



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS MÉDICAS, ODONTOLÓGICAS Y DE LA
SALUD**

**“INFLUENCIA DE WOLLASTONITA Y VIDRIO BIOACTIVO
EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE UN CEMENTO DENTAL
TIPO PORTLAND”.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

ABIGAILT FLORES LEDESMA

TUTORES: Dr. FEDERICO H. BARCELÓ SANTANA
Dr. LAURO BUCIO GALINDO

MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mis papás Irma y Miguel, a mi hermano Mauricio por el apoyo y confianza que siempre me han dado, por creer en mí.

Al Dr. Federico H. Barceló y al Dr. Lauro Bucio por su experiencia, enseñanza y dedicación en estos años de aprendizaje.

A Emmanuel, por estar a mi lado y ser mi apoyo durante todo este tiempo.

A todos los laboratorios que en algún momento formaron parte de esta investigación:

- Laboratorio de Biomateriales Dentales, FOUNAM, a todos y cada uno de las personas que estuvieron presentes apoyándome y ayudándome, en especial a la Dra. Teresa Baeza, al Dr. Miguel Angel Araiza y al Dr. Carlos Álvarez.
- Laboratorio de Estado Sólido, IFUNAM, a Eréndira Martínez por su ayuda en el equipo de calorimetría y a Leticia Trejo por su apoyo y atenciones.
- Laboratorio del Acelerador Pelletron, IFUNAM, en especial al Dr. José Luis Ruvalcaba por su ayuda incondicional en todo momento, así como a Karim López y Francisco Jaimes.
- Laboratorio de Microscopía, IFUNAM, principalmente al Dr. Jesús Arenas por todo el apoyo brindado, a Jacqueline Cañetas por su asistencia en SEM.
- Al CCADET, esencialmente al Dr. Ocotlán Flores y la Dra. América Vázquez por sus enseñanzas, paciencia y apoyo.



Índice

Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción.	3
Capítulo 1: MTA y cemento Portland	4
1.1 MTA	5
1.1.1 Aplicaciones clínicas.....	5
1.1.2 Composición química del MTA.	6
1.1.3 Propiedades físicas	8
1.1.3.1 Tiempo de endurecimiento.	8
1.1.3.2 Solubilidad.	9
1.1.3.3. Resistencia a la compresión.....	9
1.1.3.4 Radiopacidad.....	10
1.1.3.5 Sellado apical, microfiltración.	10
1.2 Cemento Portland.....	12
1.2.1 Composición cemento.	13
1.3 Mecanismos de hidratación	14
Capítulo 2: Vidrio bioactivo y wollastonita	15
2. Vidrios y cerámicas bioactivas.....	16
2.1 Vidrio bioactivo	17
2.1.1 Preparación de vidrios bioactivos.	18
2.1.2 Actividad en medio fisiológico.....	18
2.2 Wollastonita.	20
Capítulo 3: Técnicas de caracterización	21
3.1 Emisión de Rayos-X inducidos por partículas (PIXE)	22
3.1.1 Principio básico de PIXE	22
3.1.2 Análisis de los datos	24
3.1.3 Aplicaciones.....	24
3.2 Análisis Térmico.....	25
3.2.1 Calor, energía y temperatura.....	25
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	25
3.2.2.1 Instrumentos.....	26
3.2.2.2 Aplicaciones	26
3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	26
3.2.3.1 Instrumentación para DSC de flujo de calor	27
3.2.3.2 Aplicaciones	27
3.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	28
3.3.1 Ley de Bragg	28
3.3.2 Aplicaciones.....	30



3.4 Espectroscopia infrarrojo (FTIR)	30
3.4.1 Vibraciones moleculares.....	30
3.4.2 Aplicaciones.....	31
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
3.5.1 Aplicaciones.....	32
Capítulo 4: Diseño experimental	33
4.1 Planteamiento del problema.	34
4.2 Pregunta de investigación.....	34
4.3 Justificación.	35
4.4 Hipótesis.	35
4.5 Objetivos.	36
4.5.1 Objetivo general.....	36
4.5.2 Objetivos específicos.....	36
4.6 Material y métodos.....	37
4.6.1 Tipo de estudio.	37
4.6.2 Población de estudio.	37
4.6.3 Selección y tamaño de la muestra.....	37
4.7 Definición de variables.....	38
4.7.1 Variables dependientes.	38
4.7.1.1 Tiempo de fraguado.....	38
4.7.1.2 Resistencia a la compresión.....	39
4.7.1.3 Solubilidad.	39
4.7.1.4 Radiopacidad.....	39
4.7.1.5 Microfiltración	39
4.7.2 Variables independientes.	39
4.7.2.1 Vidrio bioactivo	39
4.7.2.2 Wollastonita.	40
4.8 Criterios de inclusión y exclusión.....	40
4.8.1 Criterios de inclusión.	40
4.8.2 Criterios de exclusión.	40
4.9 Materiales	41
Capítulo 5: Desarrolló experimental	44
5. Metodología	45
5.1 PIXE	45
5.2 Análisis Térmico.	46
5.3 XRD	47
5.4 FTIR.....	48
5.5 SEM.....	49
5.6 Métodos de preparación de los cementos.....	50
5.6.1 Tiempo de fraguado.....	52



5.6.2 Solubilidad.....	54
5.6.3 Resistencia a la compresión.....	56
5.6.4 Radiopacidad.....	57
5.6.5 Microfiltración por tinción.....	60
Capítulo 6: Resultados.....	63
6.1 PIXE	64
6.2 Análisis Térmico	65
6.3 XRD	67
6.4 FTIR.....	71
6.5 SEM.....	72
6.5.1 Tamaño de Partícula	72
6.5.2 Imágenes de superficie.....	73
6.6 Tiempo de fraguado.....	76
6.7 Solubilidad	77
6.8 Resistencia a la compresión	78
6.9 Radiopacidad.....	80
6.10 Microfiltración.....	81
Capítulo 7. Discusión	82
Capítulo 8. Conclusiones	90
Referencias bibliográficas.....	93

Índice de Figuras y Tablas

Figura 1 Aplicaciones clínicas del MTA.....	6
Figura 2 Presentación comercial de ProRoot y MTA Angelus.	6
Figura 3 Proceso de fabricación del cemento.....	13
Figura 4 Principio básico de PIXE.....	23
Figura 5 Proceso general para acelerar e irradiar partículas.	24
Figura 6 Esquema del DSC (s=muestra, r=referencia)	27
Figura 7 Descripción bidimensional de la reflexión de un haz de Rayos-X en dos planos paralelos de un cristal, separados por una distancia d	28
Figura 8 Enlaces en el infrarrojo	30
Figura 9 Acelerador Tandem Peletrón IFUNAM	45
Figura 10 Detectores de Rayos-X.....	46
Figura 11 Colocación de la muestra.....	46
Figura 12 Calorímetro TA Instrument.....	47
Figura 13 Crisoles de alúmina, control y muestra.	47
Figura 14 Difractómetro “Bruker AXS”	47
Figura 15 Mortero de ágata con KBr y el material.....	48
Figura 16 Pastilla para FTIR	48
Figura 17 Equipo de infrarrojo del CCADET	49



Figura 18 SEM del Instituto de Física, UNAM.....	49
Figura 19 Pastillas de los cementos hidratados recubiertas de oro	50
Figura 20 Molino planetario de Zirconio (a), molino de bolas cerámico (b) y tamizador con tamices(c).	51
Figura 21 Horno y crisol cerámico.	51
Figura 22 Metodología de tiempo de fraguado	53
Figura 23 Metodología de solubilidad	55
Figura 24 Metodología de resistencia a la compresión.....	57
Figura 25 Metodología de radiopacidad.....	59
Figura 26a Metodología de microfiltración	61
Figura 26b Metodología de microfiltración	62
Figura 27 Resultados de TGA.....	65
Figura 28 Resultados de DSC	66
Figura 29 Difractograma de MTA Angelus	67
Figura 30 Difractograma de CPO-CA.....	68
Figura 31 Difractograma de Wollastonita	69
Figura 32 Difractograma de vidrio bioactivo	70
Figura 33 FTIR de MTA Angelus	71
Figura 34 FTIR de CPB-CA	72
Figura 35 Imágenes de partícula correspondientes: A) CPB-CA y B) CPB-TO	72
Figura 36 Tamaño de partícula	73
Figura 37 Cemento MTA Angelus hidratado	74
Figura 38 Cemento MTA200 hidratado	74
Figura 39 Cemento WO10 hidratado	74
Figura 40 Cemento WO20 hidratado	74
Figura 41 Cemento WO30 hidratado	74
Figura 42 Cemento BV10 hidratado.....	74
Figura 43 Cemento BV20 hidratado.....	75
Figura 44 Cemento BV30 hidratado.....	75
Tabla 1. Resultados del microanálisis de sonda electrónica de WMTA y GMTA.	7
Tabla 2. Resistencia a la compresión de diferentes cementos	10
Tabla 4. Tipos de biocerámicas.	17
Tabla 5. Numero de muestras que se realizaron por grupo y por prueba.	38
Tabla 6. Temperatura, tiempo de horneado y tiempo de fraguado final.....	52
Tabla 7. Tiempos de revelado de las radiografías.	58
Tabla 8. Datos de PIXE (Wt%).....	64
Tabla 9. Ubicación de grupos funcionales	71



Tabla 10. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) para tiempo de fraguado.	76
Tabla 11. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) para porcentaje de solubilidad.	77
Tabla 12. Resultados de la prueba de Dunn ($p < 0.05$) para resistencia a la compresión.	78
Tabla 13. Resultados de la prueba de Dunn ($p < 0.05$) para módulo de elasticidad.	79
Tabla 14. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) para radiopacidad.	80
Tabla 15. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.001$) para microfiltración. ...	81
Gráfica 1. Tiempo de fraguado	76
Gráfica 2. Porcentajes de solubilidad.	77
Gráfica 3. Resistencia a la compresión.	78
Gráfica 4. Módulo de elasticidad.	79
Gráfica 5. Radiopacidad.	80
Gráfica 6. Microfiltración	81



Resumen

El Mineral Trióxido Agregado (MTA) surgió en 1993 como un cemento hidráulico para retorturaciones y sellado de perforaciones en bi- y trifurcaciones de órganos dentarios; posteriormente sus aplicaciones clínicas se han ido ampliado. La composición de este material es a base de cemento Portland en un 80% y trióxido de bismuto en un 20%, el cual provee características radiopacas al cemento. Una de las grandes desventajas de este cemento es el largo tiempo de fraguado que presenta. Actualmente existen materiales como el vidrio bioactivo y la wollastonita que son conocidos por su bioactividad, es decir que favorecen la remineralización ósea, y que han sido agregados a materiales como ionómero de vidrio modificando sus características. Se sabe que el agregar aditivos a un material las propiedades físicas se ven modificadas, y por lo tanto sería posible reducir el tiempo de fraguado.

El objetivo de este trabajo fue evaluar los efectos de la presencia de vidrio bioactivo y de wollastonita en las propiedades físicas de un cemento dental tipo Portland. Se realizó la caracterización físico-química de un MTA comercial (MTA Angelus) y de un cemento Portland blanco por medio de Emisión de Rayos-X inducido por Partículas (PIXE), Difracción de Rayos-X (XRD), Infrarrojo (FTIR) y análisis calorimétrico. Una vez obtenidos estos análisis el cemento Portland blanco se le agrego 20%wt de óxido de bismuto para la elaboración de un cemento experimental: *MTA200*, posteriormente a este cemento se le agregó vidrio bioactivo y wollastonita en concentraciones de 10, 20 y 30%wt. Se realizaron pruebas de tiempo de fraguado, radiopacidad, solubilidad, resistencia a la compresión y microfiltración. Finalmente se evaluó la superficie de cada una de las formulaciones previamente hidratadas por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). El análisis estadístico se realizó por medio de Kruskal Wallis y como prueba *post-hoc* un análisis de Dunn, encontrándose diferencias estadísticamente significativas. Las formulaciones con wollastonita favorecen las propiedades del *MTA200* al disminuir el tiempo de fraguado, manteniendo la resistencia a la compresión, la radiopacidad y un porcentaje de solubilidad bajo. Por otro lado, en las formulaciones con vidrio bioactivo se disminuyó la resistencia a la compresión y la radiopacidad, sin embargo el tiempo de fraguado no pudo ser disminuido, la solubilidad al igual que las formulaciones con wollastonita se mantuvo. Las micrografías muestran formaciones dendríticas en las formulaciones con vidrio bioactivo.

Palabras clave: *MTA, Wollastonita, vidrio bioactivo, Propiedades físicas.*



Abstract

Mineral Trioxide Aggregate MTA arose in 1993 as hydraulic cement for root-end fillings and for furcal perforations in dental pieces, lately its clinical application have been grown. The composition of this material is Portland cement on 80% and bismuth oxide on 20%; last one gives radiopaque characteristics to the cement. However one of the disadvantages of MTA is the large set time it has. Materials as bioactive glass and wollastonite that are known by their bioactivity, in other way they promote the osseous mineralization, and also they have been aggregated on glass ionómero modifying their characteristics. It's known that adding additives to a material the physical properties are modified

The aim of this study is to evaluate the effect of the bioactive glass and wollastonite in the physical properties of a dental Portland like cement. A physico-chemical characterization of a commercial MTA (MTA Angelus) and a white Portland cement was made by Particle Induced X-Ray Emission (PIXE), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared (FTIR) and calorimetric analysis. After that 20%wt of Bismuth Oxide was added to white Portland cement to make the experimental cement: *MTA200*. Later mixtures adding bioactive glass or wollastonite in concentration of 10, 20 and 30% to the *MTA200* were made. Set time, radiopacity, solubility, compressive strength and microleakage were evaluated. Finally Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs were taken to evaluate the surface of each one of the mixed of the hydrated cements. The statistical analysis was made by Kruskal Wallis test and a *post-hoc* Dunn test. Significant statistical differences were found. It was found that wollastonite mixtures promoted the experimental MTA properties, due to that wollastonite decreases the setting time, compressive strength and radiopacity, keeping a low percentage of solubility. By other side, the bioactive glass decreases the compressive strength and the radiopacity, but not the setting time; same as wollastonite the solubility was kept. The SEM micrographs shown detritic formations on the mixtures of bioactive glass.

Keywords: *MTA, Wollastonite, bioactive glass, physical properties.*



Introducción.

La odontología actual se encuentra en búsqueda de diversos materiales dentales que reconstruya el órgano dentario, compartiendo sus características físicas, químicas y estéticas. Uno de los mayores retos dentro del campo de la odontología es conseguir un material dental que logre cumplir con propiedades físicas, químicas y mecánicas de gran efectividad dentro de la cavidad bucal, y que además sea altamente biocompatible.

Actualmente contamos con una gran variedad de materiales con una función específica: obturación, sellado, protección pulpar, adhesión, impresión, etc. Sin embargo existen materiales que a pesar de ser altamente usados y estudiados aun no han logrado tener un comportamiento adecuado que cumpla con las necesidades clínicas. Por esta razón, nos encontramos en busca de nuevas tecnologías que ayuden a mejorar el comportamiento de cada uno de estos materiales.

Actualmente dentro del área de la endodoncia, se ha estado utilizando un material llamado "MTA" (*Mineral Trioxide Aggregate*); el cual tiene como ventaja que endurece en presencia de humedad, y por lo tanto tiene muchas aplicaciones como: material para reparar perforaciones laterales o en bi- y trifurca, en pulpotomías y como material obturador después de cirugías retrógradas. Sin embargo este cemento presenta algunas características como el largo tiempo de endurecimiento, que podría ser mejorada con el agregado de materiales como la wollastonita y el vidrio bioactivo en nuestro caso.



Capítulo 1: MTA y cemento Portland



1.1 MTA

En ocasiones durante el tratamiento odontológico se producen vías de comunicación entre el canal radicular y el periodonto. Estas vías deben de ser selladas con materiales restaurativos para prevenir la filtración bacteriana o de fluidos. Muchos materiales han sido usados para sellar estas vías de comunicación como lo son la amalgama, cementos de óxido de zinc y eugenol, resinas u ionómero de vidrio.

El Agregado de Trióxido Mineral o Mineral Trioxide Aggregate (MTA) fue desarrollado por primera vez en 1993 por M. Torabinejad y colaboradores^{1,2} como un material de obturación retrógrada, consiste en un polvo de partículas finas hidrofílicas que endurecen en presencia de humedad. Esta humectación produce como resultado un gel coloidal con un pH de 12.5 y que solidifica a una estructura rígida.³

1.1.1 Aplicaciones clínicas.

El MTA ha sido hasta ahora de los mejores materiales para el sellado de perforaciones a nivel radicular y de bi- y trifurcaciones^{4,5} debido a que endurece en presencia de humedad, actualmente se ha usado en otras aplicaciones como: inductor de la apexificación⁶ y como protector pulpar y pulpotomías.^{7,8,9} (Figura 1)

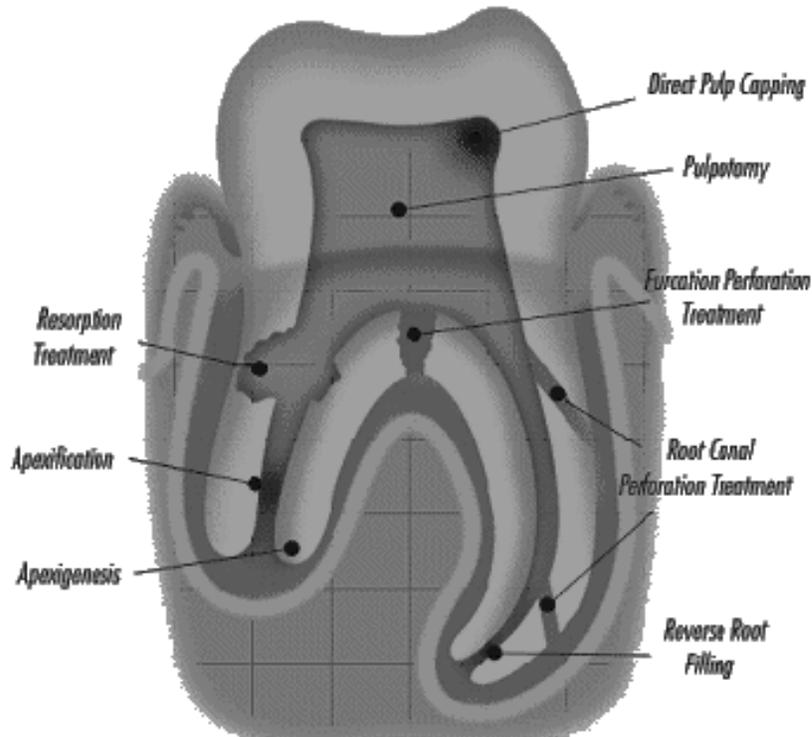


Figura 1 Aplicaciones clínicas del MTA
<http://www.dentalroef.nl/image/angelus-schema.gif>

1.1.2 Composición química del MTA.

El MTA fue introducido en 1993 por M. Torabinejad en la Universidad de Loma Linda. La primera presentación de MTA fue en color gris (GMTA), y fue comercializado bajo el nombre de ProRoot MTA® (Dentsply, Tulsa Dental Products, Tulsa, OK)¹ (Figura 2) pero debido a su decoloración y pigmentación de los tejidos blandos¹⁰, el MTA blanco fue introducido al mercado (WMTA) en el 2002.¹¹



Figura 2 Presentación comercial de ProRoot y MTA Angelus.
http://www.dentsply-asia.com/forum/pro_root.htm



El MTA está compuesto por cemento Portland en un 80% y trióxido de bismuto (Bi_2O_3) en un 20%, este último es agregado para proveerle al cemento propiedades de radiopacidad y que sea fácilmente identificable radiográficamente.^{1,12} La diferencia entre el GMTA y WMTA se basa en la concentración de los óxidos principalmente el óxido de hierro.^{13,14} (Tabla 1)

Los óxidos que se muestran en la Tabla 1 se unen para formar el llamado “clinker” que está formado por: silicato tricálcico, silicato dicálcico y aluminato tricálcico, y una pequeña cantidad de aluminio ferrita tetracálcico en el caso de GMTA.^{15,16}

Otro de los componentes de los cementos Portland es la presencia de sulfato de calcio ya sea dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) conocido como yeso o anhidro conocido como anhidrita. El yeso es agregado por los fabricantes del cemento para retardar el tiempo de endurecimiento del clinker, si el yeso no es adicionado se produce una reacción casi inmediata de endurecimiento conocida como “flash set”.¹⁷ Los cementos MTA pueden contener aproximadamente la mitad del contenido de yeso que en el Cemento Portland (CPO) (3-6%).¹⁸

Tabla 1. Resultados del microanálisis de sonda electrónica de WMTA y GMTA.
Asgay S. J. Endo 2005

Cemento	WMTA		GMTA	
	Wt%	Error	Wt%	Error
CaO	44.23	3.28	40.45	2.83
SiO ₂	21.20	1.60	17.00	1.61
Bi ₂ O ₃	16.13	4.91	15.90	1.98
Al ₂ O ₃	1.92	0.18	4.26	0.97
MgO	1.35	0.13	3.10	0.40
SO ₃	0.53	0.13	0.51	0.14
Cl	0.43	0.13	0.43	0.05
FeO	0.40	0.17	4.39	0.78
P ₂ O ₅	0.21	0.10	0.18	0.09
TiO ₂	0.11	0.09	0.06	0.10
H ₂ O + CO ₂	14.49		13.72	
Total	100		100	



Sin embargo a pesar de que la base de este tipo de cementos son silicatos, existe a la fecha una gran variabilidad en la composición. Autores como Camilleri¹⁵ menciona que la composición de WMTA ProRoot es trióxido de bismuto y silicato tricálcico, mientras que GMTA ProRoot contiene además de los dos compuestos anteriores, silicato dicálcico. De igual manera Kao Chia-Tze¹⁹ analizó por DRX ProRoot blanco y observó que éste está compuesto por trióxido de bismuto, silicato tricálcico, silicato dicálcico y aluminato tricálcico. Belío-Reyes¹⁶ además de estas cuatro fases indica la presencia de sulfato de calcio.

Por otro lado existe otra marca de MTA producido por Angelus Soluciones Odontológicas de Brasil: MTA Angelus. Este cemento no ha sido estudiado tan detenidamente como lo es ProRoot, los análisis han sido solamente sobre composición elemental, Hwang²⁰ encontró que MTA Angelus estaba compuesto principalmente por calcio, silicio y bismuto; Asgary²¹ además encontró aluminio y sodio.

Actualmente Gandolfi^{22, 23} trabajan sobre un cemento tipo MTA, donde el cemento a base de silicatos de calcio se le adiciona diferentes tipos de polímeros como HEMA, TEGDMA, camforquinona y ácido poliacrílico, para crear un cemento fotocurable.

Existen algunos factores que pueden afectar las características del cemento como lo son la proporción polvo-liquido, humedad del ambiente, tipo de MTA, tiempo de almacenamiento, la temperatura.¹¹

1.1.3 Propiedades físicas

1.1.3.1 Tiempo de endurecimiento.

Uno de los problemas relacionados con MTA es el largo tiempo de endurecimiento; inicialmente éste era aproximadamente de 4 hr; sin embargo últimos estudios han encontrado valores entre 160 y 50 min.²⁴⁻²⁶



El rango de reacción es controlado por la cantidad de sulfato de calcio, sin embargo se ha estudiado el efecto de algunos aceleradores como el cloruro de calcio para disminuir el tiempo de endurecimiento.²⁷⁻²⁹

1.1.3.2 Solubilidad.

El término *solubilidad* se refiere a la capacidad que tiene una sustancia de disolverse en otra; a pesar de esta definición tanto las pruebas odontológicas como muchos artículos relacionados con MTA o cemento tipo Portland manejan este término, sin embargo las pruebas que se realizan a este material no representan la solubilidad en agua, que es donde generalmente se realizan las pruebas de análisis de materiales dentales. Lo ideal es que se hablara del término “*disgregación*” o “*desintegración*” del material, ya que lo que se analiza es el porcentaje de material que se desprende de la muestra al momento de ser sumergida en agua durante algún tiempo determinado; sin embargo con la finalidad de homogenizar terminologías, se referirá en este trabajo como solubilidad.

La relación polvo-agua puede influenciar la cantidad de solubilidad. Como lo menciona Fridland³⁰ el grado de solubilidad aumenta con la cantidad de agua usada en la preparación del MTA.

1.1.3.3 Resistencia a la compresión.

Se ha comparado la resistencia a la compresión del MTA con amalgama, y cementos a base de óxido de Zinc y Eugenol como: Super-EBA® e IRM® y se ha encontrado que el MTA muestra valores de resistencia menor que los otros materiales, el MTA obtuvo alrededor de 40 MPa, mientras que la amalgama 312.5 MPa.²⁶



Islam²⁵ comparó la resistencia a la compresión entre WMTA, GMTA, cemento portland blanco (CPB) y cemento Portland ordinario o gris (CPO). (Tabla. 2)

Tabla 2. Resistencia a la compresión de diferentes cementos
Islam I. J. Endo. 2006

Material	Resistencia a la compresión (MPa)	
	3 días	28 días
WMTA	45.84	86.02
GMTA	50.43	98.62
WCPO	49.39	48.53
CPO	48.06	50.66

1.1.3.4 Radiopacidad.

La composición del MTA consiste en 80%wt de CPO y 20% de óxido de bismuto (Bi_2O_3).¹ Como se ha mencionado, el Bi_2O_3 es un radiopacificador que permite una buena identificación radiográfica de la localización del cemento.

La radiopacidad del WMTA y GMTA se encuentra en aproximadamente 6.74 mm de Al.²⁵ Sin embargo; Ganesh G.³¹ comparó la radiopacidad entre dos CPO y GMTA, donde encontró que el MTA tenía una radiopacidad de 5.34 mm de Al, mientras que los dos CPO obtuvieron valores de 2.52 y 3.32 mm de Al.

En 2007, Coomaraswamy K.³² estudió la influencia del trióxido de bismuto sobre las propiedades mecánicas del MTA. Donde observó que a mayor contenido en %wt de (Bi_2O_3) en MTA, la resistencia a la compresión disminuía.

1.1.3.5 Sellado apical, microfiltración.

El éxito de un material endodóntico depende directamente de su habilidad de sellado. Se han realizado múltiples estudios para verificar el sellado y la prevención de la filtración del MTA por diversos métodos.^{33- 37}



M. Torabinejad³³ investigó la adaptación marginal del MTA, amalgama, Super-EBA® e IRM®, donde evaluó el tamaño de brecha entre el material de obturación y las paredes dentinarias, y donde el MTA tenía un tamaño de aproximadamente 2.68 μm , mientras que la mayor brecha fue de 11 μm para el IRM®, 4.8 μm para la amalgama y 6.31 μm para el Super-EBA®.

La microfiltración del MTA ha sido estudiada también por métodos de penetración bacteriana. Meltezos³⁴ comparó el sellado del MTA, Super-EBA® y Resilon, donde el material que más filtración bacteriana tuvo fue el Super-EBA® con 9/15 dientes mientras que el MTA filtro 3/15 dientes. En un estudio similar, Pineda³⁸ uso MTA, amalgama de plata e ionómero de vidrio, para comparar la filtración bacteriana de *E. Feacalis*. Y observó que todos los materiales permitieron la filtración.

Barthel³⁹ realizó un estudio comparativo entre filtración bacteriana y filtración por tinción (azul de metileno), llegó a la conclusión que el tamaño molecular del agente penetrante (bacterias o tinción) no es un parámetro relevante para evaluar el sellado. Es por ello que diversos autores han evaluado el sellado apical por medio filtración por tinción.



1.2 Cemento Portland

El concepto de *cemento* fue aplicado por primera vez en 1800, en el sentido de un conglomerante que endurece por sí mismo. Su fabricación en Francia y Alemania del sur se desarrolló siguiendo la técnica aplicada en la obtención de la cal hidráulica, obteniendo así el cemento natural. Fue en 1841 cuando Joseph Aspdin patentó al cemento Portland (CPO).^{40,41}

Actualmente, el cemento portland ha llegado a una gran perfección y es el material industrializado de construcción de mayor consumo. El cemento Portland se fabrica partiendo del clinker de cemento con adición de yeso u otro sulfato cálcico, y moliendo el conjunto hasta gran finura, sometido después a tratamiento térmico.⁴⁰

La fabricación del cemento es una actividad industrial de procesado de minerales que se divide en tres etapas básicas:

- Obtención de materias primas
- Molienda y cocción de materias primas
- Molienda del cemento (Figura 3)

Las condiciones para la fabricación del clinker blanco y de color son parecidas. Las materias primas; caliza o arcilla han de ser de máxima pureza. Durante la fabricación hay que impedir la aportación o la producción de óxidos de hierro o manganeso, por ello el cemento blanco ha de ser molido en molinos con placas de blindaje y bolas obtenidas a partir de productos cerámicos. El clinker blanco ha de ser cocido con combustible o con gas, con llama reductora para impedir la formación de Fe_2O_3 .⁴⁰

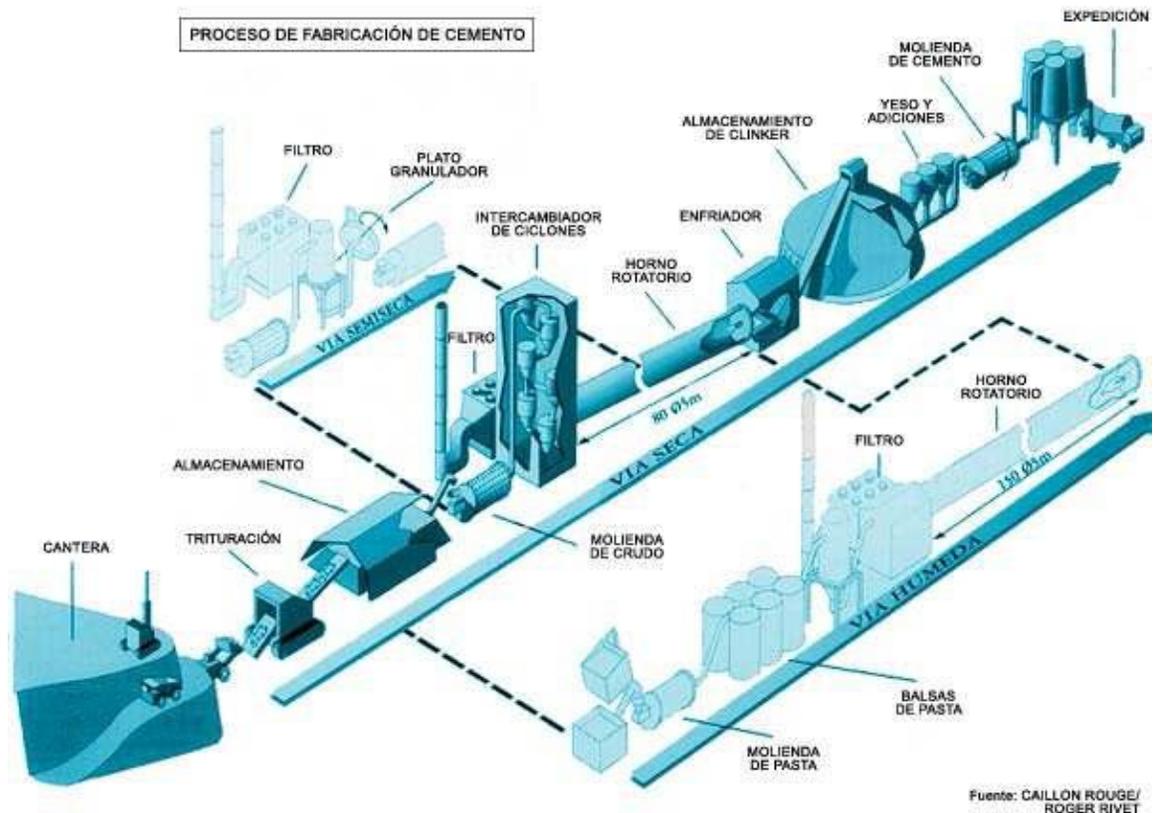


Figura 3 Proceso de fabricación del cemento.

<http://www.lemona.biz/EL%20CEMENTO-1/historia%20del%20CEMENTO.pdf>

1.2.1 Composición cemento.

El cemento Portland ordinario tiene 5 componentes principales que se muestran en la Tabla 3, ya que el sulfato de calcio puede encontrarse en forma de yeso o en alguna de sus otras estructuras cristalinas.⁴²

Tabla 3. Composición del cemento Portland ordinario.

Fase	Nombre mineral	Nomenclatura de cemento	Fórmula química
Silicato tricálcico	Hatrurita	C3S	Ca_3SiO_5
Silicato dicálcico	Larnita	C2S	Ca_2SiO_4
Aluminato tricálcico		C3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
Aluminato férrico tetracálcico	Ferrita	C4AF	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
Sulfato de calcio dihidratado o	Yeso	S	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfato de calcio	Anhidrita	$\hat{\text{S}}$	CaSO_4



El contenido de hierro en cemento blanco actualmente responde a un valor medio de Fe_2O_3 de aproximadamente de 0.2 a 0.5 wt%.⁴⁰

1.3 Mecanismos de hidratación

Se ha demostrado en diversos estudios la similitud en los compuestos químicos entre el MTA y el CPO¹⁷; por lo que los mecanismos de hidratación son similares.

El proceso de hidratación consiste en una serie de reacciones químicas simultáneas. Los silicatos de calcio en contacto con el agua producen hidróxidos de calcio (Portlandita) y en menor número silicatos de calcio hidratados (S-C-H), mediante las siguientes reacciones:



Los nuevos compuestos formados, también silicatos, poseen menor grado de cristalinidad, y son considerados como un gel rígido. Los silicatos de calcio hidratados, producidos a partir de los C3S y C2S, son llamados tobermorita y gel de tobermorita. El aluminato tricálcico en contacto con el sulfato de calcio presente para formar sulfato-aluminato de calcio hidratado, conocido como etringita. Esta nueva estructura se forma hasta que todos los iones sulfato se hayan agotado. Posterior a esto, el aluminato sigue reaccionando hasta que se hace un cambio de etringita a monosulfato.¹⁸

La etringita se coloca sobre la superficie de aluminato y reduce la reacción de éste; y una vez que comienza la formación del monosulfato, se produce una reacción acelerada de endurecimiento, controlada por el crecimiento de los nuevos productos de hidratación.¹⁸



Capítulo 2: Vidrio bioactivo y wollastonita



2. Vidrios y cerámicas bioactivas.

Los vidrios y cerámicas bioactivas han sido desarrollados en respuesta a la necesidad de eliminar la movilidad interfacial en cerámicas bioinertes implantadas.⁴³

Las biocerámicas se clasifican en cuatro tipos:

- Bioinertes: no promueven respuesta biológica entre el material y el hueso, ejemplos de ello son la alúmina y la zirconia
- Porosas: son cerámicas con arquitectura porosa que promueven el crecimiento del tejido dentro de los poros, en la superficie o a través del implante, siendo una fijación interfacial, como ejemplo se pueden mencionar: hidroxiapatita porosa y corales transformados en hidroxiapatita.
- Reabsorbibles: están diseñados para degradarse gradualmente con el tiempo y así ser reemplazados por el tejido huésped natural, entre los más conocidos se encuentra el trifósfato de calcio y los corales.
- Bioactivas: se definen como cerámicas que “promueven una respuesta específica en la interfaz del material, lo cual resulta en la formación de un enlace químico entre los tejidos y el material”, siendo los más destacados los vidrios bioactivos, la hidroxiapatita (HA), y las vitrocerámicas bioactivas.⁴⁴

(Tabla 4)



Tabla 4. Tipos de biocerámicas.
Hench L. J. Am. Ceram. Soc. 1991

Descripción tipo de cerámica	Ejemplos
Denso, no poroso, inerte, se une al hueso por irregularidades en la superficie. (Fijación morfológica)	Al_2O_3 (cristales únicos y policristalinos)
Poroso, inerte, el crecimiento óseo ocurre por uniones mecánicas al material. (Fijación biológica)	Al_2O_3 (policristalina porosa). HA recubierta de metales porosos.
Densa, sin poros cerámicas que son activas en su superficie, cerámicas, vidrios y vitrocerámicas se unen al hueso por adhesión química. (Fijación bioactiva)	Vidrio bioactivo. Vitrocerámicas bioactivas. HA.
Densa, no porosa o porosa, cerámicas reabsorbibles que son diseñadas para remplazar al hueso lentamente.	Sulfato de calcio. Fosfato tricálcico.

2.1 Vidrio bioactivo

En 1967, L. Hench propuso a la Armada de E.U que promovieran una investigación para cambiar la composición química de vidrios, con el objetivo que estos nuevos vidrios pudieran interactuar con el sistema fisiológico y promovieran la unión química entre el tejido vivo y la superficie de los implantes. De esta forma en 1971, Hench mostró por primera vez que un material hecho por el hombre podía unirse al hueso. Esta invención se le llamo Bioglass®, y fue el primer vidrio bioactivo en desarrollarse.⁴⁵

Una característica común de los vidrios bioactivos y cerámicas bioactivas es que forman una capa de apatita biológicamente activa que provee una interface de unión con los tejidos. La fase de apatita que se forma en implantes bioactivos es química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso.^{45,46} El principal requerimiento con el cual debe de cumplir un vidrio bioactivo es que no debe contener materias extrañas o elementos peligrosos para el organismo vivo, pero debe contener calcio y fósforo, los cuales son los mayores componentes de la fase mineral de tejido óseo.⁴⁶



El vidrio bioactivo desarrollado por Hench, “Bioglass® 45S5” mostró una alta bioactividad; y es el vidrio bioactivo más estudiado, constituido por 45%wt SiO₂, 24.4%wt CaO, 24.4%wt Na₂O y 6%wt de P₂O₅.⁴⁶ Además de las cualidades como material remineralizante, se ha comprobado que este vidrio bioactivo posee propiedades antibacterianas.⁴⁷

2.1.1 Preparación de vidrios bioactivos.

Los vidrios bioactivos son preparados a partir de materias primas de alta pureza, mayor al 99%.⁴⁵ Estos compuestos son carbonato de calcio (CaCO₃), carbonato de sodio (Na₂CO₃), óxido de silicio (SiO₂) y pentóxido de fósforo (P₂O₅).⁴⁶

Se prepara una mezcla de los óxidos anteriormente mencionados, la mezcla es homogenizada y colocada en un horno para ser fundida en un crisol de platino. Los vidrios bioactivos son suaves, por lo que pueden ser modelados de la forma y tamaño que se requieran, con discos de diamante o molidos para obtener diferentes tamaños de partículas.⁴³

2.1.2 Actividad en medio fisiológico.

Para que un vidrio bioactivo pueda ser unido a tejido óseo, una capa biológicamente activa de apatita debe de formarse en la superficie del material implantado. Esta habilidad del vidrio bioactivo resulta debida a su reactividad química al medio fisiológico.⁴³

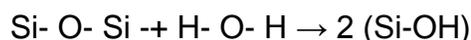
Este mecanismo de adhesión fue reportado por Hench L.^{45,46} y consiste en:

- 1) Filtración a través del intercambio de protones del medio fisiológico con modificación de iones como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc.



El ritmo de reacción y la formación de grupos silanol (Si-OH) en la interface vidrio bioactivo/medio son controlados por difusión y son dependientes del tiempo. El proceso de intercambio de cationes incrementa la concentración de iones hidroxilo y como consecuencia se produce un aumento en el pH a un nivel de 10.5.

- 2) El aumento de pH facilita la disolución de la red y formación de grupos silanol adicionales de acuerdo a la reacción.



- 3) Polimerización de una capa de SiO_2 a través de la condensación de grupos Si-OH vecinos, lo cual produce una capa rica en sílice amorfa.
- 4) Migración de Ca y PO_4 a la superficie de la capa rica en sílice, para formar una película amorfa rica en $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$,
- 5) Cristalización de la película amorfa de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, por la incorporación de OH, CO_3 o iones F^- de la solución, para formar carbohidroxiapatita o fluorcarbohidroxiapatita.



2.2 Wollastonita.

Desde 1990, cerámicas de wollastonita (CaSiO_3) han sido estudiadas como materiales para elaboración de hueso artificial y aplicaciones dentales. Se ha reportado que la wollastonita y la pseudowollastonita son bioactivas y producen la formación de apatita en la superficie de cerámicas de manera más rápida que otros vidrios bioactivos en presencia de fluidos corporales.^{48,49}

La composición de la wollastonita es similar a la de los vidrios bioactivos y las biocerámicas, ya que todos ellos están basados en el sistema CaO-SiO_2 y por lo tanto su mecanismo de formación de apatita a partir de la deposición de fosfatos de calcio puede ser similar.⁵⁰⁻⁵²

Existen dos polimorfos de wollastonita, una formada a altas temperaturas conocida como pseudowollastonita ($\beta\text{-CaSiO}_3$, Ps-WO) y wollastonita ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) que es estable a temperaturas menores de 1125°C . Las cerámicas Ps-WO obtenidas a partir de la reacción de estado sólido de precursores sintéticos presentan propiedades biológicas, mecánicas y químicas similares a aquellas obtenidas por sinterizado de polvos de Wollastonita natural. Sin embargo, los polvos sintéticos de WO también presentan bioactividad *in vitro*.⁵²



Capítulo 3: Técnicas de caracterización



3.1 Emisión de Rayos-X inducidos por partículas (PIXE)

El uso de haces de partículas cargadas como protones, partículas alfa y otros iones pesados por aceleradores como principales productores de Rayos X característicos para análisis no destructivos de elementos traza en una gran variedad de materiales incluyendo muestras biológicas y ambientales ha recibido una atención considerable en años recientes. PIXE tiene la ventaja que la sección transversal de Rayos X es grande, mientras que la contribución de fondo es baja.⁵³

El análisis por PIXE consiste en dos partes, la primera es identificar las especies atómicas en la muestra a partir de las energías de los picos característicos de Rayos-X en el espectro de emisión y la segunda parte consiste en determinar la cantidad de un elemento en particular presente en la muestra a partir de la intensidad de los picos de rayos X característicos en el espectro de emisión.⁵³

3.1.1 Principio básico de PIXE

Los Rayos-X pueden ser producidos por la excitación de los átomos blanco, a través de la inducción por medio de un haz incidente de protones o de partículas alfa (Figura 4). Los átomos excitados regresan nuevamente a su estado de energía estable por medio de la regresión a su configuración electrónica original. De este modo, la transición electrónica que se produce puede ser acompañada por emisión de radiación electromagnética en forma de Rayos-X característicos del átomo excitado.⁵³

La emisión consiste en la producción de líneas K, L, M,... debido a las transiciones electrónicas de las capas K, L, M... por parte del átomo blanco. Por esta razón, el análisis de la composición elemental puede ser realizado a partir de la determinación de la emisión de Rayos-X producidos por la muestra excitada.⁵³

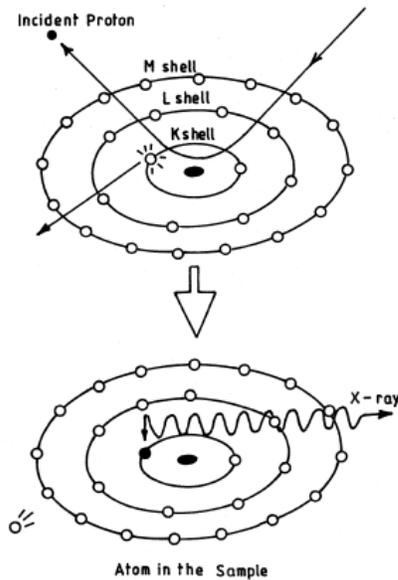


Figura 4 Principio básico de PIXE
Govil I.M, Current Science 2001

En la Figura 5 se muestra el diagrama de bloques del proceso general para acelerar e irradiar con partículas. Con las flechas rojas se indica el proceso directo más simple. El primer elemento es la fuente de partículas que serán aceleradas, las cuales pueden ser electrones emitidos por un filamento o iones (átomos a los que se les han quitado electrones quedando con carga positiva; o se les ha dado un electrón quedando con carga negativa). Una vez producida la partícula, esta se dirige hacia el sistema acelerador el cual con la aplicación de campos eléctricos dirigidos en su dirección de movimiento ejerce una fuerza que aumenta su velocidad. Una vez que la partícula sale del sistema acelerador se mueve a lo largo de una tubería al vacío por donde es enfocada y dirigida hacia la cámara de irradiación en donde se encuentra el blanco. Este sistema de enfoque utiliza los campos magnéticos producidos por uno o más electroimanes para orientar a la partícula por la línea de vacío deseada.⁵³

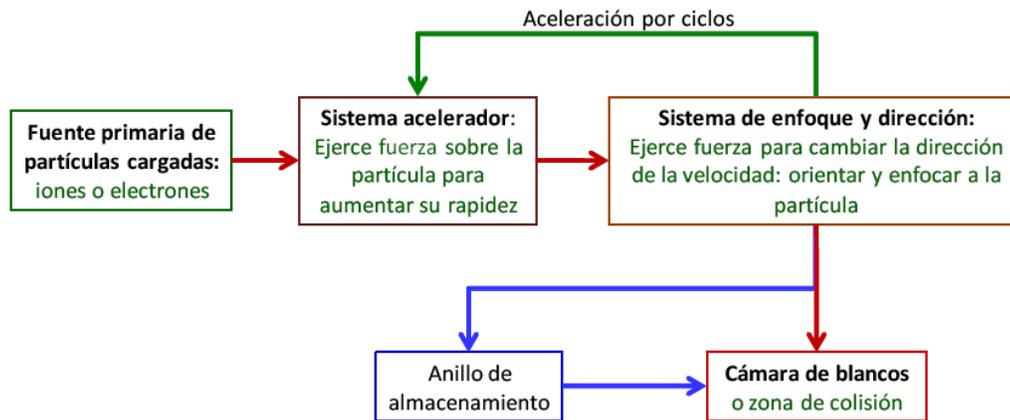


Figura 5 Proceso general para acelerar e irradiar partículas.

3.1.2 Análisis de los datos

El análisis del espectro de PIXE presenta algunas ventajas en muchas situaciones prácticas como en el análisis de muestras ambientales, donde gran cantidad de elementos traza y menores pueden estar presentes. Cada uno de estos elementos puede darnos lugar a uno o más picos de Rayos-X debido a las transiciones en las capas K, L, y M, que subdivididos dan lugar a los picos correspondientes a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, etc., de los cuales algunos de ellos son capaces de ser resueltos. Por lo tanto un amplio número de picos grandes y pequeños pueden ser esperados. Existe una alta probabilidad de que los picos de Rayos-X se superpongan e interfieran entre ellos. Esto puede hacer una interpretación de datos complicada, el uso de un programa de cómputo para la identificación de picos superpuestos es a menudo una herramienta muy útil.⁵³

3.1.3 Aplicaciones

La técnica de PIXE ha demostrado por si misma ser adecuada para investigaciones de calidad ambiental donde las muestras son generalmente pequeñas y se relacionan con niveles bajos de tóxicos, cubriendo casi el



espectro completo de elementos, requiriendo solamente microgramos del total de la muestra.⁵³

Elementos traza tienen una importante función en los sistemas biológicos y en diferentes concentraciones juegan un papel importante en el diagnóstico de enfermedades. Por ejemplo, muchos desordenes clínicos y patológicos en animales y humanos son consecuencia de la deficiencia o exceso de elementos traza.^{53,54}

3.2 Análisis Térmico.

3.2.1 Calor, energía y temperatura.

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas. El “calor” es la energía térmica en movimiento. Si dos objetos a diferente temperatura se colocaran en contacto, a través del tiempo ambos alcanzarían una temperatura idéntica, como resultado del flujo de calor a través del cuerpo de mayor temperatura al de menor.⁵⁵

3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en el que aumenta su temperatura (por lo general en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma* o *curva de descomposición térmica*.⁵⁶



3.2.2.1 Instrumentos

Los instrumentos comerciales modernos utilizados en termogavimetría constan de:

1. Una microbalanza sensible, también llamada termobalanza,
2. Un horno,
3. Un sistema de gas para proporcionar una atmósfera inerte, o algunas veces reactiva y
4. Un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos.⁵⁶

3.2.2.2 Aplicaciones

- Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales
- Determinar la cinética de una reacción de un compuesto cuando existe un proceso bien definido, por ejemplo: la estequiometría de deshidratación de un hidrato.
- Determinación del contenido de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.⁵⁵

3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Es el método de análisis térmico más usado debido a su rapidez, sencillez y disponibilidad. Los calentadores suben la temperatura a una tasa específica o bien mantienen una temperatura determinada. El instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia, es decir se miden las diferencias de *energía*.⁵⁶



3.2.3.1 Instrumentación para DSC de flujo de calor

En esta técnica se mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia mientras la temperatura de la muestra cambia a un ritmo constante. Tanto la muestra como la referencia se calientan con la misma unidad calefactora. El calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoelectrónico de constantán (Cu-Ni) calentado eléctricamente. Los crisoles para la muestra y la referencia se colocan sobre el disco de constantán, de esta forma el calor se transmite a hacia los materiales (Figura 6). La diferencia entra la cantidad de calor que fluye hacia los dos platillos es directamente proporcional a la diferencia en las salidas de las dos uniones del termopar. El material de referencia para las aplicaciones de DSC es simplemente un portamuestras vacío.⁵⁶

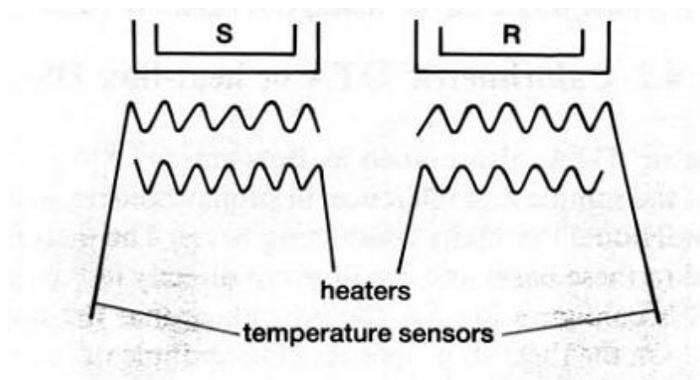


Figura 6 Esquema del DSC (s=muestra, r=referencia)

3.2.3.2 Aplicaciones

- Se puede obtener información relacionada con las temperaturas y cambios de entalpia a los que ocurren los fenómenos térmicos.⁵⁶



3.3 Difracción de Rayos X (XRD).

En principio, la longitud de onda de cualquier onda electromagnética puede ser determinada si disponemos de una rejilla con la separación adecuada (del orden de λ). Los Rayos-X, descubiertos en 1895 por Wilhelm Roentgen (1845-1943), son ondas electromagnéticas con longitud de onda muy corta (del orden de $10^{-10}\text{m}=0.1\text{nm}$). En 1913, Max von Laue (1879-1960) sugirió que la disposición regular de los átomos en un cristal, cuya separación es del orden de 10^{-10}m , podría actuar como una rejilla de difracción tridimensional para Rayos-X. Experimentos posteriores confirmaron su predicción. Los patrones de difracción son complicados, a causa de la naturaleza tridimensional de un cristal. A pesar de ello la técnica de difracción de Rayos-X es inestimable para estudiar estructuras cristalinas y para comprender la estructura de la materia.⁵⁷

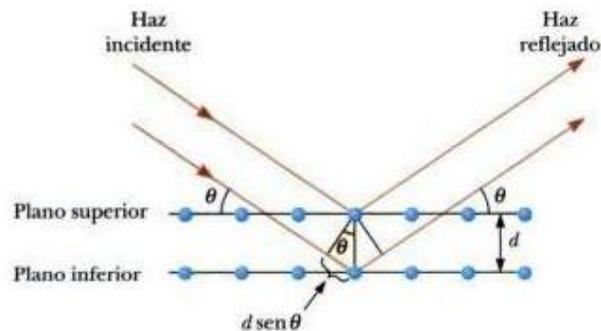


Figura 7 Descripción bidimensional de la reflexión de un haz de Rayos-X en dos planos paralelos de un cristal, separados por una distancia d .

Jewet S.; Física II: texto basado en cálculo; 2004

3.3.1 Ley de Bragg

La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda. En caso de longitudes de onda de tipo óptico, como las de 5000Å , la superposición de las ondas dispersadas elásticamente por los átomos aislados de un cristal da origen a la refracción ordinaria. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de red, pueden



aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente del haz incidente.⁵⁸

W.L. Bragg⁵⁸ dio una explicación sencilla para los haces difractados de un cristal. La fórmula deducida por Bragg es simple pero resulta convincente porque reproduce los resultados correctos. Supongamos que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de forma que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación, como si se tratase de un espejo ligeramente plateado. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente.⁵⁸

Consideremos los planos paralelos de la red distan entre sí d . La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es: $2d \sin\theta$, midiéndose θ a partir del plano. Se produce interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n en la longitud de onda λ , de modo que:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Esta, es la ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Por esta razón, no podemos usar luz visible.⁵⁸

Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumaran en fase para dar un haz reflejado intenso. Si todos los planos fueran reflectores perfectos, sólo el primero de cada conjunto de planos paralelos “vería” la radiación y se reflejaría cualquier longitud de onda, sin embargo cada plano sólo refleja de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente.⁵⁸



3.3.2 Aplicaciones

- Evaluar estructuralmente los materiales inorgánicos,
- Análisis cualitativo y cuantitativo (método Rietveld) de fases cristalinas.

3.4 Espectroscopia infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una de las técnicas más eficaces que dispone el químico para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros, porque con la excepción de unas pocas moléculas homonucleares, tales como O_2 , N_2 y Cl_2 , todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Cada especie molecular tiene un único espectro de absorción de infrarrojos, así la coincidencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y la de un analito identifica a este último de forma inequívoca.⁵⁹

3.4.1 Vibraciones moleculares

En una molécula los átomos no están fijos uno con respecto a otro, vibran alrededor de la posición de equilibrio. Un análogo mecánico de este movimiento es imaginar a los átomos como esferas duras unidas por resortes.⁶⁰ (Figura 8)

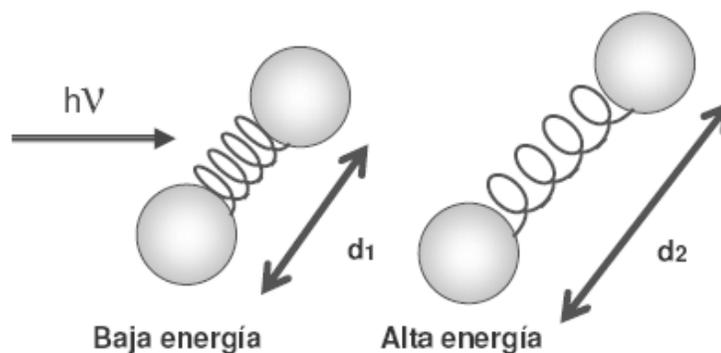


Figura 8 Enlaces en el infrarrojo



La energía necesaria para excitar una vibración depende de la energía del enlace y la masa de los átomos involucrados en él. Cuando mayor es la energía de unión, mayor es la energía necesaria para excitarla y mayor es la frecuencia de absorción (menor λ). La dependencia con la masa es inversa, es decir cuanto mayor es la masa, menor es la frecuencia y la energía vibracional.⁵⁹

Una molécula diatómica puede vibrar de una única manera (a lo largo del enlace). La cantidad de vibraciones aumenta con el número de átomos que forma la molécula. En caso de las moléculas con más de dos átomos las vibraciones moleculares pueden ser vibraciones de estiramiento de enlace (vibraciones de tensión), o deformación de ángulo de enlace (vibraciones de flexión), o flexiones entre planos (vibraciones de torsión). Cada tipo de vibración tiene su energía característica y, en general la frecuencia de las tensiones es mayor que la de flexiones, mientras que las torsiones son el tipo de vibraciones de menor energía. La intensidad de una banda de absorción en el espectro infrarrojo depende directamente del cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración.⁵⁹

3.4.2 Aplicaciones

- Identificación precisa de los enlaces (polímeros y materiales inorgánicos)

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un aparato diseñado para que un fino haz de electrones haga una exploración (barrido) sistemática de la muestra en observación, produciéndose así electrones secundarios que una vez recogidos por un detector son usados como una señal para producir una imagen



“tridimensional” aumentada de la muestra o bien dándonos información físico-química de la muestra.⁶¹

El SEM cuenta con las siguientes partes para su funcionamiento:

- a) Óptica electrónica, formada por un cañón electrónico que genera y acelera los electrones; y por lentes magnéticos o condensadores;
- b) Cámara del espécimen que se encuentra en la parte inferior de la óptica electrónica,
- c) Circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y de producción de barrido,
- d) Detectores de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X y finalmente
- e) Monitor para la observación y el registró de las imágenes.⁶²

3.5.1 Aplicaciones

- Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- Identificación, análisis de fases cristalinas.
- Composición de superficies y tamaño de grano.



Capítulo 4: Diseño experimental



4.1 Planteamiento del problema.

El MTA o cemento tipo Portland ha sido de los materiales de elección para obturación de perforaciones radiculares y retrobturaciones debido a que este cemento endurece en presencia de humedad. Aunque muchos estudios han demostrado que el cemento tipo Portland tiene una capacidad de sellado radicular mayor que otros materiales utilizados para este fin, las propiedades de sellado y el largo tiempo de fraguado del MTA siguen siendo una de las mayores desventajas. La propiedad que tiene el vidrio bioactivo y la wollastonita como regeneradores de tejido calcificado, podría modificar las deficiencias que el cemento tipo Portland presenta, en cuanto a solubilidad y tiempo de fraguado.

4.2 Pregunta de investigación

¿Cómo se modificarán las propiedades físicas del cemento tipo Portland al agregar un vidrio bioactivo o wollastonita en distintos porcentajes?



4.3 Justificación.

El MTA es un material ampliamente utilizado en la actualidad dentro del área endodóntica debido a sus diversas aplicaciones clínicas como material de obturación retrograda, como recubrimiento pulpar, reparador de perforaciones. A pesar de esto presenta algunos inconvenientes como filtración y un largo tiempo de endurecimiento. Debido a esto el agregado de un vidrio bioactivo y la wollastonita podrían modificar estas propiedades, con la posibilidad de realizar un efecto remineralizante.

4.4 Hipótesis.

Ha: La presencia de vidrio bioactivo o wollastonita modificará la propiedades físicas de un cemento tipo Portland.

H0: La presencia de vidrio bioactivo o wollastonita no modificará las propiedades físicas de un cemento tipo Portland.



4.5 Objetivos.

4.5.1 Objetivo general.

- Evaluar los efectos de la presencia de vidrio bioactivo y de wollastonita en las propiedades físicas de un cemento dental tipo Portland.

4.5.2 Objetivos específicos.

- Caracterizar al grupo control MTA Angelus realizando análisis químico elemental, DRX, FTIR y microscopía electrónica de barrido.
- Caracterizar el Cemento tipo Portland experimental realizando análisis químico elemental, DRX, FTIR y microscopía electrónica de barrido.
- Caracterizar a los aditivos (vidrio bioactivo y wollastonita) por medio de análisis químico elemental y DRX
- Caracterizar el Cemento tipo Portland experimental con los agregados de vidrio bioactivo y de wollastonita (al 10, 20 y 30%) por medio de microscopía electrónica de barrido.
- Realizar pruebas físicas: tiempo de fraguado, resistencia a la compresión, radiopacidad y solubilidad así como de filtración.



4.6 Material y métodos.

4.6.1 Tipo de estudio.

Experimental.

4.6.2 Población de estudio.

Cemento tipo Portland, vidrio bioactivo, wollastonita.

4.6.3 Selección y tamaño de la muestra.

Se elaboraron 4 grupos de estudio:

- GRUPO 1: MTA Angelus (Grupo control)
- GRUPO 2: MTA200 (Cemento experimental).
- GRUPO 3: MTA200 con agregado de Wollastonita, que se divide en tres subgrupos con los siguientes porcentajes:
 - A. 10% wollastonita (WO10)
 - B. 20% wollastonita (WO20)
 - C. 30% wollastonita (WO30)
- GRUPO 4: MTA200 con agregado de vidrio bioactivo, que se divide en tres subgrupos con los siguientes porcentajes:
 - A. 10% vidrio bioactivo (BV10)
 - B. 20% vidrio bioactivo (BV20)
 - C. 30% vidrio bioactivo (BV30)



Se realizarán 10 muestras por grupo para las pruebas de solubilidad y radiopacidad; 13 muestras por grupo para las pruebas de tiempo de fraguado y de resistencia a la compresión y 10 muestras por grupo para la prueba de microfiltración por tinción (Tabla 5)

Tabla 5. Numero de muestras que se realizaron por grupo y por prueba.
Fuente directa

	Tiempo de fraguado	Resistencia a la compresión	Solubilidad	Radiopacidad	Microfiltración
MTA Angelus	13	13	10	10	10
MTA200	13	13	10	10	10
WO10	13	13	10	10	10
WO20	13	13	10	10	10
WO30	13	13	10	10	10
BV10	13	13	10	10	10
BV20	13	13	10	10	10
BV30	13	13	10	10	10
TOTAL	104	104	80	80	80

4.7 Definición de variables.

4.7.1 Variables dependientes.

4.7.1.1 Tiempo de fraguado.

El tiempo que transcurre desde el momento que se agrega agua al cemento, hasta que la pasta endurece y deja de ser deformable con cargas relativamente pequeñas. Unidad de medida: min. (Escala de medición: razón)



4.7.1.2 Resistencia a la compresión.

Capacidad máxima de carga que soporta un material antes de llegar a su límite de ruptura bajo una carga compresiva, después de 24 horas de la elaboración de la muestra. Unidad de medida: MPa (Escala de medición: razón)

4.7.1.3 Solubilidad (Disgregación del material al estar inmerso en agua).

Cantidad de material que se desprende de la muestra al estar en inmersión acuosa, después de 48 horas de la elaboración de la muestra. Unidad de medida: porcentaje (Escala de medición: razón)

4.7.1.4 Radiopacidad.

Cualidad de ser radiopaco o de tener la capacidad para detener o reducir el paso de los rayos X. Unidad de medida: equivalente a mm de aluminio. (Escala de medición: razón)

4.7.1.5 Microfiltración

Paso del material de tinción entre el material restaurador y la pared dentinaria. Unidad de medida: mm (Escala de medición: razón)

4.7.2 Variables independientes.

4.7.2.1 Vidrio bioactivo.

Vidrio compuesto de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ que tiene la capacidad de unirse a tejido vivo y promover la remineralización.



4.7.2.2 *Wollastonita.*

Mineral del grupo de los silicatos, con la fórmula química CaSiO_3 , considerado material bioactivo.

4.8 Criterios de inclusión y exclusión.

4.8.1 Criterios de inclusión.

Muestras que sean íntegras al momento del ensayo. Muestras que cumplan con las dimensiones para las muestras de ensayo establecidos por los requerimientos especificados para los cementos dentales de obturación retrograda.

4.8.2 Criterios de exclusión.

Muestras que al momento de la preparación sufran fractura o no cumplan con las características para ensayarlos. Muestras que durante el corte longitudinal para la prueba de filtración sufran fracturas o desprendimientos de la obturación.



4.9 Materiales

- MTA blanco, Angelus Industria de Productos Odontológicos, Londrina, Brasil, LOTE 12394
- Cemento Portland blanco, CPO 40B, Cruz Azul, México, Lote 033442
- Cemento Portland blanco Tolteca, PCO 30RB, Cemex, México.
- Trióxido de bismuto Bi_2O_3 , Aldrich Chemical Company Inc. Lote 1304-76-3
- Wollastonita obtenida de la minera NYCOMEX, Hermosillo, Sonora, México.
- Vidrio bioactivo obtenido del Instituto de Investigación en Materiales.
- Agua destilada
- Agua tridestilada, Hycell Reactivos Químicos, México, Lote 205148
- Espátula para cemento, CS24, Hu-Freidy, USA.
- Pinzas para algodón
- Loleta de vidrio (15x10x2cm)
- Vidrio de reloj
- Micropipeta, Biohit Proline Pipetas, 5-50 μL , Biohit, Helsinki, Finlandia.
- Vernier de precisión (+-0.01mm) Mod. CD-6 CSX 500-196-20, Mitutoyo
- Cronómetro Mod. 06099695-02, Sper Scientific, Hong Kong
- Balanza analítica. Mod. 203797, Adventurer Ohaus Corp., China
- Tamiz malla: 200 y 325, Mont Inox Mex., México.
- Tamizador Mod. RX-812, Tyler, OH, USA
- Cámara Ambientadora (37°C-90% humedad) Mod. 106B 00351, Polyscience, USA
- Cámara Ambientadora en seco (37°C) Horno Felisa, Mod. FE-291D México
- Cámara Ambientadora en seco (70°C) Horno Felisa, No. De inventario 1248538.
- Horno 1500 Furnance, Barnsted, Thermolyne, USA
- Crisol cerámico de 50ml



- Desecador
- Gel de silica
- Aceite de silicón
- Frascos de vidrio de 10ml
- Acrílico autopolimerizable y monómero Nic tone, MDC dental, México.
- Indentador
- Guantes aislantes
- Guantes de vinil
- Moldes para la elaboración de muestras (de acuerdo a cada prueba)
- Lija de agua grano 1500, Fandeli, México
- Máquina Universal de pruebas INSTRON Mod. 5567 SER.5567P 7728

USA

- Molino de bolas cerámico US PALESTINE OH 44413
- Molino planetario de zirconio, Mod. PM100, Retsch, Haan, Alemania.
- Mortero y pistilo de ágata
- Vidrios 1 (1.5x1x0.5cm)
- Vidrios 2 (1x1x0.2cm)
- Prensas de hierro en C de 1", Mod. TC1451, Toolcraf, México.
- Papel absorbente
- Propipetero
- Probeta graduada de vidrio de 10ml. PYREX, México.
- Probeta graduada de vidrio de 5ml. PYREX, México.
- Alambre acero inoxidable calibre 0.16, marca Morelli, Brasil.
- Películas radiográficas periapicales, E-Speed Film, Kodak, Rochester, NY, Lote 3109744
- Revelador Rapid Access, Kodak, Rochester, NY Lote 1011 C6 02819
- Fijador Rapid Access, Kodak, Rochester, NY Lote 1011 C6 03219
- Pinzas para revelar
- Gradilla de aluminio escalonada (0.5mm cada escalón, pureza del 95.5%)
- Base de plomo



- Cilindro de acetato.
- Equipo de rayos X (70kV-7mA), Progeny dental, Modelo JB-70, USA
- Negatoscopio
- Cámara digital Lumix, Panasonic, Mod FH20, China
- Acelerador Tandem Pelletrón, Modelo 9SDH-2, NEC (National Electrostatics Corporation).
- Portamuestras de aluminio con un diámetro interno de 1cm y profundidad de 2mm.
- Calorímetro TA Instrument Modelo SDT Q600, USA
- Crisol de alúmina, TA Instruments. USA
- Difractómetro de Rayos X marca "Bruker AXS", modelo D8-Advance
- Equipo de FTIR Nicolet Nexus FTIR 760
- Bromuro de potasio grado espectroscópico, Aldrich.
- Pastilladora
- Prensa hidráulica
- Microscopio electrónico de barrido, JSM 5600 LV, JEOL.
- Portamuestras de aluminio para SEM
- Limás K-Flexofile Colorinox, (1ra y 2de serie) Maillefer, Densply, Suiza.
- Viarzoni-T, solución de hipoclorito de sodio al 2%, Viardent, México.
- REDTA, EDTA al 17%, Roth International LTD, Chicago, IL.
- Azul de metileno al 2%, Farmacia Paris.
- Microscopio Óptico de 2x, Carl Zeiss, Alemania, No. De Inventario 23481
- Ocular con gradilla de medición a 10x, Carl Zeiss, Alemania.



Capítulo 5: Desarrollo experimental

5. Metodología

5.1 PIXE

El análisis elemental químico fue realizado en el Instituto de Física UNAM, en un acelerador Tandem Peletrón (Figura 9) para cada uno de los materiales: MTA Angelus, cemento Portland blanco Cruz Azul (CPB-CA), cemento Portland blanco Tolteca (CPB-TO), wollastonita (WO) y vidrio bioactivo (BV).



Figura 9 Acelerador Tandem Peletrón IFUNAM
Fuente directa

Los materiales fueron homogenizados en un mortero de ágata, y colocados en un portamuestras elaborado de aluminio con un espacio interior de 1 cm de diámetro e irradiados con una energía de haz de 3 MeV de protones de 2 mm, en una atmósfera de Helio y colocados delante de los detectores de Rayos-X; uno de Si para elementos ligeros, y un segundo detector LEGe para elementos pesados y traza. (Figuras 10 y 11)

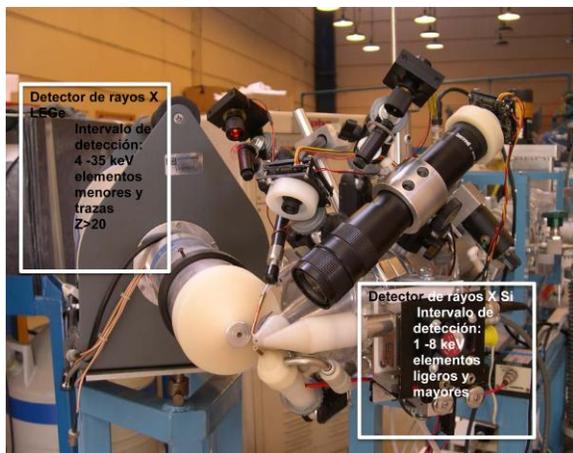


Figura 10 Detectores de Rayos-X
Fuente directa

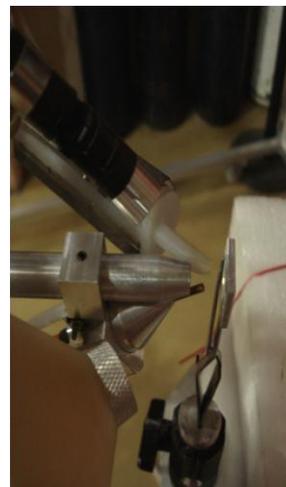


Figura 11 Colocación de la muestra
Fuente directa

Los datos obtenidos fueron analizados con ayuda de un software especializado para análisis de picos de Rayos-X; llamado “Axil”. Se utilizaron como referencia dos materiales certificados de “*National Institute of Standards & Technology*”: SRM 1880A y 1412 para realizar la cuantificación de los materiales analizados.

5.2 Análisis Térmico.

Los análisis DSC y TGA se realizaron simultáneamente en un Calorímetro TA Instrument (Figura 12), con una rampa de calentamiento de 10°C/mín. desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 900°C, en un crisol de alúmina (Figura 13) y atmósfera de aire; para lograr la identificación del sulfato de calcio a partir del grado de hidratación de éste; usando como referencia yeso puro de Naica (sulfato de calcio dihidratado) para el caso del MTA Angelus y del CPB-CA.



Figura 12 Calorímetro TA Instrument.
Fuente directa

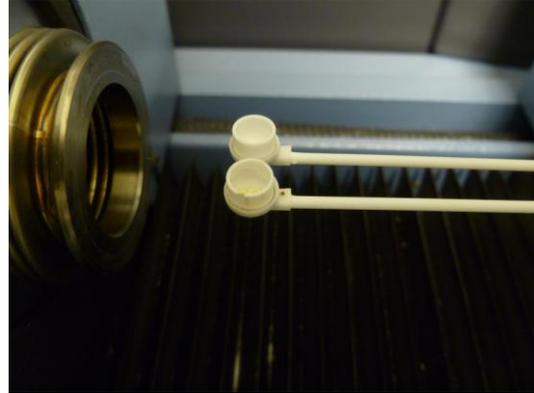


Figura 13 Crisoles de alúmina, control y muestra.
Fuente directa

5.3 XRD

Las cementos MTA Angelus, CPB-CA, la wollastonita y el vidrio bioactivo fueron colocados en un portamuestras y analizados en un Difractómetro de Rayos-X “Bruker AXS”, con un generador de Rayos X de Cu-K α . (Figura 14)

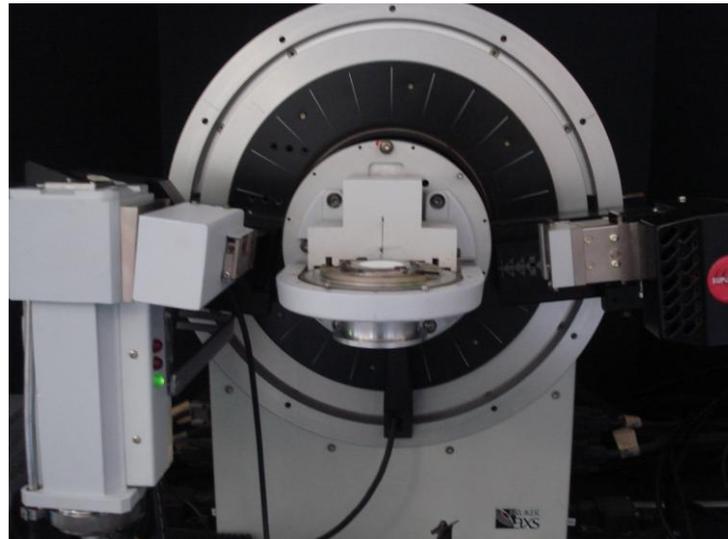


Figura 14 Difractómetro “Bruker AXS”
Fuente directa

Posteriormente los datos obtenidos se introdujeron en un software para la identificación de picos llamado “Win PLOTR”. Posteriormente se realizó la comparación de los picos con base de datos “Powder Diffraction File” (PDF),



pertenecientes al “International Center of Diffraction Data” (ICDD) para la identificación de fases.

5.4 FTIR

Se realizaron pastillas al 1% del material mezclando con bromuro de potasio (KBr). Tanto el KBr como el material fueron pesados en una balanza analítica y posteriormente molidos en un mortero de ágata (Figura 15) para homogenizar ambos materiales. Las pastillas (Figura 16) se realizaron colocando el polvo previamente homogenizado en una pastilladora que fue sometida a una prensa hidráulica, realizando una precarga de 100 psi por 30s y después 3000 psi por 90s.

Después se colocó en un portapastillas en un equipo Nicolet Nexus FTIR 760 para poder realizar la lectura de 400 a 4000 cm^{-1} (Figura 17).



Figura 15 Mortero de ágata con KBr y el material.
Fuente directa



Figura 16 Pastilla para FTIR
Fuente directa



Figura 17 Equipo de infrarrojo del CCADET
Fuente directa

5.5 SEM

Todas las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido a bajo vacío, JSM 5600 LV (Figura 18)



Figura 18 SEM del Instituto de Física, UNAM
Fuente directa



Los polvos de CPB-TO y CPB-CA fueron colocados sobre barriles de aluminio y cinta de carbono para la toma de micrografías y posteriormente realizar la medición de tamaño de partícula en el software *DigitalMicrograph*™ 3.7.0. for GSM by the Gatan Software Team.

Se realizaron micrografías de todos los grupos de cementos una vez mezclados con agua. Para ello se realizaron pastillas en los moldes de 1cm de diámetro y se dejaron fraguar durante 2 horas a 37°C y 95% de HR, posteriormente se les realizó un recubrimiento con una capa de oro para una buena obtención de imágenes. (Figura 19).



Figura 19 Pastillas de los cementos hidratados recubiertas de oro
Fuente directa

5.6 Métodos de preparación de los cementos.

Una vez obtenida la composición química elemental de los cementos y de los aditivos por medio de PIXE, se descartó el uso del cemento CPB-TO y se decidió a trabajar con el CPB-CA, ya que el contenido de elementos traza fue menor al CPB-TO.

Se realizó una molienda para reducción de tamaño de partícula para cada uno de los aditivos; para el vidrio bioactivo se utilizó un molino planetario de zirconio, también de bolas de zirconio a 500 rpm hasta obtener un polvo fino del material. La wollastonita fue molida en un molino de bolas cerámico hasta



obtener polvo del material. Tanto el CPB-CA, la wollastonita y el vidrio bioactivo fueron tamizados hasta malla 325 (37 μm). (Figura 20)

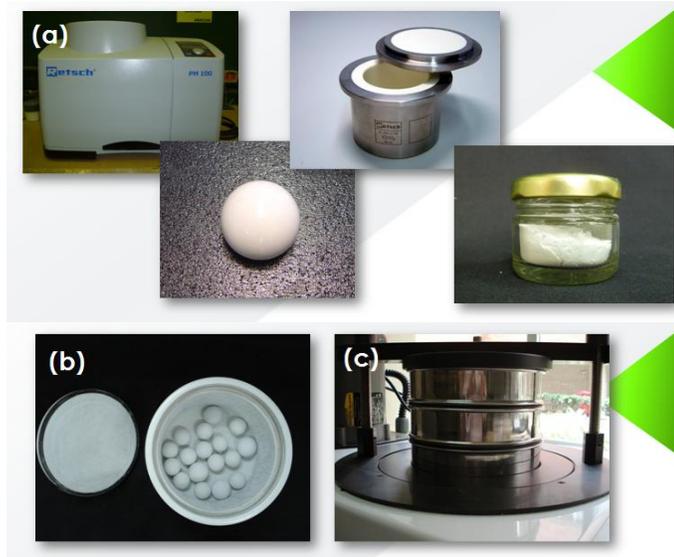


Figura 20 Molino planetario de Zirconio (a), molino de bolas cerámico (b) y tamizador con tamices(c).
Fuente directa

Al CPB-CA se le agregó un 20% en peso de trióxido de bismuto (Bi_2O_3) para obtener un cemento radiopaco, y obtener lo que llamamos “cemento experimental”. Cuando se realizó la prueba piloto de tiempo de fraguado se decidió modificar el “cemento experimental” para reducir el tiempo de fraguado ($\sim 3\text{h}$), el cemento fue horneado a diferentes tiempos y temperaturas (Tabla 6) en un horno Thermolyne 1500 (Figura 21).



Figura 21 Horno y crisol cerámico.
Fuente directa



Tabla 6. Temperatura, tiempo de horneado y tiempo de fraguado final.
Fuente directa

Temperatura	Tiempo de horneado	Tiempo de fraguado final
<i>Cemento experimental sin tratamiento</i>		2h 47min
115°C	1h	1h 15min
115°C	1h	46min
150°C	2h	23min
200°C	3h	16min

Finalmente el “cemento experimental” se horneó a 200°C durante 3h, después de modificar este cemento bajo estas condiciones se le identificó como *MTA200* y sobre este cemento se prepararon los grupos de estudio, es decir, los aditivos fueron adicionados en los porcentajes establecidos para formar el grupo de wollastonita al 10, 20 y 30%wt; y vidrio bioactivo al 10, 20 y 30%wt, los cuales serán nombrados en este trabajo como *WO10*, *WO20*, *WO30* y *BV10*, *BV20*, *BV30*, respectivamente.

Las pruebas físicas se realizaron de acuerdo a los requerimientos especificados para las pruebas con representatividad clínica de los cementos dentales para el sellado de canales radiculares⁶³ y en cuanto a la resistencia a la compresión se basó en la metodología de los cementos a base de agua.⁶⁴ La metodología de microfiltración se realizó de acuerdo a lo reportado por Islam⁶⁵

5.6.1 Tiempo de fraguado.

Un molde con diámetro de 10 mm y una altura de 1 mm y una aguja indentadora (masa de 100±0.5 g y con extremo cilíndrico plano de 2±0.1 mm de diámetro) fueron acondicionados previamente en la cámara acondicionadora a una temperatura de 37±1°C y una humedad relativa de 95% durante 24 h. El cemento fue preparado de acuerdo a la relación reportada por Fridland³⁰ (1 g de polvo-0.33 g de agua) y cuando se terminó de mezclar se inicio el cronómetro

para la medición del tiempo, el cemento se colocó dentro del molde, es importante mencionar que esta prueba se realizó dentro de la cámara ambientadora. Cuando el tiempo de fraguado establecido por estudios pilotos previos se encontraba cercano (2 min antes); se bajó cuidadosamente la aguja indentora verticalmente sobre la superficie horizontal del cemento en intervalos de 15 segundos. Se limpió la aguja indentora entre cada indentación, y se repitió cuantas veces fue necesario hasta que ninguna indentación fuera observable. Se detuvo el cronómetro y ese tiempo se registró como el tiempo de fraguado. (Figura 22)

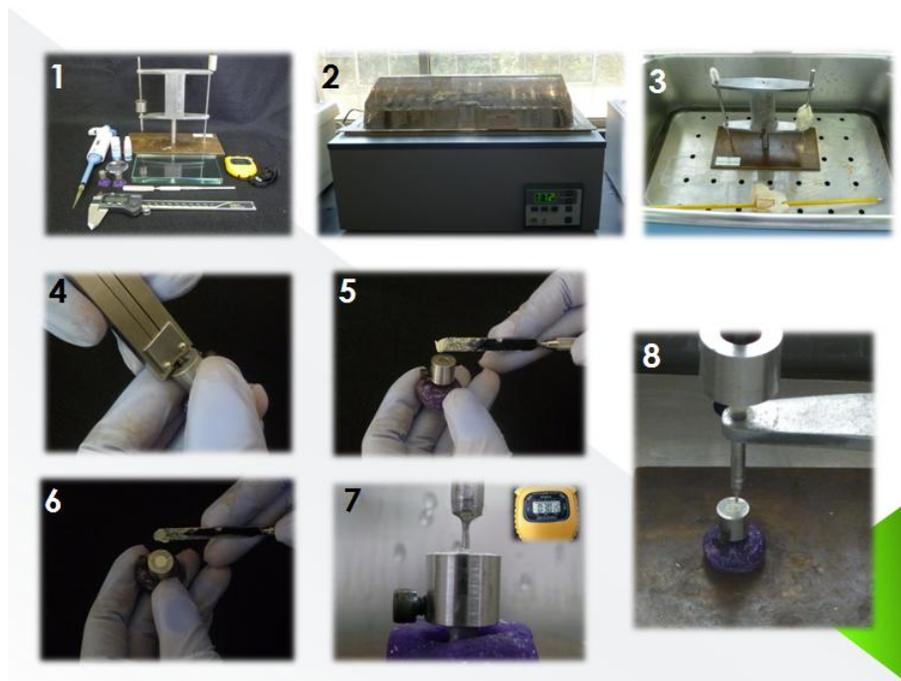


Figura 22 Metodología de tiempo de fraguado

1. Material necesario para realizar la prueba de tiempo de fraguado
2. Cámara a 37°C y 95%HR.
3. Indentador dentro de la cámara acondicionadora
4. Ajuste de la altura del molde a 1mm
5. Colocación del cemento dentro del molde
6. Eliminación del exceso del material
7. Indentaciones con la aguja a intervalos de 15s
8. Indentaciones en el material

Fuente directa



5.6.2 Solubilidad.

Las muestras se realizaron en un molde con diámetro interno de 10 ± 1 mm y una altura de 1.5 ± 0.1 mm. Se mezcló el cemento en las proporciones indicadas previamente y se colocó una capa de aceite de silicón en el molde. Se llenó el molde con un ligero exceso, y se colocó encima una hoja de polietileno y una plancha de vidrio. Se ejerció presión con las prensas en C y las muestras se acondicionaron en el horno a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ y 90% HR durante 24 h.

Pasadas las 24 h se sacaron de la cámara ambientadora y se eliminaron cuidadosamente las irregularidades con una lija de agua (SiC grano 1500), se colocaron en suspensión sobre canastillas de alambre dentro de un frasco de vidrio de capacidad de 10 ml (previamente pesados hasta una precisión de 0.005 g), de modo que no se tocaran entre ellos y que permanecieran sin tocarse. Se agregaron 7ml de agua tridestilada y se tapó el frasco con parafilm. Se colocaron nuevamente en el horno Felisa durante 24h. Transcurrido este tiempo se removieron y se enjuagaron con 2 ml de agua tridestilada, recuperando el agua sobre el frasco. Se examinó la presencia de partículas en el agua como evidencia de desintegración. El agua de los frascos se evaporó a una temperatura por debajo del punto de ebullición (70°C) y posteriormente colocados en el desecador. Por último, los frascos son pesados diariamente en la balanza analítica hasta que el peso de los frascos se encontrara estabilizado y no hubiera una variación de peso mayor a 0.005 g. (Figura 23)

La cantidad de material solubilizado se expresa en porcentaje a partir de la siguiente fórmula:

Donde:

p_2 es el peso final del frasco.

p_1 es el peso inicial del frasco.

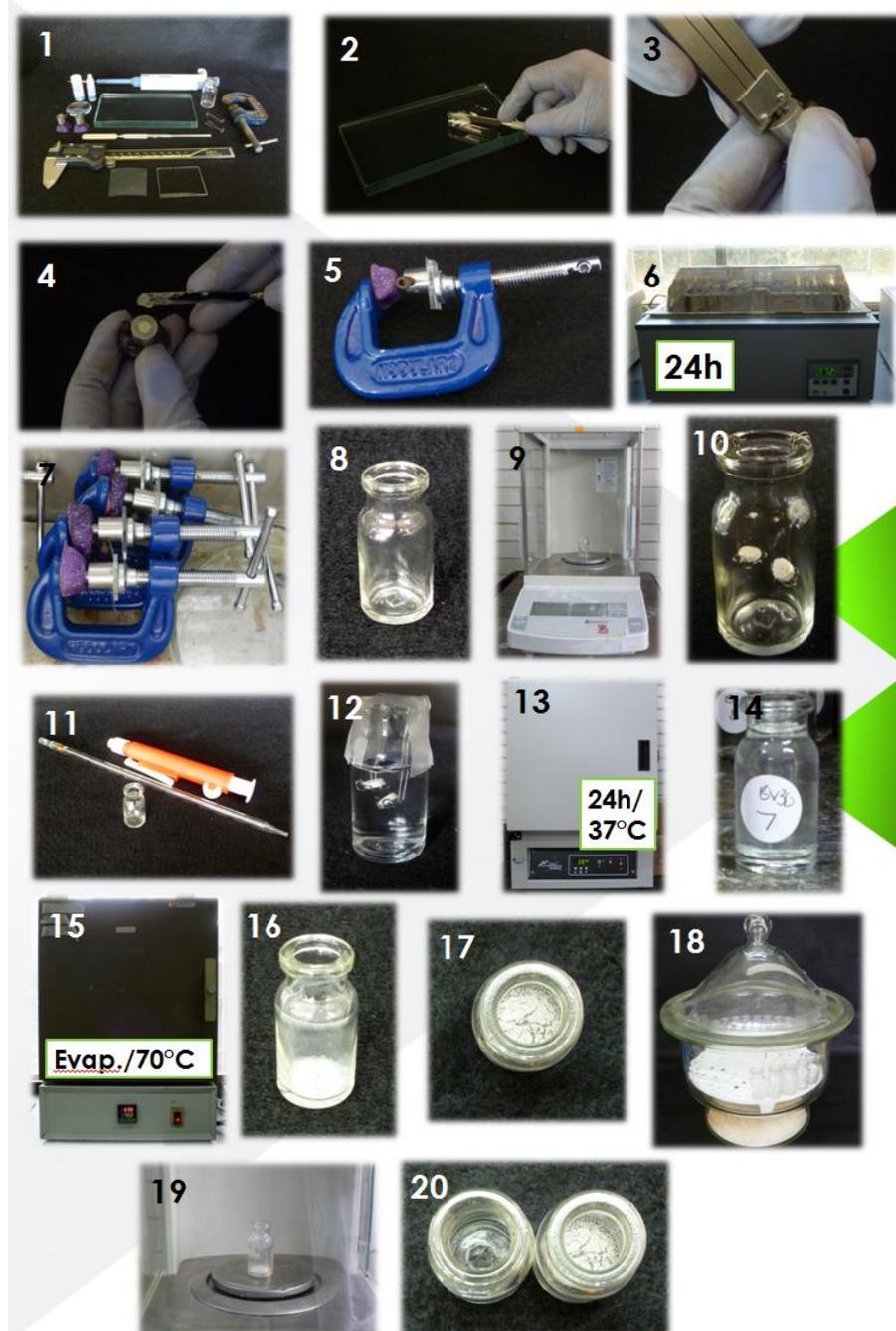


Figura 23 Metodología de solubilidad

1. Equipo para prueba de solubilidad
 2. Preparación del cemento
 3. Ajuste de la altura a 1.5mm
 4. Colocación del cemento en el molde
 5. Molde prensado
 6. Colocación del molde en la cámara acondicionadora
 7. Muestras dentro de la cámara acondicionadora
 8. Frasco limpio
 9. Balanza analítica
 10. Muestras del cemento dentro de las canastillas de alambre
 11. Micropipeta
 12. Frasco con agua y muestras dentro
 13. Cámara a 37°C
 14. Frasco después de sacar las muestras
 15. Cámara a 70°C para evaporación del agua
 - 16 y 17. Frasco después de la evaporación del agua con las partículas de cemento
 18. Desecador
 19. Pesada del frasco
 20. Ejemplo de un frasco nuevo sin residuos y un frasco después de la prueba
- Fuente directa

5.6.3 Resistencia a la compresión.

Los moldes para la elaboración de las muestras cilíndricas (5.6 ± 0.05 mm de altura por 2.95 ± 0.01 mm de diámetro), dos planchas de vidrio del mismo largo y ancho que el molde y las prensas fueron acondicionadas durante 1h a 37°C . Una vez mezclado el cemento se colocó dentro del molde y se llenó con un ligero exceso, previa la colocación de una plancha de vidrio debajo del molde. Se colocó la plancha de vidrio superior y se presionaron con la de la prensa y posteriormente fueron colocadas dentro del horno a $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ y 95%HR durante 1h. Después de este tiempo se removieron las planchas de vidrio y se pulieron cuidadosamente los extremos de manera perpendicular al eje longitudinal de la muestra. Inmediato a esto las muestras fueron extraídas del molde y sumergidas en aguas bidestilada durante 24h a $37\pm 1^{\circ}\text{C}$. Se registraron las medidas del diámetro y longitud de cada una de las muestras para ser sometidas a un ensayo de compresión en una Máquina Universal de pruebas INSTRON, aplicando la carga compresiva dirigida al eje longitudinal de la muestra, a una velocidad de 1 mm/min. Se registró los valores de resistencia a la compresión y el módulo de elasticidad. (Figura 24)

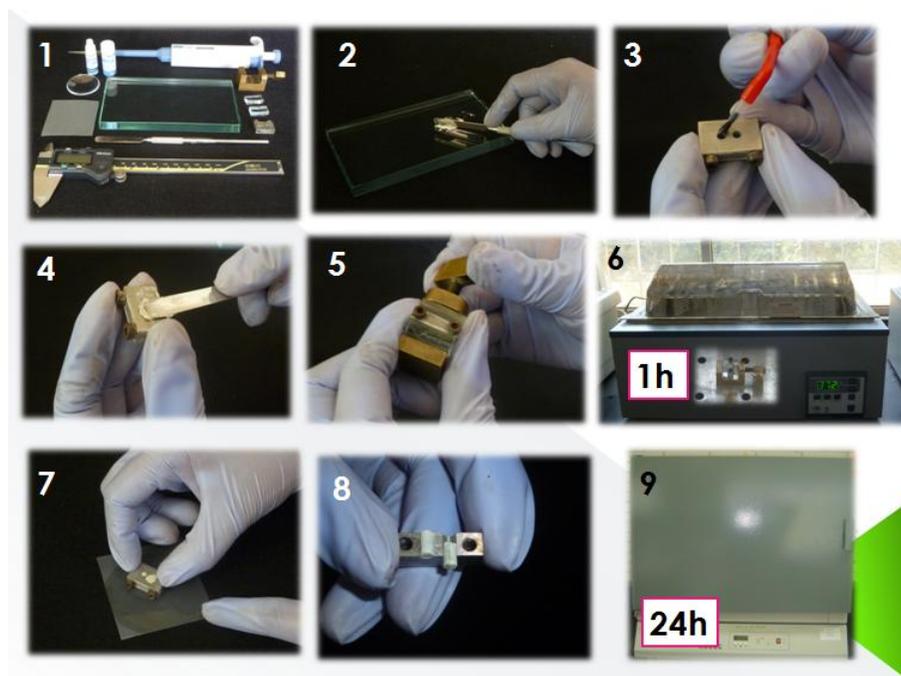


Figura 24 Continúa en la página siguiente.

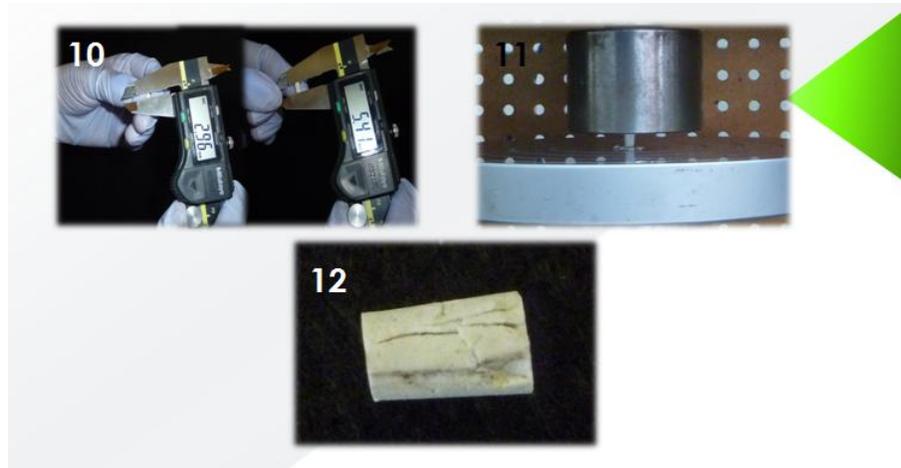


Figura 24 Metodología de resistencia a la compresión.

1. Material para la prueba de resistencia a la compresión 2. Preparación del cemento 3. Colocación de aceite de silicón en el molde 4. Llenado del molde con el cemento 5. Colocación del molde dentro de la prensa 6. Colocación de los moldes en cámara acondicionadora 7. Pulidos de los extremos 8. Obtención de muestras 9. Colocación de las muestras a 100%H en cámara a 37°C 10. Medición de las muestras 11. Muestra sometida a ensayo de compresión 12. Muestra fracturada por compresión.

Fuente directa

5.6.4 Radiopacidad.

Se preparó el cemento con las proporciones indicadas anteriormente y se colocó la mezcla dentro del molde (con un diámetro interno 10 ± 0.1 mm y una altura de 1 ± 0.01 mm), y presionó con las planchas de vidrio para obtener una superficie plana. Después de 24h se colocó la muestra en el centro de una radiografía periapical, junto con un indicador de radiopacidad (gradilla de aluminio escalonada; aumento de 0.5mm en cada escalón). Tanto la muestra, la radiografía y la gradilla fueron colocadas sobre una base de plomo, se realizó la irradiación con un aparato de Rayos-X (65 ± 5 kV) a una distancia de la película de 300 mm a partir del punto focal (la distancia fue estandarizada con un cilindro de acetato) y se realizó una exposición de 0.15s.

Se reveló la radiografía siguiendo los tiempos en la Tabla 7. Posteriormente las imágenes fueron digitalizadas por medio de una cámara digital Lumix, Panasonic. La radiografía fue colocada al centro del negatoscopio, el cual fue cubierto con una caja de cartón para limitar la luz exterior, la caja sólo



presentaba un orificio por donde el lente de la cámara digital fue ajustado. Se analizó la densidad radiográfica en base a los tonos de grises con un software para el análisis de imágenes ImageJ 1.44 (National Institutes of Health, USA).

Tabla 7. Tiempos de revelado de las radiografías.
Fuente directa

Revelador	Agua	Fijador	Agua
15s	15s	3min	15s

Los valores de radiopacidad fueron determinados de acuerdo a la densidad radiográfica (tonos de grises) y convertidos a milímetros de aluminio (mm Al). La conversión se realizó de acuerdo a la siguiente fórmula reportada por Vivian⁶⁶

Donde

A: es la densidad radiográfica del material (DRM) – densidad radiográfica del incremento de la gradilla de aluminio inmediata inferior a DRM

B: densidad radiográfica del incremento de la gradilla de aluminio inmediata superior a DRM - densidad radiográfica del incremento de la gradilla de aluminio inmediata inferior a DRM. (Figura 25)



Figura 25 Metodología de radiopacidad

1. Material para realizar prueba de radiopacidad
2. Líquidos para revelar y radiografías
3. Gradilla de aluminio escalonada
4. Aparato de rayos X con tubo de acetato
5. Colocación de la muestra y gradilla de aluminio sobre la radiografía
6. Toma de radiografía
7. Revelado de radiografía
8. Caja para evitar diversas fuentes de luz al momento de digitalizar las imágenes
9. Negatoscopio para la digitalización de imágenes
10. Mediciones de tonos de grises.

Fuente directa



5.6.5 Microfiltración por tinción.

Se utilizaron dientes permanentes recién extraídos (no más de 3 meses) uniradiculares, de raíz recta y con ápice cerrado, que fueron almacenados en agua a una temperatura de 4°C hasta el momento de su utilización. Se tomaron radiografías iniciales de los dientes para corroborar la presencia de un sólo conducto. Se cortaron las coronas clínicas por debajo de la unión amelo-cementaria con un disco de diamante, se inició la instrumentación con lima #15, restando 1mm de la longitud total obtenida desde un punto de referencia. Los conductos fueron preparados con la técnica de step back, para obtener un diámetro estándar, cada diente se instrumentó hasta una lima #40. Se irrigaron los conductos con 2 mL hipoclorito de sodio al 2.5% entre cada cambio de lima, y finalmente con 0.5 mL de REDTA al 17% para eliminar el lodillo dentinario, la irrigación final se realizó con 2mL de hipoclorito de sodio al 2.5% y 2 mL de agua desionizada. Posteriormente con un disco de diamante se cortó 3 mm del ápice perpendicularmente al eje longitudinal del diente. En la zona del corte apical se prepararon cavidades de 3 mm de profundidad donde se colocó cada uno de los cementos, una lima de la segunda serie se adaptó para evitar que el cemento de las retrobturaciones se extendiera por el conducto, las raíces fueron cubiertas con dos capas de barniz, excepto los 2 mm del extremo apical. Una vez colocadas las retrobturaciones con los cementos, fueron colocados en viales de vidrio con agua desionizada durante 24h para permitir el endurecimiento del cemento. Posteriormente el extremo apical fue sumergido en solución de azul de metileno al 2% durante 24h. Se establecieron dos grupos más, uno para control positivo con filtración (sin obturar) y otro para control negativo sin filtración (cubriendo totalmente la raíz con barniz). Después de este tiempo los dientes fueron enjuagados con agua para eliminar los excesos de tinta y se dejaron secar durante 10 días. Sucesivamente cada uno de los dientes fue recortado longitudinalmente con una recortadora y un disco de diamante. Los dientes fueron observados en un microscopio óptico a 20X, el cual disponía de un ocular con rejilla de graduación, para medir los milímetros de filtración en cada uno de las muestras. (Figuras 26a y 26b)

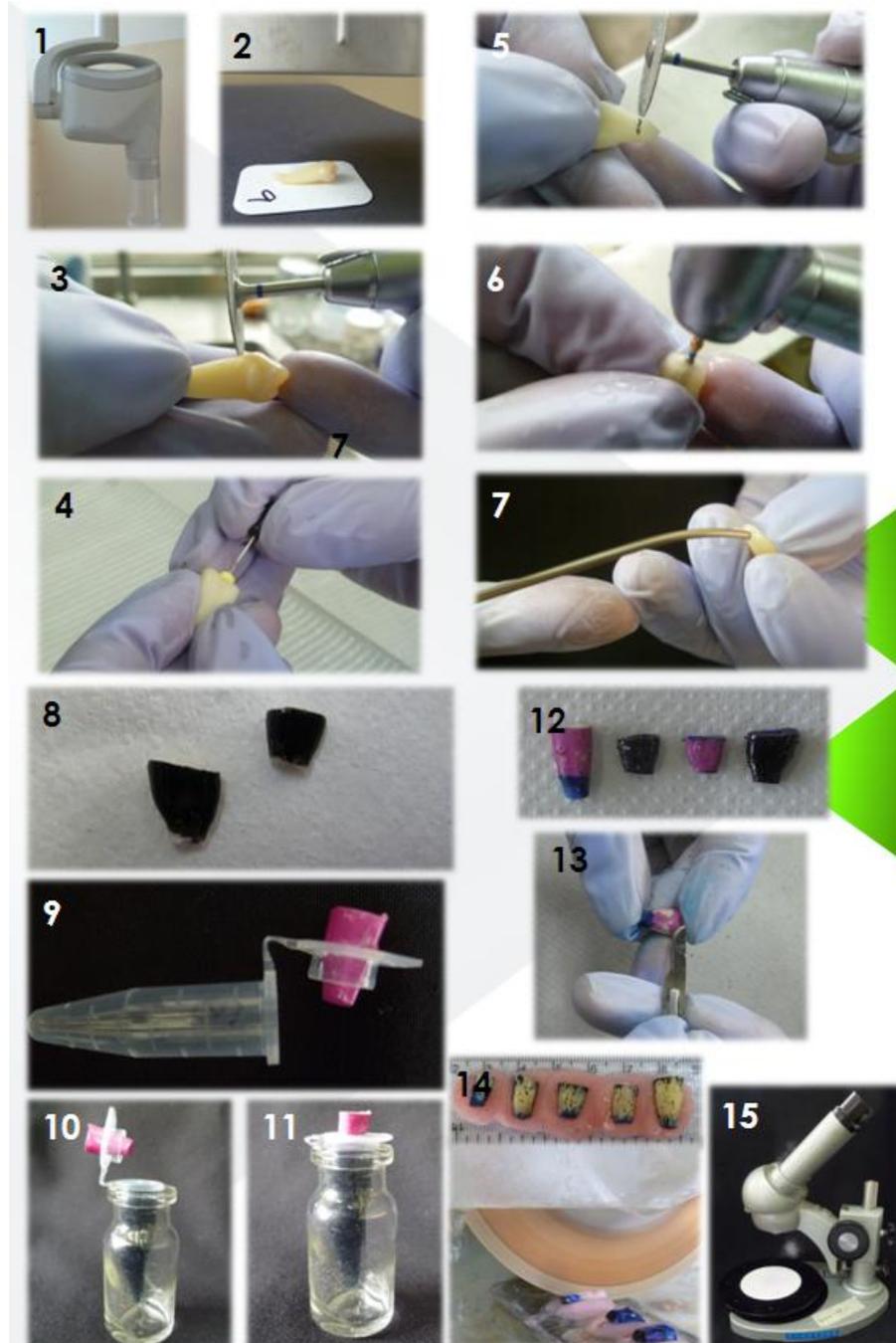


Figura 26a Metodología de microfiltración

- 1 y 2. Toma de radiografía inicial para verificar la presencia de un sólo conducto.
3. Eliminación de la corona clínica
4. Preparación del conducto
5. Apicectomía
6. Preparación de la cavidad
7. Colocación del cemento en la cavidad
8. Barnizado de las raíces
9. Ajuste de las raíces en los tubos eppendorf
- 10 y 11. Colocación del ápice dentro de la solución de azul de metileno
12. Raíces después de haber sido enjuagados
13. Eliminación de las capas de barniz
14. Montaje y corte de los dientes
15. Microscopio de medición

Fuente directa

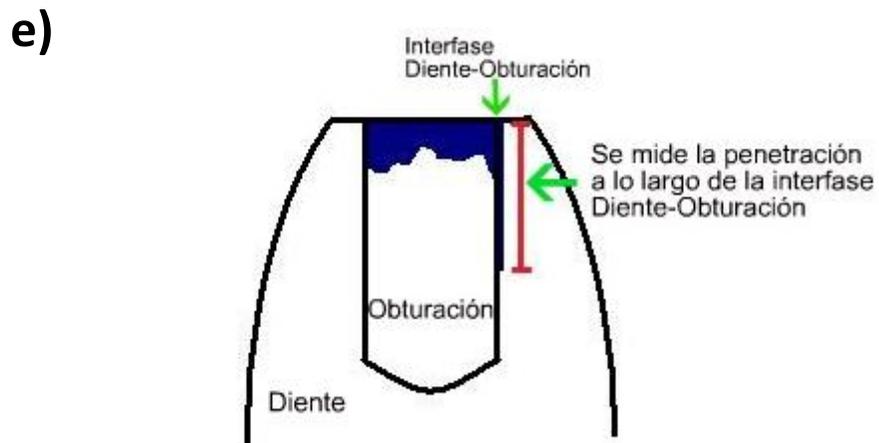
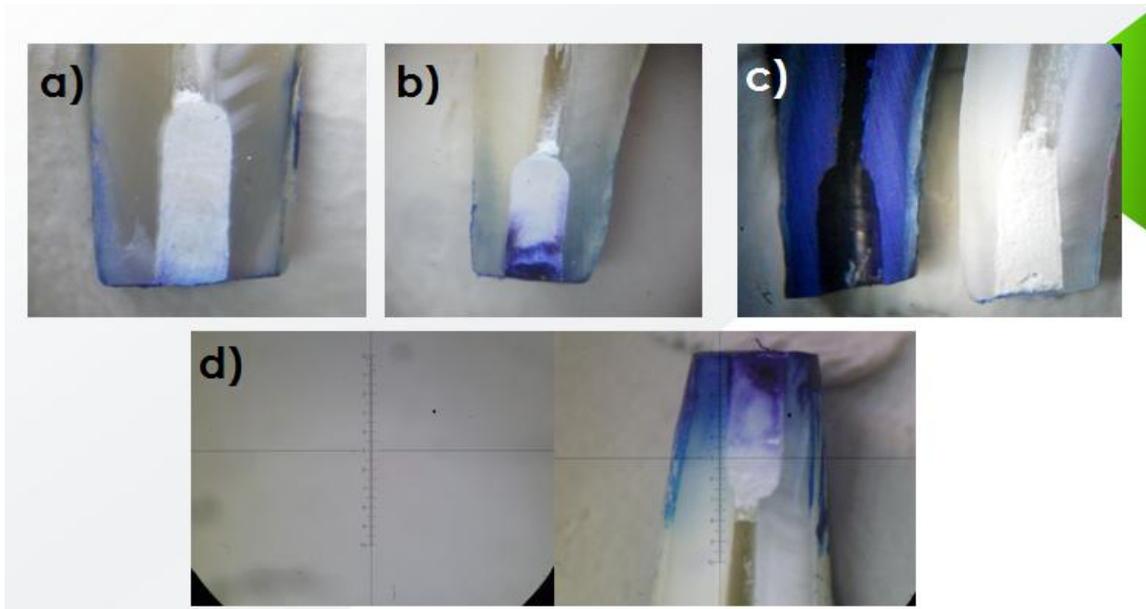


Figura 26b Metodología de microfiltración

- a) Obturación sin filtrar b) Obturación filtrada c) Grupos control: positivo y negativo.
 d) Ocular con rejilla de graduación y medición de una muestra
 e) Esquema de medición de la penetración.

Fuente directa



Capítulo 6: Resultados



6.1 PIXE

Los resultados obtenidos del análisis químico elemental se muestran en Tabla 8.

Tabla 8. Datos de PIXE (Wt%)
Fuente directa

	MTA ANGELUS	CPB-TO	CPB-CA	WOLLASTONITA	VIDRIO BIOACTIVO
Al	2.73	3.17	2.88	2.07	0.83
Si	8.17	10.10	10.11	21.80	23.08
P	0.48	0.65	0.65	0.83	4.13
S	0.01	0.97	1.50	-	-
K	0.37	0.50	0.50	0.30	0.29
Ca	26.20	50.24	50.21	34.70	32.06
Cr	0.35	0.01	0.01	0.01	0.01
Mn	0.05	0.01	0.01	-	-
Fe	0.15	0.17	0.19	0.07	0.06
Cu	0.02	-	-	-	-
Ni	-	0.01	-	-	-
Zn	-	-	-	0.01	-
As	-	-	-	-	-
Sr	0.28	0.03	-	0.02	0.02
Zr	-	-	0.07	-	-
Bi	5.72	-	-	-	-
O	55.47	34.13	33.88	40.20	39.51
Total	100	100	100	100	100

Se eligió trabajar con el CPB-CA ya que presento menos elementos traza en la composición. Al CPB-TO además de la prueba de composición química elemental, se le realizó prueba de tamaño de partícula y posteriormente no se continuó con los análisis siguientes ya que fue descartado debido a los elementos traza de su composición.



6.2 Análisis Térmico

Las Figuras 27 y 28 muestran los resultados del TGA y DSC respectivamente. No se observó pérdida de peso relacionada al agua del sulfato para el MTA Angelus, y ningún cambio en el flujo de calor asociado a este. En la muestra de yeso puro de Naica usado como referencia se observa claramente la pérdida de peso y la endotérmica asociada al agua de la composición.

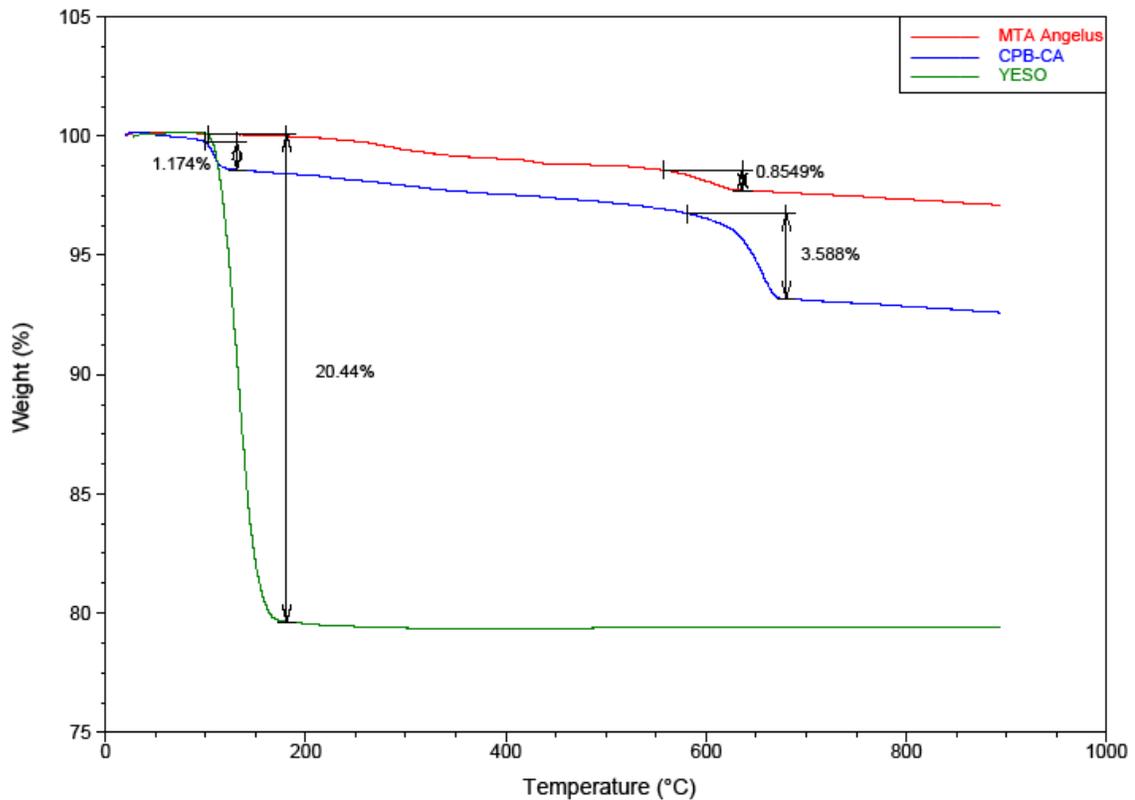


Figura 27 Resultados de TGA

En la muestra de yeso se observa la pérdida de agua alrededor de los 100°C al igual que en CPB-CA, sin embargo no es así en MTA Angelus.

Fuente directa

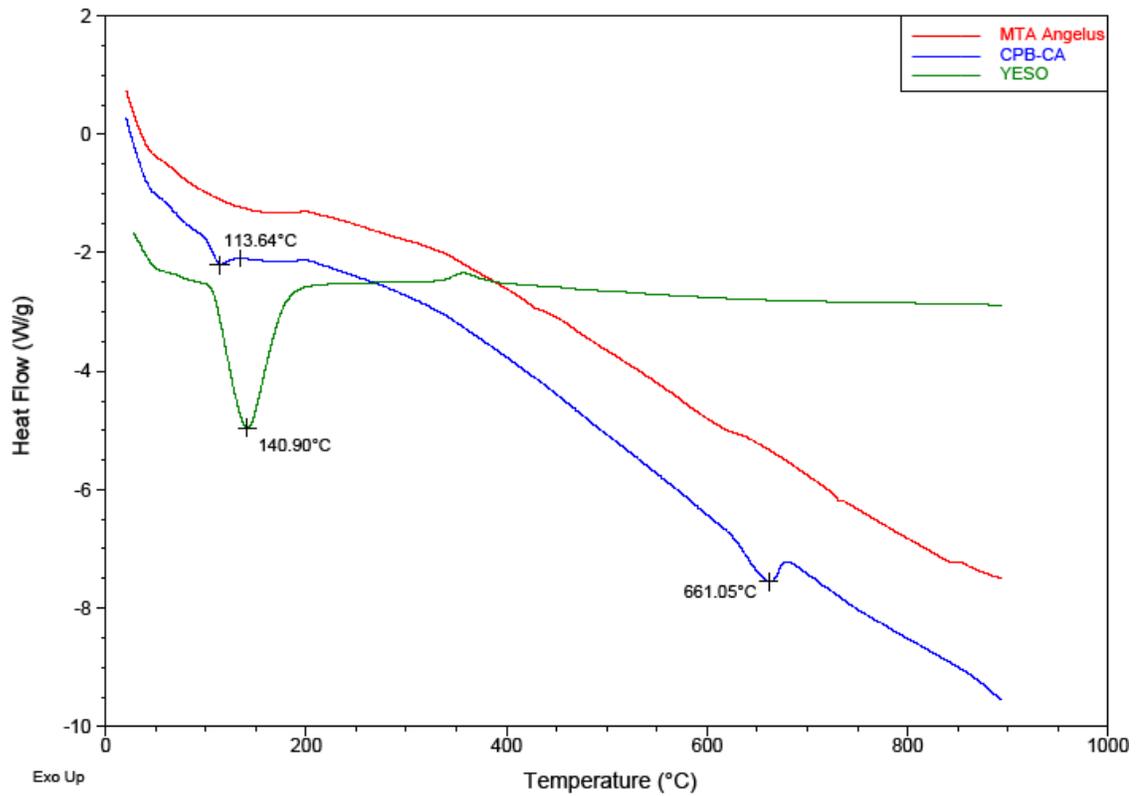


Figura 28 Resultados de DSC

Se corrobora la reacción endotérmica asociada a la liberación de las moléculas de agua presentes en el yeso y en el CPB-CA

Fuente directa

6.3 XRD

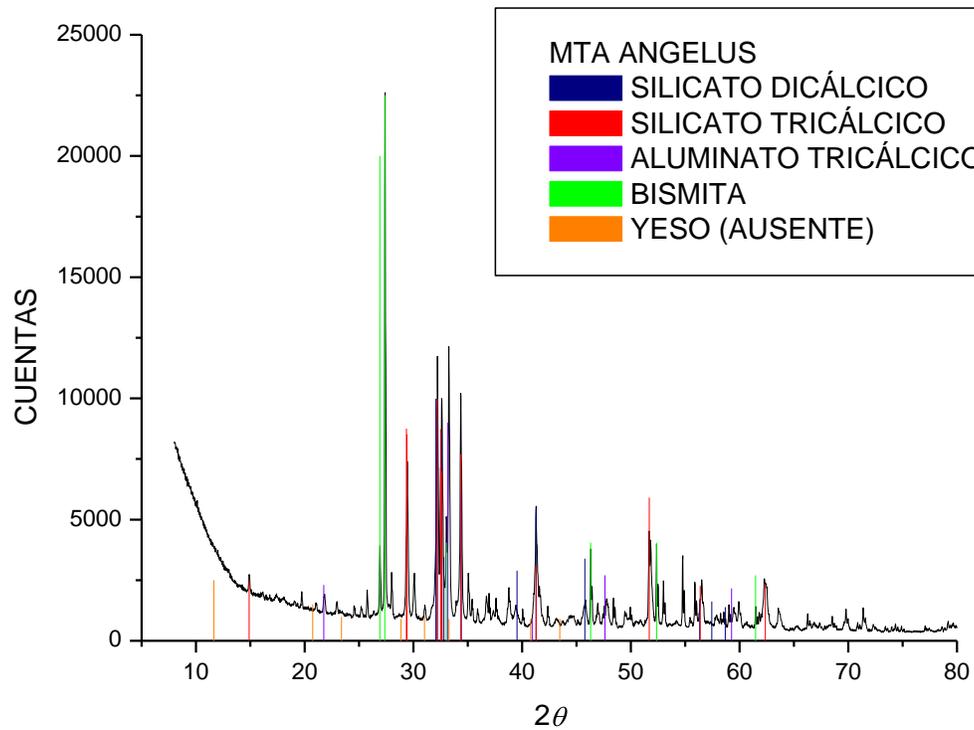


Figura 29 Difractograma de MTA Angelus
Fuente directa

Las fases encontradas fueron las siguientes:

Fase	Compuesto	PDF
• Harturita	Silicato tricálcico	86-0402
• Larnita	Silicato dicálcico	70-0388
• Aluminato tricálcico	Aluminato tricálcico	38-1429
• Bismita	Trióxido de Bismuto	41-1449

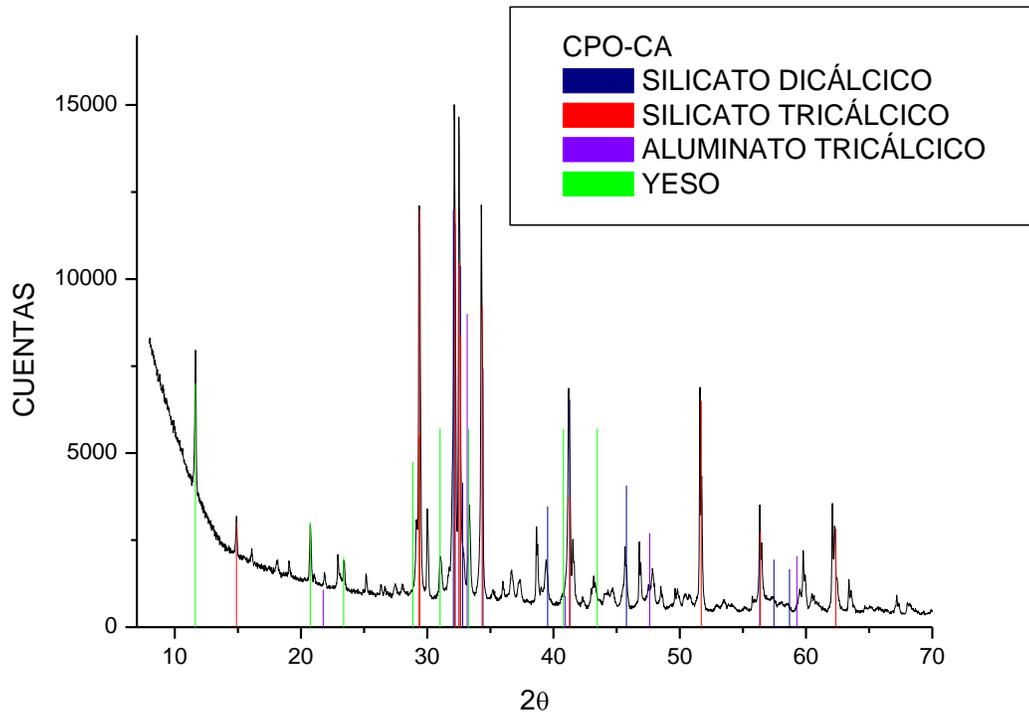


Figura 30 Difractograma de CPO-CA
Fuente directa

Las fases encontradas fueron las siguientes:

Fase	Compuesto	PDF
• Hartrurita	Silicato tricálcico	86-0402
• Larnita	Silicato dicálcico	70-0388
• Aluminato tricálcico	Aluminato tricálcico	38-1429
• Yeso	Sulfato de calcio dihidratado	03-0044

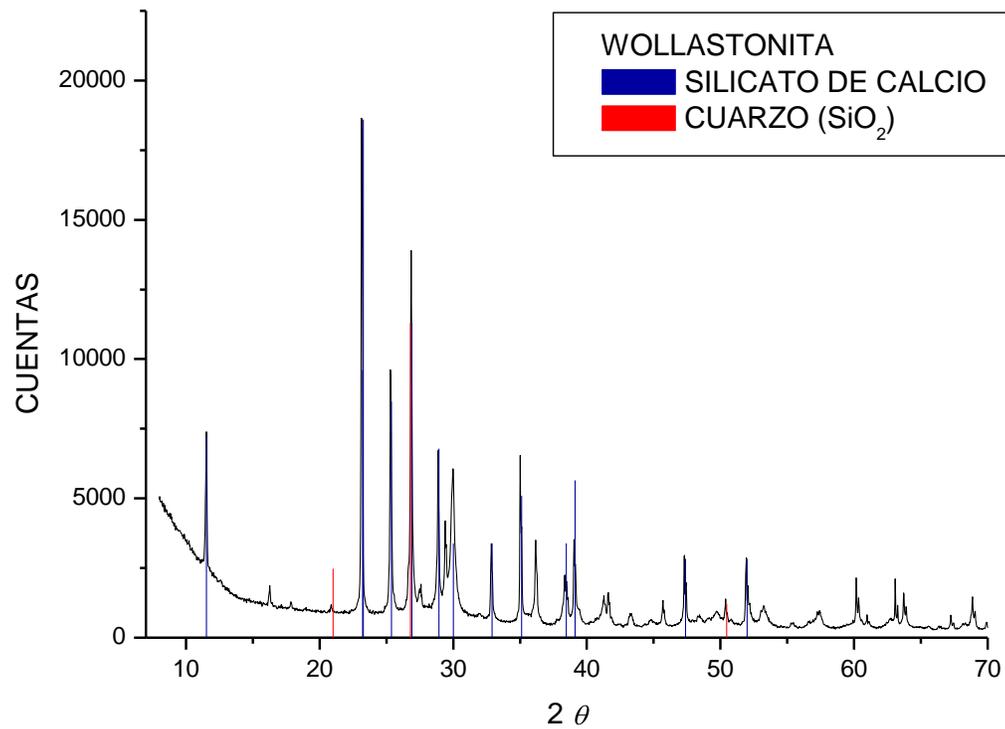


Figura 31 Difractograma de Wollastonita
Fuente directa

Las fases encontradas fueron las siguientes:

Fase	Compuesto	PDF
• Wollastonita	Silicato de calcio	27-1064
• Cuarzo	Dióxido de silicio	78-1254

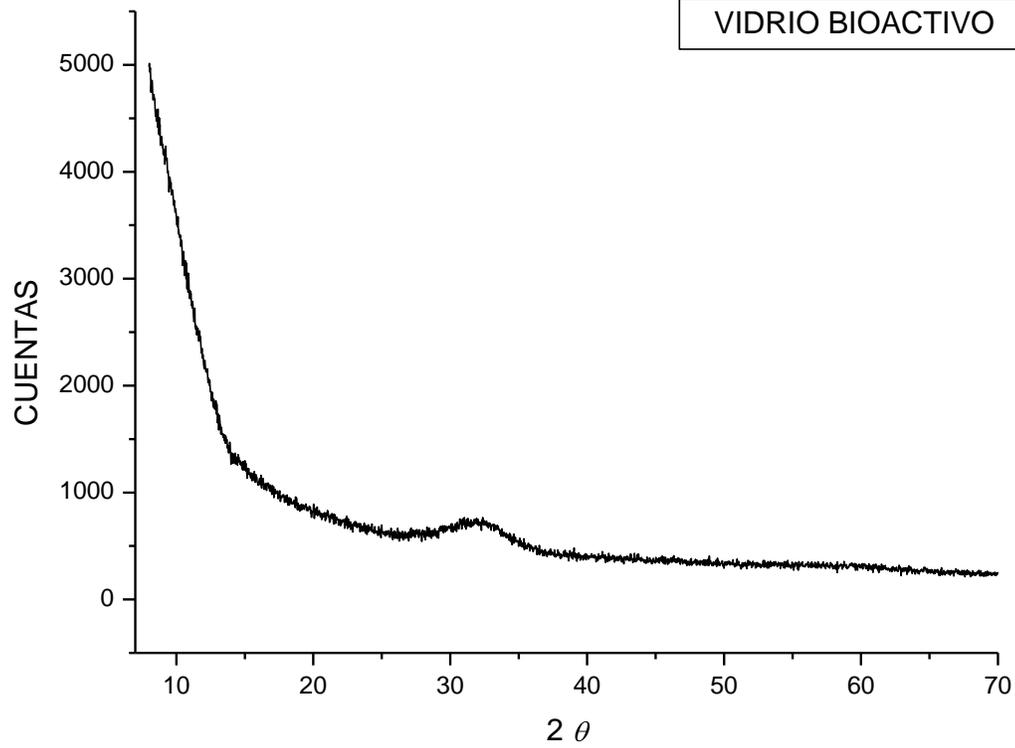


Figura 32 Difractograma de vidrio bioactivo
Fuente directa

Esté material no es un material cristalino, por lo tanto no se identifico ninguna fase en el análisis.



6.4 FTIR

Las bandas presentes en los espectros obtenidos se compararon con las bandas registradas en la literatura para grupos funcionales de materiales inorgánicos.⁶⁷ (Tabla 9)

Tabla 9. Ubicación de grupos funcionales

GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACIÓN	REGIÓN DE LAS BANDAS (cm^{-1})
Silicato (Si-O)	Estiramiento asimétrico ν_3	≈ 925
	Doblamiento fuera del plano ν_4	≈ 522
	Doblamiento en el plano ν_2	≈ 452
Sulfato (S-O)	Estiramiento ν_3 (Triples bandas)	1152-1096
	Doblamientos ν_2 (Doble banda)	662 -601
Hidroxilo (O-H)		3600 y 1600

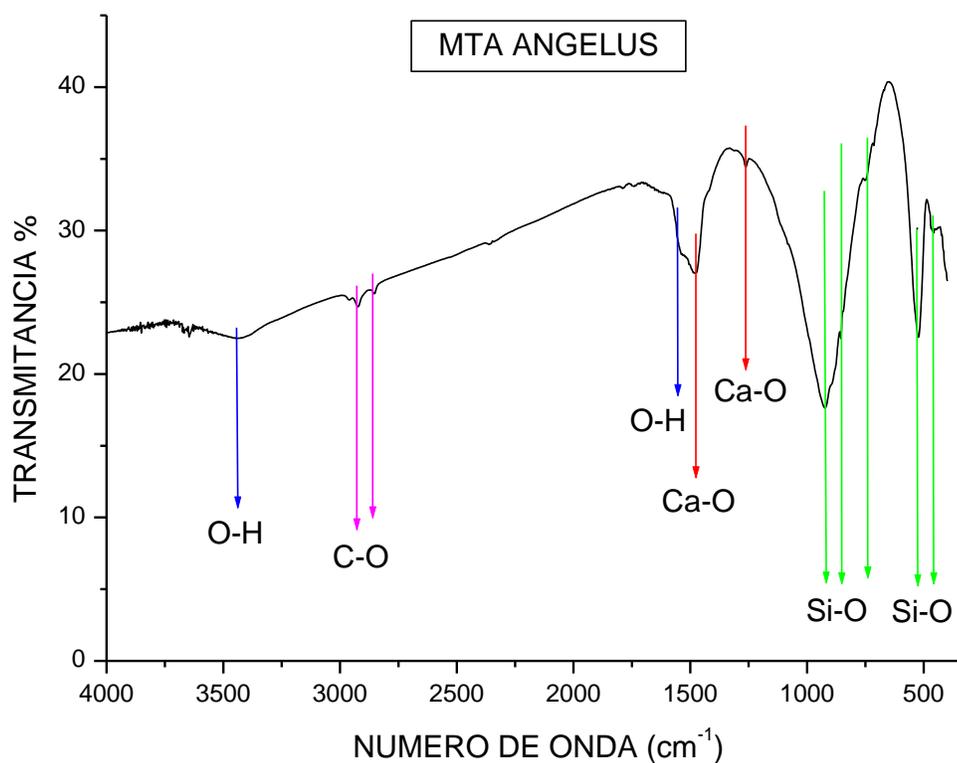


Figura 33 FTIR de MTA Angelus

Se observan las bandas de los silicatos a los 400, 500 y 900 cm^{-1} , es clara la presencia de agua superficial al encontrar múltiples bandas alrededor de los 3600 cm^{-1} .

Fuente directa

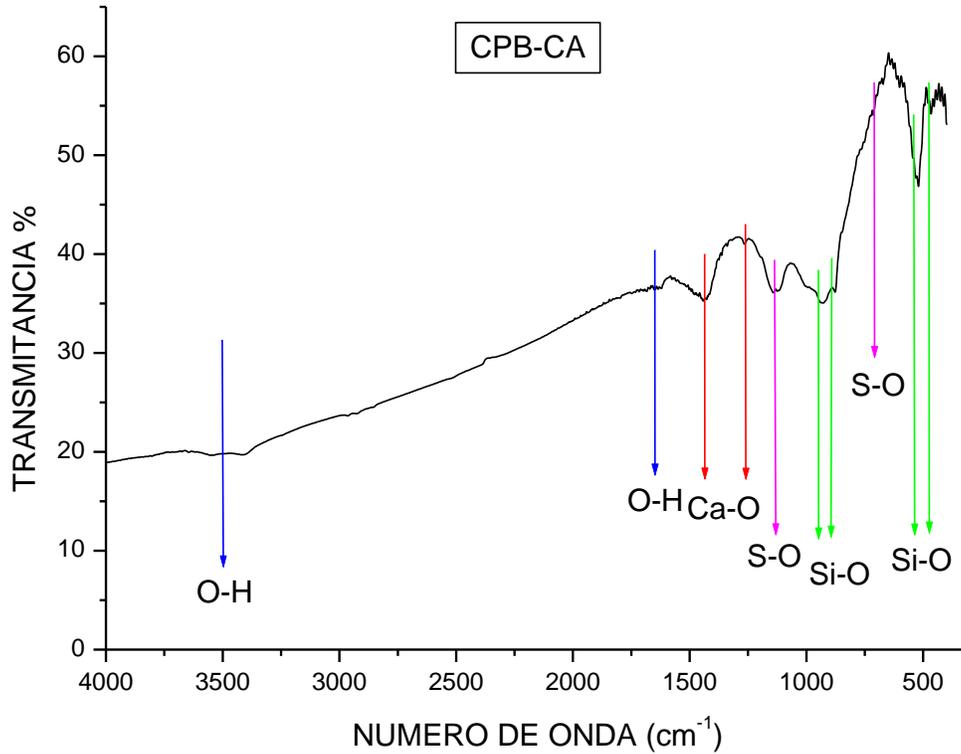


Figura 34 FTIR de CPB-CA

Además de las tres bandas correspondientes a los silicatos, se observa la banda del sulfato alrededor de los 1100cm^{-1} que corrobora la presencia del sulfato de calcio.
Fuente directa

6.5 SEM

6.5.1 Tamaño de Partícula

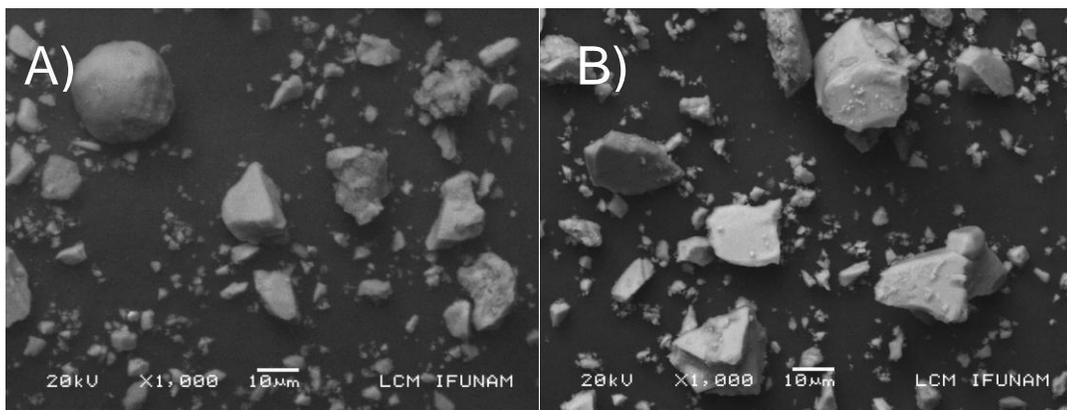


Figura 35 Imágenes de partícula correspondientes: A) CPB-CA y B) CPB-TO
Se observa una heterogeneidad en las partículas en ambos cementos, con formas irregulares, sin embargo es notoria una partícula esférica dentro del CPB-CA
Fuente directa

Las mediciones de partícula se realizaron antes del tamizaje. Se midieron 500 partículas en cada uno de los cementos Portland blancos y se encontró que el tamaño de partícula predominante tanto en CPB-CA y CPB-TO está por debajo de las 20 μ m, sin embargo se realizó el tamizaje para eliminar las partículas mayores a los 50 μ m.

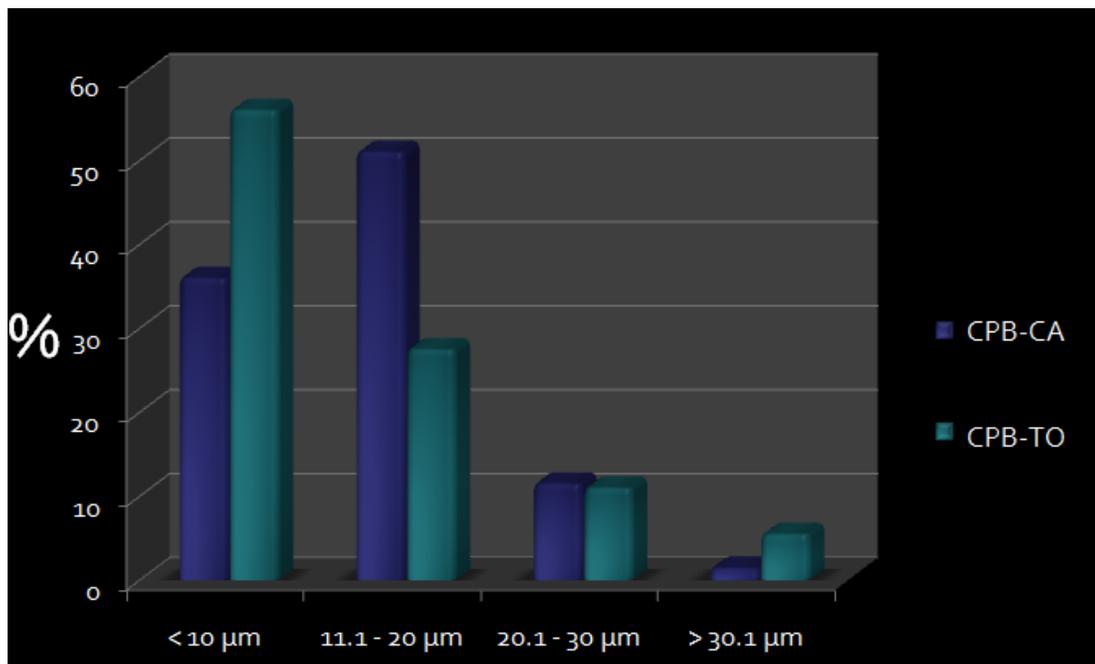


Figura 36 Tamaño de partícula
Fuente directa

6.5.2 Imágenes de superficie

Las micrografías de los cementos hidratados (Figuras 37-44) muestran que el MTA Angelus, MTA 200 y las formulaciones con WO presentan una superficie sumamente irregular, con partículas de diversos tamaños y en algunos casos formando aglomerados (Figuras 38 y 40). Sin embargo la superficie de MTA Angelus es mucho más homogénea, a excepción de unos cristales de mayor tamaño.

Las formulaciones con BV muestran formaciones aciculares en la superficie de cada una de ellas (Figuras 42-44), estas nuevas formas podrían ser posibles apatitas; relacionadas al intercambio iónico del vidrio bioactivo.

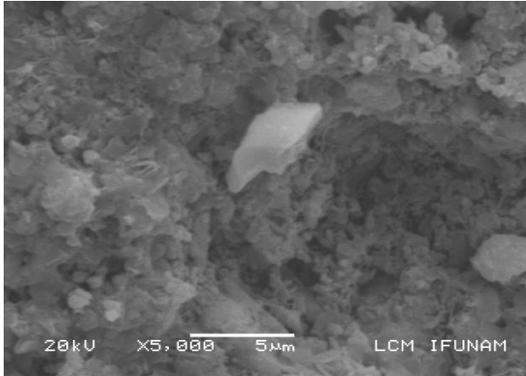


Figura 37 Cemento MTA Angelus
hidratado
Fuente directa

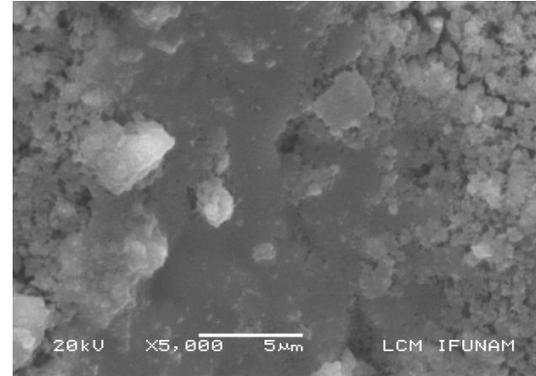


Figura 38 Cemento MTA200 hidratado
Fuente directa

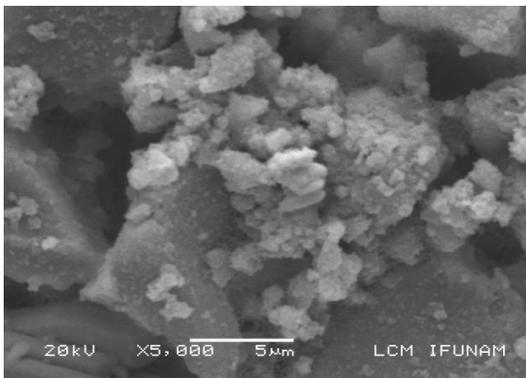


Figura 39 Cemento WO10 hidratado
Fuente directa

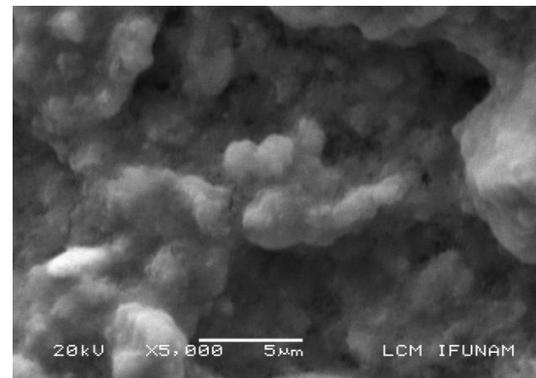


Figura 40 Cemento WO20 hidratado
Fuente directa

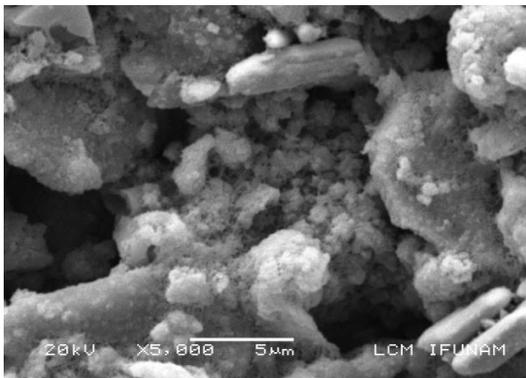


Figura 41 Cemento WO30 hidratado
Fuente directa

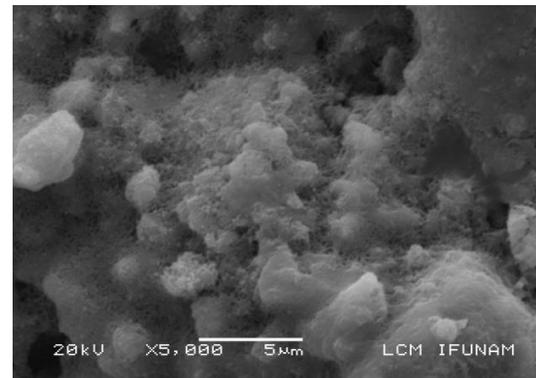


Figura 42 Cemento BV10 hidratado
Fuente directa

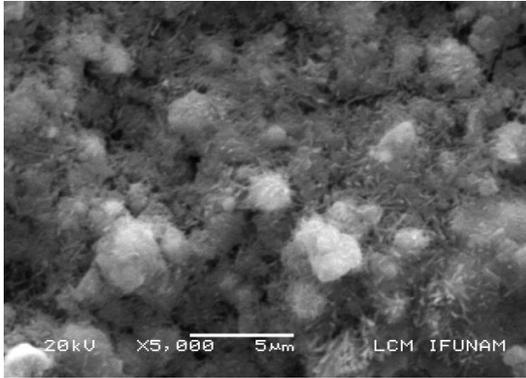


Figura 43 Cemento BV20 hidratado
Fuente directa

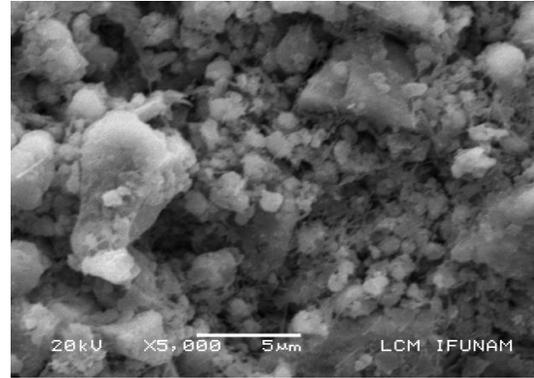
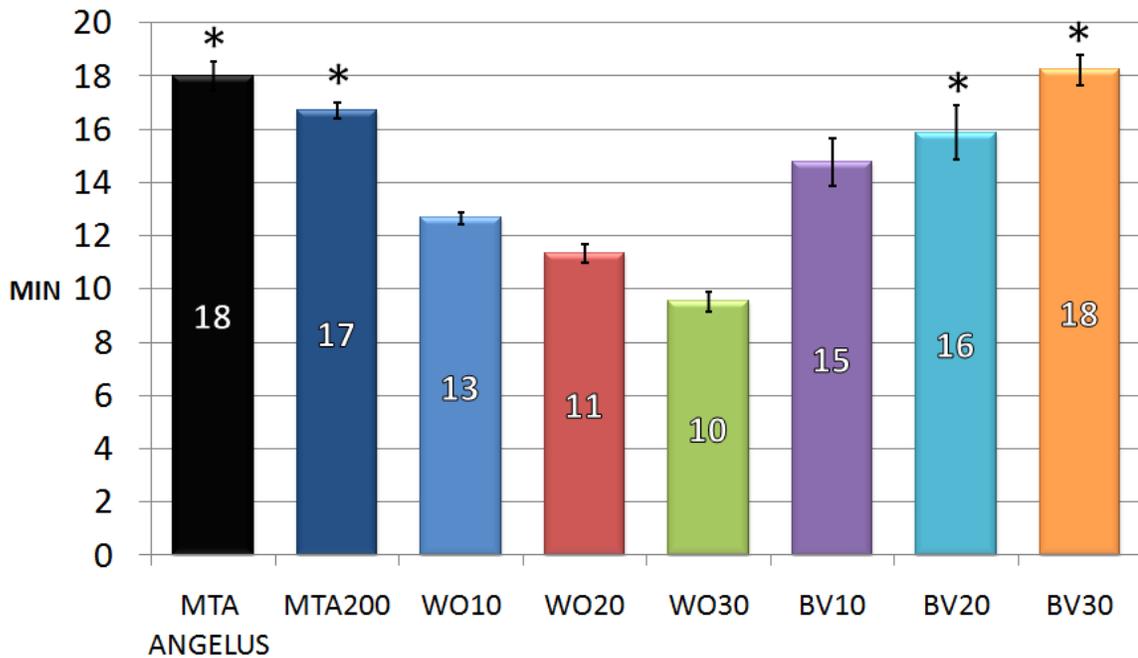


Figura 44 Cemento BV30 hidratado
Fuente directa



6.6 Tiempo de fraguado

Los resultados de tiempo de fraguado se muestran en la Grafica 1. Ya que los datos no presentaron distribución normal se realizó la prueba de Kruskal Wallis, encontrándose diferencias estadísticamente significativas.



Gráfica 1. Tiempo de fraguado

La media esta expresada al centro de las barras. (Kruskal Wallis $p < 0.001$)

Fuente directa

La Tabla 10 muestra la comparación de los grupos que presentaron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 10. Resultados de la prueba de Dunn ($p < 0.05$) para tiempo de fraguado.

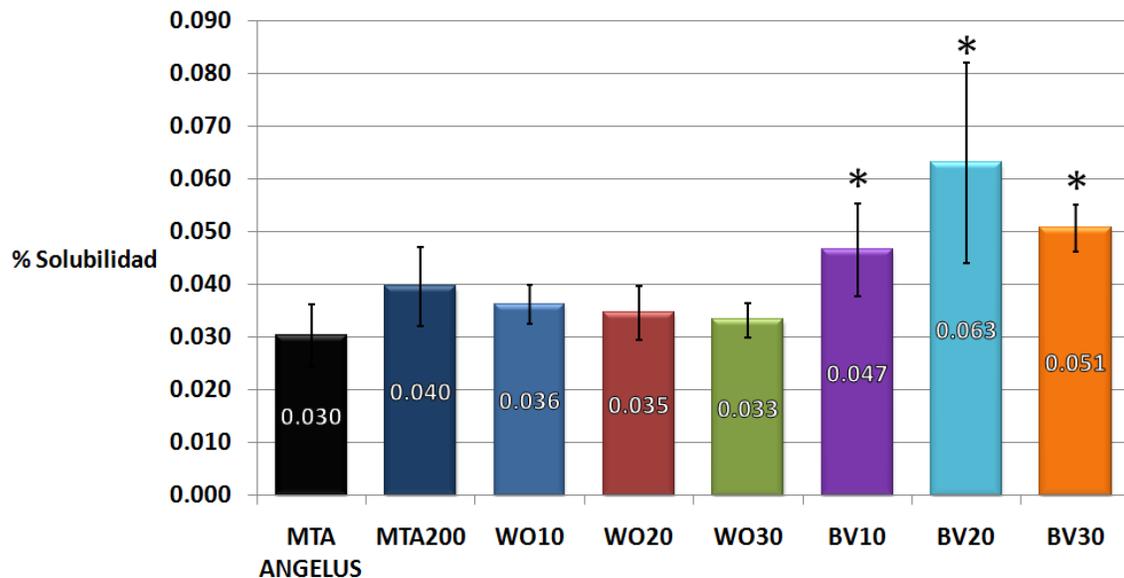
Fuente directa

Grupos	P	Grupos	P
MTA Angelus con WO30	<0.001	BV20 con WO30	<0.001
MTA Angelus con WO20	<0.001	BV20 con WO20	<0.001
MTA Angelus con WO10	<0.001	BV10 con WO30	<0.001
MTA Angelus con BV10	<0.001	BV30 con WO30	<0.001
MTA200 con WO30	<0.001	BV30 con WO20	<0.001
MTA200 con WO20	<0.001	BV30 con WO10	<0.001
MTA200 con WO10	<0.001	BV30 con BV10	<0.001
MTA200 con BV20	0.032		



6.7 Solubilidad

Los resultados de solubilidad se muestran en la Grafica 2. Ya que los datos no presentaron distribución normal se realizó la prueba de Kruskal Wallis, encontrándose diferencias estadísticamente significativas.



Grafica 2. Porcentajes de solubilidad
La media esta expresada al centro de las barras. (Kruskal Wallis $p < 0.001$)
Fuente directa

La Tabla 11 muestra la comparación de los grupos que presentaron diferencias estadísticamente significativas.

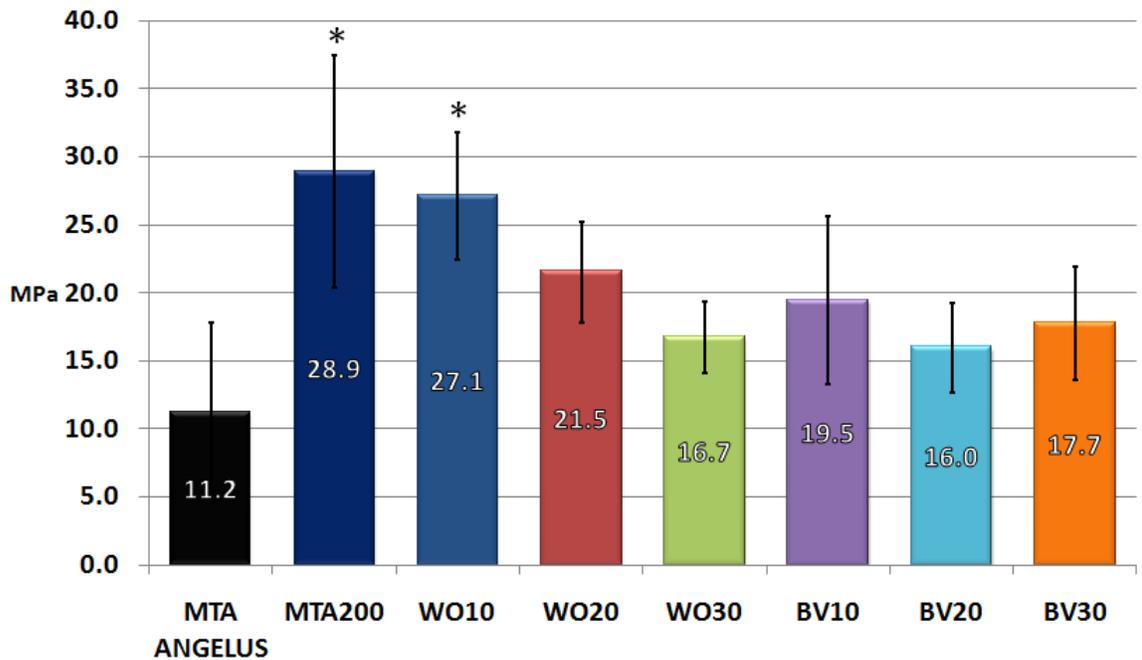
Tabla 11. Resultados de la prueba de Dunn ($p < 0.05$) para porcentaje de solubilidad.
Fuente directa

Grupos	P	Grupos	P
BV10 con MTA Angelus	0.002	BV20 con WO30	<0.001
BV10 con WO30	0.018	BV30 con MTA Angelus	<0.001
BV20 con MTA Angelus	<0.001	BV30 con WO20	0.003
BV20 con WO10	<0.001	BV30 con WO30	0.001
BV20 con WO20	<0.001	WO10 CON BV30	0.01



6.8 Resistencia a la compresión

Los resultados de resistencia a la compresión se muestran en la Grafica 3. Ya que los datos no presentaron distribución normal se realizó la prueba de Kruskal Wallis, encontrándose diferencias estadísticamente significativas.



Gráfica 3. Resistencia a la compresión
La media esta expresada al centro de las barras. (Kruskal Wallis $p < 0.001$)
Fuente directa

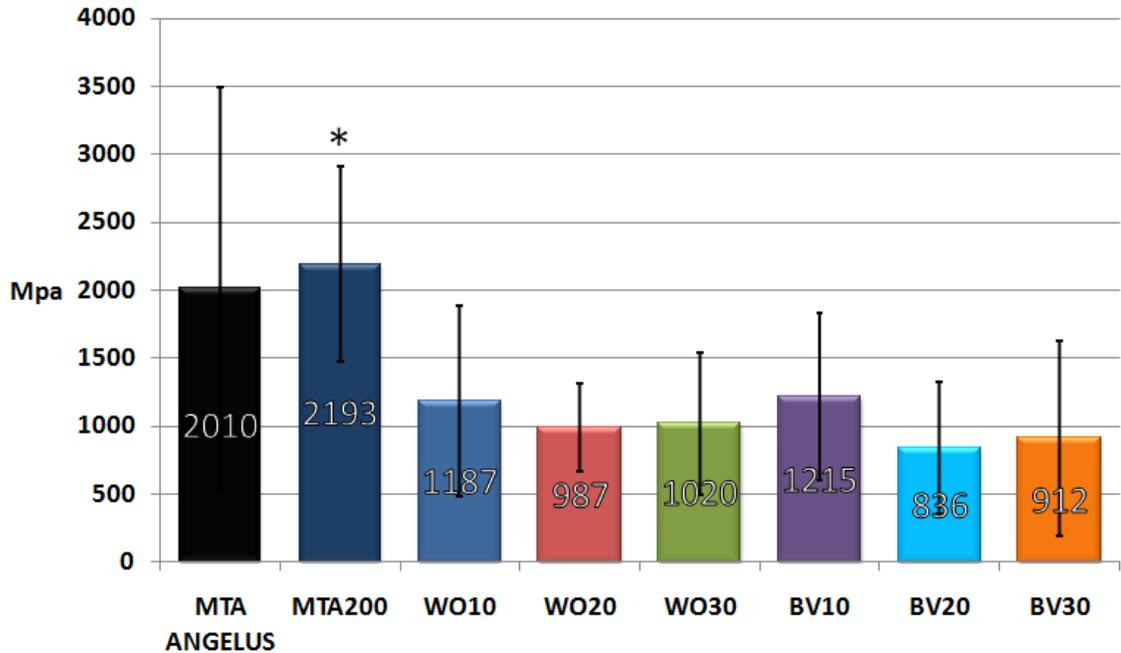
La Tabla 12 muestra la comparación de los grupos que presentaron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 12. Resultados de la prueba de Dunn ($p < 0.05$) para resistencia a la compresión.
Fuente directa

Grupos	P	Grupos	P
MTA200 con MTA Angelus	<0.001	WO10 con MTA Angelus	<0.001
MTA200 con WO30	<0.001	WO10 con WO30	<0.001
MTA200 con BV20	<0.001	WO10 con BV20	<0.001
MTA200 con BV30	<0.001	WO10 con BV30	<0.001
WO20 CON MTA Angelus	0.001		



Los resultados del módulo de elasticidad se muestran en la Grafica 4. Los datos no presentaron distribución normal se realizó la prueba de Kruskal Wallis, encontrándose diferencias estadísticamente significativas.



Gráfica 4. Módulo de elasticidad

La media esta expresada al centro de las barras (Kruskal Wallis $p < 0.001$)

Fuente directa

La Tabla 13 muestra la comparación de los grupos que presentaron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 13. Resultados de la prueba de Dunn ($p < 0.05$) para módulo de elasticidad.

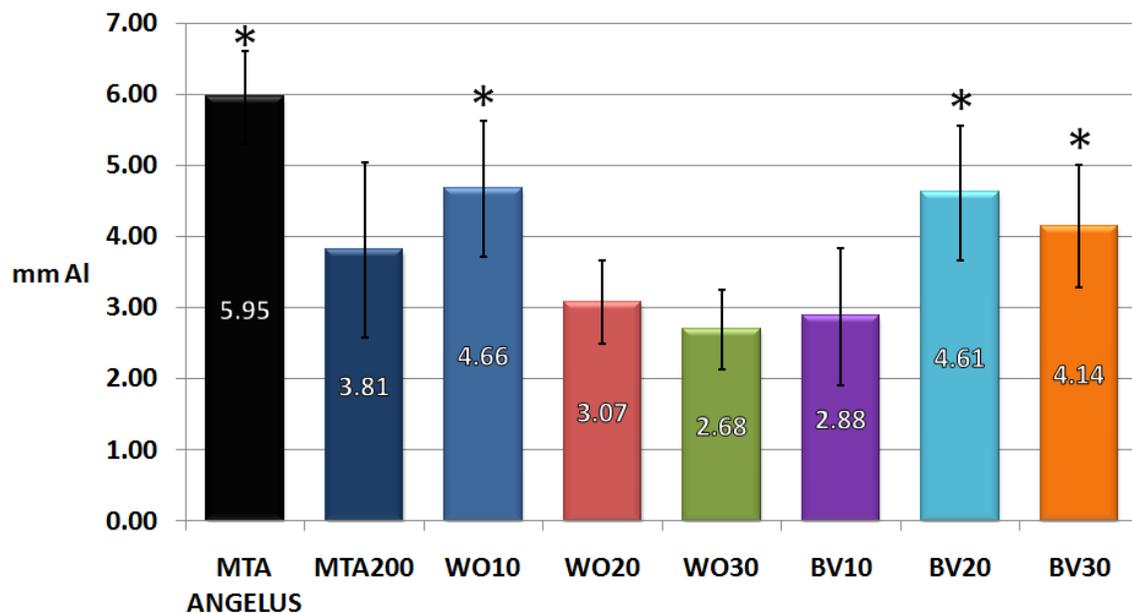
Fuente directa

Grupos	P	Grupos	P
MTA200 con WO10	0.025	MTA200 con BV20	<0.001
MTA200 con WO20	0.003	MTA200 con BV30	0.001
MTA200 con WO30	0.004		



6.9 Radiopacidad

Los resultados del radiopacidad se muestran en la Gráfica 5, se realizó una prueba ANOVA, donde se encontraron diferencias estadísticamente significativas



Gráfica 5. Radiopacidad.

La media esta expresada al centro de las barras (ANOVA $p < 0.001$)

Fuente directa

La Tabla 14 muestra la comparación de los grupos que presentaron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 14. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.05$) para radiopacidad

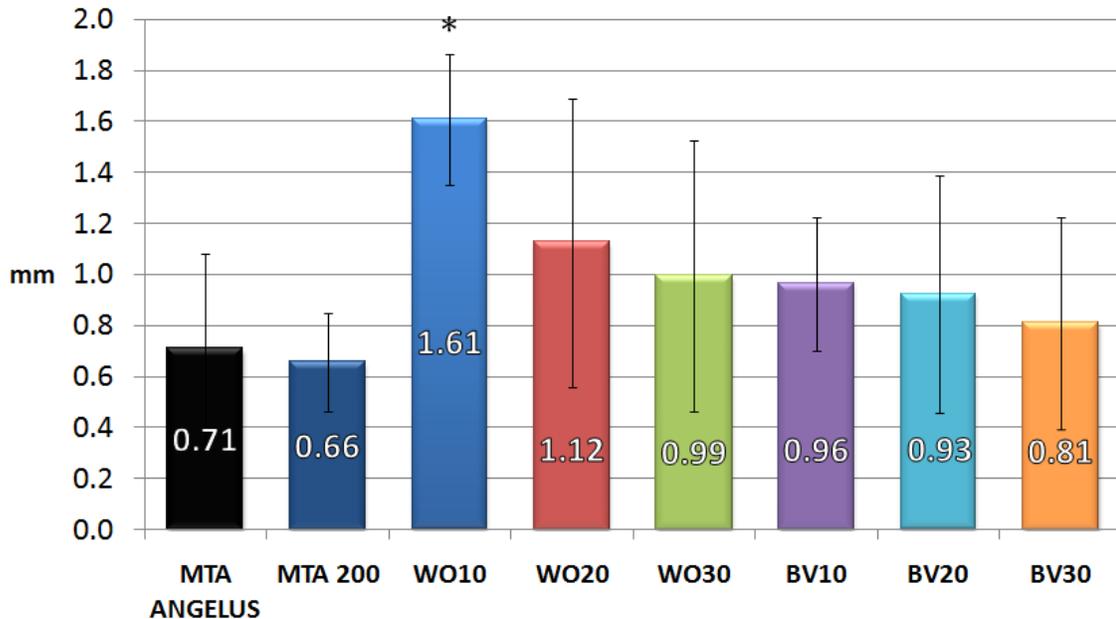
Fuente directa

Grupo	P	Grupo	P
MTA Angelus con WO30	<0.001	WO10 con W20	0.003
MTA Angelus con BV10	<0.001	WO10 con WO30	<0.001
MTA Angelus con WO20	<0.001	WO10 con BV10	<0.001
MTA Angelus con MTA200	<0.001	BV20 con WO20	0.005
MTA Angelus con BV30	<0.001	BV20 con WO30	<0.001
MTA Angelus con BV20	0.020	BV20 con BV10	<0.001
MTA Angelus con WO10	0.031	BV30 con W30	0.009
		BV30 con BV10	0.037



6.10 Microfiltración.

La Gráfica 6 muestra las medias de los resultados de la prueba de microfiltración, se realizó ANOVA donde se encontraron diferencias estadísticamente significativas.



Gráfica 6. Microfiltración

La media se expresa al dentro de las barras (ANOVA $p < 0.001$)

Fuente directa

En la Tabla 15 muestra la comparación de los grupos que presentaron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 15. Resultados de la prueba de Tukey ($p < 0.001$) para microfiltración.

Fuente directa

Grupo	P	Grupo	P
WO10 con MTA Angelus	<0.001	WO10 con BV10	<0.001
WO10 con MTA200	<0.001	WO10 con BV20	<0.001
WO10 con WO30	<0.001	WO10 con BV30	<0.001



Capítulo 7. Discusión



7. Discusión

Muchos autores han realizado investigaciones para determinar la composición química elemental de los diversos MTA y de cementos Portland con la finalidad de que estos últimos sean viables para uso odontológico, esto debido a que la base composicional del MTA es cemento Portland. Los primeros estudios de composición fueron principalmente sobre GMTA y posteriormente en WMTA cuando éste apareció en el mercado, donde se dijo que la principal diferencia es el contenido de hierro, o bien la fase ferrita, la cual se encuentra en mayor porcentaje en el GMTA.^{13,15} El porcentaje de hierro que se encontró en este estudio en MTA Angelus y CPB-CA es sumamente baja en aproximadamente 0.15 wt%, por lo que confirmamos que el hierro presente es considerado como elemento traza en los WMTA; aunque la cantidad en la que se encuentra, podría ser parte de la estructura del silicato tricálcico, entrando a la estructura como un ion sustitucional, proporcionándole estabilidad a esta fase⁶⁸.

Diversos estudios han comparado la composición química entre WMTA y Cemento Portland blanco; autores como Camilleri¹⁴, Hwang²⁰ y Asgary²¹ concuerdan que los principales componentes son Calcio, Silicio y Aluminio con estos hallazgos, sin embargo los dos últimos encontraron que las diferencias con el cemento Portland blanco es la presencia de Azufre. Este estudio corrobora que los elementos base del MTA Angelus y del CPB-CA son Calcio, Silicio y Aluminio; sin embargo solo Bismuto fue detectado en el MTA Angelus, ya que como se sabe es adicionado para darle proveer al cemento las características de radiopacidad. Sin embargo la cantidad de Azufre que se observó en los cementos MTA Angelus y CPB-CA fue distinta; es notorio que en el CPB-CA muestra una mayor presencia de Azufre similar a lo que se ha observado en otros análisis^{21,69} ya que como se ha mencionado al ser material de industria, es necesario que el tiempo de fraguado sea controlado. Asgary²¹ encontró Azufre en el WMTA ProRoot y en el WMTA Angelus en un porcentaje sumamente bajo, resultado similar al de esta investigación, se encontró en aproximadamente un



0.01wt%, esto explica el corto tiempo de fraguado del MTA Angelus presenta actualmente, ya que inicialmente los cementos MTA tenían un tiempo de fraguado aproximado de 72 horas; como se ha descrito en la literatura, el sulfato de calcio está presente en los cementos para retardar el tiempo de fraguado.^{17,18}

Las técnicas nucleares como PIXE favorecen los análisis multielementales ya que cuentan con un límite de detección de hasta ppm, por lo que es mucho más precisa y fidedigna tanto la identificación de los elementos como la cuantificación de los mismos, por lo que este tipo de técnica nos permitió una detección de elementos traza muy precisa del MTA Angelus y del CPB-CA y de los aditivos usados, esto fue relevante ya que la wollastonita era un material crudo, es decir, que se obtuvo directamente de una mina de Sonora, México. Los elementos encontrados en el MTA Angelus fueron Manganeso, Cromo, Hierro, Cobre y Estroncio, y como se ha mencionado anteriormente el Hierro al igual que el Manganeso estabilizan la estructura del silicato tricálcico⁶⁸; el CPB-CA presentó Manganeso, Cromo, Hierro y Zirconio, este último podría actuar como material de carga con influencia en pruebas mecánicas como resistencia a la compresión; finalmente los elementos traza presentes en la wollastonita fueron Potasio, Cromo, Hierro, Zinc y Estroncio, todos estos por debajo de 0.3wt%. Todos estos materiales: MTA Angelus, CPB-CA y Wollastonita tiene además una baja cantidad de Fósforo; esto es relevante ya que el Fósforo puede favorecer la formación de fosfatos de calcio y por lo tanto promover la remineralización. Schembri⁷⁰ analizó los elementos pesado como Cromo, Arsénico y Plomo del WMTA ProRoot y WMTA Angelus por medio de espectrometría de absorción atómica, observaron que no existía diferencia estadísticamente significativa entre la cantidad de Cromo y de Plomo, la cantidad de arsénico sobrepasaba lo establecido por las normas para cementos dentales; sin embargo estas pruebas son específicas para cada uno de estos elementos, y no es posible evaluar si existen otros elementos presentes.

Investigaciones como las de Camilleri¹⁵ donde se analiza la composición de fases por medio de XRD en WMTA ProRoot sólo logró la identificación de dos compuestos: bismita y silicato tricálcico; Belío-Reyes¹⁶ identificó además de



bismita y silicato tricálcico, la presencia de silicato dicálcico, aluminato tricálcico y sulfato de calcio en su forma mineral anhidrita, sin embargo este mineral no fue detectado por nuestros análisis como se explica más adelante. Existe a la fecha discrepancias entre los análisis en cuanto a composición se refieren entre WMTA ProRoot y WMTA Angelus, esto se debe principalmente a que sólo se ha analizado la composición química elemental del MTA Angelus y no se han descrito aún las fases minerales que lo componen por medio de XRD; esta investigación encontró que el MTA Angelus está compuesto por silicato dicálcico, silicato tricálcico, aluminato tricálcico y trióxido de bismuto ratificando los hallazgos de Kao¹⁹; en cambio en el CPB-CA no se detectó la presencia de bismita; en cambio si pudo identificarse yeso (sulfato de calcio dihidratado) como parte de la composición. Las técnicas calorimétricas como lo son TGA y DSC apoyaron la caracterización por medio de XRD de MTA Angelus y del CPB-CA, usando como material de referencia yeso puro de Naica para poder identificar la deshidratación del yeso. Es clara la pérdida de peso atribuida al agua presente en el sulfato de calcio dihidratado cerca de los 100°C, donde la reacción exotérmica concuerda con la pérdida de peso en el caso de CPB-CA; sin embargo en MTA Angelus no se observó pérdida de peso ni una reacción exotérmica a esta temperatura, además que en XRD no se pudieron identificar reflexiones que concordaran con las que presentan los sulfatos de calcio, por lo que fue confirmada la ausencia de sulfato de calcio.

Las modificaciones que se han hecho en los cementos MTA han sido principalmente mezclándolos con diferentes aditivos como cloruro de calcio^{28,71} con la finalidad de disminuir el tiempo de fraguado, sin embargo la resistencia a la compresión también se ve disminuida; pero ningún estudio hasta ahora ha propuesto la modificación de estos cementos con materiales bioactivos como la wollastonita y el vidrio bioactivo. Existen algunas referencias de Yli-Urpo⁷² y Ana⁷³ donde estos materiales bioactivos, que favorecen la remineralización, han sido agregados a cementos de ionómero de vidrio donde el tiempo de fraguado se ve modificado de acuerdo al porcentaje en el que se encuentre el vidrio bioactivo, es decir con 33% de vidrio bioactivo el tiempo de polimerizado no se



ve modificado, sin embargo con el 50% de vidrio bioactivo el tiempo de polimerizado se ve aumentado. No sólo esta propiedad se ve modificada, sino también la resistencia a la compresión se ve reducida conforme se aumenta la concentración de vidrio bioactivo. Este mismo comportamiento se observó con la wollastonita, al aumentar la concentración del aditivo la resistencia a la compresión era menor que el cemento que no contenía ningún agregado, el tiempo de fraguado disminuyó hasta llegar a 10 min con la máxima concentración de WO, pero en el caso del vidrio bioactivo no fue así, el tiempo de fraguado aumento al incrementar la concentración. Sin embargo, WO10 obtuvo un tiempo menor (15min) al de MTA Angelus (18min); la resistencia a la compresión se vio disminuida en BV20, ya que al pasar a BV30 la resistencia aumentaba; sin embargo se piensa que estos cementos de sellado apical deben de tener al menos 5MPa de resistencia a la compresión que es lo equivalente a un óxido de zinc y eugenol tipo IV, utilizado como forro cavitario, todas nuestras formulaciones tienen una resistencia a la compresión por arriba de ese valor.

La solubilidad es una característica importante que se trata de evitar en los materiales que son de uso odontológico, ya que existe una asociación de que mayor solubilidad, menor sellado y mayor filtración de fluidos y bacterias. Esta propiedad se ve favorecida o deteriorada por la relación polvo-liquido durante la preparación de los cementos. Fridland^{30, 74} realizó estudios de solubilidad y porosidad del MTA buscando la proporción ideal entre agua y liquido de MTA y donde observó que el grado de solubilidad y porosidad aumenta con la cantidad de agua usada. Debido a esto, la relación polvo-liquido fue estandarizada en este estudio (1 g polvo- 0.33 g de agua), la normas que rigen los cementos de retrobturaciones⁶³ establecen que estos cementos no deben de sobrepasar el 3% de solubilidad, ninguna de nuestras formulaciones alcanza el 0.05% de solubilidad; siendo el MTA Angelus el que menor porcentaje tuvo (0.03%), siguiendo las mezclas con wollastonita alrededor del 0.03% y finalmente las de vidrio bioactivo con el 0.05%. Es importante hacer notar que como se menciono al principio de este escrito, estos cementos a base de cemento Portland no son solubles en agua, sin embargo muchos de los estudios realizados manejan



erróneamente este término, cuando lo que la prueba conocida con el nombre de solubilidad realmente describe el porcentaje de disgregación del material.

Una de las propiedades necesarias y vitales para el odontólogo clínicamente es la radiopacidad del material dental, en el caso del MTA como se menciono anteriormente el compuesto que le provee esta característica es el bismuto, la radiopacidad de WMTA ProRoot medida por Hwang²⁰ es de 6.53mm Al, mientras que Porter⁷⁵ reporta 8.5mm Al; Vivian⁶⁶ evaluó al MTA Angelus obteniendo un valor de 6.45mm Al; la radiopacidad que se obtuvo en el WMTA Angelus es de 5.95mm Al, la diferencia entre estos valores puede deberse a que la medición de la radiopacidad fue obtenida de distintas maneras: graficando el grosor de la gradilla de aluminio contra el logaritmo de los porcentajes de pixeles⁷⁵, mediante densitometro²⁰ o bien mediante la digitalización de imágenes⁶⁶; como se menciono anteriormente la medición de este estudio se hizo basados en lo reportado por Vivian⁶⁶ por lo que apoyamos que la radiopacidad del MTA Angelus es de aproximadamente de 6mm de Al. La técnica de digitalización de imágenes es un método eficiente para la medición de radiopacidad, ya que es sencilla y reproducible. Trióxido de bismuto en un 20%wt fue agregado al CPB-CA para proveerle radiopacidad, ya que se ha demostrado que los cementos portland tienen una baja radiopacidad²⁰, posteriormente sobre este cemento ahora llamado MTA200 se prepararon las formulaciones con WO y con BV, sin embargo la radiopacidad en estos grupos fue menor, obteniendo valores de hasta 2.68 para WO20. Esta diferencia en valores puede deberse al diferente índice de refracción entre ellos.

Se ha hablado mucho de algunos factores que deben ser importantes como un tiempo de fraguado corto, que no se vea afectado por la humedad y evitar la filtración bacteriana o de fluidos. Se ha realizado diversos estudios para la evaluación del sellado y microfiltración del material; Islam⁶⁵ encontró que el GMTA ProRoot® y cemento Portland gris son los materiales que poseen menor filtración al ser evaluados por métodos de tinción de azul de metileno ya que tienen en promedio 1.63 y 1.62 mm de penetración, nosotros confirmamos estos hallazgos, ya que nuestras formulaciones de cementos presentaron un rango de



1.6 a 0.66 mm de penetración de la tinción; es notorio que todos las formulaciones permitieron el paso de la tinción, esto puede explicarse debido a que son materiales que endurecen en presencia de humedad y que al estar en contacto con fluidos corporales, involucran de alguna manera la humedad de ambiente, es decir absorben agua, sangre o líquido tisular hasta completar su proceso de hidratación y fraguado, en este caso se extrapola el ambiente antes mencionado al azul de metileno. M Torabinejad³ ha mencionado que la profundidad ideal de las cavidades para retrobturaciones es de 3 a 4 mm; por lo que cavidades de 3mm como las que se prepararon en este estudio pueden evitar el la microfiltración hacia el interior de la cavidad de la retrobturación, ya que a excepción de WO10 y WO20 que obtuvieron 1.61 y 1.12 mm de penetración, todos las demás formulaciones se encuentran por debajo de 1mm, es decir ninguno de los grupos sobrepasa los 2mm de penetración.

El adicionar estos agregados las propiedades físicas se vieron favorecidas para las formulaciones de wollastonita, y en algunos casos para las de vidrio bioactivo. Sería conveniente que se evaluara a concentraciones menores las propiedades del cemento con el vidrio bioactivo y observar si estas propiedades se ven favorecidas.

A pesar que es en este estudio las mejoras de las propiedades físicas se inclinan hacia las formulaciones con la wollastonita, los hallazgos en las micrografías de SEM de las superficies de los cementos con vidrio bioactivo, vislumbran una posible aposición de apatita en la superficie, por lo que todas las propiedades podrían verse mejoradas en posibles estudios a largo plazo, pudiéndose evaluar el grado de mineralización.

El resultado de este trabajo da nuevas pautas para seguir evaluando este tipo de cementos, de modo de llegar encontrar un material que sea adecuado para el uso clínico.

Una de las dificultades con la que nos presentamos fue la obtención de vidrio bioactivo, ya que en México el acceso a este tipo de materiales es muy limitado, sin embargo nuestro país es uno de los mayores productores de



wollastonita a nivel mundial, por lo que es vital que surjan nuevas investigaciones aprovechando los recursos con los que disponemos. Además que el trabajo con cementos biológicos es complejo y por lo tanto se necesitaría ampliar estos conocimientos en el área odontológica para que se pueda producir un material mexicano con aplicación clínica.

Finalmente, con los resultados arrojados en este estudio se da la pauta para la síntesis de un cemento tipo portland de uso odontológico, el cual logre tener en su composición las fases minerales necesarios para un buen comportamiento clínico y mecánico, además de analizar la remineralización que se obtiene agregándole materiales bioactivos y corroborar si la formación de apatitas es lograda, y por lo tanto dando como resultado un MTA mejorado.



Capítulo 8. Conclusiones



8. Conclusiones

- i. El agregar a la composición del MTA200 diversos porcentajes de wollastonita o vidrio bioactivo modifican en forma favorable la propiedades físicas que el MTA200 presenta sin la adición de ningún aditivo.
- ii. Se observó una clara reducción del tiempo de fraguado en las formulaciones con wollastonita conforme se aumentó la concentración; donde a partir del MTA200 se logró disminuir hasta 7 minutos en el grupo de WO30.
- iii. Aunque las formulaciones con vidrio bioactivo también presentaron una reducción en el tiempo de fraguado, sólo se logró disminuir 2 minutos en la formulación de vidrio bioactivo al 20% a partir del MTA200, mientras que en el grupo al 30% no se logró una disminución del mismo.
- iv. El adicionar wollastonita o vidrio bioactivo al MTA200 reduce en todos los casos la resistencia a la compresión, sin embargo la resistencia a la compresión más baja fue la del vidrio bioactivo al 20% con 16MPa, que se encuentra por arriba de los 11MPa del MTA Angelus.
- v. En las pruebas de tiempo de fraguado, resistencia a la compresión, radiopacidad y solubilidad se observa un comportamiento lineal en las formulaciones con wollastonita, es decir conforme la concentración aumenta, estas propiedades se ven disminuidas.
- vi. En el caso del vidrio bioactivo el comportamiento en las pruebas de tiempo de fraguado, resistencia a la compresión y solubilidad es distinto, ya que existe un aumento en las propiedades al escalar del 10 al 20% y posteriormente disminuye al pasar a la concentración del 30%.
- vii. La prueba de microfiltración en las formulaciones demostró que la microfiltración de los cementos es similar por debajo de 1mm, excepto



para el grupo de Wollastonita la concentración del 10% que es 1.61mm y al 20% con 1.12mm.

- viii. La composición elemental química y de fases demuestra que el CPB-CA es similar a la composición del MTA Angelus, sin embargo la diferencia se encuentra en que este último contiene bismuto y no presenta ninguna fase de sulfato de calcio.
- ix. El cemento Portland usada en este estudio posee una amplia posibilidad de ser usado debido a que la cantidad de los elementos traza que presenta en su composición es mínimo y es a un nivel permitido para uso odontológico.



Referencias bibliográficas

- 1 Torabinejad M., White DJ. Tooth Filling Material And Use. Washington, DC.; United State Patent & Trademark Office; Patente Numero 5,769,683, Mayo 16,1995.
- 2 Torabinejad M, Pitt FT. Use of Mineral Trioxide Aggregate On Repair Of Furcal Perforations. O Surg O Med O Pathol O Radiol Endo. 1995;79(6):756-63
- 3 Torabinejad M, Chivian N. Clinical Applications Of Mineral Trioxide Aggregate. J. Endo. 1999;25(3):197-205
- 4 Ibarrola J, Biggs S. Repair Of A Large Furcal Perforation: A Four-Year Follow-Up; J. Endo. 2008;34(5):617-619
- 5 Silveira C, Sanchez-Ayala A. Repair Of Furcal Perforation With Mineral Trioxide Aggregate: Long Term Follow-Up Of 2 Cases; JADC 2008;74(8):729-733
- 6 Hiremath H, Gada N. Single-Step Apical Barrier Placement In Inmature Teeth Using Mineral Trioxide Aggregate And Management Of Periapical Inflammatory Lesion Using Platelet-Rich Plasma And Hidroxyapatite. J. Endo. 2008;34(5):1020-1024
- 7 Naik S, Hedge A. Mineral Trioxide Aggregate As A Pulpotomy Agent In Primery Molars: An In Vivo Study; Jisppd 2005;23(1):13-16
- 8 Faranco Junior I, Holland R. Histomorphological Response Of Dogs' Dental Pulp Capped With Mineral Trioxide Aggregate. Braz Dent J. 2004;15(2):104-108
- 9 Pitt FT, Torabinejad M. Using Mineral Trioxide Aggregate As Pulp-Capping Material. Jada 1996;27(10):1491-1494
- 10 Antunes E, Sivieri G, Guerreiro J, Marginal Gingiva Discoloration by Gray MTA: A Case Report. J. Endo. 2007;33:325-327
- 11 Roberts H, Toth J. Mineral Trioxide Aggregate Material Use In Endodontic Treatment: A Review Of The Literature. Dent. Mat. 2008;24(2):149-164
- 12 Parirokh M, Torabinejad M. Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review- Part I: Chemical, Physical And Antibacterial Properties. J. Endo. 2010;36(1):16-27
- 13 Asgay S, Parirokh M. Chemical Differences Between White And Grey Mineral Trioxide Aggregate. J. Endo. 2005;31(2):101-103
- 14 Camilleri J, Montesin F, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The Chemical Constitution And Biocompatibility Of Accelerated Portland Cement For Endodontic Use. Int. Endo. J. 2005;38:834.842



-
- 15 Camilleri J, et. al. The Constitution Of Mineral Trioxide Aggregate. *Dent. Mat.* 2005;21(4):297-303
- 16 Belio-Reyes I, Bucio L. Phase Composition Of Proroot Mineral Trioxide Aggregate By X-Ray Powder Diffraction. *J. Endo.* 2009;35(6):875-878
- 17 Camilleri J. The Physical Properties Of Accelerated Portland Cement For Endodontic Use. *Int. Endo. J.* 2008;4(2):151-157
- 18 Camilleri J. Hydratation Mechanism Of Mineral Trioxide Aggregate. *Int. Endo. J.* 2007;40(6):462-470
- 19 Kao CT, Shie MY, Huang TH, Ding SJ. Properties Of An Acelerated Mineral Trioxide Aggregate-like Root-end Filling Material. *J. Endo.* 2009;35(2):239-242
- 20 Hwang YC, et.al. Chemical Composition, Radiopacity, And Biocompatibility Of Portland Cement With Bismuth Oxide. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2009;107:e96-e102
- 21 Asgary S. et.al. Comparison of Mineral Trioxide Aggregate's Composition with Portland Cements and a New Endodontic Cement. *J Endod* 2009;35(2):243–25
- 22 Gandolfi M.G. et.al. Development Of The Foremost Light-Curable Calcium-Silicate MTA Cement As Root-Enn In Oral Surgery. Chemical-Physical Properties, Bioactivity And Biological Behavior. *Dent. Mat.* 2011;27:E134-E157
- 23 Galdofi M.G. et.al. Biomimetic Remineralization Of Human Dentin Using Promisin Innovatice Calcium-Silicate Hybrid “Smart” Materials. *Dent. Mat.* 2011;27:1055-1069
- 24 Kogan P., He J. The Effects Of Various Additives On Setting Properties Of MTA. *J. Endo.* 2006, 32(6): 569-572
- 25 Islam I. Comparison Of The Physical And Mechanical Properties Of MTA And Portland Cement. *J. Endo;*2006,32(3): 193-197
- 26 Torabinejad M, Hong C.U. Physical And Chemical Properties Of A New Root-End Filling Material. *J. Endo.* 1995;21(7):349-353
- 27 Huang T. The Effect Of Setting Accelerator On Properties Of Mineral Trioxide Aggregate. *J. Endo.* 2008;34(5):590-593
- 28 Bortoluzzi E, Juarez N. The Influence Of Calcium Chloride On The Setting Time, Solubility, Disintegration And pH Of Mineral Trioxide Aggregate And White Portland Cement With Radiopacifier. *J. Endo.* 2009;35(4):550-554
- 29 Wiltbank K, Schwartz S. Effect Of Selected Accelerants On The Physical Properties Of Mineral Trioxide Aggregate And Portland Cement. *J. Endo.* 2007;33(10):1235-1238



-
- 30 Fridland M, Rosado R. Mineral Trioxide Aggregate (MTA) Solubility Y Porosity With Different Eater-To-Powder Ratios. *J. Endo.* 2003;29(12):814-817
- 31 Ganesh G, Dammáschke T. A Comparative Study Of Selected Properties Of Proroot Mineral Trioxide Aggregate And Two Portland Cements. *Int. Endo. J.* 2006;39(3):213-219
- 32 Coomaraswamy K. Effect Of Bismute Oxide Radioopacifier Content On The Material Properties Of An Endodontic Portland Cement-Based (MTA-Like) System. *J. Endo.* 2007;33(3):295-298
- 33 Torabinejad M, Wilder P. Comparative Investigation Of Marginal Adaptation Of Mineral Trioxide Aggregate And Other Commonly Used Root-End Filling Materials. *J. Endo.* 1995;21(6):295-299
- 34 Meltezos C, Glickman G. Comparison Of The Sealing Of Resilon, Proroot MTA And Super-EBA As A Root-End Filling Materials: A Bacterial Leakage Study. *J. Endo.* 2006;32(4):324-327
- 35 Hong S.T. Microleakage Of Accelerated Mineral Trioxide Aggregate And Portland Cement In A Vitro Apexification Model. *J. Endo.* 2008;34(1):56-58
- 36 De.Deus G, Reis C. The Ability Of Portland Cement, MTA And MTA Bio To Prevent Through-And-Through Fluid Movement In Repaired Furcal Perforation. *J. Endo.* 2007;33(11):1374-1377
- 37 Bates C, Carnes D. Longitudinal Sealing Ability Of Mineral Trioxide Aggregate As A Root-End Filling Material. *J. Endo.* 1996;22(11):575- 578
- 38 Pineda M, Salcedo D. Filtración Del Enterococcus Faecalis En Obturaciones Retrógradas Con MTA, Amalgama De Plata E Ionómero De Vidrio. *Odont. Sammarquina* 2008;11(1):10-13
- 39 Barthel CR, Moshonov J, Shuping G. Bacterial Leakage Versus Dye Leakage In Obturated Root Canals. *Int. Endo. J.* 1999;32:370-375
- 40 Fritz K. *Cemento Fabricación Propiedades Aplicaciones*; Barcelona; Editores Técnicos Asociados S.A.; 1973
- 41 Varas MJ, Alvarez De Buergo M. Natural Cement As The Percusor Of Portland Cement: Methodology Of Its Identification. *Cem. Cron. R.* 2005;35(11):2055-2065
- 42 Wesselsky A, Jensen O.M; Synthesis Of Pure Portland Cement Phases. *Cem. Cron. R.* 2009;39(11):973-980
- 43 De Aza P, De Aza A.H. Bioactive Glasses And Glass-Ceramics. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2007;46(2):45-45



-
- 44 Barrios De Arenas I, Vázquez M. Estudio Comparativo De La Bioactividad De Diferentes Materiales Cerámicos Sumergidos En Fluido Simulado Del Cuerpo. *Rev. Lat. Met. Mat.* 2005;25(1):23-30
- 45 Shirliff VJ, Hench LL. Bioactive Materials For Tissue Engineering, Regeneration And Repair. *J. Mat. Sci.* 2003;38:4697-4707
- 46 Hench L.L. Bioceramics: From Concept To Clinic. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991;74(7):1487-1510
- 47 Prabhakar AR, Kumar SC. Antibacterial Effect Of Bioactive Glass In Combination With Powdered Enamel And Dentin. *Indian J Dent Res* 2010;21:30-34
- 48 Liu X, Ding C. Mechanism Of Apatite Formation On Wollastonite Coatings In Simulated Body Fluids. *Biomater.* 2004;25(10):1755-1761
- 49 Cortez DA, Medina A. Uso De Sistemás Bioactivos En La Formación De Apatita En La Superficie De Aleaciones Base Cobalto. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2004;43(5):863-868
- 50 Liu X, Ding C. Reactivity Of Plasma Sprayed Wollastonite In Simulated Body Fluid. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002;59(2):259-64
- 51 Liu X, Ding C. Apatite Formed On The Surface Of Plasma-Sprayed Wollastonite Coating Immersed In Simulated Body Fluid. *Biomater.* 2001;22(14):2007-2012
- 52 Rodriguez LM, García R. Synthesis, Characterization, Bioactivity And Biocompatibility Of Nanostructured Materials Based On The Wollastonite-Poly(Ethylmethacrylate-Co-Vinylpyrrolidone) System. *J. Biomed. Mater. Res.* 2009;88(A):53-64
- 53 Govil I.M. Proton Induced X-Ray Emission- A Tool For Non-Destructive Trace Element Analysis. *Current Science* 2001;80(12):1542-1549
- 54 Carmona N, Ortega F. Advantages And Disadvantages Of PIXE/PIGE, XRF And EDX Spectrometries Applies To Archeometric Characterization Of Glasses. *Mat. Characterization*, 2010;60:257-267
- 55 Speyer R. F. *Thermal Analysis Or Materials*; United States Of America; Marcel Dekker, Inc.; 1994
- 56 Skoog L. D. *Principios De Analisis Instrumental*; México, Cengage Learning; 2008
- 57 Jewet S. *Física II: Texto Basado En Cálculo*; México, Ed. Thomson; 2004
- 58 Kittel C. *Introducción A La Física Del Estado Sólido*; España, Ed. Reverté; 1997
- 59 Skoog. L.D. *Fundamentos De Química Analítica*; Barcelona, Ed. Reverté; 2001



-
- 60 Aldabe S, Aramendía P. Química II: Química En Acción; Buenos Aires, Ediciones Colihue, 2004
- 61 Ojeda Sahagún JL. Metodos De Microscopía Electrónica De Barrido En Biología; Santander, Universidad De Cantabria, D.L.; 1997
- 62 Vazquez Nin G, Echeverria O. Introducción A La Microscopía Electrónica Aplicada A Las Ciencias Biológicas, México, Fondo De Cultura Económica, 2000
- 63 International Organization For Standardization; International Standard ISO 6876:2001: Dental Root Canal Sealing Materials. Geneva: International Organization For Standardization, 2001
- 64 Revised ANSI/ADA Specifications. Specification No. 96 For Dental Water-Based Cements; 1995.
- 65 Islam I, Chng HK, Yap AU. Comparison Of The Root-End Sealing Ability Of MTA And Portland Cement. Aust Endod J. 2005 Aug;31(2):59-62.
- 66 Vivan R. et.al. Evaluation Of The Radiopacity Of Some Commercial And Experimental Root-End filling Materials. O Surg O Med O Pathol O Radiol Endo. 2009;108:e35-e38
- 67 Mollah M.Y.A. et.al. A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation Of The Early Hydration Of Portland Cement And The Influence Of Sodium Lignosulfonate. Cem. Cron. R. 2000;30:267-273
- 68 Wesselsky A, Jensen OM. Synthesis Of Pure Portland Cement Phases. Cem. Cron. R. 2009;39:973-980
- 69 Camilleri J. Characterization And Chemical Activity Of Portland Cement And Two Experimental Cements With Potential For Use In Dentistry. Int. Endo. J. 2008;41:791-799
- 70 Schembri M, Peplow G, Camilleri J. Analyses of Heavy Metals in Mineral Trioxide Aggregate and Portland Cement. J. Endo. 2010;36:1210-1215
- 71 Ver B, Hatton JF, Steart GP. Chemical Modification of ProRoot MTA Improve Handling Characteristic and Decrease Setting Time. J. Endo. 2007;33:1231-1234
- 72 Yli-Urpo H, Lassila LVJ, Närhi T, Vallittu PK. Compressive Strength And Surface Characterization Of Glass Ionomer Cement Modified By Particles of Bioactive Glass. Dent. Mat. 2005;21:201-209
- 73 Ana ID, Matsuya S, Ohta M, Ishikawa K. Effects of Added Bioactive Glass On The Setting Properties Of Resin-Modified Glass Ionomer Cement. Biomat. 2003;24:3061-3067
- 74 Fridland M, Rosado R, Eng C. MTA Solubility: A Long Term Study. J.Endo. 2005;31(5):376-379



75 Porter ML, Berto A, Primus CM, Watanabe I. Physical and Chemical Properties of New-generation Endodontic Materials. *J. Endo.* 2010;36(3):524–528