



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UN COMPUESTO HIBRIDO APA-CaCO3-HAP

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTAN:

MA. GUADALUPE ESCARCEGA MORALES

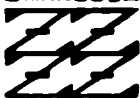
CON No. DE CUENTA 8829002-5

CLAUDIA RODRIGUEZ SILVA

CON No. DE CUENTA 8734780-3

ASESOR: DR. VICTOR CASTAÑO MENESES.

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LA UNAM  
EN MEXICO, D.F.

MEXICO, D. F.,

SEPTIEMBRE DE 1997

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"  
JEFATURA DE INGENIERIA  
QUIMICA  
OF/082/021/97**

**C. María Guadalupe Escárcega Morales  
Claudia Rodríguez Silva  
Presente.**

**En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:**

**Presidente: Quím. Fernando A. Cantú Garza**

**Vocal: Dr. Víctor M. Castaño Meneses**

**Secretario: Quím. Yolanda García Rojas**

**Suplente: Q.F.I. Ma. del Carmen Niño de Rivera O.**

**Suplente: Q.F.B. Alfonso Luna Vásquez**

**ATENTAMENTE  
"LO HUMANO EJECUTA NUESTRA REFLEXION"  
México, D.F., 16 de Junio de 1997**

**Ing. Magín Enrique Juárez Villar  
Jefe de Carrera**

## **DEDICATORIAS.**

**A mis padres: Teodora Morales Morales y José Guadalupe Escarcéga García por darme siempre el cariño y amor necesario para luchar por mis ideales, por su ejemplo, por el apoyo económico y moral que siempre he recibido de ustedes. Hoy y Siempre. ¡Gracias!**

**A mi hermana la Dra. Teresa Escárcega Morales, por su ejemplo profesional y su apoyo moral. Te dedico mi esfuerzo. ¡Gracias!**

**A mis sobrinos: Belén y Rodrigo Iván Calzada Escárcega, por otorgarme la alegría de todos los días y brindar la felicidad a nuestro hogar.**

**A Dios por que gracias a él existo.**

**A Héctor Cruz Manjarrez Flores Alonso por su amistad y sus consejos profesionales que hicieron posible la culminación de esta tesis.**

**A Claudia Rodríguez Silva por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas, y por brindarme su amistad.**

## **DEDICATORIAS.**

A mi madre Teresita de Jesús Silva Ceballos por darme siempre el cariño y amor necesario para luchar por mis ideales, por el apoyo económico y moral que siempre he recibido de ella hoy y siempre. Gracias..

A mi hermano Miguel Angel Rodríguez Silva por el apoyo y ayuda que me ha brindado siempre.

A mi esposo Héctor de Jesús Cruz Manjarrez Flores Alonso por su apoyo, asesoría y comprensión para la realización de esta tesis.

A mi suegro Héctor Cruz Manjarrez por su apoyo Moral.

A Dios por todo lo bueno que nos ha sucedido y por ayudarnos a concluir los trámites para esta tesis

A Guadalupe Escárcega Morales. Por ser mi amiga y compañera no sólo en esta tesis sino en todo lo que emprendemos.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Queremos agradecer la ayuda de las siguientes Instituciones de la Universidad Nacional Autónoma de México que hicieron posible la realización de esta tesis:

-Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Departamento de Estado Sólido, Departamento de Física Experimental y al Taller Mecánico

-Instituto de Investigación de Materiales

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Odontología. Departamento de Investigación en Materiales Dentales

-Centro de Instrumentos. Departamento de Química Aplicada

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares Departamento de Química Experimental.

Al Físico Héctor de Jesús Cruz Manjarrez Flores Alonso por su asesoría y diseño de los moldes para el material y sus valiosos comentarios sobre la redacción y ortografía de esta tesis.

A la Dra. Ma Antonieta Mondragón Sosa por la realización de los Infrarrojos del material

A la M en C. Jaqueline Cañetas por la realización de tomas a la estructura interna del material mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

A la M en C Alicia Arizmendi por las pruebas de Microdureza y sus valiosos comentarios acerca de la dureza del material.

**Al Sr. Juan Caire y al Sr. Luis O. González por su ayuda en la elaboración de los moldes.**

**A todo el personal de la Biblioteca del Instituto de Física de la U.N.A.M. por su ayuda en el préstamo de material bibliográfico.**

**Al Dr. Federico García Santibañez por su ayuda para utilizar las instalaciones del ININ.**

**Al Dr. Federico Barceló de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Odontología por su ayuda y asesoría en la caracterización mecánica del material.**

**A la Quím. Carmen Vázquez del Instituto de Investigación de Materiales por la realización de pruebas de DMA**

**Al Sr. Alfredo Sánchez por las fotografías del material**

**A la Dra Margarita García y a la M en I. Alicia del Real por proporcionarnos los huesos de cráneo sinterizados y el molino de bolas para la obtención de hidroxiapatita.**

**Agradecemos sus valiosos comentarios a los sinodales de esta tesis.**

**Agradecemos a Héctor Ibuki Kasubushi por su apoyo moral.**

**Al Dr. Fernando Alba Andrade por facilitarnos las instalaciones del departamento a su cargo.**

**Finalmente y en primer plano al Dr. Víctor Castaño Meneses por la Dirección de esta tesis. Por su apoyo moral y económico para la conclusión de ésta tesis y para seguir estudiando.**

# INDICE

|   | Página |
|---|--------|
| <b>INTRODUCCION</b>   |        |
| <b>CAPITULO 1. CEMENTOS POLIELECTROLITICOS</b>                                  |        |
| 1.1 Definición y clasificación de cementos.....                                 | 1      |
| 1.2 Definición y clasificación de cementos polielectrolíticos.....              | 2      |
| 1.2.1 Cementos de óxidos metálicos.....   | 5      |
| 1.2.2 Cementos de ionómeros metálicos.....                                      | 6      |
| 1.2.3 Polialquenoatos vidriados.....  | 6      |
| 1.3 Teoría de la Formación cementosa.....                                       | 7      |
| 1.3.1 El agua en la formación cementosa.....                                    | 10     |
| 1.4 Estructuras moleculares.....  | 11     |
| 1.5 Propiedades.....  | 14     |
| 1.5.1 Velocidad de reacción y propiedades mecánicas.....                        | 14     |
| 1.5.2 Erosión química.....  | 17     |
| 1.5.3 Adhesión.....   | 17     |
| 1.5.4 Biocompatibilidad.....  | 17     |
| 1.6 Aplicaciones.....   | 18     |
| 1.6.1 Area odontológica.....  | 18     |
| 1.6.2 Area Médica.....  | 19     |
| <b>CAPITULO 2. TECNICAS DE CARACTERIZACION.</b>                                 |        |
| 2.1 Caracterización mecánica.....   | 20     |
| 2.1.1 Clasificación de las fuerzas exteriores.....                              | 21     |
| 2.1.2 Características mecánicas de un material en la tracción y compresión..... | 21     |



|   |    |
|---|----|
| 2.1.3 Ensayo de los materiales a tracción y compresión.....       | 22 |
| 2.1.4 Especificación de la ASTM para probetas de ensayo.....      | 22 |
| 2.1.5 Diagrama de tracción.....                                   | 23 |
| 2.2 Dureza y fragilidad.....                                      | 25 |
| 2.2.1 Número de dureza Vickers.....                               | 25 |
| 2.3 Difracción de Rayos X.....                                    | 27 |
| 2.3.1 Identificación de estructuras.....                          | 28 |
| 2.4 Espectroscopia de Absorción Infrarroja.....                   | 29 |
| 2.4.1 Cambios dipolares durante las vibraciones y rotaciones..... | 29 |
| 2.4.2 Transiciones rotatorias.....                                | 30 |
| 2.4.3 Transiciones vibratorias y rotatorias.....                  | 30 |
| 2.4.4 Modos de vibración.....                                     | 31 |
| 2.4.5 Representación gráfica de un espectro infrarrojo.....       | 32 |
| 2.4.6 Región espectral.....                                       | 32 |
| 2.4.7 Instrumentación.....  | 32 |
| 2.4.8 Enlace y estructura molecular.....                          | 33 |
| 2.4.9 Técnica de manejo de muestras.....                          | 33 |
| 2.4.10 Gráficas de correlación.....                               | 34 |
| 2.5 Erosión.....  | 36 |
| 2.5.1 Equipo.....   | 36 |
| 2.5.2 Tamaño de muestra.....                                      | 36 |
| <b>CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>                     |    |
| 3.1 Materiales.....   | 38 |
| 3.2 Conservación de materiales.....                               | 39 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3 Preparación del cemento.....                                      | 39 |
| 3.4 Composición.....  | 41 |
| 3.5 Reacción de fraguado y estructura molecular.....                  | 42 |
| 3.6 Determinación del tiempo de fraguado y cambios dimensionales..... | 43 |
| 3.7 Moldeo para propiedades mecánicas.....                            | 44 |
| 3.7.1 Pruebas mecánicas .....   | 50 |
| 3.8 Pruebas de microdureza.....                                       | 52 |
| 3.9 Determinación del porcentaje de porosidad .....                   | 52 |
| 3.9.1 Diámetro de poro .....  | 53 |
| 3.10 Conductividad eléctrica.....                                     | 53 |
| 3.11 Erosión Química.....   | 54 |
| <b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS.</b>                             |    |
| 4.1 Compresión y tracción mecánica.....                               | 56 |
| 4.2 Porosidad.....  | 58 |
| 4.2.1 Diámetro promedio de poro.....                                  | 58 |
| 4.2.2 Porcentaje de porosidad.....                                    | 62 |
| 4.3 Densidad.....   | 62 |
| 4.4 Microdureza.....  | 63 |
| 4.5 Erosión química.....  | 64 |
| 4.6 Cambios dimensionales.....  | 65 |
| 4.7 Tiempo de fraguado .....  | 65 |
| 4.8 Espectroscopia de infrarrojo.....                                 | 66 |
| 4.8.1 Reacción química del material.....                              | 67 |
| 4.9 Conductividad eléctrica.....                                      | 68 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.10 Análisis de Resultados.....</b> | <b>69</b> |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>                | <b>76</b> |
| <b>APENDICE A.....</b>                  | <b>78</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA.....</b>                | <b>82</b> |

## RESUMEN

Se realizó la síntesis y caracterización de un compuesto híbrido nuevo base ácido poliacrílico(APA)-carbonato de calcio-hidroxiapatita(HAP) para posibles aplicaciones en las áreas médica y dental. El material resultante tiene una resistencia mecánica a la compresión de  $1501.1 \text{ N/cm}^2$  y a la tracción de  $1952.3 \text{ N/cm}^2$ , que es inferior a la resistencia de materiales compactos en aproximadamente un 70%, sin embargo, cuando se compara con materiales porosos, su resistencia es superior en un 10%.

La porosidad que se obtuvo fue de 67% con un tamaño promedio de poro de  $67 \mu\text{m}$  y se encontró que la reacción química entre el poliacrílico, la hidroxiapatita y el carbonato es puramente iónica, esta conclusión es a partir de que se obtuvo un espectro de infrarrojo; la dureza del material objeto de este trabajo es superior a la de la amalgama y al mármol. El material se reblandece cuando entra en contacto con agua, por lo que la aplicación médica y odontológica es restringida, sin embargo, la aplicación directa se plantea a mediano plazo en las áreas mencionadas o bien en áreas acordes con las investigaciones futuras.

## **INTRODUCCION.**

En años recientes, la mayoría de los materiales que se fabrican son compuestos híbridos o composites, que son una mezcla de dos o más materiales que pueden ser orgánicos, inorgánicos o ambos, que al enlazarse, dan como resultado un material nuevo con propiedades favorables que no se podrían obtener individualmente. Algunos ejemplos con base en diversas combinaciones de materiales son:

a) **Orgánicos-Orgánicos.** El híbrido se obtiene a partir de dos o más materiales orgánicos, un ejemplo común son los polímeros con negro de carbón, en especial los formados por negro de acetileno, donde éste se embebe en elastómeros de nylon o poliéster con la finalidad de producir un material con buena conductividad eléctrica [1].

b) **Inorgánicos-Inorgánicos.** Son más antiguos que los orgánicos-orgánicos ya que sus mejores representantes son todas las aleaciones metálicas, morteros y suelos fijados con carbonatos entre otros. Sus propiedades son bien conocidas en la industria de la construcción, la electrónica y la metal-mecánica.

c) **Inorgánicos-Orgánicos.** Son los más importantes, debido a que la mayoría de los híbridos actuales son de este tipo, algunos ejemplos son:

1) Los composites que se usan para fabricar herramientas de conformado para la aeronáutica,

2) La fibra de vidrio que da flexibilidad al polímero constituyente (resina), formando un material liviano, duro y resistente que se emplea para la construcción de lanchas y partes automotrices [1].

3) Los huesos, son composites naturales que se forman a partir de mineral inorgánico (hidroxiapatita) y una matriz orgánica de Colágeno tipo I con otros constituyentes como polisacáridos, vasos sanguíneos, proteínas y células óseas dispersas [2].

Los ejemplos que se presentaron para cada combinación son sólo algunos de los materiales híbridos que existen actualmente y que son el resultado de muchas investigaciones, las cuales se intensificaron a partir de los años 20's, cuando se empezaron a fabricar polímeros esta actividad continúa debido a la necesidad de obtener materiales con propiedades novedosas para su aplicación en la industria, la milicia y la medicina.

El desarrollo de nuevos materiales sean híbridos o no, consta de dos partes

- 1) Obtención. Puede ser por métodos químicos, físicos o una combinación de ambos.
- 2) Caracterización. Es una serie de métodos instrumentales y químicos mediante las que se determinan las propiedades del nuevo material. Por ejemplo, si se desea un material útil en la industria de la construcción, será necesario hacer un estudio completo de las propiedades mecánicas; así, para cada material se deberán establecer las propiedades requeridas para su aplicación final, sin embargo, en la mayoría de los estudios de nuevos materiales es necesario establecer la mayor cantidad de propiedades para que su campo de aplicación sea lo más amplio posible. Una vez caracterizado el nuevo material se analiza si la aplicación coincide con la que se había planteado originalmente; si esto no sucede, se traslada a otra línea de investigación o bien se replantea el método de obtención, por lo tanto, la investigación de nuevos materiales puede llevar varios años y cubrir diferentes áreas antes de obtener un producto satisfactorio.

#### **HIPOTESIS.**

Al sintetizar un material del tipo Orgánico-Inorgánico, específicamente un cemento polielectrolítico compuesto por: ácido poliacrílico-hidroxiapatita-carbonato de calcio se puede obtener un material con porosidad controlada con posibles aplicaciones en el campo biomédico.

## **FUNDAMENTO.**

La hipótesis tiene como base las síntesis realizadas con ácido poliacrílico e hidroxiapatita, la que actúa como un refuerzo del polímero y proporciona las propiedades de enlace del material, ya que se ha encontrado que agregando hidroxiapatita a una matriz polimérica, puede cambiarla a un composite con propiedades mecánicas, especialmente dureza y compresión [3]. Por otra parte, se revisaron con detalle las investigaciones realizadas en cerámicas porosas donde se ha demostrado que, cuando el tamaño del poro excede  $100\mu\text{m}$ , el hueso crece dentro de los canales intercomunicados cercanos a la superficie, manteniendo la vascularidad del hueso, por lo que el implante funciona como un puente y un módulo de formación osteoide [4].

## **OBJETIVO.**

-Sintetizar y caracterizar un cemento polielectrolítico base ácido poliacrílico(APA)- carbonato de calcio - hidroxiapatita(HIAP).

# **CAPITULO 1**

**CEMENTOS  
POLIELECTROLITICOS**



## **1.1 DEFINICION Y CLASIFICACION DE CEMENTOS.**

Un cemento es una mezcla física de un polvo y agua que da como resultado una pasta dura. Este término la mayoría de la gente lo asocia con la industria de la construcción y sobre todo con uno de sus principales representantes que es el llamado cemento Portland [5]. Sin embargo, a mediados del siglo XIX, se encontró que para obtener una pasta dura, no es necesario emplear agua ya que otros compuestos líquidos dan el mismo resultado y este tipo de cementos son empleados en áreas como odontología, medicina entre otras

Por lo que una definición más general, es como una mezcla física entre un polvo y un líquido, que en pocos minutos da como resultado un material sólido y resistente.

Los cementos se clasifican en tres categorías de acuerdo a su proceso de formación en [6]:

1) **Cementos hidráulicos.** Se forman a partir de una mezcla física de dos constituyentes; agua y un polvo, el proceso consiste de una hidratación y una precipitación. Los cementos hidráulicos se emplean en la industria de la construcción, dos ejemplos representativos son, el cemento Portland y el Blanco de España (yeso mate).

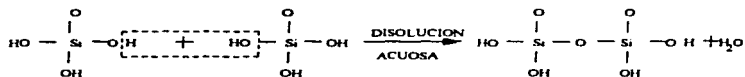
2) **Cementos condensantes.** Deben su nombre a que el proceso de formación es similar a la condensación polimérica<sup>1</sup>. La reacción involucra una pérdida de agua y la condensación de dos grupos hidroxil para formar un puente de oxígeno



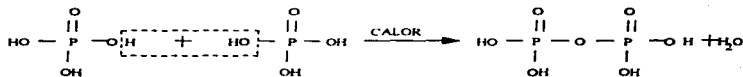
Los radicales(R) siempre son inorgánicos.

<sup>1</sup> **Condensación polimérica.** Es el proceso en el cual las moléculas del monómero se combinan para formar el polímero con la consecuente pérdida de agua.

Un ejemplo son los cementos silicados en donde el ácido ortosilícico químicamente generado en la reacción se condensa para formar Silica Gel:



Otro ejemplo es el cemento refractario donde el producto cementoso es formado por el tratamiento térmico del ácido ortofosfórico en un nuevo proceso el cual involucra la condensación para formar un polifosfato:



3) **Cementos ácido-base.** Su formación involucra dos reacciones, una ácido-base y otra de hidratación, un ejemplo son los cementos polielectrolíticos

### 1.2 DEFINICION Y CLASIFICACION DE CEMENTOS POLIELECTROLITICOS.

Desde el punto de vista químico, los cementos polielectrolíticos son una clase de los ácido-base por tanto ocupan un lugar en el vasto campo de los fenómenos ácido-base que ocurren en la química orgánica e inorgánica y cuya reacción representativa es [7]

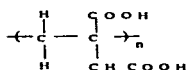
**Base (polvo) + Acido (liquido) = Sal neutra (matriz cementosa) + Agua (liquido)**

Las bases son generalmente óxidos e hidróxidos de metales di y trivalentes así como vidrios y los ácidos son compuestos orgánicos e inorgánicos. En las tablas 1.1 y 1.2 se dan ejemplos de las bases y ácidos que se usan en la formación de cementos ácido- base.

En los ácidos es donde radica la diferencia entre los cementos polielectrolíticos con el resto de los ácido-base; el líquido (ácido) son macromoléculas, que disueltas en agua dan una multitud de especies cargadas que se conocen como polielectrolitos[5].

Los polielectrolitos comunes para la formación cementosa son en general polimeros, con una multitud de grupos ionizables; las cargas iónicas son llevadas por grupos que por si mismos forman enlaces covalentes en las macromoléculas del esqueleto del polimero, cuando todos los grupos se cargan negativamente, como el poliacrilato, el polielectrolito que resulta es referido como un polianión ( ó macroión) y pequeños iones de carga opuesta conocidos como counteriones[5]

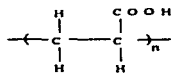
Algunos polielectrolitos típicos son :



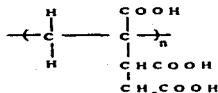
AC. POLIITACÓNICO



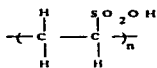
AC. POLIMALÉICO



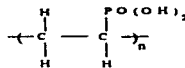
AC. POLIACRILICO



AC. POLI3-BUTENO  
1.2.3 TRICARBOXILICO



AC. POLIVINIL  
SULFONICO



AC. POLIVINIL  
FOSFONICO

Los polielectrolitos son de alta solubilidad en agua, especialmente cuando se comparan con la mayoría de las macromoléculas orgánicas, este incremento de la solubilidad se puede atribuir a la interacción favorable entre los grupos cargados y las moléculas de agua, así como a la fuerte entropía que favorece la disolución y disociación de éstas.

Con base en la definición de cemento podemos concluir que un cemento polielectrolítico es una mezcla física entre un polvo (compuesto inorgánico) que actúa como base y un polielectrolito (compuesto orgánico) en disolución que tiene características ácidas que dan como resultado en pocos minutos una pasta dura

**TABLA 1.1 ACIDOS USADOS EN LA FORMACION DE CEMENTOS ACIDO-BASE.**

|  |  |
|--|--|
| <b>ACIDOS ORGANICOS<br/>(USADOS EN DISOLUCION)</b> | <b>ACIDOS INORGANICOS<br/>(USADOS EN DISOLUCION)</b> |
| POLIACRILICO                                       | CLORURO DE MAGNESIO                                  |
| MALICO   | CLORURO DE ZINC                                      |
| TRICARBALILICO                                     | CLORURO DE COBRE II                                  |
| PIRUVICO   | CLORURO DE COBALTO II                                |
| TARTARICO  | SULFATO DE MAGNESIO                                  |
| TANICO   | SULFATO DE ZINC                                      |
|  | SULFATO DE COBRE II                                  |
|  | FOSFORICO  |
|  | SULFATO DE COBALTO II                                |
| <b>ACIDOS ORGANICOS<br/>(LIQUIDOS NO ACUOSOS)</b>  | SELENATO DE MAGNESIO                                 |
| EUGENOL  | SELENATO DE ZINC                                     |
| AC. 2-ETOXIBENZOICO                                | SELENATO DE COBRE II                                 |
|  | SELENATO DE COBALTO II                               |

**TABLA 1.2 . BASES PARA FORMAR CEMENTOS ACIDO-BASE**

|                                  |
|----------------------------------|
| OXIDO DE COBRE (II)              |
| OXIDO DE ZINC                    |
| OXIDO DE MAGNESIO                |
| HIDROXIDO DE COBALTO II          |
| CARBONATO DE COBALTO II          |
| VIDRIO ALUMINOSILICATO DE CALCIO |
| MINERALES GELATINIZADOS          |

Los cementos polielectrolíticos se pueden clasificar por el tipo de base como[8]:

- 1) Cementos de óxidos metálicos.
- 2) Cementos de policarboxilatos de zinc
- 3) Cementos de ionómeros metálicos.
- 4) Cementos de vidrio polialquenoatos ó ionómeros vidriados.

Esta clasificación se realizó tomando un pequeño número de bases, pero no quiere decir que sean los únicos existentes ya que cada matriz cementosa es una combinación particular del ácido y la base, por lo tanto, el número de matrices está restringido por las posibles permutaciones de los ácidos y las bases, así como la disponibilidad de los mismos.

#### 1.2.1 CEMENTOS DE OXIDOS METALICOS.

Las bases son óxidos metálicos divalentes como: ZnO, CuO, SnO, HgO y PbO que son capaces de formar cementos hidrolíticamente estables, esto quiere decir que no son atacados por el agua.

Otros óxidos son: MgO, CaO, BaO y SrO que dan cementos que se suavizan al contacto con el agua; todos estos cementos tienen una resistencia a la compresión en un intervalo de 26 a 83 MPa\* siendo más resistentes los primeros. Los óxidos metálicos trivalentes también son capaces de formar cementos algunos de ellos son: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la reacción de estos sólo es parcial y forman enlaces de hidrógeno complejos, por lo que son hidrolíticamente inestables[8]

Los ácidos son en general disoluciones concentradas de: poliacrílico, itacónico, maleico y 3-buteno 1,2,3 tricarboxílico, su masa molecular varía de 22000 a 49000 y la concentración va del 30% al 43%.

\* MPa (megapascuales). Unidad de presión y tensión que equivale a  $1 \times 10^6$  Pa (pascuales)

### 1.2.2 CEMENTOS DE IONOMEROS METALICOS.

Se forman a partir del ácido poliacrílico con minerales silicatos reactivos, que dan cementos duros, rígidos y estables en agua, otros productos de reacción son masas plásticas que son inestables hidrolíticamente. Los minerales capaces de formar este tipo de cementos son:

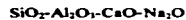
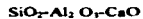
- 1) Silicatos con iones discretos como: Ortosilicatos  $\text{SiO}^{4-}$ ; Piroxilicatos  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  y silicatos anillados  $\text{Si}_3\text{O}_8^{6-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{12-}$ , la mayoría reaccionan completamente con excepción de la andratita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ . En general estos cementos son débiles y son atacados por el agua excepto la Gadolita y la Willemita probablemente porque una contienen Be y Fe y la otra Zn.
- 2) Cadenas Silicatadas, consisten en conectar metasilicatos  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  y una apertura en la estructura; un ejemplo es la Wollastonita  $\text{Ca}(\text{SiO}_3)_n$  que reacciona completamente con el ácido poliacrílico pero el cemento es muy débil y es fácilmente atacado por el agua.
- 3) Hojas de silicato, son estructuras isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  que son reemplazadas por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y se descomponen con el ácido poliacrílico para formar sílica gel. Los cementos resultantes son fuertes pero igualmente se descomponen con el agua.
- 4) Aluminosilicatos con redes tridimensionales. Las bases son: la zeolita, la labradorita y la ultramarina que producen cementos que son afectados por el agua debido, a que no reaccionan completamente y quedan grupos ácido libres.

### 1.2.3 POLIALQUENOATOS VIDRIADOS (IONOMEROS VIDRIOS).

Fueron inventados por Wilson y Kent en 1969 y se preparan a partir de vidrios y masas sinterizadas no opacas. En estos cementos es muy importante el control de la velocidad de

reacción, la temperatura y el mezclado así como el tipo de ácido polielectrolítico ya que de estos factores depende la obtención de un cemento que sea translúcido y resistente[9].

Existe un gran número de vidrios que se pueden usar, algunos de ellos se componen de: sílica, alumina, metales alcalinoterreos, tierras raras, óxidos ó fluoruros; algunos ejemplos son



Los ácidos que se emplean en la preparación son: el poliacrílico y sus copolímeros con el itrcónico, el maleico y otros monómeros.

### 1.3 TEORIA DE LA FORMACION CEMENTOSA

La formación cementosa se lleva a cabo en 6 pasos elementales, que son[10]:

- 1) Se tiene un líquido (polielectrolito) con fuertes enlaces de hidrógeno y alta viscosidad, con la suficiente acidez para descomponer la base (polvo) y liberar cationes.
- 2) Migración de los cationes liberados por la base dentro de la fase acuosa.
- 3) Ionización del poliácido con el consecuente desenvolvimiento de la cadena polimérica.
- 4) Interacción entre las cadenas cargadas y los cationes direccionados al enlace iónico y la gelación.
- 5) La dureza de la fase representada por la continuidad del enlace iónico.
- 6) Hidratación.

reacción, la temperatura y el mezclado así como el tipo de ácido polielectrolítico ya que de estos factores depende la obtención de un cemento que sea traslúcido y resistente[9].

Existe un gran número de vidrios que se pueden usar, algunos de ellos se componen de: silica, alumina, metales alcalinoterreos, tierras raras, óxidos ó fluoruros; algunos ejemplos son



Los ácidos que se emplean en la preparación son: el poliácrico y sus copolímeros con el itacónico, el maleico y otros monómeros.

### 1.3 TEORIA DE LA FORMACION CEMENTOSA

La formación cementosa se lleva a cabo en 6 pasos elementales, que son[10]:

- 1) Se tiene un líquido (polielectrolito) con fuertes enlaces de hidrógeno y alta viscosidad, con la suficiente acidez para descomponer la base (polvo) y liberar cationes.
- 2) Migración de los cationes liberados por la base dentro de la fase acuosa.
- 3) Ionización del poliácido con el consecuente desenvolvimiento de la cadena polimérica.
- 4) Interacción entre las cadenas cargadas y los cationes direccionados al enlace iónico y la gelación.
- 5) La dureza de la fase representada por la continuidad del enlace iónico.
- 6) Hidratación.



Todos estos pasos se pueden comprender mejor a partir de la teoría de gelación, que es una consecuencia del entrecruzamiento al azar de las cadenas poliméricas lineales para formar una red infinita de tres dimensiones.

La gelación química, ocurre cuando los cationes tienen una valencia mayor a 1 y resulta en la formación del entrecruzamiento iónico. Un ejemplo es la gelación de alginatos y pectinas por iones  $\text{Ca}^{2+}$  que se al entrecruzarse con el  $\text{COO}^-$  dan un enlace iónico del tipo:  $\text{COOCaOOC}$ . este fenómeno ocurre de manera similar con varios iones alcalinoterreos y el ácido poliacrílico.

En estos ejemplos, se observó que la concentración de cationes requeridos para producir gelación, difiere ampliamente de los iones y se concluye que el fenómeno se explica en términos de un simple equilibrio iónico; implícitamente su mecanismo asume la extensión de la cadena ocurrida durante el enlace iónico.

Michaeli (1960) concluyó que el mecanismo exacto de enlace de los cationes divalentes de los polielectrolitos está dado por varios cambios físico-químicos que son[10].

- 1) Ionización
- 2) Enlace iónico
- 3) Desolvatación del par-ion
- 4) Cambios conformacionales de la cadena polimérica
- 5) Atracción interpolión

Estos cambios no son aislados sino se consideran en una serie de pasos traslapados por lo que bajo esta línea la gelación se puede resumir como:

La interacción entre el metal, óxido o silicato y la disolución del poliacido involucra un proceso de neutralización; cuando la neutralización procede y las cargas en la cadena polimérica se

incrementan, la cadena que inicialmente tiene una forma espiral azarosa, se desenreda para empezar a formar la pasta cementosa. Las fuerzas que causan este desenvolvimiento son la presión osmótica y la repulsión coulombiana entre los grupos cargados en la cadena polimérica[11]

Los cationes se enlazan por fuerzas electrostáticas en la cadena polianiónica, estos pueden ser móviles o con sitios de enlace en centros específicos

El enlace iónico reduce las fuerzas repulsivas entre los grupos cargados en el polianión pero no en los counteriones debido a que son los sitios de enlace, las fuerzas repulsivas osmóticas no son afectadas. Una neutralización total implica hacer cero las fuerzas coulombianas a lo largo de toda la cadena[11]

El polímero no se contrae debido a las fuerzas osmóticas remanentes y todos los cationes van al sitio de enlace; de acuerdo a esto, en el caso de un ácido débil la concentración de iones hidrógeno móviles es muy pequeña por lo que el polímero adopta una forma compacta[11]

El enlace iónico por reducción de fuerzas repulsivas también causa las fuerzas atractivas entre los poliones; esta interacción entre poliones se puede explicar a partir de la formación de un puente por iones multivalentes localizados entre estos. En esta etapa la pasta cementosa tiene la característica de un sol liofílico.

Si bien se conoce que los soles liofílicos son coagulados por la remoción de una región hidratada estable, la conversión de sol a gel ocurre cuando los cationes enlazados destruyen las regiones hidratadas alrededor del polianión y los pares- iónicos solvatados son convertidos a par-ión. La desolvatación depende del grado de ionización  $\alpha$  del poliácido y de la naturaleza del catión, un ejemplo son los iones  $Ba^{2+}$  que forman pares iónicos y precipitan el ácido poliacrílico cuando  $\alpha$  es bajo (0.25)[10].

La formación del par-iónico tiene como base las atracciones permanentes coulombianas y aquí puede haber enlaces: complejos como en el caso del  $\text{Cu}^{2+}$ , puramente iónicos como en el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , covalentes como el  $\text{Al}^{3+}$  ó una combinación de covalente con iónico como en el  $\text{Zn}^{2+}$ .

El enlace iónico se forma en dos pasos los cuales se muestran a continuación.

(I)  $\text{COO}^- \text{H}_2\text{O} \text{M}^{2+} \text{H}_2\text{O} \text{OOC}$  Par ion solvente separado

(II)  $\text{COO-M-OOC}$  Precipitación.

En donde M es un metal divalente

La precipitación es el último paso y es la transición de una pasta suave a un sólido duro y brillante como resultado del enlace multivalente de los counteriones, para que ésta se lleve a cabo, es necesario que el par ion solvente separado sea desolvatado, es decir que de la forma (I) pase a la (II) [12].

### 1.3.1 EL AGUA EN LA FORMACION CEMENTOSA.

El agua tiene dos funciones importantes dentro de la formación cementosa [13]:

- 1) Actúa como medio de reacción.
- 2) Actúa como componente.

Esta función fue estudiada por Wilson et al (1968) para encontrar como afecta las propiedades de estos materiales, incluyendo el tiempo de reacción, la resistencia a la compresión y la tolerancia al ataque del agua y ácidos, que son marcadamente afectados por la cantidad de agua en la pasta cementosa original

El agua es un componente de los cementos ya que sirve para coordinar ciertos sitios alrededor de los iones metálicos, ésto se observa en el par ion solvatado separado y se explica de la siguiente manera: cuando reacciona el polianión con el metal, se inicia pocos minutos después el endurecimiento y el agua que se forma se retiene durante las primeras horas y días después de la formación. Si el cemento pierde agua y la desecación ocurre, se llama un post-endurecimiento y la reacción ha terminado, debido a que la precipitación ha ocurrido y el cemento alcanza su máximo esfuerzo. Sin embargo, esto no es tan sencillo, puesto que el agua presenta dos estados en los cementos que pueden clasificarse como evaporable y no evaporable, dependiendo si el agua se puede remover por desecación al vacío o permanece firmemente enlazada en el cemento cuando se somete a este tratamiento. Un ejemplo, es el sistema vidrio-APA (ácido poliacrílico), donde el agua evaporable es mayor al 5% del total del cemento y el agua no evaporable es del 18 al 28%, esta cantidad de agua enlazada equivale a 5 o 6 moléculas de agua por cada grupo asociado al catión metálico, las últimas 10 moléculas de agua se involucran en la hidratación de cada ión metálico coordinado al sitio de enlace[13]

#### 1.4 ESTRUCTURAS MOLECULARES.

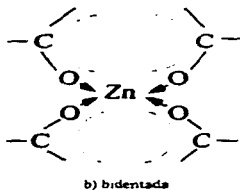
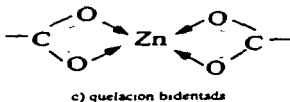
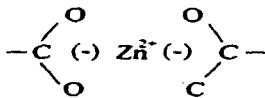
La estructura de los cementos polielectrolíticos se determina por la carga y número de coordinación del catión, el número de coordinación se examina con respecto a los tres cationes más importantes, que son  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Ca^{2+}$  así para el  $Zn^{2+}$ , el número de coordinación es de 4, 5 ó 6 y el  $Ca^{2+}$  de 6 ó 8. Si se asume para el  $Zn^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  un número de coordinación de 6, entonces se forma un complejo que es eléctricamente neutro y que contiene dos ligandos con una sola carga negativa y cuatro ligandos neutros, por lo que sólo son capaces de enlazar dos cadenas del

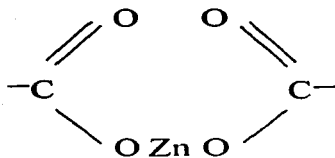
polianión resultando enlaces iónicos a excepción del  $Zn^{2+}$ [14,7]. La coordinación del  $Al^{3+}$  en disolución acuosa es de 6 y forma un complejo electricamente neutro, que requiere de 3 ligandos cargados y tres ligandos neutros por lo que tiene el potencial para unir tres cadenas[14,7]

Las estructuras que forman los cationes con los polianiones son: a) iónica, b) puentes bidentados, c) quelatación bidentada, d) unidentado asimétrico y e) quelato bidentado, un cation que es capaz de formar todas estas estructuras es el  $Zn^{2+}$  con el ácido polimetacrilato, una representación química se muestra en la Figura 1 [14]

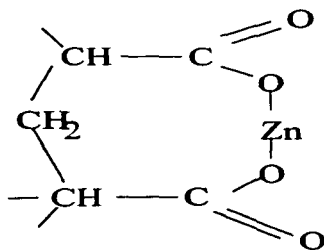
Estas estructuras se han investigado mediante la espectroscopia infrarroja, en esta técnica los modos alargados y la asimetría del  $COO^-$  se emplean para obtener información estructural sin embargo, no permite distinguir todas las estructuras solo las iónicas y algunas coordinadas complejas[15].

Los enlaces entre el ácido poliacrílico y el  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  dan estructuras iónicas, pero el  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Al^{3+}$  muestran evidencia de formaciones complejas:





d) Unidentado asimétrico



e) Quelato bidentado

FIGURA 1.1 Representación de estructuras químicas.

## **1.5 PROPIEDADES .**

Hasta el momento, las propiedades que se han estudiado en los cementos polielectrolíticos son dirigidas al área biomédica mas que a la industrial. Por ejemplo, si el cemento se usa en aplicaciones dentales se enfoca al estudio de la resistencia mecánica a la compresión y al grado de erosión que sufrirá con el contacto a la saliva, mientras que si se aplica a implantes de huesos la resistencia mecánica a la tensión sería la propiedad importante. Por lo tanto las propiedades que se presentan a continuación son el fruto de las investigaciones realizadas en el área biomédica, pero no quiere decir que sean las únicas.

### **1.5.1 VELOCIDAD DE REACCION Y PROPIEDADES MECANICAS.**

La mayoría de los cementos polielectrolíticos reaccionan en pocos minutos después de mezclarse y por lo tanto endurecen rápidamente[12], todas las propiedades mecánicas dependen de este tiempo debido a que el máximo esfuerzo, ya sea a la tensión o a la compresión se obtiene después de 24 hrs de preparado el cemento, esto es lógico si se toma en cuenta que la reacción involucra una pérdida de agua por lo que muchas veces se siguen presentando cambios en los cementos una semana después de su preparación e incluso se incrementa considerablemente después de 30 días y en otros casos se observó que es después de 228 días[11].

Cuando los cementos se mezclan presentan una fuerza a la compresión de 28 a 80MPa pero después de 24hrs el esfuerzo aumenta de 3.2 a 6.2 GPa ( gigapascasles=  $1 \times 10^9$  Pascasles) y la tensión se incrementa de 4.8 a 15.5MPa; estos valores no son absolutos y dependen de los métodos de prueba y del tipo de cemento[3].

El esfuerzo depende de la temperatura, ya que un aumento por ejemplo de 25 a 37°C reducen la fuerza de compresión de 48MPa a 36MPa, así mismo presentan propiedades viscoelásticas y la fractura plástica decrece marcadamente con el tiempo[16]

Esta propiedad se afecta por:

- a) Composición del polvo debido al tipo de enlace que forma con el polielectrolito y a la fuerza necesaria para romper el enlace que se ve reflejada en la compresión y la tensión, así como en la dureza del material
- b) Se ha demostrado en varios artículos[11], que el peso molecular influye directamente en la resistencia mecánica, encontrándose que el aumento de éste es directamente proporcional a la resistencia y a la dificultad de moldeado
- c) Mezclado. Este proceso es delicado ya que si no está bien realizado, el polvo no reacciona totalmente con el poliácido y el resultado es un material quebradizo y frágil.
- d) Agua. Como se mencionó, todas estas propiedades se sacaron con base en investigaciones del área biomédica y se concluyó que estas propiedades disminuyen notablemente cuando se exponen a un medio húmedo como se observa en las figuras 1.2 y 1.3. También se realizaron estudios al secar el agua formada por la reacción, encontrándose igualmente una disminución notable en estas propiedades [3]
- e) Porosidad. No se ha encontrado una relación exacta entre propiedades mecánicas y porosidad pero se ha observado que las mejores propiedades mecánicas corresponden a los que tienen una menor porosidad[16].



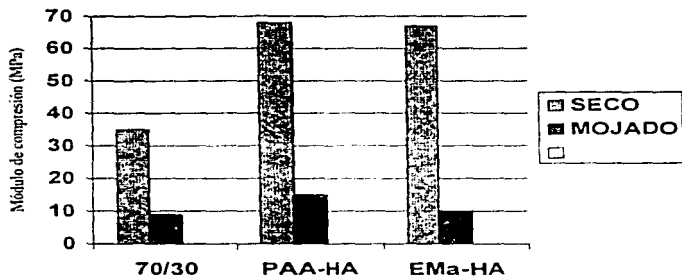


Figura 1.2 Módulo de compresión composites en seco y en mojado

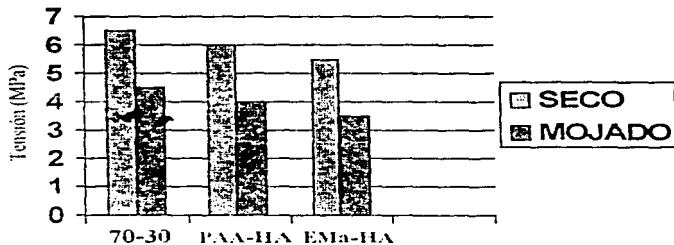


Figura 1.3 Módulo de tensión de composites en seco y mojado

### **1.5.2 EROSION QUIMICA.**

Es una propiedad importante y de esta propiedad depende la durabilidad del cemento; la erosión es resultado del ataque químico y es la solubilidad del polvo en un medio ácido por lo que un buen cemento debe mostrar una disolución en agua menor al 0.1%. Los cementos que sufren mayor erosión son los que tienen iones Ca, Mg, Co y los que sufren menos son los ionómeros vídriados y los polialquenoatos de Zinc[17].

### **1.5.3 ADHESION.**

Estos materiales tienen una buena adherencia a sustratos polares incluyendo enamelpatita y dentina (colágeno/apatita), acero inoxidable, plomo, cobre, yeso y cemento portland. Estos materiales no se adhieren a superficies químicamente inactivas como son los metales y porcelanas, debido a su adhesión son muy adecuados para aplicaciones dentales y su esfuerzo llega a alcanzar valores de hasta 85MPa[18].

La adhesión de los cementos polielectrolíticos a superficies activas se ha atribuido a interacciones polares, debido a los oxígenos involucrados en su molécula, principalmente se ha encontrado enlaces de puentes de hidrógeno en estas interacciones. Esta propiedad ha demostrado que estos cementos son buenos prospectos para restaurar fisuras, desgastes y fracturas dentales, así como también son excelentes selladores[18].

### **1.5.4 BIOCOMPATIBILIDAD**

La biocompatibilidad de estos materiales es en general excelente y la probabilidad de irritación por el ácido sin reaccionar es mínima debido a que son ácidos débiles. Una causa de infección

provocada por estos materiales puede estar relacionada por la interfase entre el cemento y el implante pero debido a su adhesión en la interfase se reduce este efecto [18].

## 1.6 APLICACIONES.

Sus principales aplicaciones y avances son en odontología y en medicina [17]

### 1.6.1 AREA ODONTOLOGICA.

Los materiales tradicionales empleados en odontología son las amalgamas, el eugenolato de zinc, ligas de plata, albacraz, fundas de oro y platino entre otros. Estos materiales tienen tres problemas fundamentales: son antiestéticos, molestos y no reparan el daño, un ejemplo de esto son las caries en donde para repararlas el paciente se somete a una primera perforación y las bacterias provocadas por la carie son tratadas con el eugenolato de zinc, sin embargo este no es muy resistente y el paciente será tratado con una segunda perforación para aplicar la amalgama que tiene la desventaja de ser un conductor eléctrico y térmico, por lo que muchas veces provocan dolor y aparte dañan la estructura sana debido a su resistencia mecánica y son temporales por el desgaste causado por fricción. La expansión térmica de estos materiales es diferente al coeficiente de expansión del diente por lo que sufre contracciones y expansiones en la cavidad, esta acción produce poros en la superficie de sellado que finalmente obligan a una sustitución del material.

Todas estas desventajas se eliminan con los cementos polielectrolíticos debido a que son materiales estéticos, no son molestos y en algunas ocasiones pueden reparar el daño, un ejemplo son los ionómeros vidriados en donde el material es completamente traslucido, es resistente y es eléctrica y térmicamente neutro. Los avances más recientes giran alrededor de los ionómeros vidriados y los polialquenoatos [19].

### **1.6.2 AREA MEDICA.**

En esta área se emplean para la sustitución de los molestos clavos hechos a base de titanio o aleaciones metálicas que en ocasiones causan fracturas e inflamación en las partes aledañas, por lo que las investigaciones se han realizado con base en materiales sobre todo del tipo poroso que aunque no son tan resistentes como los metálicos o los de fase continua tienen la ventaja de fomentar el crecimiento de tejido y se ha comprobado que son excelentes para sustitutos de huesos o rellenos; por lo que la investigación en cementos polielectrolíticos en esta área se han realizado en base a rellenos o sustitutos de huesos que sean menos agresivos para el cuerpo humano y el tiempo de reparación sea menor al de los clavos o al del yeso en el caso de fracturas[3].

# **CAPITULO 2**

**TECNICAS DE  
CARACTERIZACION**

## 2.1 CARACTERIZACION MECANICA

La caracterización mecánica de un material consiste en realizar pruebas de resistencia con las que se determinan la fisura superficial, fatiga, dureza, compresión, tensión y flexión.

En los cementos polielectrolíticos las pruebas fundamentales son dureza, y compresión [20].

Cada material nuevo, tiene una técnica particular de caracterización que depende de la naturaleza del material y los parámetros que se desean medir. Cuando se aplica un esfuerzo a un material se deforma, sin embargo, en su interior surgen fuerzas de interacción entre las partículas que se oponen a las fuerzas externas y tienden a mover a las partículas a su posición original. Se distinguen dos tipos de deformaciones: las elásticas, que desaparecen después de haberse anulado la acción de la fuerza y las plásticas o permanentes [21].

La evaluación de la distribución de esfuerzos en el material se conoce como análisis de esfuerzos e incluye la determinación del tipo, dirección y magnitud. La tracción o la compresión (Figura 2.1) surgen cuando a una barra a lo largo de su eje axial, se le aplican fuerzas (P) en sentido contrario, en este caso, el efecto es un desplazamiento de las secciones a lo largo del eje de la barra que, durante la tracción se alarga y en la compresión se acorta. El cambio de la longitud inicial de la barra se designa como  $\Delta L$  y se define como alargamiento absoluto durante la tracción o reducción absoluta en la compresión.



Figura 2.1  
Tracción y compresión de una barra

## 2.1 CARACTERIZACION MECANICA

La caracterización mecánica de un material consiste en realizar pruebas de resistencia con las que se determinan la fisura superficial, fatiga, dureza, compresión, tensión y flexión.

En los cementos polielectrolíticos las pruebas fundamentales son : dureza, y compresión[20].

Cada material nuevo, tiene una técnica particular de caracterización que depende de la naturaleza del material y los parámetros que se desean medir. Cuando se aplica un esfuerzo a un material se deforma, sin embargo, en su interior surgen fuerzas de interacción entre las partículas que se oponen a las fuerzas externas y tienden a mover a las partículas a su posición original. Se distinguen dos tipos de deformaciones : las elásticas , que desaparecen después de haberse anulado la acción de la fuerza y las plásticas o permanentes [21]

La evaluación de la distribución de esfuerzos en el material se conoce como análisis de esfuerzos e incluye la determinación del tipo, dirección y magnitud. La tracción o la compresión (Figura 2.1) surgen cuando a una barra a lo largo de su eje axial, se le aplican fuerzas ( $P$ ) en sentido contrario, en este caso, el efecto es un desplazamiento de las secciones a lo largo del eje de la barra que, durante la tracción se alarga y en la compresión se acorta. El cambio de la longitud inicial de la barra se designa como  $\Delta L$  y se define como alargamiento absoluto durante la tracción o reducción absoluta en la compresión.

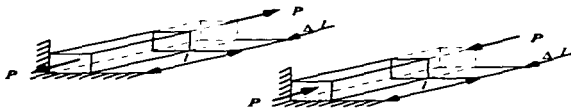


Figura 2.1  
Tracción y compresión de una barra

### 2.1.1 CLASIFICACION DE LAS FUERZAS EXTERIORES

Se llaman fuerzas exteriores o cargas, a las fuerzas de interacción entre el elemento examinado y los cuerpos relacionados con él, las fuerzas exteriores son el resultado de una interacción directa, están aplicadas solo a los puntos de la superficie del cuerpo en el lugar del contacto y se denominan fuerzas superficiales, que están distribuidas continuamente en toda la superficie del cuerpo o en partes. La magnitud de la carga por unidad de área se denomina intensidad de la carga y se designa por la letra  $P$  y se mide en  $\text{kgf/cm}^2$  o  $\text{kgf/m}^2$

### 2.1.2 CARACTERISTICAS MECANICAS DE UN MATERIAL EN LA TRACCION Y COMPRESION

Cuando se aplican fuerzas axiales a una barra (Figura 2.2), geoméricamente se determina por la hipótesis de Bernoulli, que se fundamenta en datos experimentales. Las secciones transversales de la barra, permanecen planas antes de la deformación y después, estas secciones se desplazan progresivamente a lo largo del eje de la barra. A partir de esta hipótesis, las secciones del elemento de longitud  $l$  se alargan en el mismo valor  $\Delta l$  y sus alargamientos unitarios son iguales.

$$\epsilon = \Delta l / l = \text{constante}$$

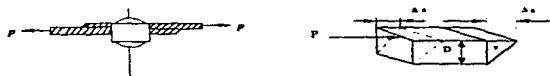


Figura 2.2  
Hipótesis de Bernoulli



La física de este problema se explica por la ley de Hooke, que predice una dependencia lineal entre las deformaciones y las tensiones:

$$\epsilon = \sigma/E \text{ ó } \sigma = E\epsilon$$

en donde E es el coeficiente de proporcionalidad llamado módulo de elasticidad durante la tensión o módulo de Young, E tiene las unidades de la tensión ( $\sigma$ ) y es una de las constantes físicas del material, considerando que  $\sigma$  es positiva durante la tensión y negativa durante la compresión.

### 2.1.3 ENSAYO DE LOS MATERIALES A TRACCION Y COMPRESION.

Estas pruebas se realizan en un equipo en donde se aplica una carga gradual a probetas de ensayo y se registra el valor de la fuerza que actúa sobre la probeta y sus deformaciones.

En un intento por unificar los métodos de ensayo, la ASTM (American Standard Testing Materials) recomienda la forma y dimensiones de las probetas, además establece los procedimientos para ensayos de tracción y compresión, de los cementos polielectrolíticos para los ensayos a compresión, se recomienda una velocidad de 1 a 2 mm/min. En este trabajo, las dimensiones de las probetas son las que especifica la ASTM, sin embargo, los extremos de las probetas pueden tener la forma que se adapte mejor a las mordazas de la máquina disponible.

### 2.1.4 ESPECIFICACION DE LA ASTM PARA PROBETAS DE ENSAYO A TRACCION Y COMPRESION.

La ASTM recomienda probetas cilíndricas para los ensayos a tensión y compresión de los cementos polielectrolíticos, en las que se mantiene una relación estándar entre la longitud de cálculo  $l_0$  y el diámetro  $d_0$  de la probeta. En general  $l_0 = 10 d_0$  (probeta larga) y con menor frecuencia  $l_0 = 5 d_0$  (probeta corta), como un estándar, en los ensayos a tracción se usan probetas cilíndricas con las siguientes dimensiones: diámetro  $d_n = 10$  mm  $l_0 = 100$  mm (para probeta larga) y  $l_0 = 50$  mm (para probeta corta). [22]

### 2.1.5 DIAGRAMA DE TRACCIÓN

El aspecto típico de una curva de tracción en las coordenadas  $P-\Delta l$  se puede explicar a partir del diagrama de la Figura 2.3. En la curva hay una serie de tramos y puntos característicos que corresponden a diferentes etapas de la deformación de la probeta.

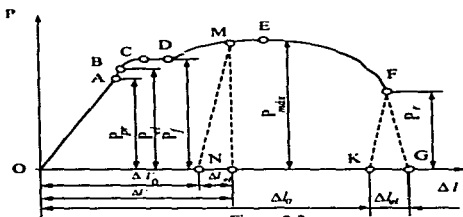


Figura 2.3  
Diagrama de tracción

El punto  $A$  caracteriza la carga límite  $P_{pe}$ , hasta el que se mantiene la dependencia lineal entre la carga y el alargamiento de la probeta (límite de proporcionalidad), el punto  $B$  corresponde a la carga máxima  $P_{pe}$ , en donde la probeta conserva sus propiedades elásticas, es decir, al quitarle la carga no se observa todavía una deformación permanente (límite elástico). El punto  $C$ , corresponde a la carga  $P_f$ , con la que la probeta se deforma sin aumentar la carga, y el material comienza a "fluir", formando en el diagrama el llamado escalón de fluencia, que es el que se encuentra en el intervalo  $C-D$  (límite elástico aparente o de fluencia). Después de esta etapa, el material recupera la propiedad de aumentar la resistencia a la anterior deformación (resistencia a tracción).

El punto E corresponde a la carga límite  $P_{max}$ , después empieza la reducción local de la probeta, Figura 2.4, cuyo resultado es la caída de la carga; el punto F corresponde a la carga  $P_r$ , en la que la probeta se rompe totalmente (resistencia de rotura).



Figura 2.4  
Reducción local de probetas

Utilizando las cargas típicas mencionadas y conociendo el área de la sección de la probeta ( $F_0$ ) se determinan las principales características de resistencia del material:

$$\sigma_p = P_p / F_0 \quad \text{límite de proporcionalidad}$$

$$\sigma_{e1} = P_{e1} / F_0 \quad \text{límite de elasticidad}$$

$$\sigma_p = P_f / F_0 \quad \text{límite de fluencia.}$$

$$\sigma_p = P_{max} / F_0 \quad \text{límite de resistencia o resistencia provisional}$$

$$\sigma_r = P_r / F_0 \quad \text{la tensión en el momento de la rotura}$$

## 2.2 DUREZA Y FRAGILIDAD

La prueba de dureza se usa para caracterizar cementos polielectrolíticos o cerámicas por medio de la aplicación de una fuerza simple en un intervalo determinado.

Existen reportes de investigaciones actuales que sugieren que las curvas de dureza-carga, exhiben un punto de transición de dureza constante, que se puede relacionar con la fragilidad del cemento

El alcance de las propiedades de dureza son tales, que se pueden comparar con la resistencia a la abrasión, resistencia a la deformación plástica, módulo de elasticidad y fragilidad. La dureza de un material se considera como la resistencia a la indentación permanente[23]

La dureza de un material frágil, se determina con una prueba de microdureza (Vickers, Knoop, Berckovich, etc ) de la que se obtiene información básica como : deformación, densificación , desplazamiento y fractura del material El grado de fractura de la indentación en las cerámicas y en los cementos es dependiente de la carga La deformación se asocia a cargas bajas y la fractura es más evidente con cargas grandes

La designación E384-89 del ASTM (prueba estándar de microdureza) habla sobre esta prueba, que utiliza una máquina calibrada para forzar un diamante indentador de geometría específica y una carga de prueba de 1 a 1000 gf sobre la superficie del material .El diamante al momento de indentar la superficie del material deja una huella que se mide ópticamente.

### 2.2.1 NUMERO DE DUREZA VICKERS (HV)

Este número se obtiene de la división de la carga aplicada en kgf entre el área proyectada de indentación en mm<sup>2</sup>, medido este último, a partir del largo de la diagonal de la indentación.

El número de dureza Vickers se define con la siguiente ecuación:

$$HV = P/As = 2 P \sin(\alpha/2)/d^2 = 1.8544 P/d^2$$

DONDE:

P= carga en kgf

As= área de carga en mm<sup>2</sup>.

d= diagonal media de indentación mm

$\alpha$ = ángulo de la cara del indentador =136 °

Las unidades que se utilizan son gf y  $\mu\text{m}$ , por lo tanto el número de dureza Vickers se expresa de la siguiente manera

$$HV = 1854.4 P/d^2$$

DONDE:

P= carga en gf

d= diagonal media de indentación en  $\mu\text{m}$ .

El número de dureza Vickers se muestra en la Tabla 2.1 para pruebas con una carga de 1.0 gf; para obtener números de dureza Vickers a una carga diferente de 1 gf, se multiplica el valor reportado en la tabla por la carga en gf.

El equipo que se usa para la prueba de microdureza consiste de un soporte móvil para sostener la muestra, un contenedor del indentador y un microscopio que permite localizar y medir la indentación

El dispositivo experimental y procedimiento permite que el plano de la superficie de la muestra es perpendicular al eje de la dirección de la aplicación de la carga, así el indentador contactará con la muestra a una velocidad de 15 a 70 mm/seg y el tiempo de la prueba es de 10 a 15 seg. por cada indentación.

Otro factor importante en la prueba de microdureza es el indentador Vickers, que es un diamante piramidal altamente pulido y puntiagudo de base cuadrada con ángulos de cara de 136 °. Figura 2.5

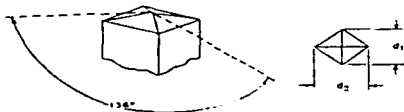


Figura 2.5  
Indentador Vickers

### 2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X tiene dos objetivos principales:

- a) analíticamente para la identificación de compuestos desconocidos
- b) estructuralmente para suministrar información sobre la constitución de los compuestos individuales.

Todo cuerpo sólido está compuesto de átomos, iones o moléculas, estrechamente ligados en forma de una masa coherente, donde los átomos individualmente, solo tienen una capacidad limitada de movimiento con relación a los demás, esto es, ocupan posiciones fijas; si estas posiciones se repiten a intervalos regulares en todas las direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina, en caso contrario se denomina amorfa.

Los rayos X son ondas electromagnéticas que se difractan por cristales, igual que le sucede a la luz a través de una rendija. El arreglo regular de átomos o iones en un sólido cristalino es espaciado y corresponde dimensionalmente a la longitud de onda de los rayos X, y por lo tanto para sólidos que no son cristalinos (amorfos), la difracción de rayos X no funciona[24]. El principio de la difracción de los rayos X es el siguiente: cuando un haz de rayos X pasa a través de un sólido cristalino encuentra varios grupos de planos paralelos de átomos, el haz difractado se anula a menos que se encuentre en fase, la condición se describe por la ecuación de Bragg. Figura 2.6.

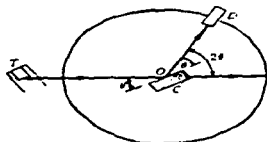


Figura 2.6  
Difractómetro de Bragg

En el difractor de rayos X de Bragg, la radiación X del tubo T baña al cristal C, que está montado de manera que puede ser rotado, el ángulo de rotación se mide en la escala del instrumento. Rotando el cristal es posible enfocar el haz coherente dispersado de cada conjunto de planos a la cámara de detección D. La respuesta de un detector, una cámara de ionización, en varios ángulos de rotación puede registrarse para obtener un patrón de picos para varios valores de  $\theta$ , puede calcularse el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X sobre los planos

En la práctica, los valores de  $\theta$  se pueden medir y la longitud de onda de los rayos X es conocida, por lo tanto se pueden calcular los valores de  $d$  que están relacionados con las dimensiones y simetría de la celda donde se lleva a cabo la difracción, la intensidad del haz difractado en cada dirección se puede medir, y la estructura completa del sólido se puede determinar.

### **2.3.1 IDENTIFICACION DE ESTRUCTURAS.**

Una vez que se obtiene el difractograma, con los picos más altos y de acuerdo a la longitud de onda de los rayos X, se identifica a los compuestos cristalinos presentes en el sólido.

## **2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA**

La espectroscopia de absorción infrarroja es una técnica analítica que se utiliza para investigar una extensa variedad de moléculas en estado sólido, líquido y gaseoso y además proporciona información complementaria acerca de la estructura y enlace molecular. Esta técnica se fundamenta en la información obtenida de los diferentes tipos de las vibraciones que son cuantizadas y absorben selectivamente energía electromagnética de una fuente de infrarrojo [25]

En el espectro de infrarrojo en contraste con el ultravioleta y el visible, se observa una asombrosa variedad de máximos y mínimos, que son útiles para fines de comparación entre un compuesto y otro. El espectro de absorción infrarrojo de un compuesto orgánico representa una de sus propiedades físicas únicas, con la excepción de isómeros ópticos no hay dos compuestos que tengan curvas de absorción idénticas.

### **2.4.1 CAMBIOS DIPOLORES DURANTE LAS VIBRACIONES Y LAS ROTACIONES**

Muchas transiciones electrónicas requieren energía de las regiones ultravioleta o visible; la absorción de radiación infrarroja se limita, a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados.

Una molécula al absorber radiación infrarroja vibra y durante esta vibración, puede cambiar su momento dipolar eléctrico, sólo en estas circunstancias puede actuar recíprocamente el campo alternativo de la radiación con la molécula y causar cambios en su movimiento. El momento dipolar eléctrico  $\mu$  es un vector cuya magnitud es:



$$\mu = q d$$

Donde :

$q$  = es la carga eléctrica

$d$  = es la distancia del origen de la carga hasta que llega a una molécula.

Cuando una molécula vibra, su distribución de carga con respecto al origen puede cambiar, dependiendo de la estructura de la molécula; y no todas las vibraciones de una estructura molecular son el resultado de una absorción infrarroja, sin embargo, son estas vibraciones las únicas que causan el momento dipolar eléctrico.

Para el caso de  $O_2$ ,  $Na$  ó  $Cl$ , no hay cambio en el momento dipolar durante la vibración o rotación, por lo tanto estos compuestos no absorben en el infrarrojo.

#### 2.4.2 TRANSICIONES ROTATORIAS

La energía que se requiere para causar un cambio en el nivel rotatorio es muy pequeña y corresponde a una radiación de  $100 \mu$  o menor ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ), como los niveles rotatorios están cuantizados, la absorción por gases en esta región lejana del infrarrojo se caracteriza por líneas bien definidas y discretas, sin embargo, en líquidos o sólidos, los choques e interacciones intermoleculares causan ensanchamiento de las líneas, dando un aspecto continuo.

#### 2.4.3 TRANSICIONES VIBRATORIAS Y ROTATORIAS.

Los niveles de energía vibratoria también están cuantizados y la diferencia de energía entre estados cuánticos corresponde a las regiones accesibles del infrarrojo de  $13000$  a  $675 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.75$  a  $15 \mu$ ). Como hay varios estados de energía rotatoria por cada estado vibratorio, el espectro infrarrojo de un gas consta de una serie de líneas poco espaciadas; por otra parte, en

el estado líquido y sólido está muy restringida la rotación por lo que desaparecen las líneas vibratorias-rotatorias discretas, dejando solo picos vibratorios algo ensanchados

Las vibraciones corresponden a las categorías básicas de extensión y tensión, una vibración por extensión, supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, las vibraciones por flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de cuatro tipos de tijeras, de oscilación de sacudida y de torsión Figura 2.7.

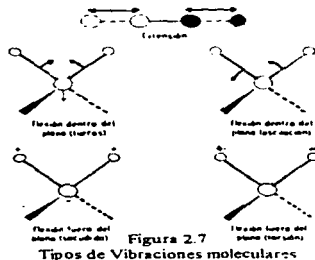


Figura 2.7

Tipos de Vibraciones moleculares

#### 2.4.4 MODOS DE VIBRACION

La complejidad de los espectros infrarrojos de moléculas poliatómicas se debe a la multitud de vibraciones que pueden ocurrir en una molécula que contiene varios átomos y varios enlaces, para definir el movimiento de una molécula, se consideran

- 1) el movimiento de toda la molécula por el espacio, es decir el movimiento de translación de su centro de gravedad.
- 2) El movimiento de cada uno de sus átomos con relación a los otros átomos (sus vibraciones individuales)

El número de modos normales no corresponde exactamente al número de picos de absorción que se observan, ya que a menudo el número de picos es menor y las causas son:

1) la simetría de las moléculas es tal, que no se producen cambios en el dipolo por la vibración ; 2) las energías de dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas, 3) la intensidad de absorción es tan baja que no es detectable por los medios ordinarios, o 4) la energía de vibración se encuentra en una región de longitud de onda más allá del alcance del instrumento.

#### 2.4.5 REPRESENTACION GRAFICA DE UN ESPECTRO INFRARROJO

Los datos infrarrojos se representan gráficamente con el porcentaje de transmitancia en vez de absorbancia contra la longitud de onda en centímetros recíprocos ( $\text{cm}^{-1}$ ) y esto tiene como base la proporcionalidad directa entre el número de onda y la energía absorbida, a su vez, la frecuencia se puede relacionar directamente con las frecuencias vibracionales moleculares, cuando se emplea la longitud de onda, se expresa en las unidades convenientes de micrones  $\mu$

#### 2.4.6 REGION ESPECTRAL

En la práctica química se trabaja en la región media infrarroja, de  $2.5\text{-}50 \mu$  ó  $4000\text{-}200 \text{cm}^{-1}$  donde ocurren vibraciones moleculares (en líquidos y gases) y vibración-rotación (únicamente en gases). Los espectros de gases definen líneas de absorción estrechas, ya que la densidad es pequeña y la presión es baja ( $5\text{-}10 \text{cm Hg}$ )

#### 2.4.7 INSTRUMENTACION

En todos los métodos espectroscópicos, la instrumentación para un infrarrojo consiste de una fuente de radiación, un monocromador o selector de longitud de onda y un detector. El espectroscopio de absorción infrarroja produce un espectro que analiza la frecuencia de la radiación que pasa a través de la muestra.

##### Fuentes de radiación

La fuente infrarroja común es un sólido que se calienta a temperaturas entre  $1227$  y  $1727 \text{ }^\circ\text{C}$ , y cuya intensidad radiante máxima produce a una longitud de onda entre  $1.7$  a  $2 \mu$  ( $5000$  a  $6000$

1) la simetría de las moléculas es tal, que no se producen cambios en el dipolo por la vibración ; 2) las energías de dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas; 3) la intensidad de absorción es tan baja que no es detectable por los medios ordinarios, o 4) la energía de vibración se encuentra en una región de longitud de onda más allá del alcance del instrumento.

#### **2.4.5 REPRESENTACION GRAFICA DE UN ESPECTRO INFRARROJO**

Los datos infrarrojos se representan gráficamente con el porcentaje de transmitancia en vez de absorbancia contra la longitud de onda en centímetros recíprocos ( $\text{cm}^{-1}$ ) y esto tiene como base la proporcionalidad directa entre el número de onda y la energía absorbida, a su vez, la frecuencia se puede relacionar directamente con las frecuencias vibracionales moleculares; cuando se emplea la longitud de onda, se expresa en las unidades convenientes de micrones  $\mu$ .

#### **2.4.6 REGION ESPECTRAL**

En la práctica química se trabaja en la región media infrarroja, de 2.5-50  $\mu$  ó 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  donde ocurren vibraciones moleculares (en líquidos y gases) y vibración-rotación (únicamente en gases). Los espectros de gases definen líneas de absorción estrechas, ya que la densidad es pequeña y la presión es baja (5-10 cm Hg).

#### **2.4.7 INSTRUMENTACION**

En todos los métodos espectroscópicos, la instrumentación para un infrarrojo consiste de una fuente de radiación, un monocromador o selector de longitud de onda y un detector. El espectroscopio de absorción infrarroja produce un espectro que analiza la frecuencia de la radiación que pasa a través de la muestra.

##### Fuentes de radiación.

La fuente infrarroja común es un sólido que se calienta a temperaturas entre 1227 y 1727 °C, y cuya intensidad radiante máxima produce a una longitud de onda entre 1.7 a 2  $\mu$  (5000 a 6000

$\text{cm}^{-1}$ ). A nivel comercial, las fuentes que se usan son el calentador Nerts Glower, que es una fuente incandescente en forma de cilindro de 1 a 2 mm de diámetro y una longitud de 20 mm, cuya composición es Zirconia, Thorio e Ytrio y opera a temperaturas superiores a 1500 °C; el Globar es una fuente en forma de barra de 5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro que se fabrica de silicio y su temperatura de operación es menor a 1300 °C.

**Monocromadores.** Un monocromador infrarrojo consiste en un sistema variable de ranuras de entrada y salida, con uno ó más elementos dispersantes-prismas y rejillas- y varios espejos para reflejar y enfocar el haz, para la construcción de prismas se utiliza cuarzo.

#### **2.4.8 ENLACE Y ESTRUCTURA MOLECULAR**

Las frecuencias vibracionales o "grupos de frecuencia" son importantes para muchos problemas químicos y se requieren en la interpretación cualitativa de un espectro infrarrojo, en estos grupos de frecuencia se asocia la vibración con un enlace particular o conjunto de enlaces

La frecuencia vibracional de un enlace se determina por la resistencia del enlace y la masa de los átomos involucrados, además esta frecuencia no cambia, solamente que se unan otros átomos al grupo original. Por ejemplo, la vibración simétrica del enlace C-H en el CII, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> ocurre a 2890, 2853 y 2872  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente[26]

La frecuencia de absorción de un enlace en particular o en conjunto se utiliza para comprobar la presencia de estos grupos en un nuevo compuesto o, para seguir el progreso de una reacción, por lo tanto se puede obtener la estructura molecular de estructuras simples (menos de 10 átomos), asumiendo una estructura geométrica con las "reglas de selección"

#### **APENDICE A.**

#### **2.4.9 TECNICAS DE MANEJO DE MUESTRAS**

**Sólidos.** Una condición esencial para la adquisición de espectros satisfactorios, es que el tamaño de partícula sea menor que la longitud de onda de la radiación, si no se cumple con esta condición, se pierde una parte importante de la radiación por dispersión.

La técnica es que a un miligramo o menos de la muestra finamente triturada, se mezcla íntimamente con 100 mg de polvo de bromuro de potasio desecado, la mezcla se puede efectuar con un mortero. Los espectros resultantes con frecuencia exhiben bandas entre 3348 y 1639  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.4.10 GRAFICAS DE CORRELACION

Con los años, se ha acumulado información empírica relativa a la gama de frecuencias con que puede esperarse que varios grupos funcionales absorban; las gráficas de correlación proporcionan un medio conciso para resumir esta información de modo que sea útil para fines de identificación. Figura 2 8 [27]

El claro establecimiento de la estructura de un compuesto no es posible solo con las gráficas de correlación, y surgen con frecuencia errores debidos al traslape de grupos de frecuencia, y a variaciones espectrales como una función del estado físico de la muestra (es decir si es una solución, una mezcla de dos fases, etc.) y a limitaciones del instrumento. Al emplear un grupo de frecuencias es esencial que se considere y relacione entre sí, todo el espectro ya que las gráficas de correlación solo sirven como guía. Varias monografías describen en detalle las características de absorción de grupos funcionales.

Un ejemplo del uso de la espectroscopia infrarroja es el experimento que realizó Wilson en 1982, él estudió los pasos de la reacción de un cemento estequiométrico y un cemento que contiene 100% de zinc en exceso, con la espectroscopia infrarroja y métodos físicos.

Los pasos de reacción se midieron con un reómetro oscilatorio y el incremento de viscosidad se asoció con los grupos COOH ( $1700 \text{ cm}^{-1}$  desplazamiento asimétrico) y la aparición y crecimiento de las bandas de carboxilato a  $1540$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , pero una sola banda en la formación del cemento ( $1550 \text{ cm}^{-1}$ ). Nicholson en 1988, clasificó esta imagen usando Transformadas de Fourier y concluyó que se lleva a cabo una rápida reacción iónica al inicio, que se asocia con la banda  $1562 \text{ cm}^{-1}$  y se atribuye a una estructura puramente iónica; después conforme el cemento madura, las bandas  $1554$  y  $1548 \text{ cm}^{-1}$  predominan y fueron

asignadas tentativamente a una estructura quelada: finalmente cuando el cemento solidifica aparece una banda a  $1537\text{ cm}^{-1}$ , esta se atribuye al cambio en el tipo de enlace durante la reacción y el endurecimiento. La asignación de bandas es difícil por la hidratación y deshidratación.

Otro ejemplo entre los cementos polielectrolíticos es el de el ácido poliacrílico y el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  que son puramente iónicos, pero las bandas de absorción de las otras interacciones catión-APA como  $\text{Zn}^{2+}$  ( $1540\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ ), y  $\text{Al}^{3+}$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) muestra una formación compleja.

## **2.5 EROSION**

Para los cementos polielectrolíticos , la erosión y/o lixiviación de componentes se considera importante para evaluar su durabilidad.

La pérdida de especies solubles en el cemento, afecta a la durabilidad, únicamente si las especies solubilizadas forman parte de la matriz cementosa, si no, esta pérdida no tiene efecto y sin embargo puede ser benéfica, los componentes que se solubilizan es por medio de un intercambio iónico.

La erosión es el resultado de un ataque químico. En odontología, el ataque químico se produce por ácidos que se generan en la boca, ya sea por placas dentales o ácidos que están presentes en alimentos y bebidas. Para imitar este ataque como una prueba de laboratorio, se hacen pruebas de solubilidad con soluciones de ácidos, pero principalmente se ha ampliado el uso de ácido láctico como agente erosivo.

### **2.5.1 EQUIPO**

El equipo para prueba de erosión consta de una tarja de acero inoxidable que contiene ácido láctico al 75%, en la parte superior se encuentra una gradilla donde se montan las muestras.

### **2.5.2 TAMAÑO DE MUESTRA**

Las muestra serán de forma cilíndrica con las siguientes dimensiones: 4 mm de diámetro y 12 mm de largo



Tabla 2.1 Número de dureza Vickers para cargas de 1 gf

| Diagonal de<br>impresión, μm | Vickers Hardness Number Diagonal Measurements, 0.1 gf |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                              | D 0   | D 1    | D 2    | D 3    | D 4    | D 5    | D 6    | D 7    |
| 121                          | 0 1287  | 0 1285 | 0 1282 | 0 1280 | 0 1278 | 0 1276 | 0 1274 | 0 1272 |
| 122                          | 0 1294  | 0 1292 | 0 1290 | 0 1288 | 0 1286 | 0 1284 | 0 1282 | 0 1280 |
| 123                          | 0 1298  | 0 1296 | 0 1292 | 0 1290 | 0 1288 | 0 1286 | 0 1284 | 0 1282 |
| 124                          | 0 1306  | 0 1304 | 0 1302 | 0 1300 | 0 1298 | 0 1296 | 0 1294 | 0 1292 |
| 125                          | 0 1315  | 0 1313 | 0 1310 | 0 1308 | 0 1306 | 0 1304 | 0 1302 | 0 1300 |
| 126                          | 0 1368  | 0 1366 | 0 1363 | 0 1361 | 0 1359 | 0 1357 | 0 1355 | 0 1353 |
| 127                          | 0 1350  | 0 1348 | 0 1346 | 0 1344 | 0 1342 | 0 1340 | 0 1338 | 0 1336 |
| 128                          | 0 1332  | 0 1330 | 0 1328 | 0 1326 | 0 1324 | 0 1322 | 0 1320 | 0 1318 |
| 129                          | 0 1314  | 0 1312 | 0 1310 | 0 1308 | 0 1306 | 0 1304 | 0 1302 | 0 1300 |
| 130                          | 0 1097  | 0 1096 | 0 1094 | 0 1092 | 0 1091 | 0 1089 | 0 1087 | 0 1086 |
| 131                          | 0 1081  | 0 1079 | 0 1077 | 0 1075 | 0 1074 | 0 1072 | 0 1071 | 0 1069 |
| 132                          | 0 1064  | 0 1063 | 0 1061 | 0 1059 | 0 1058 | 0 1056 | 0 1055 | 0 1053 |
| 133                          | 0 1048  | 0 1047 | 0 1045 | 0 1044 | 0 1042 | 0 1041 | 0 1039 | 0 1037 |
| 134                          | 0 1033  | 0 1031 | 0 1030 | 0 1028 | 0 1027 | 0 1025 | 0 1024 | 0 1022 |
| 135                          | 0 1018  | 0 1016 | 0 1015 | 0 1013 | 0 1012 | 0 1010 | 0 1009 | 0 1007 |
| 136                          | 0 1003  | 0 1001 | 0 1000 | 0 998  | 0 997  | 0 995  | 0 994  | 0 992  |
| 137                          | 0 998   | 0 997  | 0 995  | 0 994  | 0 992  | 0 991  | 0 989  | 0 987  |
| 138                          | 0 994   | 0 992  | 0 991  | 0 989  | 0 988  | 0 986  | 0 985  | 0 984  |
| 139                          | 0 990   | 0 988  | 0 987  | 0 985  | 0 984  | 0 982  | 0 981  | 0 980  |
| 140                          | 0 986   | 0 984  | 0 983  | 0 982  | 0 981  | 0 979  | 0 978  | 0 977  |
| 141                          | 0 983   | 0 981  | 0 980  | 0 979  | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 974  |
| 142                          | 0 980   | 0 978  | 0 977  | 0 975  | 0 974  | 0 972  | 0 971  | 0 970  |
| 143                          | 0 980   | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 973  | 0 972  | 0 970  | 0 969  |
| 144                          | 0 984   | 0 983  | 0 982  | 0 981  | 0 979  | 0 978  | 0 976  | 0 975  |
| 145                          | 0 982   | 0 981  | 0 980  | 0 978  | 0 977  | 0 975  | 0 974  | 0 974  |
| 146                          | 0 980   | 0 979  | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 974  | 0 972  | 0 971  |
| 147                          | 0 985   | 0 984  | 0 983  | 0 981  | 0 980  | 0 978  | 0 977  | 0 975  |
| 148                          | 0 987   | 0 986  | 0 984  | 0 983  | 0 981  | 0 980  | 0 978  | 0 977  |
| 149                          | 0 983   | 0 982  | 0 981  | 0 979  | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 973  |
| 150                          | 0 984   | 0 983  | 0 982  | 0 981  | 0 979  | 0 978  | 0 976  | 0 975  |
| 151                          | 0 983   | 0 982  | 0 981  | 0 980  | 0 978  | 0 978  | 0 977  | 0 975  |
| 152                          | 0 980   | 0 980  | 0 979  | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 973  | 0 972  |
| 153                          | 0 979   | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 973  | 0 972  | 0 970  | 0 969  |
| 154                          | 0 978   | 0 977  | 0 976  | 0 974  | 0 973  | 0 971  | 0 970  | 0 968  |
| 155                          | 0 977   | 0 977  | 0 975  | 0 974  | 0 972  | 0 971  | 0 969  | 0 968  |
| 156                          | 0 978   | 0 978  | 0 976  | 0 975  | 0 973  | 0 972  | 0 970  | 0 969  |
| 157                          | 0 973   | 0 973  | 0 972  | 0 970  | 0 969  | 0 967  | 0 966  | 0 964  |
| 158                          | 0 973   | 0 972  | 0 971  | 0 969  | 0 968  | 0 966  | 0 965  | 0 963  |
| 159                          | 0 974   | 0 973  | 0 972  | 0 970  | 0 969  | 0 967  | 0 966  | 0 964  |
| 160                          | 0 974   | 0 974  | 0 973  | 0 972  | 0 970  | 0 969  | 0 967  | 0 966  |
| 161                          | 0 975   | 0 975  | 0 974  | 0 973  | 0 971  | 0 970  | 0 968  | 0 967  |
| 162                          | 0 975   | 0 975  | 0 974  | 0 973  | 0 971  | 0 970  | 0 968  | 0 967  |
| 163                          | 0 969   | 0 967  | 0 966  | 0 965  | 0 963  | 0 962  | 0 960  | 0 959  |
| 164                          | 0 969   | 0 969  | 0 968  | 0 967  | 0 965  | 0 964  | 0 962  | 0 961  |
| 165                          | 0 968   | 0 968  | 0 967  | 0 966  | 0 964  | 0 963  | 0 961  | 0 960  |
| 166                          | 0 963   | 0 962  | 0 961  | 0 960  | 0 958  | 0 957  | 0 955  | 0 954  |
| 167                          | 0 965   | 0 964  | 0 963  | 0 962  | 0 960  | 0 959  | 0 957  | 0 956  |
| 168                          | 0 963   | 0 962  | 0 961  | 0 960  | 0 958  | 0 957  | 0 955  | 0 954  |
| 169                          | 0 964   | 0 964  | 0 964  | 0 964  | 0 962  | 0 961  | 0 959  | 0 958  |
| 170                          | 0 964   | 0 964  | 0 964  | 0 964  | 0 962  | 0 961  | 0 959  | 0 958  |
| 171                          | 0 963   | 0 963  | 0 963  | 0 962  | 0 961  | 0 959  | 0 958  | 0 956  |
| 172                          | 0 963   | 0 963  | 0 963  | 0 962  | 0 961  | 0 959  | 0 958  | 0 956  |
| 173                          | 0 962   | 0 961  | 0 961  | 0 961  | 0 960  | 0 958  | 0 957  | 0 955  |
| 174                          | 0 963   | 0 962  | 0 961  | 0 961  | 0 960  | 0 958  | 0 957  | 0 955  |
| 175                          | 0 960   | 0 960  | 0 960  | 0 960  | 0 958  | 0 957  | 0 955  | 0 954  |



Figura 2.8  
Gráficas de Correlación

# CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL

# **CAPITULO 3**

**PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL**

### 3.1 MATERIALES.

Los materiales que se usaron para la síntesis se describen a continuación.

**ACIDO POLIACRILICO (APA).** Se compró a Aldrich (PO Box 2060, Milwaukee, WI 53201 U S A) con número de catálogo 19,205-8, al 25% en disolución acuosa con 3% de Na y peso molecular promedio de 240,000 El peso molecular promedio lo determinaron mediante la técnica de permeación en gel (GPC). Toxicidad; ligeramente irritante para la piel.

**CARBONATO DE CALCIO.** Comprado a Aldrich número de catalogo 25,050-1, con 99% de pureza, densidad 2.93, higroscópico e irritante.

**HIDROXIAPATITA (HAP).** Es un componente natural de huesos y dientes cuya composición química es  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Posee una estructura cristalina en forma de prismas rómbicos hexagonales con dimensiones de celda  $a=0.9432nm$  y  $c=0.681nm$ . Su densidad es de  $3.219g/cm^3$  [29].

La hidroxiapatita no solo se obtiene de manera natural ya que actualmente existen diversos métodos para sintetizarla. En este caso, la hidroxiapatita se obtuvo a partir de la sinterización de huesos, el proceso consistió en meter una calota humana en una mufla a  $500^{\circ}C$  por 24hrs, después se desecó en una cámara al vacío a una temperatura de  $60^{\circ}C$  por otras 24 hrs. Una vez sinterizados, se procedió a molerlos, primeramente haciendolos pasar por una prensa y después en un molino de bolas que se colocó descentrado un centímetro de su eje axial, a una velocidad de 58RPM Una vez que se obtuvo el polvo se hizo pasar por una malla de oro.

### **3.2 CONSERVACION DE MATERIALES.**

Debido a que el carbonato de calcio y la hidroxiapatita son higroscópicos, debe dárseles un tratamiento previo; en el caso del carbonato de calcio, se calentó a 300°C por 48 horas y la hidroxiapatita se desecó al vacío a 80°C por 72 horas. Ambos compuestos después de tratados, se colocaron en un desecador.

El fabricante no da instrucciones de almacenamiento del ácido poliacrílico, sin embargo, se observó que la exposición prolongada a la luz, le disminuye viscosidad y reactividad; el color que en general es translúcido, cambió a amarillo oscuro, por lo que se recomienda tener el frasco cubierto para evitar la exposición a la luz. Otra precaución que se debe tener al manipular el ácido poliacrílico es no calentarlo a más de 85°C, ya que a esta temperatura se descompone. Se encontró que las bajas temperaturas lo inactivan, ya que cuando se refrigeró una muestra a -4°C y se intentó la formación del cemento no hubo ninguna reacción.

### **3.3 PREPARACION DEL CEMENTO.**

El cemento se preparó de manera similar al de las pastas que se usan en odontología; en una lozeta de vidrio, se colocaron juntos en un extremo los polvos, el carbonato de calcio y la hidroxiapatita previamente pesados, en el otro extremo el ácido poliacrílico como se muestra en la figura 3.1. Con una espátula de acero inoxidable, se mezclaron, este proceso consiste en añadir los polvos al líquido lo más pronto posible (figura 3.2) hasta formar una pasta uniforme, que forme hebras de aproximadamente 3 a 4 cm desde la lozeta (figura 3.3).



Figura 3.1 Colocación de materiales



Figura 3.2 Mezclado



Figura 3.3 Fin de la mezcla

Los problemas comunes en el mezclado son:

- 1) Las soluciones de ácido poliacrílico son más viscosas conforme aumenta el peso molecular por lo que la mayoría de los investigadores prefieren usar pesos moleculares bajos (entre 22,000 y 50,000) debido a la dificultad de manipulación; por lo que el peso molecular que se empleó afectó la facilidad de mezcla del material.

2) Debido a que el cemento que se obtuvo se adhiere a los instrumentos, en especial a los de acero inoxidable, fue necesario usar alcohol etílico como un agente no adherente para la espátula mezcladora

Un cuidado que se debe tener después de hacer el mezclado, es que los instrumentos deben limpiarse antes de que el cemento fragüe en ellos, si el cemento se adhiere inadvertidamente a la espátula, puede quitarse fácilmente la mayor parte. El material restante puede retirarse hirviendo la espátula en una disolución de hidróxido de sodio

#### 3.4 COMPOSICION

Se realizaron primeramente cuatro formulaciones, variando la cantidad de carbonato de calcio y fijando la de ácido poliacrílico e hidroxiapatita. Estas formulaciones se hicieron por ensayo y error, en base al artículo "Cementos sin agua" de V. Castaño y A. Alvarez [18].

Otra formulación se planteó en base al modelo de Ikegami & Imai [28] para la disociación del ácido poliacrílico con respecto a la concentración crítica de sales; para la nueva formulación se procedió a modificar la cantidad de hidroxiapatita y carbonato de calcio con respecto al grado de disociación del ácido poliacrílico.

Las cinco formulaciones se muestran en la Tabla 3.1



**TABLA 3.1 Formulaciones para la formación cementosa**

| FORMULACION | APA(ml) / HAP + CaCO <sub>3</sub> (gr) |
|-------------|--|
| 1           | 2 0 / 0 7                              |
| 2           | 2 0 / 0 8                              |
| 3           | 2 0 / 0 9                              |
| 4           | 2 0 / 1 0                              |
| 5           | 2 0 / 1 1                              |

**3.5 REACCION DE FRAGUADO Y ESTRUCTURA MOLECULAR.**

De acuerdo a lo expresado en el capítulo 1 (1.3 y 1.4) la reacción implica la formación de una sal iónica de poliacrilato de calcio, que se forma por la conversión gradual de los grupos COOH del ácido poliacrílico a grupos COO<sup>-</sup> que se enlazan con el Ca<sup>2+</sup> y como subproductos de reacción se obtienen fosfatos, agua y bióxido de carbono. La reacción se comprobó mediante la técnica de infrarrojo así como la estructura iónica de la matriz cementosa formada por cada una de las cinco formulaciones. La técnica de manipulación de muestras se describió en el capítulo 2 (2.4.11). Otro método para la determinación de la estructura iónica del material es mediante la difracción de Rayos X; la manipulación de las muestras es similar a la utilizada en infrarrojo con la excepción de que no se mezclan con bromuro de potasio. Para las formulaciones que se hicieron, el tiempo de residencia en el difractómetro fue de media hora.

### 3.6 DETERMINACION DEL TIEMPO DE FRAGUADO Y CAMBIOS DIMENSIONALES.

Para obtener el tiempo de fragua, se tomó como referencia la pasta uniforme que se forma después de la mezcla, hasta el momento en que está completamente dura y seca. Para intentar controlar el tiempo de fraguado, las muestras se desecaron al vacío a una presión de  $10^{-2}$  torr (figura 3.4). Los tiempos de fraguado se obtuvieron con respecto a los moldes que se fabricaron así como para las formulaciones.

Los cambios dimensionales se midieron desde que la pasta se colocó en una probeta de laboratorio graduada de 10ml con una precisión de 0.1 ml, hasta que fragua. La determinación se realizó a diferentes intervalos y a temperatura ambiente.

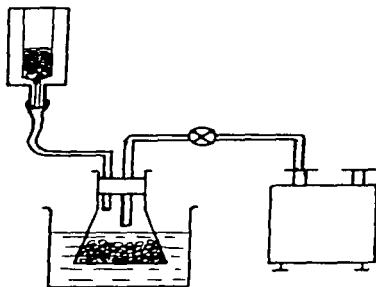


Figura 3.4 Sistema de vacío para desecar las muestras

### 3.7 MOLDEO PARA PROPIEDADES MECANICAS.

Para realizar las pruebas mecánicas es indispensable que el material cumpla con una forma específica a la que se denomina probeta, cuyas dimensiones están especificadas por la ASTM (2.1.4) para que las cargas se distribuyan uniformemente.

Se hicieron varios intentos para obtener las probetas, debido a que el material es muy adhesivo y experimenta cambios dimensionales por el bióxido de carbono generado de la reacción; el tiempo de fraguado depende de la velocidad de evaporación del agua (3.5). A continuación se describen en detalle cada uno de los métodos:

1) Se colocaron las primeras cuatro formulaciones en un molde de hule silicón, con dimensiones del ASTM para resinas y metales, las probetas obtenidas presentaron deformaciones en todas las caras como se aprecia en la figura 3.5, además de un tiempo aparente de fraguado de tres semanas. Se menciona que existe un tiempo aparente de fraguado debido a que sólo las caras expuestas al medio ambiente estaban secas y las partes en contacto con el molde, seguían húmedas y presentaban adhesividad, por lo que se desechó esta técnica de moldeo.

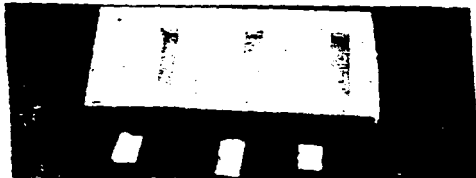


Figura 3.5 Molde de hule silicón con probeta resultante

2) Se intentó moldear el material en las celdas de plástico que se usan para líquidos en espectrofotómetros, debido a que sus dimensiones son semejantes a las del molde anterior y tienen la ventaja de que el área total de contención es mayor, por lo que la deformación de las caras, en teoría, podrían ser menores; además, de que el cemento no presenta adhesión a este molde. Sin embargo, el moldeo presentó los siguientes problemas; el material no se podía introducir debido a la presión que ejerce el bióxido de carbono, por lo que fue necesario hacerle orificios laterales a las celdas para liberar la presión y propiciar el secado del material. Las probetas resultantes presentaron protuberancias, ya que el material tiende a salir por diferencia de presión a través de los orificios; además, se observó un hueco en el centro, debido a que el área de escape del gas de la matriz cementosa, es mayor que la de los orificios laterales (figura 3.6). Con respecto al tiempo de fraguado, disminuyó a dos semanas, pero presentó el problema del molde anterior, es decir, sólo las caras expuestas se secaron, por lo que al igual que la técnica anterior, se desechó



Figura 3.6 Celda de plástico con perforaciones y probeta resultante

2) Se intentó moldear el material en las celdas de plástico que se usan para líquidos en espectrofotómetros, debido a que sus dimensiones son semejantes a las del molde anterior y tienen la ventaja de que el área total de contención es mayor, por lo que la deformación de las caras, en teoría, podrían ser menores; además, de que el cemento no presenta adhesión a este molde. Sin embargo, el moldeo presentó los siguientes problemas; el material no se podía introducir debido a la presión que ejerce el bióxido de carbono, por lo que fue necesario hacerle orificios laterales a las celdas para liberar la presión y propiciar el secado del material. Las probetas resultantes presentaron protuberancias, ya que el material tiende a salir por diferencia de presión a través de los orificios; además, se observó un hueco en el centro, debido a que el área de escape del gas de la matriz cementosa, es mayor que la de los orificios laterales (figura 3.6). Con respecto al tiempo de fraguado, disminuyó a dos semanas, pero presentó el problema del molde anterior, es decir, sólo las caras expuestas se secaron, por lo que al igual que la técnica anterior, se desechó.



Figura 3.6 Celda de plástico con perforaciones y probeta resultante

3) Para solucionar el problema de introducción del material al molde y las protuberancias ocasionadas por las diferencias de presión, se fabricó un molde a partir del material de aluminio de las latas comerciales de refresco con las dimensiones del ASTM para probetas de resinas y metales. El molde se fabricó en dos partes, un contenedor y una tapa (figura 3.6), que unidos tienen la forma y sección necesaria para las pruebas mecánicas: esta construcción tiene la ventaja de que sólo se expande longitudinalmente hacia las partes expuestas al ambiente. Las probetas resultantes tuvieron menos deformaciones que las anteriores, sin embargo, tampoco fueron útiles para las pruebas mecánicas como se puede apreciar en la figura 3.7. El tiempo de fraguado fue de una semana, además, el secado fue más homogéneo que en los anteriores.

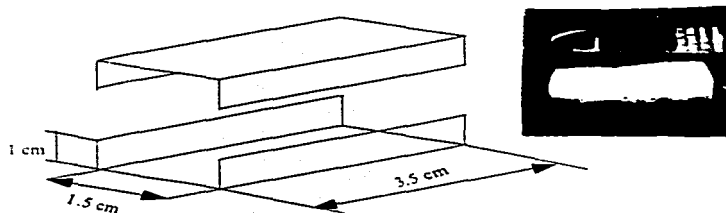


Figura 3.7 Esquema del molde fabricado a partir de aluminio.

4) Debido a que los intentos anteriores fracasaron y no se pudo obtener probetas rectangulares, se cambió a cilíndricas, con dimensiones de acuerdo al ASTM. El molde que se fabricó para estas probetas fue de plexiglas y se conectó a un sistema de vacío, con la finalidad de controlar el tiempo de fraguado (figura 3.8). En este sistema, el vacío promueve la salida del gas de la matriz cementosa y la evaporación del agua; la matriz sufre cambios dimensionales drásticos, por lo que es necesario comprimirla manualmente, este procedimiento se llevó a cabo varias veces, ya que después de cada compresión se expande. Este método se desechó debido a que no es práctico y además, por la pérdida excesiva de agua, se vuelve un material frágil.

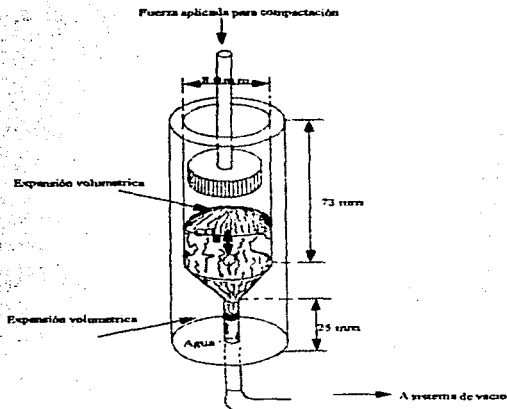


Figure 3.8. Esquema de molde de lucite

5) Molde de vidrio. Se cortó un tubo de vidrio para tener un molde (figura 3.9) en donde se introdujo la pasta cementosa, a la cual, debido a los cambios dimensionales se le comprimió manualmente hasta que no sufriera mas cambios. El resultado fue una probeta cilíndrica con los extremos deformes; esta deformidad se desvastó con una lima observándose que el interior quedaba hueco para todas las probetas.

Todas las técnicas de moldeo que se mencionaron se utilizaron para las primeras cuatro formulaciones.

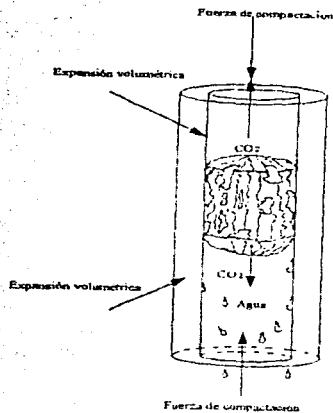


Figura 3.9 Esquema de molde de vidrio



6) Molde de plexiglas. Se fabricaron dos moldes: uno con formas cuadradas (figura 3.10) y el otro con cuadradas y cilíndricas (figura 3.11). En éste, se colocaron todas las formulaciones, pero debido a los cambios dimensionales también fue necesario ejercer fuerzas de compactación. El resultado fueron probetas bien formadas con un extremo deforme que se desvastó lijándolo, pero las cuatro primeras formulaciones no resistieron esta acción, por lo que sólo la quinta formulación se caracterizó mecánicamente.

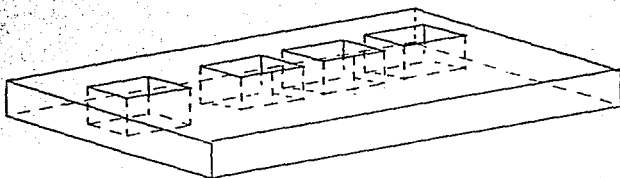


Figura 3.10 Esquema del molde de plexiglas

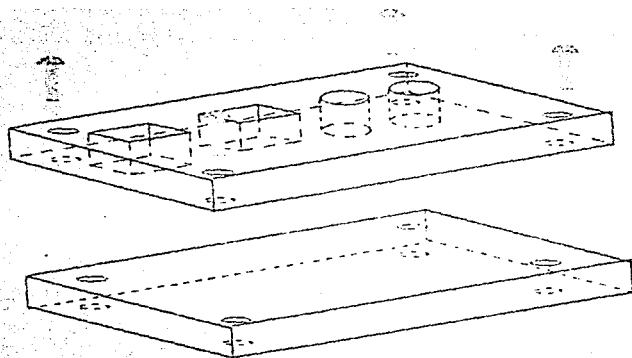


Figura 3.11 Esquema del molde de plexiglas

### 3.7.1 PRUEBAS MECANICAS.

Una vez que se obtuvo el molde apropiado para las probetas, se procedió a evaluar la resistencia a la compresión, para lo que se hicieron cuatro probetas cilíndricas, que se tuvieron que desbastar con una pulidora circular de velocidad variable hasta obtener caras paralelas. Para comprobar que las caras son paralelas, se colocan entre las dos superficies de la prensa de alineamiento (3.12). Una vez que se tuvo paralelismo entre las probetas y la prensa, se procedió a tomar las dimensiones finales de la probeta y a calibrar la máquina de esfuerzos.

La calibración se realizó con una de las probetas hasta obtener una velocidad de papel de  $100 \pm 0.1$ ; la prueba mecánica se realizó en una Máquina Universal de Esfuerzos Instron Modelo 1137 (figura 3.13) en la División de Estudios de Postgrado de Odontología.

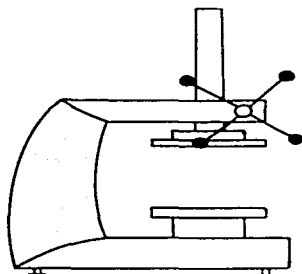


Figura 3.12 Prensa de paralaje

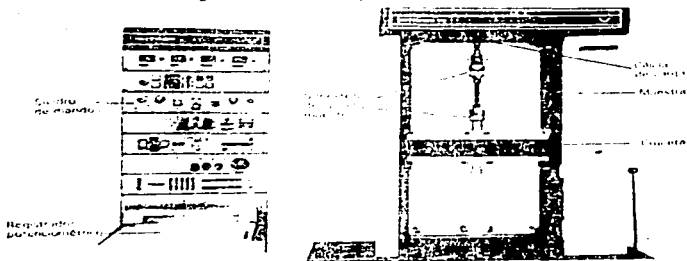


Figura 3.13 Máquina Universal

### **3.8 PRUEBAS DE MICRODUREZA.**

Las muestras que se prepararon son rectangulares con dos caras paralelas, en una se indentó y la otra se fijó al portamuestras asegurando que no exista un ángulo de inclinación, la prueba de microdureza se practicó a todas las formulaciones, a pesar de que algunas presentaron deformidades o huecos.

Para llevar a cabo la prueba se localizó el indentador Vickers con un microscopio óptico y una lámpara que están fijos al portamuestras, al inicio se determinó la carga del indentador en un intervalo de 10gf, hasta obtener una huella nítida que sea visible en el microscopio óptico. La superficie del material se indentó 160 veces en un área de  $1 \text{ cm}^2$ .

La prueba se realizó en un equipo Matsusawa modelo MTH2 del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física.

### **3.9 DETERMINACION DEL PORCIENTO DE POROSIDAD.**

Se determinó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, para la que fue necesario preparar las muestras. El procedimiento de preparación fue el siguiente:

- 1) Se cortó un pedazo de muestra al azar.
- 2) Se montó en un soporte metálico adheriendo la muestra con pintura de plata.
- 3) La muestra fija al soporte, se colocó en una cámara de alto vacío en donde se expuso a vapores de oro que se producen mediante el método de sputtering. La película depositada debe ser delgada  $\approx 0.1 \mu\text{m}$  para observar el material y no la película.

Una vez que se obtuvo la imagen de una zona seleccionada, se tomó una fotografía, donde se cuentan los poros; el porcentaje de porosidad se determinó en base a la densidad superficial de poros.

Una técnica similar que se usó, fue con el microscópio óptico a 50 aumentos.

### **3.9.1 DIAMETRO DE PORO**

Cada uno de los poros localizados en la fotografías, se midieron con un vernier, obteniéndose así, un diámetro que se relacionó con la escala de cada fotografía y que se presenta en la parte inferior derecha en  $\mu\text{m}$ .

### **3.10 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.**

Para ésta prueba se prepararon pastillas de caras paralelas a las que se le aplicó pintura conductora en ambas caras y se les colcó una placa de oro para asegurar un buen contacto eléctrico con el resto del circuito.

La prueba se realizó con un equipo de análisis de semiconductores que tiene una fuente integrada de 100 Volts y un amperímetro con resolución de  $10^{-12}$  amperes; el arreglo se muestra en la figura 3.14.

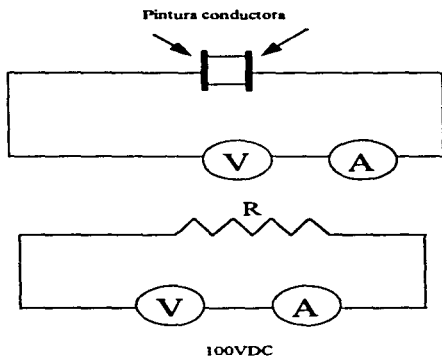


figura. 3.14 Arreglo para medir conductividad eléctrica

### 3.11 EROSION QUIMICA

Se prepararon cuatro probetas cilíndricas que se colocaron en un desecador por 72 hrs al término de éste tiempo se sacaron y pesaron en una balanza analítica, después se procedió a montarlas en un portamuestras de acero inoxidable que contiene ocho orificios recubiertos de plástico de 5mm de diámetro, sin embargo, debido a que el material se contrae fue necesario rellenar con silicón. Una vez montadas las muestras se mide la profundidad con un micrometro, tomando el término medio de menos cinco y leyendo los diferentes puntos en las muestras.

El portamuestras se colocó en el aparato de prueba (figura 3 15) dejando un espacio para asegurar que el centro de cada muestra tenga un chorro vertical de 10mmx 2mm, la muestra se dejó a chorro constante por 24hrs y después se observó que cantidad del material se erosiona, mediante la nueva determinación de dimensiones y peso. El reactivo que se usó para realizar la prueba fue una disolución de ácido láctico

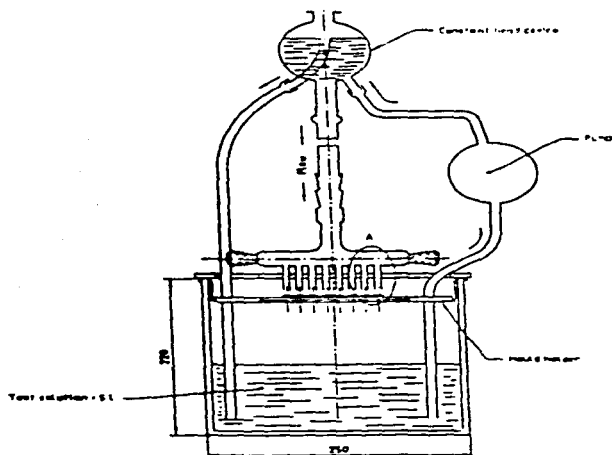


figura 3 15 Aparato de Erosión

# **CAPITULO 4**

**RESULTADOS Y ANALISIS**



#### 4.1 COMPRESION Y TRACCION MECANICA.

Se evaluó de resistencia a la compresión de 4 probetas cilíndricas de la formulación cinco, las dimensiones de cada probeta después de desvastarlas se muestran en la tabla: 4.1.

TABLA 4.1 Dimensiones de las probetas

| PROBETA | DIAMETRO<br>(cm) | LONGITUD<br>(cm) |
|---------|------------------|------------------|
| M2      | 0.91             | 1.10             |
| M3      | 0.92             | 1.06             |
| M4      | 0.91             | 1.05             |

La carga máxima y el tiempo de fractura que reportó la máquina universal después de cada prueba fue de:

TABLA 4.2 Carga máxima y tiempo de fractura.

| PROBETA | CARGA<br>MAXIMA<br>kg. | TIEMPO DE<br>FRACTURA<br>(SEG.) |
|---------|------------------------|---------------------------------|
| M2      | 100                    | 62                              |
| M3      | 100                    | 48                              |
| M4      | 100                    | 36                              |

A partir de los resultados anteriores, la resistencia a la compresión se calculó mediante la ecuación 4.1 y los valores se muestran en la tabla 4.3.

$$R_c = P/A \dots \dots \dots (4.1)$$

Donde:

P= carga, N

A= área de la sección transversal de la probeta,  $\text{cm}^2$ .

TABLA 4.3 Resistencia a compresión

| PROBETA | AREA<br>$\text{cm}^2$ | RESISTENCIA<br>A<br>COMPRESION<br>$\text{N/cm}^2$ |
|---------|-----------------------|---|
| M2      | 0.65                  | 1508.70   |
| M3      | 0.66                  | 1485.90   |
| M4      | 0.65                  | 1508.70   |

La resistencia a la tracción se calculó teóricamente con la ecuación 4.2 y los valores se muestran en la tabla 4.4:

$$R_t = 2 \cdot P / (\pi \cdot h \cdot d) \dots \dots \dots 4.2$$

Donde:

P= carga, N.

h= longitud, cm.

d= diámetro de la probeta, cm.

$\pi = \text{constante}$

**TABLA 4.4 Resistencia a tracción**

| PROBETA | RESISTENCIA<br>A<br>TRACCION<br>N/cm <sup>2</sup> |
|---------|---|
| M2      | 627.71  |
| M3      | 640.21  |
| M4      | 657.40  |

#### **4.2 POROSIDAD**

Con las fotografías 4.1, 4.2 y 4.3 que se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido se determinó el diámetro promedio de poro y la densidad superficial de poros.

##### **4.2.1 DIAMETRO PROMEDIO DE PORO**

Se midió con un vernier de 0.1 mm de resolución, el diámetro a cada uno de los poros localizados en las fotografías, encontrando diámetros desde 0.1 cm hasta 0.6 cm, cada una de las fotografías tiene una escala que corresponde a 1.9 cm : 500  $\mu\text{m}$ .

El número de poros y su diámetro promedio en cada fotografía se encuentran en las siguientes tablas:

FOTOGRAFIA 4 1



| DIAMETRO<br>( $\mu\text{m}$ ) | NUMERO DE<br>POROS |
|-------------------------------|--------------------|
| 29                            | 25                 |
| 52                            | 18                 |
| 78                            | 22                 |
| 105                           | 18                 |
| 131                           | 5                  |
| 157                           | 2                  |

El diámetro promedio de poro es de  $68 \mu\text{m}$

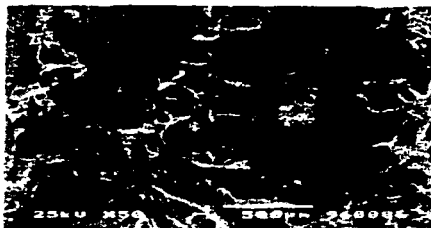
FOTOGRAFIA 4.2



| DIAMETRO<br>$\mu\text{m}$ | NÚMERO DE<br>POROS |
|---------------------------|--------------------|
| 26                        | 19                 |
| 52                        | 22                 |
| 78                        | 27                 |
| 105                       | 7                  |
| 131                       | 4                  |
| 157                       | 1                  |
| 184                       | 1                  |

El diámetro promedio de poro es de  $66 \mu\text{m}$

FOTOGRAFIA 4.3



| DIAMETRO<br>$\mu\text{m}$ | NUMERO DE<br>POROS |
|---------------------------|--------------------|
| 26                        | 19                 |
| 52                        | 22                 |
| 78                        | 27                 |
| 105                       | 7                  |
| 131                       | 8                  |
| 157                       | 1                  |
| 184                       | 1                  |

El diámetro promedio de poro es  $69 \mu\text{m}$

El diámetro promedio de los poros en el cemento es de  $67 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2 PORCENTAJE DE POROSIDAD

Para obtener la densidad superficial de poros del material tomamos tres secciones iguales (área y espesor) de la misma muestra, con un espesor igual al diámetro promedio de los poros, consideramos que la densidad superficial promedio de poros es igual, así, al multiplicarlo n veces se obtiene el número total de poros en la unidad de volumen y con esto, la densidad del material y el porcentaje de porosidad superficial.

TABLA 4.5 Porcentaje de porosidad

| FOTOGRAFIA | ÁREA cm <sup>2</sup> | NUMERO DE POROS | PORCENTAJE DE POROSIDAD SUPERFICIAL |
|------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 4.1        | 63                   | 90              | 0.7                                 |
| 4.2        | 51                   | 81              | 0.63                                |
| 4.3        | 60                   | 85              | 0.7                                 |

El porcentaje de porosidad superficial promedio del cemento es 0.676.

#### 4.3 DENSIDAD

La densidad aparente del cemento se calculó de acuerdo a la siguiente relación:

$$\rho = m/v$$

Donde:

$\rho$  = densidad, g./cm<sup>3</sup>.

m= peso, g.

v= volumen, cm<sup>3</sup>

Para esto se elaboraron muestras con un volumen de 0.63 cm<sup>3</sup> y la densidad aparente promedio fue de 0.42 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.4 MICRODUREZA

Para el ensayo de microdureza se utilizaron 4 placas de caras planas y paralelas, una de cada formulación, obteniéndose los siguientes resultados

TABLA 4.6 Dureza Vickers del material en estudio

| PROBETA       | NUMERO DE DUREZA VICKERS (HV) | CARGA APLICADA (gf) | TIEMPO DE APLICACION (SEG) |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------------------------|
| FORMULACION 1 | 108.44                        | 10                  | 10                         |
| FORMULACION 2 | 97.44                         | 10                  | 10                         |
| FORMULACION 3 | 81.50                         | 10                  | 10                         |
| FORMULACION 4 | 58.08                         | 10                  | 10                         |
| FORMULACION 5 | 190.85                        | 25                  | 35                         |



m= peso, g.

v= volumen, cm<sup>3</sup>

Para esto se elaboraron muestras con un volumen de 0.63 cm<sup>3</sup> y la densidad aparente promedio fue de 0.42 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.4 MICRODUREZA

Para el ensayo de microdureza se utilizaron 4 placas de caras planas y paralelas, una de cada formulación, obteniéndose los siguientes resultados.

TABLA 4.6 Dureza Vickers del material en estudio

| PROBETA       | NÚMERO DE DUREZA VICKERS (HV) | CARGA APLICADA (gf) | TIEMPO DE APLICACION (SEG) |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------------------------|
| FORMULACIÓN 1 | 108.44                        | 10                  | 10                         |
| FORMULACIÓN 2 | 97.44                         | 10                  | 10                         |
| FORMULACIÓN 3 | 81.36                         | 10                  | 10                         |
| FORMULACIÓN 4 | 68.08                         | 10                  | 10                         |
| FORMULACIÓN 5 | 190.85                        | 25                  | 35                         |

#### **4.5 EROSION QUIMICA**

Para este análisis, se utilizaron cuatro probetas de la formulación cinco, el peso de cada probeta se muestra en la siguiente tabla:

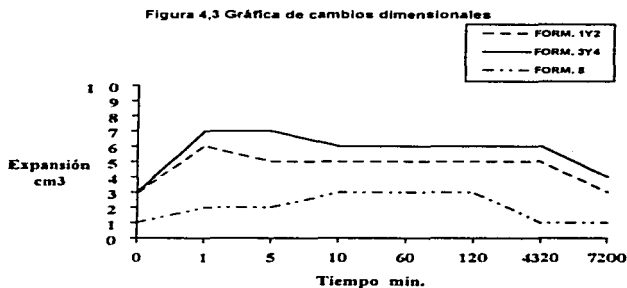
**TABLA 4.7** Peso inicial de probetas para erosión

| <b>PROBETA</b> | <b>PESO (g.)</b> |
|----------------|------------------|
| <b>M1</b>      | <b>0.1187</b>    |
| <b>M2</b>      | <b>0.1325</b>    |
| <b>M3</b>      | <b>0.1397</b>    |
| <b>M4</b>      | <b>0.1335</b>    |

Después de 24 hrs, las probetas se habían disuelto totalmente, por lo que es un cemento soluble con erosión total al ácido láctico.

#### 4.6 CAMBIOS DIMENSIONALES Y TIEMPO DE FRAGUADO

Los resultados de los cambios dimensionales que sufre cada formulación con respecto al tiempo se muestran en la figura 4.3



#### 4.7 TIEMPO DE FRAGUADO

Otro producto de la reacción es agua (1.2), que se elimina de la matriz cementosa conforme el cemento fragua, este factor era determinante para obtener el material completamente seco y programarlo a una prueba de caracterización. Los tiempos de fraguado se muestran en la tabla 4.8.

**TABLA 4.8 Tiempo de fraguado**

| FORMULACION | TIEMPO DE FRAGUADO (HRS) |
|-------------|--------------------------|
| 1           | 120                      |
| 2           | 125                      |
| 3           | 130                      |
| 4           | 130                      |
| 5           | 72                       |

#### **4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.**

La figura 4.4, muestra los espectros de infrarrojo de los compuestos que se usan para la síntesis.

La 4.4(i) del ácido poliácrico presenta una banda a  $1717\text{cm}^{-1}$  que corresponde al grupo  $\text{COOH}$

La 4.4 (ii) de la hidroxiapatita muestra seis bandas representativas la primera es a  $898\text{cm}^{-1}$  del grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$ , las bandas de  $1000\text{cm}^{-1}$  y  $1100\text{cm}^{-1}$  corresponden a los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , la banda  $3550\text{cm}^{-1}$  al grupo  $\text{OH}^-$  y finalmente las bandas  $1400$  y  $1450\text{cm}^{-1}$  son de calcio.

La 4.4(iii) del carbonato de calcio tiene tres bandas, una a  $875\text{cm}^{-1}$  del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  y las  $1400$  y  $1450\text{cm}^{-1}$  de calcio

Al comparar las bandas de los compuestos sólo con los del cemento ya formado (figura 4.5) observamos que los picos  $1717\text{cm}^{-1}$ ,  $1400\text{cm}^{-1}$  y  $1450\text{cm}^{-1}$  se desplazan a una frecuencia de  $1500\text{-}1550\text{cm}^{-1}$  lo que evidencia la formación de una sal iónica del tipo:  $\text{COO}^- \text{Ca}^+ \text{OOC}$ .

Sin embargo el desplazamiento no es igual para todas las formulaciones este punto lo discutiremos más adelante en el análisis de resultados

Los picos de los grupos fosfatos permanecen sin cambios, por lo que quedan como subproductos de reacción

El pico  $875\text{cm}^{-1}$  desaparece lo que confirma que es convertido a  $\text{CO}_2$ , el grupo OH se convierte en agua.

#### 4.8.1 REACCIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL.

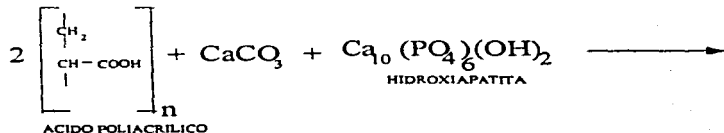


Figura 4.4 Espectroscopia de Infrarrojo

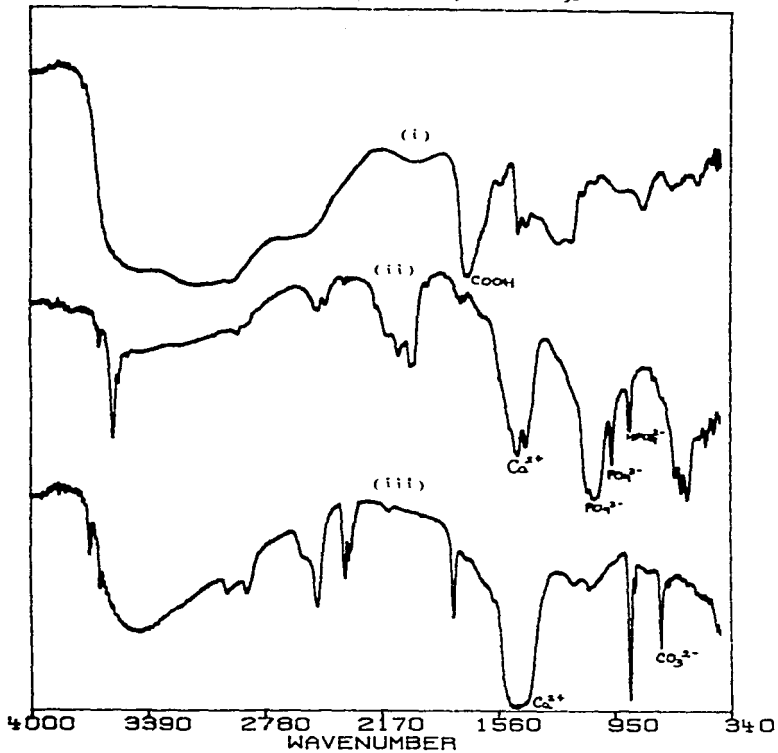
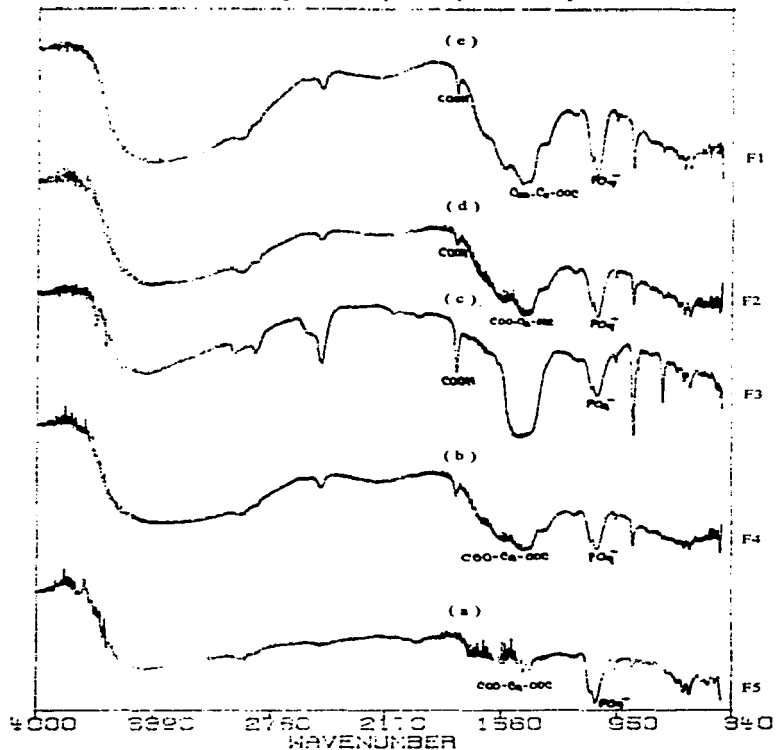


Figura 4.5 Espectroscopia de Infrarrojo



#### 4.9 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

De acuerdo al diagrama que se presentó en el capítulo anterior, se consideró al material como una resistencia eléctrica en el circuito y se estableció una diferencia de potencial de:

$$9 \text{ Volts dc} \rightarrow 33 \text{M}\Omega = R$$

con una corriente de  $2.27 \times 10^{-7} \text{A}$  y una temperatura de  $20^\circ\text{C}$

Posteriormente, se aumentó la temperatura con una pistola de aire caliente hasta alcanzar  $60^\circ\text{C}$  y se aplicó el voltaje y corriente anterior.

La pastilla que se usó tiene las siguientes dimensiones.

Espesor..... 1mm

Diámetro..... 0.6 cm

Las ecuaciones empleadas para la conductividad son:

$$V = (L / \sigma S) I$$

$$\sigma S = (L / V) I$$

$$\sigma = (L / V S) I$$

Donde:

$$S (\text{área}) = (0.006\text{m} / 2)^2 \times \pi \approx 2.8 \times 10^{-5} \text{m}^2$$

$$L = 0.001\text{m}$$

$$V = 9 \text{ Volts}$$

$I$  = Intensidad en amperes..

Sustituyendo valores:

$$\sigma = (0.001 / (9 \times 2.8 \times 10^{-5})) 0.227 \times 10^{-6}$$

$$\sigma_{20^\circ\text{C}} = 9 \times 10^{-7} \text{ Mho/metro}$$



$$\sigma = (0.001 / (9 \times 2.8 \times 10^3)) 3 \times 10^9$$

$$\sigma_{\text{lim}} = 1.19 \times 10^3 \text{ Mho/metro}$$

#### 4.10 ANALISIS DE RESULTADOS

El infrarrojo nos muestra que la reacción que tiene lugar es del tipo iónico, es decir la matriz cementosa es resultado de la pérdida de grupos  $H^+$  en el COOH del APA. para dar como resultado grupos  $COO^-$  que se enlazan con el calcio del carbonato y de la hidroxiapatita, el desplazamiento de las crestas de fosfatos se debe a que, por cada calcio de hidroxiapatita que reaccione con la matriz cementosa se desplaza un grupo fosfato. El resultado final es un cemento de alto peso molecular, ya que por cada ión calcio, se enlazan dos cadenas de APA, este enlace muestra un problema y es que, de acuerdo a la teoría (1.3), los iones calcio son hidrolíticamente no estables, por lo que el material mostró una erosión total (4.5), los subproductos de reacción son los fosfatos, el agua y el  $CO_2$ , por lo tanto, cumple con la teoría de formación cementosa del capítulo 1. Sin embargo, al comparar los espectros de infrarrojo de las cinco formulaciones, notamos que de la formulación uno a la cuatro queda una cantidad de ácido sin reaccionar (banda  $1717 \text{ cm}^{-1}$ ) es decir, no están en relación estequiométrica y el ácido se encuentra en exceso, ya que se realizaron por ensayo y error. En la quinta formulación, esto no sucede, por lo tanto se comprueba que la teoría de Ikegami & Imai para la disociación de ácido poliacrílico con respecto a la concentración crítica de sal es aplicable para ésta síntesis (figura 4.6).

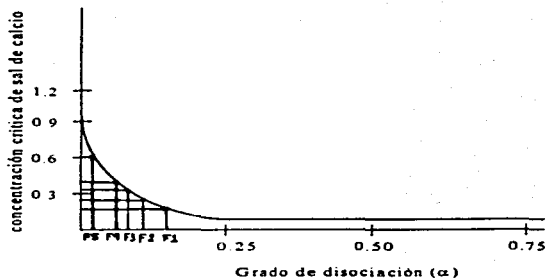
La cantidad de  $\text{CO}_2$  y de agua se determinaron cualitativamente mediante los cambios dimensionales y el tiempo de fraguado en la matriz cementosa, como se observó en la figura 4.3; para una mejor descripción del proceso, lo dividimos en tres pasos.

1) Se genera  $\text{CO}_2$  en el interior de la matriz cementosa, lo que implica que se formen burbujas con un volumen variable que depende de la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  en cada formulación, por ésto, la expansión volumétrica para cada formulación es diferente, para la formulación 1 y 2 alcanza  $6 \text{ cm}^3$ , para la formulación 3 y 4 son  $7 \text{ cm}^3$ , mientras que para la formulación cinco esta expansión es de  $3 \text{ cm}^3$ .

2) Existe una liberación progresiva de  $\text{CO}_2$  por diferencia de presión entre el gas atrapado en la matriz y la atmósfera, este hecho se comprueba con la disminución de la expansión volumétrica original.

3) El agua generada al momento de evaporarse, arrastra una cantidad de  $\text{CO}_2$ , por lo que el cemento alcanza un volumen mayor que el inicial pero menor al que tiene durante la expansión. Esta evaporación es la que condiciona el tiempo de fraguado en el cemento (tabla 4.8).

Estos pasos con respecto al tiempo, muestran que los cambios dimensionales de las primeras cuatro formulaciones son muy bruscos a diferencia de la quinta donde son paulatinos; esto se debe a que la matriz cementosa de la quinta formulación, tiene una tensión superficial mayor que la de las otras cuatro, lo que permite una distribución de poros más uniforme y un moldeo fácil.



3.1 Gráfico de disociación de Ikegami & Imai (1962) para el ácido poliacrílico

Con los valores de carga máxima y tiempo de fractura que se mostraron en la tabla 4.2, observamos que la resistencia de las probetas es igual (981 N), sólo que se fracturaron a diferentes tiempos, físicamente las probetas presentaron una fractura longitudinal, en la que observamos poros con una distribución no homogénea, cuyo resultado es que al aplicar la carga, el esfuerzo no se distribuye uniformemente, lo que produce fracturas puntuales sin de laminamiento. Al terminar la prueba, las probetas se midieron nuevamente y se comprobó que no hubo cambio en longitud, esto es, presenta un grado de deformación permanente, por lo que el material es viscoelástico. La propiedad de viscoelasticidad no permite que el equipo que se uso para la prueba, obtenga una gráfica típica de tensión-deformación (capítulo 2), donde se

obtienen puntos como límite elástico, módulo de elasticidad y el área total bajo la curva que indica la dureza, esta última propiedad es importante, ya que distingue un material duro de uno frágil. Para determinar esta propiedad en el cemento realizamos pruebas de microdureza, los valores obtenidos se mostraron en la tabla 4.6, de acuerdo a estos resultados se observó que cuando aumenta la cantidad de  $\text{CaCO}_3$ , el cemento disminuye su dureza y la carga que se aplica es mínima, esto se debe a que la porosidad se distribuye de una manera no uniforme provocando fragilidad en el cemento.

Para tener una idea más clara sobre la dureza del material éste se comparó con otros materiales en la tabla 4.9

TABLA 4.9 Dureza Vickers de algunos materiales.

| MATERIAL            | NUMERO DE DUREZA VICKERS (HV) |
|---------------------|-------------------------------|
| AMALGAMA            | 100                           |
| MARMOL              | 100                           |
| CEMENTO             | 191                           |
| ALEACIONES<br>Cr-Co | 420                           |
| PORCELANA           | 450                           |

De acuerdo a los valores de la tabla anterior el cemento es comparable en dureza con el mármol y la amalgama dental, pero es menos duro con respecto a la porcelana y las aleaciones Cr-Co; como el cemento resistió más de 10 gramos fuerza se considera un material duro macroresistente.

Se hizo otra comparación con los valores promedio de la resistencia a tracción y compresión (tabla 4.3 y 4.4) con otros cementos polielectrolíticos y con hueso humano.

TABLA 4.10 Propiedades mecánicas de algunos materiales

| MATERIAL                    | RESISTENCIA                          | RESISTENCIA                        |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
|                             | A<br>COMPRESION<br>N/cm <sup>2</sup> | A<br>TRACCION<br>N/cm <sup>2</sup> |
| HUESO HUMANO                | 14550                                | 10350                              |
| POLICARBOXYLATOS<br>DE ZINC | 6400                                 | 1015                               |
| POLIALQUENOATOS             | 12200                                | 3900                               |
| OXIDO DE ZINC-<br>EUGENOL   | 1300                                 | 200                                |
| CEMENTO                     | 1501.1                               | 1925.3                             |

\*REFERENCIA [30]

De esta comparación, se observó que el cemento es menos resistente que el policarboxilato de zinc y los polialkenoatos, que son materiales de soporte dental de uso común que están a compresión constante por mordisqueo, sin embargo, esta comparación no es válida, ya que son materiales compactos y el que se obtuvo es poroso (67% de porosidad), pero es más resistente que el óxido de zinc-eugenol que también es compacto y es un compuesto que se usa como cemento de relleno temporal, las propiedades mecánicas que debe tener un relleno de este tipo (ISO 1988), es que se remueva fácilmente, que su resistencia a la compresión se encuentre entre 2 y 24 MPa y un máximo de 35 MPa a tensión

Como el cemento cumple con las propiedades mecánicas adecuadas y además sufre cambios dimensionales, se abre la posibilidad para considerar al cemento, como un material de relleno obturador temporal.

Comparado con el hueso humano, el material es menos resistente, pero por el tamaño promedio de poro que es de  $67\mu\text{m}$ , el cemento permitiría el crecimiento de tejido (tabla 4.11) al usarlo como material de relleno óseo temporal [16]

**TABLA 4.11 Crecimiento de tejido a través de materiales porosos**

| TAMAÑO PROMEDIO<br>DE PORO ( $\mu\text{m}$ ) | TIPO DE TEJIDO                             |
|--|--|
| 5  | Ninguno                                    |
| 25   | Tejido fibroso y vascular                  |
| 40   | Hueso mineralizado                         |
| 50   | Hueso mineralizado                         |
| 75   | Hueso mineralizado, tejido<br>óseo fibroso |
| 100  | Crecimiento de hueso<br>observable.        |

\*REFERENCIA [4]

A los resultados que ya presentamos, debemos agregar que el cemento experimenta cambios en la conductividad eléctrica cuando la temperatura de la pastilla se aumenta o disminuye; una causa probable de este comportamiento, es la presencia de los grupos fosfato que no se mantienen ligados a la matriz cementosa y su comportamiento a nivel molecular es semejante a un dipolo. La temperatura de degradación del cemento es aproximadamente  $196.98^{\circ}\text{C}$ , por lo que es factible tomar esta temperatura como el límite superior de respuesta del material. El límite inferior no está definido, ya que las pruebas se realizaron a partir de la temperatura ambiente.

La propiedad que se describió, nos permite estudiar otras posibilidades, como su aplicación como un sensor de temperatura biocompatible.

# CONCLUSIONES



El trabajo que se desarrolló nos permitió conocer y aplicar varias técnicas de caracterización, los procedimientos para generar y manejar las muestras de un material, así como para buscar las aplicaciones posibles de un nuevo material

En relación al material que sintetizamos podemos concluir que:

1. La síntesis no implica un gasto de energía ya que la reacción es a temperatura ambiente.
2. El proceso de mezclado de los componentes es fácil, sin embargo, es muy importante medir con precisión las cantidades, ya que la porosidad está en función de la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  que se agregue.
3. El moldeo resultó difícil debido a los cambios dimensionales que sufre el material antes de fraguar, sin embargo, se puede superar con compresiones sucesivas, al mismo tiempo que se disminuye el tamaño de poros en la matriz cementosa.
4. Para este material se cumple la teoría de Ikegami & Inai de grado de disociación contra concentración crítica de sal para el peso molecular del ácido poliacrílico empleado, ya que al aumentar la concentración de hidroxiapatita y disminuir la de carbonato de calcio se obtuvo un material con la fuerza de enlace de los iones calcio para formar una matriz cementosa que es porosa, dura y resistente a la compresión.
5. Un resultado inesperado fue la conductividad eléctrica, ya que teóricamente se esperaba un material no conductor, sin embargo, no fue así, ya que se vuelve conductor conforme aumenta la temperatura, esto da una pauta para una investigación posterior para su aplicación como sensor de temperatura biocompatible.

6. Teóricamente su aplicación biomédica es buena, ya que los materiales de síntesis no son dañinos para el cuerpo humano, pero se deberán realizar las pruebas de biocompatibilidad necesarias para comprobarlo

7. Un problema que presentó el material para su aplicación como relleno de huesos es la solubilidad en agua, sin embargo, esta propiedad se puede aprovechar para su uso como un material medicado de liberación prolongada reabsorbible. Si se desea que este material no se solubilice en agua, se tendrá que buscar un fijador de iones calcio

8. La aplicación del cemento como relleno temporal es factible, ya que los materiales de este tipo, presentan también solubilidad en ácido láctico, pero recubiertos con iónomeros de vidrio. Su uso como obturador es aceptable por los cambios dimensionales que presenta

# APENDICE

A

## REGLAS DE HUND PARA LA INTERPRETACION CUALITATIVA DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS.

1. Analizar el elemento o compuesto.
  - 1.1 Elementos químicos presentes.
  - 1.2 Estado físico y color.
  - 1.3 Pureza
  - 1.4 Componentes posibles.
2. Región de  $5000-1500\text{ cm}^{-1}$ .
  - 2.1 Considerar las absorciones más fuertes.
  - 2.2 Determinar la presencia y tipo o bien ausencia de enlace C-H.
  - 2.3 La frecuencia del enlace C-H ocurre entre  $3200-2300\text{ cm}^{-1}$  entonces en átomo C está insaturado o bien está presente un compuesto halogenado.
  - 2.4 Si se presentan dos absorciones fuertes una por arriba y otra abajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , entonces hay dos átomos de C, uno saturado y el otro insaturado
  - 2.5 Una banda cerca de  $1455\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2$ .
  - 2.6 Una banda cerca de  $1375\text{ cm}^{-1}$ , indica un enlace de C- $\text{CH}_3$ .
  - 2.7 Una banda de intensidad media cerca de  $725\text{ cm}^{-1}$ , indica una cadena de 4 o más metilenos.
3. Determinar si es posible el tipo de compuestos presentes.
  - 3.1 La presencia o ausencia de bandas de resistencia media entre  $1500$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia o ausencia de aromáticos.
  - 3.2 La presencia de una banda media entre  $1650$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de olefinas.

## ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 3.3 La presencia de una banda débil cerca de  $2210\text{ cm}^{-1}$ , una media de  $3250\text{ cm}^{-1}$  o bien de  $2115\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de derivados acetilénicos
- 3.4 Si existe el  $\text{CH}_2$  pero no el  $\text{CH}_1\text{-CH}$ , considere la posibilidad de alicíclicos
- 3.5 Si el  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_1$  están presentes y no hay aromáticos, olefinas o acetilénicos, posiblemente tenga compuestos alifáticos.
- 3.6 Después de determinar el tipo de compuestos, lea el tipo de olefina, número y posición de sustituyentes aromáticos.
- 3.7 Si únicamente están presentes de 3 a 10 bandas con diversos anchos, o si se asignan orgánicos de bandas que no llevan a ninguna parte, considere la posibilidad de inorgánicos.
- 4 Interpretación de bandas fuertes. Si las líneas de una banda están por encima de un grupo funcional, proceda a determinar todas las absorciones de los grupos que están presentes, clasificarlos tan preciso como sea posible.
5. A continuación concéntrate en la región de  $1350\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , proceda a observar las bandas más fuertes.
6. Cuando ya tiene una preinterpretación de la muestra con la presencia de posibles compuestos, estos infrarrojos se comparan con infrarrojos ya identificados.
7. La presencia de bandas cerca de  $3350$  a  $1645\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de agua en la muestra

### REGIONES ESPECTRALES IMPORTANTES EN EL INFRARROJO

Región de tensión del hidrógeno  $3700$  A  $2700\text{ cm}^{-1}$ . La aparición de fuertes picos de absorción en esta región generalmente es resultado de una vibración por tensión entre un átomo de hidrógeno y de alguna otra sustancia. Los picos de absorción en la región de  $3700$  a

3100  $\text{cm}^{-1}$  se deben ordinariamente a varias vibraciones de tensión O-H y N-H, tendiendo a aparecer la primera en números de ondas más altos. Los enlaces O-H son a menudo más anchos que los enlaces N-H y solo aparecen en disolventes no polares diluidos. El enlace de hidrógeno tiende a ampliar los picos y desplazarlos hacia números de onda más bajos.

Las vibraciones del enlace C-H alifáticas se encuentran en la región comprendida entre 3000 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Muchos compuestos alifáticos tienen un número de enlaces C-H suficiente para hacer un pico prominente.

El enlace C-H acetílenico es fuerte y aparece alrededor de 3300  $\text{cm}^{-1}$ . El hidrógeno del grupo carbonilo de un aldehído produce un pico claro en la región de 2745 a 2710  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **REGION DE DOBLE ENLACE COMPRENDIDA ENTRE 1950 Y 1550 $\text{cm}^{-1}$ .**

La vibración de tensión del carbonilo, se caracteriza por absorción en toda esta región. Cetonas, aldehídos, ácidos, amidas y carbonatos tienen picos de absorción alrededor de 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Ésteres, cloruros ácidos y anhídridos ácidos tienden a absorber en números de onda ligeramente superiores; es decir 1770 a 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

Los picos de absorción que surgen de vibraciones de tensión C=C y C=N están situados en la gama de 1690 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . La región comprendida entre 1650 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  proporciona información importante sobre los anillos aromáticos. Compuestos aromáticos con un bajo grado de sustitución exhiben cuatro picos cerca de 1660, 1580, 1500 y 1460  $\text{cm}^{-1}$ .

### **REGION DE TRIPLE ENLACE ENTRE 2700 Y 1850 $\text{cm}^{-1}$**

Un número limitado de grupos absorbe en esta región; su presencia es evidente. Resultan tensión de un triple enlace en un pico de 2250 a 225  $\text{cm}^{-1}$  para  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , en 2180-2120  $\text{cm}^{-1}$ , para  $-\text{N}\equiv\text{C}-$  y en 2260-2190  $\text{cm}^{-1}$  para  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ .

### **REGION DE "HUELLA DIGITAL" ENTRE 1500 Y 700 $\text{cm}^{-1}$ .**

En la región de huella digital se encuentran algunos importantes grupos de frecuencias, entre ellos figuran la vibración de tensión C-O-C en éteres y ésteres de 1200  $\text{cm}^{-1}$  y la vibración de tensión C-Cl en 700 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Algunos grupos inorgánicos como sulfatos, fosfatos nitratos y carbonatos absorben también en números de onda inferiores a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

# BIBLIOGRAFIA



- [1] Seymour, R.; Carraher, E. *Introducción a la Química de los Polímeros* ; Limusa, México, D.F., 1997
- [2] Ham, J. *Histología: Interamericana*, México, D.F., 1979.
- [3] Lin, Q.; Wijn, J.; Bakker, D. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*. 1996,7,551-557.
- [4] Hech, I. *Biomaterial an Interfacial Approach*: Ethrude, London, 1996.
- [5] Mar, H.; Bikales, N. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Board, USA, 1990, pp 160-193
- [6] Boretos, J. *Contemporary Biomaterials*; Noyes Publication, U.S.A. 1982.
- [7] Segal, B. *Chemistry Experiment and Theory*. 2th ed.; USA, 1989.
- [8] Bertenshaw, B.W.; Combe, E.C. *Journal of Dental Research*. 1976,4,87-90.
- [9] Walls, A.; Adamson, J.; McCabe, J. *Dental Materials* 1987,3, 113-116.
- [10] Kitano, T.; Taguchi, A.; Noda, Y.; Nagasawa, M. *Macromolecules*. 1980,13,57-63.
- [11] Wilson, D.A.; Hill, R.; Warrens, B. *Journal Dental Research*. 1989,68,2, 89-94.
- [12] Jerolimov, V. *Dental Materials*. 1989,5,18-22
- [13] Klooster, N.; Mandel, M. *Macromolecules*. 1984,17,2087-43
- [14] Rice, S.A.; Harris, F.E. *Journal of Physical Chemistry*. 1954,58,733-9.
- [15] Prosser, C.; Wilson, H. *Journal of Material Science*. 1976,11,36-48
- [16] McCabe, J.; Ogden, A. *Dental Materials* 1987, 3,1-6
- [17] Wilson, A.D.; Nicholson, J. W. *Chemistry of Solid State Materials 3. Acid-base Cements. Their Biomedical and Industrial Applications*: Cambridge University Press, Great Britain, 1993.
- [18] Castaño, V.; Castillo, A. *Ciencia y Desarrollo*. 1994, 5,1-17.
- [19] Crisp, S.; Kent, B.E.; Lewis, B.G.; Ferner, A.J.; Wilson, A.D. *Journal of Dental Research*. 1980,59,1055-63.
- [20] Ducheyne, P.; Hasting, G. *Metal and Ceramic Biomaterials. Vol II. Strength and Surface*: CRS Press, USA, 1996

- [21] Pisarenko, G.; Yákovlev, A.; Matvéev, V., *Manual de Resistencia de Materiales*: Mir Moscú, Rumania, 1979.
- [22] ASTM. ASTM official publications, 13a de., Vol XIII. Secc. 3. Medicine, 1994
- [23] *Hardness Testing*, ASM International, Howard E. Boyer Editors, 1995, p p 1-86.
- [24] Taylor, H.F. *La Química de los Cementos*; Urmo, España, Vol II.
- [25] Fleger, L. S.; Heckman, J.W. *Scanning and Transmission Electron Microscopy and Introduction*; W.H. Freeman and Company, New York, USA, 1993, p p 98-117.
- [26] Rehman, I, Bonfield, W., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1997, 1-4.
- [27] *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Pouchert, C, Aldrich Chemical Company Inc, USA, 1989, p p 2010-2025.
- [28] Ikewami, A.; Imai, N., *Journal of Polymer Science* 1968, 56, 33-52
- [29] Zhang, S.; Gonsalves, K., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1997, 8, 25-28.
- [30] Wilson, A.D.; Nicholson, J.W. *Acid-base Cements. Their Biomedical and Industrial Applications*; Cambridge University Press, New York, USA, 1993.
- [31] McCabe, J.F. *Materiales de Aplicación Dental*: Salvat Editores, S.A., Barcelona, España, 1988.
- [32] Castellan, G. *Fisicoquímica*: Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1987, p p 653-656, 718-744
- [33] Bear, J.; Yehuda, B. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*; Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1990.
- [34] Lowell, S.; Shields, J. *Powder surface area and porosity*; Chapman & Hall., USA, 1991.