

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 6

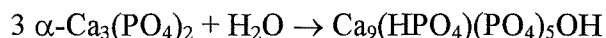
CONCLUSIONES

RESUMEN

En este capítulo se presentan una serie de conclusiones obtenidas a partir de los resultados de los Capítulos 3 y 4. Son conclusiones extraídas a partir del análisis de los resultados de determinadas poblaciones de muestras. Como los intervalos de variabilidad de los parámetros de cada población son diferentes, muchas de las conclusiones no son generalizables a todo el sistema DCP— α -TCP, sino que se han de leer dentro de este sistema y en las condiciones experimentales estudiadas.

El estudio de la cinética de las reacciones de fraguado de un posible cemento de OCP formado por una mezcla de DCP + α -TCP mostró que:

1. Aunque se había favorecido estequiométricamente la formación de OCP ($2 \text{ CaHPO}_4 + 2 \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), el fraguado de este cemento estaba controlado por un proceso de hidratación del α -TCP, según la siguiente reacción química:



Este proceso explica la total reacción del α -TCP en CDHA y la no apreciable reactividad del DCP.

2. La reacción de hidratación del α -TCP se completó prácticamente en 32 horas durante las cuales el porcentaje de reacción y la resistencia a compresión del cemento aumentaron con el tiempo de fraguado, con el resultado de una fuerte correlación entre ambas.
3. La microestructura del cemento evolucionó en tres etapas durante el proceso de la reacción de fraguado:
 - 3.1. Una etapa inicial ($0 < t < 2 \text{ h}$), relacionada con el aumento de concavidad inicial de la curva de endurecimiento, que muestra un aspecto arenoso y suelto.
 - 3.2. Una etapa intermedia ($2 < t < 32 \text{ h}$), relacionada con la zona de crecimiento lineal de la curva de endurecimiento, donde se observa la formación de estructuras cristalinas regulares que pueden agruparse en colonias de placas cristalinas de distinta morfología o bien entrecruzarse entre sí.
 - 3.3. Una etapa final ($t > 32 \text{ h}$), relacionada con la zona de saturación o de máxima resistencia a la compresión de la curva de endurecimiento, donde las estructuras cristalinas observadas en la etapa anterior parecen plegarse sobre sí mismas con el resultado de una apariencia compacta de la superficie.

El estudio sobre las propiedades de fraguado y sobre la resistencia mecánica de cementos óseos de fosfatos de calcio en el sistema DCP— α -TCP, en los intervalos de variación estudiados de los distintos parámetros, mostró que:

4. Un incremento de la relación A/P desde 0.30 a 0.35 ml/g desplaza el límite de trabajabilidad en el intervalo $1.26 < \text{Ca/P} < 1.50$ en la dirección de valores crecientes de Ca/P.
5. $T_c = 8 \text{ min}$ 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.

6. 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 $T_c < I$.
7. Una disminución gradual del tamaño de partícula 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 .
8. 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.
9. En el sistema DCP— α -TCP el efecto del tamaño de partícula del α -TCP 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.
10. La adición de CaCO_3 mejora la fluidez de las pastas y actúa como un retardador de la reacción. Un incremento (decremento) de la cantidad de CaCO_3 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 $T_c < I$.
11. La adición de CaCO_3 desplaza el límite de trabajabilidad en la dirección de valores crecientes de Ca/P, en el intervalo $1.26 < \text{Ca/P} < 1.50$.
12. T_c es independiente de la adición de CaCO_3 y, por lo tanto, del cambio de característica no trabajable a trabajable debido a él.
13. 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. Sin embargo, la adición de CaCO_3 mostró que existe un valor de la relación Ca/P más allá del cual este comportamiento se invierte. La adición de CaCO_3 disminuyó la resistencia a la compresión, para cada relación Ca/P, hasta un valor determinado del tiempo de fraguado (t_{inv}). Sin embargo, la resistencia final representa en muchos casos un incremento de más del 40%.
14. 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 $t < t_{inv}$ las diferencias en la resistencia a la compresión entre las muestras sin y con aditivo sean mínimas y para $t > t_{inv}$ se obtengan valores mayores de resistencia de los que se obtendrían sin la adición de CaCO_3 .
15. 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. Por tanto, la microestructura

cristalina que se desarrolla en la superficie del material, para el mismo tiempo de fraguado, está más evolucionada que en volumen.

16. La adición de CaCO_3 tiene un efecto directo sobre la evolución de la microestructura. Por ejemplo, para un tiempo de observación $t > t_{\text{inv}}$ se detecta una mayor cantidad de partículas de α -TCP sin reaccionar en la muestra con aditivo. Este retraso en el proceso de hidratación del α -TCP junto con el desarrollo de una microestructura cristalina de tamaño submicrométrico permiten explicar el incremento gradual de la resistencia a la compresión para tiempos $t > t_{\text{inv}}$.
17. El orden creciente de basicidad de los componentes, medido mediante el control del pH con el tiempo a una relación A/P = 35 ml/g, queda establecido como $\text{PHA} < \text{DCP} < \alpha\text{-TCP} < \text{CaCO}_3$.
18. La adición de PHA sobre un reactivo de α -TCP implica un descenso global del pH de la solución comparado con la variación observada para una muestra sólo de α -TCP.
19. 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 (valores decrecientes de Ca/P).
20. El 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 CaCO_3 sobre el total de DCP + α -TCP en todas las mezclas. La adición de CaCO_3 retarda el proceso de hidrólisis del α -TCP debido a un efecto de aumento del pH de la solución.
21. Los análisis de las fases presentes con el tiempo de fraguado, por Difracción de Rayos-X, confirman el efecto retardador del CaCO_3 sobre el proceso de hidratación del α -TCP en CDHA.
22. Todos los calculados teóricos realizados en base a los resultados experimentales de DRX confirman las hipótesis de no reactividad del DCP y de conversión del α -TCP en CDHA.
23. Los resultados de IR confirman que la adición de CaCO_3 afecta a la estructura cristalográfica de la CDHA que se origina a partir del proceso de hidratación del α -TCP. 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 estos cementos contienen grupos CO_3^{2-} en sustitución de grupos PO_4^{3-} en la red cristalina (sustitución de tipo B). Sin embargo, no se detectan absorciones IR debido a vibraciones del grupo CO_3^{2-} en sustitución de grupos OH^- (880 , 1458 , y 1535 cm^{-1} ; sustitución de tipo A).