



# Análisis químico elemental y de fases por medio de PIXE, DSC, TGA y DRX en MTA Angelus® y un cemento Portland blanco

## *Elemental chemical composition and phase analysis by means of PIXE, DSC, TGA, and DRX of MTA Angelus® and a white Portland cement*

Abigail Flores Ledesma,\* Federico H Barceló Santana,<sup>§</sup> Lauro Bucio Galindo,<sup>||</sup> Jesús Ángel Arenas Alatorre,<sup>||</sup> José Luis Ruvalcaba Sil<sup>||</sup>

### RESUMEN

El mineral trióxido agregado (MTA) es un cemento usado principalmente para sellar perforaciones en órganos dentales debido a que endurece en presencia de humedad, está compuesto por cemento Portland y trióxido de bismuto. Objetivo: Analizar y comparar por medio de PIXE, DSC, TGA y DRX la composición química elemental y de fases del cemento MTA Angelus® y de un cemento Portland blanco (CPB-CA). **Material y métodos:** MTA Angelus® blanco y un cemento Portland blanco fueron analizados con PIXE en un acelerador de partículas; el análisis de fases cristalinas se realizó por medio de DRX y contrastado los picos con los de base de datos del ICDD, el DSC se realizó en un calorímetro hasta 900 °C. **Resultados:** PIXE detectó como elementos de mayor porcentaje fueron aluminio, silicio y calcio para ambos cementos; habiendo diferencias en los porcentajes de azufre; el bismuto sólo se detectó en MTA Angelus®. Se detectaron como elementos traza cobre y estroncio en el MTA Angelus®, además de zirconio en CPB-CA. La relación entre silicio-calcio y silicio-aluminio en los dos cementos es similar. Se identificaron tres fases cristalinas en ambos cementos, silicato dicálcico, silicato tricálcico y aluminato tricálcico; sin embargo, se identificó Bismita en el MTA Angelus® y sulfato de calcio en forma de yeso en CPB-CA, que se logró corroborar con la ayuda de la técnica DSC. **Conclusiones:** Se logró observar la baja cantidad de yeso en MTA Angelus® por medio de la calorimetría. Tanto las fases cristalinas como la composición química elemental son similares en ambos cementos.

### ABSTRACT

Mineral trioxide aggregate (MTA) is a cement mainly used to seal tooth perforations; this is due to the fact that it hardens when in presence of humidity. It is composed of Portland cement and Bismuth trioxide. Objective: To analyze and compare with PIXE, DSC, TGA and DRX elementary chemical and phase composition of MTA Angelus® cement with a white Portland cement (WPC). **Material and methods:** MTA Angelus® white and a white Portland cement were analyzed with PIXE in a particle accelerator, phase analyses were conducted with XRD contrasting peaks with those in the ICDD database. DSC was conducted in a calorimeter up to 900 °C. **Results:** PIXE detected the following as greater percentage elements: aluminum, silica and calcium for both cements. Differences were found with sulfur percentages; Bismuth was only detected in MTA Angelus®. Trace elements of copper and strontium were detected in MTA Angelus® and zirconium in WPC. Relationship between silica-calcium and silica-aluminum was similar in both cements. In both cements, three crystalline phases were detected: dicalcium silicate, tricalcium silicate and tricalcium aluminate. Nevertheless, Bismite was identified in MTA Angelus® and calcium sulfate in the form of gypsum in WPC, this was corroborated with DSC technique. **Conclusions:** In MTA Angelus®, low gypsum amounts were observed by means of calorimetry. In both cements, crystalline phases and elemental chemical composition were similar.

**Palabras clave:** Análisis químico elemental, MTA, cemento Portland blanco, PIXE, DRX, DSC, TGA.

**Key words:** Elemental chemical analysis, MTA, white Portland cement, PIXE, XRD, DSC, TGA.

### Apéndice

Español

PIXE: Emisión de Rayos X inducido por partículas

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

TGA: Termogravimetría

DRX: Difracción de Rayos X

MTA: Mineral Trióxido Agregado

Inglés

PIXE: Particle Induced X ray Emission

SDC: Scanning Differential Calorimetry

TGA: Thermogravimetry

XRD: X Ray Diffraction

MTA: Mineral Trioxide Aggregate

\* Residente de Doctorado en Ciencias del Laboratorio de Biomateriales Dentales de la Universidad Nacional Autónoma de México

<sup>§</sup> División de Estudios de Postgrado e Investigación, Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>||</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido: noviembre 2015. Aceptado: enero 2016.

Este artículo puede ser consultado en versión completa en <http://www.medigraphic.com/facultadodontologiaunam>

## INTRODUCCIÓN

En 1995, Torabinejad<sup>1</sup> estudió por primera vez el MTA, como un material para el sellado de perforaciones dentro de los canales radiculares y de furca en piezas dentales. Otros autores<sup>2,3</sup> se han dedicado a estudiar el MTA en cuanto a propiedades mecánicas y fisicoquímicas; además de sus aplicaciones clínicas<sup>4,5</sup> y su comportamiento biológico.<sup>6</sup> Debido a que se ha reportado que la composición del MTA es 80% cemento Portland y 20% trióxido de bismuto,<sup>7</sup> han surgido numerosos estudios comparando las propiedades físicas, químicas, mecánicas y aplicaciones clínicas del MTA con cementos Portland con un posible uso odontológico.<sup>8,9</sup>

Una de las técnicas de caracterización que se ha usado para el análisis elemental químico de este material es principalmente espectroscopia de dispersión de energía (EDS) o también llamado análisis de dispersión de energía por rayos-X (EDAX) adaptada a un microscopio electrónico de barrido.<sup>9-13</sup> Con esta técnica se logran obtener los elementos que componen el material a partir de la emisión de rayos-X después de haber sido irradiados por un haz de electrones; una de las desventajas que presenta es que es un análisis puntual por lo que se deben de realizar diversas lecturas en distintos lugares de la muestra, además que los límites de detección son bajos.<sup>14</sup>

En el 2009, Belío-Reyes y Bucio<sup>15</sup> estudiaron la composición elemental de MTA ProRoot por medio de emisión de rayos-X inducido por partículas (PIXE) debido a que es una técnica usada para la identificación de elementos traza, cuenta con un límite de detección de 0.1-1 ppm; la técnica está basada en la detección de picos característicos del espectro de rayos-X y la cuantificación de los mismos de acuerdo con las intensidades de cada uno de ellos, dentro de sus ventajas es que es un análisis multielemental, no destructivo.<sup>16</sup>

El análisis de fases por medio de difracción de rayos-X (DRX) es ampliamente utilizado en el estudio de materiales cristalinos, la técnica se basa en la obtención de un patrón de difracción para una fase cristalina individual, donde corresponde un conjunto de picos con una intensidad y un  $2\theta$  difractados específicos.<sup>17</sup> Diversos autores han usado esta técnica dentro de los estudios entre MTA y cementos Portland.<sup>8,10,13,15,18</sup>

Muchos de los estudios sobre MTA son realizados con MTA ProRoot,<sup>10,12,15,18,19</sup> comercialmente se encuentra a la venta otra marca: MTA Angelus, que ha sido relativamente poco estudiada. El objetivo de este estudio fue analizar y comparar por medio de PIXE, DSC, TGA y DRX la composición elemental química y de fases de MTA Angelus® (MTA-A) y de un cemento Portland blanco (CPB-CA).

## MATERIAL Y MÉTODOS

Para el estudio se usó MTA Angelus® (Angelus Industria de Productos Odontológicos S/A; Londrina, Brasil; Lote 12394) y un cemento Portland Blanco (Cruz Azul; México; Lote 033442).

### Análisis elemental químico

PIXE fue realizado en un acelerador Pelletron NEC (*National Electrostatics Corp., Middletown, WI*) con un haz de protones de 1 mm de diámetro y de 3 MeV, la muestra fue colocada frente a los dos detectores, uno de Si (Li) para elementos ligeros y uno de LEGe para elementos pesados y traza; por un tiempo de 10 min. Para la calibración del equipo, un cemento Portland certificado fue usado: NISTSRM 1880a (*National Institute of Standards and Technology*).

Ambos resultados fueron procesados con un software (AXIL) para la detección de cada uno de los picos de Rayos-X característicos de cada elemento y realizar la cuantificación de ellos.

### Análisis de fases cristalinas

La difracción de rayos-X por el método de polvos fue realizada en un difractómetro Bruker D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany; radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ), los datos fueron obtenidos a partir de  $2\theta = 8$  a 80 grados. Posteriormente los difractogramas obtenidos y de acuerdo con el análisis elemental, fueron comparados con la base de datos de PDF (*Powder Diffraction Files*) para encontrar el grupo de picos que coincidieran entre los datos experimentales y de alguna fase conocida dentro del ICDD (*International Centre of Diffraction Data*).<sup>20</sup>

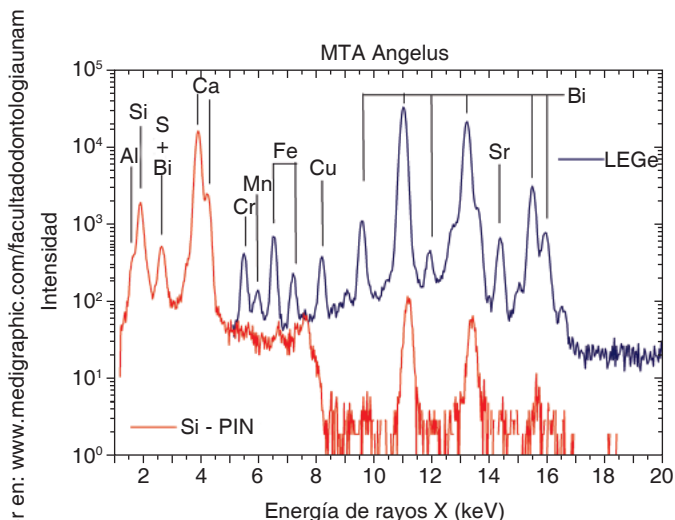
### Análisis térmico

Se realizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA) en un calorímetro TA *Instrument Calorimetry* (SDT Q600, United State), a partir de la temperatura ambiente hasta 900 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de aire. Las muestras fueron colocadas en un crisol de alúmina, de modo que una adecuada identificación del sulfato de calcio fuera lograda a partir del grado de hidratación, yeso puro de Naica fue usado como referencia.

## RESULTADOS

Los resultados de PIXE se muestran en la *figura 1* y *cuadro 1*, este análisis revela que los elementos en mayor porcentaje para ambos cementos son aluminio, silicio y calcio; se encuentra una diferencia notable en

los porcentajes de azufre entre ellos, mientras que en el caso del Bismuto sólo se detectó en MTA Angelus®. Como elementos traza se encontró la presencia de cobre y estroncio en MTA Angelus® y zirconio en CPB-CA.



**Figura 1.** Espectro de PIXE de MTA Angelus®, los elementos ligeros (número atómico bajo) se muestran en la línea roja, los elementos pesados (número atómico alto) se muestran en color azul.

**Cuadro I.** Resultados de PIXE (wt%).

| Elemento químico | MTA Angelus® | CPB-CA |
|------------------|--------------|--------|
| Al               | 2.73         | 2.88   |
| Si               | 8.17         | 10.11  |
| P                | 0.48         | 0.65   |
| S                | 0.01         | 1.50   |
| K                | 0.37         | 0.50   |
| Ca               | 26.20        | 50.21  |
| Cr               | 0.35         | 0.01   |
| Mn               | 0.05         | 0.01   |
| Fe               | 0.15         | 0.18   |
| Cu               | 0.02         | -      |
| Sr               | 0.28         | -      |
| Zr               | -            | 0.07   |
| Bi               | 5.72         | -      |
| O                | 55.47        | 33.88  |
| Total            | 100          | 100    |

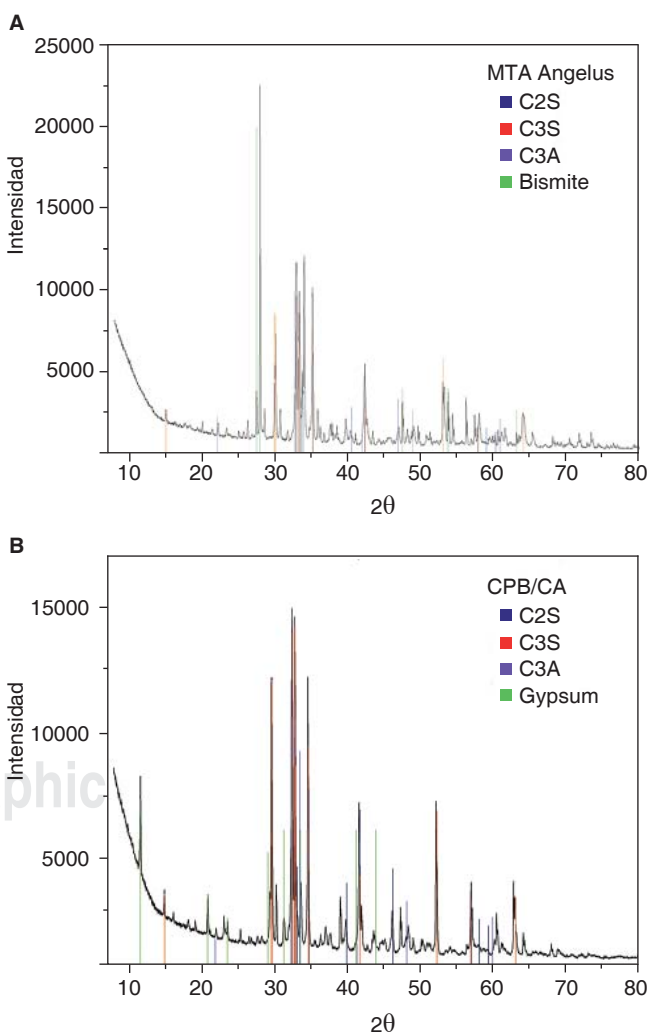
**Cuadro II.** Relación entre silicio-aluminio y silicio-calcio.

|       | MTA Angelus® | CPB-CA |
|-------|--------------|--------|
| Si/Al | 3.03         | 2.72   |
| Si/Ca | 0.31         | 0.2    |

La relación entre silicio-calcio y aluminio-calcio se obtuvo a partir de un cociente entre los porcentajes de cada uno de estos elementos (*Cuadro II*).

Los patrones de difracción obtenidos son presentados en la *figura 2*.

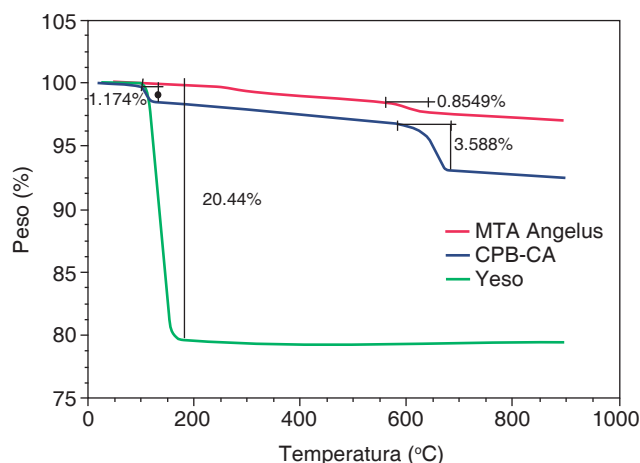
El análisis de fases de MTA-A y CPB-CA indica que están compuestos principalmente por tres fases similares, silicato dicálcico «C2S» (PDF: 70-0388) con las reflexiones más altas en los ángulos 2θ: 32.07, 32.2, 32.62 y 34.41; silicato tricálcico «C3S» (PDF: 86-0402) con las reflexiones más fuertes en 29.35, 32.19, 34.35 y 41.29; y la última fase aluminato tricálcico «C3A» (PDF: 38-1429) con los picos más altos en 33.16, 47.62 y 59.27. La fase Bismita (PDF: 41-1449) con ángulos 2θ en 26.92, 27.37 y 33.03 sólo fue detectada en MTA-A; por el contrario en el CPB-CA fue detectado sulfato de calcio en forma de yeso (PDF: 03-0044) con sus re-



**Figura 2.** Análisis de difracción de rayos X (DRX) **A)** MTA Angelus® y **B)** CPB-CA.

**Cuadro III.** Coeficiente de absorción de los componentes identificados en los cementos.

| Fórmula química                           | Nombre químico                | Fase cristalina | ICDD    | Coeficiente de absorción, $\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---|-------------------------------|-----------------|---------|--|
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$                   | Trióxido de bismuto           | Bismita         | 41-1449 | 2061   |
| $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                 | Silicato dicálcico            | Larnita         | 70-0388 | 277  |
| $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$                 | Silicato tricálcico           | Hatrurita       | 86-0402 | 295  |
| $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$        | Aluminato tricálcico          | -               | 38-1429 | 42   |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Sulfato de calcio dihidratado | Yeso            | 03-0044 | 149  |



**Figura 3.** Resultados de la termogravimetría (TGA). La línea verde representa la pérdida de peso asociada al agua del yeso, se observa 1.17WT% de pérdida de agua asociada al CPB-CA, MTA Angelus® no muestra este comportamiento.

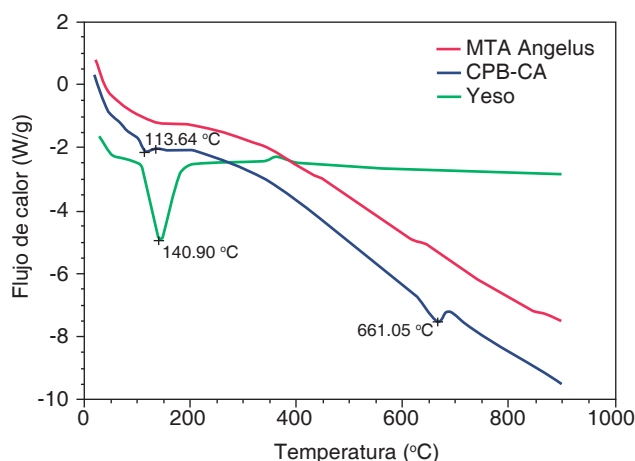
flexiones más marcadas en 11.64, 20.73 y en 43.47. Los coeficientes de absorción de las fases minerales detectadas se muestran en el *cuadro III*.

Los resultados del TGA en el CPB-CA indican que existe una pérdida de peso a los 100 °C que es atribuida a la evaporación de agua del sulfato de calcio dihidratado o yeso, la muestras fueron comparadas con yeso puro de Naica (*Figura 3*).

El DSC muestra una reacción endotérmica alrededor de los 113 °C en el CPB-CA y a los 141 °C en el yeso de Naica; sin embargo, no se observa este flujo endotérmico en MTA Angelus®, por lo que se concluye que no tiene sulfato calcio (*Figura 4*).

## DISCUSIÓN

Dentro de los análisis hechos por EDS, Oliveira<sup>9</sup> se encontró que entre el MTA ProRoot, MTA Angelus® y un cemento Portland los elementos químicos son muy similares con variaciones mínimas entre ellas; a excepción del Bismuto que sólo fue detectado en el MTA; comportamiento observado de la misma manera en nuestro estudio, recordando que el Bi sólo es agre-



**Figura 4.** Resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la línea verde muestra el cambio en el flujo de calor asociado al de agua superficial del yeso, se observa de manera mínima en el CPB-CA (azul); sin embargo, no se observa este cambio en el MTA Angelus® (rojo).

gado con la finalidad de hacer un material radiopaco y que sea detectable clínicamente dentro del campo odontológico. De igual manera Asgary<sup>12</sup> realizó una comparación de los componentes entre diferentes tipos de MTA y cementos Portland por medio de esta técnica; donde se observó que las concentraciones de elementos traza son variadas en cuanto a la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO y FeO; el uso de técnicas nucleares para el análisis del material como PIXE permite una rápida identificación de elementos en baja concentración por lo que se logró detectar la presencia de cromo, manganeso, estroncio, cobre y zirconio con una cuantificación precisa de cada uno de ellos. Por medio de PIXE es complicada la identificación del azufre para el caso del MTA Angelus®, debido a que los picos de rayos-X  $\text{K}\alpha$  (2.3keV) del azufre se superponen con los picos  $\text{Ma}$  (2.4keV) del bismuto.

Camilleri<sup>13</sup> y García Aranda<sup>21</sup> analizaron cementos Portland con una probable aplicación odontológica, los resultados arrojaron que en todos los cementos el principal elemento es calcio, silicio y aluminio, con algunos traza como son magnesio, potasio y sodio,

mientras que García Aranda<sup>21</sup> y Rodríguez<sup>22</sup> detectaron en cementos MTA elementos traza como fósforo, cromo cloro e hierro a pesar de que los cementos eran blancos; coincidimos con estos estudios ya que al usar PIXE como técnica de análisis elemental se logró detectar: cromo, zirconio, hierro y manganeso en el CPB-CA y MTA Angelus®, además de cobre y estroncio en este último; actualmente muchos de los materiales de uso odontológico se les ha agregado ZrO<sub>2</sub> como material de relleno, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de éstos o bien como material radiopaco,<sup>24</sup> por lo que da pauta que en estudios posteriores se logre encontrar relación entre la presencia de este elemento y la mejora de algunas propiedades del cemento.

Belío-Reyes y Bucio<sup>15</sup> realizaron un análisis de DRX detectó como principales fases a través de refinamiento Rietveld: Bismita, Hatrurita, Larnita y Anhidrita, en un porcentaje de 19.8, 51.9, 23.2 y 1.3% respectivamente; mientras que las tres primeras fases también fueron detectadas en nuestro análisis para MTA-A, la fase del sulfato de calcio en el cemento Portland blanco fue diferente, encontrando yeso como parte de la composición básica. Camilleri<sup>13</sup> estudió también por esta técnica diferentes cementos Portland y observó que las principales fases detectadas en el cemento Portland blanco fueron silicato tricálcico (31-0301) y silicato dicálcico (31-0299), en el presente estudio coincide con las fases minerales detectadas; sin embargo, presentan una estructura cristalina diferente, además observamos la ausencia del sulfato de calcio en el MTA Angelus® lo cual debe verse reflejado en el tiempo de fraguado del cemento,<sup>23,24</sup> ya que se sabe que la presencia de yeso en los cementos evitan lo que se conoce como «flash set» o «endurecimiento rápido». La DRX es una excelente técnica para la identificación de fases minerales en materiales cerámicos policristalinos, sería ideal complementar el estudio con la cuantificación de las fases encontradas por medio del método Rietveld.

## CONCLUSIÓN

Bajo la metodología usada en este estudio se concluye que los dos materiales tienen una composición química similar siendo calcio, silicio y aluminio los elementos de mayor porcentaje, la cantidad de Hierro detectado es muy bajo debido a que ambos materiales son cementos blancos y la fase ferrita no se encuentra presente como lo es en los cementos grises. El azufre es detectado en una muy baja cantidad en MTA Angelus® a diferencia del CPB-CA.

Por medio de DRX se observó que dentro de las diferencias más notorias es la ausencia del sulfato de calcio en el MTA Angelus® y la fase Bismita en el CPB-CA, y que las fases minerales presentes en ambos cementos son el silicato dicálcico, silicato tricálcico y aluminato tricálcico.

## Agradecimientos

Se agradece el apoyo otorgado para la realización de este trabajo al Laboratorio Pelletron en el IFUNAM, por el uso del acelerador.

## REFERENCIAS

1. Torabinejad M. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *J Endod.* 1995; 21 (7): 349-353.
2. Wiltbank KB. Effect of selected accelerant on the physical properties of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *J Endod.* 2007; 33 (10): 1235-1238.
3. Camilleri J. Evaluation of selected properties of mineral trioxide aggregate sealer cement. *J Endod.* 2009; 35 (10): 1412-1417.
4. Ford TR, Torabinejad M. Use of mineral trioxide aggregate for repair furcal perforation. *O Surg, Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 1995; 79 (6): 756-763.
5. Moretti AB, Oliveira TM. Mineral trioxide aggregate pulpotomy of a primary second molar in patient with agenesis of the permanent successor. *Int Endod J.* 2007; 40 (9): 738-745.
6. Yasuda Y, Ogawa M. The effect of mineral trioxide aggregate on the mineralization ability of rat dental pulp cells: an *in vitro* study. *J Endod.* 2008; 34 (9): 1057-1060.
7. Torabinejad M, White DJ. Tooth filling material and use, United States Patent & Trademark Office; Patent 1995; 5: 769-638.
8. Camilleri J, Montesin FE. Characterization of Portland cement for use in dental restorative material. *Dent Mater.* 2006; 22 (6): 569-575.
9. Oliveira MG, Xavier CB. Comparative chemical study of MTA and Portland cements. *Braz Dent J.* 2007; 18 (1): 3-7.
10. Camilleri J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The Chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use. *Int Endod J.* 2005; 38 (11): 834-842.
11. Hwang YC, Lee SH. Chemical composition, radiopacity and biocompatibility of Portland cement with bismuth oxide. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2007; 107 (3): e96-e102.
12. Asgary S, Eghbal MJ. Comparison of mineral trioxide aggregate's composition with Portland cement and a new endodontic cement. *J Endod.* 2009; 35 (2): 243-250.
13. Camilleri J. Characterization and chemical activity of Portland cement and two experimental cements with potential for use in dentistry. *Int Endod J.* 2008; 41 (9): 791-799.
14. Herrington C. Quantitative EDS and WDS X-ray microanalysis of semiconductor materials: principles and comparison. *J Electron Microscop.* 1985; 2 (5): 471-479.
15. Belío-Reyes I, Bucio G. Phase composition of ProRoot mineral trioxide aggregate by X-ray powder diffraction. *J Endod.* 2009; 35 (6): 875-878.
16. Govil IM. Proton Induced X-ray Emission: A tool for non-destructive trace element analysis. *Current Science.* 2001; 80: 1542-1549.
17. Pecharsky VK, Zavalij PY. Fundamentals of power diffraction and structural characterization of materials, 2nd Ed., Springer, 2003.

18. Camilleri J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J.* 2007; 40: 462-470.
19. Islam I, Chng HK. X-ray diffraction analysis of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Int Endod J.* 2006; 39 (3): 220-225.
20. Powder Diffraction File. Newtown Square, PA: International Centre for Diffraction Data (ICDD); 2007.
21. García ARL, García GM. Similarities of elemental chemistry and morphology of cements type mineral trioxide aggregate and Portland Cements through the use of scanning electronic microscopy and electron dispersion spectroscopy. *Rev Odon Mex.* 2014; 18 (2): 105-110.
22. Rodríguez RAC, Hernández PG, García GM, García ARL. 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. *Rev Odon Mex.* 2015; 19 (3): 174-180.
23. Tzouvalas G, Dermatas N, Tsimas S. Alternative calcium sulfate-bearing materials as cements retarders. Part I. Anhydrite. *Cement and Concrete Research.* 2004; 34: 2113-2118.
24. Tzouvalas G, Dermatas N, Tsimas S. Alternative calcium sulfate-bearing materials as cements retarders. Part II. FGD Gypsum. *Cement and Concrete Research.* 2004; 34: 2119-2125.

Dirección para correspondencia:  
**Abigail Flores Ledesma**  
E-mail: dra\_abyfl@hotmail.com