



Análisis fisicoquímico del MTA Angelus® y Biodentine® mediante difracción de rayos X, espectrometría de energía dispersiva, fluorescencia de rayos X, microscopio electrónico de barrido y espectroscopía de rayos infrarrojos

Physicochemical analysis of MTA Angelus® and Biodentine® conducted with X ray diffraction, dispersive energy spectrometry, X ray fluorescence, scanning electron microscope and infra red spectroscopy

Alejandra Citlalli Rodríguez Rocha,* Genoveva Hernández Padrón,§
Margarita V García Garduño,|| Raúl Luis García Aranda†

RESUMEN

El propósito de este estudio fue caracterizar los componentes de los cementos comerciales para uso en odontología MTA Angelus® Blanco (Angelus, Ladrina, Paraná Brasil) y de Biodentine™ (Septodont, Saint-Maur-des Fosses, Francia) mediante Microscopía Electrónica de Barrido, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espectrometría de dispersión de electrones y espectroscopía infrarroja. Los dos cementos se mezclaron según las indicaciones del fabricante. Se les practicó un estudio de textura de superficie mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB), un análisis de difracción de rayos X (DRX), un análisis de fluorescencia de rayos X (FRX), un análisis de espectrometría de energía dispersiva (EDS) y un análisis de espectroscopía infrarroja (IR), para determinar los grupos funcionales. **Resultados:** Se presentó una diferencia en el análisis XRD entre Biodentine presentó Na₂O y ZrO₂, mientras que están ausentes en el MTA. El MTA presentó Cr₂O₃ y BiO₂ ausentes en el Biodentine. En el análisis de EDS las diferencias fueron en el agente radiopacador y que el Biodentine presentó Cl a diferencia del MTA y en el análisis estadístico realizado, a pesar de que prácticamente se presentaron los mismos componentes, los porcentajes en los contenidos de éstos fueron estadísticamente significativos. En el análisis de MEB hay una gran diferencia, el MTA presenta una superficie porosa e irregular, el Biodentine una forma fibrilar e irregular. **Conclusión:** Existe una gran similitud en los componentes químicos entre el MTA Angelus y Biodentine con excepción de los componentes químicos para proporcionarles radiopacidad, el tamaño y la forma del grano y en el caso del Biodentine el cloruro de calcio.

ABSTRACT

The aim of the present study was to characterize components of commercial cements used in dentistry MTA Angelus® White (Angelus Ladrina, Parana Brazil) and Biodentine™ (Septodont, Saint-Maur-des Fosses, France). Techniques used for said characterization were Scanning Electron Microscope, X-Ray Diffraction, X Ray Fluorescence, Electron Dispersion Spectrometry, and Infrared Spectroscopy. Both cements were mixed according to manufacturers instructions. A study of surface texture was conducted with Scanning Electron Microscope (SEM), and X Ray Diffraction (XRD) analysis, and X Ray fluorescence analysis (XRF), an analysis of Dispersive Energy Spectrometry (DES), as well as an Infra Red Spectroscopy (IRS) in order to determine functional groups. **Results:** In XRD analysis, a difference was found: Biodentine exhibited Na₂O and ZrO₂. These elements were absent in MTA. MTA presented Cr₂O₃ and BiO₂ which in turn were absent in Biodentine. EDS analysis revealed that differences were found in the radio-opacifying agent, and that Biodentine presented CaCl₂ differing in this from MTA. Statistical analysis conducted revealed statistically significant percentages in contents, even though components were found to be practically the same. SEM analysis revealed marked differences: MTA presented irregular and porous surface whereas Biodentine exhibited irregular and filament form. **Conclusion:** There is a great similarity in the chemical components of MTA Angelus and Biodentine, with the exception of chemical components providing radio-opacity, the size and form of the grain, and, in Biodentine presence of calcium chloride.

Palabras clave: MTA Angelus®, Biodentine™, EDS, MEB, DRX, FRX, IR.
Key words: MTA Angelus®, Biodentine™, DES, SEM, XRD, XRF, IRS.

* Egresada de la Especialidad de Endodoncia, FO UNAM.

§ Doctora-Técnico Académico TC, Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM Campus Juriquilla.

|| Doctora Investigadora, Lab. de Materiales Dentales DEPEl FO, UNAM.

† Profesor de la Especialidad de Endodoncia de la División de Estudios de Postgrado e Investigación, FO UNAM.

INTRODUCCIÓN

Los materiales dentales han ido evolucionando de manera paralela con la odontología gracias a los adelantos tecnológicos, los cuales han ayudado para que estos materiales tengan mejores propiedades físicas, químicas y biológicas.

Los materiales de retroburburación se utilizan comúnmente en procedimientos quirúrgicos endodóncicos. El material de reparación endodóncico ideal debería ser radiopaco biocompatible, tener efecto antibacteriano, dimensionalmente estable, fácil de manipular, y no ser contaminado o afectado por la sangre. También es deseable que el material seleccionado sea osteoinductor, que proporcione un buen sellado contra las bacterias y líquidos, así como evitar la filtración al encontrarse situado en un entorno húmedo y tener suficiente resistencia a la compresión y la dureza.¹

Numerosos materiales se han utilizado como materiales de obturación retrógradas como la amalgama, el óxido de zinc-eugenol, cementos de policarboxilato, cemento de ionómero de vidrio, resina compuesta, resina epoxi, gutapercha y cementos a base de cemento Portland tipo MTA.

Las principales desventajas de estos materiales incluyen la microfiltración, diversos grados de toxicidad y la sensibilidad a la presencia de humedad.^{2,3}

Entre éstos, el mineral trióxido agregado (MTA) ha sido reconocido como un material bioactivo⁴ que es conductor de tejido duro,⁵ el tejido duro inductivo y biocompatible.⁶

Aunque el MTA es un material de uso común para obturación retrógrada, apicoformaciones, y la reparación de una perforación, sus características de manejo son menos que ideales como un resultado de largo tiempo de fraguado y la dificultad en mantener consistencia de la mezcla.⁷

Los cementos de silicato de calcio, principalmente los derivados del cemento Portland, como el mineral trióxido agregado (MTA) y otros, han sido diseñados y se utilizan para aplicaciones clínicas dentales.

Las propiedades de auto-ajuste de los cementos de silicato de calcio se deben a la progresiva hidratación y reacción de los iones ortosilicato (SiO_4^{4-}).

Cuando las partículas de silicato de calcio reaccionan con el líquido (agua), se forma un gel amorfó nanoporoso de silicato de calcio hidratado (CSH gel) en las partículas de cemento, mientras que el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) (portlandita) nuclea y crece en los huecos disponibles y espacios de los poros. CSH gel se polimeriza y se endurece con el

tiempo, formando una red sólida, que se asocia con una mayor resistencia mecánica. Soluble en Ca(OH)_2 es liberado por el cemento superficie y aumenta la alcalinidad del medio ambiente circundante.⁸

El propósito de este estudio es conocer los componentes de los cementos MTA Angelus® Blanco (Angelus, Lodrina, Paraná Brasil) y de Biodentine™ (Septodont, Saint-Maur-des Fosses, Francia) mediante difracción de rayos X y espectrometría de dispersión de electrones, fluorescencia de rayos X, observar la superficie mediante microscopio electrónico de barrido y espectroscopia infrarroja.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los dos cementos utilizados se dividieron en dos grupos:

- Grupo 1: MTA Angelus® Blanco (Angelus, Lodrina, Paraná Brasil).
- Grupo 2: Biodentine™ (Septodont, Saint- Maur-des Fosses, Francia).

Para el análisis de DRX y FRX se utilizó 1 g del polvo que proporciona el fabricante.

Mientras que para los análisis de EDS, MEB e IR se mezclaron todos los productos utilizando el líquido y polvo que el fabricante anexó al producto y siguiendo estrictamente sus instrucciones se elaboró una muestra para cada grupo de 8 mm de diámetro por 4 mm de espesor. Y se tomaron aleatoriamente cinco puntos para el análisis.

El análisis por difracción de rayos X fue realizado en un difractómetro Philips Mod. 1130/96 (generador y PW1050/25 (goniómetro), utilizando $\text{CuK}\alpha$ en un intervalo angular de 4° a 70° .

Fluorescencia de Rayos X (FRX): Se realizó un análisis químico cuantitativo por fluorescencia de Rayos X con el espectrómetro Siemens SRS 3000, calibrado con materiales de Referencia Geoquímica. El análisis se realizó con la muestra en base seca, y la pérdida por calcinación (PXC) se determinó calcinando 1g de muestra a 950°C durante una hora.

Espectrometría de energía dispersiva (EDS) y microscopía electrónica de barrido (MEB): una vez endurecidas las muestras fueron colocadas en el portamuestra con una película de carbón en las que quedaron adheridas. Se hicieron las observaciones al microscopio electrónico de barrido (leol modelo 5900 LV Tokio Japón) con un rango de magnificación de 18X a 300,000X las magnificaciones utilizadas fueron de 500X, 1000X y 2000X.

Para análisis de espectrometría de energía dispersiva se efectuó un análisis químico elemental en un equipo Oxford modelo ISIS con una resolución de 133 eV con una detección de elementos del carbón al uranio.

Para este estudio se utilizó una amplificación de 500X, 1000X y 2000X en cuatro puntos previamente determinados en todas las muestras.

Espectroscopia infrarroja (IR): las muestras fueron analizadas por la técnica de transmitancia total atenuada (ATR) en un espectrómetro Marca Bruker Modelo Vector 33, con 32 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹. Las muestras a analizar se colocaron directamente sobre el cristal de diamante para su análisis, ya que esta técnica no requiere de ninguna preparación previa.

RESULTADOS

Los resultados por DRX, del MTA y Biodentine son los siguientes:

- En ambos cementos hubo presencia de calcita y larnita.
- En el MTA hubo presencia de Bismita, Vesuvianita y Bassanita; éstas estuvieron ausentes en el Biodentine.
- En el Biodentine hubo presencia de Hatrurita y de Baddeleyita, no presentes en el MTA.

En el análisis de FRX se identificaron en ambos cementos SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃t, MgO, CaO, K₂O, P₂O₅, TiO₂. El MTA Angelus presentó Cr₂O₃ y BiO₂, los cuales no se detectaron en el Biodentine, mientras que el Biodentine presentó Na₂O y ZrO₂ los cuales estuvieron ausentes en el MTA Angelus (*Cuadro I*).

En el análisis de MEB en las muestras se observa la estructura del Biodentine con forma fibrilar e irregular en apariencia de cristal (*Figura 1*), mientras que en las MTA Angelus se observa una estructura porosa, irregular y se observan gránulos sueltos que se identifican como Bismuto (*Figura 2*).

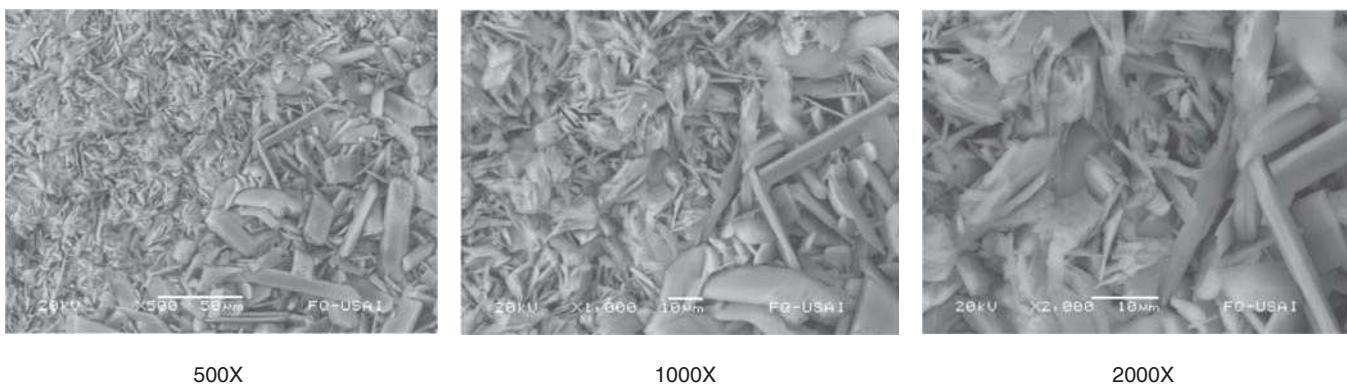


Figura 1. Micrografías electrónicas de Barrido: con magnificaciones de 500X, 1000X y 2000X del Biodentine donde se observan cristales en forma fibrilar e irregular.

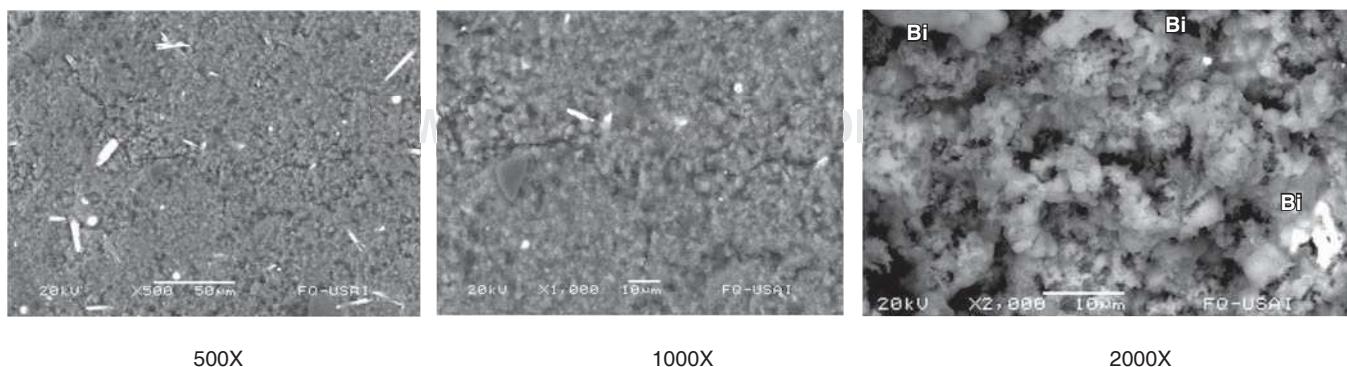


Figura 2. Micrografías electrónicas de Barrido con magnificaciones de 500X, 1000X y 2000X de MTA Angelus donde se observa una estructura porosa e irregular, se identifica Bismuto el cual se observa como gránulos sueltos.

Cuadro I. Muestra los porcentajes de los componentes encontrados en el Grupo 1 (MTA Angelus) y Grupo 2 (Biodentine) mediante difracción de rayos.

Cemento	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ t %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	Cr ₂ O ₃ %	BiO ₂ %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %	ZrO ₂ %	TiO ₂ %	PXC %	Suma %
Biodentine	20.65	0.247	0.062	0.004	0.072	64.839	0.434	ND	ND	0.036	0.015	6.50	0.009	6.72	99.60
MTA Angelus	21.07	3.47	0.36	ND	0.67	52.49	ND	0.96	16.50	0.021	0.11	ND	0.18	8.56	95.83

ND = No detectado; PXC = Pérdida por calcinación.

Cuadro II. Muestra los porcentajes de los elementos encontrados en las cinco muestras de cada cemento.

Elemento	MTA1 %	MTA2 %	MTA3 %	MTA4 %	MTA5 %	Biode 1%	Biode 2%	Biode 3%	Biode 4%	Biode 5%
C	16.77	14	13.38	14.54	12.92	7.16	9.14	7.65	7.97	9.05
O	38.39	39.69	41.30	39.57	40.24	33.02	32.20	32.33	31.39	30.73
Al	2.15	2.33	2.49	2.26	2.50	0.28	0.32	0.61	0.06	-0.02
Cl	ND	ND	ND	ND	ND	18.52	16.77	16.99	18.49	18.69
Ca	32.50	33.85	32.73	33.63	33.54	41.02	41.56	42.24	41.98	41.46
Si	5.64	6.08	5.59	5.88	5.76	0	0	0.19	0.10	0.10

Cuadro III. Muestra los porcentajes de los elementos encontrados en las cinco muestras de cada cemento.

Elemento	Atómico									
	MTA1 %	MTA2 %	MTA3 %	MTA4 %	MTA5 %	Biode 1%	Biode 2%	Biode 3%	Biode 4%	Biode 5%
C	28.44	24.22	23.09	25.03	22.65	14.14	17.72	15.09	15.79	17.77
O	48.88	51.54	53.50	51.15	52.96	48.95	46.86	47.89	46.71	45.32
Al	1.62	1.79	1.91	1.73	1.95	0.25	0.28	0.53	0.05	-0.02
Cl	ND	ND	ND	ND	ND	12.39	11.01	11.36	12.42	12.44
Ca	16.52	17.55	16.93	17.35	17.62	24.27	24.14	24.97	24.94	24.40
Si	4.09	4.50	4.13	4.33	4.32	0	0	0.16	0.09	0.08
Bi	0.44	0.40	0.45	0.41	0.51	ND	ND	ND	ND	ND

En los resultados por EDS, nos muestra cómo en el grupo 1 (MTA Angelus) se observó la presencia de Bi el cual no estuvo presente en el otro grupo, mientras que en el grupo 2 (Biodentine) se observó la presencia de Cl el cual estuvo ausente en el grupo 1. Mientras que se detectaron C, O, Al, Si, Ca regularmente en los dos grupos (*Cuadros II y III*).

En el análisis estadístico se utilizó la prueba T de Student, obteniendo como resultado los puntos de los cuales se tomaron las muestras son homogéneos y que hay diferencias estadísticamente significativas en el porcentaje de los diversos componentes detectados en los dos cementos con la pruebas de EDS (*Cuadros IV y V*).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

De los resultados obtenidos de la muestra del MTA (*Figura 3*) se identificaron los grupos químicos característicos de carbonato de calcio en las bandas de absorción en 1410, 869 y 660 cm⁻¹ del grupo C-O. La banda 952 cm⁻¹ correspondiente al cloruro de calcio (CaCl).

En la *figura 4*, se muestra el espectro de la muestra de Biodentine, se puede observar las bandas 3567 y 3426 cm⁻¹, que corresponden a grupos N-H, la banda en 2925 cm⁻¹ corresponde a grupos metilenos (CH₂). La banda en 1739 cm⁻¹ se asigna al C = O, de un ácido carboxílico, mismo que se corrobora con las bandas en 1558 y 1419 cm⁻¹ con el grupo COO⁻ de ácidos carboxílicos. La banda en 1620 puede corresponder a un anillo

Cuadro IV. Muestra el análisis estadístico realizado mediante la prueba T de Student.

Elemento	Cemento	Promedio	Desviación estándar	T Student	p
Carbono	MTA	14.32	1.499	7.898	0.001
	Biodentine	8.19	0.8722		
Oxígeno	MTA	39.83	2.059	12.78	0.001
	Biodentine	31.93	0.887		
Aluminio	MTA	2.346	0.1504	16.65	0.001
	Biodentine	0.258	0.237		
Calcio	MTA	33.25	0.596	24.67	0.001
	Biodentine	41.65	0.473		
Silicio	MTA	5.79	0.197	59.99	0.0001

Cuadro V. Muestra el análisis estadístico realizado mediante la prueba T de Student.

Elemento	Cemento	Promedio	Desviación estándar	T Student	p
Carbono	MTA	24.68	2.798	6.84	0.001
	Biodentine	16.10	1.61		
Oxígeno	MTA	51.60	1.80	4.408	0.002
	Biodentine	47.146	1.36		
Aluminio	MTA	1.80	0.134	14.329	0.001
	Biodentine	0.226	0.2057		
Calcio	MTA	17.19	0.4627	27.26	0.001
	Biodentine	24.54	0.386		
Silicio	MTA	4.276	0.164	52.95	0.0001
	Biodentine	0.066	0.0676		

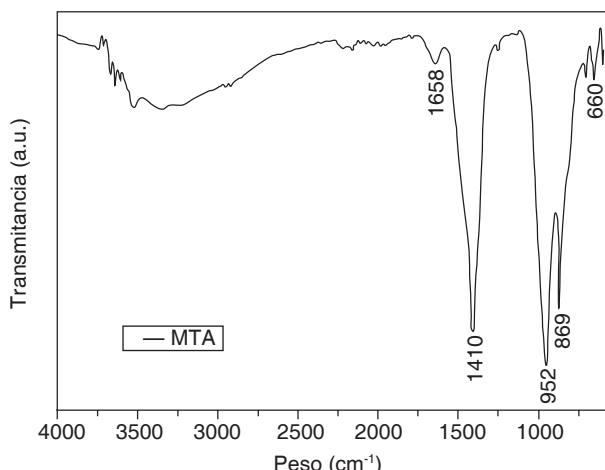


Figura 3. Espectro de infrarrojo de la muestra de MTA.

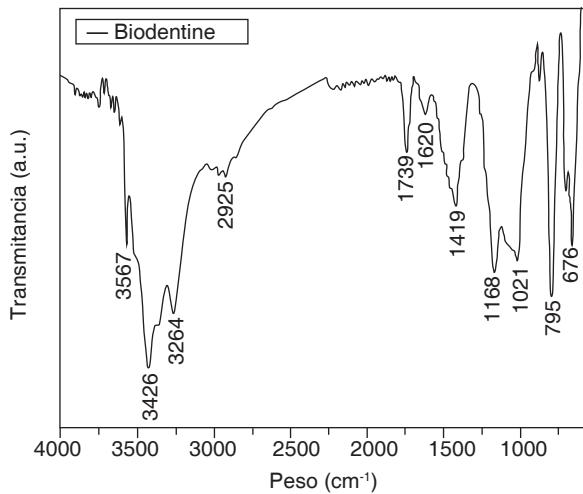


Figura 4. Espectro de infrarrojo de Biodentine.

aromático o a una amina secundaria. El anillo aromático puede corroborarse en la región de 1410 a 1500 cm⁻¹ y el grupo amino en la banda 795 cm⁻¹. La banda 1168 cm⁻¹ corresponde al grupo CN. Las bandas en 702 y 676 cm⁻¹ corresponden a grupos C-CH₂ monosustituido (en el anillo aromático) y C-H respectivamente.

DISCUSIÓN

La hidroxiapatita como tal y otros materiales que contienen Ca exhiben excelente biocompatibilidad que se ve manifestada en una toxicidad tisular mínima y reacción a cuerpo extraño, osteoconductividad y osteogenicidad (LeGeros, 1991).⁹

La composición del polvo del Biodentine es silicato tricálcico, carbonato de calcio y óxido de zirconio (Koubi et al, 2011).¹⁰

El cloruro de calcio es uno de los aceleradores más eficaces para la hidratación y la configuración del cemento Portland (Camilleri et al, 2006).¹¹

La calcita (CaCO₃), la cual se observó en ambos cementos en este estudio, tiene dos funciones distintas: 1. Como un agente activo que está implicada en el proceso de hidratación y 2. Como rellenos que mejoran las propiedades mecánicas del cemento (Garrault et al, 2006).¹²

La hidratación del silicato tricálcico (3CaO·SiO₂) conduce a la formación de un calcio hidratado hidróxido de silicato de gel (gel CSH) e hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) (Taylor, 1997).¹³

La superficie observada con SEM en el Biodentine es de cristales de tamaños variables en forma de placas hexagonales de Ca(OH)₂ (Taylor 1997)¹³ a diferencia de lo observado en éste, los cuales son cristales en forma filiforme.

Asgary¹⁴ reporta en su análisis de DRX del MTA blanco la presencia de CaO, SiO₂, Bi₂O₃, Al₂O₃, MgO, SO₃, Cl, FeO, P₂O₅, TiO₂. En el presente estudio no se encontró presencia de Cl en el MTA y a diferencia de lo reportado por Asgary se observó la presencia de Cr₂O₃, K₂O.

El MTA blanco se compone de una variedad de componentes de óxido, típicamente de SiO₂, CaO y Al₂O₃. Entre los óxidos, aluminio (Al), una neurotoxina es perjudicial para la salud humana debido a su capacidad para alterar la homeostasis del calcio celular y promover la oxidación celular (Zatta 2002).¹⁵

Gandolfi⁸ reporta que en el análisis EDX del MTA obtuvo como resultado los elementos: Ca, Si, Cl, Bi, y O. En el análisis que nosotros realizamos no se encontró Cl y se encontró adicional a los resultados obtenidos de Gandolfi C y Al.

Song¹⁶ en un análisis de EDX de MTA reporta la presencia de Ca, Si, C, O, Mg, Al, S y Bi. Nuestro análisis difiere con el de Song en que el S y el Mg no estuvieron presentes.

MTA tiene una proporción de 4:1 de bismuto óxido de radiopacidad (Camilleri 2007¹⁷, Torabinejad 1995¹⁸). En este estudio la proporción de óxido de bismuto es muestra 16.5% como se observa en el cuadro I.

Asgary S et al,¹⁹ reportaron en el análisis EDX los picos mayores en el contenido calcio, sílice y bismuto, pero los de aluminio, magnesio y especialmente de hierro son considerablemente menores en MTA blanco, que puede justificar la diferencia en el color. Coincidimos con los resultados obtenidos en nuestro estudio.

CONCLUSIÓN

Existe una gran similitud en los componentes químicos entre el MTA Angelus y Biodentine con excepción de los componentes químicos para proporcionar-

les radiopacidad, el tamaño y la forma del grano y en el caso del Biodentine el cloruro de calcio.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. En Química Rafael Iván Puente Lee de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por el análisis EDS y MEB.

A la Q. Patricia Girón García del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México por el análisis de DRX y FRX.

Al Mtro. Haroldo Elorza por su colaboración en el análisis estadístico.

REFERENCIAS

- Bonson S, Jeansson BG, Lallier TE. Root-end filling materials alter fibroblast differentiation. *J Dent Res.* 2004; 83: 408-413.
- Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-parts I: chemical, physical, and antibacterial properties. *J Endod.* 2010; 36: 1-27.
- Torabinejad M, Watson TF, Pitt Ford TR. The sealing ability of a mineral trioxide aggregate as a retrograde root filling material. *J Endodon.* 1993; 19: 591-595.
- Enkel B, Dupas C, Armengol V et al. Bioactive materials in endodontics. *Expert Rev Med Devices.* 2008; 5: 475-494.
- Moretton TR, Brown CE Jr, Legan JJ, Kafrawy AH. Tissue reactions after subcutaneous and intraosseous implantation of mineral trioxide aggregate and ethoxybenzoic acid cement. *J Biomed Mater Res.* 2000; 52: 528-533.
- Goldberg M. *Biocompatibility or citotoxic effects of dental composites.* Coxmoor Publishing Company 2009. pp. 53-71.
- Ma J, Shen Y, Stojicic S, Haapasalo M. Biocompatibility of two novel repair materials. *J Endod.* 2011; 37 (6): 793-798.
- Gandolfi MG, Van Landuyt K, Taddei P, Modena E, Van Meerbeek B, Prati C. Environmental scanning electron microscopy connected with energy dispersive X-ray analysis and Raman techniques to study ProRoot mineral trioxide aggregate and calcium silicate cements in wet conditions and in real time. *J Endod.* 2010; 36 (5): 851-857.
- LeGeros RZ. Calcium phosphates in oral biology and medicine. Basel: Karger, 1991. pp. 154-71.
- Koubi G, Feanquin J, Bottero M, Weisrock G, Faure M. Restaurations esthétiques postérieures. *L'information Dentaire.* 2011; 22: 22-26.
- Camilleri J, Montesin FE, Curtis RV, Ford TR. Characterization of Portland cement for use as a dental restorative material. *Dent Mater.* 2006; 22: 569-575.
- Garrault S, Behr T, Nonat A. Formation of the C-S-H during early hydration of tricalcium silicate grains with different sizes. *J Phys Chem B.* 2006; 110: 270-275.
- Taylor HFW. *Cement chemistry.* 2nd edition, Thomas Telford Publishing, London 1997, pp. 113-126.
- Asgary S, Parirokh M et al. Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2005; 31 (2): 101-103.
- Zatta P, Kiss T, Suwalsky M et al. Aluminum (III) as a promoter of cellular oxidation. *Coord Chem Rev.* 2002; 228: 271-284.
- Song JS, Mante FK, Romanow WJ, Kim S. Chemical analysis of powder and set forms of Portland cement, gray ProRoot MTA, white ProRoot MTA, and gray MTA-Angelus. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2006; 102: 809-815.
- Camilleri J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J.* 2007; 40: 462-470.
- Torabinejad M, White DJ. *Tooth filling material and use.* Washington, DC: United States Patent & Trademark Office; Patent Number 5,769,638, May 16, 1995.
- Asgary S, Parirokh M, Stoew S, Brink F. A qualitative X-ray analysis of white and grey mineral trioxide aggregate using compositional imaging. *J Mater Sci Mater Med.* 2006; 17 (2): 187-191.

Dirección para correspondencia:

Raúl Luis García Aranda

E-mail: rlga@unam.mx