ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO AGREGADO TRIÓXIDO MINERAL

C. M. B. Barros[1*], S. V. Oliveira[1], M. C. Silva[1], J. M. Cartaxo[1], M. V. L. Fook
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG – Campina Grande-Pb
Depto de Engenharia de Materiais, Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande.
1* Rua João Silva Pimentel, 407, Bairro Conceição, CEP 58101- 408, Campina Grande - PB
1* criseuda@uol.com.br

RESUMO

Na década de noventa foi introduzido no campo de pesquisa de biomateriais o agregado trióxido mineral (MTA). É um derivado do cimento Portland com propriedades químicas similares e foi inicialmente desenvolvido como um material de enchimento de raiz dentário. Este material tem apresentado características de propriedades mecânicas, físicas e biológicas significativas quando aplicado em meio biológico. Foi utilizado na pesquisa um MTA comercial manipulado com água destilada e propilenoglicol com o objetivo de verificar composição química, bandas de absorção no infravermelho e fases presente nas amostras. O MTA foi caracterizado por FRX, FTIR e DRX. Na fluorescência de raios X foi verificado que o MTA apresenta composição característica de um cimento hidráulico. Por meio do FTIR o MTA manipulado com água apresenta um alargamento nas bandas de absorção na região 1467 e 873 cm-1. Por meio do DRX verificou-se que não existe presença de materiais tóxicos nas fases majoritárias e secundárias.

Palavras – chaves: Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Agregado trióxido mineral.

INTRODUÇÃO

O MTA é um cimento endodôntico tem como indicações clínicas: o capeamento pulpar, pulpotomia (em dentes com ápice radiculares não formados), polpas necrosadas (na forma de “plug” apical), reparação de perfurações radiculares, reabsorção interna, intracanal ou por meio de intervenção cirúrgica, como material retroobturador, tratamento de trepanações radiculares e de furca, indutor de apicificação e apicigênese, material para barreira intracoronária prévia ao clareamento dental, além de estimular a deposição de cemento radicular [(1,2)].

O sucesso deste cimento no processo de reparo tecidual pode estar relacionado com o pH alcalino o que torna o meio inadequado para proliferação bacteriana. O MTA quando em meio aquoso libera íons Ca^{2+} e íons OH^- e a presença destes íons no líquido

tissular parece ter relação direta com a ação antimicrobiana e formação de barreira de tecido mineralizado [3].

Um cimento hidráulico pode ser definido como um material que tem o seguinte comportamento: o componente sólido pode formar uma pasta plástica quando misturado com água ou uma solução aquosa, e ao mesmo tempo resiste a esses líquidos. A pasta perde a sua plasticidade passando um tempo, sua resistência mecânica aumenta progressivamente, alcançando seu valor máximo depois de um período de tempo que pode ser de horas a dias. O cimento Portland e o cimento aluminoso são exemplos típicos desta classe. O gesso, mesmo endurecendo quando misturado com água, não pertence a essa classe devido à sua não-resistência à ação prolongada neste líquido, no qual é solúvel.

Wucherpfening e colaboradores [3] afirmaram, através de dados de difração de raios X, que o MTA era semelhante ao cimento Portland. Outros trabalhos como de Holland e colaboradores [4] Estrela e colaboradores [5] vieram reforçar esta afirmação.

Entretanto, Holland e colaboradores [4,6] analisando os veículos usados na manipulação do MTA constataram que quando manipulado com veiculo aquoso o MTA apresentava dificuldades no preenchimento do canal radicular. Baseado nesse estudo propôs o emprego do propilenoglicol como veiculo de manipulação, obtendo no final do experimento comportamento biológico semelhante ao preparado com água destilada, independente do nível de obturação do canal [7]. Estudo in vitro em retrobturação comprovou a eficácia do propilenoglicol como veículo de manipulação e preenchimento das retrocavidades com o MTA [8].

Cimentos de silicato de cálcio tais como MTA (Agregado trióxido mineral) e derivados de materiais portland, são cimentos hidráulicos composto principalmente de silicato tricálcio, aluminato tricálcio e gesso. Quando hidratado estes componentes hidrofílicos passa por uma série de reações físico-químicas, resultando na formação de um gel nano-poroso de silicato de cálcio hidratado, com uma fração solúvel de portland ou hidróxido de cálcio e aluminato de cálcio de fases hidratadas. Uma importante propriedade é que este pode ser utilizado em ambientes úmidos e molhado, tais como água, sangue e outros fluidos, portanto sendo útil para cirurgia ortopédica e odontológica [9, 10].

Este artigo se atém a verificar a estrutura e composição química do MTA, utilizando as técnicas: difração de raios X, fluorescência de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Agregado Trióxido Mineral, MTA.
- Água destilada.
- Solução de propilenoglicol (Phytofármaco).

Métodos

Manipulação dos veículos

Para preparação do cimento mistura-se o MTA e a solução de propilenoglicol na proporção 1:1 e MTA e água destilada na proporção 1:2. Em seguida foi realizada a manipulação do MTA com os veículos água destilada e solução de propilenoglicol. No G1 a proporção pó líquido, da mistura homogeneizada apresenta um aspecto viscoso e fluido, observa-se que G2 a mistura apresenta um aspecto arenoso semelhante a massa de vidraceiro. E logo após foram colocados individualmente em placas de petri e levado a estufa a 37 ºC e UR 95% durante 24 horas. Os sistemas foram desaglomerados e passado em peneira de malha 200 mesh.

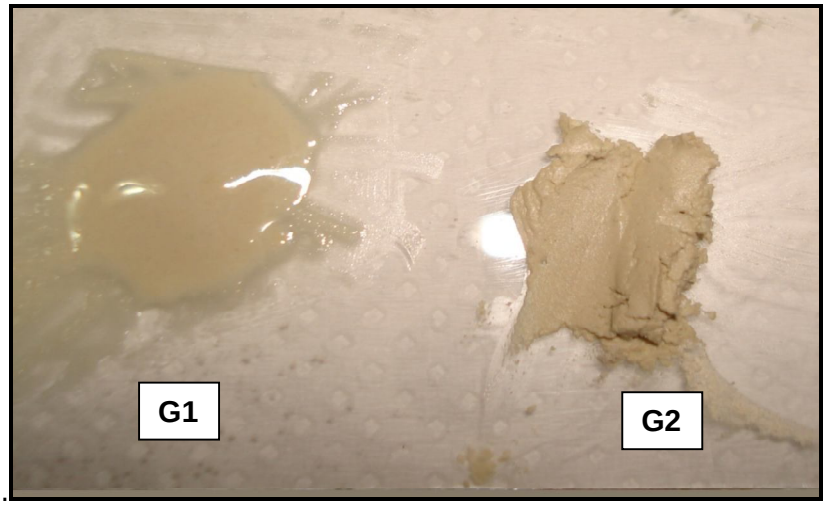


Figura 1: (G1) MTA manipulado com propilenoglicol, (G2) MTA manipulado com água destilada.

Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação Kα do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre

2θ de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Estas análises serão realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG.

Fluorescência de raios X (FRX)

As análises químicas do agregado trióxido mineral foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado será o modelo EDX 700 da marca SHIMADZU pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais/ CCT/UFCG. Esta técnica foi utilizada para verificar as fases majoritárias presente na amostra.

Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR do cimento endodôntico foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm^1 pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. Esta técnica foi utilizada para identificar a presença das bandas características do MTA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de difratometria de raios X foi realizado para identificar as fases do cimento agregado trióxido mineral (MTA) presente nas amostras manipulada com solução de propilenoglicol e água destilada. Os difratogramas apresentados foram comparados com o padrão do banco de dados do JCPDS. O resultado de DRX (Figura 2) apresenta fases majoritárias e secundárias do cimento endodôntico.

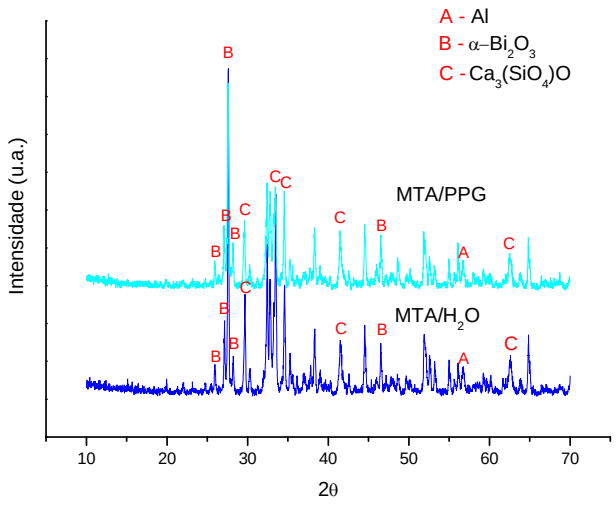


Figura 2: Difratograma de DRX do MTA/H2O e MTA/Propilenoglicol.

Através da análise por difração de raios X as amostras de MTA branco manipulada com propilenoglicol e água destilada apresenta aspecto cristalino, as fases majoritárias são o silicato de cálcio [$Ca_3(SiO_4)O$] correspondente a ficha cristalográfica 73-2077 e a fase alfa do óxido de bismuto [α-Bi_2O_3] de ficha 76-1730. Como fase secundária foi identificada traços de alumínio [Al] ficha 1-1180. As demais fases cristalinas presentes em menor porcentagem, não puderam ser identificadas com maior precisão na associação dos minerais devido a presença de picos de difração na região da fase amorfa.

Percebe que por meio da técnica de DRX aparentemente não existem diferenças entre as fases do cimento MTA manipulado com água destilada e o manipulado com solução de propilenoglicol apenas que no MTA com água destilada apresenta picos mais intensos.

A Tabela 1 apresenta a composição química de óxidos normalizada a 100% para o MTA branco manipulado conforme o fabricante e o MTA manipulado com solução de propilenoglicol.

Tabela 1: Análise química por fluorescência de raios X do MTA branco e MTA branco manipulado com água destilada (MTA+H_2O) e MTA branco manipulado com solução de propilenoglicol.

Componentes encontrados	**Teores nas amostra de MTA branco (%)**		
	MTA	**MTA+H_2O**	**MTA+PPG**
CaO	60,546	64,942	59,855
SiO_2	18,596	15,850	15,899
Bi_2O_3	14,963	15,643	18,756
Al_2O_3	5,001	3,000	4,285
Fe_2O_3	0,301	0,033	0,363
K_2O	0,264	-	0,345
SrO	0,183	0,211	0,305
PtO_2	0,146	0,321	0,192

Ao observa a Tabela 1 verifica-se que a manipulação do MTA tanto com água destilada quanto com a solução de propilenoglicol modifica o percentual dos elementos químicos cálcio (CaO), silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), potássio (K_2O), estrôncio (SrO) e platina (PtO_2). Se a variação do percentual for bastante significativa, provavelmente interfira na propriedade do material. Como por exemplo, o teor de bismuto (Bi_2O_3) no MTA branco puro é 14,963%, no MTA manipulado com água destilada é 15,643% e no MTA manipulado com solução de propilenoglicol é 18,756%. Logo se percebe que a solução de propilenoglicol aumenta o teor de bismuto, aumentando a radiopacidade do material.

O potássio não foi detectado quando o MTA puro foi manipulado com água, devido este ter propriedades adesivas e ser bastante solúvel em água, e o seu percentual na amostra ser menor que 1% em peso.

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para verificar as bandas de absorção de MTA, MTA manipulado com solução de propilenoglicol e água destilada. É uma análise complementar à análise de difração de raios X.

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma ferramenta importante para uma avaliação qualitativa da presença de grupos inorgânicos e orgânicos.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier da amostra do MTA branco.

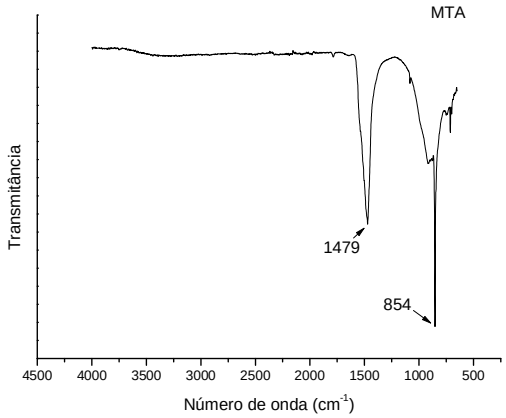
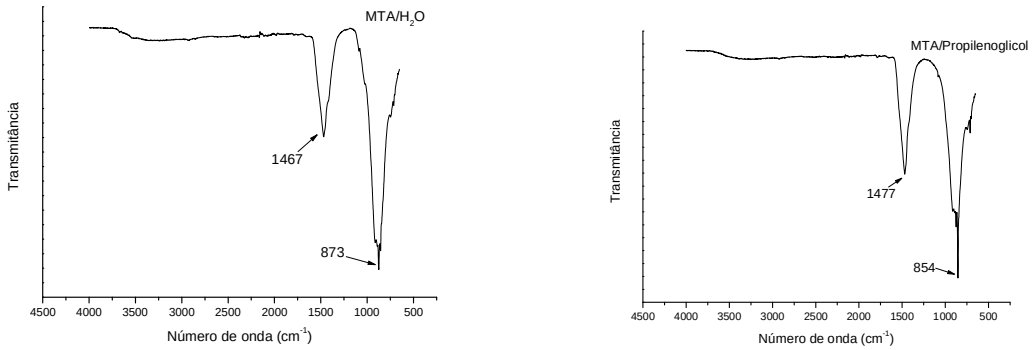


Figura 3: FTIR do MTA branco puro.

A amostra de MTA branco caracterizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresenta bandas de absorção nas regiões 1479 cm^{-1} referente a estiramento de sílica e em 854 cm^{-1} ocorre ligação da vibração fosfato fora do plano.

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier da amostra do MTA branco manipulado com água destilada (Figura 4a) e MTA branco manipulado com solução de propilenoglicol (Figura 4b).



(a) (b)

Figura 4: FTIR do MTA manipulado com água destilada (a) e MTA manipulado com propilenoglicol (b).

As bandas de absorção referente aos espectros de MTA manipulado com água destilada são mais alargadas que as bandas de absorção do MTA puro, material controle da pesquisa. O alargamento confirma a presença H_2O em sua constituição. Sendo que os espectros de MTA manipulado com água destilada apesar do alargamento das bandas, possuem semelhança com os espectros do material controle. A amostra apresenta pico na região 1467 cm^{-1} referente a estiramento de sílica e em e 873 cm^{-1} ocorre ligação da vibração P-O fora do plano.

A Figura 4b apresenta dado referente ao espectro do MTA manipulado com solução de propilenoglicol, aparecem bandas de absorção no infravermelho na região 1477 e 854 cm^{-1} que são bandas característica do próprio material como se pode observar na Figura 3. Os espectros do MTA manipulado com solução de propilenoglicol também apresentam semelhança com o material de controle.

CONCLUSÕES

Por meio do DRX foi verificado que aparentemente não existe diferença entre os espectros de DRX do MTA branco manipulado com água destilada e o manipulado com solução de propilenoglicol, com também não foi observado nas amostras a presença de minerais tóxicos que comprometam a sua utilização em procedimentos médico-odontológico. Verificou por fluorescência de raios X que os cimentos endodônticos experimentais apresentam composições característica de um cimento hidraúlico. Pode-se comprovar a presença de elementos específicos do cimento, como cálcio (CaO) e sílica (SiO_2). Por FTIR percebe-se que as

amostras de MTA apresentam bandas de absorção referente ao estiramento de sílica e a vibração de fosfato fora do plano.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa de pós-graduação de ciências e engenharia de pelo apoio financeiro e ao 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TORABINEJAD, M.; HONG, C. V.; Mc DONALD, F.; PITT FORD, T. R. Physical and chemical properties of a new root-end filing material. ***Journal of Endodontics***, Baltimore, v. 21, n. 7, p. 349-353, 1995.

2. REEH, E. S, COMBE, E. C. New core and sealer materials for root canal obturation and retrofilling. ***Jounal Endodontics***, v. 28, n. 7, p. 520-3, 2002.

3. WUCHERPFENING, A. L.; GREEN, D. B**.** Mineral trioxide vs Portland cement: two biocompatible filling materials. ***Journal of endodontics***, Chicago, v.25, n.4, p.308, 1999.

4. HOLLAND J. R.; OTOBONI FILHO, J. A.; DE SOUZA, V.; NERY, M. J.; BARNABE, P. F. E; DE ZAN JUNIOR, E. Mineral trioxide aggregate repair of lateral root perforations. ***Journal of Endodontics***, Chicago, v. 27, n.4, p. 281-284, 2001.

5 ESTRELA, C.; BAMMANN, L. L.; ESTRELA, C. R.; SILVA, R. S.; PÉCORA, J. D. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste and dycal. ***Brazilian Dental journal***, Ribeirão Preto, v.11, n.1, p.3-9, 2000.

6 HOLLAND, R.; DE SOUZA, V.; NERY, M. J.; OTOBONI FILHO, J. A.; BERNABÉ, P. F. E.; DEZAN JUNIOR, E. Reaction of dogs' teeth to root canal filling with mineral trioxide aggregate or a glass ionomer sealer. ***J Endod*****,** Baltimore, v.27, n.11, p.728-730, Nov. 1999.

7. HOLLAND, R.; MAZUQUELI, L.; DE SOUZA, V.; MURATA, S. S.; DEZAN JUNIOR, E.; SUZUKY, P. Influence of the type of vehicle and limit of obturation on apical and periapical tissue response in dogs' teeth after root canal filling with mineral trioxide aggregate*.* ***J Endod***, Baltimore, v.33, n.6, p.693-697, June 2007.

8. BARROS, C. M. B. ***Avaliação do selamento apical em retrobturação através do MTA incorporado com diferentes veículos e materiais***. p.73, Natal – RN: Universidade Potiguar – Dissertação de Mestrado, 2008.

9. GANDOLFI, M. G.; CIAPETTIB, G.; TADDEIC, P.; PERUTB, F.; TINTI, A.; CARDOSO, M. V.; MEERBEEKD, B. V.; PRATI, C. Apatite formation on bioactive calcium-silicate cements for dentistry affects surface topography and human marrow stromal cells proliferation. ***Dental Materials***. v.26, p.974-992, 2010.

10. CAMILLERI J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. ***J. Int Endod***, v.40, p.462, 2007.

INFRARED SPECTROSCOPY IN THE REGION X-RAY DIFFRACTION AND THE MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE

ABSTRACT

In the nineties was introduced into the search field of biomaterials to mineral trioxide aggregate (MTA). It is a derivative of Portland cement with similar chemical properties and was initially developed as a root filling material in dentistry. This material is presented characteristics of mechanical, physical and biological meaningful when applied to biological environment. It was used to search a commercial MTA manipulated with distilled water and propylene glycol in order to verify chemical composition, infrared absorption bands and stages in the samples. The MTA has been characterized by XRF, XRD and FTIR. In X-ray fluorescence was found that the MTA has a characteristic composition of hydraulic cement. Through FTIR MTA mixed with water presents an enlargement in the absorption bands in the region 1467 and 873 cm-1. By means of XRD showed that there is no presence of toxic materials in the majority and secondary phases.

Keywords: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Mineral trioxide aggregate.