

Cementos odontológicos a base de Poli (ácido acrílico) y wollastonita

G. VARGAS GUTIÉRREZ, J. MÉNDEZ NONELL, L. LÓPEZ OJEDA, P. N. DE AZA*, S. DE AZA*

Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo. México

*Instituto de Bioingeniería. Universidad Miguel Hernández. Elche (Alicante). España

*Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). 28040 Cantoblanco, Madrid. España

Los cementos de polialcanoatos o ionómeros de vidrio son materiales que han sido utilizados con éxito durante más de 20 años en trabajos de odontología. Un problema que presentan dichos cementos es la liberación de iones Al^{3+} al medio fisiológico, lo que puede dar lugar a daños irreversibles en los pacientes.

Con el propósito de evitar dicha liberación, se han preparado y caracterizado cementos obtenidos a partir de la reacción entre el ácido poliacrílico y la wollastonita ($CaSiO_3$) en una solución acuosa de ácido tartárico.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que estos cementos alcanzan resistencias a la compresión similares a las de los cementos de polialcanoato o ionómeros convencionales. Adicionalmente, los cementos resultantes son biocompatibles y bioactivos.

Palabras clave: cementos de ionómero vítreo, cementos de polialcanoato, biomateriales, cementos dentales, materiales dentales.

Dental cements from polyacrylic acid and wollastonite

The glass ionomer cements have been used successfully in dentistry for more than 20 years. A problem of these cements is the release of Al^{3+} ions to the physiological medium, being able to cause irreversible health problems to the patients.

With the purpose of avoiding this problem, cements, from the reaction between the polyacrylic acid and wollastonite ($CaSiO_3$) in a water solution of tartaric acid, have been obtained and characterized.

The results have shown that these cements reach compression strength values similar to those of the conventional cements of vitreous polyalqueonate. Additionally, the obtained cements are biocompatible and bioactive.

Keywords: glass ionomer cements, glass-polyalqueonate cements, biomaterials, dental cements, dental materials.

1. INTRODUCCIÓN

La formación de un cemento de polialcanoato vítreo depende de la capacidad del vidrio o del material vitrocerámico para liberar cationes en presencia de soluciones ácidas de compuestos orgánicos. Para ello se requiere que la red del vidrio se descomponga completamente. Los vidrios más comunes, para este fin, se preparan a partir de los sistemas $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ y $SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2$. Para relaciones Al/Si mayores de 0,5 dichos vidrios se descomponen fácilmente en soluciones ácidas, liberando iones formadores del cemento (1). Por otro lado, el poli(ácido acrílico) presenta la ventaja de poder formar complejos iónicos y sus sales presentan efectos antibacterianos. Los polvos de vidrio reaccionan con el poli(ácido acrílico) en un medio acuoso dando lugar a la formación de un hidrogel salino. El fraguado y la dureza de los cementos de polialcanoato vítreo se producen por la transferencia de los iones metálicos del vidrio hacia el ácido poliacrílico causando la gelación en el medio acuoso. La química del fraguado del cemento ha sido bien descrita por Wilson (1,4), Smith (2), y Nicholson (3).

Los cementos de polialcanoato vítreo son materiales que han sido usados con éxito, desde hace más de 20 años, en trabajos de odontología en aplicaciones tales como: relleno de cavidades dentales, agentes de adhesión para fijación de

coronas, fijación de artículos usados en ortodoncia, fijación de implantes, cementos óseos en cirugía reconstructiva, etc. Dichos cementos son biocompatibles, exhibiendo gran facilidad de moldeo en una amplia variedad de formas, adhiriéndose químicamente al esmalte, dentina y hueso y mostrando un buen potencial osteoconductor (1,2). Sin embargo, un problema que aún está por resolver, en dichos cementos, es la liberación de iones Al^{3+} al medio fisiológico, lo que puede dar lugar a problemas de salud irreversibles en los pacientes, tal como el Alzheimer (5).

Debido a ello, se hace necesario desarrollar otros materiales alternativos, diferentes a los vidrios con altos contenidos de alúmina, que reduzcan el riesgo de daño para el organismo humano. Con este propósito y teniendo en cuenta resultados previos sobre la bioactividad y solubilidad de la wollastonita (6), en el presente trabajo se estudia la formación de cementos odontológicos a partir de la reacción entre la wollastonita y el poli(ácido acrílico) en una solución acuosa de ácido tartárico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Wollastonita ($CaSiO_3 = w$).- La wollastonita utilizada fue una wollastonita natural, suministrada por la compañía Vanderbilt (Vansil® W40), constituida fundamentalmente por α -wollastonita 2M, polimorfo de baja temperatura (7), con pequeñas cantidades de calcita y dióxido, cuyo análisis químico se presenta en la Tabla I. El material recibido se sometió a diferentes ciclos de molienda en un molino planetario con tarros y bolas de ágata, hasta que el tamaño medio de partícula, determinado mediante difracción de rayos láser, fue menor de $3 \mu m$, tal como fue sugerido por trabajos previos (8).

TABLA I.- ANÁLISIS QUÍMICO DE LA WOLLASTONITA VANSIL® W40

COMPONENTES	% EN PESO
CaO	44,3 ± 0,2
SiO ₂	50,1 ± 0,2
Al ₂ O ₃	0,75 ± 0,01
MgO	1,99 ± 0,01
Na ₂ O	0,24 ± 0,002
K ₂ O	0,069 ± 0,001
P ₂ O ₅	0,077 ± 0,003
MnO	0,026 ± 0,003
Fe ₂ O ₃	0,14 ± 0,004
SrO	0,041 ± 0,002
BaO	0,043 ± 0,001
ZnO	0,012 ± 0,002
SO ₃	0,015 ± 0,002
P. C (1000 °C)	2,13 ± 0,01
TOTAL	99,93
SiO ₃ /CaO	1,06

TABLA II.- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE LOS CEMENTOS DE WOLLASTONITA / POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) (W / APA) DESPUÉS DE 8 DÍAS DE MADURACIÓN

Relación w / apa	Relación (w / apa) / sol.acuosa	Resistencia a la compresión (σ) en MPa						Valor Promedio σ_c (MPa)	Desviación Estándar (MPa)
		12,6	17,2	19,9	15,9	20,1	17,4		
2:1	1:1	12,6	17,2	19,9	15,9	20,1	17,4	17,2	2,8
2,5:1	1:1	17,9	21,4	14,5	19,3	18,9	17,5	18,2	2,3
3:1	1:1	50,2	54,1	57,6	50,8	55,9	49,1	53,0	3,4

Poli(ácidoacrílico) ($[-CH_2-CH(CO_2H)]_n = apa$). Suministrado por la compañía Sigma-Aldrich en forma de solución con 35% en peso de agua y un peso molecular promedio (Mw) de 100.000. Puesto que para la formulación de las pastas de cemento se requiere tenerlo en forma de polvo, la solución se sometió, para su secado, a liofilización a $-45^\circ C$ durante un tiempo de 20 horas.

Ácido tartárico ($HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH = at$). Suministrado, igualmente, por Sigma-Aldrich.

2.2 Preparación y caracterización de las pastas de cemento.

Las pastas de cemento se prepararon mezclando los polvos de wollastonita y de poli(ácidoacrílico) con la solución acuosa de ácido tartárico, utilizando un vidrio de reloj y una micro-espátula. La adición de la solución acuosa de

ácido tartárico se realizó con una micro-pipeta. El peso de la wollastonita (w) mas el de apa, en base seca, de cada probeta, fue aproximadamente de 0,5 gramos. La concentración de ácido tartárico en la solución acuosa fue del 10 % en peso y las relaciones w/apa consideradas fueron las siguientes: 2:1; 2,5:1 y 3:1. La relación (w+apa) / solución acuosa se mantuvo constante en un valor de 1:1 en base a pruebas preliminares, en las que se observó que con dicha relación se prevenía la formación de poros.

Las probetas se dejaron fraguar durante 24 horas, después de lo cual fueron desmoldadas e introducidas en una incubadora a $37^\circ C$ y 95 % de humedad relativa por diferentes tiempos de curado, de acuerdo al diseño de experimentos. Posteriormente fueron sometidas a los ensayos de resistencia a la compresión de acuerdo con la Norma ISO 9917 (9). Para cada formulación de cemento se prepararon 6 probetas.

A la vista de los resultados, se seleccionó la composición que presentaba la mejor resistencia a la compresión para evaluar la influencia del tiempo de curado sobre dicha resistencia. Los tiempos considerados fueron: 1, 8, 15 y 28 días. A continuación, las probetas fueron estudiadas mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (EIRTF) y por microscopía electrónica de barrido con microanálisis por dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX), para determinar la naturaleza y la microestructura de los productos de reacción.

Finalmente, para determinar la bioactividad de los cementos obtenidos, se siguió el procedimiento descrito por P. N. De Aza y col. (10), sumergiendo dos probetas cilíndricas de 4 mm de espesor por 6 mm de diámetro en 40 mililitros de suero fisiológico artificial (SFA) (11) a una temperatura de $37^\circ C$ durante 8 y 28 días respectivamente. Posteriormente, dichas probetas, después de secas a $60^\circ C$ durante 24 horas, fueron estudiadas mediante MEB-EDX en el modo ambiental.

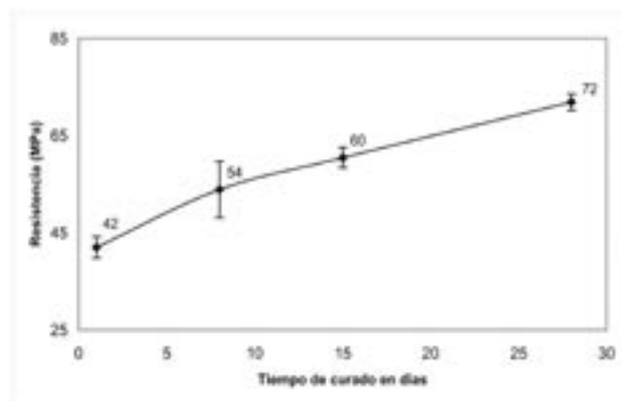


Fig. 1.- Resistencia a la compresión de las probetas del cemento (w / apa) = 3:1 en función del tiempo de curado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla II se presentan los valores de la resistencia a la compresión a los 8 días de curado en las condiciones de temperatura y de humedad relativa previamente expuestas. Como se puede observar, las mayores resistencias las mostraron las probetas con una relación w/apa de 3:1, presentando un valor promedio de 53,0 MPa con una desviación estándar de 3,4 MPa.

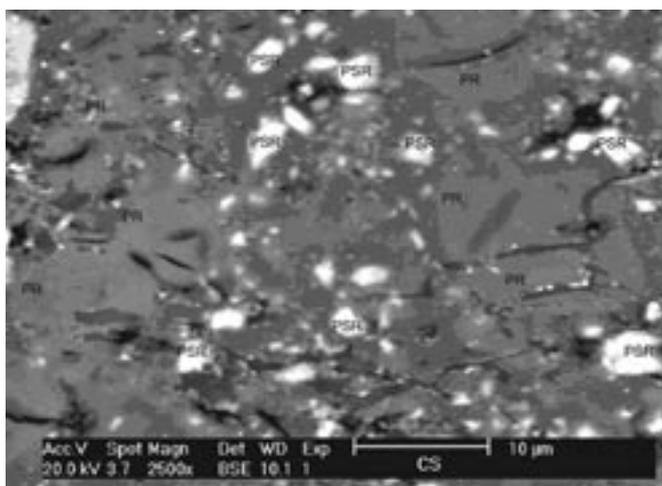


Fig. 2.- Microfotografía de MEB de una probeta del cemento (w/apa) = 3:1 después de 8 días de curado (x 2500).

El efecto del tiempo de maduración sobre la resistencia mecánica a la compresión, para las probetas con una relación (w/apa) = 3:1, se expone en la Figura 1. En dicha figura, los datos corresponden a los valores promedios de 8 probetas para cada tiempo de curado así como su desviación estándar en forma de barras de error. Se puede observar que la resistencia a la compresión aumenta con el tiempo de maduración siguiendo una curva con una tendencia del tipo $t^{1/2}$. Este hecho sugiere un mecanismo de reacción, entre la wollastonita y el apa, controlado por difusión. El valor máximo alcanzado al cabo de los 28 días fue, tal como se expone en la Figura 1, de 72 MPa, valor que cumple con la resistencia requerida para aplicaciones dentales según la norma ISO 9917 (9).

En la Figura 2, obtenida por MEB en la modalidad de electrones retrodispersados, se muestra la microestructura que presenta la superficie pulida de una probeta del cemento (w/apa) = 3:1 después de 8 días de curado. Como se puede observar, el cemento resultante es un material compacto, libre de grietas superficiales, donde se observan claramente tres fases diferentes: las zonas blancas son áreas de partículas de wollastonita sin reaccionar (PSR); las áreas grises son partículas que han empezado a reaccionar (PR) y las áreas más oscuras corresponden a la matriz formada por el producto de la reacción entre el poli(ácido acrílico) y la wollastonita.

En las microfotografías de la Figura 3 se pone de manifiesto como va evolucionando la microestructura del cemento en función del tiempo de curado. Se puede observar como la proporción de matriz orgánica-inorgánica, producto de la reacción entre el apa y la w, se va incrementando, dando lugar a un material más homogéneo, lo que parece justificar el incremento de la resistencia mecánica a la compresión observado en las pastas de cemento (Figura 1) en función del tiempo de maduración.

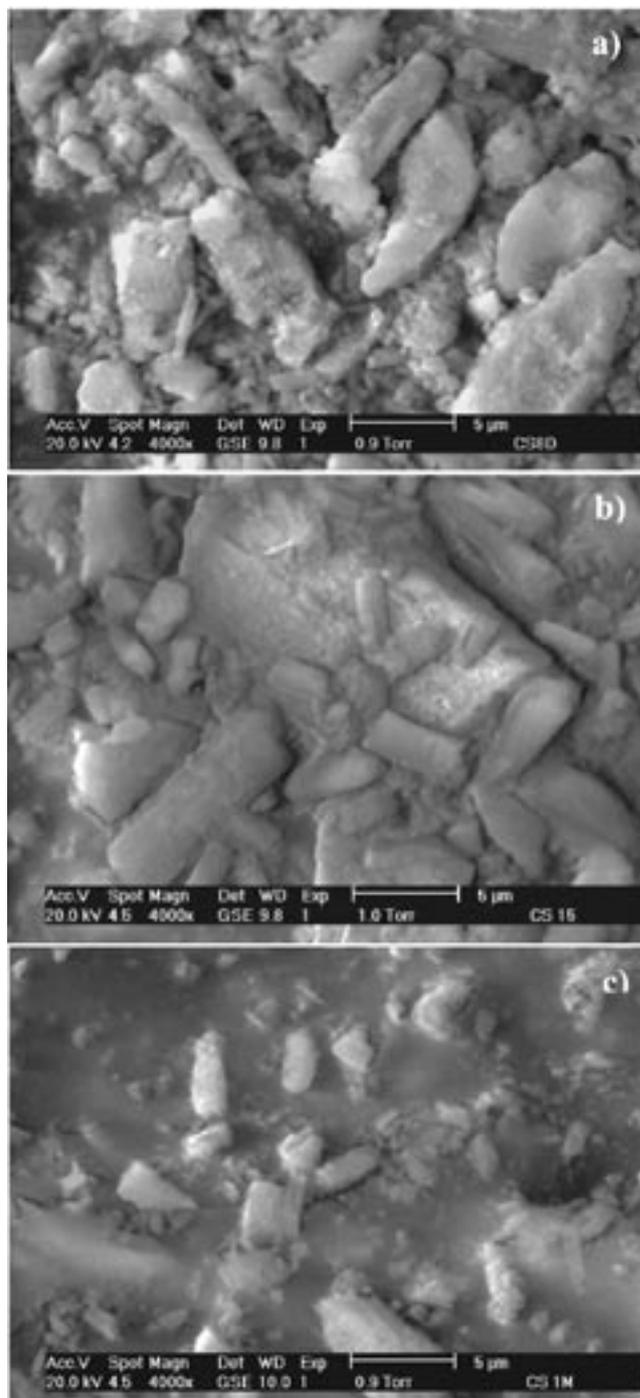


Fig. 3.- Microestructuras de MEB de las pastas de cemento (w/apa) = 3:1 a diferentes tiempos de curado: a) 8 días, b) 15 días y c) 28 días. (x 4000).

TABLA III.- MICROANÁLISIS POR EDX DE LOS CEMENTOS A DIFERENTES TIEMPOS DE MADURACIÓN (VALORES PROMEDIO EN % EN PESO)

Elemento	Partícula Blanca	Partícula Gris	Matriz
Análisis a 8 días			
Si	49,88	40,90	34,46
Ca	48,12	56,27	63,15
Análisis a 15 días			
Si	42,59	39,88	26,39
Ca	50,53	56,13	72,00
Análisis a 28 días			
Si	36,08	40,65	26,37
Ca	63,14	59,35	73,63

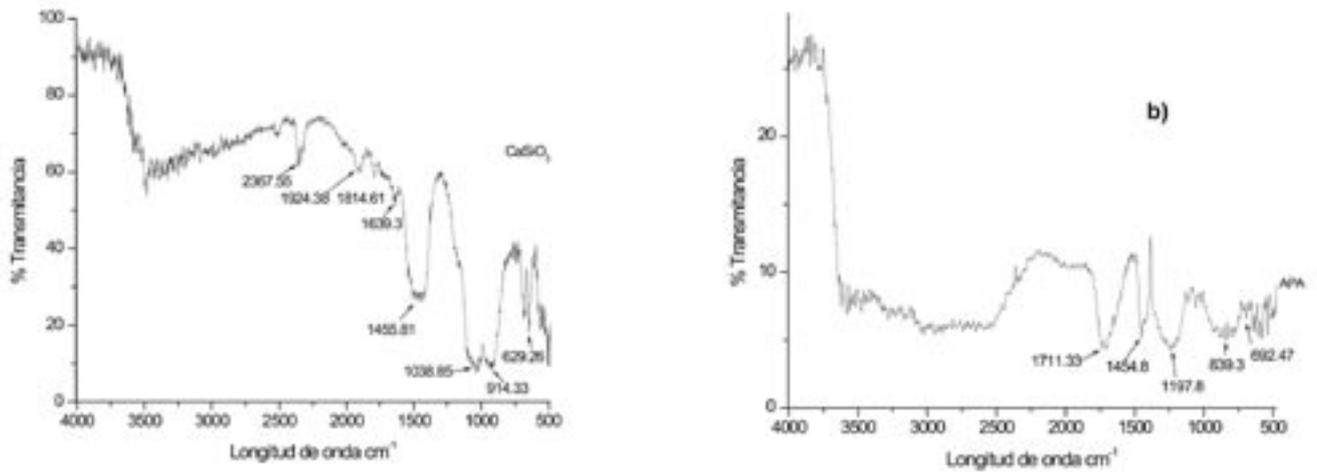


Fig. 4.- Espectros de EIRTF de la muestra de wollastonita (a) y del poli(ácido acrílico) (b).

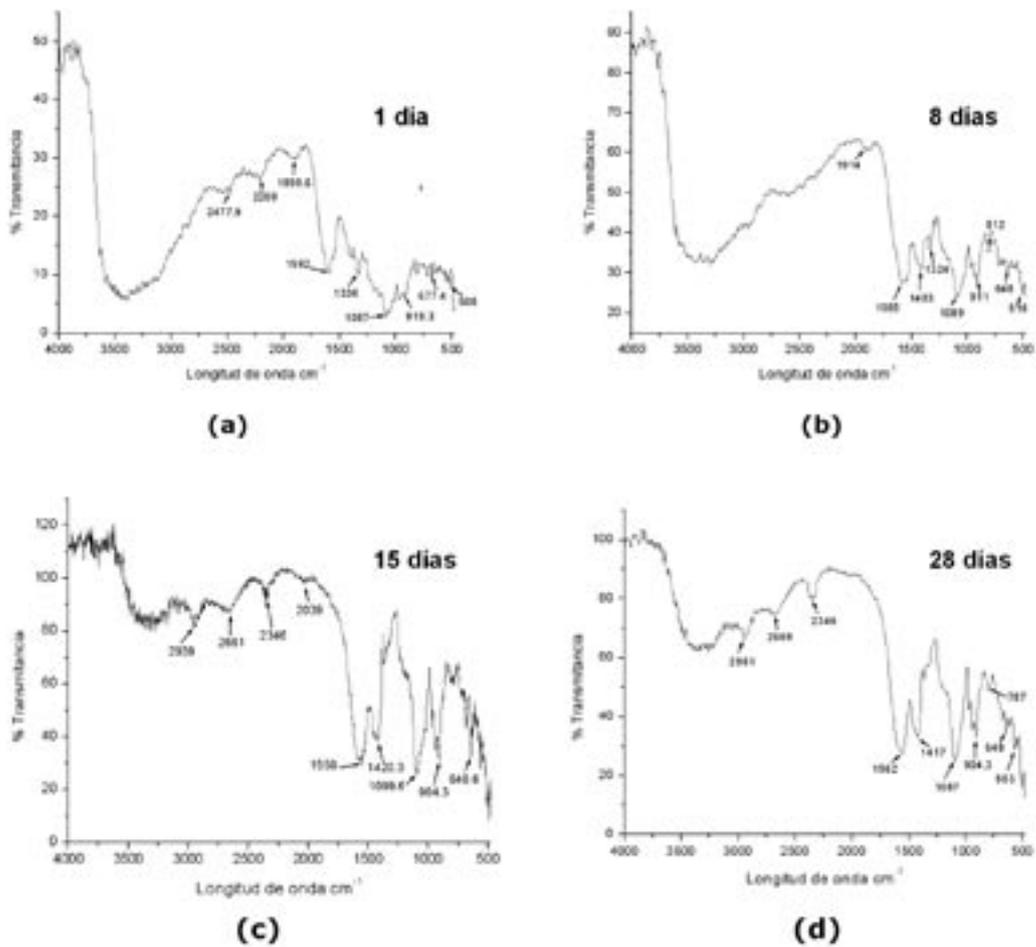


Fig. 5.- Espectros de EIRTF del cemento (w/apa) = 3:1 a diferentes tiempos de curado.

En la Tabla III se muestran los resultados del microanálisis por EDX efectuados sobre las probetas a 8, 15 y 28 días de curado. Es posible observar, en dicha tabla, un enriquecimiento en calcio de la matriz con respecto a las partículas, lo que parece indicar que el elemento más básico, en este caso el calcio, reacciona con el ácido poliacrílico, preferentemente al silicio, formando un gel fundamentalmente de poliacrilato cálcico, tal como se justifica a continuación mediante EIRTF.

En la Figura 4 se muestran, a efectos comparativos, los espectros de transmitancia de EIRTF de la wollastonita y del apa, mientras en la en la Figura 5 se exponen cuatro espectros EIRTF del cemento (w/apa) = 3:1 a diferentes tiempos de curado: (a) 1 día, (b) 8 días, (c) 15 días y (d) 28 días. Es posible observar que, en todos los espectros, han desaparecido las bandas más características de la wollastonita a 1456, 1039 y 914 cm^{-1} respectivamente, así como las señales correspondientes al apa a 1711, 1455 y 1198 cm^{-1} , lo que pone de manifiesto que todo el apa ha sido consumido por la reacción con la wollastonita desde los inicios de la reacción de fraguado. Las señales que aparecen aproximadamente a 1085 cm^{-1} son atribuibles a las vibraciones Si-O que provienen muy probablemente del gel de sílice en la matriz e igualmente las señales que aparecen entre 1550 a 1612 cm^{-1} aproximadamente son atribuidas a los modos de vibración C-O de las sales de poliacrilato de calcio (12). Estas últimas son más intensas a 15 y 28 días, lo cual es un indicador de la evolución de los productos de reacción en función del tiempo de curado.

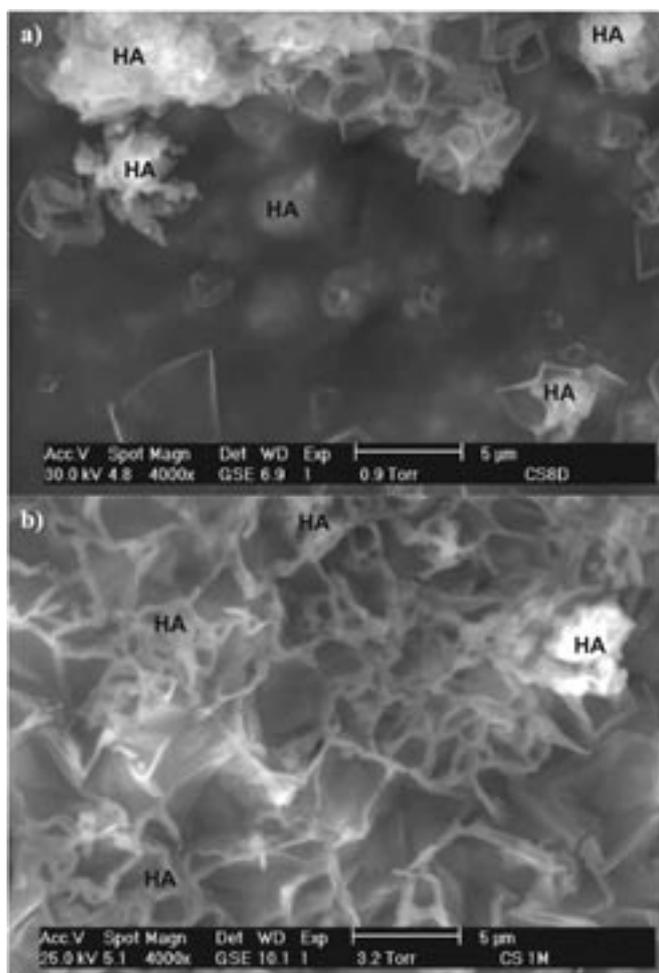


Fig. 6.- Microfotografías de MEB de las superficies del cemento (w/apa) = 3:1 después de su inmersión en SFA durante: a) 8 días y b) 28 días.

En la Figura 6 se muestran dos microfotografías, obtenidas por MEB, de la superficie del cemento (w/apa) = 3:1 después de su inmersión en SFA durante 8 y 28 días respectivamente. El microanálisis puntual y en micro-áreas, mediante EDX, puso de manifiesto que los depósitos observados sobre la superficie de las probetas, estaban constituidos únicamente por calcio y fósforo, lo que confirma que dichos depósitos corresponden, muy probablemente, a un fosfato cálcico tipo hidroxiapatito (HA), lo que corrobora, por otro lado, su típica morfología, análoga a la descrita, por diferentes autores (13, 14), para las capas de HA formadas sobre la superficie de muy diversos materiales bioactivos después de su inmersión en SFA.

Las pruebas de solubilidad en SFA mostraron una fácil liberación de iones Ca^{2+} al medio (311 ppm después de 28 días de inmersión). Los resultados parecen sugerir, que el mecanismo de formación de los depósitos de hidroxiapatito es análogo al descrito por P.N. De Aza y col. (15) para la pseudowollastonita en SFA y que dichos autores hacen extensivo a todos los vidrios y vitrocerámicos de silicato bioactivos estudiados hasta el presente. Es decir, el mecanismo de reacción se inicia a través de un intercambio iónico de $2\text{H}_3\text{O}^+$ del SFA por un ión Ca^{2+} de la red del poliacrilato cálcico. Este intercambio induce un incremento de pH en la interfase poliacrilato cálcico/SFA hasta valores superiores a 7,5. Estas condiciones determinan que los iones Ca^{2+} , liberados al medio, reaccionen en la interfase con los iones PO_4^{3-} y los iones OH^- del SFA con la consiguiente precipitación de hidroxiapatito.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que es posible obtener cementos odontológicos a partir de la reacción entre el poli(ácido acrílico) y la wollastonita en una solución acuosa de ácido tartárico. La reacción tiene lugar mediante la formación de un poliacrilato cálcico y un gel de sílice.

Dichos cementos presentan resistencias a la compresión similares a las de los cementos de polialcanoato vítreo convencionales, no presentando su inconveniente de liberar iones aluminio al medio fisiológico. Sin embargo, se requiere que la resistencia máxima se alcance en las primeras horas después de iniciada la reacción y en este sentido se sigue investigando.

Al igual que la wollastonita, el cemento resultante es biocompatible y bioactivo, como resultado de la formación de una capa de tipo hidroxiapatito sobre su superficie cuando se sumerge en un suero fisiológico artificial.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por CICYT-MAT - 2003 - 08331 - C02 - 01 - 02

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Crisp, A. J. Ferner, B. G. Lewis, A. D. Wilson. «Properties of improved glass ionomer cement formulations». *Journal of Dentistry*, (3) 125-30 (1975)
2. D. C Smith. «Development of glass-ionomer cement systems». *Biomaterials*, (19) 467-78 (1998)
3. J. W. Nicholson. «Chemistry of glass - ionomer cements: a review». *Biomaterials*, Elsevier, 19, 485-494 (1998)
4. T. I. Barry, D. J. Clinton and Wilson A.D. «The structure of a glass - ionomer cement and its relationship to the setting process». *Journal of Dentistry*, 58, 1072 - 79 (1979)

5. A. Campbell., «The potential role of aluminium in Alzheimer's disease». *Nephrol Dial Transplant*, 17 [Suppl 2]: 17- 20 (2002)
6. P. N. De Aza, F. Guitián and S.De Aza. «Bioactivity of Wollastonite Ceramics: In Vitro Evaluation», *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31 (8), 1001-05 (1994).
7. W. A. Deer, R. A. Howie, & J. Zussman.«Wollastonite» en *An Introduction to The Rock Forming Minerals*, 2ª edition, pp. 203-207, 1992, Pearson Education Limited, Edinburgh, Gate, Harlow, Essex Cm 20 2JE, Inglaterra.
8. J. de D. Mendez, «Estudio para la optimización de las propiedades de un biocemento». Tesis de maestría. Cinvestav, Unidad Saltillo (México), Marzo 2003.
9. Estándar ISO 9917:199 (E). 1-3 «Dental Water-based cements: 1993/05/01»
10. P. N. De Aza, Z. B. Luklinska, M. R. Anseau, M. Hector, F. Guitián, and S. De Aza. «Reactivity of a wollastonite-tricalcium phosphate bioeutectic ceramic in parotid saliva», *Biomaterials* 21(17), 1735-41 (2000).
11. M. H. Kim, T. Miyazaki, T. Kokubo, T. Nakamura. «Revised Simulated Body Fluid», Vols. 192-195, 47-50 (2001) en *Key Engineering Materials, Proceedings of the 13th Int. Symp. On Ceramics in Medicine*, Bologna, Italy, 22-26 Nov. (2000) pp 47-50 (2001).Trans Tech Publications, Switzerland.
12. S. Crisp, M. A. Pringuer, D. Wardleworth, and A. D. Wilson, , «Reactions in glass Ionomer Cements: An Infrared Spectroscopy Study», *Journal of Dentistry* 6, 1414-19 (1974).
13. L.L. Hench, , «Bioceramics: From Concept to Clinic», *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[7] 1487-510 (1991).
14. E.C. Shors, and R.E. Holmes. «Porous Hydroxyapatite» pp. 181-198 in *An Introduction to Bioceramics*, Editors L.L. Hench and J. Wilson, Published by World Scientific, 1993, ISBN 981-02-1400-6.
15. P.N. De Aza, F. Guitian, A. Merlos, E. Lora-Tamayo, S. De Aza. «Bioceramics-Simulated body fluid interfaces: pH and its influence on Hydroxyapatite formation». *J Mater Sci Materials in Medicine* 7(7): 399-402 (1996).

Recibido: 26.12.04
 Aceptado: 27.01.05

