

# Caracterización física y química de pastas de cementos óseos con $ZrO_2$

A. Quinto Hernández

*Instituto Tecnológico de Zacatepec,  
Apartado Postal 45, 62900 Zacatepec, Morelos, México  
e-mail: aquintoh@mail.itzacatepec.edu.mx*

Ma. C. Piña Barba

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 70-360, 04510 México, D. F.  
e-mail: mcpb@servidor.unam.mx*

Recibido el 27 de agosto de 2002; aceptado el 9 de diciembre de 2002

Se midió el tiempo de fraguado y la temperatura de dieciséis pastas de cementos de fosfatos de calcio y  $ZrO_2$ . Se analizó su comportamiento para ser empleadas como formulaciones inyectables en cirugía de hueso. Se realizaron las pruebas de resistencia a la compresión de los dos cementos de fosfatos de calcio con  $ZrO_2$  con las mejores propiedades de tiempo y temperatura de fraguado, después de 1 y 7 días de preparados. Se determinó su densidad usando un picnómetro, su composición química por medio de difracción de rayos X y su estructura molecular por medio de espectroscopía infrarroja.

*Descriptor:* Biocemento; tiempos de fraguado; inyectabilidad; composición química; propiedades mecánicas; estructura molecular.

Setting times and temperature of sixteen calcium phosphate cements added with  $ZrO_2$  were evaluated. Their behaviors were analyzed to be used like injectable formulations in surgery of bone. Two cements of calcium phosphates enriched with  $ZrO_2$  with the best characteristics in setting times and temperature, were mechanically tested after 1 and 7 days of prepared. Density was determined using a picnometer, chemical composition was determined by X-ray diffraction and the molecular structure was determined by infrared spectroscopy.

*Keywords:* Biocement; setting times; injectability; chemical composition; mechanical test; molecular structure.

PACS: 81.05.Je; 81.05.Rm; 83.80.Pc; 87.68.+z; 87.90.+y

## 1. Introducción

Los cementos óseos, cementos de hueso o biocementos son cementos compuestos principalmente por fosfatos de calcio. A partir de los años 70 han sido ampliamente investigados por sus propiedades de adhesión al tejido óseo y las aplicaciones que pueden tener como relleno de hueso o sustituto del mismo.

Un biocemento se obtiene a partir de la mezcla de una fase sólida, que en este caso son compuestos de calcio, y una fase líquida que consiste en una solución salina. Después de un periodo de tiempo, esta mezcla da lugar a una pasta plástica y finalmente a un cuerpo sólido. Se han desarrollado varios cementos de fosfatos de calcio con objeto de ser empleados en medicina y han sido caracterizados mediante diferentes técnicas [1-13]. La fase sólida es una formulación de compuestos tales como el  $\alpha$ -tricalcio fosfato ( $\alpha$ -TCP),  $\beta$ -tricalcio fosfato ( $\beta$ -TCP) e hidroxiapatita estequiométrica (PHA), así como de aditivos que permiten acelerar o retardar la reacción de fraguado como brushita ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) y sulfato de calcio dihidratado ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). La función principal de la fase líquida es la de actuar como vehículo para la disolución de los reactivos y la precipitación de los productos, por lo que es de uso común añadir sales acelerantes para realizar estos procesos. Se inició el uso de acelerantes en la fase líquida, a partir de ácido fosfórico y fosfato dicálcico [3], sin embargo, existen trabajos que reportan resultados empleando aceleran-

tes y nucleadores de  $Na_2HPO_4$  en la fase líquida y PHA en la sólida [6, 10-13].

Los requisitos de las pastas de biocementos se establecen de modo que cumplan con las limitaciones impuestas por el uso clínico de los mismos. Entre los más importantes, y que fueron determinados en esta investigación, se encuentran la temperatura de fraguado  $T_f$ , que es la temperatura máxima que alcanza la pasta durante el tiempo de fraguado [5]. Si la temperatura supera los  $42^\circ C$  pueden inhabilitarse rutas metabólicas celulares, lo cual no es deseable. La inyectabilidad  $I_y$ , o capacidad de extrusión de la pasta a través de la abertura de una jeringa clínica, es deseable porque permite hacer llegar el cemento a lugares deseados en el interior del cuerpo humano sin romper tejidos aledaños [10].

Los tiempos de trabajo de las pastas, como son el tiempo de mezclado  $t_m$  [8], el tiempo de cohesión  $t_c$  y los tiempos inicial  $t_i$  y final  $t_f$  de fraguado [6] también fueron determinados. El tiempo de mezclado es aquel que transcurre desde el contacto entre las fases hasta la incorporación total de éstas; éste no debe rebasar al minuto. El tiempo de cohesión se estima a partir del contacto entre las fases hasta que la pasta, sumergida en un líquido fisiológico como solución Ringer o sangre artificial, no presente desprendimiento o desintegración de partículas por simple inspección. Finalmente, los tiempos inicial y final de fraguado se determinan por diversos métodos; el de uso más generalizado es el de las agujas de Gillmore. En este método, el tiempo inicial de fra-

guado se considera desde el contacto entre las fases hasta que la superficie de la pasta alcanza una cierta dureza dada por el hecho de que una aguja de 2.13 mm de diámetro con un peso de 113.4 g (aguja inicial) no deje rastro o huella al tocar su superficie. El tiempo final de fraguado se determina cuando una aguja de 1.06 mm de diámetro y con un peso de 453.6 g (aguja final) no deja huella [14].

Para que una pasta de biocemento pueda ser propuesta para las pruebas médico-biológicas, es necesario que cumpla los siguientes criterios: una temperatura de fraguado no mayor de 40°C, una inyectabilidad constante y una relación de tiempos de trabajo determinada por  $t_m < t_c < t_i < t_f$ . Si la pasta cumple con estos requisitos se puede considerar que su comportamiento físico-químico es el adecuado para ser empleado en el organismo.

En este trabajo fueron evaluadas para su uso como biocementos, pastas de 16 formulaciones diferentes basadas en fosfatos de calcio a las que se agregó  $ZrO_2$  como fase sólida. La zirconia tiene como objetivo aumentar las propiedades mecánicas de los biocementos; en la fase líquida se usó agua destilada y  $NaH_2PO_4$  como acelerante. Una vez determinados los tiempos de fraguado y la temperatura se escogieron los dos más convenientes para la aplicación que se les quiere dar y se nombraron cementos A y B.

Por otro lado, se ha estado buscando un biocemento que permita fijar una prótesis a tejido óseo con buenas cualidades mecánicas, es decir, que la fije impidiendo el movimiento independiente de la prótesis respecto al hueso. Esto ha conducido al desarrollo de cementos de fosfatos de calcio con distintos agregados como  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  o  $Ni_3Al$  para mejorar su resistencia mecánica. Se busca además, que estos cementos puedan transformarse con el tiempo en una prolongación del mismo tejido óseo donde se encuentran inmersos, lo que justifica que su composición sea básicamente de fosfatos de calcio [12, 18].

En este trabajo se presentan los valores encontrados para la resistencia mecánica de los dos biocementos A y B que ofrecieron las mejores condiciones para uso médico. La composición de la fase sólida de los cementos fue:  $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$  58 %,  $CaHPO_4$  2.5 %,  $CaCO_3$  8.5 %, PHA 2 %,  $ZrO_2$  10 %,  $\beta-CaSiO_3$  al 15 % y de  $CaSO_4$  al 4 % en peso. Para la fase líquida se usó 2.5 % en peso de  $Na_2HPO_4$ . Las relaciones de las fases líquida / sólida (L/P) empleadas fueron de 0.3 ml/g para el biocemento A y 0.32 ml/g para el biocemento B, lo que se determinó en función de parámetros estandarizados para los cementos óseos [1,5-9,19].

## 2. Materiales y métodos

Se obtuvieron 16 tipos distintos de pastas cementantes a partir de un diseño experimental con dos factores: formulación y relación L/P, con cuatro diferentes posibilidades cada uno. Las respuestas que se estudiaron fueron  $t_m$ ,  $t_c$ ,  $t_i$ ,  $t_f$ ,  $T_f$  e  $I_y$ . Al finalizar los experimentos, los resultados se analizaron estadísticamente empleando análisis de varianza.

Para la preparación de las pastas fue necesario sintetizar previamente  $\alpha-TCP$  y  $CaHPO_4$ , ya que son componentes de la fase sólida y no son comerciales. La obtención del  $\alpha-TCP$  consistió en hacer reaccionar una mezcla estequiométrica de  $CaCO_3$  y  $CaHPO_4$ , para lo cual la mezcla se sometió a una rampa de calentamiento de 20°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1300°C en un crisol de platino, manteniéndose por 15 h. Posteriormente se realizó un temple en placa de cobre para fijar dicha fase. La caracterización del  $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$  se llevó a cabo por difracción de rayos X utilizando como equipo un difractómetro de rayos X D5000 SIEMENS.

La síntesis de  $CaHPO_4$  en fase monetita se realizó por vía líquida. Inicialmente se disolvió  $CaCl_2$  en agua fría y posteriormente se le incorporó  $NH_4OH$  en fase acuosa en proporción estequiométrica. Este preparado se calentó lentamente hasta ebullición, alcanzado este punto se adicionaron cristales de  $NaH_2PO_4$  en proporción estequiométrica; al producto se le realizaron estudios de difracción de rayos X. La fase líquida es una solución acuosa de  $Na_2HPO_4$  al 2.5 % en peso.

Se estudiaron cuatro formulaciones en las que se varió el porcentaje en peso de los compuestos de calcio y zirconio. Las formulaciones constan de dos partes, una formulación básica y una complementaria. La básica consta de tres compuestos:  $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$  al 58 % en peso,  $CaHPO_4$  al 2.5 % y  $CaCO_3$  al 8.5 % que en total constituyen el 69 % en peso de los sólidos. El 31 % restante corresponde a la formulación complementaria que se logra variando el porcentaje en peso de un agente nucleador  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , un compuesto dihidratado:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , un óxido metálico:  $ZrO_2$  y un silicato:  $\beta-CaSiO_3$ . Las formulaciones que se trabajaron se muestran en la Tabla I.

La relación líquido/polvo (L/P) determina las propiedades de un cemento óseo cuando este es solamente una pasta plástica. Para estudiar la influencia de esta relación en las propiedades del cemento se varió como sigue:

$$(L/P)_1 = 0.30ml/g, (L/P)_2 = 0.32ml/g,$$

$$(L/P)_3 = 0.36ml/g \text{ y } (L/P)_4 = 0.38ml/g.$$

TABLA I. Componentes y su porcentaje en peso de las formulaciones de las pastas cementantes consideradas en este trabajo.

Componente	Formulación (% en peso)			
	1	2	3	4
$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	58	58	58	58
$CaHPO_4$	2.5	2.5	2.5	2.5
$CaCO_3$	8.5	8.5	8.5	8.5
PHA	2	2.5	3.0	3.5
$ZrO_2$	10	11.5	14	15.5
$\beta-CaSiO_3$	15	11	6	2
$CaSO_4$	4	6	8	10

Para el molido de la fase sólida se utilizó un molino de bolas. Para mezclar las fases se fijó un protocolo que permitió eliminar el aire ocluido que se genera por el contacto entre éstas y que consistió en agregar la fase sólida a la líquida. La incorporación de las fases consistió en un mezclado manual rápido por un minuto y posteriormente un mezclado manual lento por otro minuto.

No existe una norma que determine la temperatura de fraguado para cementos óseos de fosfatos de calcio. Por lo tanto, para esta prueba se utilizó la norma ASTM F 451 - 86 [15], que regula las especificaciones para cementos óseos acrílicos.

Para determinar la inyectabilidad se utilizó un procedimiento que consiste en el uso de jeringas comerciales con un diámetro interior de 1.9 a 2.0 mm. La pasta en cantidades de 2 a 4 g fue colocada en la jeringa y se extruyó con una velocidad de 15 mm/min [10]. Las pruebas se realizaron utilizando un equipo Instron Universal Modelo 1125.

Los experimentos para determinar el tiempo de cohesión se hicieron empleando solución Ringer de la siguiente manera. Una vez preparada la pasta, ésta se colocó en varios anillos de latón de 5 mm de altura y 10 mm de diámetro interior durante diferentes lapsos de tiempo. Al cabo de un minuto se extrajo el anillo de una muestra, la cual se sumergió en la solución, conservando las demás fuera de la solución a temperatura ambiente. Por inspección visual se determinó si la muestra sumergida sufría o no desintegración o desprendimiento de partículas. Si esto sucedía se colocaba en la solución otra muestra a la cual se le había dejado transcurrir otro intervalo de tiempo igual al primero en aire. Este procedimiento se repitió sucesivamente hasta que no se observó más desintegración. El tiempo transcurrido en seco para que no se presente la desintegración una vez colocado en el fluido se denomina tiempo de cohesión.

Los reportes de tiempos de fraguado se hicieron utilizando las agujas de Gillmore de acuerdo con la norma ASTM C 266-89 [14]. La pasta una vez preparada se vació en moldes cilíndricos de 10 mm de altura y 8 mm de diámetro, los cuales se desmoldaron y finalmente se evaluaron con las agujas. Los valores necesarios para una aplicación clínica de estos tiempos han sido sugeridos por varios autores [16,17], aproximadamente de 4 a 10 minutos para el tiempo inicial y de 10 a 15 minutos para el tiempo final. Para determinar la resistencia a la compresión se utilizó la norma ASTM F451-86 [15]. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente con 50 % de humedad después de 1 y 7 días de haber sido preparada la mezcla. Las probetas empleadas fueron cilindros de 12 mm de altura por 6 mm de diámetro, las cuales una vez preparadas se introdujeron en solución Ringer a 37°C, después de pasado su tiempo de cohesión, que fue de 5.66 min para el cemento A y de 10.33 min para el B, conservándolas así hasta el momento de la prueba. Se prepararon 10 probetas para cada medida. Las pruebas se realizaron en una Máquina Universal Instron, con una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min.

La densidad de las cerámicas se determinó a temperatura ambiente empleando un picnómetro, para lo cual fueron molidas las probetas empleadas en la prueba anterior en un mortero de ágata. Para la identificación de las fases presentes en las muestras secas de las cerámicas se utilizó la técnica de difracción de rayos X, empleándose un equipo SIEMENS D5000. El análisis por espectroscopia infrarroja se realizó utilizando un equipo FTIR Nicolet 570P. Las muestras en polvo fueron preparadas en solución sólida con KBr al 0.5 % y analizadas en un intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> y de 0 a 50 % de transmitancia. Las medidas de pH se llevaron a cabo utilizando un equipo Orion 520, a una temperatura constante de 37°C. Determinar el pH de la solución es importante ya que es la acidez de la solución la que establece las condiciones adecuadas para la precipitación de hidroxiapatita en la pasta formada.

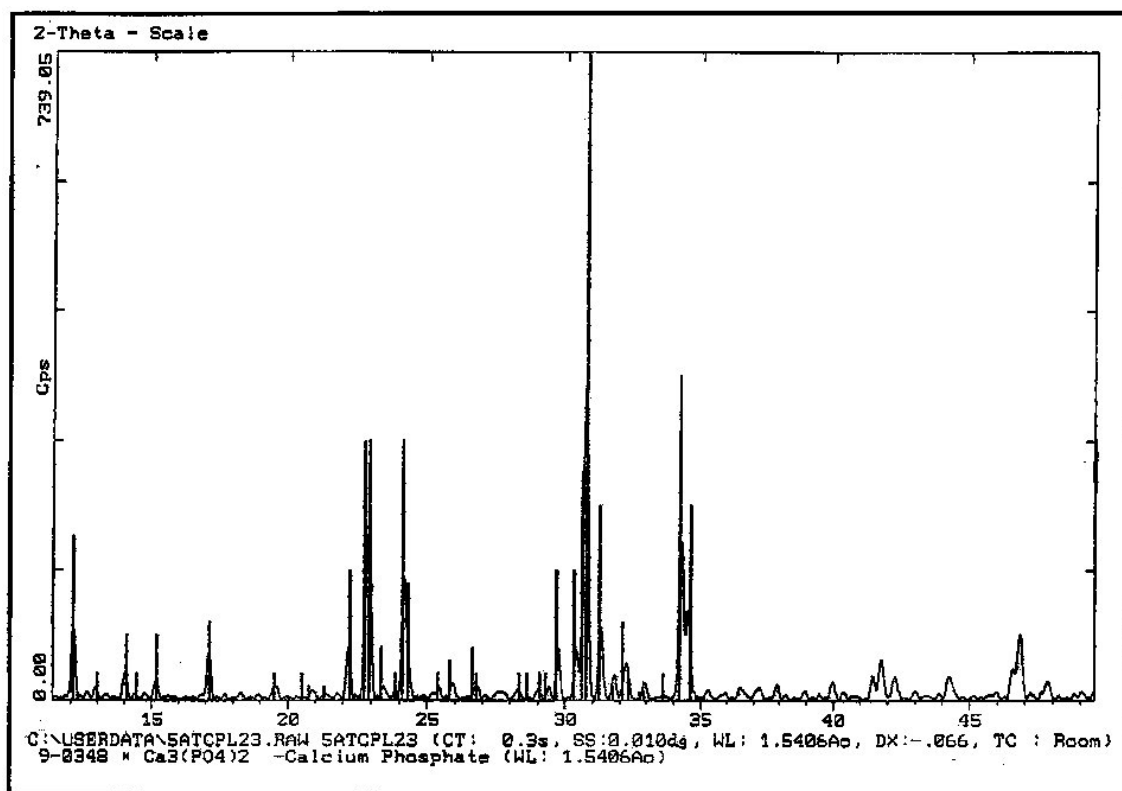
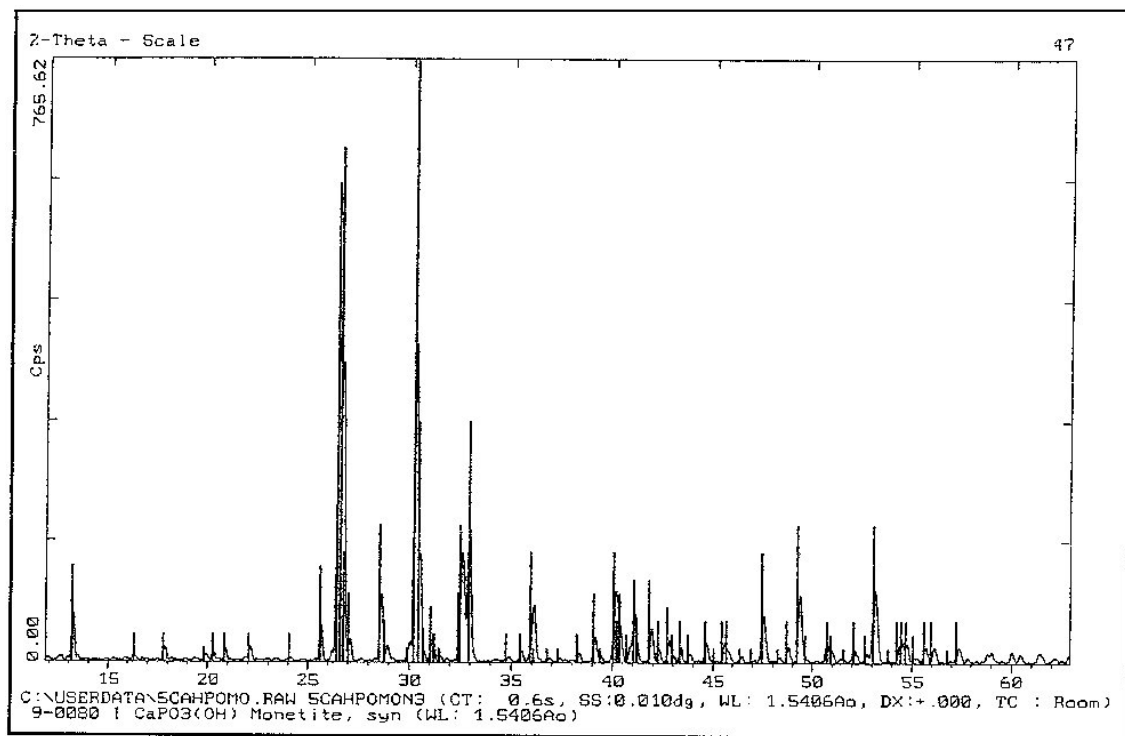
### 3. Resultados

En la Fig. 1 se presenta el difractograma correspondiente a una de las muestras de  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Se observa que los picos de difracción del material sintetizado coinciden con los del patrón de datos de la ficha JCPDS 09-0348. Se comparó el difractograma con el patrón del compuesto en fase  $\beta$  para identificar la formación de este compuesto.

El difractograma para el CaHPO<sub>4</sub> se muestra en la Fig. 2. Las señales del difractograma son las del patrón PDF 9-0080 que corresponden a los del compuesto sintetizado en fase monetita. La Fig. 3 muestra gráficamente los datos de la evaluación de la inyectabilidad. En a) se observan diferentes comportamientos de las pastas con relaciones líquido/polvo para la formulación 1. Las pastas con relaciones (L/P)<sub>1</sub> y (L/P)<sub>3</sub> se extruyen en poca cantidad a medida que transcurre el tiempo de prueba, en contraste; la pasta de la relación (L/P)<sub>4</sub> inicialmente extruye una cantidad similar a las anteriores relaciones y posteriormente se incrementa. La pasta con relación (L/P)<sub>2</sub>, presenta una cantidad extruida mayor en razón del tiempo, indicando una inyectabilidad constante.

La pasta de la formulación 2 tiene el comportamiento mostrado en b), similar en todas las relaciones líquido/polvo, la inyectabilidad de éstas decrece rápidamente y no se conserva constante con respecto al tiempo. De hecho, se observa que la pasta es muy fluida en la etapa inicial de la prueba, pues la cantidad de material extruido fue muy elevada (23-40 %).

En la Fig. 3c se observa que el comportamiento de las diferentes pastas obtenidas con la formulación 3 es muy parecido para las relaciones (L/P)<sub>2</sub> y (L/P)<sub>3</sub>, en las cuales la pasta fluye rápidamente al inicio de la prueba y más lentamente al final de la misma. La pasta formada con una relación (L/P)<sub>1</sub> inicialmente mantiene una cantidad de masa extruida constante, pero al final del ensayo disminuye como en las relaciones anteriores. En cambio, la pasta con una relación (L/P)<sub>4</sub> mantiene una extrusión relativamente constante durante la mayor parte del tiempo de prueba y se muestra en la Fig. 3d.

FIGURA 1. Difractograma de rayos X del  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  obtenido.FIGURA 2. Difractograma de rayos X del  $\text{CaHPO}_4$ .

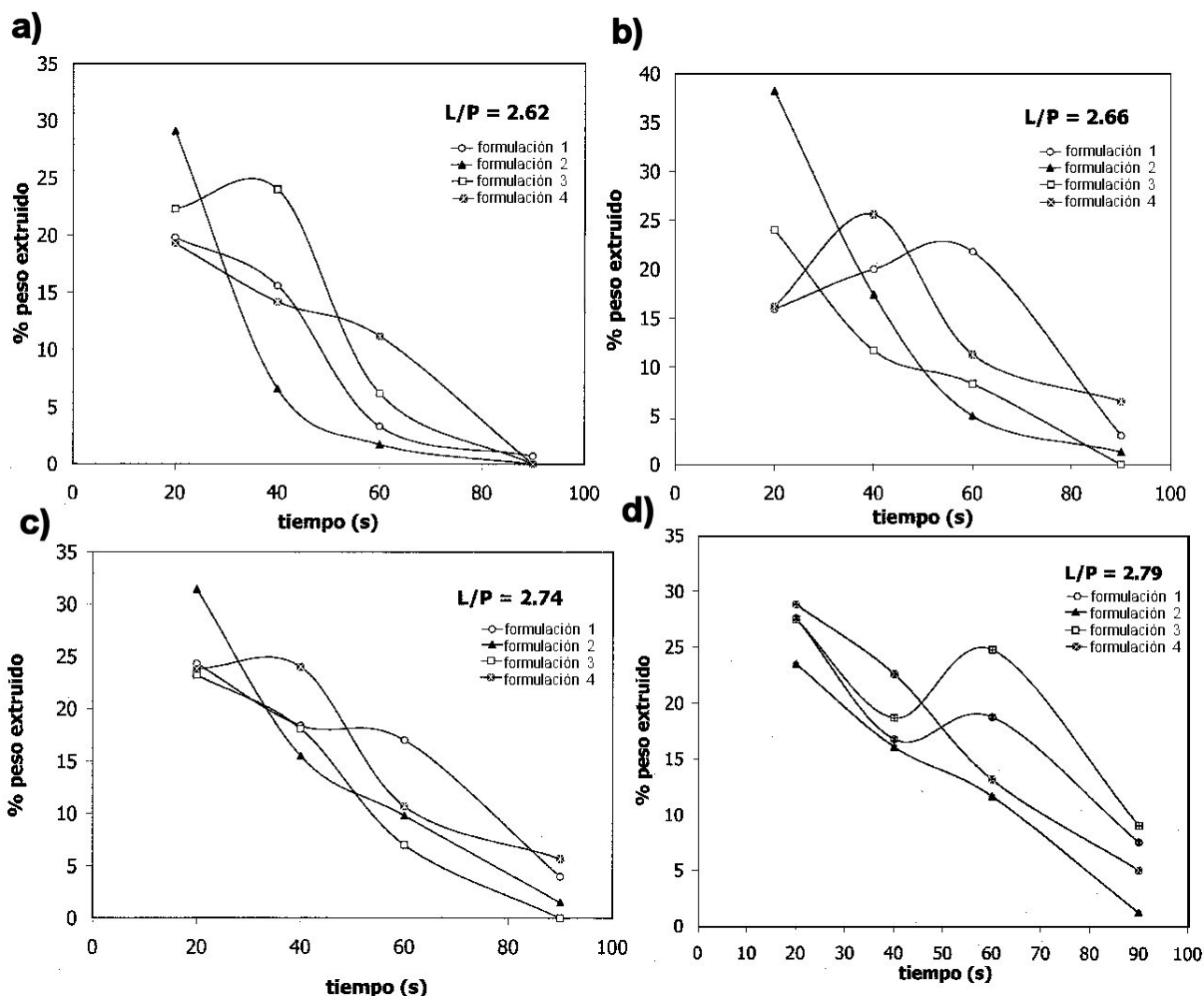


FIGURA 3. Se muestran los comportamientos de inyectabilidad de las diferentes pastas cementantes en relación a la proporción L/P. En a) se empleó (L/P)<sub>1</sub>=2.62, mientras que en b) se utiliza (L/P)<sub>2</sub>=2.66; en c) (L/P)<sub>3</sub>=2.74 y finalmente en d) (L/P)<sub>4</sub>=2.79.

Con la formulación 4, las pastas formadas con las relaciones (L/P)<sub>2</sub> y (L/P)<sub>3</sub> presentan un incremento del material extruido hasta la mitad de la duración del ensayo y después tienden a disminuir. En las demás relaciones, la extrusión siempre tiende a disminuir.

La evaluación del t<sub>m</sub> se realizó a 25°C por inspección visual, y en todas las cerámicas de este diseño se observó que las fases sólida y líquida se mezclaban de manera homogénea en menos de 20 segundos de iniciado el contacto de las fases. Las mediciones se realizaron cada 30 segundos después de los 6 minutos de iniciado el contacto de las fases para el tiempo inicial y a partir de los 12 minutos para el tiempo final de fraguado. En la Tabla II se puede observar que la tendencia general para tiempos de fraguado, tanto inicial como final, es de incrementarse desde la relación (L/P)<sub>1</sub> hasta la relación (L/P)<sub>4</sub> y de la formulación 1 a la 4.

En la Tabla III se presentan las temperaturas promedio alcanzadas a los 10 minutos de iniciarse el contacto entre las fases sólida y líquida. Se registraron estas temperaturas de a-

TABLA II. Tiempos de fraguado inicial y final tomados con las agujas de Gillmore, en minutos.

Formulación	(L/P) <sub>1</sub>	(L/P) <sub>2</sub>	(L/P) <sub>3</sub>	(L/P) <sub>4</sub>
1	7.45, 13.25	11.65, 16.55	13.16, 17.50	19.60, 29.90
2	9.46, 18.20	9.83, 22.93	12.23, 23.16	11.16, 21.43
3	13.55, 22.66	15.16, 23.83	16.50, 25.00	21.43, 26.50
4	13.75, 21.5	15.5, 22.50	15.5, 27.00	19.90, 30.10

TABLA III. Temperaturas promedio alcanzadas a los 10 minutos de iniciarse el contacto entre las fases sólida y líquida.

Formulación	(L/P) <sub>1</sub>	(L/P) <sub>2</sub>	(L/P) <sub>3</sub>	(L/P) <sub>4</sub>
1	14.70	15.00	14.76	15.00
2	15.70	15.06	15.56	15.00
3	16.66	16.66	16.70	16.00
4	14.33	13.93	13.76	13.16

cuero a los tiempos de fraguado de las pastas. Es importante señalar que estas temperaturas permanecían constantes después de 20 minutos. Las temperaturas promedio se encuentran muy próximas entre sí, entre los 13.16 °C (formulación 4, (L/P)<sub>4</sub>) y 16.7 °C (formulación 3, (L/P)<sub>3</sub>), por lo que es probable que este comportamiento se deba a la influencia de la formulación básica que se indicó anteriormente y no a la variación de la formulación complementaria ó a la relación (L/P). Las propiedades físicas de estos cementos se presentan en la Tabla IV. Los valores promedio de resistencia a la compresión se muestran en la Tabla V.

Empleando un picnómetro y una balanza digital se determinó la densidad de los polvos, los resultados se muestran en la Tabla VI, se encontró que la densidad del cemento A es ligeramente mayor a la del cemento B.

Los difractogramas de rayos X se muestran en las Figs. 4 y 5. La composición química de los cementos fue muy similar. Las reacciones químicas dentro del cemento se llevan a cabo lentamente pues al cabo de 7 días se identifican el  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y otros componentes de la fase sólida. Los productos formados son hidroxiapatita deficiente en calcio: Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH) y Ca<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De acuerdo a la reacción de hidrólisis reportada en la lite-

ratura, el  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> debería estar ausente mientras que Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH) debe ser la componente principal.

TABLA IV. Caracterización física de las pastas seleccionadas.

Propiedad física	Cemento A	Cemento B
Tiempo de mezclado	< 1 min	< 1 min
Tiempo de cohesión	5.66	10.33
Tiempo inicial de fraguado	7.45 min	11.65 min
Tiempo final de fraguado	13.25 min	16.55 min
Temperatura de fraguado	14.70 °C	15.00 °C
Inyectabilidad	Inconstante	Constante

TABLA V. Valores promedio obtenidos para la resistencia a la compresión de los Cementos A y B en MPa, donde R<sub>C1</sub> corresponde a la medida después de 1 día de formado y R<sub>C7</sub> corresponde a los 7 días después de formado el biocemento.

Cemento	R <sub>C1</sub> (MPa)	R <sub>C7</sub> (MPa)
A	2.173 ± 0.005	7.985 ± 0.005
B	2.447 ± 0.005	7.148 ± 0.005

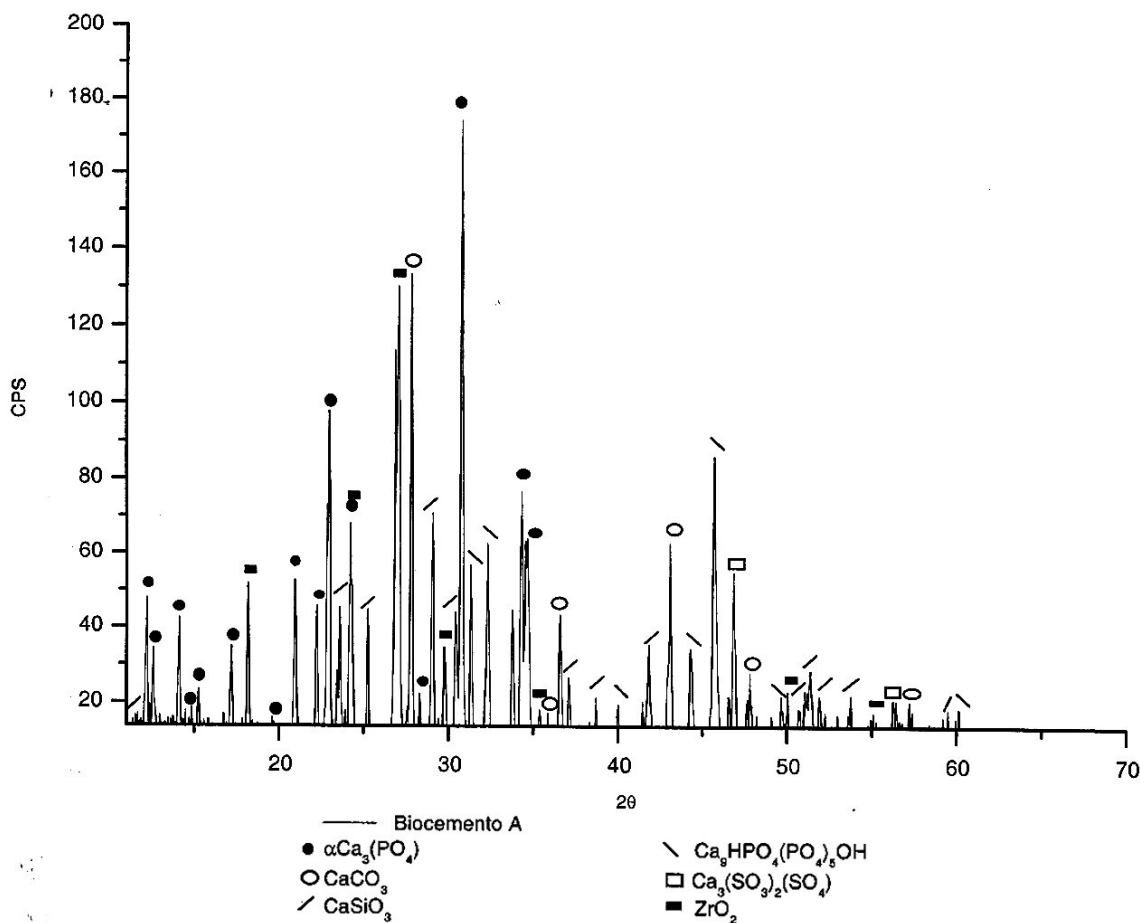


FIGURA 4. Difractograma del Cemento A.

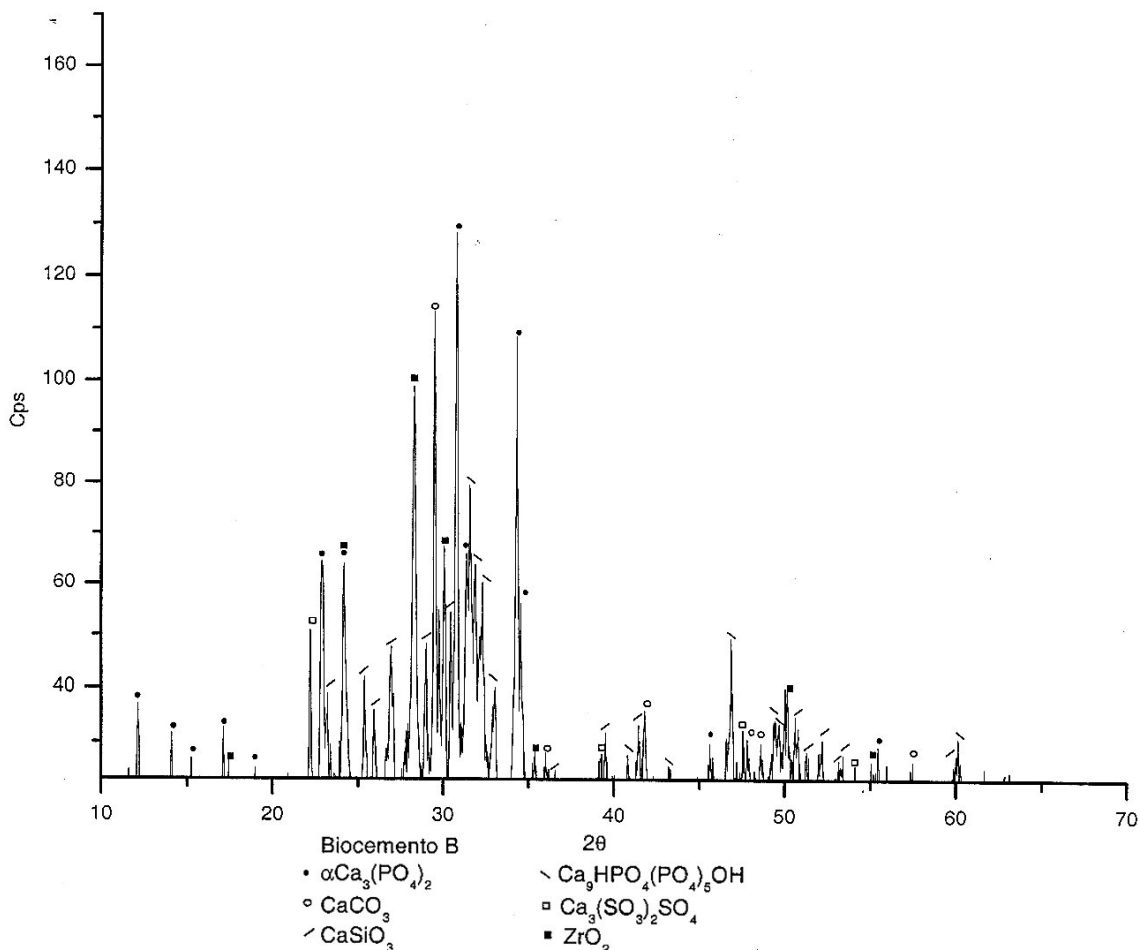


FIGURA 5. Difractograma del Cemento B.

TABLA VI. Densidad de los cementos A y B.

Cemento	Densidades
A	3.222 ± 0.035
B	3.218 ± 0.035

A través del análisis infrarrojo se observa la presencia de bandas de absorción que corresponden a vibraciones provenientes de los iones PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y al CaCO<sub>3</sub>, tanto para el Cemento A como el Cemento B. En la Tabla VII podemos encontrar las frecuencias de los iones identificados.

En los espectros de infrarrojo IR de ambos biocementos, mostrados en las Figs. 6 y 7, se identifican claramente señales localizadas en 3435 cm<sup>-1</sup> y el sobretono en 1660-1665 cm<sup>-1</sup>. La banda que se extiende de 1414 a 1460 cm<sup>-1</sup> proviene de una vibración originada por el CaCO<sub>3</sub>, lo mismo que en 870 cm<sup>-1</sup>. HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> presenta vibraciones simétricas de 1000 a 1100 cm<sup>-1</sup>. El grupo PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> presenta bandas en la región de 500 a 530 cm<sup>-1</sup>. La presencia de α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se detecta en 605 y 570 cm<sup>-1</sup>. El espectro IR muestra las ban-

das típicas de una apatita, lo que parece indicar la formación de hidroxiapatita deficiente en calcio en los cementos.

TABLA VII. Bandas de frecuencia características en los espectros de IR de los compuestos encontrados en los biocementos.

No. de onda cm <sup>-1</sup>	Elemento identificado
3435	
1660-1665	
1414 a 1460	CaCO <sub>3</sub>
870	
1000 a 1100	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
500 a 530	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>
605 y 570	α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
~ 1110	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
980 a 1165	SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
460 a 490	SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
830 a 1100	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>
830 a 1100	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
< 450	ZrO <sub>2</sub>

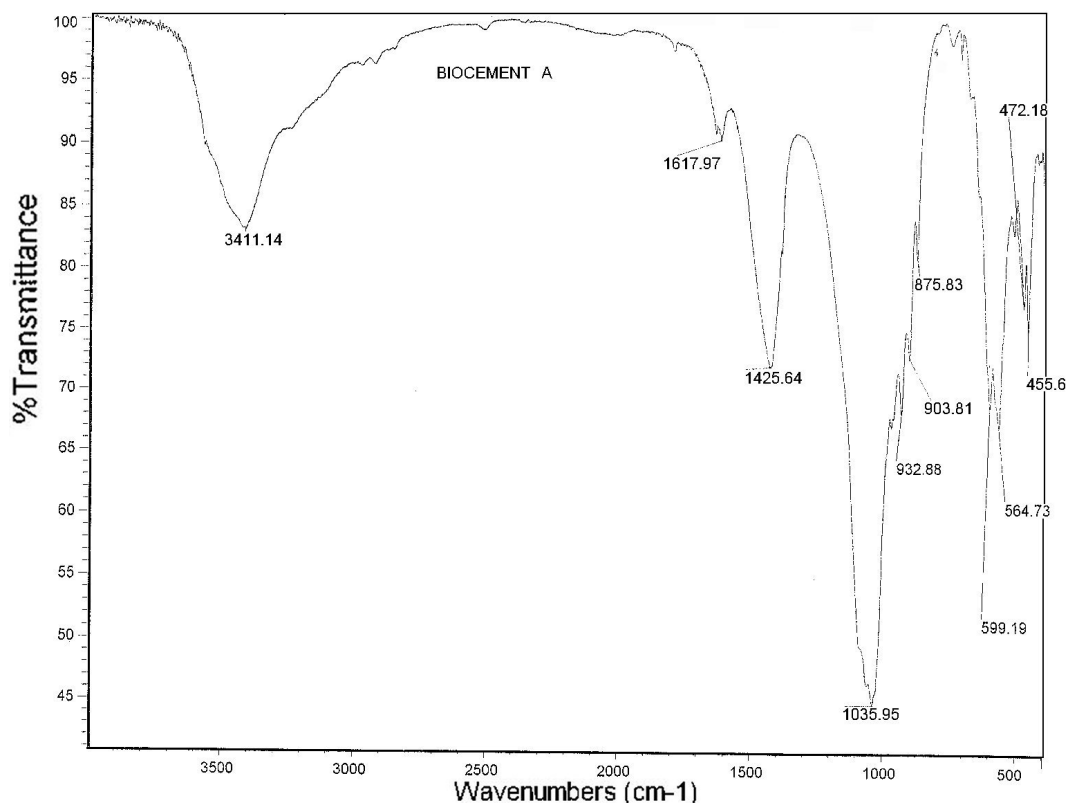


FIGURA 6. Espectro de IR del Cemento A.

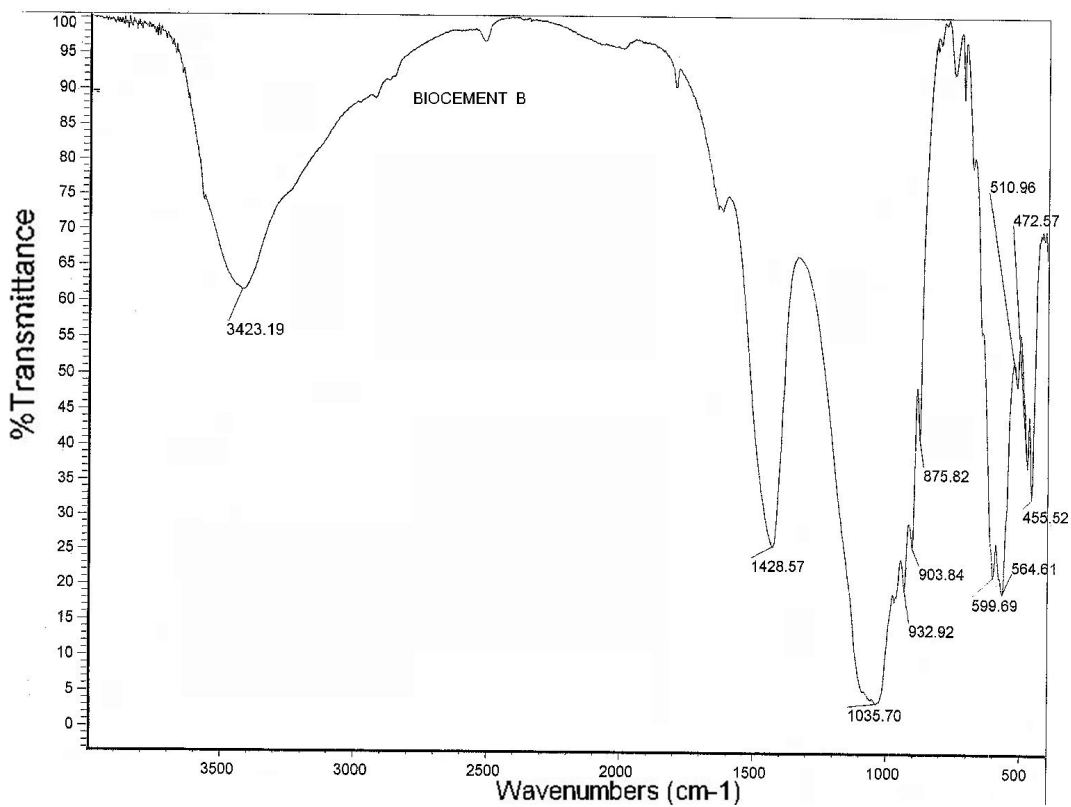


FIGURA 7. Espectro de IR del Cemento B.



La mayor parte de la absorción de la badeleyita: ZrO<sub>2</sub> es por debajo de los 450 cm<sup>-1</sup>, por lo que es difícil confirmar por IR la presencia de éste. El ion SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> absorbe principalmente alrededor de 1110 cm<sup>-1</sup> (vibración ν<sub>3</sub>) y el ion SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup> en una banda de 980 a 1165 cm<sup>-1</sup>, lo que puede explicar que esta banda sea muy ancha. Así mismo se detectan señales entre 460 y 490 cm<sup>-1</sup> que son características del ion SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. El IR muestra una banda intensa de 830 a 1100 cm<sup>-1</sup> que corresponde a los iones PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

#### 4. Conclusiones

De los datos obtenidos se puede comprobar que la formulación 1 es la que cumple con los requisitos establecidos al principio de este trabajo. De las formulaciones analizadas, únicamente dos de éstas, que fueron llamadas cemento A y cemento B, cumplieron con las propiedades básicas que deben poseer las pastas de los cementos óseos para ser propuestas para pruebas biológicas.

Las pruebas mecánicas de los cementos indican que después de una semana de preparado, el biocemento puede al-

canzar una resistencia a la compresión superior a los 7 MPa. Al cabo de 7 días después de hecha la mezcla, se puede identificar Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH); α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; ZrO<sub>2</sub>; β-CaSiO<sub>3</sub> y CaSO<sub>4</sub> a través del análisis DRX, los cuales son componentes de la formulación básica, por lo que se deduce que las reacciones se llevan a cabo lentamente.

Por IR se observa la presencia de PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y CaCO<sub>3</sub>, α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, que confirma que a largo plazo se formarán compuestos que permiten la reconstrucción del hueso en forma más rápida como son Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH) y α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y β-CaSiO<sub>3</sub>.

#### Agradecimientos

Al CONACyT y DGEP-UNAM y a DGAPA-UNAM por el apoyo económico recibido. A la Q. Leticia Baños López y al M.I. Alfredo Maciel Cerda y a Miguel Angel Canseco del IIM-UNAM por su asistencia técnica. Al Dr. Enrique Ruíz Trejo y a la Dra. Ma. de Lourdes Chávez García de la Facultad de Química, UNAM por su asesoramiento académico.

1. M.G. Boltog *et al.*, *Clin. Matls.* **16** (1994) 99.
2. P.W. Brown *et al.*, *J. Biom. Matls. Res.*, **31** (1996) 395.
3. E.W. Brown y L.C. Chow, *Cem. Res. Cong., Am. Cer. Soc.* (1986) 351.
4. L.C. Chow, *J. Cer. Soc. Japan* **99** (1991) 927.
5. F.C.M. Driessens, M.P. Ginebra, O. Bermúdez, M.G. Boltog, J.A. Planell, *J. Matls. Sci. Lett.* **14**(1995) 4.
6. E. Fernández *et al.*, *J. Matls. Sci. Lett.* **15** (1996) 1004.
7. M.P. Ginebra *et al.*, *J. Matls. Sci. Lett.* **14** (1995) 4.
8. M.P. Ginebra, *Desarrollo y Caracterización de Cemento óseo en fosfato Tricálcio-α para aplicaciones quirúrgicas*. Tesis Doctoral, (1996) UPC, Barcelona.
9. K. Ishikawa, S. Takagi, L.C. Chow y Y. Ishikawa, *J. Matls. Sci. Matls. Med.* **6** (1995) 528.
10. I. Khairoun *et al.*, *J. Matls. Sci., Matls. Med.* **9** (1998) 425.
11. Y. Takezawa *et al.*, *J. Jap. Soc., Dent. Matls. Devs.* **6** (1987) 426.
12. K.S. Ten Huisen *et al.*, *Bioms.* **20** (1999) 427.
13. L. Yubao *et al.*, *Bioms.* **18** (1997) 737.
14. ASTM C 266 - 89 *04.01* (1993) 189.
15. ASTM F 451 - 86 *13.01* (1993) 65.
16. J.A. Planell *et al.*, *Enc. Hndbk biomatls. & bioeng., B*, N.Y. (1995) 855.
17. R.M.H. Verbeeck *et al.*, *Biomaterials* (2000) FL.
18. J.W. Choi, M.K. Young y E.K. Hyoun, *J. Am. Cer. Soc.* **81** (1998) 1743.
19. F.C.M. Driessens, J.A. Planell, F.J. Gil, en D.L. Wise, *Enc. Hndbk Biomats. & Bioeng.* N.Y. (1995) 855.