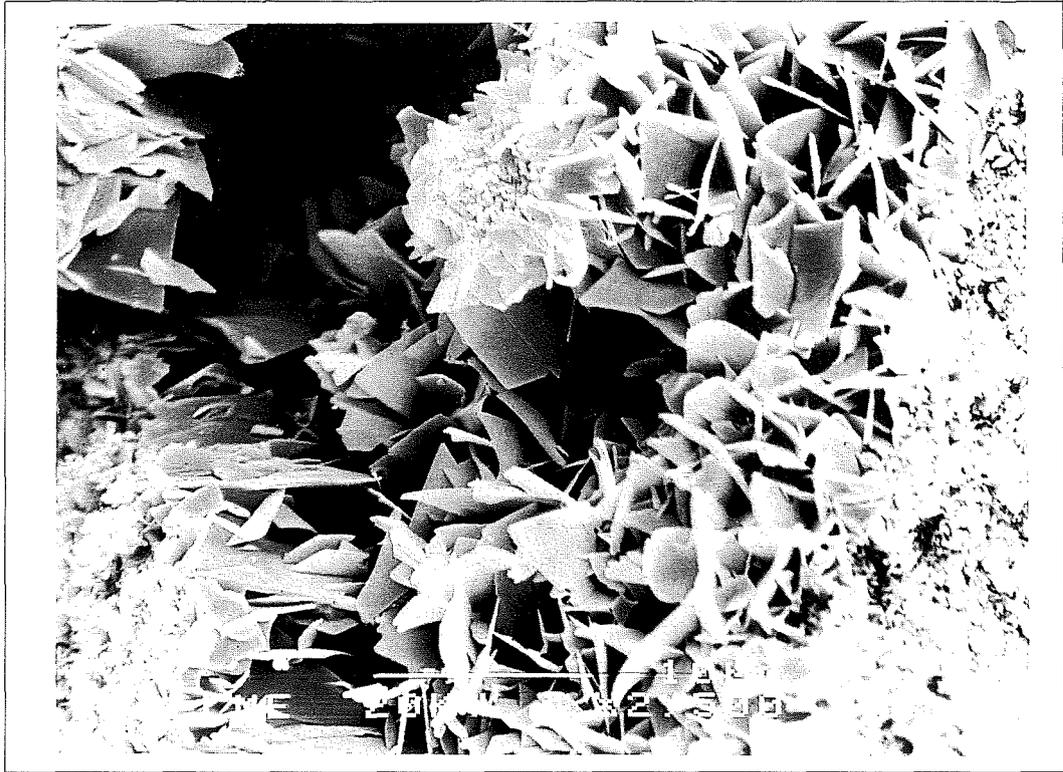


Figura 4.47. Detalle de la microestructura observada para la muestra A134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x2500)

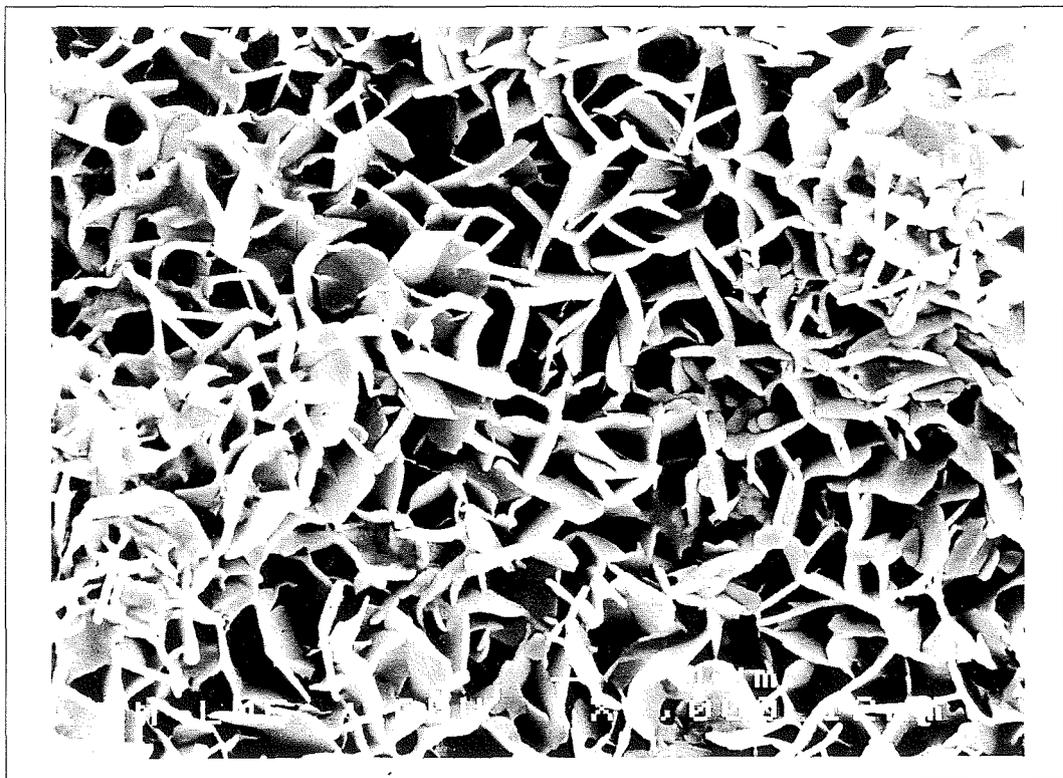


Figura 4.48. Detalle de la microestructura observada, en superficie, para la muestra A134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)

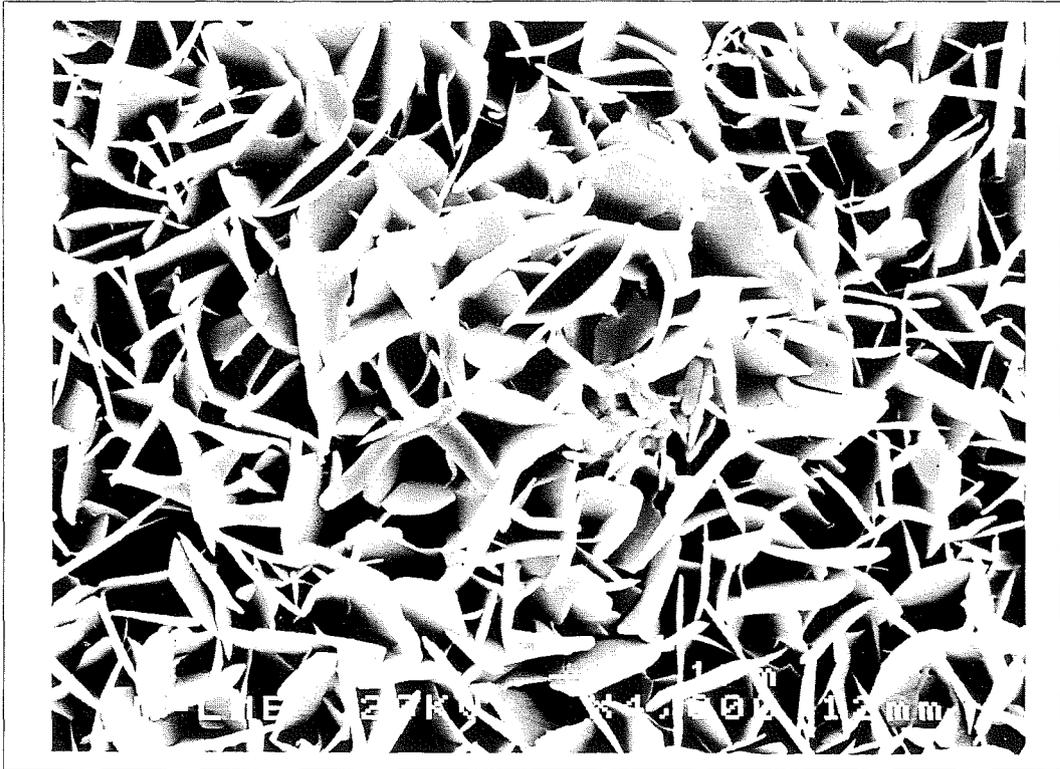


Figura 4.49. Otro detalle de la microestructura observada, en superficie, para la muestra A134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)



Figura 4.50. Detalle de los puntos de unión entre cristales observados, en superficie, para la muestra A134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x8000)

Las Figuras 4.51.-4.58. muestran la evolución con el tiempo de fraguado de la microestructura de la serie B134 (ver Tabla 4.3., pág. 99). La formulación B134 se diferencia de la formulación A134 en que aquella tiene un 10% en peso de CaCO_3 .

La Fig. 4.51. muestra que la microestructura observada, a 4000 aumentos y a las 4 horas de reacción en una solución de Ringer a 37 °C, en una superficie de fractura no se diferencia, en absoluto, de la microestructura de la Figura 4.41.

La Figura 4.52. muestra, a 4000 aumentos, que la microestructura observada a las 8 horas de fraguado tiene las mismas características generales que las observadas en la Figura 4.51. a las 4 horas de fraguado y, por lo tanto, se encuentra más retrasada que la microestructura observada en la Figura 4.42. para el mismo tiempo de fraguado. Este retraso en la evolución de la microestructura explicaría por qué la resistencia a la compresión de la formulación B134 es menor que la de la formulación A134 en esos tiempos de fraguado (ver Fig. 4.37., pág. 131).

Esta misma conclusión sería extensible para las Figuras 4.53. y 4.54. ya que, aunque muestran algún detalle de características diferentes, la microestructura encontrada, en mayor porcentaje, poseía las mismas características que la reflejada en las Figuras 4.51. y 4.52. La Figura 4.53. muestra, a 7000 aumentos y a las 16 horas de fraguado, un gran número de partículas de α -TCP rodeadas por una estructura aparentemente poco evolucionada. La Figura 4.54. muestra, a 9000 aumentos y a las 32 horas de fraguado, un detalle no habitual de una zona fuertemente integrada con placas cristalinas de un tamaño menor de 0.5 μm . La estructura más similar, en cuanto a tamaño, se encuentra para la formulación A134 a las 8 horas de fraguado. Todas las estructuras en forma de placas cristalinas encontradas para la formulación A134 a tiempos mayores de 8 horas tenían un grosor de placa de 0.5 μm y una longitud variable entre 1 y 7 μm .

La Figura 4.55. muestra, a 3000 aumentos, un aspecto característico de la superficie de fractura a las 64 horas de fraguado. En general, se detecta un mayor número de partículas de α -TCP, aparentemente, poco reaccionadas sobre un fondo de carácter arenoso. Es difícil explicar que con esta microestructura la formulación B134 alcanzó, a las 64 horas de fraguado, una mayor resistencia a la compresión que la formulación A134 sin CaCO_3 . Estas mismas características continúan observándose a las 120 horas de fraguado.

Las Figuras 4.56. y 4.57. son dos detalles, no habituales, de algunas estructuras observadas a las 120 horas de fraguado. La Figura 4.56. muestra, a 12000 aumentos, una partícula de α -TCP de 3 μm insertada sobre un fondo de características compactas. La Figura 4.57. muestra, a 9000 aumentos, otro detalle de otra zona fuertemente integrada que podría haberse originado tras la disolución completa de una partícula de α -TCP. El fondo y las paredes del molde de la partícula se hallan posiblemente recubiertos por un tapiz de cristales submicrométricos difícilmente resolubles por el equipo utilizado. Si estas estructuras se hubieran observado, habitualmente, en todas las superficies de fractura analizadas se podría explicar la mayor resistencia a la compresión de la serie B134 frente a la formulación A134 sin grandes dificultades.

Sin embargo, la Figura 4.58. muestra, a 4000 aumentos, el aspecto general encontrado en la superficie de una probeta de la serie B134, en contacto directo con una solución de Ringer a 37 °C, a las 120 horas de fraguado. Las estructuras que se observan no se diferencian de las observadas a las 4 horas de fraguado (ver Fig. 4.51.) y en nada se parecen a las observadas en la formulación A134, cuya superficie estaba recubierta totalmente de cristales en forma de placas. Es imposible explicar, en base a los resultados mostrados, que la formulación B134 posea mayor resistencia mecánica que la formulación A134 a partir de las 32 horas de fraguado, si no se postula que las formaciones granulosas y aglomeradas que se observan están verdaderamente formadas por cristales submicrométricos conectados entre sí. Para demostrar este postulado serán necesarios estudios de microscopía electrónica de alta resolución que quedan fuera del alcance de esta Tesis Doctoral.

La adición de un 10% de CaCO_3 en una mezcla de DCP + α -TCP ajustada a una relación $\text{Ca/P} = 1.34$ tuvo un efecto decisivo sobre las características microestructurales del cemento. Para obtener conclusiones más definidas es necesario apoyar estos resultados con otras técnicas experimentales.

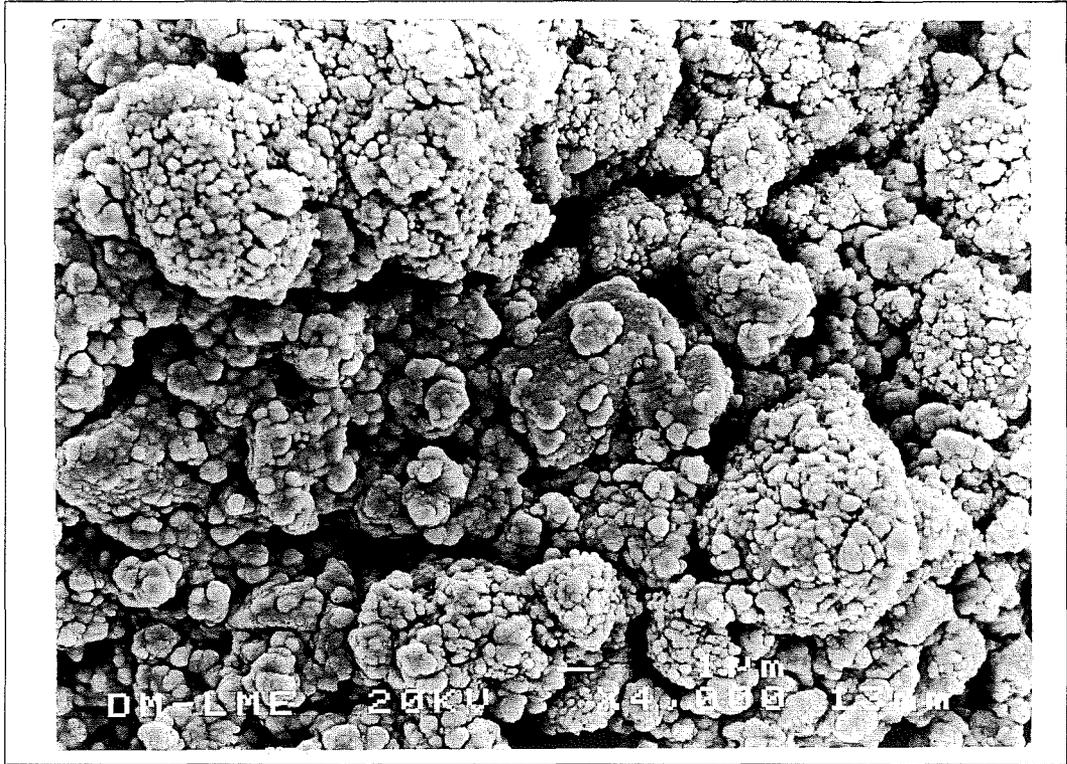


Figura 4.51. Detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 4 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)

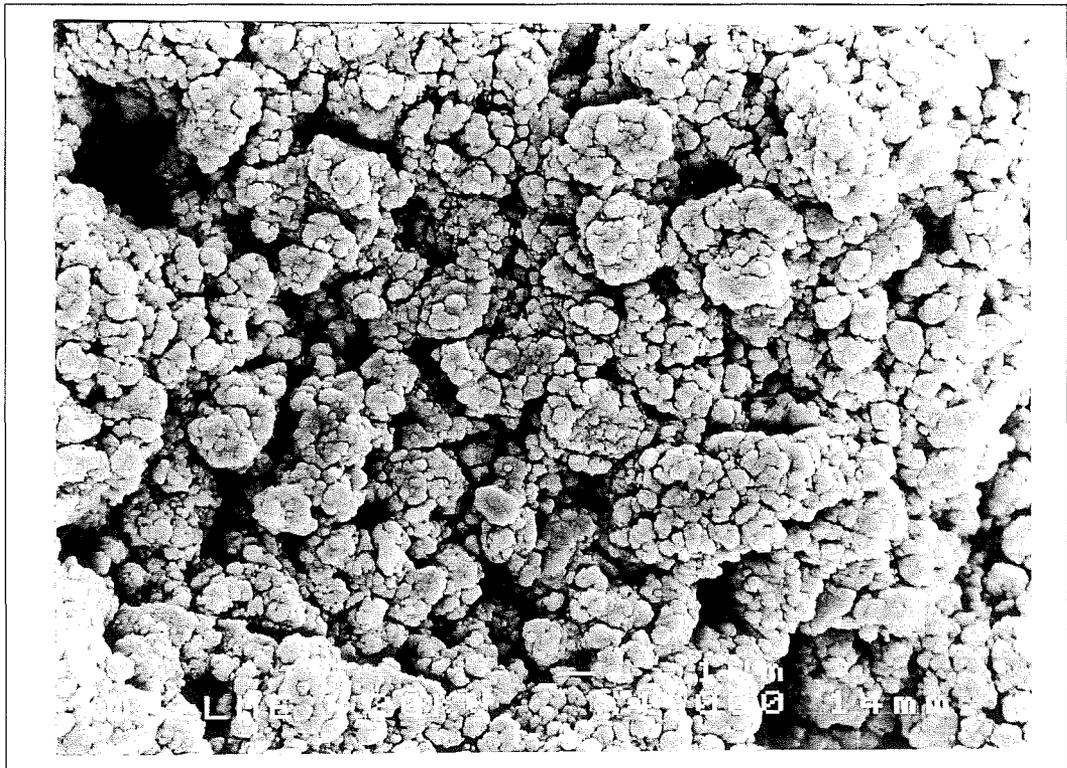


Figura 4.52. Detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 8 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)



Figura 4.53. Detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 16 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x7000)

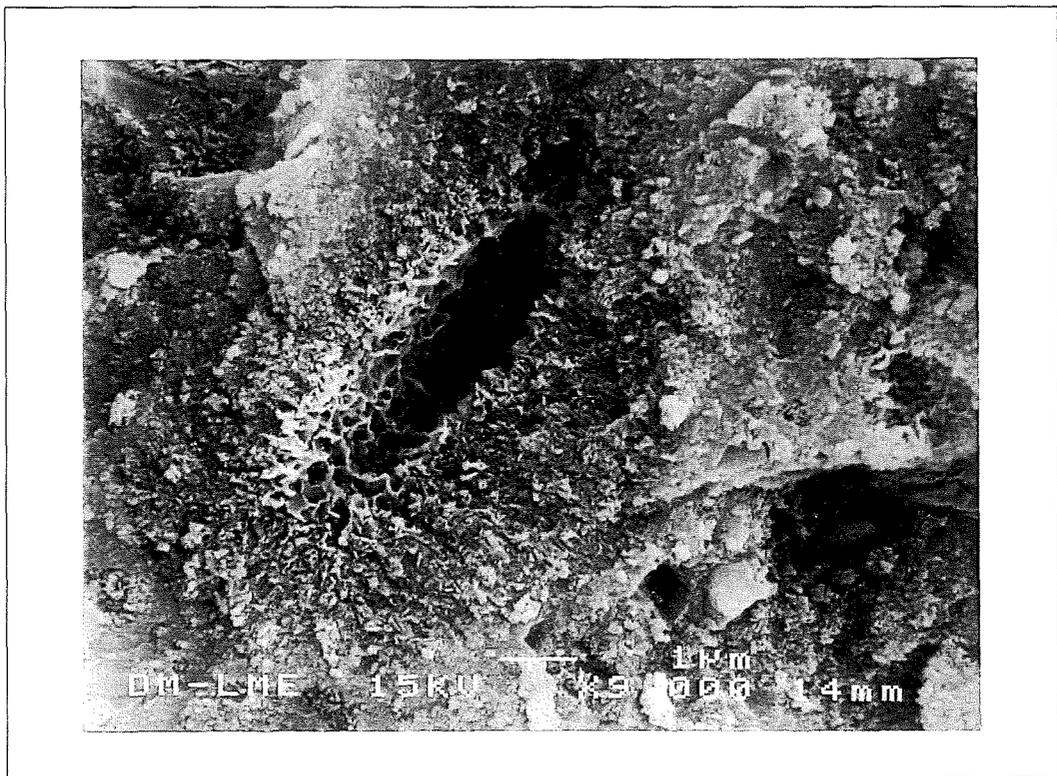


Figura 4.54. Detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 32 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x9000)

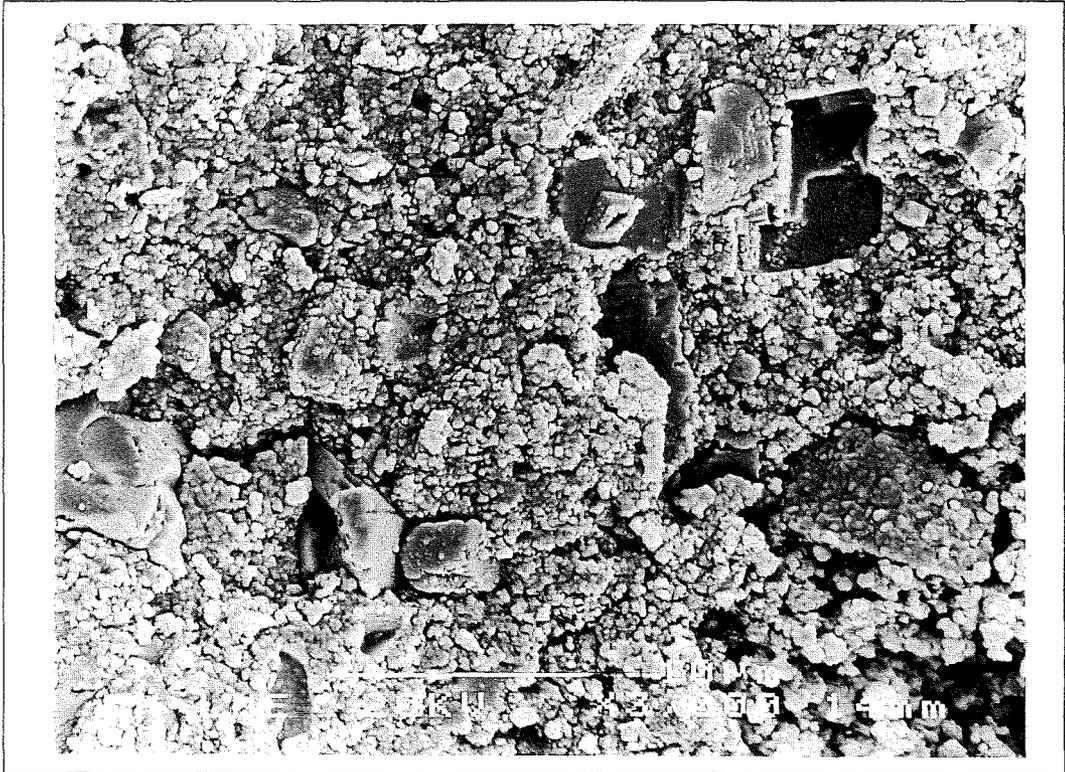


Figura 4.55. Detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 64 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x3000)

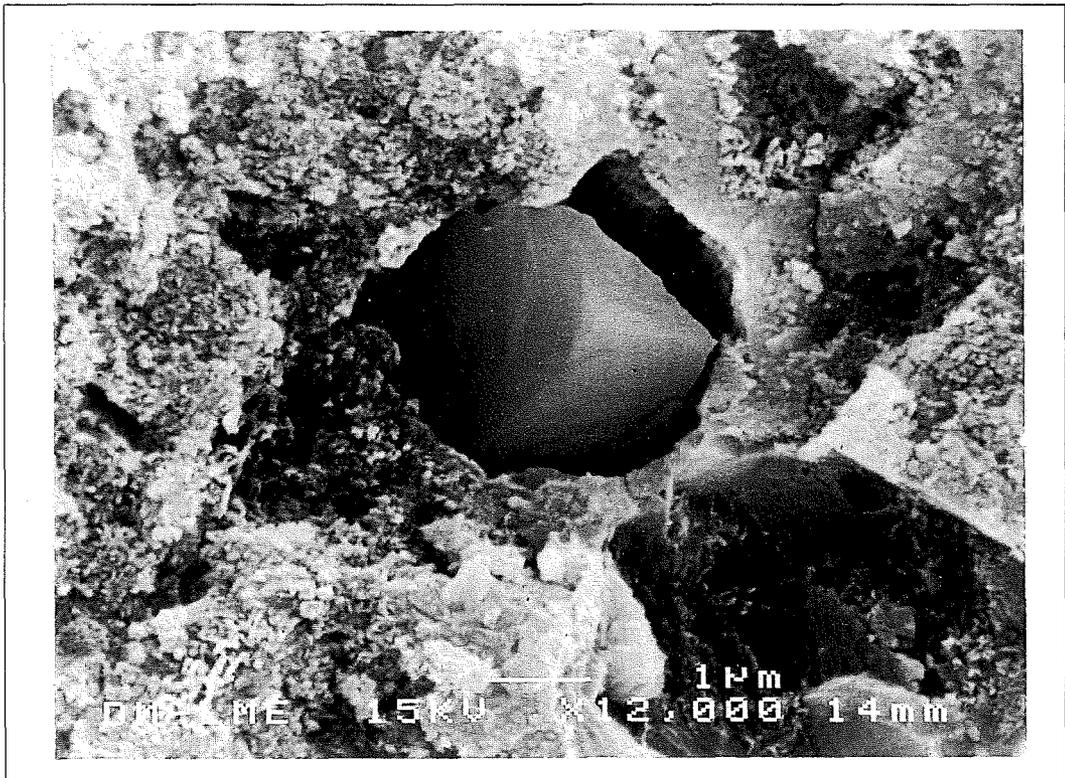


Figura 4.56. Detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x12000)

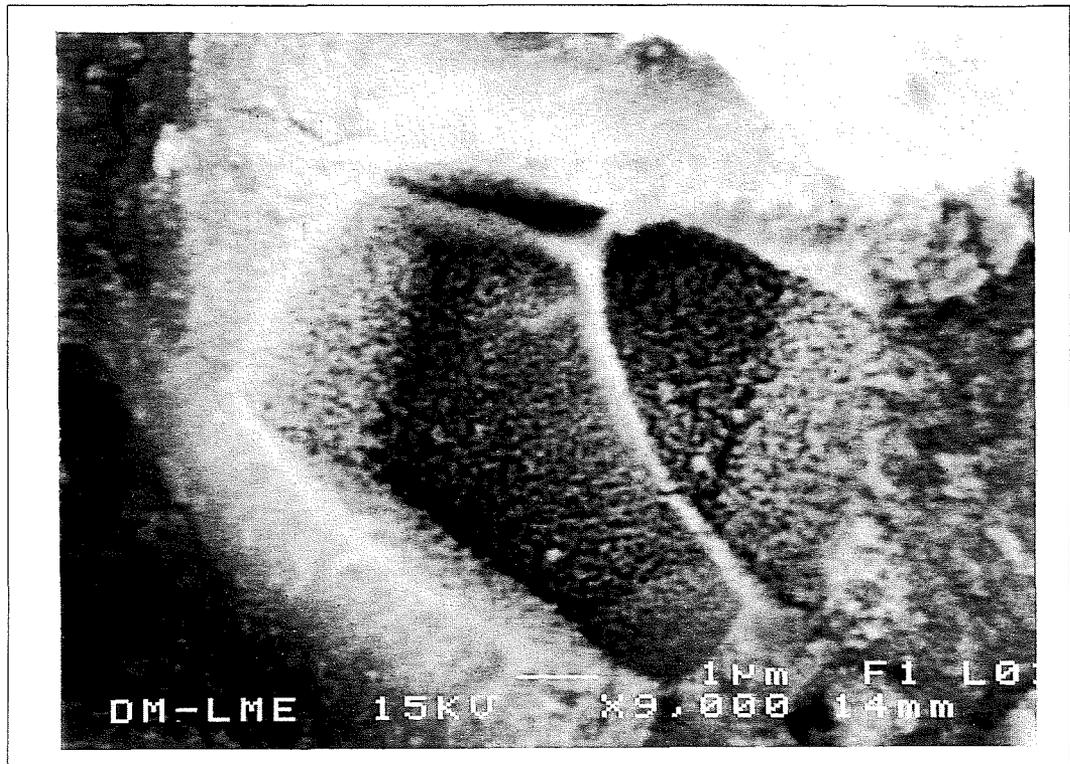


Figura 4.57. Otro detalle de la microestructura observada para la muestra B134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x9000)

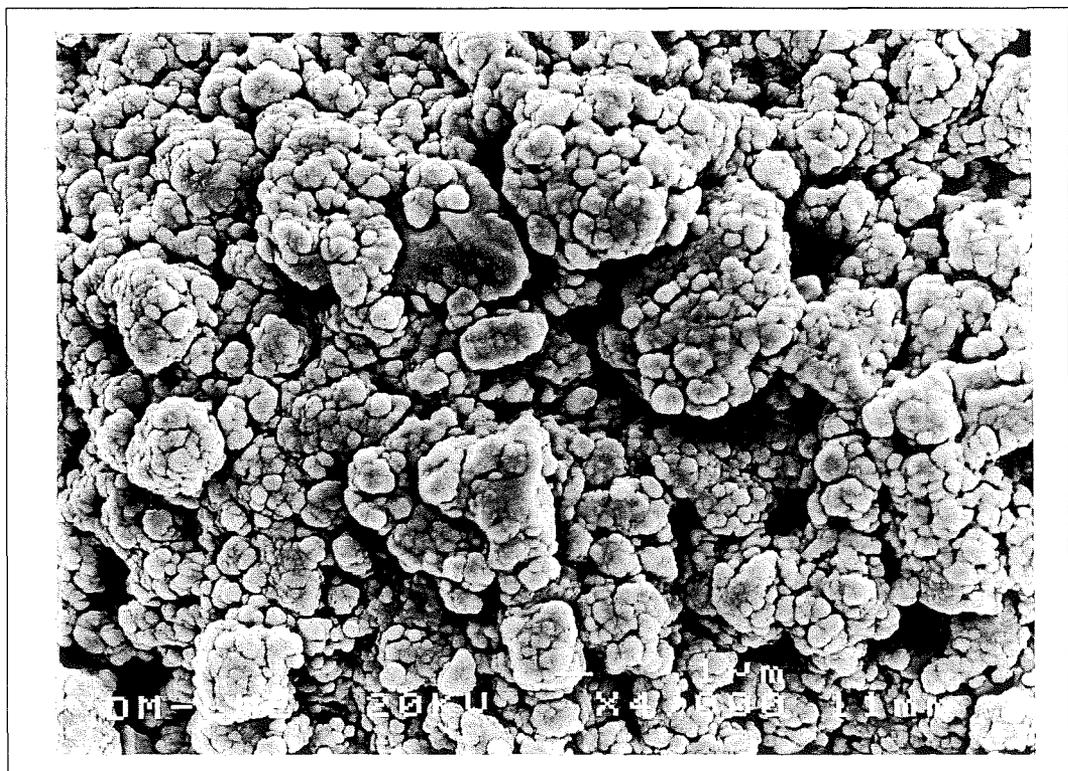


Figura 4.58. Detalle de la microestructura observada, en superficie, para la muestra B134 a las 120 horas de iniciada la reacción de fraguado. (x4000)

4.4.4.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CEMENTOS.

Algunas formulaciones se han caracterizado químicamente mediante medidas del control del pH con el tiempo, análisis de difracción de Rayos-X o por espectroscopia de infrarrojos. En los siguientes subapartados se analizan estos resultados.

4.4.4.1.- REGISTRO TEMPORAL DE LA VARIACIÓN DEL pH.

Se realizaron controles de la variación del pH con el tiempo para algunas muestras de la Tabla 4.2. en la condición de molido 9-2Bb. Las muestras se codificaron según la nomenclatura de la Tabla 4.3. y se trabajó a una relación A/P = 35 ml/g. La adquisición de datos se realizó por ordenador en un intervalo de tiempo $0 < t < 9$ h desde un valor inicial de $\text{pH} = 7$.

Se observó que para valores muy similares de la relación Ca/P se obtenían curvas muy próximas y difíciles de distinguir, tanto en la serie de muestras sin CaCO_3 como en la serie con un 10 % de CaCO_3 . Por este motivo sólo se presentan los resultados para las muestras con una relación Ca/P de 1.26, 1.34, 1.42 y 1.50. La relación Ca/P = 1.26 representa el límite inferior de variación del pH con el tiempo para todo el rango Ca/P analizado mientras que la relación Ca/P = 1.50 representa el límite superior. Entre estos dos límites se encuentran graduadas las curvas de pH con el tiempo para las distintas relaciones Ca/P. Los resultados se encuentran resumidos en las Figuras 4.59.-4.65.

La Figura 4.59. muestra los resultados obtenidos para los reactivos de la fase sólida de los cementos actuando por separado. El orden creciente de basicidad de los componentes queda establecido como $\text{PHA} < \text{DCP} < \alpha\text{-TCP} < \text{CaCO}_3$.

La disminución inicial del pH en el sistema PHA- H_2O desde $\text{pH} = 7$ hasta $\text{pH} \approx 6.25$ se debe a la disolución parcial de la PHA a este valor inicial de pH hasta alcanzar el equilibrio. Se observa que la PHA está en equilibrio estable con la solución acuosa a un valor de $\text{pH} = 6.35$.

Resultados similares se encuentran para el sistema DCP- H_2O . El incremento inicial de pH se debe a la disolución parcial del DCP a un valor de $\text{pH} = 7$ hasta alcanzar el equilibrio con la solución acuosa, siendo el valor de pH en el equilibrio de $\text{pH} = 7.5$.

El sistema α -TCP- H_2O muestra un incremento inicial del pH debido a la disolución inicial del α -TCP desde $\text{pH} = 7$ hasta $\text{pH} = 9.6$. Se observa que en el intervalo de tiempo considerado ($0 < t < 9$ h) el pH de la solución disminuye de forma gradual y quasi-constante desde $\text{pH} = 9.6$ hasta $\text{pH} = 8.6$. Esta disminución gradual y constante puede estar relacionada con un proceso de hidrólisis, aunque muy lento, del α -TCP.

El sistema CaCO_3 - H_2O muestra un incremento del pH debido a la disolución del CaCO_3 desde un valor inicial de $\text{pH} = 7$ hasta un valor de $\text{pH} = 9.8$. Seguidamente, el pH evoluciona de forma gradual hasta alcanzar un valor de $\text{pH} = 8.8$ en un tiempo de 9 horas. Esta evolución gradual está relacionada con una disminución gradual de la presión parcial de CO_2 en la solución acuosa.

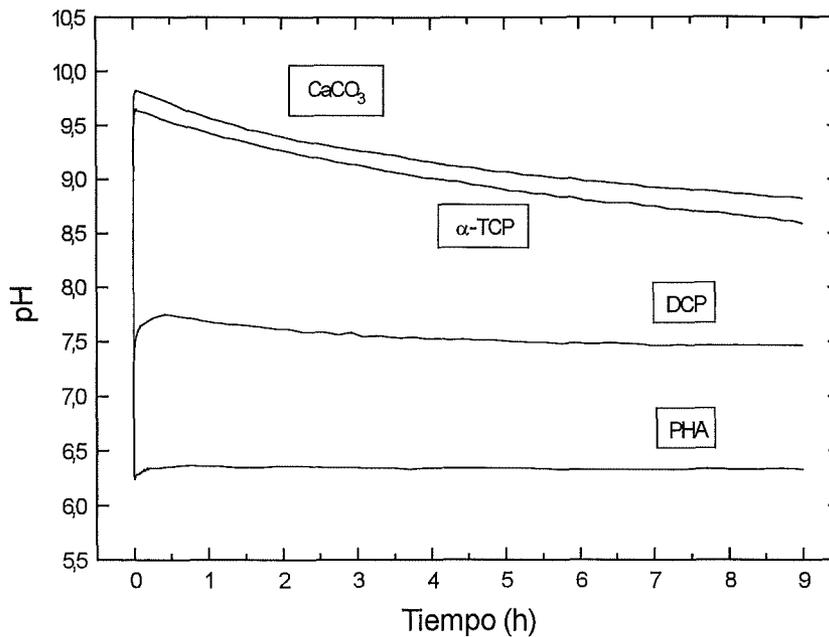


Figura 4.59. Registro de la variación del pH con el tiempo para los componentes principales de las series de cementos A y B.

A partir de las curvas de pH observadas para el DCP y el α -TCP en la Figura 4.59. se pueden obtener una serie de conclusiones, basadas exclusivamente en razonamientos termodinámicos, deducidas a partir de las isotermas de solubilidad de estos compuestos (ver Capítulo 1). Una adición creciente de α -TCP en el sistema DCP-H₂O aumentará el pH de la solución y por lo tanto acelerará los procesos de disolución-precipitación del DCP. De forma inversa, una adición creciente de DCP en el sistema α -TCP-H₂O disminuirá el pH de la solución y por lo tanto también acelerará el proceso de hidrólisis del α -TCP. Por este motivo, desde un punto de vista termodinámico, se espera que este efecto complementario pueda derivar en posibles mezclas de DCP + α -TCP para las cuales ambos efectos sean máximos.

Siguiendo este mismo razonamiento, se deduce que la adición de CaCO₃ puede ser beneficiosa para el sistema DCP-H₂O pero se muestra claramente perjudicial para el sistema α -TCP-H₂O. Un ejemplo claro en este caso ya se ha observado al analizar las curvas de endurecimiento para las muestras A150 y B150 en la Figura 4.40.

Algo parecido, pero a la inversa, sucede con el efecto de la adición de PHA en los sistemas DCP-H₂O y α -TCP-H₂O. Mientras que para el sistema DCP-H₂O la adición de PHA influye negativamente sobre el estado de sobresaturación del DCP respecto de la HA ralentizando los procesos de disolución-precipitación, para el sistema α -TCP-H₂O la adición de PHA en cantidades crecientes aumenta el estado de sobresaturación respecto de la HA y acelera los procesos de disolución y precipitación de nuevas fases. Esto se ha podido comprobar experimentalmente estudiando el efecto que la adición de PHA tiene sobre los tiempos de fraguado en determinados cementos ^(38,46,82,83,90).

La combinación de todos estos efectos en un mismo cemento proporciona muchas dificultades a la hora de poder predecir el comportamiento termodinámico de todo el sistema y muchas veces queda controlado por factores cinéticos. De todas formas se espera que una combinación determinada de estos cuatro compuestos pueda ofrecer un buen compromiso en las propiedades de fraguado y de resistencia mecánica.

La Figura 4.60. muestra la variación del pH en el intervalo $0 < t < 9$ h para los cementos codificados A126, A134, A142 y A150. Como era de esperar, la adición de un 10 % de PHA sobre un reactivo de α -TCP molido en la condición 9-2Bb (muestra A150) implica un descenso global del pH de la solución comparado con la variación observada para una muestra sólo de α -TCP molida en la misma condición (Figura 4.59.). De la misma manera, al aumentar la cantidad de DCP y disminuir la del α -TCP, de forma que la cantidad total de DCP + α -TCP se mantenga constante, se observa que el pH de las soluciones disminuye en la dirección de menos α -TCP y más DCP en la mezcla, para la misma cantidad de PHA.

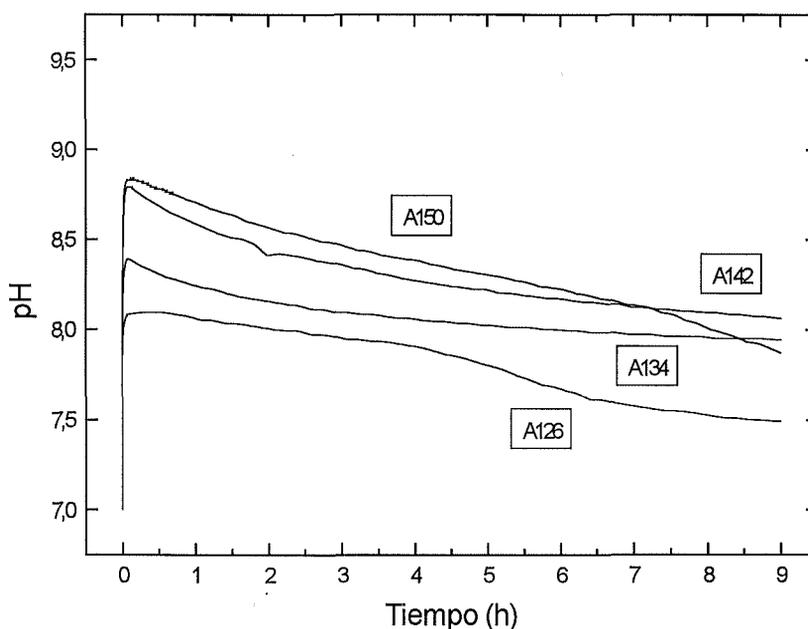


Figura 4.60. Registro de la variación del pH con el tiempo para algunas de las muestras de la serie de cemento A.

Este efecto de disminución del pH de la solución mediante el control de las cantidades de DCP y α -TCP que hay en la mezcla se ve contrarrestado en parte al añadir un 10 % de CaCO_3 sobre el total de DCP + α -TCP en todas las mezclas, como puede verse en la Figura 4.61. para los cementos B126, B134, B142 y B150. El efecto del CaCO_3 sobre el aumento del pH de la solución para cada relación Ca/P considerada puede observarse con más detalle en la serie de Figuras 4.62.-4.65.

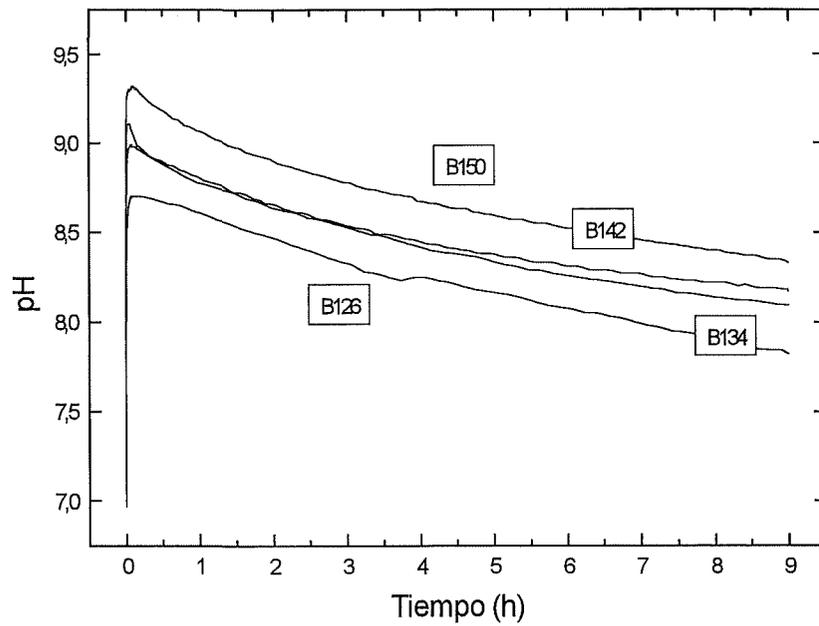


Figura 4.61. Registro de la variación del pH con el tiempo para algunas de las muestras de la serie de cemento B.

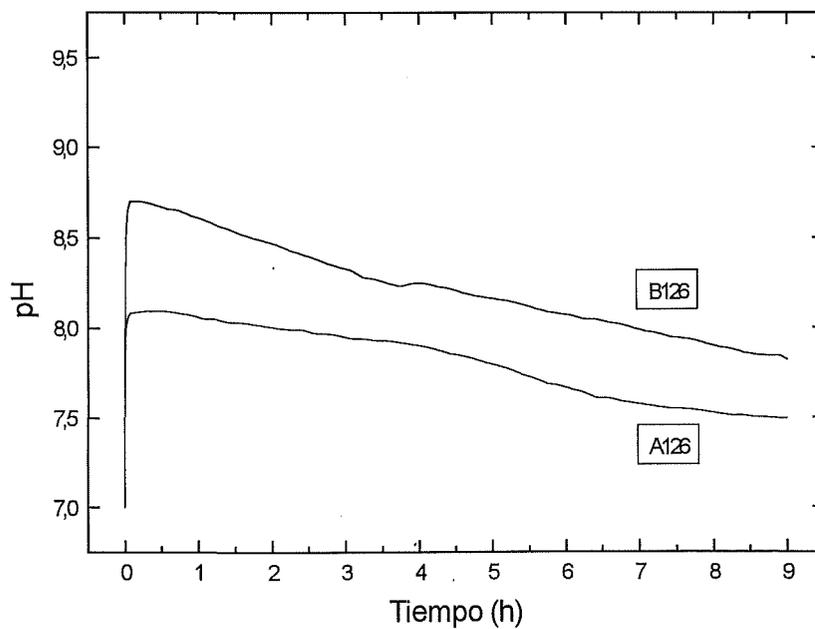


Figura 4.62. Influencia de la adición de CaCO_3 sobre la variación del pH con el tiempo para una muestra de cemento con $\text{Ca/P}=1.26$.

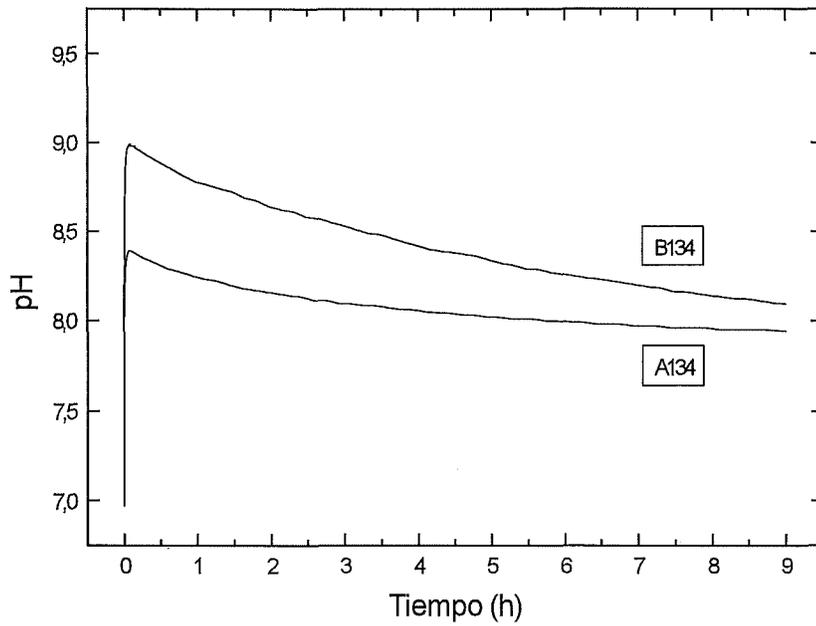


Figura 4.63. Influencia de la adición de CaCO_3 sobre la variación del pH con el tiempo para una muestra de cemento con $\text{Ca/P}=1.34$.

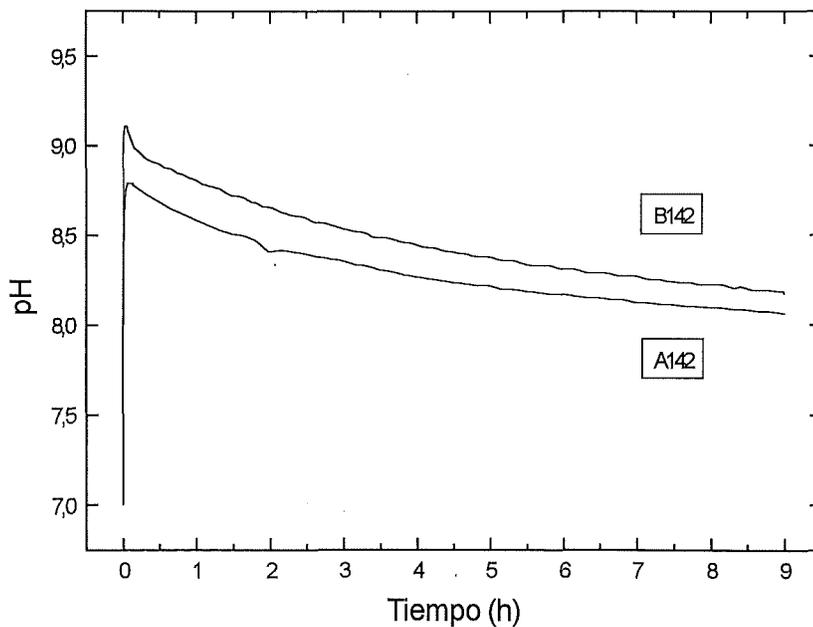


Figura 4.64. Influencia de la adición de CaCO_3 sobre la variación del pH con el tiempo para una muestra de cemento con $\text{Ca/P}=1.42$.

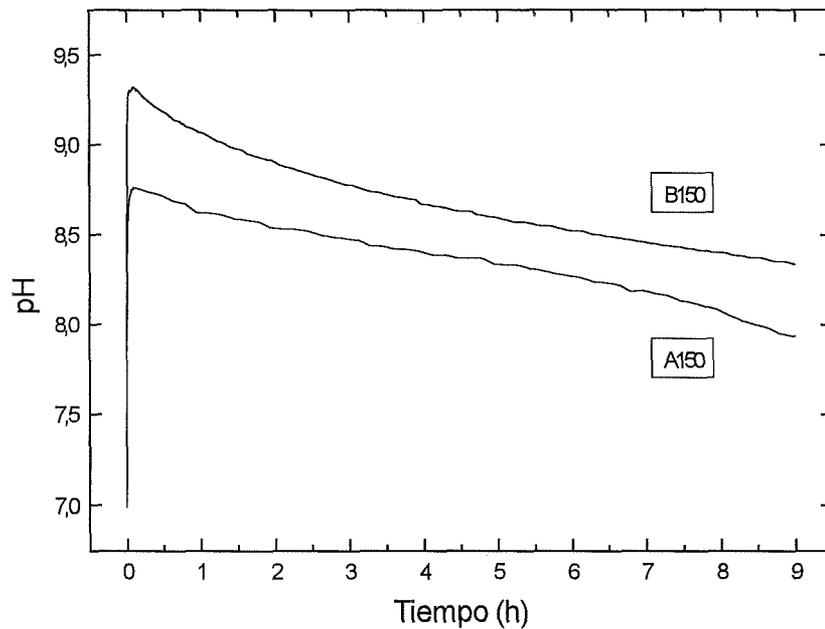


Figura 4.65. Influencia de la adición de CaCO_3 sobre la variación del pH con el tiempo para una muestra de cemento con $\text{Ca/P}=1.50$.

Como conclusión hay que decir que, en un sistema tan complicado como pueden ser estos cementos que pueden estar formados hasta por cuatro componentes (DCP + α -TCP + PHA + CaCO_3), la información que proporciona el pH es valiosa en cuanto a entender la posible estabilidad relativa de cada componente en la mezcla, pero es prácticamente imposible obtener conclusiones ciertas sobre el comportamiento futuro a nivel de propiedades de fraguado y de resistencia mecánica.

En sistemas más sencillos, de sólo dos componentes, el control del pH con el tiempo se ha mostrado suficiente a la hora de demostrar la cinética de ciertos sistemas y el orden en que cada fase controla las reacciones de fraguado^(60-62,68). Sin embargo, también en estos casos es necesario apoyar estas observaciones con medidas directas sobre las fases existentes para cada valor del tiempo de fraguado, por ejemplo, a través de DRX. Otro problema es extrapolar los resultados obtenidos en una medida de pH a una relación A/P en muchos casos más de 100 veces mayor que la relación A/P utilizada en los cementos.

Volviendo a nuestro sistema DCP + α -TCP + PHA + CaCO_3 es posible realizar alguna suposición sobre el comportamiento de las distintas mezclas si se consideran los resultados obtenidos en el Capítulo 3. En este capítulo se estudió una mezcla de DCP + α -TCP ajustada a una relación $\text{Ca/P} = 1.33$. El α -TCP contenía un 15 % de β -TCP y aunque se había molido con una rutina diferente el tamaño de partícula que se midió⁽³⁸⁾ ($P(50\%) = 5.31 \mu\text{m}$; $\text{DM} = 10.40 \mu\text{m}$) no se diferenciaba del que se utilizó en este estudio ($P(50\%) = 4.6 \mu\text{m}$; $\text{DM} = 12.0 \mu\text{m}$). Las mezclas de cemento se trabajaron a una relación $\text{A/P} = 0.30 \text{ ml/g}$ en lugar de la relación $\text{A/P} = 0.35 \text{ ml/g}$ utilizada aquí.

En el Capítulo 3 se concluyó que el DCP no había reaccionado, mientras que sólo el α -TCP se había hidrolizado para dar como producto de la reacción una CDHA. Si estos resultados son generales para todo el sistema DCP— α -TCP cabe deducir, al menos desde un punto de vista termodinámico, que la adición de CaCO_3 retardará el proceso de hidrólisis del α -TCP debido a un efecto de aumento del pH de la solución. Esta conclusión está soportada por los resultados obtenidos sobre los tiempos de fraguado (Figuras 4.22. y 4.25.) y sobre la resistencia a la compresión (Figuras 4.36.-4.40.). Sin embargo, también cabe esperar un efecto de incorporación de iones carbonato en la estructura de la CDHA ⁽⁴⁾ que podría ser responsable del incremento en la resistencia final de los cementos. Para poder confirmar estas hipótesis es necesario realizar estudios de DRX e IR.

4.4.4.2.- DETERMINACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LAS FASES PRESENTES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En este apartado se presentan los resultados de DRX obtenidos a partir del análisis de una serie de muestras. En las Figuras 4.66.-4.74. se representan los difractogramas indexados, en el intervalo $25 \leq (2\theta)^\circ \leq 35$, respecto del DCP y de la CDHA de las muestras de la serie 9-4Bb, A/P = 0.30 ml/g y $1.26 \leq \text{Ca/P} \leq 1.42$ envejecidas en una solución de Ringer a 37 °C durante 24 h.

Es importante hacer notar que en todas estas muestras no se detectó la presencia de α -TCP al cabo de 24 h de reacción. Desde este punto de vista la condición de molido 9-4Bb (P(50%) = 3 μm ; DM = 8 μm ; S = 7.24 m^2/g) para el α -TCP confirma que un tamaño de partícula pequeño con una gran superficie específica de reacción acelera los procesos de disolución-precipitación de esta fase ⁽¹²²⁾. Cabe recordar sin embargo, que el problema principal que presentaban las muestras preparadas a esta condición era el alto valor obtenido para el tiempo de cohesión, que las hacía impracticables desde un punto de vista de aplicación clínica. A pesar de todo, esta vía de investigación se muestra muy interesante si se consiguen controlar de alguna manera los tiempos de cohesión.

Si se analiza cómo varía la intensidad del pico más intenso del DCP ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 1\bar{1}2$; $(2\theta) = 30.20^\circ$) y de la CDHA ($I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 211$; $(2\theta) = 31.82^\circ$) en función de la relación Ca/P de las mezclas de DCP + α -TCP se obtienen los resultados de la Figura 4.75. La intensidad del DCP decrece linealmente a medida que aumenta la relación Ca/P de la mezcla mientras que la intensidad de la CDHA aumenta a medida que crece la relación Ca/P. Los resultados de la regresión lineal a una ecuación de la forma $y = A + B \cdot x$ se muestran en las Ecuaciones (4.4) y (4.5) con un coeficiente de correlación para el DCP de $r^2 = 0.99303$ y para la CDHA de $r^2 = 0.95559$.

$$I_{\text{DCP}} = (5564 \pm 222) - (3689 \pm 166) \cdot [\text{Ca/P}] \quad (4.4)$$

$$I_{\text{CDHA}} = -(942 \pm 191) + (1223 \pm 143) \cdot [\text{Ca/P}] \quad (4.5)$$

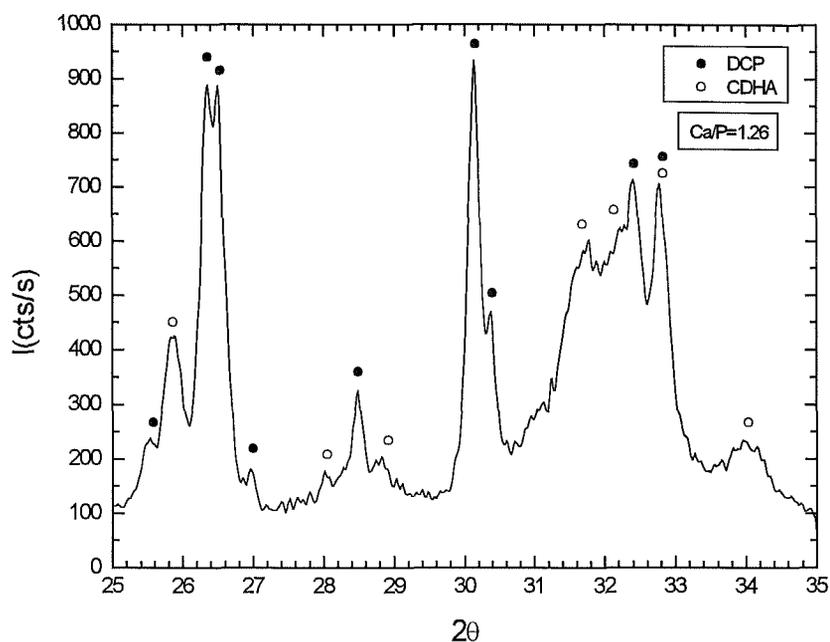


Figura 4.66. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.26$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

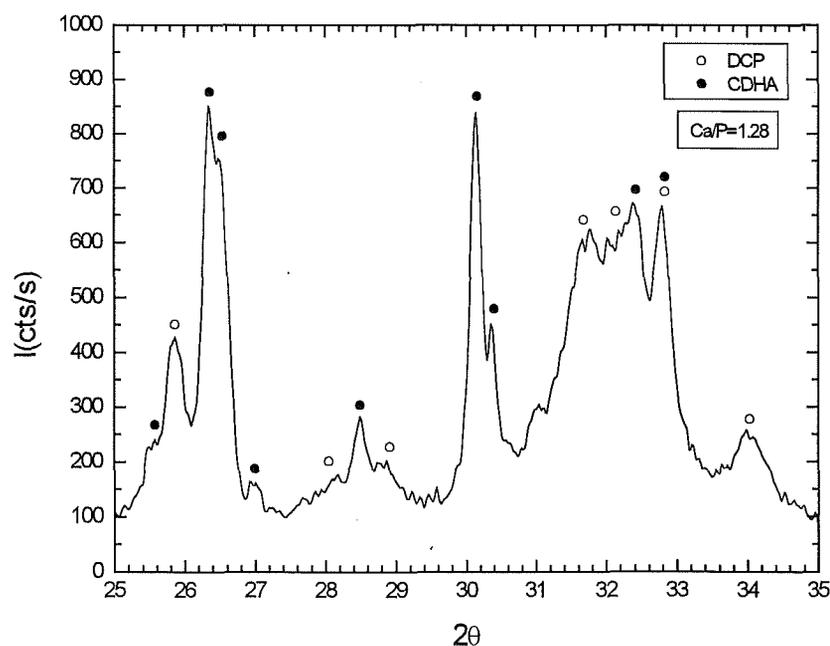


Figura 4.67. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.28$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

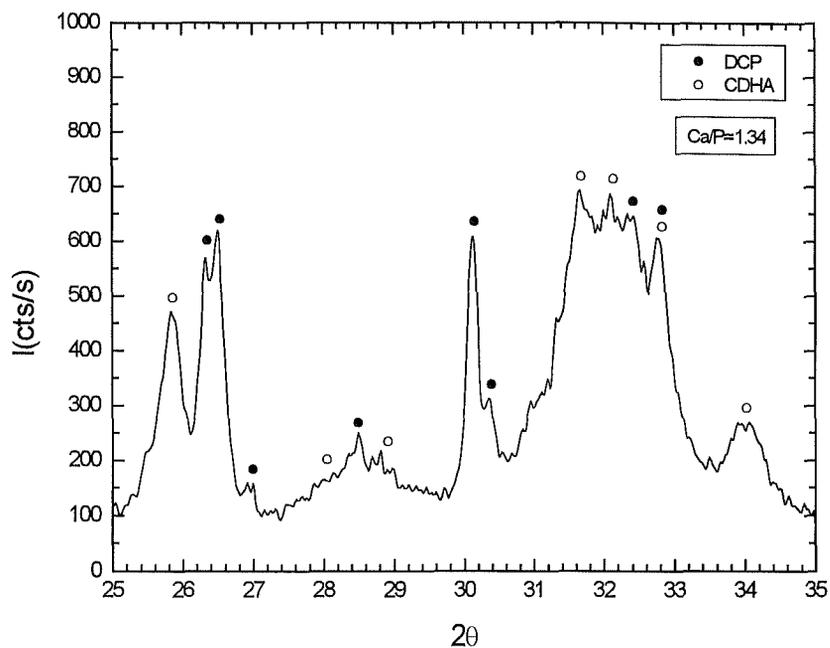


Figura 4.70. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.34$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

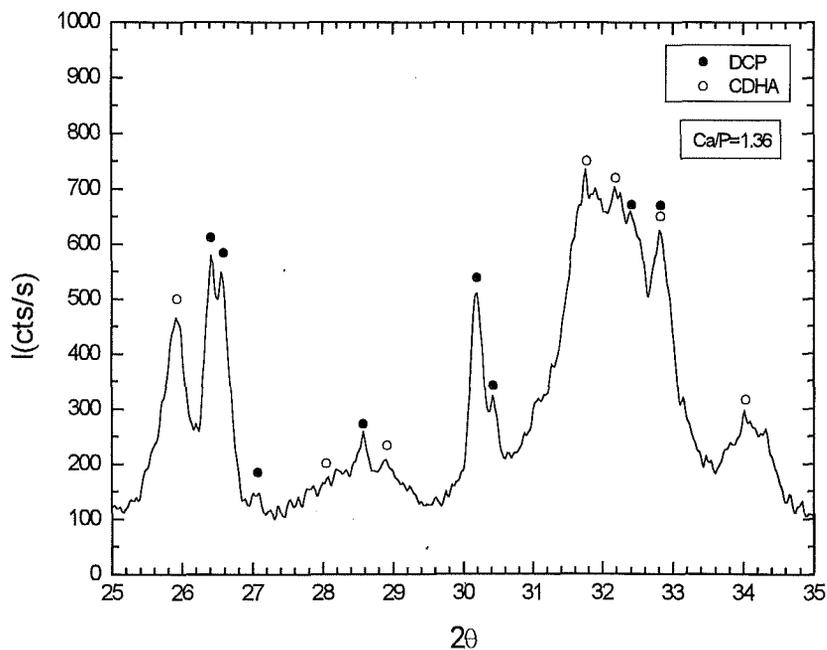


Figura 4.71. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.36$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

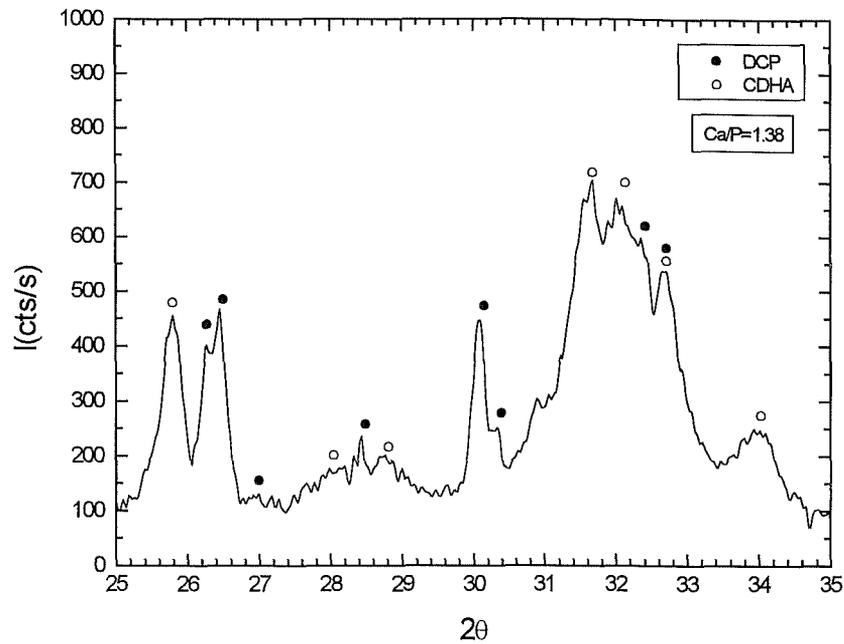


Figura 4.72. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.38$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

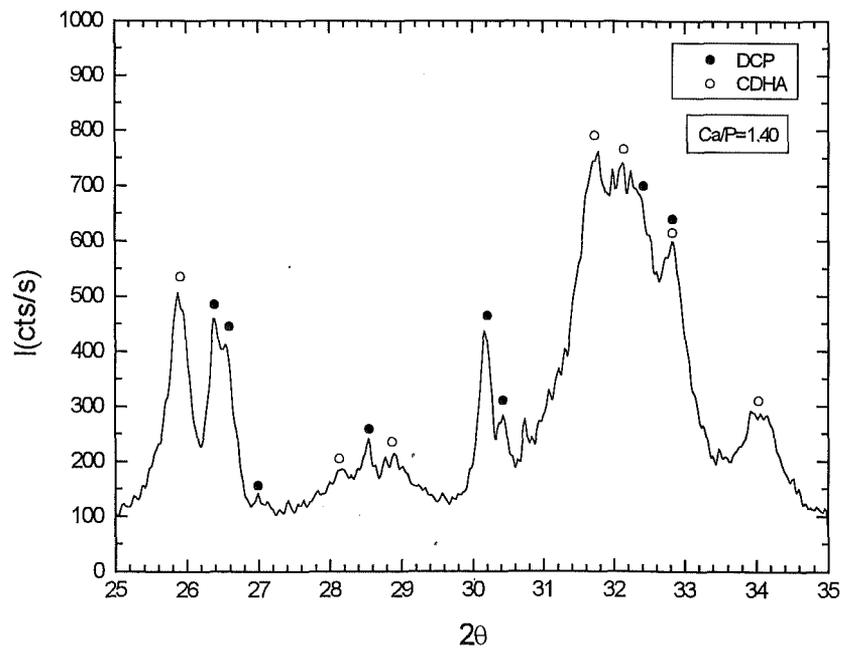


Figura 4.73. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.40$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

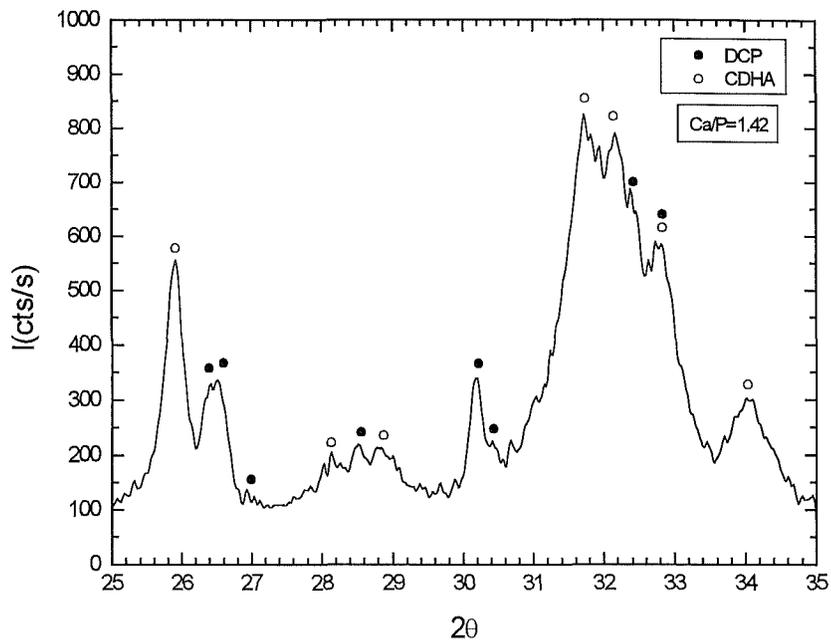


Figura 4.74. Patrón de difracción de la muestra $Ca/P=1.42$ a las 24 horas de reacción en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

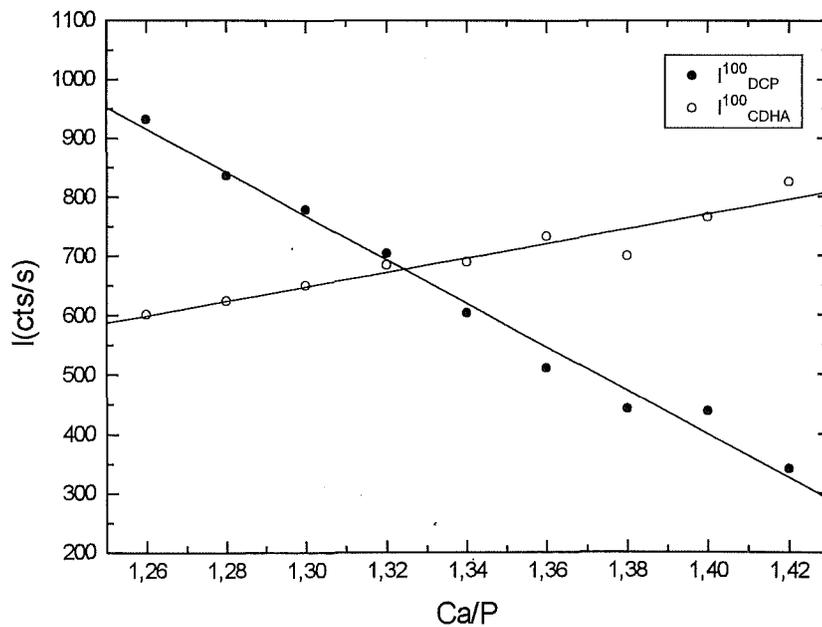


Figura 4.75. Intensidad de los picos 100 del DCP y de la CDHA vs. la relación Ca/P , a las 24 horas de reacción en solución de Ringer a $37^{\circ}C$, en las condiciones $A/P=0.30$ y molido del α -TCP Mill=9-4Bb.

A partir de estos resultados es posible plantear una serie de hipótesis:

- El DCP no reaccionó, al menos en el período de tiempo $0 \leq t \leq 24$ h.
- El α -TCP reaccionó totalmente en CDHA en un tiempo $t \leq 24$ h.

Para demostrar estas hipótesis hay que considerar cómo varía la intensidad de una línea de difracción de una fase determinada con su contenido en peso en la mezcla total. Si suponemos que las dos hipótesis anteriores son ciertas, el problema que se nos plantea a las 24 h de reacción se resume a un problema de DRX de una mezcla de dos fases que se encuentran en la mezcla en distintas proporciones según sea la relación Ca/P. Este es un problema de DRX, cuya solución para una mezcla de dos fases cualesquiera α y β se resume en las Ecs. (4.6) y (4.7) ⁽¹²⁶⁾:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^P} = \frac{M_{\alpha} \cdot \omega_{\alpha}}{M_{\beta} + (M_{\alpha} - M_{\beta}) \cdot \omega_{\alpha}} \quad (4.6)$$

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta}^P} = \frac{M_{\beta} \cdot \omega_{\beta}}{M_{\alpha} - (M_{\alpha} - M_{\beta}) \cdot \omega_{\beta}} \quad (4.7)$$

Donde: I_{α}^P es la intensidad de un determinado pico de difracción hkl de la fase α en una muestra pura de α ; I_{α} es la intensidad de ese mismo pico hkl en una mezcla de $\alpha + \beta$; M_{α} es el coeficiente de absorción másico de la fase α ; y ω_{α} es la fracción en peso de la fase α en la mezcla. I_{β}^P , I_{β} , M_{β} y ω_{β} tienen el mismo significado anterior cambiando α por β .

Estas ecuaciones permiten cuantificar el contenido de una determinada fase en una mezcla bifásica si se conocen los coeficientes de absorción másicos de ambas fases. En nuestro caso las Ecs. (4.6) y (4.7) se escriben como:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^P} = \frac{M_{\text{DCP}} \cdot \omega_{\text{DCP}}}{M_{\text{CDHA}} + (M_{\text{DCP}} - M_{\text{CDHA}}) \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.8)$$

$$\frac{I_{\text{CDHA}}}{I_{\text{CDHA}}^P} = \frac{M_{\text{CDHA}} \cdot \omega_{\text{CDHA}}}{M_{\text{DCP}} - (M_{\text{DCP}} - M_{\text{CDHA}}) \cdot \omega_{\text{CDHA}}} \quad (4.9)$$

Los coeficientes de absorción másicos del DCP y de la CDHA se pueden calcular considerando que el coeficiente de absorción de un compuesto es la suma ponderada de los coeficientes de absorción de los elementos atómicos que lo componen:

$$M = \sum_i \omega_i \cdot M_i \quad (4.10)$$

donde w_i es la fracción en peso de un elemento atómico del compuesto y M_i el coeficiente de absorción de este átomo.

Teniendo en cuenta que los coeficientes de absorción másicos de los átomos del DCP (CaHPO_4) y de la CDHA ($\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$) valen para la K_α del Cu, $M_{\text{H}} = 0.3912 \text{ cm}^2/\text{g}$, $M_{\text{O}} = 11.03 \text{ cm}^2/\text{g}$, $M_{\text{P}} = 77.28 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $M_{\text{Ca}} = 171.4 \text{ cm}^2/\text{g}$ ⁽¹²⁶⁾, se obtienen los siguientes valores para los coeficientes de absorción de los compuestos de DCP y de CDHA: $M_{\text{DCP}} = 73.27 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $M_{\text{CDHA}} = 84.97 \text{ cm}^2/\text{g}$. Sustituyendo estos valores en las Ecs. (4.8) y (4.9) se obtienen las siguientes expresiones teóricas:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^{\text{P}}} = \frac{73.27 \cdot \omega_{\text{DCP}}}{84.97 - 11.7 \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.11)$$

$$\frac{I_{\text{CDHA}}}{I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}} = \frac{84.97 \cdot \omega_{\text{CDHA}}}{73.27 + 11.7 \cdot \omega_{\text{CDHA}}} \quad (4.12)$$

Estas expresiones nos dan las curvas teóricas de calibración de una mezcla de DCP y CDHA como una relación de funcionalidad entre el cociente de la intensidad de cualquier pico de difracción de una fase respecto del que se mediría para ese mismo pico si sólo estuviera esa fase y su fracción en peso en la mezcla.

Sin embargo, los coeficientes de absorción del DCP y de la CDHA no son muy diferentes y por lo tanto estas curvas teóricas no se diferencian demasiado de la curva que resulta de suponer $M_{\text{DCP}} \approx M_{\text{CDHA}}$ en la Ec. (4.8) y (4.9):

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^{\text{P}}} = \omega_{\text{DCP}} \quad (4.13)$$

$$\frac{I_{\text{CDHA}}}{I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}} = \omega_{\text{CDHA}} \quad (4.14)$$

En la Figura 4.76. se representan las curvas teóricas de las Ecs.(4.11) y (4.12) junto con las curvas de las Ecs. (4.13) y (4.14) para un caso general.

Las intensidades de los picos seleccionados se miden experimentalmente a partir de los difractogramas de las Figuras (4.66)-(4.74) y están resumidas en la Fig. (4.75). A partir de la recta de regresión lineal para el DCP se puede estimar el valor de $I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ si se extrapola para el valor de la relación $\text{Ca/P} = 1$, que sería el correspondiente a una muestra pura de DCP. Análogamente, se puede estimar el valor de $I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}$ extrapolando la recta de regresión lineal de la CDHA para un valor de $\text{Ca/P} = 1.50$, que sería el correspondiente a una muestra de CDHA pura. A partir de las Ecs. (4.4) y (4.5) se obtienen los valores $I_{\text{DCP}}^{\text{P}} = 1875 \text{ cts/s}$ y $I_{\text{CDHA}}^{\text{P}} = 893 \text{ cts/s}$.

En la Tabla 4.7. se resumen los valores experimentales de la intensidad medida para el DCP y la CDHA junto con el valor estimado del cociente $I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ y $I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}$ para cada valor de la relación Ca/P.

Tabla 4.7.
Valores experimentales de I_{DCP} y I_{CDHA} y valores estimados de $(I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}})$ y $(I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{P}})$ para cada valor de Ca/P

Ca/P	I_{DCP}	I_{CDHA}	$(I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}})$	$(I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{P}})$
1.42	340	825	0.18	0.92
1.40	437	765	0.23	0.86
1.38	442	700	0.24	0.78
1.36	511	734	0.27	0.82
1.34	605	690	0.32	0.77
1.32	705	685	0.38	0.77
1.30	778	650	0.41	0.73
1.28	836	624	0.45	0.70
1.26	931	601	0.50	0.67

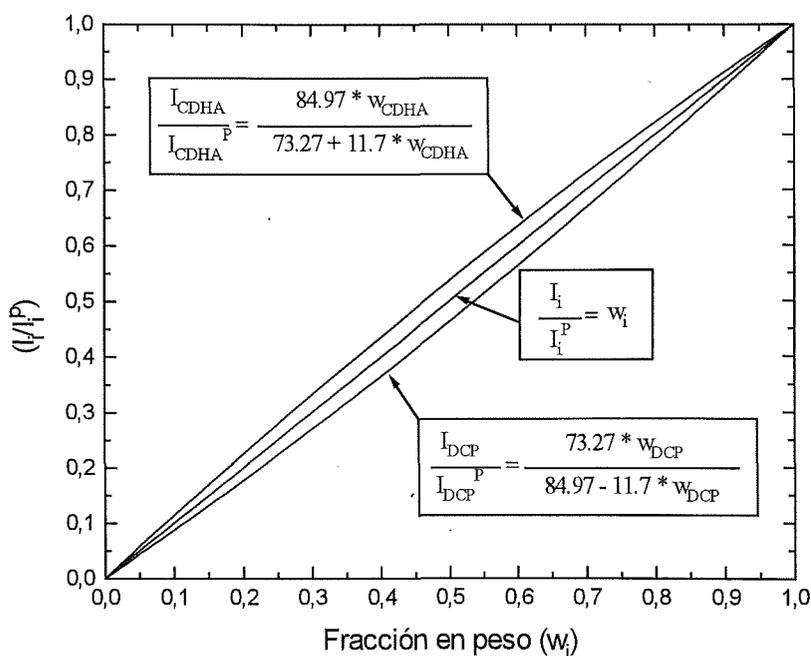


Figura 4.76. Representación de las curvas teóricas de calibración para un sistema formado por dos fases de DCP y CDHA.

Las fracciones en peso de DCP y de CDHA que hay en la mezcla de DCP + CDHA a las 24 h de reacción se pueden calcular si se supone que el DCP no reaccionó y que el α -TCP reaccionó totalmente para dar una CDHA. En este caso, la reacción de fraguado está controlada por la siguiente reacción química:



y por lo tanto la masa de CDHA está relacionada con la masa de α -TCP a partir de la relación estequiométrica:

$$m_{\text{CDHA}} = \frac{M_{\text{CDHA}}}{3 \cdot M_{\alpha\text{-TCP}}} \cdot m_{\alpha\text{-TCP}} \quad (4.16)$$

donde $M_{\text{CDHA}} = 948.56$ g/mol y $M_{\alpha\text{-TCP}} = 310.18$ g/mol son las respectivas masas moleculares de la CDHA y del α -TCP.

La Tabla 4.8. resume, para cada valor de la relación Ca/P, la cantidad de DCP (m_{DCP}) y de α -TCP ($m_{\alpha\text{-TCP}}$) que había originalmente en las mezclas (ver Tabla 4.1), la cantidad de CDHA (m_{CDHA}) que corresponde a la cantidad de α -TCP según la Ec. (4.16) y los nuevos porcentajes de DCP (w_{DCP}) y CDHA (w_{CDHA}) calculados a partir de las nuevas cantidades de DCP y CDHA.

Tabla 4.8.
Valores de m_{DCP} (g), $m_{\alpha\text{-TCP}}$ (g), m_{CDHA} (g) y nuevos porcentajes de w_{DCP} y w_{CDHA} para cada valor de Ca/P

Ca/P	m_{DCP} (g)	$m_{\alpha\text{-TCP}}$ (g)	m_{CDHA} (g)	w_{DCP}	w_{CDHA}
1.42	4.295	25.705	26.203	0.14	0.86
1.40	5.396	24.604	25.080	0.18	0.82
1.38	6.509	23.491	23.946	0.21	0.79
1.36	7.630	22.370	22.803	0.25	0.75
1.34	8.763	21.237	21.648	0.29	0.71
1.32	9.912	20.088	20.477	0.33	0.67
1.30	11.071	18.929	19.296	0.37	0.63
1.28	12.245	17.755	18.099	0.40	0.60
1.26	13.419	16.581	16.902	0.44	0.56

Por último, para demostrar la bondad de las hipótesis sobre la no reactividad del DCP y la conversión total del α -TCP en CDHA, sólo queda representar en la gráfica de la Figura 4.76. los datos experimentales de las Tablas 4.7. y 4.8. ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ frente a w_{DCP} y $I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}$ frente a w_{CDHA}). Los resultados obtenidos están reflejados en la Figura 4.77.

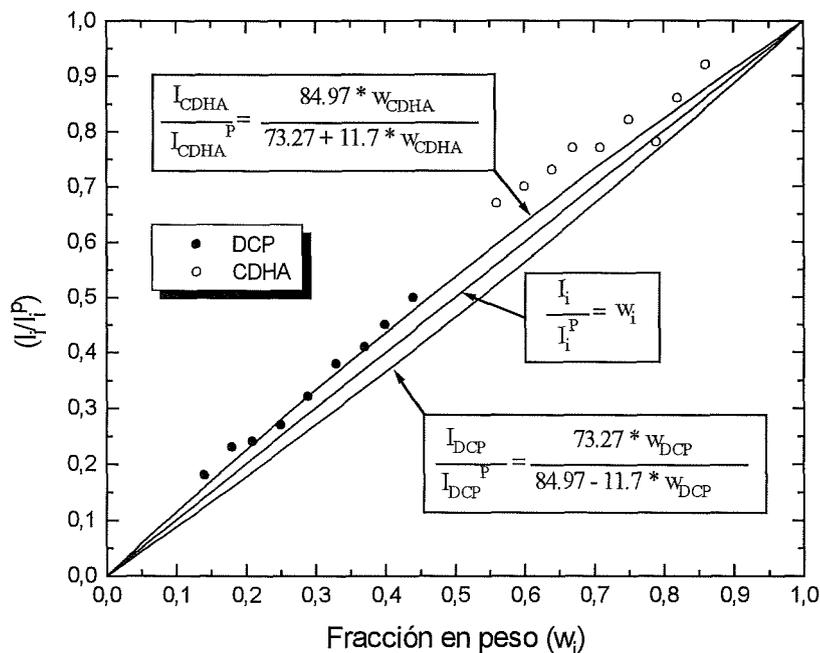


Figura 4.77. Representación de las curvas teóricas de calibración junto con los puntos experimentales de las Tablas 4.7. y 4.8. ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ frente a w_{DCP} y $I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}$ frente a w_{CDHA}).

Los datos experimentales del DCP están sobrevalorados respecto de su curva teórica posiblemente debido a una infravaloración del valor real de $I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ ya que todos los puntos experimentales de I_{DCP} corresponden a valores $w_{\text{DCP}} < 0.45$, de tal forma que pequeñas variaciones en las medidas de la intensidad de difracción pueden dar lugar a pequeñas variaciones en el valor de la pendiente de la curva de regresión lineal que sí den una diferencia importante en el valor de extrapolación de $I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ para $\text{Ca/P} = 1$ (Ec. (4.4)). No sucede lo mismo para el valor de $I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}$ calculado a partir de su recta de regresión (Ec. (4.5)) ya que los valores de I_{CDHA} corresponden a valores $0.55 < w_{\text{CDHA}} < 0.86$, y por lo tanto no muy alejados del valor que se extrapola ($w_{\text{CDHA}} = 1$).

De hecho, la curva de regresión para los valores de intensidad del DCP (Ec. (4.4)) nos aporta un valor más fiable para la intensidad de fondo $I_{\text{DCP}}^{\text{F}} = 31$ cts/s (Ec. (4.4) para $\text{Ca/P} = 1.50$) del pico considerado. Si se corrigen los valores experimentales y el valor de $I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ respecto del valor de $I_{\text{DCP}}^{\text{F}}$ los puntos experimentales también se corrigen ligeramente en la dirección de aproximación a su curva teórica. No sucede lo mismo, si consideramos el valor de extrapolación de $I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}$ para $\text{Ca/P} = 1$ (Ec. (4.5); $I_{\text{CDHA}}^{\text{F}} = 281$ cts/s) ya que este valor está sobrevalorado.

Los resultados de estas aproximaciones están representados junto con las curvas teóricas en la Figura 4.78. Por lo tanto, las hipótesis son justificables al menos para las condiciones experimentales utilizadas en la fabricación de las muestras.

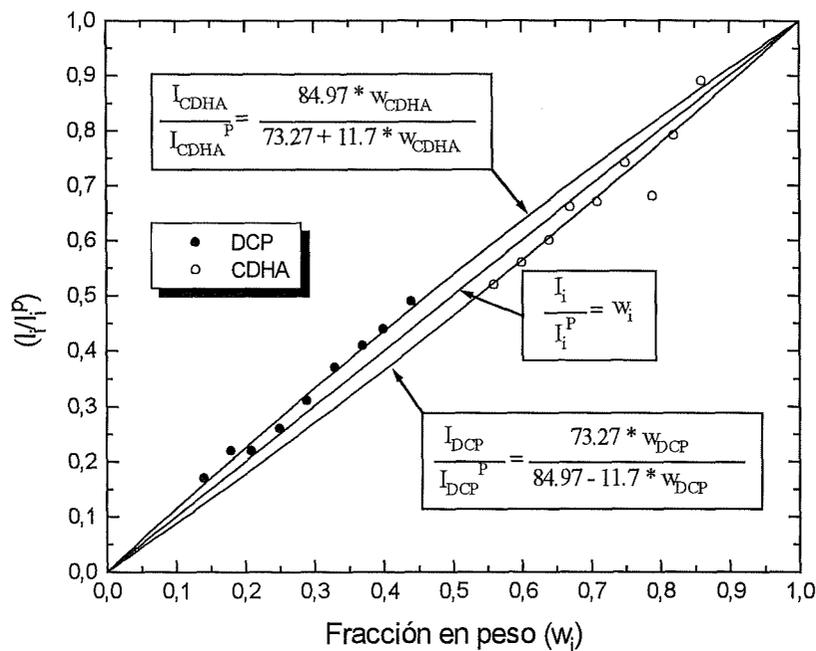


Figura 4.78. Representación de las curvas teóricas junto con los puntos experimentales corregidos respecto de la intensidad de fondo $((I_{DCP} - I_{DCP}^F) / (I_{DCP}^P - I_{DCP}^F))$ vs. w_{DCP} y $(I_{CDHA} - I_{CDHA}^F) / (I_{CDHA}^P - I_{CDHA}^F)$ vs. w_{CDHA} .

En otra serie de ensayos se analizaron las muestras de la Tabla 4.4. con el objetivo final de estudiar el efecto de la adición de CaCO_3 sobre la reactividad de las fases componentes. El α -TCP utilizado en la preparación de todas estas muestras estaba molido en la condición 9-2Bb (ver Tablas 4.5. y 4.6.).

La Figura 4.79. muestra los difractogramas iniciales de la fase sólida en polvo de los cementos analizados de la serie A (DCP + α -TCP + PHA) de la Tabla 4.4. antes de reacción. Las únicas fases que se detectan en el intervalo $25 < (2\theta)^\circ < 35$ son DCP y α -TCP. La cantidad de PHA añadida a la mezcla de DCP + α -TCP, un 9 % sobre el total, no se detecta.

La Figura 4.80. muestra los resultados de difracción de estas mismas muestras al cabo de 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C. Las únicas fases que se detectan son DCP y CDHA. Estos resultados estarían de acuerdo con las hipótesis de no reactividad del DCP y de conversión total del α -TCP en CDHA.

La Figura 4.81. muestra los difractogramas iniciales de la fase sólida en polvo utilizada en la serie B (DCP + α -TCP + PHA + CaCO_3) de la Tabla 4.4. antes de reacción. Las fases que se detectan son DCP, α -TCP y CaCO_3 . La cantidad de PHA añadida a la

mezcla de DCP + α -TCP, un 8 % sobre el total, no se detecta, pero el 8 % de CaCO_3 sí que se detecta.

La Figura 4.82. muestra los difractogramas de la serie B anterior a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C. Las fases que se detectan son DCP, α -TCP, CDHA y CaCO_3 . Cabe deducir un efecto de retardo en la transformación del α -TCP en CDHA por efecto de la adición de CaCO_3 .

La Figura 4.83. muestra la variación de los valores experimentales de la intensidad del pico más intenso del DCP ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 1\bar{1}2$; $(2\theta) = 30.20^\circ$), antes de reacción sin adición de CaCO_3 ($I_{\text{DCP}}^{100}(00)$) y a los 5 días de reacción sin adición de CaCO_3 ($I_{\text{DCP}}^{100}(50)$), respecto de la relación Ca/P de la mezcla original de DCP + α -TCP. También se muestran los resultados para la serie B antes de reacción con adición de CaCO_3 ($I_{\text{DCP}}^{100}(01)$) y a los 5 días de reacción con adición de CaCO_3 ($I_{\text{DCP}}^{100}(51)$).

Se observa que no existe mucha diferencia entre los valores medidos para $I_{\text{DCP}}^{100}(00)$ y $I_{\text{DCP}}^{100}(01)$ ni para el par $I_{\text{DCP}}^{100}(50)$ y $I_{\text{DCP}}^{100}(51)$, lo cual demuestra la poca influencia que el CaCO_3 tiene sobre los picos de intensidad del DCP. La diferencia existente entre el par $\langle I_{\text{DCP}}^{100}(00), I_{\text{DCP}}^{100}(01) \rangle$ y $\langle I_{\text{DCP}}^{100}(50), I_{\text{DCP}}^{100}(51) \rangle$ se explica por la existencia de un pico de α -TCP ($I/I^{\text{máx.}} = 35$; $hkl = 402$; $2\theta^\circ = 30.34$) que se solapa con el pico más intenso del DCP. Como el α -TCP reacciona en CDHA, al cabo de 5 días la contribución de este pico sobre el pico de DCP ha disminuido. Por este motivo, el pico 100 del DCP no es un buen pico para cuantificar cuando en la mezcla hay α -TCP.

La Figura 4.84. muestra la variación de la intensidad de los picos más intensos del α -TCP ($I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 441$; $(2\theta) = 30.74^\circ$) y del CaCO_3 ($I_{\text{CaCO}_3}/I_{\text{CaCO}_3}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 104$; $(2\theta) = 29.40^\circ$) en función de la relación Ca/P de la mezcla inicial de DCP + α -TCP para las muestras de la serie B de la Tabla 4.4., antes de reacción y a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C.

Se observa que la intensidad del α -TCP decrece al cabo de 5 días de reacción pero su dependencia sigue siendo aproximadamente lineal en función de la relación Ca/P, al igual que antes de reacción. Sin embargo la intensidad del CaCO_3 , aunque decrece al cabo de 5 días, mantiene una dependencia constante con la relación Ca/P. La dependencia constante antes de reacción se podría explicar en base a que el porcentaje de CaCO_3 añadido a las mezclas de DCP + α -TCP es siempre el mismo y en base a que no depende de las proporciones relativas de DCP y α -TCP que hay en las mezclas.

La Figura 4.85. es la homóloga de la Fig. 4.75. para los cementos preparados en las nuevas condiciones (α -TCP = 9-2Bb y A/P = 0.35 ml/g). Muestra la variación de la intensidad de los picos más intensos del DCP y de la CDHA en función de la relación Ca/P para las muestras de la serie A sin CaCO_3 . Los resultados son similares y pueden analizarse de la misma manera. Para evitar los problemas de extrapolación se analizó, en las mismas condiciones de experimentación, una muestra de DCP pura (ver Fig. 4.1.) y se extendieron las muestras analizadas hasta un valor de Ca/P = 1.50.

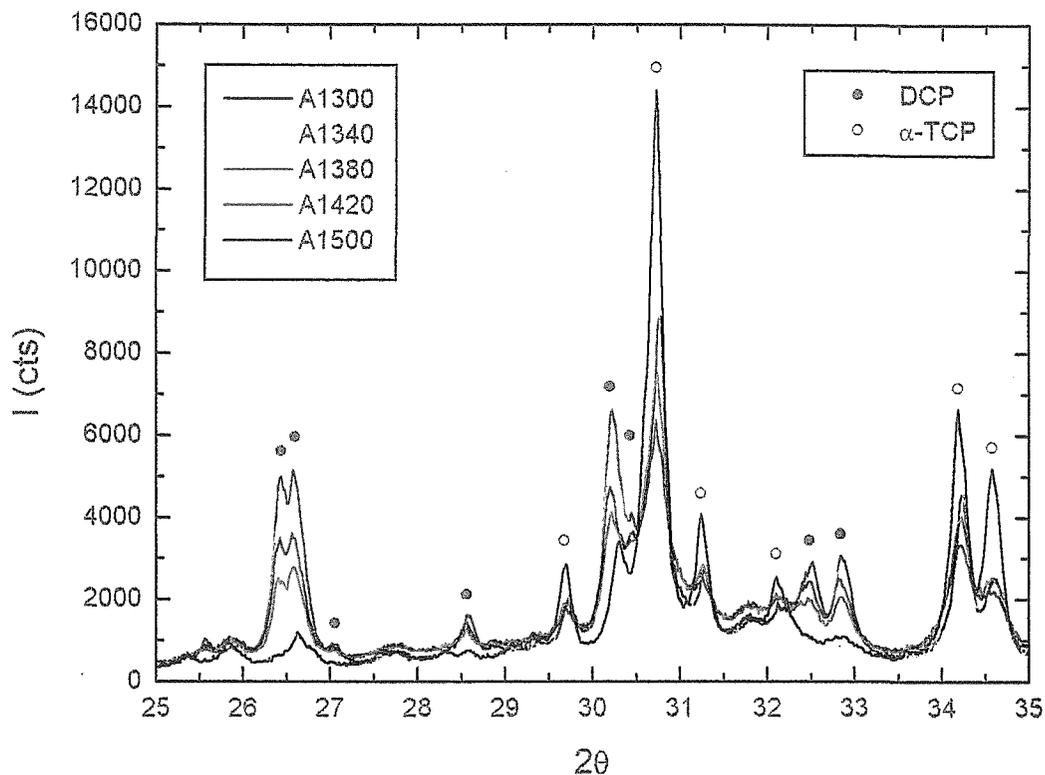


Figura 4.79. Patrones de difracción de la fase en polvo de las muestras de la serie A antes de reacción.

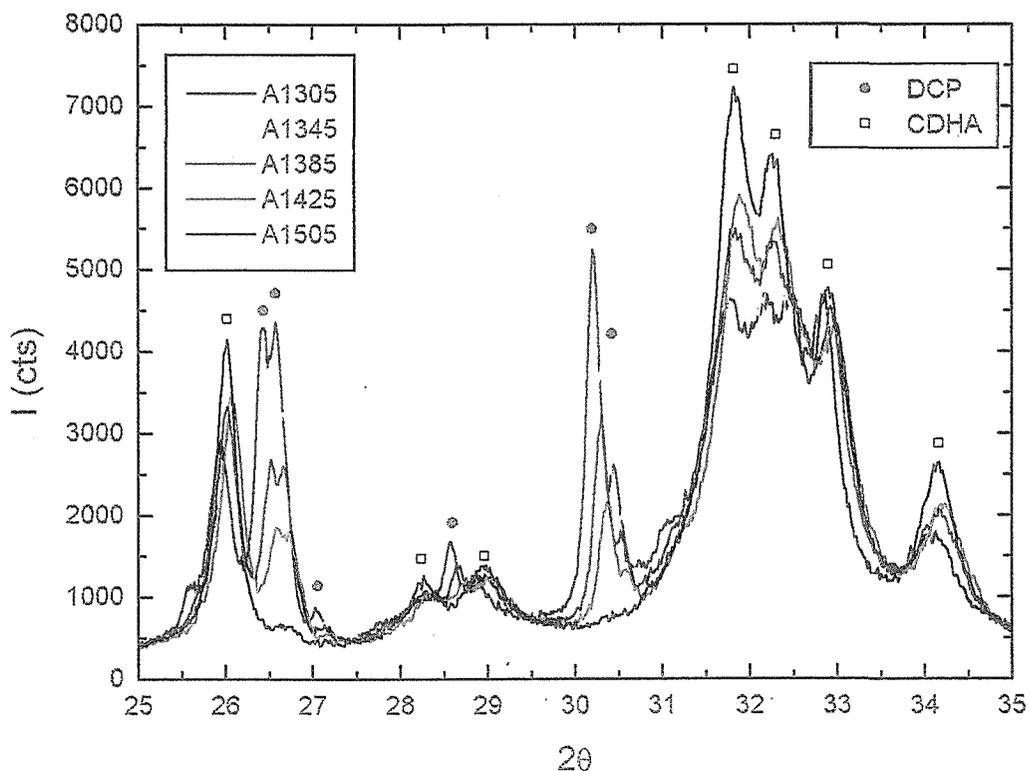


Figura 4.80. Patrones de difracción de las muestras de la serie A a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C. Condiciones de preparación de las muestras: A/P=0.35 y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

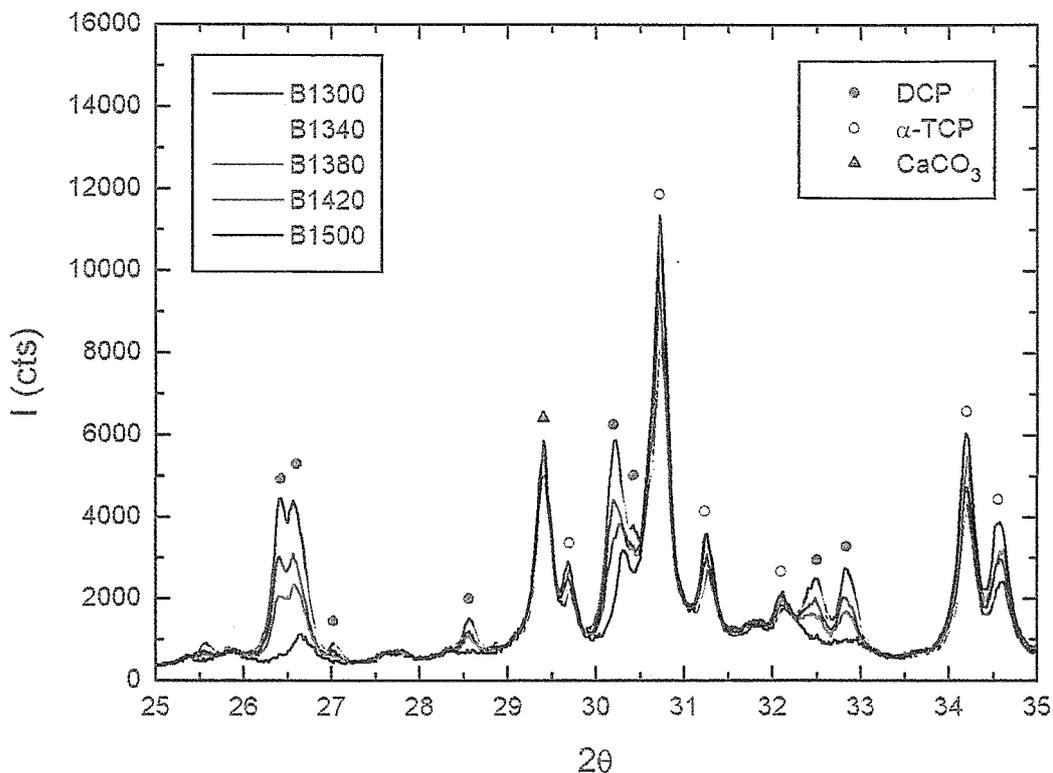


Figura 4.81. Patrones de difracción de la fase en polvo de las muestras de la serie B antes de reacción.

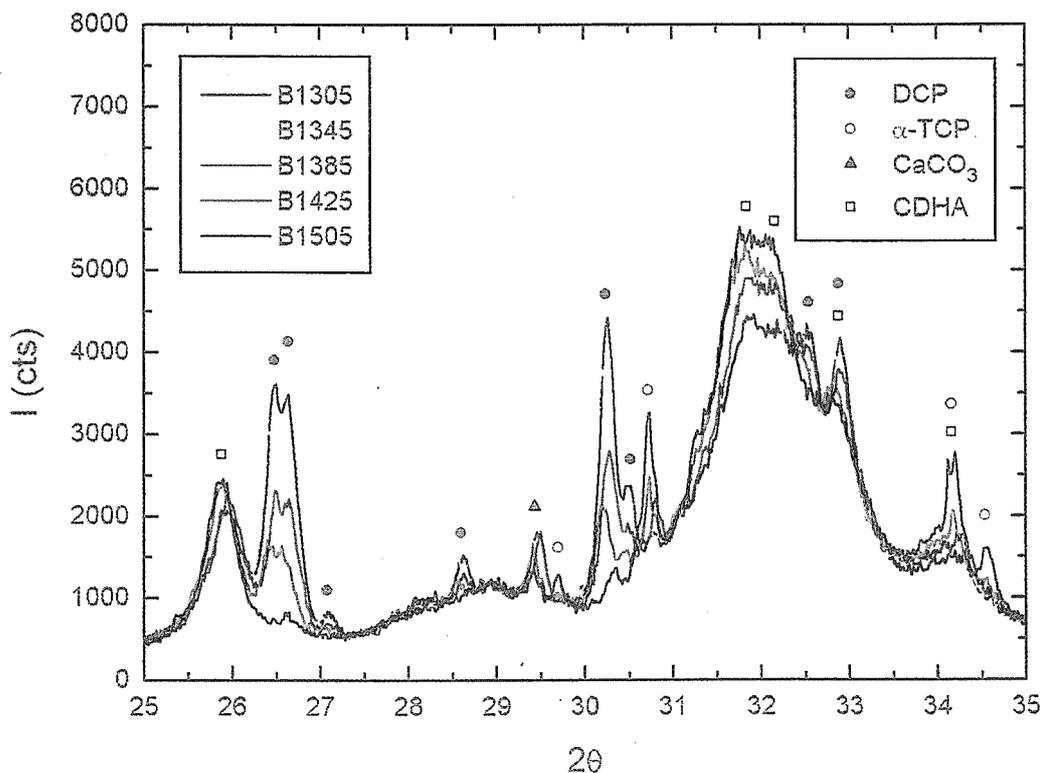


Figura 4.82. Patrones de difracción de las muestras de la serie B a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37°C. Condiciones de preparación de las muestras: $A/P=0.35$ y molido del α -TCP Mill=9-2Bb.

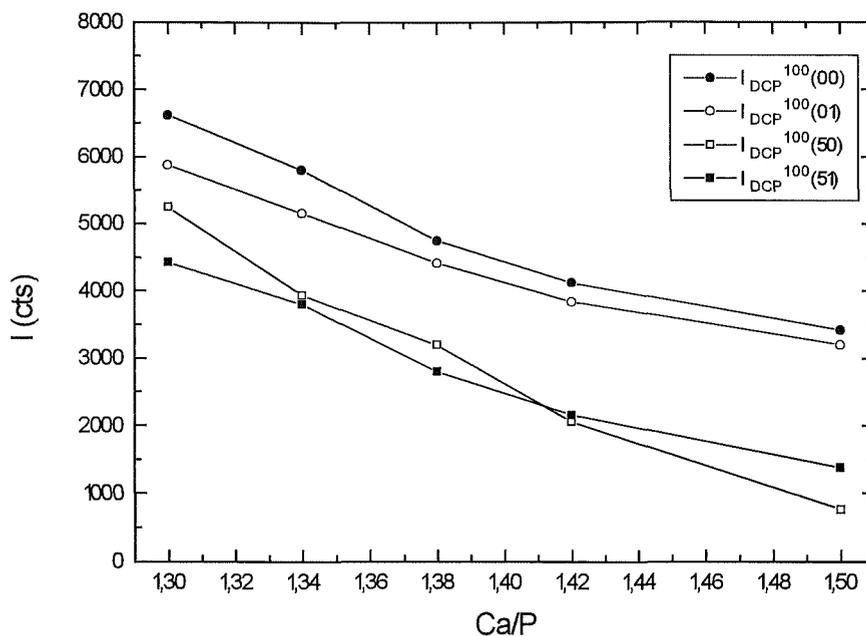


Figura 4.83. Intensidad del pico 100 del DCP vs. relación Ca/P, antes y a los 5 días de reacción en solución de Ringer a 37 °C, y efecto de la adición de CaCO_3 sobre su reactividad. Condiciones: A/P=0.35 y α -TCP=9-2Bb.

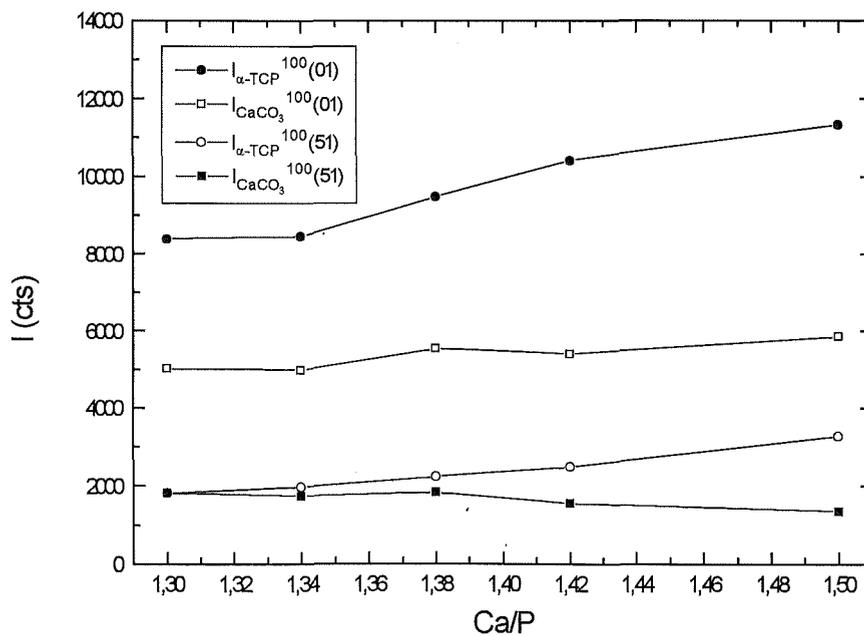


Figura 4.84. Intensidad de los picos 100 del α -TCP y del CaCO_3 vs. relación Ca/P, antes y a los 5 días de reacción en solución de Ringer a 37°C. Condiciones: A/P=0.35 y α -TCP=9-2Bb.

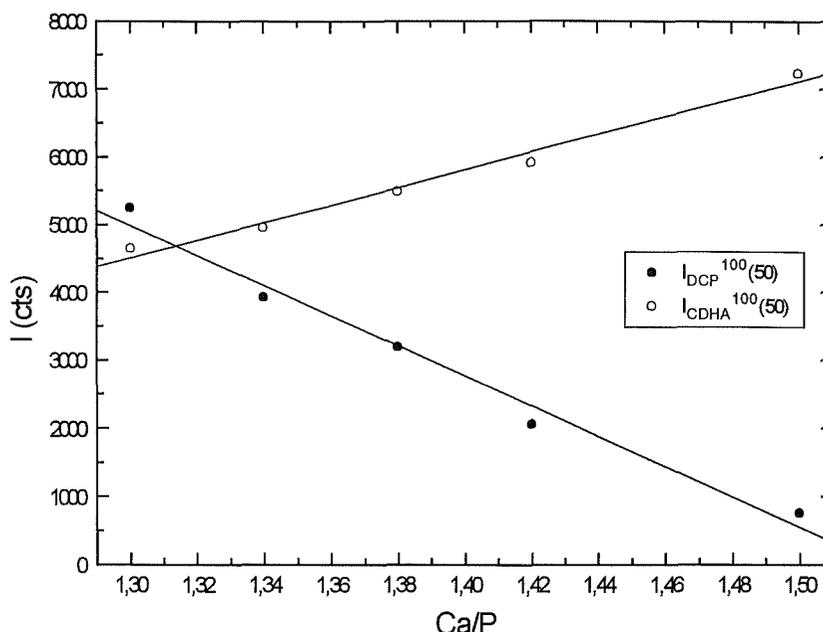


Figura 4.85. Intensidad de los picos 100 del DCP y de la CDHA vs. la relación Ca/P, a los 5 días de reacción en solución de Ringer a 37 °C. Condiciones: A/P=0.35 y α -TCP=9-2Bb.

La Figura 4.86. muestra la variación del pico más intenso del α -TCP de la serie A antes de reacción ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(00)$) y al cabo de 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37°C ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(50)$) en función de la relación Ca/P de la mezcla de DCP + α -TCP. Al cabo de 5 días no se detecta la presencia de α -TCP. Estos datos pueden analizarse con la hipótesis de conversión total del α -TCP en CDHA.

También se muestra la variación del pico de α -TCP para la serie B, con adición de CaCO_3 , antes de reacción ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(01)$) y a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(51)$). La variación de la intensidad del pico de α -TCP antes de reacción sin ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(00)$) y con CaCO_3 ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(01)$) no es significativa experimentalmente. Sin embargo, la intensidad detectada a los 5 días para la serie B ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{100}(51)$) muestra que la adición de CaCO_3 tiene un efecto retardador sobre los procesos de disolución-precipitación del α -TCP.

La Figura 4.87. muestra la variación de los datos experimentales de la intensidad de DCP y de la intensidad de la fase CDHA al cabo de 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C para las muestras de la serie B. El decrecimiento del DCP se puede aproximar a una línea recta al igual que el crecimiento de la CDHA en función de la relación Ca/P. Sin embargo, comparando con la Figura 4.85. se observa que el valor de las pendientes es menor.

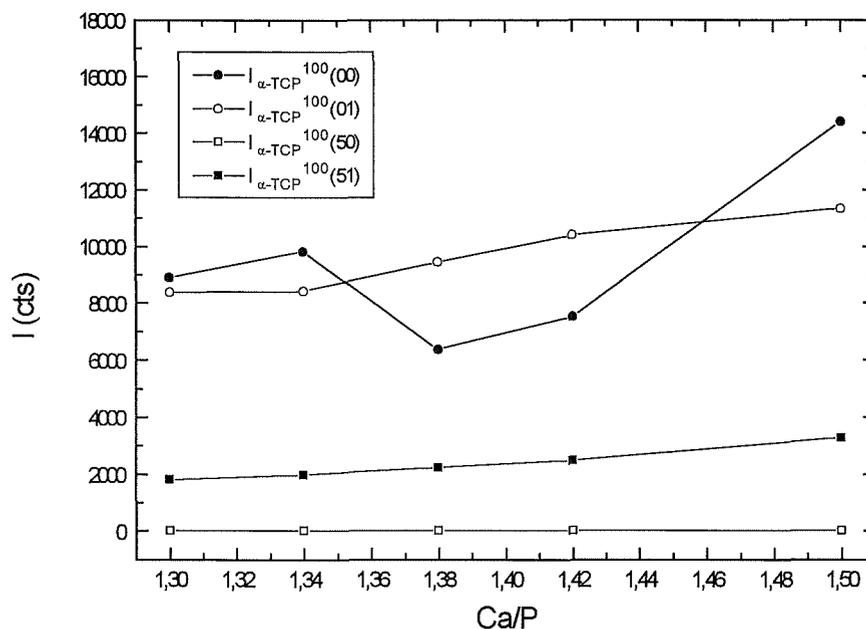


Figura 4.86. Intensidad del pico 100 del α -TCP vs. la relación Ca/P, antes y a los 5 días de reacción en solución de Ringer a 37 °C, y efecto de la adición de CaCO_3 sobre su reactividad. Condiciones: A/P=0.35 y α -TCP=9-2Bb.

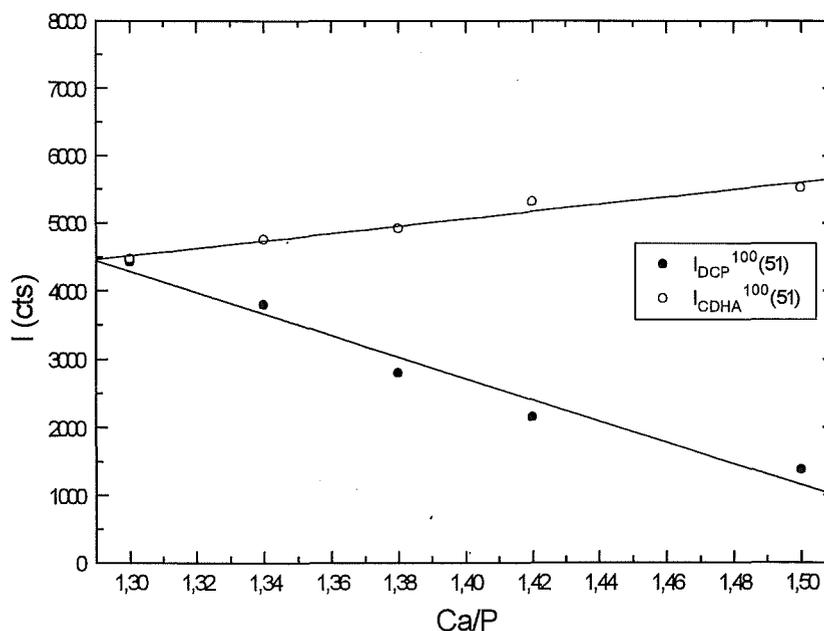


Figura 4.87. Intensidad de los picos 100 del DCP y de la CDHA vs. la relación Ca/P, a los 5 días de reacción en solución de Ringer a 37 °C. Efecto de la adición de CaCO_3 . Condiciones: A/P=0.35 y α -TCP=9-2Bb.

Todas estas observaciones experimentales pueden compararse con algunos resultados teóricos esperados. Por ejemplo, la variación de la intensidad del DCP y del α -TCP en las muestras analizadas de la serie A antes de reacción puede analizarse a partir de las curvas teóricas de DRX esperadas para una mezcla de dos fases de DCP + α -TCP.

Teniendo en cuenta que los coeficientes de absorción del DCP y del α -TCP valen $M_{\text{DCP}} = 73.27 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $M_{\alpha\text{-TCP}} = 86.43 \text{ cm}^2/\text{g}$ respectivamente, las expresiones teóricas en este caso se escriben como:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^{\text{P}}} = \frac{M_{\text{DCP}} \cdot \omega_{\text{DCP}}}{M_{\alpha\text{-TCP}} + (M_{\text{DCP}} - M_{\alpha\text{-TCP}}) \cdot \omega_{\text{DCP}}} = \frac{73.27 \cdot \omega_{\text{DCP}}}{86.43 - 13.16 \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.17)$$

$$\frac{I_{\alpha\text{-TCP}}}{I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}} = \frac{M_{\alpha\text{-TCP}} \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}}{M_{\text{DCP}} - (M_{\text{DCP}} - M_{\alpha\text{-TCP}}) \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}} = \frac{86.43 \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}}{73.27 + 13.16 \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}} \quad (4.18)$$

En la Tabla 4.9. se resumen los valores experimentales del promedio de las intensidades del DCP correspondientes a los planos cristalográficos $hkl = 020$ ($2\theta^\circ = 26.42$) y $hkl = 110$ ($2\theta^\circ = 26.60$) para cada relación Ca/P.

Se han seleccionado estos picos por no solaparse con otros picos de la fase de α -TCP y por ser el segundo y tercer pico más intensos del DCP. Se promedian porque ambos picos se solapan entre sí. Para la fase de α -TCP se ha seleccionado el pico más intenso ($hkl = 441$; $2\theta^\circ = 30.74$).

Como valor de $I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ se ha tomado el correspondiente valor promedio encontrado para la fase pura de DCP ($I_{\text{DCP}}^{\text{P}} = 16500 \text{ cts}$; ver Fig. 4.1.) y para $I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$ se ha considerado el valor de una muestra pura de α -TCP pasada en las mismas condiciones de experimentación ($I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}} = 14380 \text{ cts}$; ver Fig. 4.4.).

La Tabla 4.9. también recogí los cocientes $I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$, $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$ junto con los porcentajes reales de DCP (w_{DCP}) y α -TCP ($w_{\alpha\text{-TCP}}$) que hay en las muestras, calculados a partir de los datos de la Tabla 4.4.

La Figura 4.88. muestra las curvas teóricas junto con los datos experimentales calculados de esta manera. Los resultados obtenidos para el DCP concuerdan bastante bien pero los resultados para los puntos experimentales del α -TCP son muy malos.

Estos resultados son una muestra de las dificultades que se encuentran a la hora de cuantizar por DRX. La variabilidad en los valores de la intensidad de difracción introduce errores muy grandes que se van propagando en los cálculos. Por lo tanto, los resultados que se muestren con este procedimiento serán sólo aproximados.

Tabla 4.9.
Resumen de los valores de I_{DCP} , $I_{\alpha\text{-TCP}}$, $I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$, $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$,
 w_{DCP} y $w_{\alpha\text{-TCP}}$ para cada valor de Ca/P

Ca/P	I_{DCP} (cts)	$I_{\alpha\text{-TCP}}$ (cts)	$I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$	$I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$	w_{DCP}	$w_{\alpha\text{-TCP}}$
1.50	-	14380	-	1	0	1
1.42	2643	7328	0.16	0.51	0.14	0.86
1.38	3464	6374	0.21	0.44	0.22	0.78
1.34	4177	9796	0.25	0.68	0.29	0.71
1.30	5055	8849	0.31	0.62	0.37	0.63
1.00	16500	-	1	-	1	0

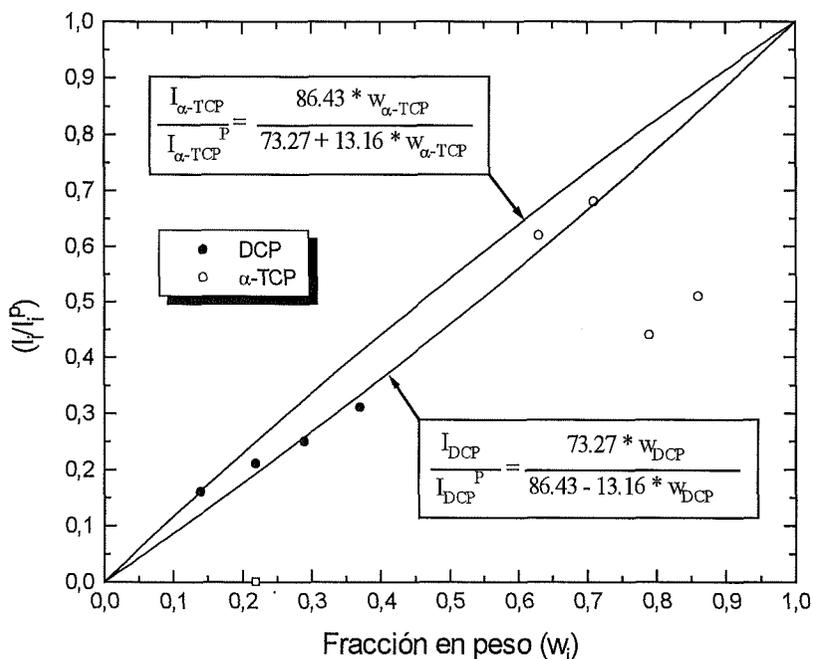


Figura 4.88. Curvas de calibración para un sistema de dos fases (DCP + α -TCP) junto con los puntos experimentales de la Tabla 4.9. ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ vs. w_{DCP} y $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$ vs. $w_{\alpha\text{-TCP}}$).

Si se analizan los difractogramas de la serie A a los 5 días de reacción en una solución de Ringer se observa que sólo se detectan las fases de DCP y CDHA. Seleccionando, en este caso, el pico más intenso para el DCP ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 1\bar{1}2$; $2\theta^\circ = 30.20$) y para la CDHA ($I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{máx.}} = 100$; $hkl = 211$; $2\theta^\circ = 31.82$) se pueden realizar cálculos idénticos a los mostrados en las Figs. 4.76.-4.78., utilizando las mismas hipótesis de trabajo sobre la no reactividad del DCP y la total conversión del α -TCP en CDHA.

La Tabla 4.10. resume los valores encontrados para I_{DCP} , I_{CDHA} , I_{DCP}/I_{DCP}^P , I_{CDHA}/I_{CDHA}^P , w_{DCP} y w_{CDHA} . Como valor de I_{DCP}^P se ha utilizado el correspondiente valor de intensidad medido para el pico $hkl = 112$ en una muestra de DCP pura ($I_{DCP}^P = 20351$; ver Fig. 4.1.). Para el valor de I_{CDHA}^P se ha utilizado el valor máximo de intensidad encontrado para la muestra A1505 bajo la suposición de que este valor se corresponde con la intensidad de saturación de una muestra de α -TCP que ha reaccionado totalmente a CDHA ($I_{CDHA}^P = 7230$ cts; ver Fig. 4.80.). Los resultados se recogen en la Figura 4.89. y muestran, en general, una desviación respecto de sus curvas teóricas.

Tabla 4.10.
Resumen de los valores de I_{DCP} , I_{CDHA} , I_{DCP}/I_{DCP}^P , I_{CDHA}/I_{CDHA}^P , w_{DCP} y w_{CDHA} para cada valor de Ca/P

Ca/P	I_{DCP} (cts)	I_{CDHA} (cts)	I_{DCP}/I_{DCP}^P	I_{CDHA}/I_{CDHA}^P	w_{DCP}	w_{CDHA}
1.50	-	7230	-	1	0	1
1.42	2056	5909	0.10	0.81	0.14	0.86
1.38	3195	5496	0.16	0.76	0.21	0.79
1.34	3922	4959	0.19	0.69	0.29	0.71
1.30	5244	4650	0.26	0.64	0.37	0.63
1.00	20351	-	1	-	1	0

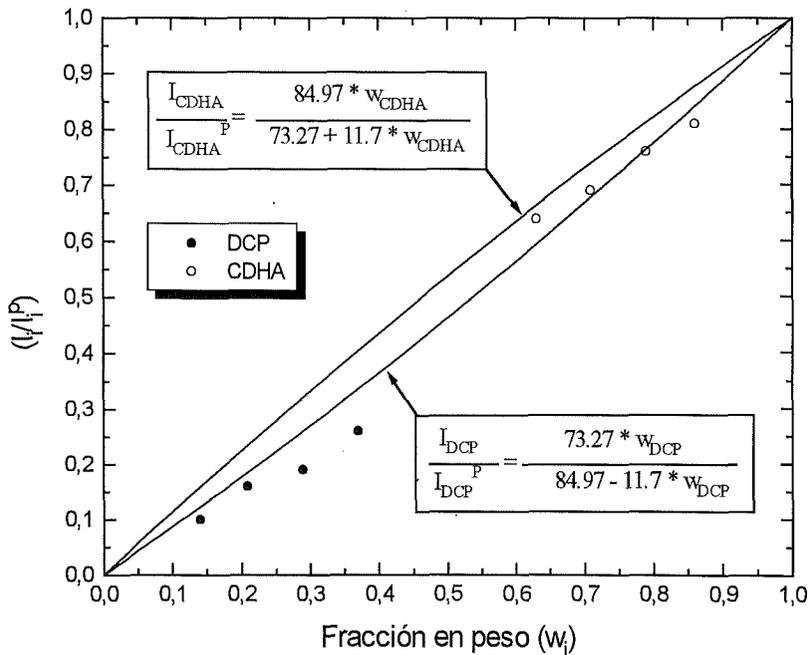


Figura 4.89. Curvas de calibración junto con los puntos experimentales de la Tabla 4.10. (I_{DCP}/I_{DCP}^P vs. w_{DCP} y I_{CDHA}/I_{CDHA}^P vs. w_{CDHA}).

Para analizar los resultados de los difractogramas de las muestras con adición de CaCO_3 (serie B) conviene considerar las expresiones teóricas de las curvas de DRX para una mezcla de tres fases (DCP + α -TCP + CaCO_3). Estas expresiones pueden calcularse a partir de consideraciones generales sobre la teoría de DRX⁽¹²⁶⁾ y para un caso general de tres fases tienen la siguiente expresión:

$$\frac{I_i}{I_i^P} = \frac{M_i \cdot \omega_i}{\omega_1 \cdot (M_1 - M_3) + \omega_2 \cdot (M_2 - M_3) + M_3} \quad (4.19)$$

donde $i = 1, 2$ ó 3 hace referencia a cada una de las tres fases consideradas, I_i es la intensidad de difracción de un pico determinado de la i -ésima fase, I_i^P es la intensidad de ese mismo pico en una muestra pura, M_i son los coeficientes de absorción másicos y ω_i son las fracciones en peso de cada fase ($\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = 1$).

En nuestro caso, para el sistema DCP + α -TCP + CaCO_3 (CC), donde la fracción en peso de CaCO_3 añadida a la mezcla de DCP + α -TCP es constante se pueden escribir del siguiente modo:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^P} = \frac{M_{\text{DCP}} \cdot \omega_{\text{DCP}}}{M_{\alpha\text{-TCP}} + \omega_{\text{CC}} \cdot (M_{\text{CC}} - M_{\alpha\text{-TCP}}) + (M_{\text{DCP}} - M_{\alpha\text{-TCP}}) \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.20)$$

$$\frac{I_{\alpha\text{-TCP}}}{I_{\alpha\text{-TCP}}^P} = \frac{M_{\alpha\text{-TCP}} \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}}{M_{\text{DCP}} + \omega_{\text{CC}} \cdot (M_{\text{CC}} - M_{\text{DCP}}) + (M_{\alpha\text{-TCP}} - M_{\text{DCP}}) \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}} \quad (4.21)$$

$$\frac{I_{\text{CC}}}{I_{\text{CC}}^P} = \frac{M_{\text{CC}} \cdot \omega_{\text{CC}}}{M_{\alpha\text{-TCP}} + \omega_{\text{CC}} \cdot (M_{\text{CC}} - M_{\alpha\text{-TCP}}) + (M_{\text{DCP}} - M_{\alpha\text{-TCP}}) \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.22)$$

Sustituyendo los valores $M_{\text{DCP}} = 73.27 \text{ cm}^2/\text{g}$, $M_{\alpha\text{-TCP}} = 86.43 \text{ cm}^2/\text{g}$, $M_{\text{CC}} = 74.36 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $\omega_{\text{CC}} = 0.09$ estas expresiones se escriben como:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^P} = \frac{73.27 \cdot \omega_{\text{DCP}}}{85.34 - 13.16 \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.23)$$

$$\frac{I_{\alpha\text{-TCP}}}{I_{\alpha\text{-TCP}}^P} = \frac{86.43 \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}}{73.37 + 13.16 \cdot \omega_{\alpha\text{-TCP}}} \quad (4.24)$$

$$\frac{I_{\text{CC}}}{I_{\text{CC}}^P} = \frac{6.69}{85.34 - 13.16 \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.25)$$

En la Tabla 4.11. se resumen los valores de intensidad de los picos utilizados de DCP (I_{DCP}), α -TCP ($I_{\alpha\text{-TCP}}$) y CaCO_3 (I_{CC}) así como los cocientes $I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$, $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$ y $I_{\text{CC}}/I_{\text{CC}}^{\text{P}}$, junto con los porcentajes reales de estas fases en la mezcla para las muestras de la serie B, antes de reacción en una solución de Ringer a 37 °C.

Para la cuantificación de la fase de DCP se ha escogido el promedio de las intensidades del DCP correspondientes a los planos cristalográficos $hkl = 020$ ($2\theta^\circ = 26.42$) y $hkl = 110$ ($2\theta^\circ = 26.60$); para el α -TCP y el CaCO_3 se han escogido los picos más intensos: ($hkl = 441$; $2\theta^\circ = 30.74$) y ($hkl = 104$; $2\theta^\circ = 29.40$) respectivamente.

Como valor de $I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$, I_{CC}^{P} y $I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$ se han escogido los valores correspondientes de intensidad encontrados para los picos seleccionados en una muestra pura de DCP, CaCO_3 y α -TCP respectivamente ($I_{\text{DCP}}^{\text{P}} = 16500$ cts, $I_{\text{CC}}^{\text{P}} = 50526$ cts y $I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}} = 14380$ cts; ver Fig. 4.1., Fig. 4.2. y Fig. 4.4.).

Tabla 4.11.
Valores de I_{DCP} , $I_{\alpha\text{-TCP}}$ y I_{CC} en cts, $I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$, $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$, $I_{\text{CC}}/I_{\text{CC}}^{\text{P}}$, w_{DCP} , $w_{\alpha\text{-TCP}}$ y w_{CC} para cada valor de Ca/P

Ca/P	I_{DCP}	$I_{\alpha\text{-TCP}}$	I_{CC}	$I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$	$I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}$	$I_{\text{CC}}/I_{\text{CC}}^{\text{P}}$	w_{DCP}	$w_{\alpha\text{-TCP}}$	w_{CC}
1.50	-	11328	5858	-	0.79	0.12	0	0.91	0.09
1.42	2211	10397	5382	0.13	0.72	0.11	0.13	0.78	0.09
1.38	3075	9459	5523	0.19	0.66	0.11	0.20	0.71	0.09
1.34	3801	8425	4967	0.23	0.59	0.10	0.27	0.64	0.09
1.30	4425	8366	5018	0.27	0.58	0.10	0.34	0.57	0.09
1.00	16500	-	-	1	-	-	0.91	0	0.09

En la Figura 4.90. están representadas las curvas teóricas de calibración junto con los puntos medidos experimentales. El acuerdo es bastante razonable para las fases de DCP y CaCO_3 pero algo peor para la fase de α -TCP. En general, para la fase de α -TCP se observan comportamientos aleatorios sobre los valores relativos de intensidad de sus picos de difracción que no concuerdan, la mayoría de las veces, con los datos de su ficha cristalográfica JCPDS 9-348.

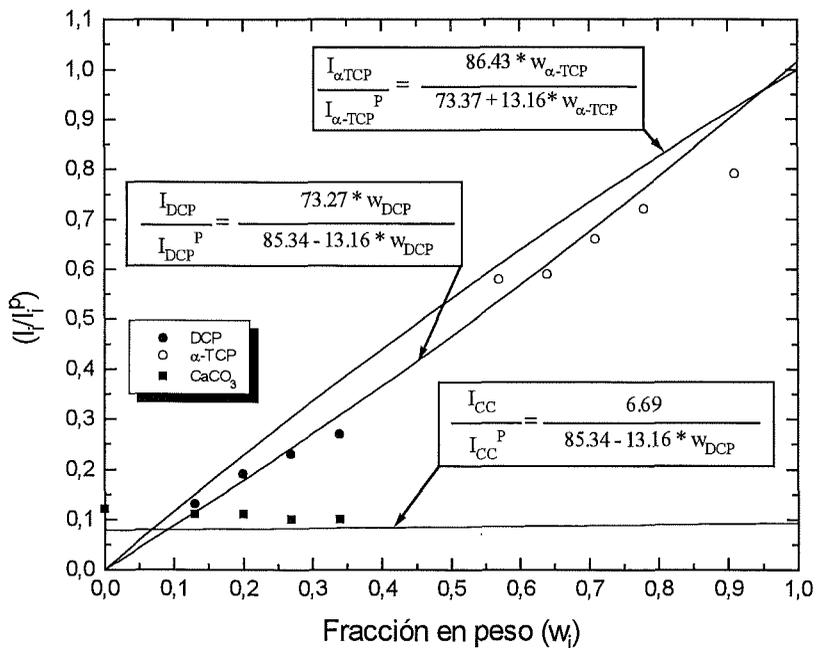


Figura 4.90. Curvas de calibración junto con los puntos experimentales de la Tabla 4.11. ($I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^P$ vs. w_{DCP} , $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^P$ vs. $w_{\alpha\text{-TCP}}$ y $I_{\text{CC}}/I_{\text{CC}}^P$ vs. w_{DCP}).

Algo más complicado resulta el análisis de los picos de difracción de la serie B al cabo de 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C ya que, como se observa a partir de los difractogramas, en este caso son cuatro las fases que se detectan (DCP + α -TCP + CDHA + CC).

Sin embargo, como los coeficientes de absorción del α -TCP y de la CDHA no son muy diferentes ($M_{\alpha\text{-TCP}} = 86.43 \text{ cm}^2/\text{g}$; $M_{\text{CDHA}} = 84.97 \text{ cm}^2/\text{g}$), si se analizan las curvas teóricas para el caso de tres fases (DCP + α -TCP + CDHA) es posible escribir la Ec. (4.19) de la siguiente manera:

$$\frac{I_i}{I_i^P} \approx \frac{M_i \cdot \omega_i}{\frac{M_2 + M_3}{2} + \left(M_1 - \frac{M_2 + M_3}{2} \right) \cdot \omega_1} \quad (4.26)$$

Si se reescribe la Ec. (4.26) con $M_1 = M_{\text{DCP}}$, $M_2 = M_{\alpha\text{-TCP}}$, $M_3 = M_{\text{CDHA}}$, $w_1 = w_{\text{DCP}}$, $w_2 = w_{\alpha\text{-TCP}}$ y $w_3 = w_{\text{CDHA}}$ para cada una de las fases y se opera de forma sencilla, se pueden obtener las siguientes expresiones:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^{\text{P}}} \approx \frac{M_{\text{DCP}} \cdot \omega_{\text{DCP}}}{\frac{M_{\alpha\text{-TCP}} + M_{\text{CDHA}}}{2} + \left(M_{\text{DCP}} - \frac{M_{\alpha\text{-TCP}} + M_{\text{CDHA}}}{2} \right) \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.27)$$

$$\left\langle \frac{I_{\alpha\text{-TCP}}}{I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}} + \frac{I_{\text{CDHA}}}{I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}} \right\rangle \approx \frac{1 - \omega_{\text{DCP}}}{1 + \left(\frac{2 \cdot M_{\text{DCP}}}{M_{\alpha\text{-TCP}} + M_{\text{CDHA}}} - 1 \right) \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.28)$$

Substituyendo los valores numéricos para los coeficientes de absorción se obtiene:

$$\frac{I_{\text{DCP}}}{I_{\text{DCP}}^{\text{P}}} \approx \frac{73.27 \cdot \omega_{\text{DCP}}}{85.7 - 12.43 \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.29)$$

$$\left\langle \frac{I_{\alpha\text{-TCP}}}{I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}}} + \frac{I_{\text{CDHA}}}{I_{\text{CDHA}}^{\text{P}}} \right\rangle \approx \frac{1 - \omega_{\text{DCP}}}{1 - 0.15 \cdot \omega_{\text{DCP}}} \quad (4.30)$$

Si consideramos las hipótesis de no reactividad del DCP y de conversión del α -TCP en CDHA, podemos tomar en primera aproximación los porcentajes de DCP (w_{DCP}) iguales a los que hay en la mezcla original de DCP + α -TCP + CC en las muestras de la serie B antes de reacción.

Como en el supuesto de una transformación total del α -TCP en CDHA la ganancia en masa es relativamente pequeña, los porcentajes tampoco se diferencian excesivamente y, por lo tanto, en un caso de transformación parcial del α -TCP en CDHA esta aproximación es todavía más exacta.

En la Tabla 4.12. se resumen los valores experimentales de la intensidad medidos sobre los difractogramas para cada una de las cuatro fases consideradas. Se han utilizado en primera aproximación los picos más intensos de cada fase. Como valor de intensidad para los picos considerados de cada fase en una fase pura se han utilizado los valores ya explicados $I_{\text{DCP}}^{\text{P}} = 20351$ cts, $I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}} = 14380$ cts, $I_{\text{CDHA}}^{\text{P}} = 7230$ cts y $I_{\text{CC}}^{\text{P}} = 50526$ cts. La Tabla 4.12. resume los valores correspondientes a los cocientes I_i/I_i^{P} para cada fase así como el valor de w_{DCP} calculado según las aproximaciones comentadas. En la Figura 4.91. se representan las curvas teóricas aproximadas de las Ecs. (4.29) y (4.30) junto con los puntos experimentales $I_{\text{DCP}}/I_{\text{DCP}}^{\text{P}}$ vs. w_{DCP} y $\langle I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^{\text{P}} + I_{\text{CDHA}}/I_{\text{CDHA}}^{\text{P}} \rangle$ vs. w_{DCP} de la Tabla 4.12.

Según estos resultados, el binomio α -TCP + CDHA puede considerarse como una única fase con un coeficiente de absorción promedio $\langle M \rangle = (M_{\alpha\text{-TCP}} + M_{\text{CDHA}})/2$. Por lo tanto si se toma en cuenta esta aproximación, el sistema DCP + α -TCP + CDHA + CC puede reducirse a un sistema de sólo tres fases: DCP + $\langle \alpha$ -TCP, CDHA \rangle + CC. En este caso la Ec. (4.22) se escribiría como:

$$\frac{I_{CC}}{I_{CC}^P} = \frac{M_{CC} \cdot \omega_{CC}}{\langle M \rangle + \omega_{CC} \cdot (M_{CC} - \langle M \rangle) + (M_{DCP} - \langle M \rangle) \cdot \omega_{DCP}} \quad (4.31)$$

Substituyendo los valores $M_{CC} = 74.36 \text{ cm}^2/\text{g}$, $\langle M \rangle = 85.7 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $M_{DCP} = 73.27 \text{ cm}^2/\text{g}$ se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{I_{CC}}{I_{CC}^P} = \frac{74.36 \cdot \omega_{CC}}{85.7 - 11.34 \cdot \omega_{CC} - 12.43 \cdot \omega_{DCP}} \quad (4.32)$$

que nos liga el cociente entre la intensidad de un pico de difracción del CaCO_3 en la mezcla de tres fases (DCP + $\langle \alpha$ -TCP, CDHA \rangle + CC) y la correspondiente intensidad de ese mismo pico en una fase pura de CaCO_3 con el porcentaje de DCP (w_{DCP}) y el porcentaje de CaCO_3 (w_{CC}).

Tabla 4.12.
Valores de I_{DCP} , $I_{\alpha\text{-TCP}}$, I_{CDHA} y I_{CC} en cts, I_{DCP}/I_{DCP}^P , $I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^P$, I_{CDHA}/I_{CDHA}^P , I_{CC}/I_{CC}^P y w_{DCP} para cada valor de Ca/P

Ca/P	I_{DCP}	$I_{\alpha\text{-TCP}}$	I_{CDHA}	I_{CC}	I_{DCP}/I_{DCP}^P	$I_{\alpha\text{-TCP}}/I_{\alpha\text{-TCP}}^P$	I_{CDHA}/I_{CDHA}^P	I_{CC}/I_{CC}^P	w_{DCP}
1.50	-	3265	5513	1345	-	0.23	0.76	0.03	0
1.42	2154	2470	5309	1543	0.11	0.17	0.73	0.03	0.13
1.38	2797	2218	4909	1819	0.14	0.15	0.68	0.04	0.20
1.34	3789	1960	4748	1730	0.19	0.14	0.66	0.03	0.27
1.30	4421	1804	4465	1810	0.22	0.13	0.62	0.04	0.34

Si se representan en una gráfica los valores experimentales de I_{CC}/I_{CC}^P en función del porcentaje de DCP es posible ajustar una función de la forma de la Ec. (4.31) en función del parámetro w_{CC} . Los resultados se encuentran representados en la Figura 4.91. para un valor de $w_{CC} = 0.038 \pm 0.003$ con un intervalo de confianza del 95% y un valor del parámetro de correlación, definido por $\chi = \sum_{i=1}^N (f(x_i) - y_i)^2 / (N - n)$, de $\chi = 2.63 \times 10^{-5}$, con N el número de puntos experimentales ($N = 5$), n el número de parámetros de ajuste ($n = 1$), y_i los valores experimentales de I_{CC}/I_{CC}^P para cada valor de w_{DCP} y $f(x_i)$ el valor teórico encontrado de I_{CC}/I_{CC}^P según la Ec. (4.32) para cada valor de w_{DCP} . Por lo tanto, en función de estos resultados cabe decir que, al cabo de 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37°C , las muestras de la serie B todavía poseían un 4 % de CaCO_3 sin reaccionar.

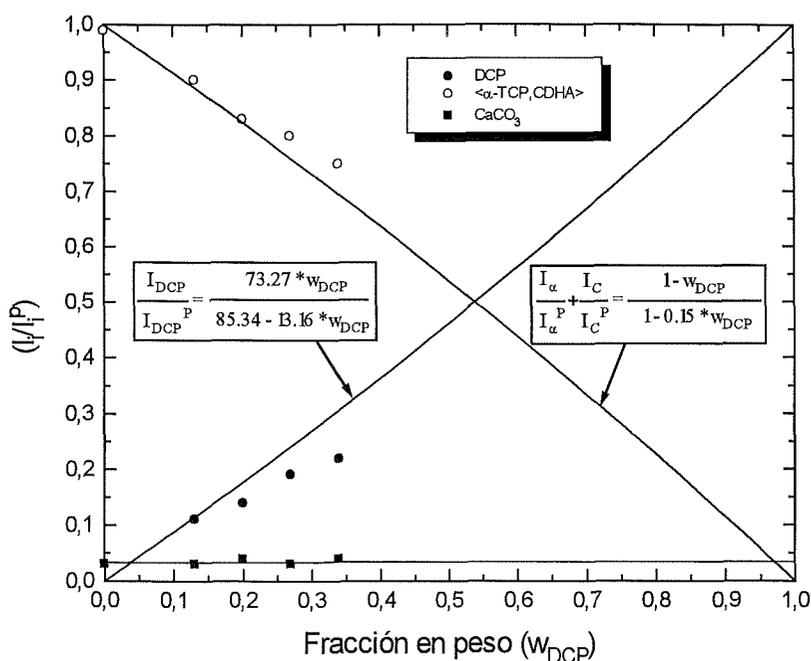


Figura 4.91. Curvas de calibración junto con los puntos experimentales de la Tabla 4.12. (I_{DCP}/I_{DCP}^P vs. w_{DCP} , $(I_{\alpha-TCP}/I_{\alpha-TCP}^P + I_{CDHA}/I_{CDHA}^P)$ vs. w_{DCP} y I_{CC}/I_{CC}^P vs. w_{DCP}).

4.4.4.3.- ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN DEL GRUPO CARBONATO EN LA ESTRUCTURA APATÍTICA.

Las técnicas de espectroscopía infrarroja han sido ampliamente utilizadas para estudiar las vibraciones características de los grupos iónicos extraños que pueden incorporarse a la red cristalina de la apatita⁽¹³⁰⁻¹⁴¹⁾. El interés de estos estudios reside en que, tanto por difracción de Rayos-X como por espectroscopía de infrarrojos, se ha ido demostrando que los tejidos mineralizados calcificados estaban relacionados con hidroxiapatitas no estequiométricas con contenidos de carbonatos⁽⁴⁾.

La no estequiometría de estas hidroxiapatitas se debe principalmente a pérdidas iónicas como deficiencias de calcio Ca^{2+} y/o a sustituciones iónicas. El ión carbonato es uno de los iones extraños más abundantes y reemplaza tanto a grupos OH⁻ (carbonato-apatita de tipo A) como a grupos PO_4^{3-} (carbonato-apatita de tipo B)^(4,138,141,142). Tales pérdidas iónicas y tales sustituciones se dan simultáneamente en cristales biológicos e inducen estructuras complejas a nivel unicelular⁽¹⁴²⁾. Sin embargo, la estructura atómica de este tipo de apatitas carbonatadas no se conoce completamente debido a que no se han podido sintetizar todavía apatitas carbonatadas puras ni de tipo A ni de tipo B. Algunas de las propiedades interesantes, para ciertas aplicaciones clínicas, que se han descrito de las apatitas carbonatadas han sido⁽¹⁴²⁾.

(a) que la presencia de iones carbonato dentro de la red cristalográfica de la apatita induce desórdenes estructurales de tal forma que los defectos cristalográficos pueden sucesivamente favorecer la nucleación de apatita biológica.

(b) que la presencia de iones carbonato aumenta el producto de solubilidad de las muestras de tal forma que, para un mismo valor del pH, se dispone de más iones calcio y más iones fosfato para una posterior calcificación o mineralización biológica.

(c) como consecuencia, al aumentar la solubilidad de la apatita carbonatada puede también favorecerse la formación de uniones fuertes metal-apatita biológica en aplicaciones concretas.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del análisis por espectroscopía de infrarrojos (IR) de las muestras de la serie B (ver Tabla 4.4., pág. 101) a los 5 días de reacción en una solución de Ringer a 37 °C. El objetivo era analizar los mecanismos de reacción del CaCO_3 y su posible incorporación en la estructura de la CDHA. Las curvas de absorción están representadas en las Figuras 4.92.-4.96. para cada una de las muestras analizadas. Un análisis general de todas las muestras, con la ayuda del ordenador, mostró las siguientes observaciones:

a). Se observan absorciones específicas de vibración del grupo PO_4^{3-} en los intervalos de longitud de onda de 960-1100 y 570-610 cm^{-1} (4,130-142).

b). Las vibraciones de extensión ($\sim 3572 \text{ cm}^{-1}$) y de libración ($\sim 633 \text{ cm}^{-1}$) del grupo OH^- difícilmente se detectan en el espectro de IR. Sin embargo, la banda de absorción del OH^- cercana a 3572 cm^{-1} está enmascarada por una banda ancha que junto con el pico de absorción de $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse al grupo H_2O (4,130-142).

c). Se observan absorciones típicas del grupo CO_3^{2-} a ~ 872 y $\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$ y entre 1464 y 1480 cm^{-1} , que indican que estas muestras contienen grupos CO_3^{2-} en sustitución de grupos PO_4^{3-} en la red cristalina. Sin embargo, no se detectan absorciones IR debido a vibraciones del grupo CO_3^{2-} en sustitución de grupos OH^- en la red cristalina ($880, 1458, \text{ y } 1535 \text{ cm}^{-1}$) (4,138,141,142).

Para la muestra B1305 se observan absorciones interesantes en:

- ~ 1135 y $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$: hombros débiles del grupo HPO_4^{2-} del DCP y posiblemente del grupo HPO_4^{2-} de la CDHA (4,130-141).

- $1345, 895$ y 469 cm^{-1} : picos del DCP (4,134,141).

- 872, 1415, 1455 y 1480 cm^{-1} : absorciones típicas del grupo CO_3^{2-} sobre posiciones del grupo PO_4^{3-} de la red apatítica ^(4,138,140,141). A pesar de que estos picos pueden enmascarar la presencia de picos del grupo CO_3^{2-} de alguna cantidad no reaccionada de CaCO_3 , según los datos de IR, la presencia de éste es improbable ya que no se observa ningún pico cercano a 712 cm^{-1} ⁽⁴⁾.

Para la muestra B1505 formada sólo por α -TCP, PHA y CaCO_3 :

- No se observan picos característicos del DCP, como tiene que ser, o codos en las bandas de absorción del grupo HPO_4^{2-} ^(4,130-141).
- La banda del grupo CO_3^{2-} a 1480 cm^{-1} aumenta respecto de las bandas en 1451 y 1424 cm^{-1} , posiblemente debido a una diferencia en los mecanismos específicos responsables de la sustitución CO_3^{2-} - PO_4^{3-} en la red apatítica.

Los resultados de IR confirman, pues, que la adición de CaCO_3 afecta a la estructura cristalográfica de la CDHA, originada a partir de un proceso de hidratación del α -TCP, mediante un mecanismo de sustitución de grupos PO_4^{3-} por grupos CO_3^{2-} en la red apatítica (sustitución de tipo B).

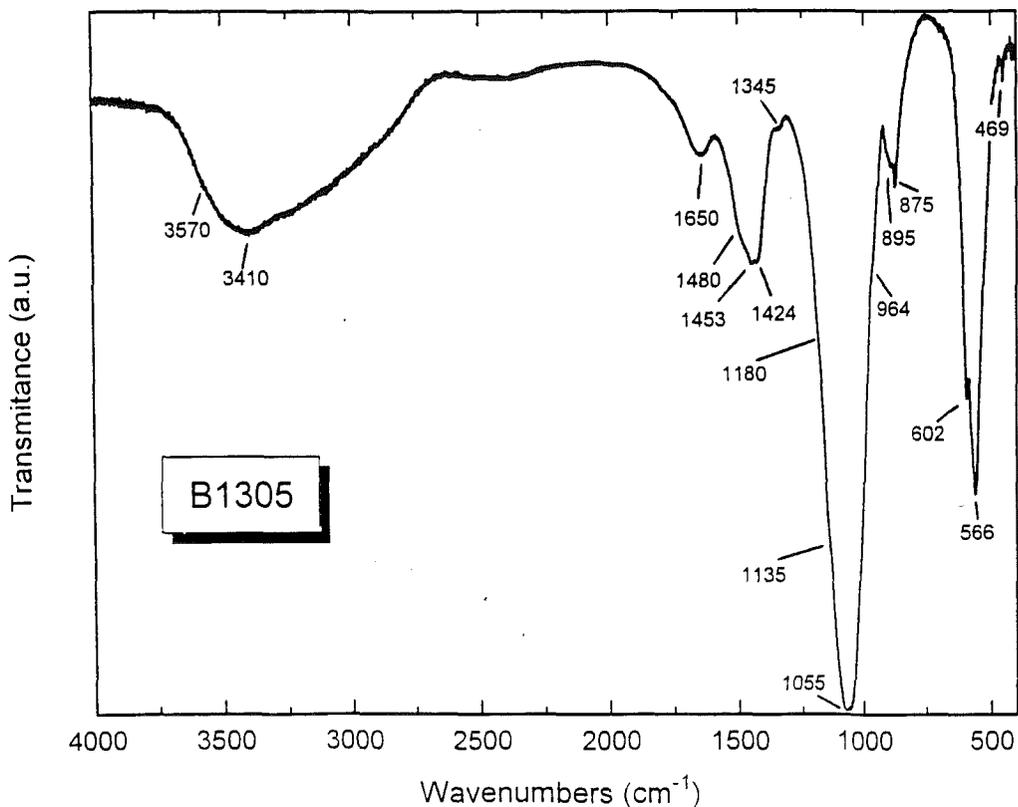


Figura 4.92. Representación de la curva de infrarrojos de la muestra B1305. Intensidad transmitida, en %, vs. el número de onda, en cm^{-1} .

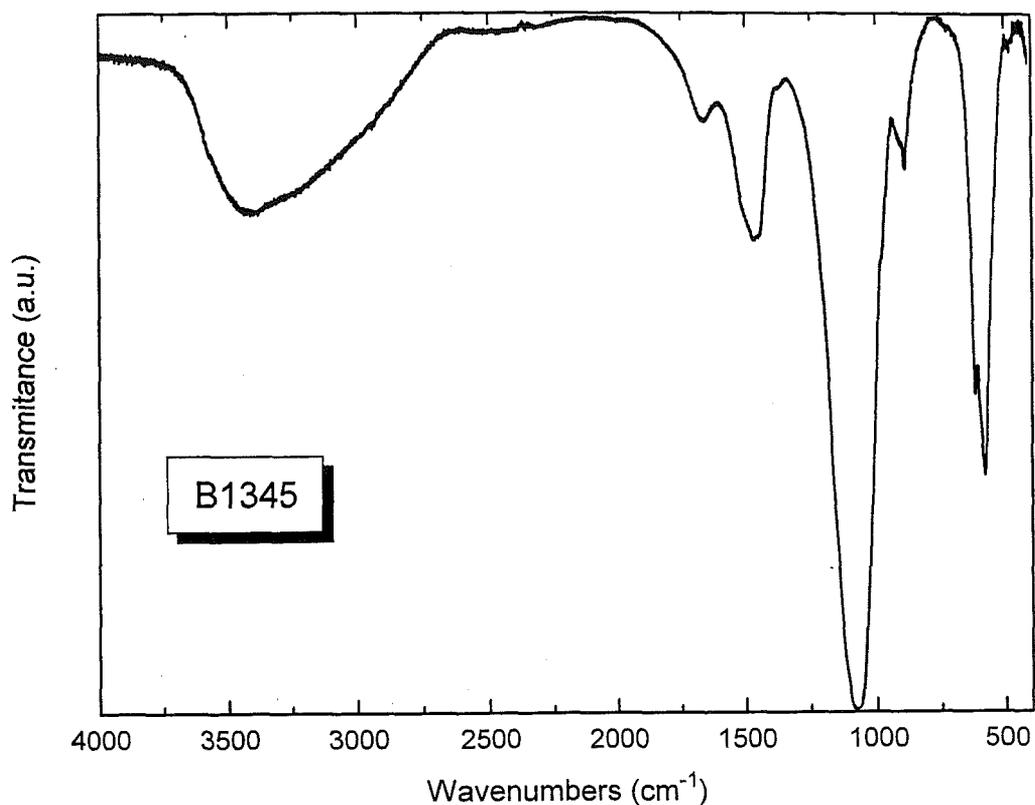


Figura 4.93. Representación de la curva de infrarrojos de la muestra B1345. Intensidad transmitida, en %, vs. el número de onda, en cm⁻¹.

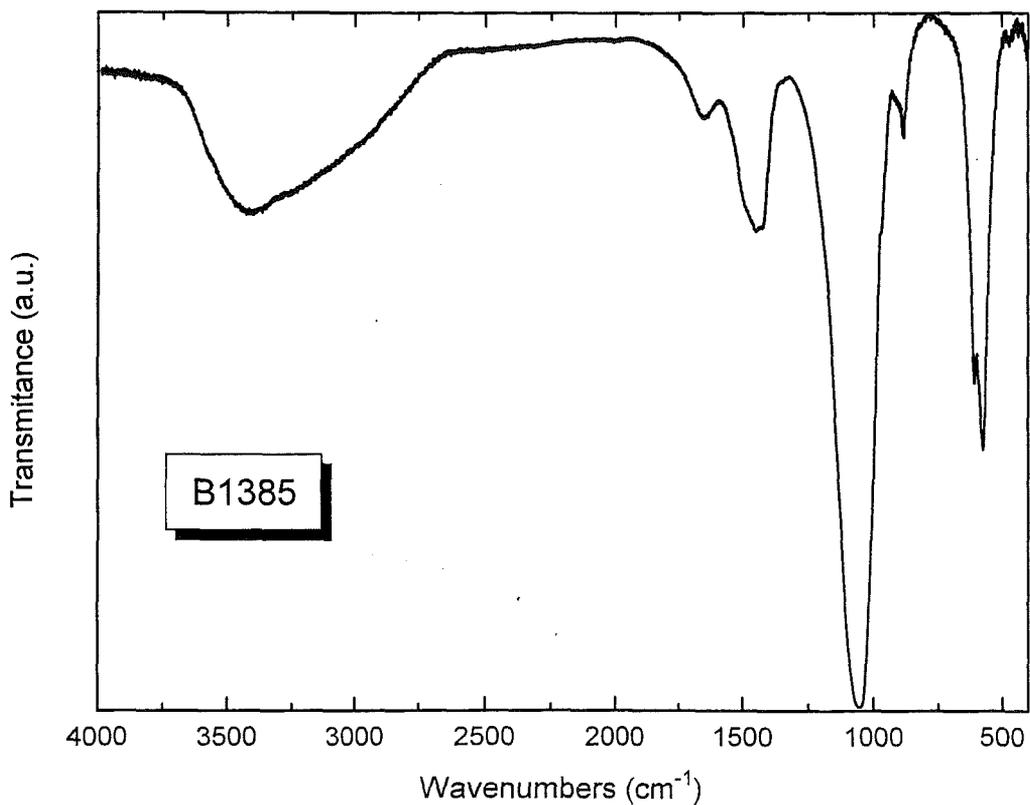


Figura 4.94. Representación de la curva de infrarrojos de la muestra B1385. Intensidad transmitida, en %, vs. el número de onda, en cm⁻¹.

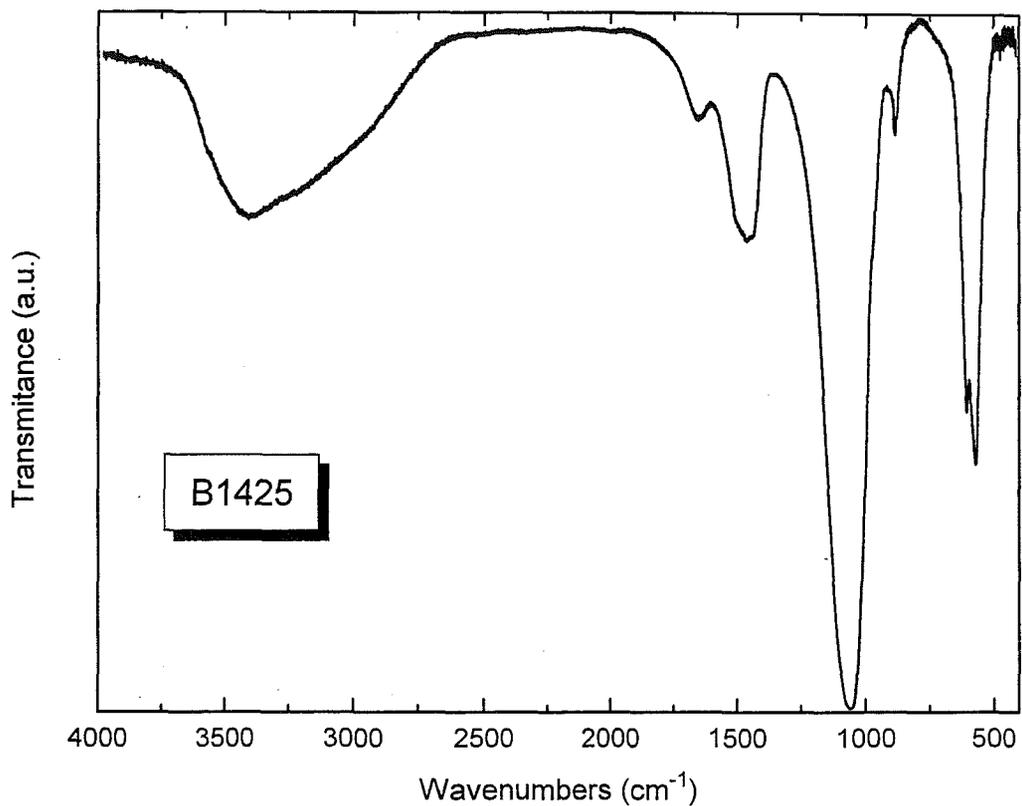


Figura 4.95. Representación de la curva de infrarrojos de la muestra B1425. Intensidad transmitida, en %, vs. el número de onda, en cm⁻¹.

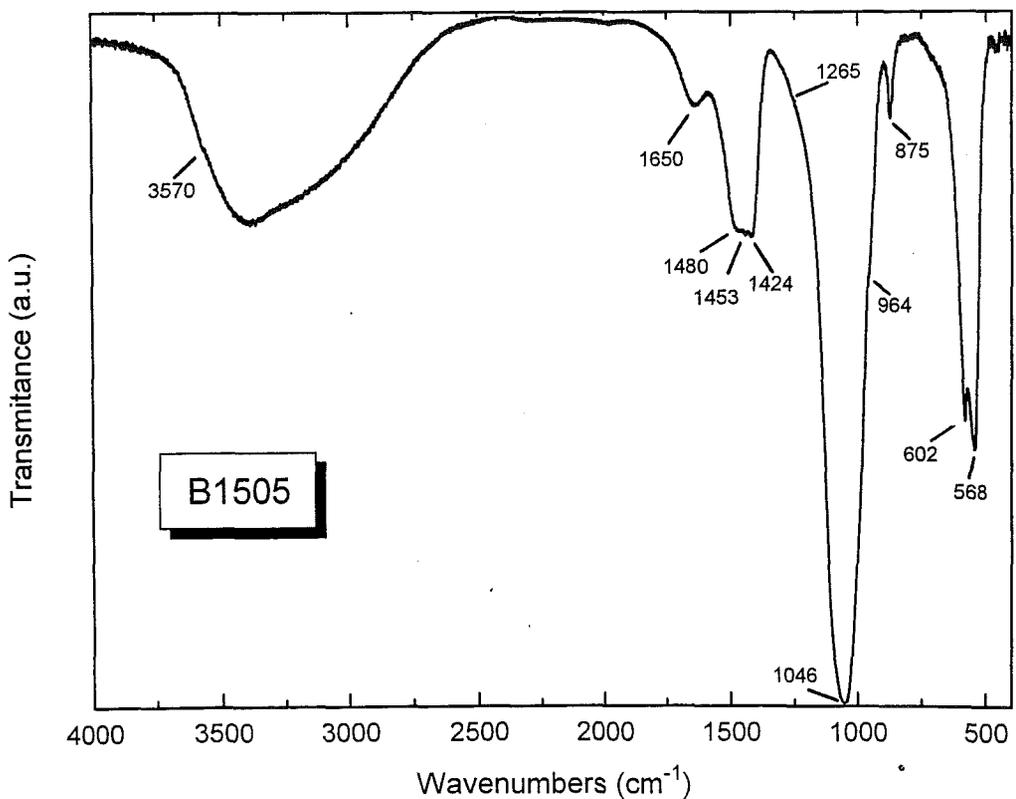


Figura 4.96. Representación de la curva de infrarrojos de la muestra B1505. Intensidad transmitida, en %, vs. el número de onda, en cm⁻¹.