



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA



Memoria

Proyecto de Fin de Carrera

**APLICACION DE LOS ULTRASONIDOS
A LA CARACTERIZACION DEL
FRAGUADO DE UN CEMENTO**

Autor: *Stéphane Dubois*

Director: *Dr. Enrique Fernández Aguado*

Codirector: *Dr. Josep López López*

Convocatoria: *Marzo de 2006*



Resumen

En este Proyecto Fin de Carrera (PFC) se ha estudiado la posibilidad de recuperar las propiedades reológicas de un cemento óseo de sulfato de calcio al centrifugar el cemento antes de fraguar. El método de las agujas de Gillmore se utiliza para definir cuando un cemento empieza a fraguar. Este método permite obtener el “tiempo inicial de fraguado (TIF) del cemento. El TIF se considera que es una característica del material. En este PFC las muestras estudiadas fueron centrifugadas a tiempos menores que el TIF característico. Para poder seguir la evolución de las reacciones de fraguado se ha optimizado un sistema de ultrasonidos por reflexión que permite monitorizar en continuo estas reacciones. Este sistema permite monitorizar la evolución de las propiedades acústicas del cemento durante el fraguado. Algunas de las propiedades que se han obtenido son la variación del coeficiente de reflexión en la intercara polimetilmetacrilato/cemento del sistema de medida, la evolución de la impedancia acústica del material, la evolución de la velocidad de propagación del sonido a través del cemento, así como, la variación de la densidad del cemento a lo largo del fraguado.

En primer lugar se realizaron ensayos sobre muestras de cemento de sulfato de calcio a distintas relaciones líquido/polvo ($1 < L/P(\text{mL/g}) < 4$), es decir, con distintas viscosidades iniciales. Este estudio nos permitió seleccionar una relación L/P apropiada para poder estudiar el efecto del centrifugado. La muestra seleccionada tenía una relación L/P=2 mL/g. Sobre esta muestra se realizaron ensayos de centrifugado a distintos tiempos. Todas las muestras se monitorizaron con el sistema de ultrasonidos. El resultado principal mostró que el centrifugado aceleraba las reacciones de fraguado de un cemento de sulfato de calcio. Además, el sistema de ultrasonidos se mostró óptimo para monitorizar todo el proceso de fraguado de los cementos. En este sentido, la determinación de los tiempos característicos de fraguado, i.e. TIF y “tiempo final de fraguado” (TFF), fue clara y precisa. Por lo tanto, este sistema de medida es más objetivo que el sistema de caracterización de las agujas de Gillmore.





Indice

INTRODUCCIÓN	9
I. MATERIALES Y MÉTODOS	13
I.1. MEDIDAS ULTRASÓNICAS.....	13
I.1.1. Configuración del sistema.....	13
I.1.1.1. Transductor de ultrasonidos.....	13
I.1.1.2. Dispositivo de ultrasonidos horizontal.....	14
I.1.1.3. Dispositivo de ultrasonidos vertical.....	18
I.1.1.4. La adquisición de datos.....	19
• El dispositivo.....	19
• Trámite.....	22
I.1.1.5. El sistema vibrador para la agitación.....	24
I.1.1.6. Ensayos sobre un cemento de sulfato de calcio.....	24
I.1.2. Cálculos.....	25
I.1.2.1. Cálculo de la velocidad.....	25
• Cálculo.....	26
• Programación en Labview.....	28
I.1.2.2. Cálculo del coeficiente de reflexión y de la impedancia acústica.....	29
• Cálculo.....	29
• Integración de la señal.....	31
• Problema si tenemos un gain diferente.....	31
I.1.2.3. La densidad.....	32
I.2. PREPARACIÓN DE LOS CEMENTOS.....	32
I.2.1. Primera serie de ensayos.....	32
I.2.2. Segunda y tercera series de ensayos.....	33
II. RESULTADOS	34
II.1. PRIMERA SERIE DE EXPERIMENTOS.....	34
II.1.1. Coeficiente de reflexión.....	35
II.1.2. Impedancia acústica.....	36
II.1.3. Velocidad del sonido.....	37
II.1.4. Densidad.....	38
II.2. SEGUNDA SERIE DE EXPERIMENTOS.....	39
II.2.1. Coeficiente de reflexión.....	40
II.2.2. Impedancia acústica.....	41
II.2.3. Velocidad del sonido.....	42
II.2.4. Densidad.....	43
II.3. TERCERA SERIE DE EXPERIMENTOS.....	44
II.3.1. Coeficiente de reflexión.....	45
II.3.2. Impedancia acústica.....	46
II.3.3. Velocidad del sonido.....	47
II.3.4. Densidad.....	48
II.4. RESULTADO PRINCIPAL DE LAS SERIES SEGUNDA Y TERCERA.....	49
II.4.1. Velocidad del sonido.....	50
III. DISCUSIÓN	51
IV. PERPECTIVAS FUTURAS	64





Tabla de las ilustraciones

Fig. 1: Primer dispositivo de ultrasonidos.....	15
Fig. 2: Fotografía del dispositivo.....	15
Fig. 3: Ecos recibidos en función del tiempo cuando un pulso se propaga en el prototipo	16
Fig. 4: Variación de las señales P_1 y P_5 recibidas por el TU para el cemento.....	17
Fig. 5: Capa de aire en la superficie PMMA/Cemento.....	17
Fig. 6: Esquema del dispositivo utilizado.....	18
Fig. 7: El dispositivo utilizado.....	18
Fig. 8: Procedimiento utilizado con el dispositivo de ultrasonidos vertical.....	19
Fig. 9: El Masterscan.....	20
Fig. 10: Visualización de los dos ecos rebotados en la pantalla.....	21
Fig. 11: La adquisición de datos por el ordenador.....	21
Fig. 12: Esquema del sistema de medidas de ultrasonidos.....	22
Fig. 13: El aparato vibrador para mezclar el cemento.....	24
Fig. 14: Utilización de la señal para calcular la velocidad de la onda.....	25
Fig. 15: Transformación de la señal por Labview.....	29
Fig. 16: Efecto de la relación L/P sobre el coeficiente de reflexión acústico en la intercara PMMA/Cemento..	35
Fig. 17: Efecto de la relación L/P sobre la impedancia acústica del cemento de sulfato de calcio	36
Fig. 18: Efecto de la relación L/P sobre la impedancia acústica del cemento de sulfato de calcio	37
Fig. 19: Efecto de la relación L/P sobre la densidad del cemento de sulfato de calcio	38
Fig. 20: Efecto del tiempo de reposo sobre el coeficiente de reflexión acústico para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	40
Fig. 21: Efecto del tiempo de reposo sobre la impedancia acústica para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	41
Fig. 22: Efecto del tiempo de reposo sobre la velocidad del sonido para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	42
Fig. 23: Efecto del tiempo de reposo sobre la densidad para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	43
Fig. 24: Efecto del tiempo de reposo sobre el coeficiente de reflexión acústico para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	45
Fig. 25: Efecto del tiempo de reposo sobre la impedancia acústica para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	46
Fig. 26: Efecto del tiempo de reposo sobre la velocidad del sonido para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	47
Fig. 27: Efecto del tiempo de reposo sobre la densidad para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	48
Fig. 28: Efecto del tiempo de reposo sobre la velocidad de propagación del sonido para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g.....	50
Fig. 29: Microscopía electrónica de un cemento de fosfato de calcio en distintas etapas de la reacción de fraguado.....	60
Fig. 30: Microscopía electrónica de un cemento de sulfato de calcio totalmente fraguado.....	61
Fig. 31: Cambios microestructurales que sufre un cristal de sulfato de calcio hemidrato durante su hidratación inicial.....	62





Introducción

Este Proyecto Fin de Carrera (PFC) se enmarca en una colaboración entre la *Universidad Politécnica de Cataluña*¹ (UPC) y la *Luleå University of Technology*². En esta colaboración se ha planteado la necesidad de monitorizar las reacciones de fraguado de cementos óseos de base cerámica. El método que se ha utilizado en este PFC fue optimizado anteriormente en la UPC [1], si bien en el presente PFC se han tenido que hacer algunos cambios. En general, el método se basa en el análisis temporal del eco registrado tras el envío de pulsos ultrasónicos hacia el cemento. La técnica de ultrasonidos ha demostrado recientemente su utilidad al monitorizar, por transmisión, el proceso de fraguado de un cemento óseo comercial de base polimérica [2], así como, los procesos de degradación de ciertos polímeros biodegradables [3].

Este PFC está motivado por la falta de normativas adecuadas a la caracterización del estadio inicial de fraguado de los cementos óseos de base cerámica. No ocurre lo mismo en los cementos poliméricos, donde es posible monitorizar la evolución de la temperatura, debido a la exotermia de polimerización, y definir claramente el inicio y el final del proceso de curado [4]. En los cementos óseos de base cerámica, donde la exotermia es mínima, las normativas que se utilizan son: a) Método de *Gillmore* [5]; y b) Método de *Vicat* [6]. La idea de ambos métodos es examinar a distintos tiempos la huella dejada por unas agujas que ejercen una cierta presión sobre una superficie plana del cemento. En el método de *Gillmore* una primera aguja ejerce una presión estática equivalente a 0.3 MPa y permite determinar el «Tiempo Inicial de Fraguado» (TIF). Una segunda aguja, equivalente a una presión de 5MPa, determina el «Tiempo Final de Fraguado» (TFF). En el método de *Vicat* una única aguja, equivalente a 3.7 MPa, determina el «Tiempo de Fraguado» (TF) del cemento.

En determinadas aplicaciones clínicas el método más utilizado para determinar el fraguado de un cemento óseo es el método de *Gillmore*, ya que el conocimiento del TIF y del

¹ GRICCA, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

² EISLAB, Department of Computer Science and Electrical Engineering, Sweden



TFF determina el modo de trabajo del cirujano. El TIF se ha relacionado con el máximo tiempo, contado a partir del momento en el que se constituye el cemento (mezcla de la fase líquida y de la fase sólida en polvo), que el cirujano tiene para implantar el material. Una manipulación del material a tiempos mayores que el TIF se considera que daña la estructura incipiente de los cristales que precipitan durante la reacción química de fraguado. Como consecuencia, tanto las propiedades mecánicas finales del cemento como la estabilidad *in vivo* del implante óseo quedan afectadas. El TFF es el tiempo a partir del cual se considera que el cemento ha alcanzado un nivel suficiente de resistencia como para poder soportar, sin dañar su estructura, los niveles de carga que el cirujano necesita realizar para poder cerrar y estabilizar la zona implantada. Desde un punto de vista práctico, en aplicaciones ortopédicas, se considera que el TIF debe ser menor de 8 minutos y que el TFF debe ser menor de 15 minutos [7]. Sin entrar a discutir estos valores concretos, la crítica más importante que se le hace al método de *Gillmore* incide sobre la subjetividad del propio método (observación visual) a la hora de determinar los tiempos de fraguado.

Además, los tiempos de fraguado se ven influenciados por factores como la temperatura, la humedad relativa o la cantidad de cemento. La ventaja de monitorizar las reacciones de fraguado desde la misma constitución de la mezcla del cemento permitiría visualizar en tiempo real el curado del cemento. Esta posibilidad hay que tenerla en cuenta, ya que la «Cirugía de Mínima Invasión» (CMI) ha permitido ampliar el rango de aplicación de los cementos óseos. Por ejemplo, en cirugía vertebral, se están aplicando las técnicas de *vertebroplastia* o *kyphoplastia* [8]. En estas aplicaciones los cementos deben ser inyectables y esta característica plantea nuevos problemas. Por ejemplo, los tiempos de fraguado que se han definido anteriormente a partir del método de *Gillmore* pierden todo su significado; la viscosidad que alcanza un cemento en el TIF es tan elevada que el material simplemente no puede inyectarse.

Debido a este problema, es necesario replantearse de nuevo la situación clínica de estos materiales ya que, en cementos inyectables, el tiempo crítico es el «Tiempo de Inyección» (TI). El TI se define como el tiempo máximo, contado desde el inicio de la mezcla, que el cirujano tiene para inyectar el cemento dentro de una cavidad ósea. Una vez inyectado el material, el cirujano pierde todo control sobre la futura evolución de las propiedades reales de fraguado del cemento. Es en esta nueva situación, donde se hace



necesario el desarrollo de nuevas técnicas de caracterización que permitan monitorizar la evolución real de las propiedades mecánicas del cemento implantado con el fin de facilitar el proceso de toma de decisiones por parte del equipo médico. La aplicación de la técnica de ultrasonidos a esta nueva situación, como se describe en Nilsson et al. [9] y Carlson et al. [10], permitiría visualizar la evolución del fraguado del cemento y estimar propiedades físicas del material.

Por lo tanto, los objetivos que se han planteado en este PFC han sido los siguientes:

a) Monitorizar por ultrasonidos las reacciones de fraguado de cementos de sulfato de calcio.

b) Obtener la evolución temporal de propiedades acústicas (velocidad de propagación del sonido, coeficiente de reflexión acústica, impedancia acústica, densidad, etc.).

Estos objetivos se plantean como una comprobación práctica de la fiabilidad del método de los ultrasonidos, aplicada al estudio del fraguado de un cemento óseo concreto. En el siguiente apartado se detallan los materiales y los métodos utilizados en este estudio.





I. Materiales y métodos

I.1. Medidas ultrasónicas

I.1.1. Configuración del sistema

I.1.1.1. Transductor de ultrasonidos

El TU es el dispositivo central en torno al cual se configuran los demás dispositivos de medida. Se trata de un sensor piezoeléctrico que será utilizado como una interfaz de comunicación con el cemento. Permitirá comparar la señal acústica de salida (*Output*; O) emitida por el TU con la señal acústica de entrada (*Input*; I) al TU que fue reflejada por el cemento. A partir de la comparación de ambas señales se obtendrá el «coeficiente de reflexión acústico» (R) del cemento ($R = "O/I"$) que permitirá calcular otras propiedades del mismo.

El TU utilizado en este estudio está fabricado por la compañía *Ceram AB* (Lund-Sweden). Se trata de un TU que es a la vez emisor (TU-E) y receptor (TU-R). Posee un diámetro de 14 mm y una «frecuencia de resonancia» (v_r) entorno a los 2 MHz.

En este estudio el TU se pone en contacto con el cemento a través de una placa (70x70 mm) transparente de polimetilmetacrilato (PMMA) de 30 mm de grosor. El TU trabaja a una frecuencia de emisión de pulsos tal que no se produzca solapamiento entre los pulsos emitidos y los correspondientes pulsos recibidos. No hay que olvidar que el TU actúa a la vez de emisor y receptor y, por lo tanto, debe estar perfectamente sincronizado para que en todo momento las señales puedan tratarse de forma independiente.

Teniendo en cuenta que el TU estará en contacto, a través de la placa de PMMA, con el cemento es importante preguntarse por el intervalo de longitudes de onda que cabe esperar que se propaguen por el interior de los materiales que se utilizarán para construir el prototipo, propiamente dicho. En nuestro caso, suponiendo velocidades de propagación del sonido (v)



entre 2500 y 3500 m/s, para una frecuencia de envío de 2 MHz, las longitudes de onda de las ondas acústicas estarían comprendidas entre 1.25 mm y 1.75 mm. Por lo tanto, el grosor de la placa de PMMA (30 mm) y el grosor del cemento (8,3 mm) se han fijado para que sean mayores que estos valores.

Desde un punto de vista energético, el TU convierte la energía eléctrica de la onda que le llega en energía mecánica de la onda acústica. Sin embargo, la tasa de conversión no se conoce y, por lo tanto, el coeficiente de reflexión del cemento no se puede obtener directamente ya que la amplitud de la primera onda emitida por el TU no se conoce. La solución a este problema queda descrita en el apartado «I.2.2. Cálculos».

I.1.1.2. Dispositivo de ultrasonidos horizontal

En este apartado se dan detalles sobre la configuración del dispositivo o prototipo a optimizar. En la Figura 1 se muestra un esquema del dispositivo y en la Figura 2 se puede observar una imagen real del mismo. Como puede verse en la Figura 1, el dispositivo consta de tres unidades: a) un material de referencia de propiedades acústicas teóricamente conocidas (en nuestro caso un bloque de PMMA de 30 mm de grosor); b) un separador de acero de 8,3 mm de grosor; y c) un reflector acústico (en nuestro caso un bloque macizo de acero de geometría definida). Las tres unidades se montan, junto con el TU, según el esquema de la Figura 1 para crear entre el material de referencia y el reflector un espacio de 8,3 mm de grosor destinado a contener al cemento.



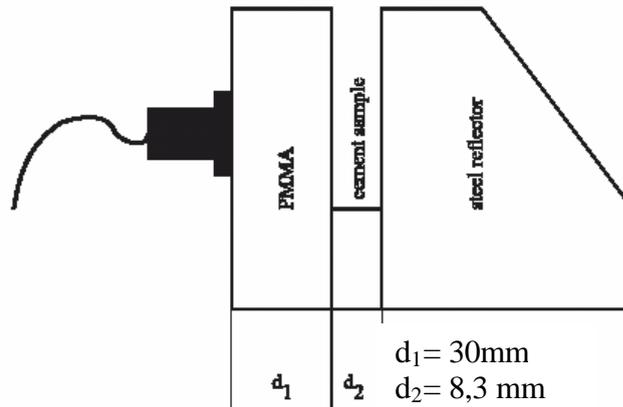


Fig. 1: Primer dispositivo de ultrasonidos

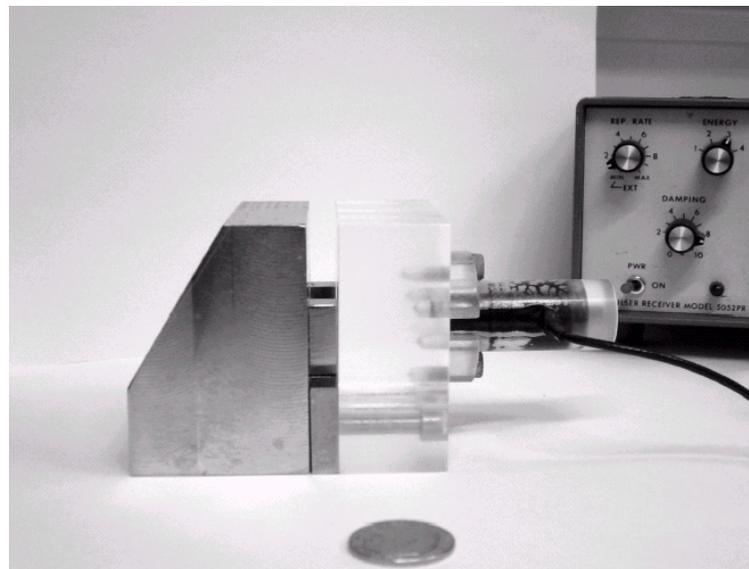


Fig. 2: Fotografía del dispositivo

La Figura 3 muestra el esquema de funcionamiento del dispositivo. El TU emite un pulso en la frontera TU/PMMA. Esto da lugar a un pulso (P0) que se propaga dentro del PMMA hasta la frontera PMMA/cemento donde una parte se refleja (P1) (y vuelve al TU) y el resto se transmite (P2) por el cemento hasta la frontera cemento/reflector donde, nuevamente, una parte se refleja (P3) y otra se trasmite (P4). En principio, si el reflector es perfecto $P4=0$. De todas formas, para evitar que este posible pulso P4 pueda llegar a generar ecos secundarios que acaben llegando al TU se fabrica el reflector con una superficie externa oblicua respecto a la dirección de incidencia de P4 (ver Fig. 1). Finalmente, una parte del pulso P3 será transmitida (P5) en la superficie cemento/PMMA y llegará al TU. Las señales P1



(“primera señal de eco”) y P5 (“segunda señal de eco”) son las señales que hay que detectar y formarán la base para el cálculo de: a) el coeficiente de reflexión R en la frontera PMMA/cemento; b) la velocidad de propagación del sonido V en el cemento; y c) la impedancia acústica específica Z del cemento, entre otras propiedades.

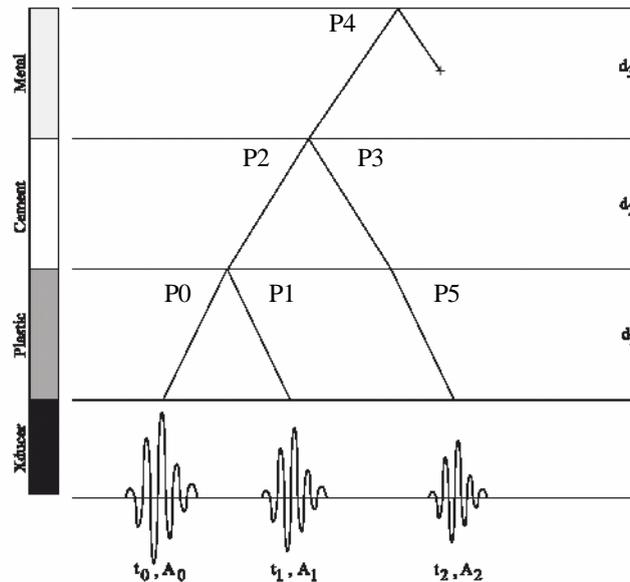


Fig. 3: Ecos recibidos en función del tiempo cuando un pulso se propaga en el prototipo

En la Figura 4 se muestra un ejemplo de la señal recibida por el ordenador cuando el dispositivo se utiliza para medir las propiedades del cemento. La primera señal recibida por el TU se corresponde con la primera señal reflejada P₁ hacia el TU desde la frontera PMMA/Cemento según el esquema de la Figura 3. Análogamente, la segunda señal se corresponde con la primera señal transmitida P₅ hacia el TU desde la misma frontera. Como puede observarse, las señales P₁(t) y P₅(t) van retardadas; i.e. las señales se encuentran separadas en el eje de abscisas (la señal P₅ emplea un tiempo extra Δt en recorrer la distancia $2d_2$ antes de llegar al TU). La Figura 4 también muestra una variación en la amplitud relativa de cada uno de los trenes de ondas P₁ y P₅ (distinta amplitud de señal en el eje de ordenadas).



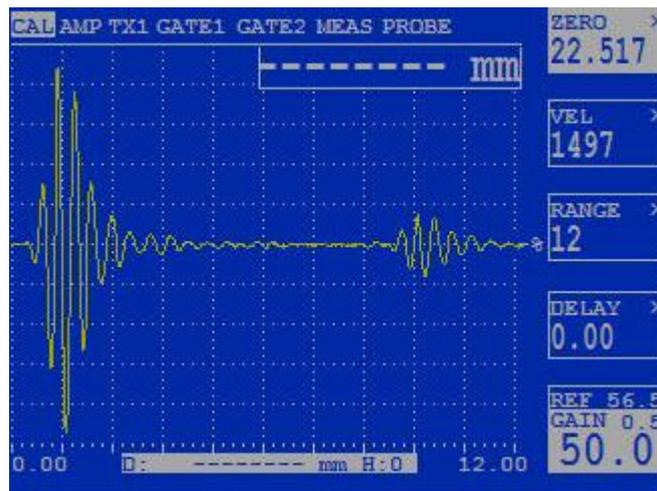


Fig. 4: Variación de las señales P_1 y P_5 recibidas por el TU para el cemento

El dispositivo de ultrasonidos horizontal se había utilizado con anterioridad en otro estudio y se había visto que durante el fraguado de determinados cementos se podía formar una capa de aire en la intercara PMMA/Cemento (ver Fig. 5). Esta capa de aire producía reflexión total del pulso P_1 y dificultaba el estudio completo del fraguado de los cementos. Por este motivo, en este PFC se decidió cambiar la configuración del sistema inicial de horizontal a vertical. Se espera que con estos cambios sea más fácil evitar la formación de esa capa de aire sobretodo en cementos que sufren contracción durante el fraguado.

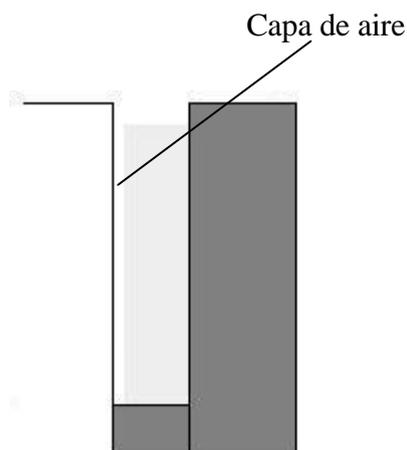


Fig. 5: Capa de aire en la superficie PMMA/Cemento



I.1.1.3. Dispositivo de ultrasonidos vertical

Las Figuras 6 y 7 muestran el esquema y la imagen real del diseño vertical utilizado en este PFC.

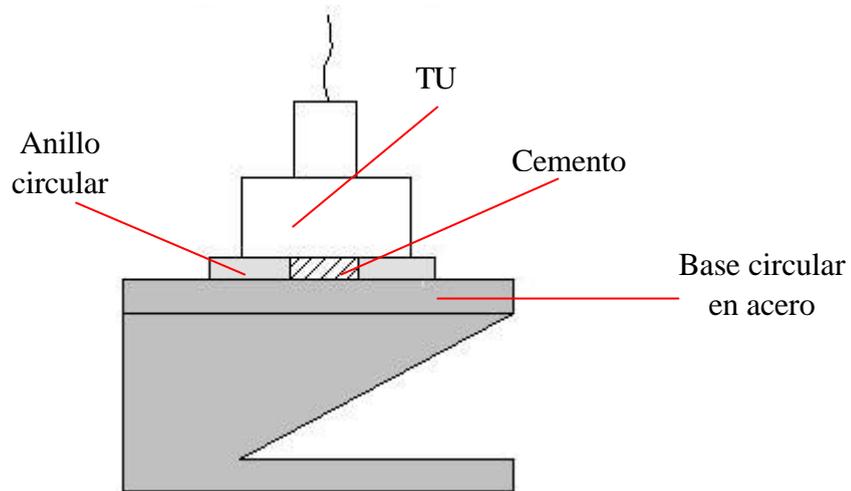


Fig. 6: Esquema del dispositivo utilizado



Fig. 7: El dispositivo utilizado



En una primera aproximación lo que se hacía era sobrellenar la cavidad receptora de cemento (ver Fig. 8). Al tener que soportar el peso del TU se aseguraba un buen contacto en la intercara PMMA/Cemento a lo largo de todo el proceso de fraguado.

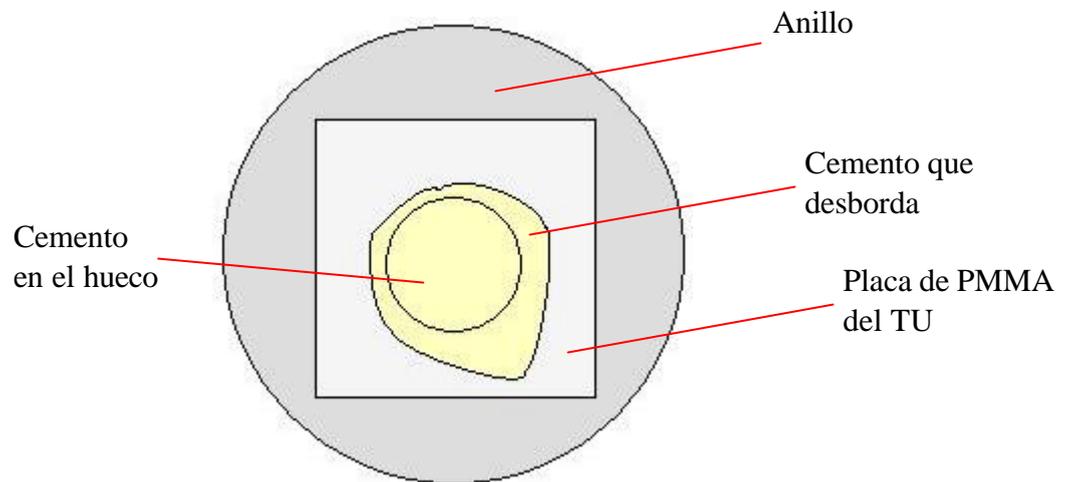


Fig. 8: Procedimiento utilizado con el dispositivo de ultrasonidos vertical

I.1.1.4. La adquisición de datos

- **El dispositivo**

Para la adquisición de datos utilizamos un dispositivo llamado “*Masterscan*” (ver Fig. 9). Este dispositivo se comporta de forma muy parecida a un osciloscopio clásico, i.e. es capaz de enviar y recibir señales eléctricas. Este dispositivo se conecta en serie con el TU. Las señales eléctricas excitan al TU y éste emite pulsos ultrasónicos. De igual forma, los pulsos ultrasónicos que recibe el TU generan señales eléctricas que son adecuadamente registradas por el Masterscan. Alguno de los parámetros de este dispositivo con los que se puede trabajar son el tiempo de adquisición (*range*), la amplitud de la señal (*gain*), la frecuencia enviada, la velocidad de las ondas enviadas o el valor absoluto de la señal entre otras.





Fig. 9: El Masterscan

La señal que se registra en la pantalla del Masterscan son los dos pulsos P1 y P5 (ver Fig. 3). En función del *range* y del *gain* es posible capturar y analizar adecuadamente ambos pulsos a la vez. La Figura 10 es un ejemplo de lo que podemos ver en la pantalla. El primer eco procede de la superficie PMMA/Cemento; el segundo tiene su origen en la superficie Cemento/Acero. La amplitud de estos dos picos varía en función de la intensidad del eco recibido y la distancia entre los dos ecos varía en función de la velocidad de la onda en la muestra. Cuanto más rápido se atraviesa el cemento más próximos están los ecos.

En principio, como la mezcla se endurece con el tiempo, la velocidad de propagación de la onda debería aumentar. Por lo tanto, el segundo eco debe acercarse al primero. De esta manera, podremos determinar la evolución de la velocidad de los pulsos en el cemento.

Vemos también en esta pantalla que el segundo eco tiene una amplitud menos importante que la del primero. Esto es porque, cuando la onda atraviesa la pieza, pierde parte de su energía. Esta pérdida de energía se traduce en una disminución de la amplitud de la señal.



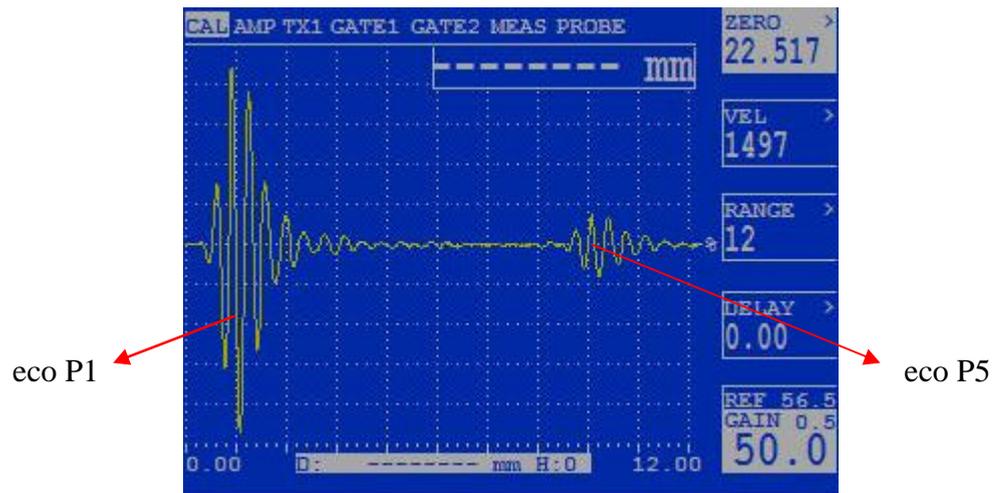


Fig. 10: Visualización de los dos ecos rebotados en la pantalla

Para recuperar los datos podemos conectar el Masterscan a un ordenador, tenemos un programa que nos lo permite.



Fig. 11: La adquisición de datos por el ordenador

Pero este programa sólo nos puede dar una imagen fija de la pantalla del Masterscan y no la historia completa del ensayo en el tiempo. Entonces tenemos que encontrar una manera de salvar los datos durante un tiempo definido y con intervalos de tiempo regulares. Por eso utilizamos otros dos programas en paralelo. Uno que nos permite automatizar acciones muy simples que se llama "Automate" y otro que es "Labview". Automate nos sirve



para grabar los datos que nos envía el Masterscan que se llaman los A-Log cada intervalo de tiempo (tomaremos un intervalo de 15 segundos) y Labview nos permite recuperar estos datos y filtrarlos para que quede sólo lo que nos interesa. Es decir, las coordenadas de lo que tenemos en la pantalla. Porque en los datos que nos envía el Masterscan, hay muchas otras informaciones como el range, el gain y todos estos datos.

Aquí es un esquema de todo el dispositivo que utilizamos, incluyendo la adquisición de datos:



Fig. 12: Esquema del sistema de medidas de ultrasonidos

La señal que tenemos tiene 510 puntos independientemente de cual sea el range de la pantalla. Entonces, si conocemos el número de puntos entre los dos ecos y el tiempo que hay entre dos puntos podemos llegar a la velocidad de desplazamiento de la onda a través de la pieza. Conocemos el espesor de la muestra entonces la velocidad será dada por la relación:

$$V = \frac{2 \cdot \text{espesor}}{t} \quad \text{Ecuación 1}$$

Y hemos multiplicado el espesor por dos porque el tiempo es el que toma la onda para hacer una ida y vuelta.

- **Trámite**

Primero, había que calibrar el Masterscan porque no veíamos la señal que nos interesaba en la pantalla. Primero, la señal estaba en valor absoluto, entonces, había que cambiarlo.

Después había que desplazar la señal en la pantalla para que se vea el primer eco por la izquierda. Lo que había que cambiar entonces estaba el cero que significa el primer valor



que vemos en la pantalla. Aumentándolo, hacemos una traslación de la señal por la izquierda. Hemos encontrado que para que el primer eco empiece al principio de la pantalla teníamos que tomar para el cero un valor de 22,517. Pero teníamos que asegurarnos de que era el eco bueno. De hecho, podía ser un rebote de una impureza o una porosidad en el PMMA. Entonces, hemos puesto un poco de lubricante sobre una espátula y lo hemos colocado sobre la superficie del PMMA. Hemos visto que la amplitud de eco cambiaba. Esto quiere decir que la reflexión de este eco cambiaba también. Entonces, como el lubricante estaba en la superficie, podíamos asegurarnos de que estaba bien el eco de la superficie del PMMA (de la superficie entre el PMMA y el cemento en los ensayos).

Teníamos también que ver el segundo pico. Pero esto estaba un poco más complicado porque el segundo eco debería moverse hacia la izquierda durante el proceso de fraguado. Entonces cuanto más líquido está la pasta (es decir al principio del ensayo), cuanto más por la derecha debe ser el segundo eco. Por eso, para estar seguro que podíamos ver toda la señal, podíamos buscar el segundo eco poniendo el dispositivo en agua. Para encontrar este segundo pico, había entonces que cambiar el Range. Como no veíamos el segundo eco al principio en la pantalla, es que este eco debía ser más por la derecha. Entonces había que aumentar el Range, es decir aumentar la longitud (o el tiempo) de adquisición. Hemos encontrado que, con un Range de 12, podíamos ver totalmente las dos señales. Pero podemos notar que solo necesitamos conocer la coordenada del máximo del segundo eco para hacer los cálculos de velocidad. Y para hacer los cálculos del coeficiente de reflexión y de la impedancia acústica solo necesitamos el primer eco. Entonces, podemos disminuir el Range para ver el primer eco entero y el segundo solo hasta el máximo. Con un Range de 10 podemos llegar a esto.

Y el último parámetro que cambiar estaba porque la amplitud de los ecos estaba demasiado grande y por eso, los picos salían de la pantalla. El pico el más grande de los dos es el primero porque, como el segundo debe atravesar el cemento o el agua dos veces después de volver al TU, la onda pierde parte de su energía. Entonces la amplitud del segundo eco será menor.



I.1.1.5. El sistema vibrador para la agitación

El tiempo antes que t_f puede ser bastante largo, por lo cual sería bien desplazar la curva por la izquierda para que el cirujano pueda inyectar más temprano sin que el paciente tuviera que quedar inmóvil.

Para hacerlo, vamos a mezclarla con un aparato vibrador que se llama “yellow line”, cuya foto es en la figura 15, y mezclarlo de nuevo después de un tiempo definido. Este sistema es muy simple. Solo tenemos que colocar el tubo de ensayo en el hueco que hay en la pieza negra, aplicar una pulsión y la pieza negra va a girar (con una velocidad que podemos cambiar, en este proyecto tomamos una velocidad de 1600 giro por minuto) mezclando lo que hay dentro del tubo.



Fig. 13: El aparato vibrador para mezclar el cemento

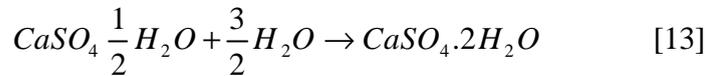
Como así, podremos comparar los resultados obtenidos antes con los resultados obtenidos sin mezclarlo dos veces.

I.1.1.6. Ensayos sobre un cemento de sulfato de calcio

Una vez calibrado el DU, como se ha explicado en la sección anterior, se empezaron a tomar las primeras medidas sobre un cemento de sulfato de calcio (CSC). Al mezclarse con



agua forma una pasta que fragua y endurece, reconstituyendo su estado original según la reacción:



I.1.2. Cálculos

En este apartado, vamos a describir como se pueden calcular la velocidad de la onda, el coeficiente de reflexión, la impedancia acústica y la densidad del material.

I.1.2.1. Cálculo de la velocidad

Para calcular la velocidad de la onda a través de la muestra, vamos a utilizar la pantalla que tenemos en el ordenador en aplicación con el programa labview.

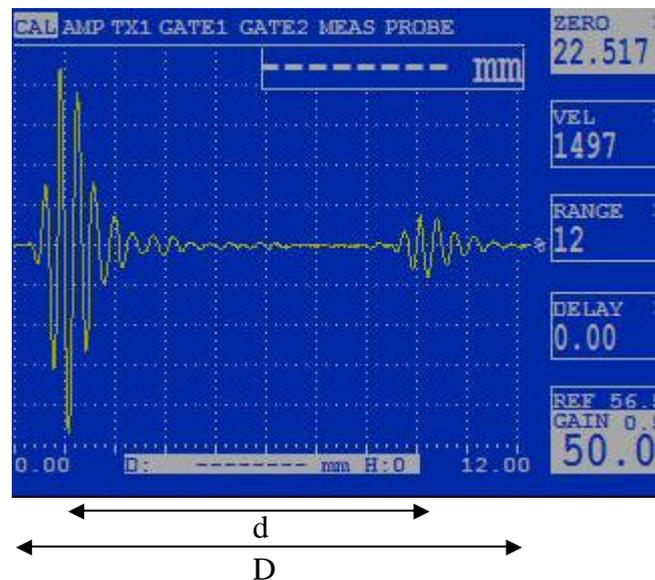


Fig. 14: Utilización de la señal para calcular la velocidad de la onda

Aquí, d es la distancia entre los dos máximos (en valor absoluto) de los dos ecos y D es la distancia total de la pantalla.

Vamos a utilizar estos valores para el cálculo:



- V : velocidad que tendría la onda si d=D
- v : velocidad de la onda
- E : espesor que tendría la muestra si d=D
- e : espesor de la muestra
- T : tiempo que tomaría la onda para atravesar (ida y vuelta)la muestra si d=D
- t : tiempo que toma la onda para atravesar la muestra
- tp : tiempo que tomaría la onda para atravesar la muestra si d=distancia entre dos puntos
- N : numero total de puntos
- n : numero de puntos entre los dos ecos

Hay valores que serán constantes:

- V = 1497 m/s (es el valor de la velocidad del sonido en el agua que entramos en el Masterscan)
- E = Range en mm (es como así que se calibra el Masterscan)
- e = 8,1 mm
- N = 510 puntos

- **Cálculo**

Vamos ahora a hacer el cálculo propio.

Utilizamos la ecuación 1 para calcular la velocidad de la onda.

Tenemos: $V = \frac{2E}{T}$



Entonces: $T = \frac{2E}{V}$

Y: $tp = \frac{T}{N} = \frac{2E}{N * V}$

Podemos entonces decir: $t = n * tp = 2 \frac{n * E}{N * V}$

Y, por fin: $v = \frac{2e}{t} = \frac{e * N * V}{n * E} = V * \frac{\frac{e}{E}}{\frac{n}{N}} = V * \frac{\frac{e}{E}}{\frac{t}{T}}$

Ecuación 2

Relación de distancias

Relación de tiempos

↓
 Velocidad de referencia



- Programación en Labview

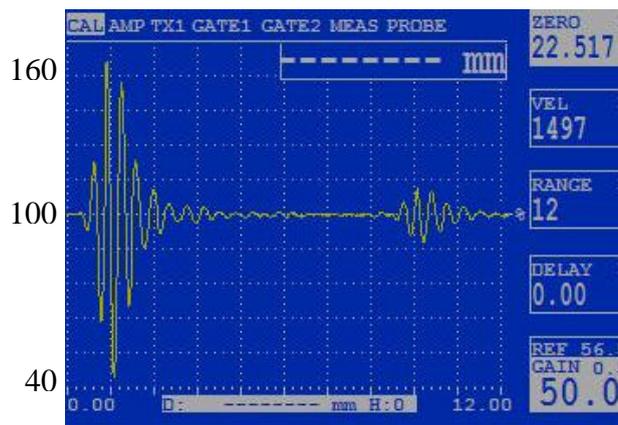
Para programarlo en Labview, debemos entender bien lo que guardamos durante el ensayo. Un A-Log del Masterscan de hecho es un fichero complejo donde hay cosas que nos interesan para utilizarlas, cosas que son interesantes sin necesidad de utilizarlas y datos que no nos interesan.

Primero, hay los datos correspondiendo a los puntos de la grafica sobre la pantalla. Son estos valores que vamos a utilizar para hacer todos los cálculos. Después, hay una serie de 0, no sabemos porque son aquí. Y finalmente, hay valores que son la velocidad de referencia, el range, de hecho todos los valores de calibración del Masterscan. Estos valores pueden ser interesantes, pero, ya los sabemos entonces no nos sirven aquí.

Entonces, vamos a utilizar las coordenadas de la primera parte de datos que tenemos con Labview, representándolas como grafica. Después, vamos a tomar el valor medio de estas coordenadas y substraerlas a cada coordenada para tener 0 como valor media en la grafica.

Por ejemplo, lo que pudiera hacer Labview es:

98 , 100 , 99 , ... , 88 , 37 , 52 , ... , 160 , 165 , 175
0.....510



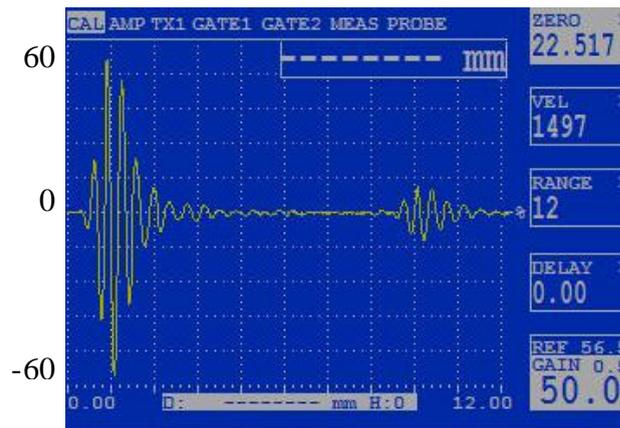


Fig. 15: Transformación de la señal por Labview

Luego tenemos que buscar las coordenadas del máximo de los dos ecos. Pero, el máximo puede ser en los valores positivos tanto como en los valores negativos. Por eso, vamos a pasar estas graficas en valor absoluto.

Nos hemos dado cuenta de que, como el primer eco no se desplaza horizontalmente, se para antes de un valor fijo. Y que podemos tomar como valor el 180° punto. Entonces, vamos a dividir la pantalla en dos partes: la primera antes del punto 180 y la otra después y determinamos con Labview donde esta el máximo en cada una de las divisiones. De esta manera, podremos saber cual es la coordenada de cada eco (o de su valor máximo), cuya diferencia será el n del calculo.

I.1.2.2. Cálculo del coeficiente de reflexión y de la impedancia acústica

- **Cálculo**

La relacion entre el coeficiente de reflexion entre dos medios (x y y) y las impedancias acústicas de estos dos medios es esta:

$$R_{xy} = \frac{Z_y - Z_x}{Z_y + Z_x}$$

Ecuación 3

Y la relación entre dos coeficientes de reflexión es esta:



$$R_{xy} = \frac{A_x}{A_z} \cdot R_{xz} \quad \text{Ecuación 4}$$

Teniendo en cuenta que A_x y A_z son las amplitudes de los ecos en los medios x y z .

Conocemos el valor de impedancia acústica del PMMA y del agua entonces vamos a comparar el coeficiente de reflexión entre el PMMA y el cemento con el coeficiente de reflexión entre el agua y el cemento.

Tomamos como notación:

- P para el PMMA
- W para el agua
- C para el cemento

Tenemos entonces utilizando la ecuación 3:

$$R_{PW} = \frac{Z_W - Z_P}{Z_W + Z_P} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\text{y } R_{PC} = \frac{Z_C - Z_P}{Z_C + Z_P} \quad \text{Ecuación 6}$$

Y tenemos la relación entre estos coeficientes de reflexión gracias a la ecuación 4:

$$R_{PC} = \frac{A_C}{A_W} \cdot R_{PW} \quad \text{Ecuación 7}$$

Con la ecuación 6:

$$R_{PC} = \frac{Z_C + Z_P}{Z_C + Z_P} - \frac{Z_P + Z_P}{Z_C + Z_P}$$

$$R_{PC} = 1 - \frac{2 \cdot Z_P}{Z_C + Z_P}$$

Entonces, se despejar:

$$Z_C = \frac{1 + R_{PC}}{1 - R_{PC}} \cdot Z_P \quad \text{Ecuación 8}$$



Con la ecuación 7, obtenemos Z_C en función de A_C , A_W y R_{PW} y con la ecuación 5 lo tenemos en función de A_C , A_W , Z_W y Z_P que son valores conocidas (con la literatura o experimentalmente).

Calcularemos entonces primero R_{PW} con la ecuación 5, luego R_{PC} con la ecuación 7 y por fin Z_C con la ecuación 8.

- **Integración de la señal**

El cálculo de estos valores solo necesita la utilización del primer eco de la pantalla. De hecho, su amplitud nos va permitir de llegar al coeficiente de reflexión en la superficie entre el PMMA y el cemento. Para conocer la amplitud de este eco vamos a utilizar la transformada de Fourier o FFT (Fast Fourier Transform) porque la amplitud de cualquier curva solo es su integral.

La FFT funciona como así: transforma la grafica de tal manera que obtenemos una otra en la cual, en el lugar donde hay el eco, tendremos un pico. Y el máximo de este pico nos dará la integral del eco, es decir su amplitud.

- **Problema si tenemos un gain diferente**

Para calcular los coeficientes debemos comparar la señal que nos da la muestra con la señal que nos da el dispositivo en el aire.

Pero como tomamos un gain diferente para cada una de estas señales será un poco difícil de utilizar las amplitudes de los ecos. Podemos utilizar una relación para solucionar este problema.

Por ejemplo, si tenemos dos graficas con un gain diferente (un gain G_1 y otro G_2) se tiene que cumplir que:

$$20 \cdot \log\left(\frac{A_1}{A_2}\right) = G_1 - G_2$$

Donde A_1 es amplitud máxima de la grafica 1 y A_2 la de la grafica 2.



Así podemos determinar A1 en función de A2 de esta manera :

$$\log\left(\frac{A1}{A2}\right)^{20} = G1 - G2 \rightarrow \left(\frac{A1}{A2}\right)^{20} = 10^{G1-G2} \rightarrow \left(\frac{A1}{A2}\right) = 10^{\frac{G1-G2}{20}}$$

Y por fin, $A1 = A2 \cdot 10^{\frac{G1-G2}{20}}$ *Ecuación 9*

Entonces, cuando tenemos que calcular el coeficiente de reflexión entre dos materiales y que tenemos un gain diferente para cada una de las curvas obtenidas debemos utilizar esta relación en la ecuación 7.

I.1.2.3. La densidad

Un análisis dimensional del concepto «impedancia acústica específica» permite observar que las unidades de Z(Pa.s/m) son equivalentes a las unidades resultantes del producto entre densidad (ρ) y velocidad (V). De hecho, la solución matemática a la ecuación de propagación de una onda elástica en un medio material identifica a ese producto con el concepto de impedancia acústica específica, según la ecuación 10.

$$Z = \rho \times V$$
 Ecuación 10

I.2. Preparación de los cementos

I.2.1. Primera serie de ensayos

En esta primera serie de ensayos vamos a utilizar los dos dispositivos: el horizontal y el vertical. Vamos a hacer las muestras para diferentes relaciones L/P desde una relación de 0,8 mL/g hasta 4,5 mL/g. Para preparar las muestras pesamos una cantidad de polvo y luego medimos el volumen necesario para obtener la relación deseada. Por fin, machacamos el polvo en un mortero de vidrio para que no sea coagulado y lo mezclamos con el agua hasta que obtenemos una buena homogeneidad. Hemos hecho muchos ensayos con diferentes relaciones L/P aunque no vamos a utilizar todos estos datos. De hecho, hay muchas muestras que no han dado buenos resultados, solo utilizaremos los ensayos que dan buenos resultados.



En la tabla 1, podemos ver cuales son los ensayos que hemos hecho y si hemos utilizado estos ensayos en la parte de resultados.

L/P (mL/g)	0,8	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Utilizado		X	X	X					
No utilizado	X				X	X	X	X	X

Tabla 1: primera serie de ensayos

I.2.2. Segunda y tercera series de ensayos

En esta estas series hemos utilizado el sistema vibrador Yellow Line. Tenemos que poner la mezcla bien homogénea en el tubo de ensayo antes de ponerlo en el Yellow Line. Entonces, hacemos la muestra exacto de la misma manera que en la primera serie de ensayos y después ponemos la mezcla en el tubo de ensayo. Hacemos estas medidas con una relación L/P de 2 porque nos hemos dado cuenta que tenemos mejores resultados con esta relación (lo que es explicado en la parte discusión).

Como lo hemos dicho antes, el trámite es de mezclarlo al principio en el Yellow Line y luego una segunda vez después de un tiempo determinado. Hemos dividido estas dos series porque vamos a ver que la tercera serie va a explicar algunas dudas que teníamos para explicar la segunda. Los tiempos de espera son juntos en la tabla 2.

series	Tiempo de espera		
2	0min	3min	9min
3	1min 30seg	2min 30seg	3min

Tabla 2: Segunda y tercera series de ensayos



II. Resultados

En este apartado se muestran gráficamente los resultados más relevantes de este estudio. Los resultados se han graficado respetando el orden de obtención de los mismos. De esta manera era más fácil detectar posibles errores de funcionamiento por parte del transductor de ultrasonidos, así como errores en el proceso de adquisición y tratamiento de los datos.

II.1. Primera serie de experimentos

A continuación se muestran todos los resultados obtenidos para la primera serie de experimentos. Todos estos resultados serán discutidos en el apartado de “Discusión”.



II.1.1. Coeficiente de reflexión

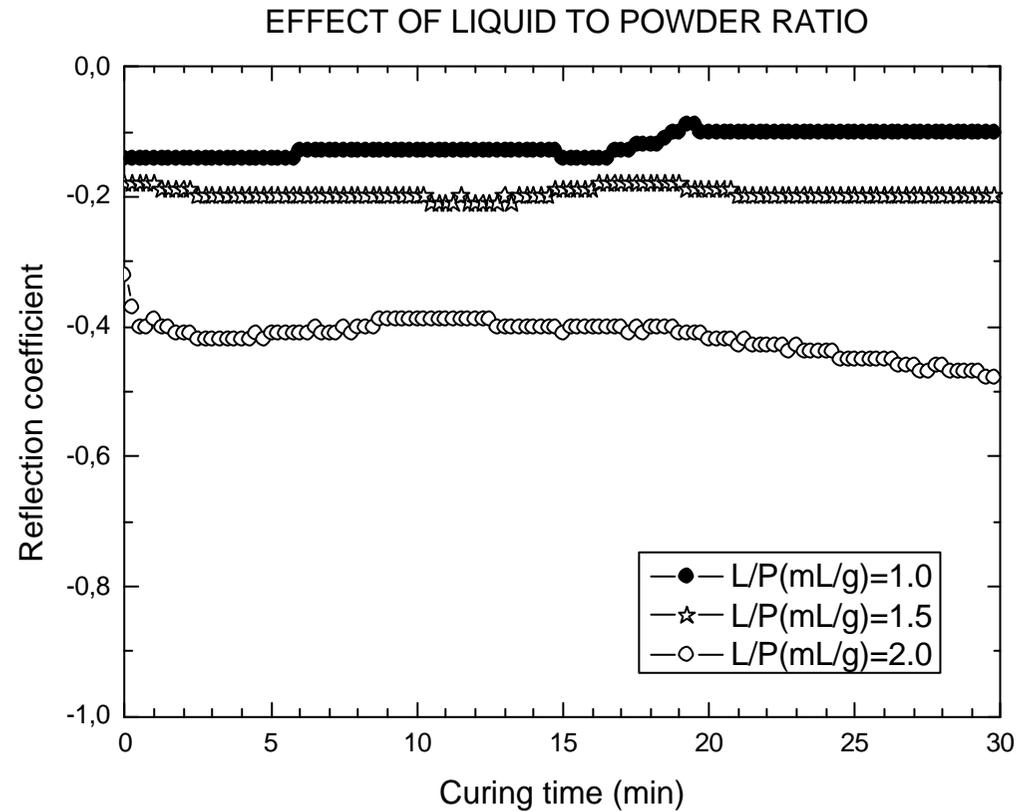


Fig. 16: Efecto de la relación L/P sobre el coeficiente de reflexión acústico en la intercara PMMA/Cemento

II.1.2. Impedancia acústica

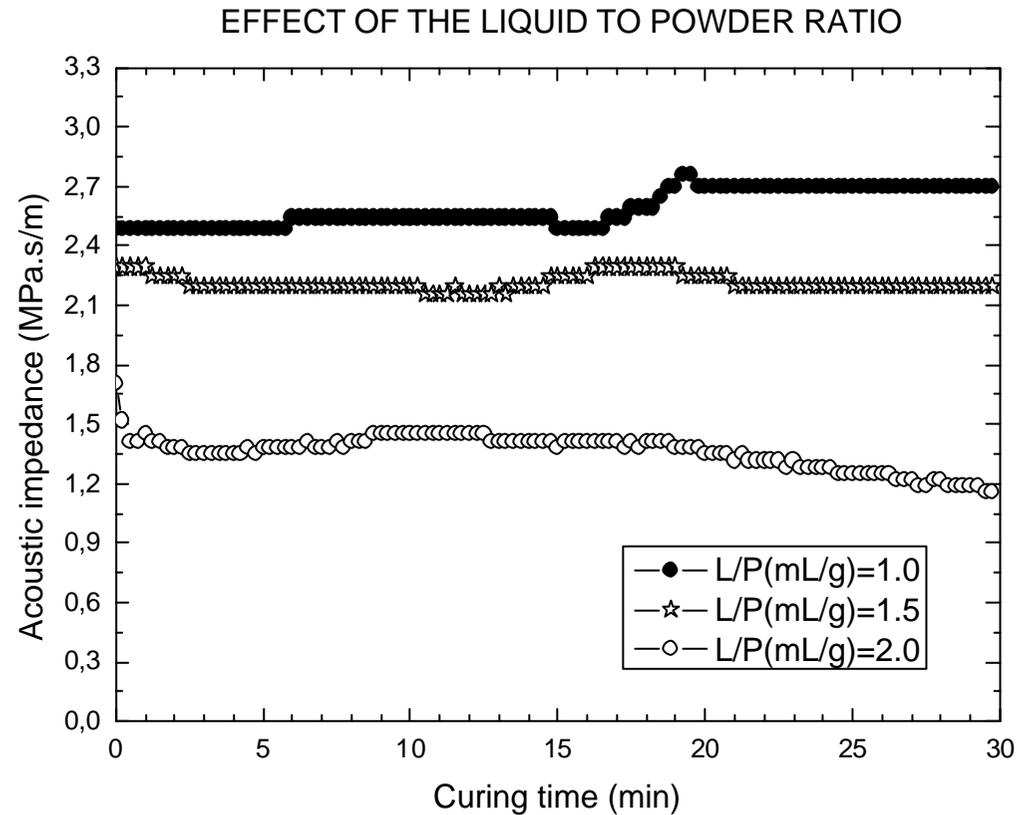


Fig. 17: Efecto de la relación L/P sobre la impedancia acústica del cemento de sulfato de calcio

II.1.3. Velocidad del sonido

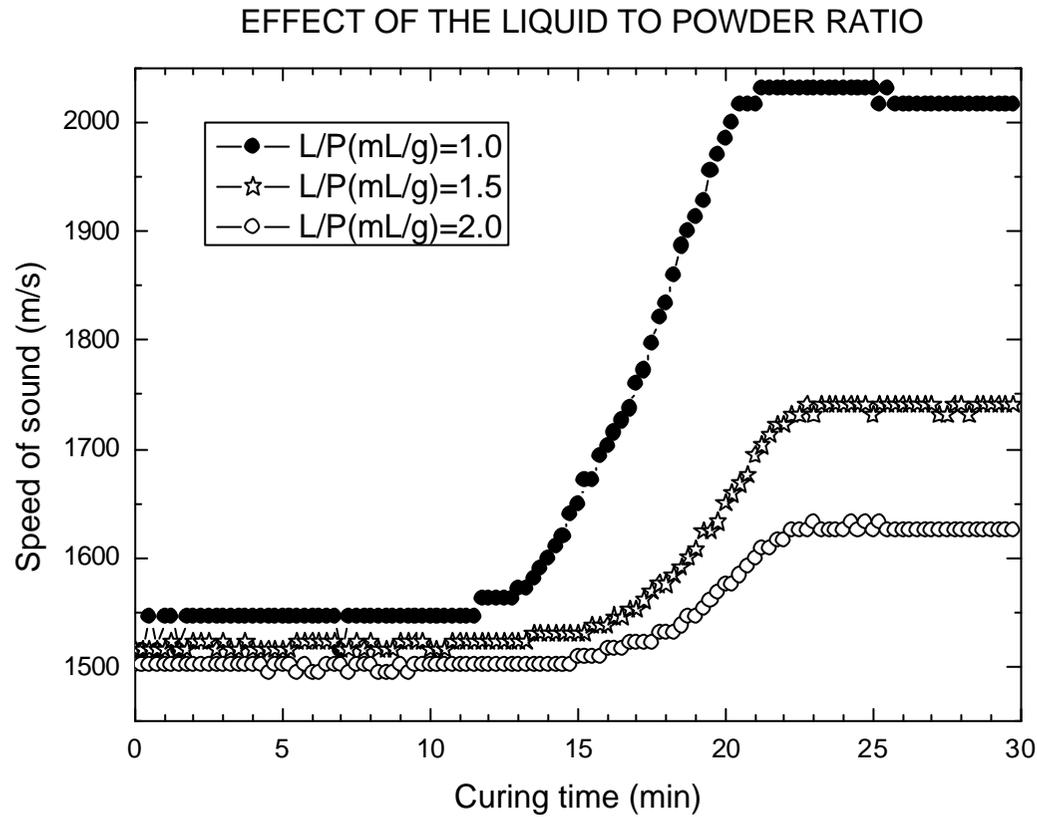


Fig. 18: Efecto de la relación L/P sobre la impedancia acústica del cemento de sulfato de calcio

II.1.4. Densidad

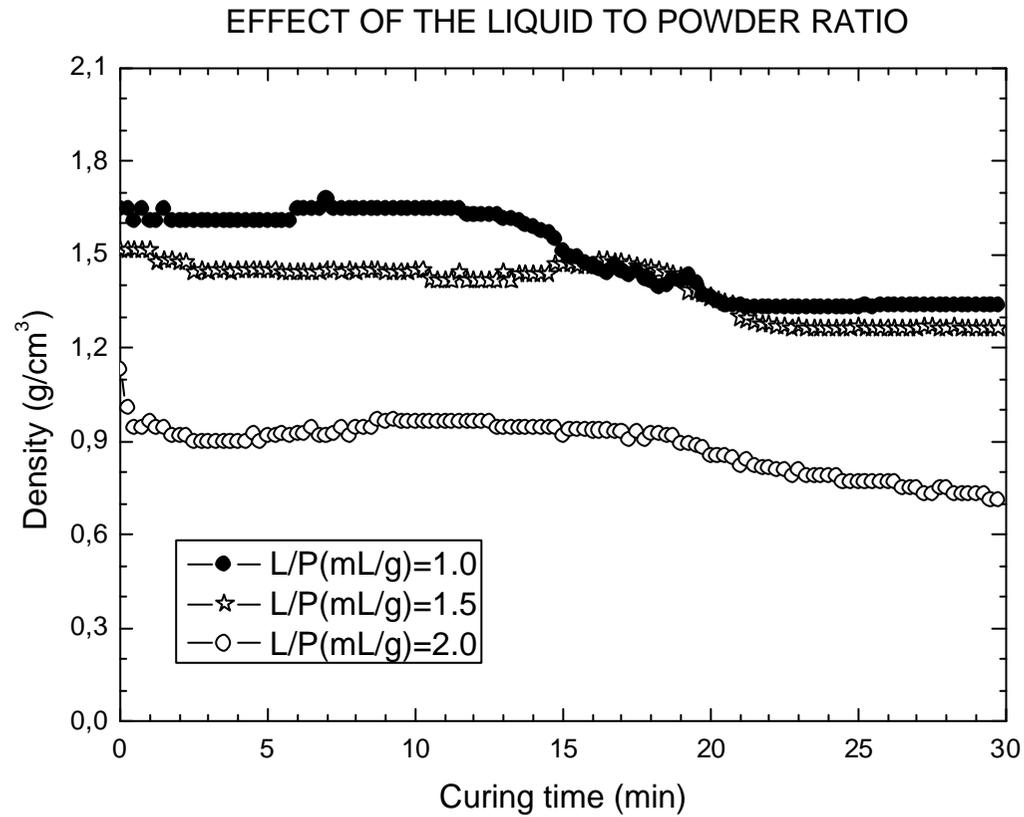


Fig. 19: Efecto de la relación L/P sobre la densidad del cemento de sulfato de calcio

II.2. Segunda serie de experimentos

A continuación se muestran todos los resultados obtenidos para la segunda serie de experimentos. Todos estos resultados serán discutidos en el apartado de “Discusión”.



II.2.1. Coeficiente de reflexión

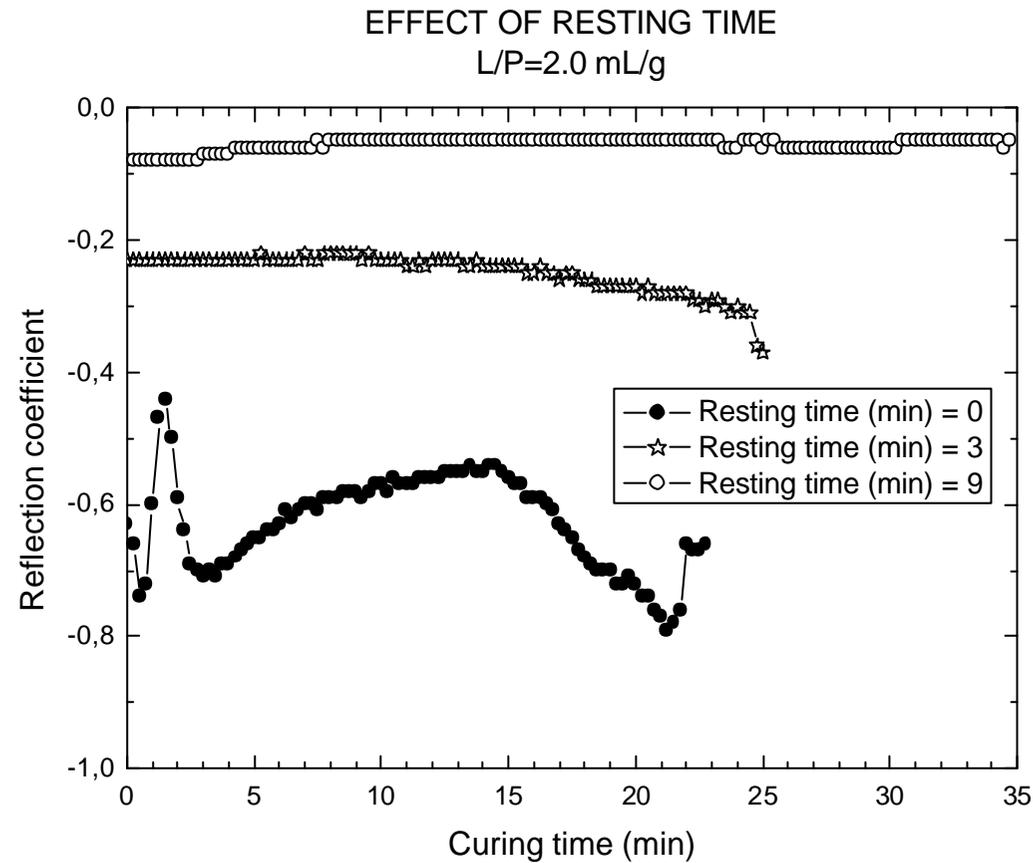


Fig. 20: Efecto del tiempo de reposo sobre el coeficiente de reflexión acústico para un cemento de sulfato de calcio con relación $L/P=2$ mL/g

II.2.2. Impedancia acústica

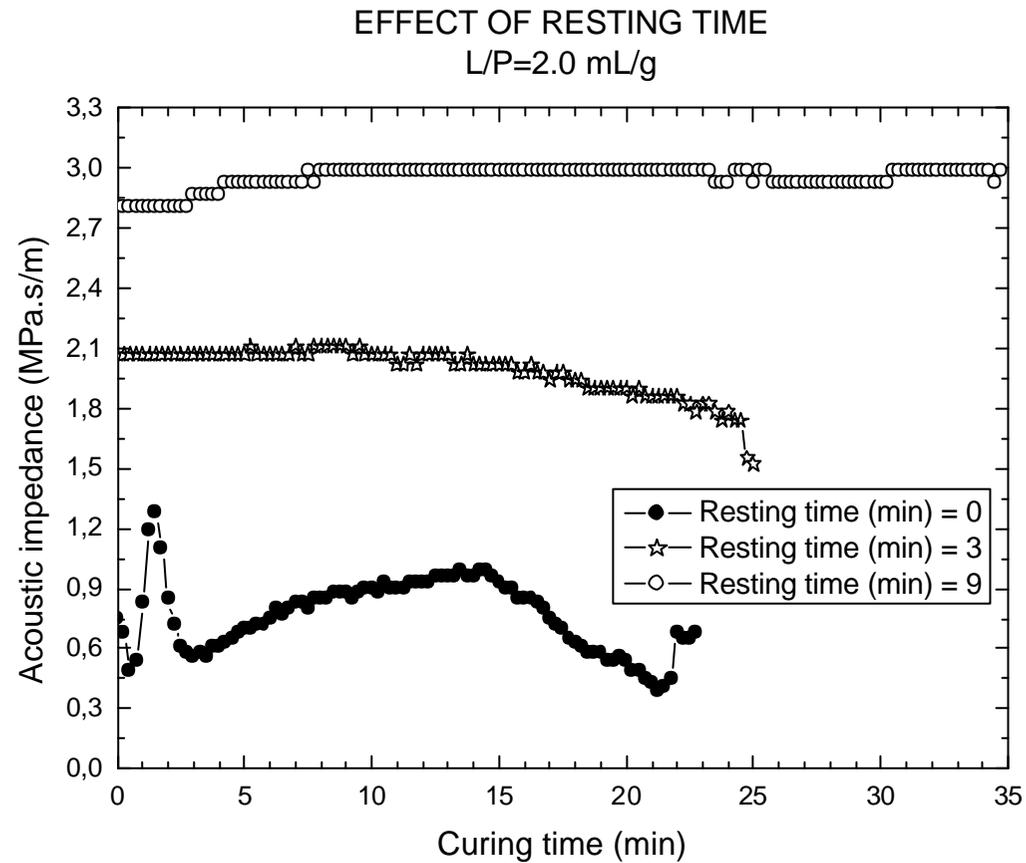


Fig. 21: Efecto del tiempo de reposo sobre la impedancia acústica para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g

II.2.3. Velocidad del sonido

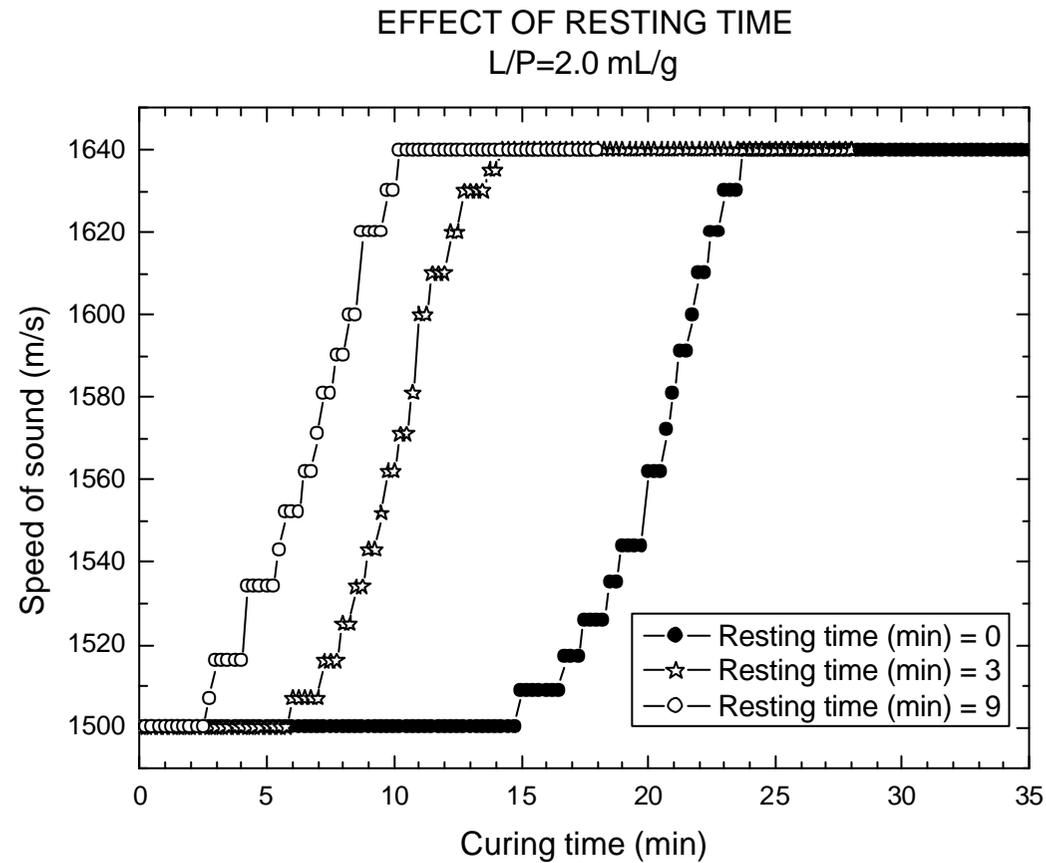


Fig. 22: Efecto del tiempo de reposo sobre la velocidad del sonido para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g

II.2.4. Densidad

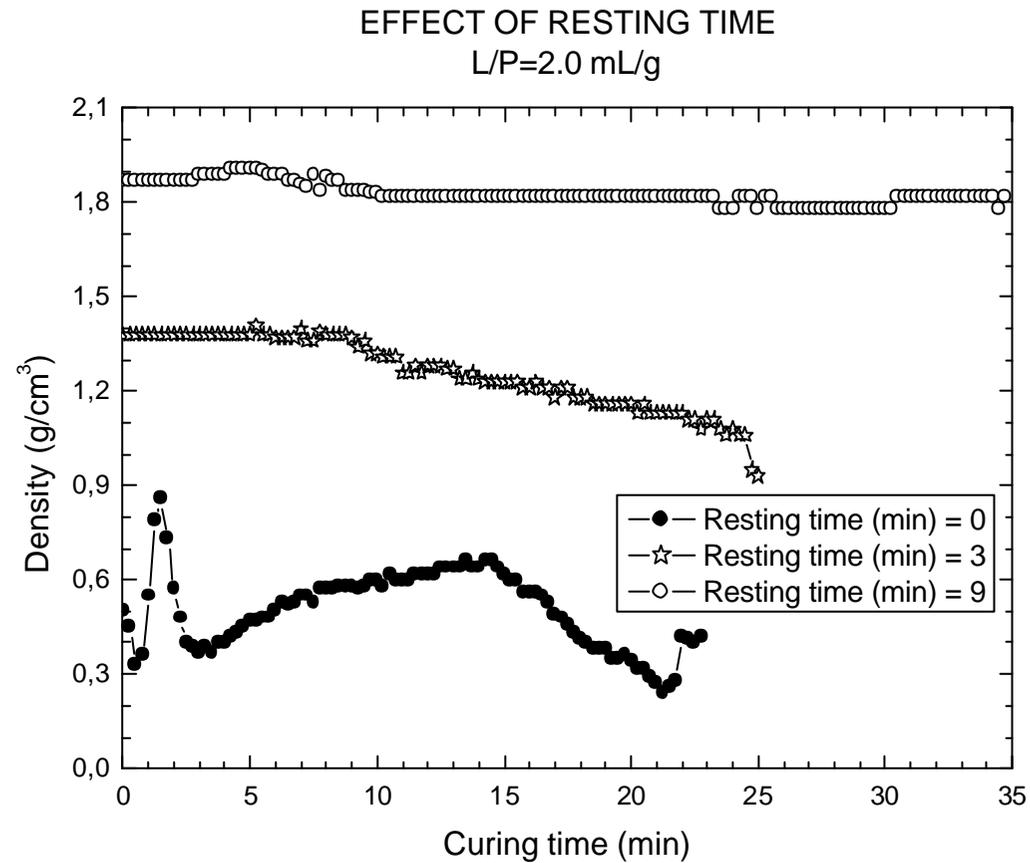


Fig. 23: Efecto del tiempo de reposo sobre la densidad para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g

II.3. Tercera serie de experimentos

A continuación se muestran todos los resultados obtenidos para la tercera serie de experimentos. Todos estos resultados serán discutidos en el apartado de “Discusión”.



II.3.1. Coeficiente de reflexión

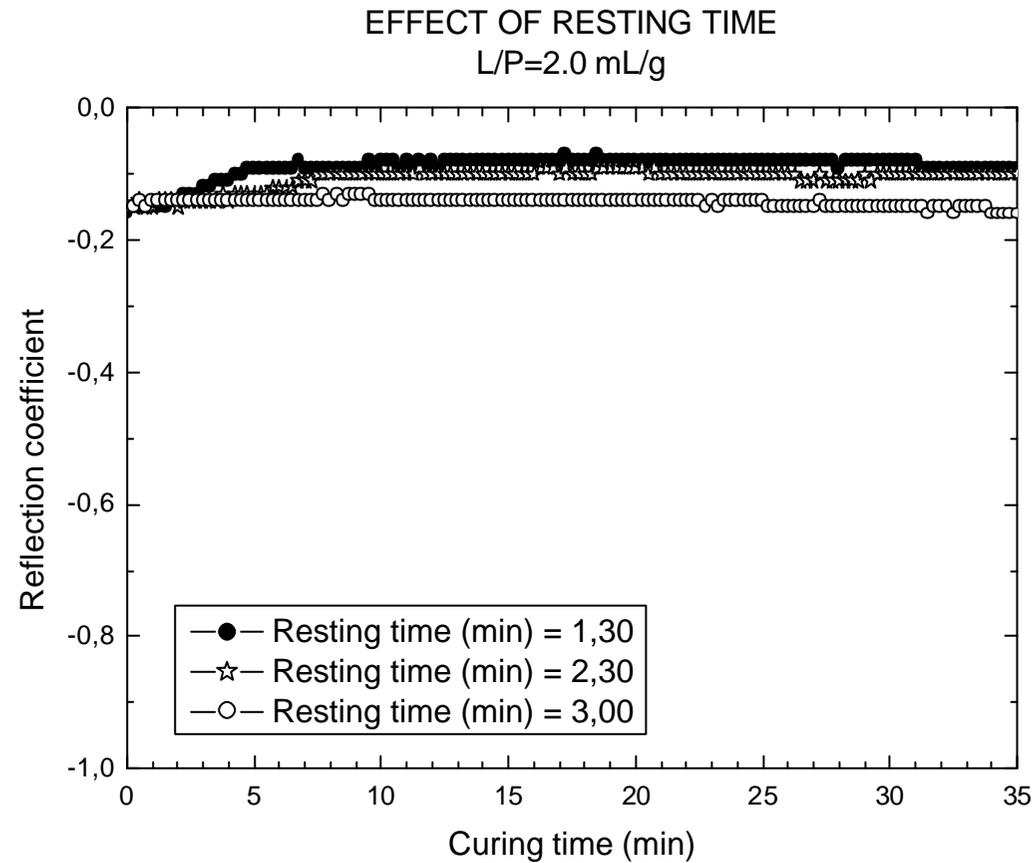


Fig. 24: Efecto del tiempo de reposo sobre el coeficiente de reflexión acústico para un cemento de sulfato de calcio con relación $L/P=2$ mL/g

II.3.2. Impedancia acústica

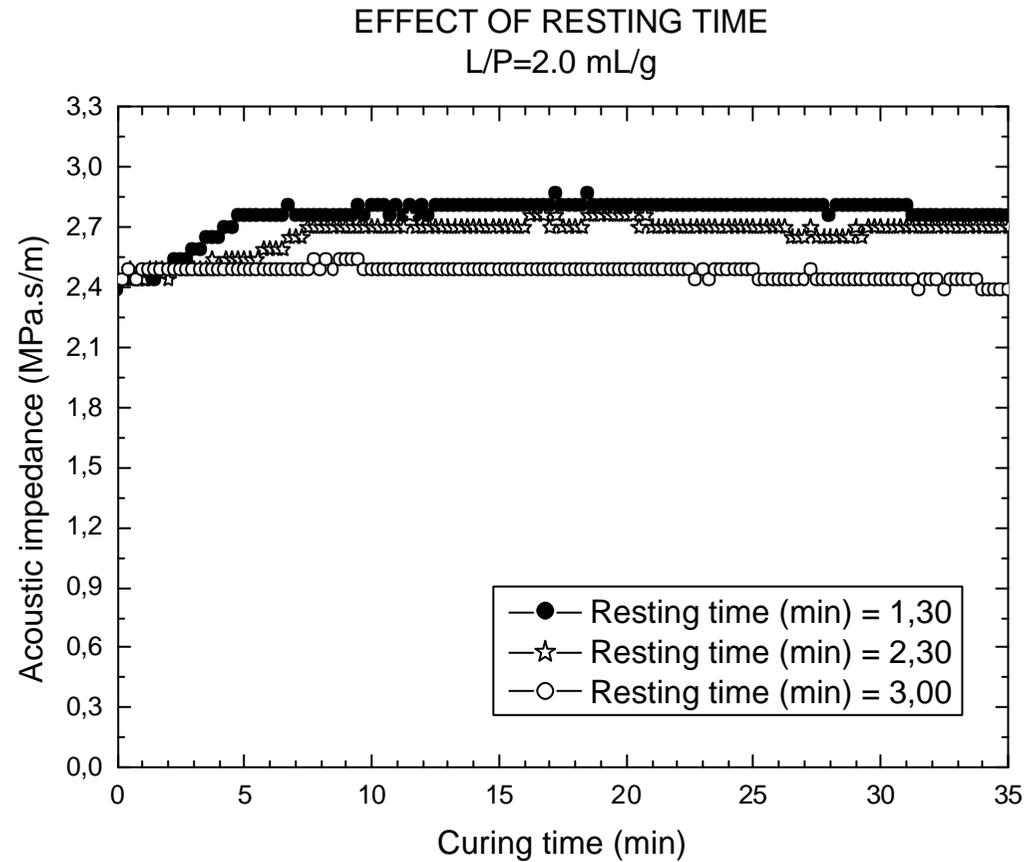


Fig. 25: Efecto del tiempo de reposo sobre la impedancia acústica para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g

II.3.3. Velocidad del sonido

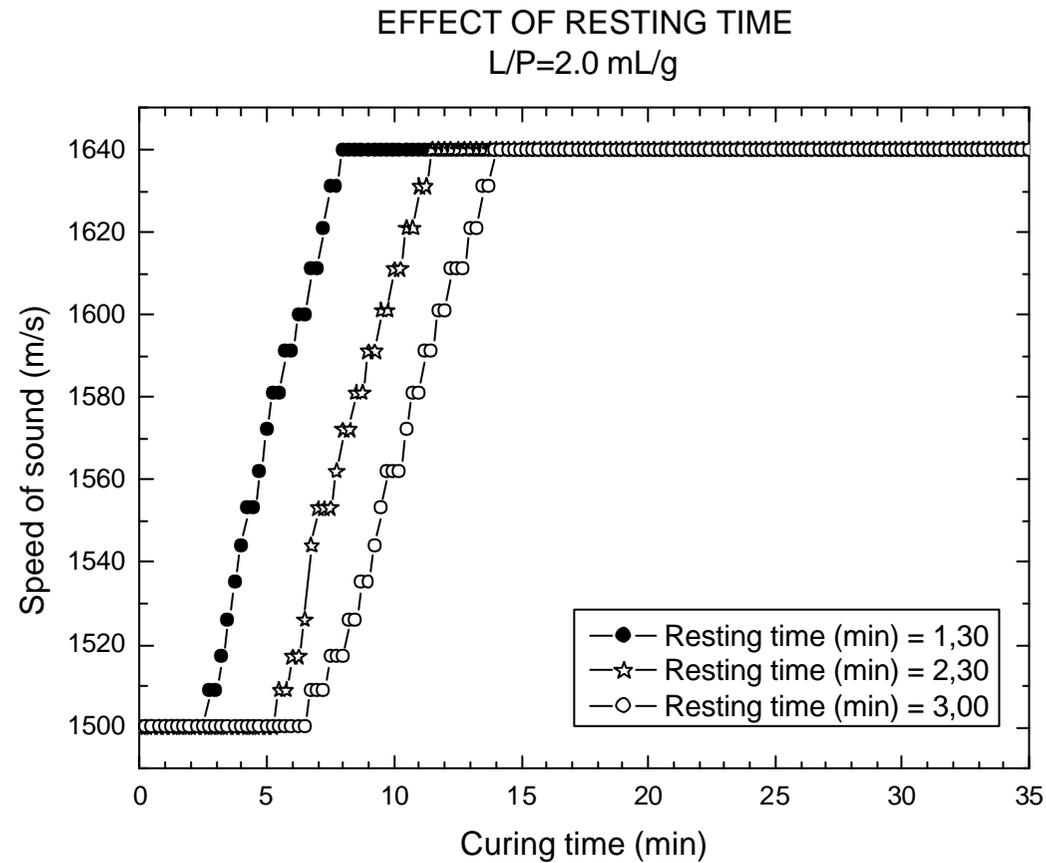


Fig. 26: Efecto del tiempo de reposo sobre la velocidad del sonido para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g

II.3.4. Densidad

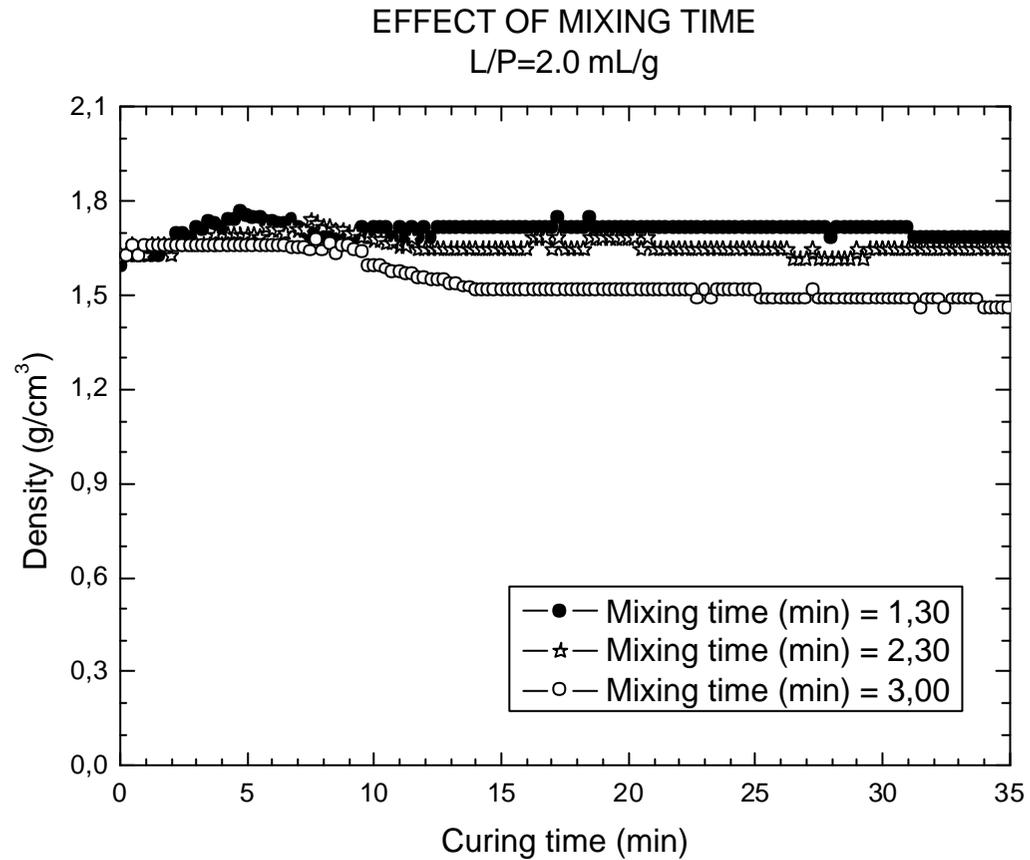


Fig. 27: Efecto del tiempo de reposo sobre la densidad para un cemento de sulfato de calcio con relación L/P=2 mL/g

II.4. Resultado principal de las series segunda y tercera

A continuación se muestran, a modo de resumen, los resultados conjuntos de las series segunda y tercera, desde el punto de vista de la velocidad de propagación del sonido. Este resultado será discutido en el apartado de “Discusión”.



II.4.1. Velocidad del sonido

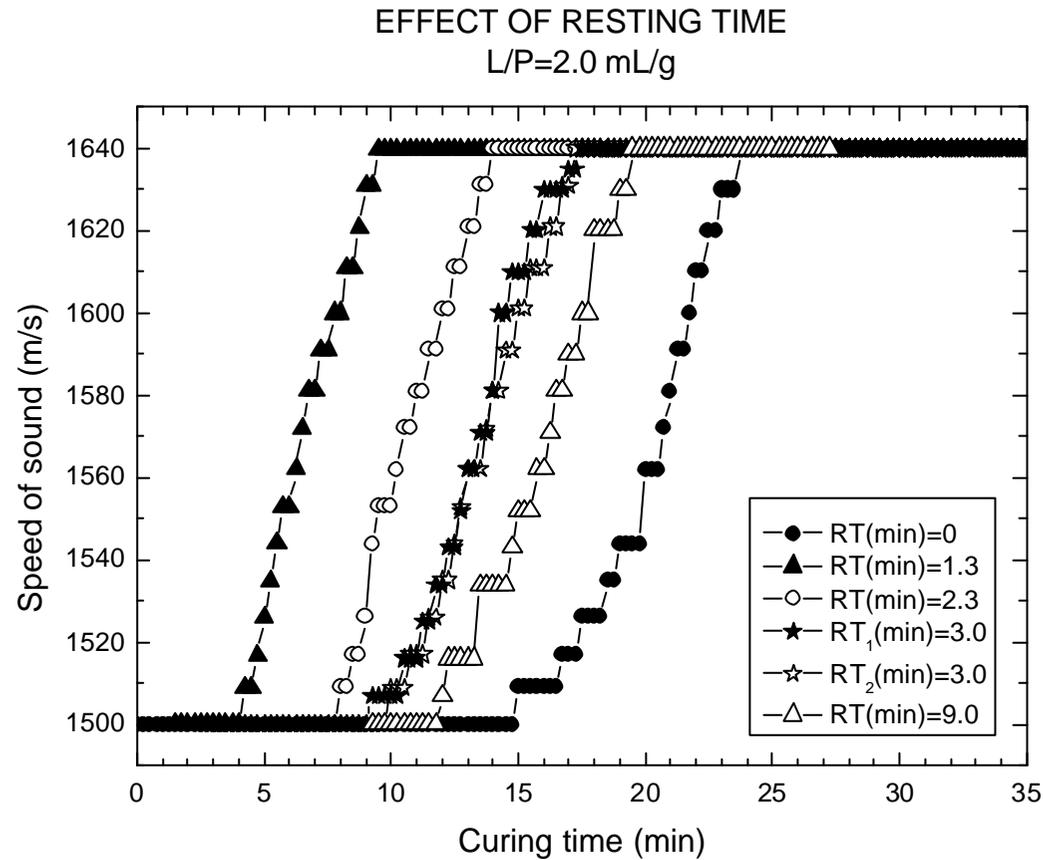


Fig. 28: Efecto del tiempo de reposo sobre la velocidad de propagación del sonido para un cemento de sulfato de calcio con relación $L/P=2 \text{ mL/g}$

III. Discusión

Uno de los objetivos de este PFC era obtener un método alternativo a la caracterización de los tiempos de fraguado de los cementos óseos de base cerámica. El método utilizado ha sido el método de los ultrasonidos. Este método ya se ha utilizado en cementos óseos de base polimérica y los resultados obtenidos mostraron que es posible monitorizar en continuo todo el proceso de fraguado. En cementos poliméricos la monitorización en continuo se realizaba a través de la evolución de la temperatura durante el proceso de polimerización. En términos prácticos, este método es mucho mejor que el método de los ultrasonidos ya que debido a la elevada exotermia de las reacciones de fraguado no es posible monitorizar sólo por ultrasonidos la reacción de fraguado, ya que las propiedades acústicas y la velocidad de propagación del sonido dependen fuertemente de la temperatura. Por este motivo, si se utiliza la técnica de ultrasonidos para caracterizar el fraguado de cementos poliméricos hay que compensar continuamente el efecto de la temperatura, y esto supone monitorizar a la vez la evolución de la temperatura y las propiedades acústicas del cemento.

En los cementos óseos de base cerámica la exotermia es mínima. Por lo tanto, el método de los ultrasonidos es un buen candidato para monitorizar en continuo las reacciones de fraguado de estos cementos y podría llegar a ser un método alternativo a los actuales métodos de obtención de los tiempos de fraguado (i.e. agujas de Gillmore o de Vicat).

La Figura 17 muestra un primer intento de aplicación de la técnica de ultrasonidos a un cemento óseo de sulfato de calcio, en función de la relación líquido/polvo (L/P) utilizada. Para entender estos resultados hay que tener en cuenta que el proceso de reflexión tiene lugar en la intercara PMMA/Cemento. La impedancia acústica del PMMA vale 3.3 MPa.s/m y la impedancia acústica del agua vale 1.5 MPa.s/m. Un proceso de reflexión en una intercara PMMA/Agua supondría un coeficiente de reflexión equivalente de $\approx -40\%$. Para tener una idea de los órdenes de magnitud en los que nos movemos es importante darse cuenta que un proceso de reflexión en una intercara PMMA/Aire supondría reflexión total, i.e. -100% . Por lo tanto, cabe esperar que si por alguna razón el cemento se mostrara menos denso que el agua,



registraríamos un coeficiente de reflexión PMMA/Cemento en ese intervalo de valores, i.e. $40 < |R_{pc}(\%)| < 100$. Por el contrario, si durante el proceso de fraguado el cemento se vuelve más denso que el agua cabe esperar valores menores (en valor absoluto) de 40%. La Figura 17 muestra que a medida que la relación L/P del cemento disminuye, i.e. cementos más densos, el coeficiente de reflexión también disminuye (en valor absoluto) proporcionalmente. De hecho, el cemento con relación L/P=2 mL/g mostró un coeficiente de reflexión equivalente al del agua en todo el intervalo de medida. Esto indica que una relación L/P=2 mL/g es suficientemente elevada como para considerar que este cemento muestra una viscosidad muy baja y es, desde el punto de vista acústico, similar al agua. Por lo tanto, cabe esperar que la impedancia acústica de este cemento sea cercana al valor del agua, i.e. 1.5 MPa.s/m.

La Figura 18 muestra la evolución de la impedancia acústica de este cemento de sulfato de calcio a distintas relaciones L/P. Efectivamente, la impedancia acústica de la muestra con L/P=2 mL/g mostró un valor entorno a 1.5 MPa.s/m. Asimismo, a medida que la relación L/P disminuía, la impedancia acústica de los cementos aumentaba, indicando una mayor densidad que el agua para estos cementos. Es interesante destacar que las impedancias acústicas de las distintas muestras de cemento se encontraron en el intervalo $1.5 < z_c(\text{MPa.s/m}) < 3.3$, es decir, entre los valores esperados para el agua (1.5 MPa.s/m) y el PMMA (3.3 MPa.s/m).

La Figura 19 muestra la evolución de la velocidad de propagación del sonido con el tiempo de curado para muestras de cemento con relaciones L/P distintas. Es interesante observar que la muestra con L/P=2 mL/g (es decir, la muestra más similar al agua) mostró durante sus primeros 15 minutos de curado una velocidad de propagación del sonido de ≈ 1500 m/s, que es muy cercana a la velocidad teórica del agua a 20°C (es decir, 1497 m/s). También es interesante observar que durante los primeros tiempos de fraguado, la velocidad de propagación observada para las otras muestras aumentaba al disminuir la relación L/P, que es otra indicación de una mejor compactación o densidad de las muestras respecto del agua. El mismo efecto se observa en el estado de saturación, donde la velocidad máxima alcanzada para la muestra con L/P=1 mL/g fue de ≈ 2000 m/s, mientras que para la muestra con L/P=1.5 mL/g fue de ≈ 1750 m/s, y para la muestra con L/P=2 mL/g fue de ≈ 1625 m/s. Asimismo, es importante resaltar la forma de evolución de la velocidad de propagación del sonido durante el curado o fraguado de los cementos. Desde un punto de vista matemático se trata de



funciones hiperbólicas y son típicas de procesos reactivos. Inicialmente, las ondas acústicas se propagan a una determinada velocidad pero cuando el material comienza a reaccionar, (y, por lo tanto, lo hace también su microestructura) la velocidad de propagación aumenta linealmente hasta alcanzar la saturación o la estabilización de la microestructura. Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 19 se pueden establecer criterios adecuados que permitan definir el tiempo inicial (TIF) y final (TFF) de fraguado. Por ejemplo, si tomamos como criterio de definición los límites por la derecha y por la izquierda en los niveles de velocidad constantes, obtenemos que los tiempos de fraguado para la muestra con $L/P=2$ mL/g se pueden establecer en torno a $TIF \approx 15$ min y $TFF \approx 23$ min. De forma similar obtenemos que para $L/P=1.5$ mL/g, $TIF \approx 14$ min y $TFF \approx 22$ min, mientras que para $L/P=1$ mL/g, $TIF \approx 13$ min y $TFF \approx 21$ min.

La Figura 20 muestra los resultados obtenidos para la evolución de la densidad de las muestras anteriores. En general, estos resultados sirven para comprobar que el proceso de adquisición de los datos ha sido correcto. En este sentido, los valores que se obtienen deben considerarse como una indicación o aproximación a su valor real. La muestra con relación $L/P=2$ mL/g mostró un valor medio de 0.9 g/cm³, muy cercano al valor esperado del agua. De forma similar, las muestras con relación L/P menores mostraron valores de densidad mayores, que se encuentran dentro del intervalo de densidades medidas para este tipo de cemento [14]. Es interesante observar que, coincidiendo prácticamente con el inicio del TIF, la densidad disminuye ligeramente hasta alcanzar un valor de saturación en el TFF. Esta disminución de la densidad es una característica de los cementos de sulfato de calcio, que sufren expansión durante el fraguado. Desde el punto de vista del método de los ultrasonidos es importante tener en cuenta este resultado ya que nos indica que el método es sensible a estas variaciones.

A partir de los resultados anteriores (ver Figs. 17-20) se decidió iniciar otra serie de experimentos. El objetivo era estudiar el efecto de recuperación de las propiedades acústicas de los cementos en función del tiempo de reposo o curado que ya había transcurrido desde la mezcla inicial de las fases líquida y polvo del cemento. Se trataba de ver hasta qué tiempo un cemento era capaz de recuperar su estado viscoso inicial si después de transcurrido un determinado tiempo de fraguado, volvía a ser mezclado o cizallado. Para ello se seleccionó



una muestra de cemento de sulfato de calcio a una relación L/P=2 mL/g. Para esta relación L/P el cemento mostraba un intervalo de fraguado suficientemente amplio como para poder estudiar este efecto (ver Fig. 19, donde TIF≈15 min). La Figura 21 muestra la evolución del coeficiente de reflexión del cemento con L/P=2 mL/g en función del tiempo de fraguado transcurrido o historia previa del cemento. La muestra que se corresponde con un tiempo de reposo $T_R=0$ min es simplemente la muestra inicial utilizada como control, es decir, que en teoría es idéntica a la muestra que aparece en la Figura 17 para L/P=2 mL/g. En este sentido es interesante observar que los resultados que se obtuvieron en esta serie para el control fueron ligeramente peores que los resultados que se habían obtenido inicialmente. Por comparación, en valor medio, el coeficiente de reflexión del control de la Figura 17 fue de $|R_{pc}| \approx 40\%$ frente a $|R_{pc}| \approx 65\%$ en el control de la Figura 21. Esto indica que el control de la Figura 21 era menos denso que el de la Figura 17, lo cual puede estar relacionado con una peor homogeneización realizada durante el mezclado inicial de la fase líquida y polvo del cemento. En cierta manera también podría estar relacionada con una mayor incorporación de aire durante la fase de mezclado o con una mayor proporción de aire en la intercara PMMA/Cemento debido a un llenado inadecuado del molde del cemento. En ensayos posteriores se tomaron las medidas necesarias para intentar solventar estos problemas. En la Figura 21 también se muestran los resultados obtenidos para las muestras que se dejaron fraguar en reposo durante 3 y 9 min. No hay que olvidar que todas las muestras eran sometidas a un mezclado automático de 40 s a una velocidad de rotación de 1600 rev/min, justo después de cumplirse los tiempos de reposo o curado asignados. Después de este mezclado rápido, las muestras se colocaban en el molde del cemento y se iniciaba la toma de adquisición de datos. Estos son los datos que precisamente se representan en la Figura 21. En este sentido es interesante observar que las muestras mostraron coeficientes de reflexión (en valor absoluto) menores a medida que aumentaba el tiempo de curado previo en reposo, i.e. $|R_{pc}| \approx 25\%$ para la muestra con $T_R=3$ min y $|R_{pc}| \approx 10\%$ para la muestra con $T_R=9$ min. Hay que tener en cuenta que los tiempos de reposo estudiados siempre eran menores que el tiempo inicial de fraguado de la muestra control, i.e. TIF≈15 min. Los resultados anteriores indican que las muestras de cemento eran más densas, es decir, se compactaban mejor durante el proceso de llenado del molde si éstas, previamente, habían estado curadas en reposo durante un mayor tiempo y después homogeneizadas por mezclado rápido.



La Figura 22 es en realidad una confirmación de los resultados de la Figura 21. La Figura 22 muestra los resultados para la evolución de la impedancia acústica. El control mostró un valor medio para la impedancia de 0.75 MPa.s/m que es menor que la impedancia del agua, i.e. 1.5 MPa.s/m. Este resultado confirma la hipótesis de que efectivamente este control había acumulado durante la fase de llenado del molde una mayor cantidad de aire atrapado. Por el contrario, la impedancia acústica de la muestra que había estado en reposo durante 3 min mostró un valor medio de 2 MPa.s/m en comparación con el valor de 2.9 MPa.s/m de la muestra que había estado en reposo 9 min. En ambos casos, las impedancias medidas seguían siendo inferiores a la impedancia del PMMA, i.e. 3.3 MPa.s/m.

La Figura 23 muestra la evolución de la velocidad de propagación del sonido para las muestras anteriores. Este es el resultado más sorprendente de este estudio, ya que en principio era contrario a lo que habíamos supuesto. En principio partíamos de la base de que al mezclar los cementos a tiempos menores que su TIF, los tiempos de fraguado que se deberían obtener ahora para la misma muestra debían ser mayores. En cementos óseos de fosfatos de calcio está bien establecido que no se debe manipular el cemento antes del TIF porque sino se rompe la estructura incipiente de cristales, retardando el fraguado y empeorando las propiedades mecánicas finales del cemento. La Figura 23 muestra, por el contrario, que en cementos de sulfato de calcio, la manipulación del mismo antes de su TIF en reposo puede estar produciendo un efecto acelerador de la reacción de fraguado. Para la muestra estudiada de L/P=2 mL/g se observó que un mezclado rápido de 40 s a 1600 rev/min, después de dejar fraguar al cemento en reposo durante 3 min, aceleraba las reacciones de fraguado de tal forma que el TIF de esta muestra era ahora de 6 min y el TFF de 14 min. De la misma manera, la muestra que estuvo en reposo durante 2.5 min mostraba ahora un TIF de 10 min y un TFF de 14 min. Más adelante volveremos sobre estos resultados para intentar clarificarlos.

La Figura 24 muestra los valores de densidad obtenidos para las muestras anteriores. Estos resultados confirman parte de los resultados que se han venido comentando. La densidad media obtenida para la muestra control fue de 0.5 g/cm³ que es un valor típico para cementos porosos de sulfato de calcio [14]. Por el contrario, la densidad de la muestra que estuvo en reposo 3 min fue de 1.2 g/cm³ frente a los 1.8 g/cm³ de la muestra que estuvo en reposo durante 9 min. Los dos valores son valores normales referenciados para distintas muestras de cementos de sulfato de calcio [14]. Nuevamente, la muestra que estuvo más



tiempo en reposo mostró una mayor densidad. Una posible explicación podría estar relacionada con una mejor homogeneización o compactación del cemento durante el llenado del molde, favorecida tanto por el tiempo que estuvo en reposo como por la velocidad de rotación de mezclado rápido. De todas formas, se necesitarían realizar más ensayos para acabar de comprobar estos efectos.

Para intentar aclarar las observaciones anteriores se realizaron nuevos ensayos en las mismas condiciones de experimentación. La Figura 25 muestra los resultados que se obtuvieron para el coeficiente de reflexión para muestras dejadas en reposo 1.5, 2.5 y 3 min. En esta serie se observó que la muestra que había estado en reposo durante 3 min tenía un coeficiente de reflexión promedio del 15%. Este valor era diferente al que se había obtenido en la primera serie (ver Fig. 21) donde el coeficiente de reflexión medio fue del 25%. Además, los coeficientes de reflexión medidos para las muestras que estuvieron un tiempo de reposo más corto, i.e. 1.5 y 2.5 min, fueron menores. Estos resultados son contrarios a los que se habían observado en la Figura 21. Estos resultados parecen indicar que el coeficiente de reflexión nos da un orden de magnitud aproximado de la medida que queremos observar. Hay que tener en cuenta que el coeficiente de reflexión se obtiene a partir de las medidas de los pulsos que se reflejan en la intercara PMMA/Cemento. Por lo tanto, el coeficiente de reflexión es muy sensible al estado real de dicha intercara.

La Figura 26 muestra la evolución de las impedancias acústicas observadas en esta nueva serie de experimentos. Las mismas conclusiones obtenidas del análisis de la Fig. 25 siguen siendo válidas para las impedancias (ver Fig. 26), ya que éstas se obtienen directamente a partir de la medida del coeficiente de reflexión. Por lo tanto, tan sólo comentar que el orden de magnitud de las impedancias medidas seguía siendo apropiado, i.e. ≈ 2.55 MPa.s/m de valor medio.

La Figura 27 muestra la evolución de la velocidad de propagación del sonido en la nueva serie. En este caso, los resultados se graduaron exactamente igual que en la primera serie (ver Fig. 23). La Figura 27 es todavía más sorprendente que la Figura 23. En este caso, una muestra de cemento, centrifugada a 1600 rev/min durante 40 s, después de haber estado 1.5 min fraguando en reposo mostró un TIF de 2.5 min y un TFF de 8 min. De la misma



manera, la muestra que había estado en reposo durante 2.5 min mostró un TIF de 5 min y un TFF de 11.5 min. Igualmente, la muestra que estuvo en reposo durante 3 min mostró un TIF de 6.5 min y un TFF de 14 min. Para poder explicar mejor estos resultados es necesario analizarlos junto con los resultados de la Figura 23 (ver Fig. 29). En este punto es importante resaltar que la velocidad del sonido se obtiene a partir del análisis del tiempo de retraso que existe entre el primero y el segundo eco recibido en el transductor de ultrasonidos. El error que se comete en esta detección, entre una muestra y otra, es mínimo si se compara con el error que se produce en el cálculo del coeficiente de reflexión, donde el estado de la intercara PMMA/Cemento es crítico. Por lo tanto, las diferencias que se observan en la velocidad del sonido, entre una muestra y otra, hay que considerar que son diferencias reales.

La Figura 28 nos da una idea aproximada de la densidad de las muestras analizadas. Sin entrar a discutir las posibles diferencias que existan entre una muestra y otra, podemos concluir que las densidades observadas ($\approx 1.65 \text{ g/cm}^3$) se encuentran dentro de las densidades referenciadas para este tipo de materiales [14].

La Figura 29 contiene el resultado más importante de este estudio. En esta figura se han representado las velocidades de propagación del sonido en función de todos los tiempos de reposo que se han analizado (ver Figs. 23 y 27). En la Figura 29 se representan los datos de las Figuras 23 y 27 trasladados en el eje de abscisas el tiempo de reposo, T_R . De esta manera se pueden hacer comparaciones reales respecto de la muestra control, i.e. la muestra con $T_R=0$ min. La primera observación que hay que hacer es la concordancia exacta que existe, desde el punto de vista de la velocidad del sonido, entre las dos muestras analizadas a $T_R=3$ min, donde cada una pertenece a una serie distinta de ensayos. La segunda observación es ver que efectivamente todas las curvas se encuentran a la izquierda de la curva control (i.e. que fraguan más rápidamente) y además se gradúan de izquierda a derecha a medida que el tiempo de reposo aumenta (i.e. que el centrifugado es menos efectivo a tiempos de reposo mayores). Como ya se ha comentado, estos resultados son contrarios a lo que se esperaba. En cementos óseos de fosfatos de calcio es bien conocido que el fraguado del cemento tiene lugar a través de mecanismos de nucleación, precipitación, crecimiento y entrecruzado químico de cristales (ver Fig. 30). Por este motivo, se recomienda no manipular los cementos de fosfato de calcio



una vez preparada la mezcla entre las fases líquida y sólida (en polvo) ya que podrían romperse las uniones químicas entre cristales que se producen en los estadios iniciales de la reacción de fraguado. Si se rompieran estas uniones debido, por ejemplo, a un centrifugado del cemento antes de su TIF es lógico pensar que la estructura de cristales resultante necesitaría más tiempo para volver a unirse químicamente e iniciar el endurecimiento del cemento. Como consecuencia, cabría esperar, al menos en cementos de fosfatos de calcio, que las curvas de evolución de la velocidad del sonido de muestras centrifugadas se encontraran desplazadas a la derecha de la curva control o de reposo.

Una posible explicación de los resultados obtenidos en la Figura 29 habría que encontrarla a través del estudio de la evolución de la microestructura de los cementos de sulfato de calcio. Este estudio no se ha podido realizar en este Proyecto Fin de Carrera pero existen en la literatura datos que parecen indicar que los resultados obtenidos están relacionados con la manera en la que un cemento de sulfato de calcio fragua. A diferencia de los cementos de fosfatos de calcio, que fraguan por entrecruzamiento físico-químico de cristales (ver Fig. 30), los cementos de sulfato de calcio fraguan sólo por entrecruzamiento físico de cristales de sulfato de calcio (ver Fig. 31). Por este motivo, un cemento de sulfato de calcio fraguado en contacto con agua pierde fácilmente su coexistencia y se degrada por fricción.

Para aproximarse un poco más a una posible explicación de los resultados obtenidos en la Figura 29, es interesante considerar los cambios microestructurales que sufre un cristal de sulfato de calcio hemidrato durante su hidratación inicial. En la Figura 32 se puede observar cómo durante la hidratación de un cristal de sulfato de calcio hemidrato (SCH) se produce una expansión a lo largo de unos planos determinados del cristal que llevan a la rotura del mismo. Por lo tanto, durante la hidratación de un cristal de SCH se obtienen más superficies activas para ser hidratadas y, por lo tanto, este efecto puede llevar a una aceleración de la reacción de fraguado. Además se observa, que los cristales de sulfato de calcio dihidrato (SCD) que se forman de este proceso son mucho más pequeños. Por lo tanto, si a un cemento de SCH que está fraguando en reposo se le aplica un centrifugado, cabe esperar que ocurra una distribución más homogénea de pequeños cristales de SCD a lo largo de todo el volumen del material. Este efecto, junto con el aumento de la superficie específica de reacción que tiene lugar durante la hidratación de los cristales de SCH, debe llevar a un



fraguado más rápido de los cementos resultantes y, por lo tanto, a una explicación factible de los resultados observados en la Figura 29 de este Proyecto Fin de Carrera.



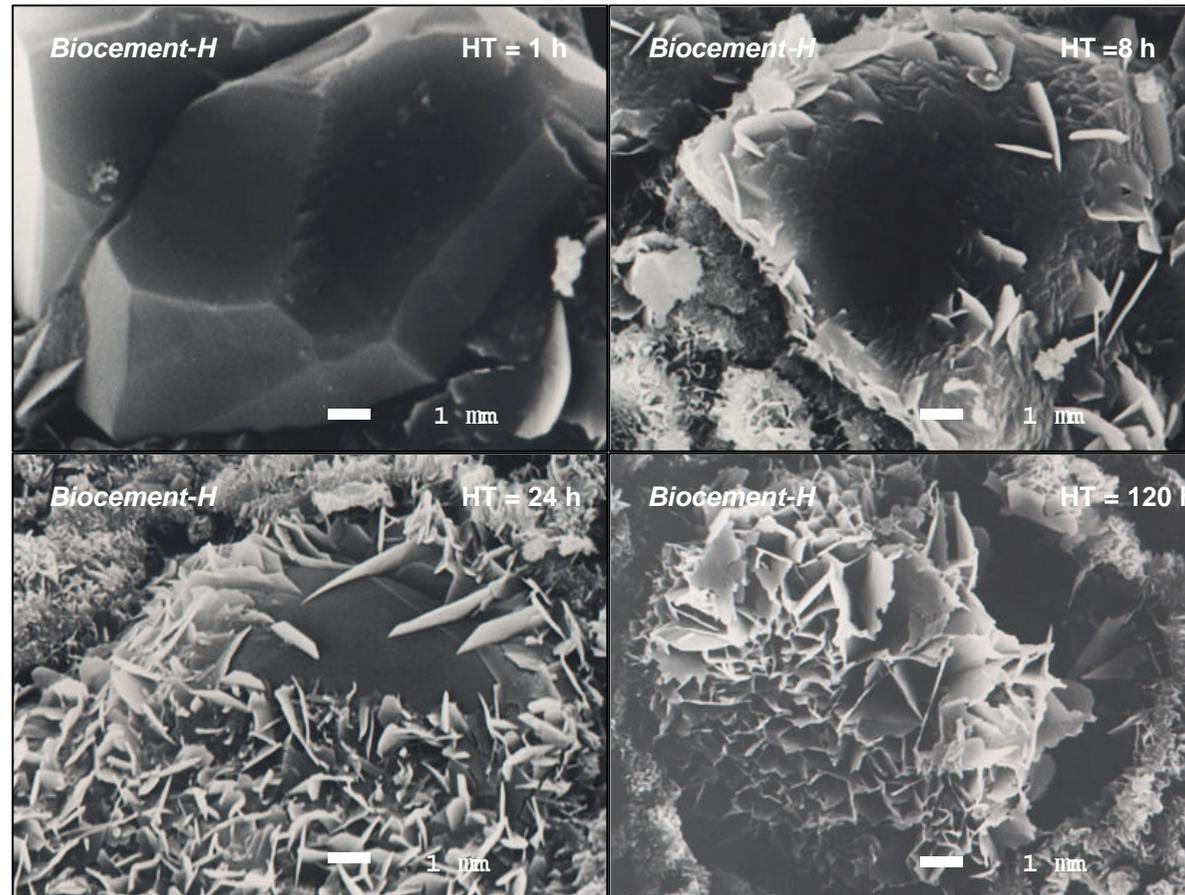


Fig. 29: Microscopía electrónica de un cemento de fosfato de calcio en distintas etapas de la reacción de fraguado. (Izquierda-arriba: disolución del reactivo principal después de 1 h de fraguado; Derecha-arriba: nucleación y crecimiento de cristales de apatita a las 8 h de fraguado; Izquierda-abajo: crecimiento de cristales controlado por superficie a las 24 h de fraguado; Derecha-abajo: crecimiento de cristales controlado por difusión a las 120 h de fraguado) [Ref. 15]

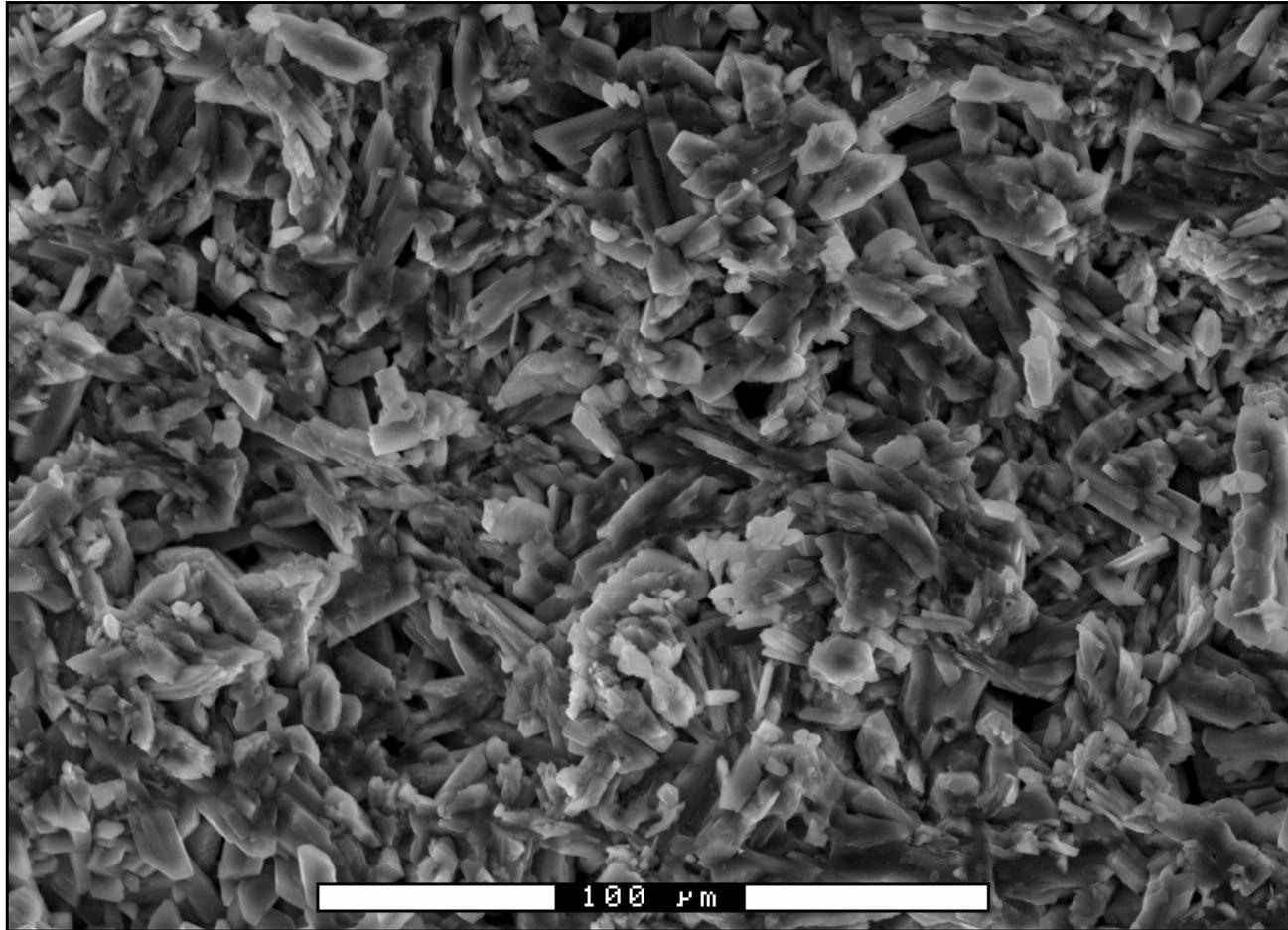


Fig. 30: Microscopía electrónica de un cemento de sulfato de calcio totalmente fraguado. Se observan cristales de sulfato de calcio dihidrato entrecruzados. Sin embargo, no existe unión química entre ellos. Se trata sólo de un entrecruzamiento físico. La resistencia de este cemento está relacionada con la fricción que existe entre un cristal y otro [Ref. 16]

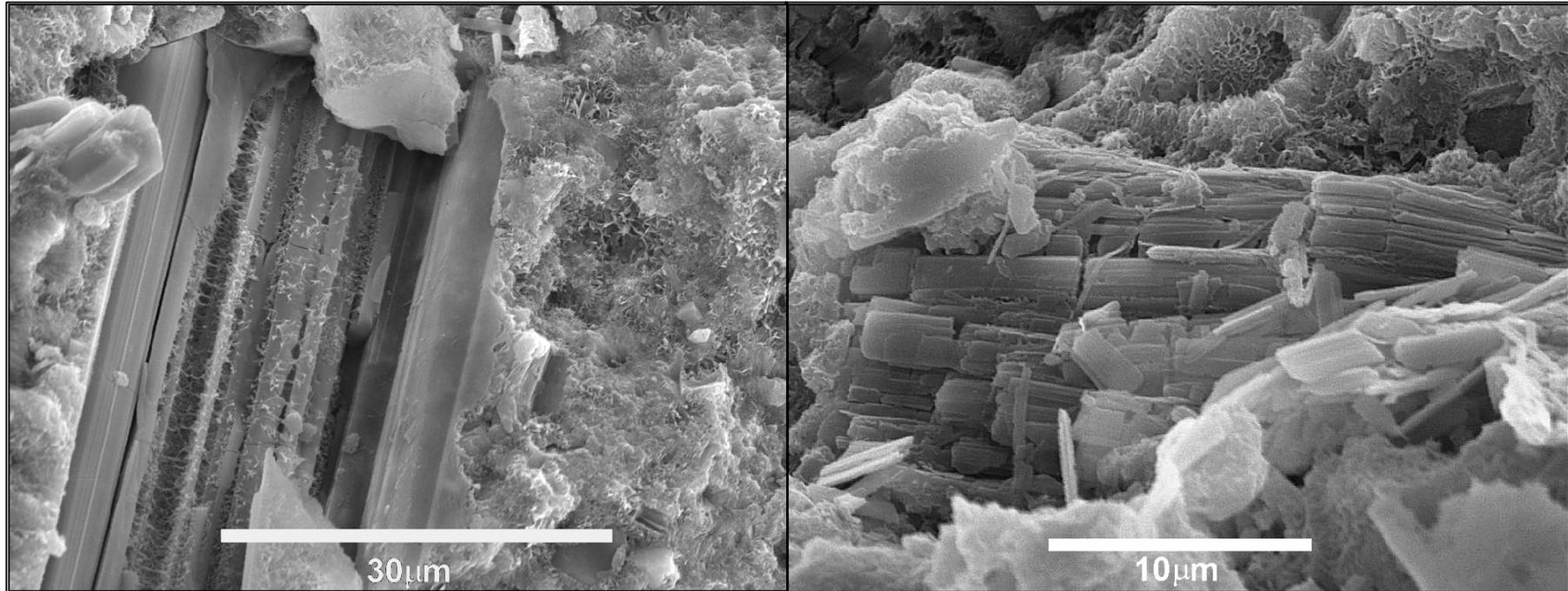


Fig. 31: La imagen de la izquierda muestra los planos a lo largo de los cuales se produce la hidratación de un cristal de SCH. Como los cristales de SCD son menos densos ocupan un mayor volumen y, por lo tanto, se produce la rotura de los cristales de SCH. La imagen de la derecha muestra un cristal de SCH convertido en muchos cristales de SCD. Estos dos efectos deberían producir una aceleración de la reacción de fraguado si el cemento de SCH es centrifugado en los estadios iniciales de la reacción de hidratación [Ref. 17]

IV. Perspectivas Futuras

En este Proyecto Fin de Carrera (PFC) se ha estudiado el efecto que sobre las reacciones de hidratación de un cemento de sulfato de calcio puede tener un proceso de centrifugado a tiempos menores que el tiempo inicial de fraguado del cemento en reposo. Los resultados no son concluyentes y es necesario realizar más ensayos para poder dar por finalizado este estudio. En primer lugar habría que realizar este mismo estudio para un cemento óseo de fosfato de calcio. Es importante clarificar si estos cementos se comportan de forma diferente a como se han comportado los cementos de sulfato de calcio estudiados en este PFC. Este estudio serviría además como una confirmación de la exactitud de los resultados obtenidos en este PFC. También es importante realizar la caracterización mecánica de estos cementos. En este sentido hay que clarificar si el centrifugado puede estar afectando a las propiedades mecánicas finales de estos cementos una vez endurecidos. Otro estudio que hay que realizar es comprobar si el centrifugado sirve para recuperar las propiedades reológicas de estos materiales y, en concreto, si se modifica su inyectabilidad.



Agradecimientos

En primer lugar quería agradecer a mi director de proyecto, el Dr. Enrique Fernández, del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica (ETSEIB) por haber propuesto y supervisado este proyecto y para su ayuda preciosa cuando no entendía algo bien.

En segundo lugar, quería agradecer de una manera muy especial al Dr. José López López, del Departamento de física aplicada (UPC), para su disponibilidad durante todo el proyecto, para su ayuda y el interés que ha dado en este proyecto. Sin su ayuda en la utilización de Labview no hubiera hecho posible realizar este proyecto.

En tercer lugar agradecer a Daniela Vlad, doctorante del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica (ETSEIB), que me ha preparado todos los polvos necesarios para la concepción de los cementos, para su disponibilidad y su interés en mi proyecto.

Y también, agradecer al Dr. Antonio Moreno, del Departamento de ciencia y ingeniería Náutica (UPC), que me ha permitido utilizar su despacho y su material de la escuela náutica de Barcelona y también para su interés en mi proyecto.

Por fin, quería agradecer a todas las personas de la EEIGM en Nancy y de la ETSEIB en Barcelona que permiten y facilitan a los estudiantes de hacer estos intercambios entre países para hacer estos proyectos tanto como el otro semestre de estudios.

Gracias a todos





Referencias

1. González L. Optimización de un dispositivo de ultrasonidos para monitorizar el fraguado de materiales de tipo cemento. Proyecto Final de Carrera. Universidad Politécnica de Cataluña (2004).
2. Viano AM, Auwarter JA, Rho JY, Hoffmeister BK. Ultrasonic characterization of the curing process of hydroxyapatite-modified bone cement. *J Biomed Mater Res* 56 (2001) 593-599.
3. Wu HC, Shen FW, Hong X, Chang WV, Winet H. Monitoring the degradation process of biopolymers by ultrasonic longitudinal wave pulse-echo technique. *Biomaterials* 24 (2003) 3871-3876.
4. ASTM F451. Standard Specification for Acrylic Bone Cement.
5. ASTM C266-89. En: "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 04.01: Cement, Lime, Gypsum (Philadelphia, 1993) pp. 189-191.
6. ASTM C191-92. En: "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 04.01: Cement, Lime, Gypsum (Philadelphia, 1993) pp. 158-160.
7. Khairoun I, Boltong MG, Driessens FCM, Planell JA. Limited compliance of some apatitic calcium phosphate bone cements with clinical requirements. *J Mater Sci: Mater Med* 9 (1998) 667-671.
8. Proceedings of the 13th Interdisciplinary Research Conference on Biomaterials (GRIBOI 2003), Johns Hopkins Bayview Medical Center, Baltimore, Maryland, USA.
9. Nilsson M, Carlson J, Fernández E, Planell JA. Monitoring the setting of calcium-based bone cements using pulse-echo ultrasound. *J Mater Sci: Mater Med* 13 (2002) 1135-1141.
10. Carlson J, Nilsson M, Fernández E, Planell JA. An ultrasonic pulse-echo technique for monitoring the setting of CaSO₄-based bone cement. *Biomaterials* 24 (2003) 71-77.



-
11. Lide DR (Ed.). In: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 81th Ed (CRC Press, 2000-2001).
 12. Kaye GWC and Laby TH, "Tables of Physical and Chemical Constants" (Longman, London, 1995).
 13. <http://www.colgyps.com/yeso.htm>
 14. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume A4: Benzyl Alcohol to Calcium Sulfate, 1985, pp.555-584.
 15. E. Fernández, S. Sarda, M. Hamcerencu, M.D. Vlad, M. Gel, S. Valls, R. Torres, J. Lopez. "High-strength apatitic cement by modification with superplasticizers". *Biomaterials* 2005;26:2289-2296.
 16. M. Nilsson, E. Fernández, S. Sarda, L. Lidgren, J.A. Planell. Microstructure analysis of novel resorbable calcium phosphate/sulphate bone cements. *Key Engineering Materials* Vols. 218-220 (2002) pp. 365-368.
 17. M. Nilsson, E. Fernández, S. Sarda, L. Lidgren, J.A. Planell. Characterization of a novel calcium phosphate/sulphate bone cement. *Journal of Biomedical Materials Research* 61 (4), pp. 600-607.

