



Evaluación de pH, fraguado y resistencia a la compresión de dos cementos MTA comerciales y un MTA de reciente desarrollo

Cristian Harold Zebadúa-Castellanos,* Miriam Marín-Miranda,§ Jorge Guerrero Ibarra,¶ Abigail Flores-Ledesma,|| Karen García-Briseño,¶ Lauro Bucio-Galindo,** Yoshamin Abnoba Moreno-Vargas¶

* Escuela Militar de Odontología.

§ Profesor de asignatura. Facultad de Estudios Superiores-Zaragoza.

¶ Profesor de asignatura. Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México.

|| Profesor de asignatura. Facultad de Estomatología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

** Investigador académico. Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales. Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar pH y resistencia a la compresión con relación al tiempo de fraguado de tres cementos de obturación retrógrada. Como controles se emplearon los cementos de sellado radicular MTA-Angelus® (MBA) y MTA Viarden® (MV), este último de origen mexicano y uno experimental (CE). Las pruebas a realizar fueron SEM-EDS, difracción de rayos X, pH, tiempo de fraguado y resistencia a la compresión a distintos tiempos de endurecimiento (un día, siete días y 28 días). Obteniéndose como resultado que en los tres cementos se encuentra presente la fase de silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), pero con ausencia de otras fases y presencia de elementos traza en MV. Los valores más altos en pH a un día de iniciada la reacción se mostraron por los cementos MV y CE. A los 28 días se estabilizó el pH de MBA y CE, quedando por debajo de ellos el MV. Sucediendo algo similar en la prueba de resistencia a la compresión, en donde CE obtuvo los valores más altos a los distintos tiempos de endurecimiento (un día-23.5 MPa, siete días-36.5 MPa y 28 días-36.7 MPa) y el más bajo fue MV (un día-14.7 MPa, siete días-17 MPa y 28 días-19.5 MPa). Así como también en tiempo de fraguado, en donde el tiempo más corto registrado fue el de CE y el más largo fue MV. El MBA se mantuvo con valores intermedios en todas las pruebas. Llegando a la conclusión de que los bajos resultados mostrados por MV son debido a la presencia de elementos traza ajenos a su composición principal y posiblemente a la poca formación de portlandita y silicato de calcio hidratado (CSH) en el MV. Cabe señalar que hasta el momento CE es un buen candidato para competir con otros cementos MTA comerciales.

Palabras clave: MTA, cemento Portland, pH, difracción de rayos X, SEM.

Recibido: Enero 2018. Aceptado: Septiembre 2018.

Citar como: Zebadúa-Castellanos CH, Marín-Miranda M, Guerrero IJ, Flores-Ledesma A, García-Briseño K, Bucio-Galindo L et al. Evaluación de pH, fraguado y resistencia a la compresión de dos cementos MTA comerciales y un MTA de reciente desarrollo. Rev Odont Mex. 2022; 26 (1): 51-62.

© 2022 Universidad Nacional Autónoma de México, [Facultad de Odontología]. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

www.medigraphic.com/facultadodontologiaunam

INTRODUCCIÓN

La gran gama de materiales de uso dental que existen en el mercado ofrece determinadas particularidades de acuerdo a la situación en que se puedan utilizar hoy en día en la rama odontológica, por lo que se van renovando constantemente en la búsqueda de nuevos biomateriales que ofrezcan mayores ventajas a los pacientes. Muestra de ello es el *mineral trioxide aggregate* (MTA, por sus siglas en inglés), el cual es un material de obturación retrógrada que cuenta con estabilidad dimensional, adhesión a estructura dental, bactericida, entre otros,¹ mismo que fue desarrollado en 1990 en la Universidad de Loma Linda. Sus principales ingredientes son silicato tricálcico (C3S) y dicálcico (C2S), aluminato tricálcico (C3A) y sulfato de calcio.²⁻⁴ Las aplicaciones más conocidas de estos cementos son en recubrimiento pulpar, pulpotomía, entre otras,⁵ convirtiéndolo en el material de elección para el tratamiento no quirúrgico de las perforaciones radiculares en banda o en furcación.⁵⁻¹⁰

Un MTA que se ha empleado por largo tiempo en México como material de elección para obturaciones retrogradas ha sido MTA-Angelus™, cuya composición es 80% cemento Portland y 20% óxido de bismuto en el polvo y agua destilada como catalizador.¹¹ Sus ventajas son las aplicaciones anteriormente mencionadas y sus desventajas son dificultad de manipulación^{7,12} y tiempo de fraguado largo.^{13,14} Recientemente, se ha introducido al mercado un nuevo cemento MTA por la casa comercial Viarden™, de origen mexicano. Sin embargo, hasta el momento no existen reportes sobre las propiedades de éste.

El objetivo de este trabajo fue evaluar pH y resistencia a la compresión con relación al tiempo de fraguado de tres cementos de obturación retrograda (dos cementos comerciales y un cemento experimental).

MATERIAL Y MÉTODOS

Para la síntesis de MTA se realizó un balanceo químico y se usaron reactivos de SiO_2 (SIGMA Aldrich), Al_2O_3 (SIGMA Aldrich) y CaCO_3 (J.T. Baker) para obtener 10 g de clinker. Los componentes se mezclaron y se llevaron en un crisol de platino, a una temperatura por arriba de 1,200 °C durante varias horas. Posterior a ser extraído el clinker del horno, fue molido en el mortero de Ágata y tamizado a 300 Mesh para homogeneizar el tamaño de partícula.

Se analizaron tres cementos, dos grupos controles que fueron MTA-Angelus™ (Angelus, Londrina, PR, Brazil) (MBA), MTA Viarden™ (MV) y un cemento MTA experimental (CE). Las pruebas analíticas que se realizaron fueron microscopía electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersa de rayos X (SEM-EDS) y difracción de rayos X (DRX) para la caracterización elemental y de fases.

Las probetas fueron elaboradas bajo temperatura y humedad controladas (23 ± 2 °C y 25% rH), en el Laboratorio de Biomateriales dentales de la DEPEl de la Facultad de Odontología de la Universidad Nacional Autónoma de México, de acuerdo a la norma ISO 6876:2001¹⁵ y la norma ADA núm. 30. El cemento fue preparado en la proporción de 1:3 (1g de polvo:0.33 ml de catalizador) en el CE y de acuerdo a la proporción recomendada por el fabricante para MBA y MV.

Microscopía electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersa de rayos X (SEM-EDS)

Las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido a bajo vacío, JEOL JSM 5600 LV del Laboratorio Central de Microscopía, IF-UNAM. El polvo de cada espécimen fue colocado sobre barriles de aluminio con cinta de carbono. Posteriormente, se les depositó oro sólo en la mitad de la superficie durante cinco minutos, empleando cinta de carbono para cubrir la otra mitad para hacer posible obtener tanto imágenes como EDS de cada muestra.

Difracción de rayos X (DRX)

Los especímenes en polvo fueron analizados en un difractómetro de rayos-X «Bruker AXS», con un generador de rayos X de Cu-K α en el Instituto de Física, UNAM a temperatura ambiente. Los datos se recolectaron en un intervalo 2 θ de 5 a 110° en condiciones de operación de 35 kV y 25 mA en el generador de rayos X. El análisis se llevó a cabo por medio de un software para la identificación de fases llamado *Match*. El análisis se obtuvo de muestras en polvo y en pastilla. Las

pastillas fueron de 1 cm de espesor, mantenidas en agua desionizada a temperatura de 37 ± 1 °C y 95% rH, para posteriormente ser trituradas.

pH

Se elaboraron probetas de 5 mm de diámetro x 1 mm de espesor. Las muestras fueron almacenadas en contenedores cilíndricos con 10 mL de agua desionizada a 37 ± 1 °C y 95% rH durante el tiempo que duró el estudio (24 horas, siete y 28 días). Para la realización de la prueba se siguió el procedimiento reportado por Massi y colaboradores.¹⁶

Tiempo de fraguado

Se elaboraron muestras de 10 mm de diámetro y 1 mm de altura. Se empleó una aguja Gilmore (peso de 100 ± 0.5 g y 2 ± 0.1 mm de diámetro). Las penetraciones se realizaron cada cinco minutos después del tiempo de mezclado recomendado por el fabricante y hasta que ya no se observara marca de la penetración. Hasta este momento fue que se hizo el registro del tiempo de fraguado, de acuerdo a lo señalado por la norma ISO 6876/2001.

Resistencia a la compresión

Las muestras se realizaron con las dimensiones de 6 ± 0.05 mm de altura por 3 ± 0.01 mm de diámetro, siguiendo el protocolo establecido en la norma núm. 30 de la ADA. Las muestras fueron almacenadas a 100% de humedad en agua desionizada durante 24 horas, siete y 28 días a 37 ± 1 °C. Transcurrido el tiempo cada muestra fue sometida a un ensayo de compresión en la Máquina Universal de Pruebas Mecánicas INSTRON®, aplicando la carga compresiva dirigida al eje longitudinal de la muestra, a velocidad de 1 mm/min.

Análisis estadístico

La prueba estadística de Levene fue realizada para determinar la homogeneidad de los grupos (pH, tiempo de fraguado y resistencia a la compresión) para posteriormente realizar la prueba de ANOVA ($\alpha = 0.05$) y la prueba *post hoc* Tukey usando el software SPSS 20.0.

RESULTADOS

SEM-EDS

Mediante SEM se observó que las partículas tanto de MBA y MV en polvo son compactas, con superficie

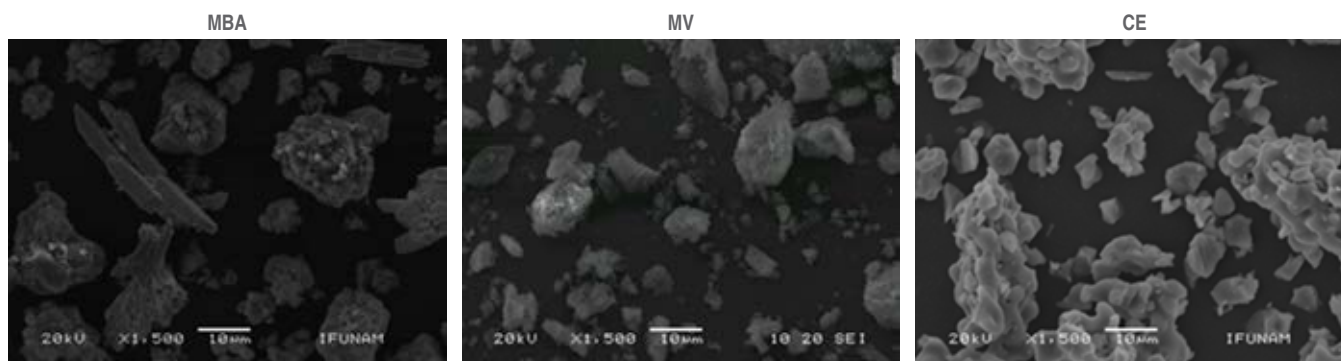


Figura 1: Micrografías obtenidas por SEM en donde se observan partículas compactas, superficie lisa y formas irregulares en MBA y MV. Y CE muestra partículas en forma de coral.

SEM micrographs showing compact particles, smooth surface and irregular shapes in MBA and MV. EC shows coral-shaped particles.

lisa y formas irregulares. Específicamente, observamos una forma de coral en CE y partículas alargadas lisas regulares en MBA (Figura 1).

En cuanto a la composición elemental obtenida por EDS pudimos corroborar la presencia, en los tres cementos, de elementos base como C^{4+} , Ca^{2+} , O^{2-} y Si^{4+} encargados de la formación de silicato tricálcico y dicálcico. El elemento que se observa en mayor cantidad después del oxígeno es el calcio seguido del carbono, excepto en MV (Tabla 1). También se observan magnesio y sodio presentes en MV y solo sodio en MBA (Tabla 1). Así como se encontraron elementos presentes sólo en MV como azufre, potasio y titanio (Tabla 1). También se observó bismuto en MBA y zirconio en CE como agentes radiopacadores.

DRX

El componente principal presente en los tres cementos en polvo es el silicato tricálcico. En MBA (Figura 2) y CE (Figura 3) también está presente la fase cristalina del silicato dicálcico y el agente radiopacador. Corroborando los resultados obtenidos por SEM-EDS, con respecto a los elementos que sólo se encuentran presentes en MV (Figura 4), mostrando las fases de rutilo, óxido de magnesio y calcita.

Los resultados obtenidos en el cemento a 24 horas de iniciado el fraguado arrojaron la presencia de silicato de tricálcico (S) tanto en MBA (Figura 5), MV (Figura 6) y CE (Figura 7). También se encontró óxido de bismuto (B) y óxido de zirconio (Z) como agentes radiopacadores, en MBA y CE, respectivamente. En CE se observó la fase de aluminato de calcio (A) y silicato dicálcico (L). Y solo en MV se pudieron observar las fases de hatrurita (H), inyoita (I), etringita (E) y

Tabla 1: Elementos en porcentaje en peso (wt%) presentes en los cementos MTA MBA, MV y CE. *Elements in weight percentage (wt%) present in MTA MBA, MV and EC.*

Elemento	MBA Wt%	MV Wt%	CE Wt%
C	14.3	21.04	10.42
O	31.33	41.29	46.4
Si	3.13	13.51	7.52
Ca	16.95	13.34	23.79
Na	0.11	1.21	-
Bi	32.63	-	-
Zr	-	-	2.34
Al	1.04	3.29	0.17
Ti	-	3.57	-
Mg	-	0.32	-
K	-	1.33	-

yeso (Y), mismas que se ven a lo largo de los 28 días de endurecimiento.

A los siete y 28 días se puede observar tanto en MBA (Figura 5) como en CE (Figura 7) la formación de dos fases extras como silicato de calcio hidratado (CSH gel) y portlandita ($Ca(OH)_2$), pero no en MV (Figura 6).

pH

Los grupos que mostraron diferencias estadísticamente significativas fueron los siguientes: a las 24 horas MBA (pH 8.5) ≠ MV (pH 10) y CE (pH 10); a los siete días todos presentaron diferencias entre ellos, MBA (pH 8.5), MV (pH 7.8) y CE (pH 10.6) y a los 28 días MV (pH 7.9) ≠ MBA (pH 8.2) y CE (8.2). Se muestra en la Tabla 2.

Tiempo de fraguado

De la misma forma, también se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre CE con MBA y MV. Como se indica en la *Tabla 2*, MBA mostró 27 minutos, MV 29 minutos y CE 22 minutos.

Resistencia a la compresión

Los resultados del análisis estadístico mostraron que sí se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre MBA, MV y CE. Los grupos que mostraron diferencias fueron los siguientes: a las 24

Figura 2:

Difractograma de MBA en polvo, donde se muestran las dos fases principales del cemento que son silicato tricálcico, dicálcico y el agente radiopacador.

Diffractogram of MBA powder, showing the two main phases of the cement which are tricalcium silicate and dicalcium silicate. The radiopacifying agent may also be observed.

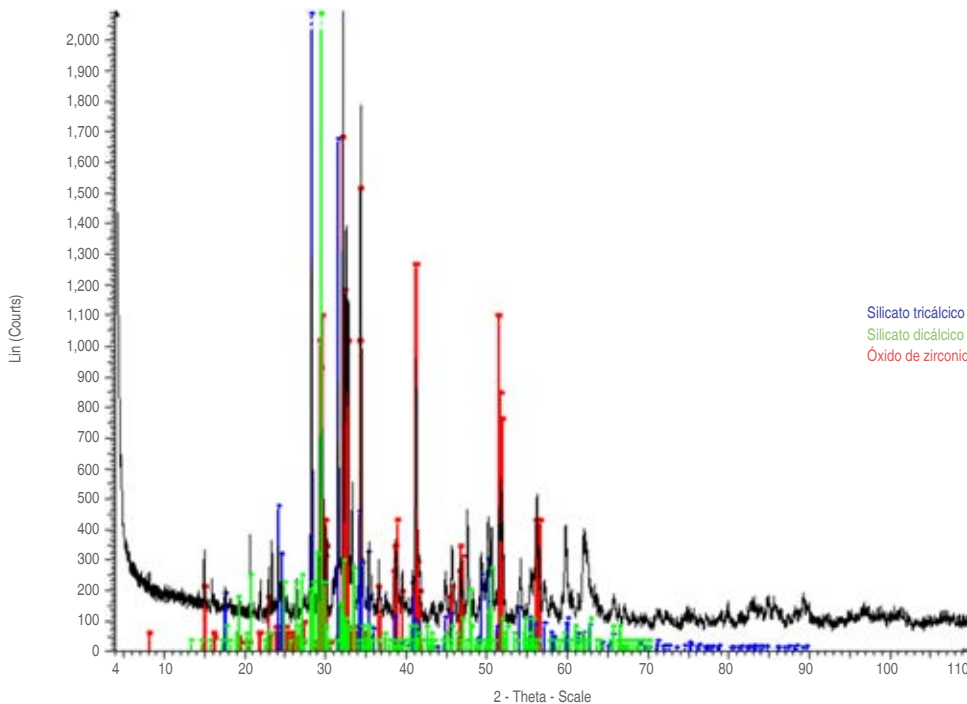
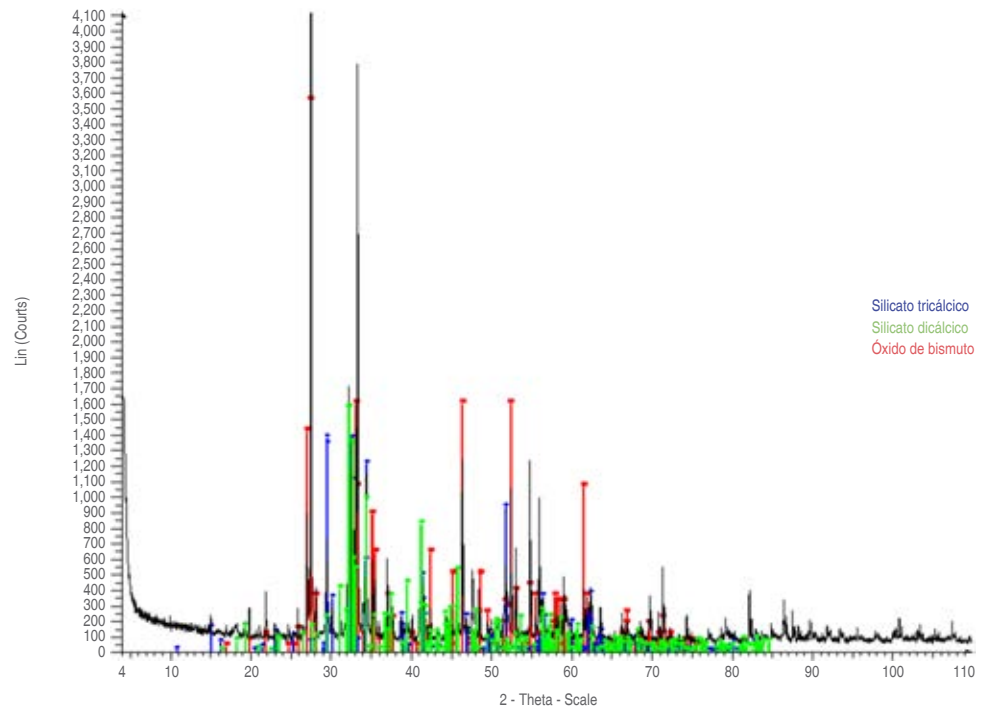


Figura 3:

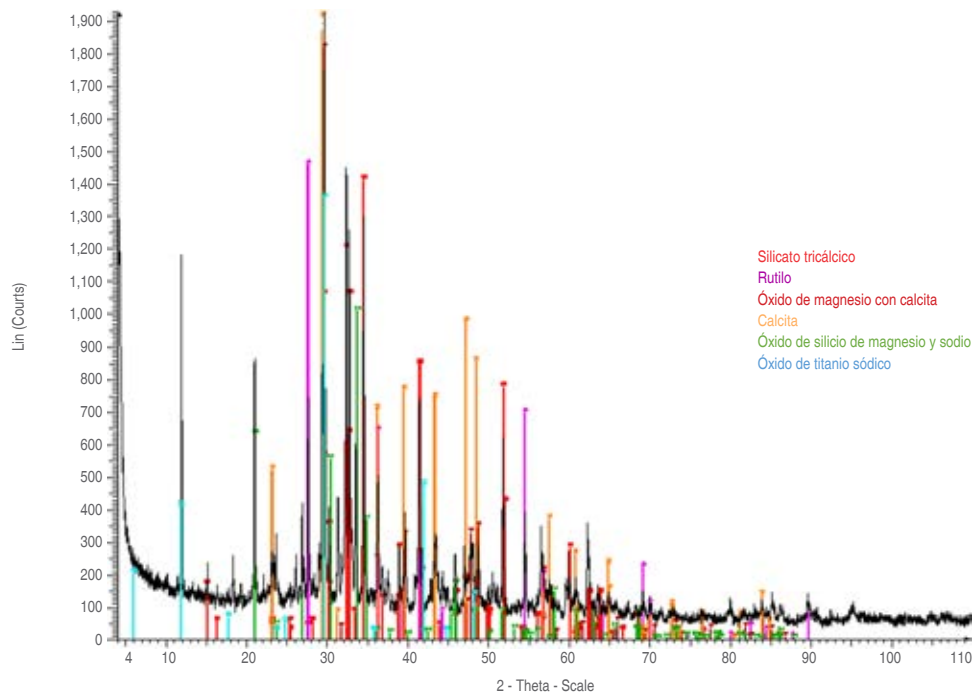
Difractograma de CE en polvo que muestra las fases principales al igual que MBA, excepto Bi_2O_3 y en su lugar está presente el ZrO_2 .

Powder EC diffractogram showing the main phases equal to MBA, except Bi_2O_3 ; ZrO_2 is present instead.

Figura 4:

Difractograma de MV en polvo mostrando la fase de silicato tricálcico y otras fases diferentes a las presentes en otros dos cementos analizados.

Powdered MV diffractogram showing the tricalcium silicate phase and other phases different from those present in the other two analyzed cements.



horas y siete días $CE \neq MBA$ y $MV \neq CE$; 28 días $MV \neq MBA$ y CE . Esto quiere decir que las muestras que presentaron una mayor resistencia a la compresión a las 24 horas, siete días y 28 días después de haber comenzado el fraguado del material fueron las de CE , ya que mostró 23.5 MPa, 36.3 MPa y 36.7 MPa, respectivamente. Mientras que MV mostró 14.7, 17 y 19.5 MPa y MBA 14.3, 23 y 32 MPa, demostrando un incremento constante a lo largo del tiempo (Tabla 2).

DISCUSIÓN

Las propiedades ideales de un cemento MTA resultan indispensables para su aplicación clínica, tales como: fácil manipulación, tiempo de fraguado adecuado, estabilidad dimensional y baja solubilidad en tejidos vivos. Por lo que constantemente existen mejoras de este cemento o bien cementos nuevos que tratan de cumplir con los requisitos establecidos. Por lo que, en este estudio se realizó el análisis de dos cementos MTA comerciales contra un cemento MTA experimental, por medio de SEM-EDS, DRX y algunas pruebas físico-mecánicas, en donde se encontró por SEM y corroborado por DRX, que el cemento MV presenta las fases correspondientes a un cemento Portland tipo 1, incluyendo la fase de yeso, cuya función es la de ser un excelente agente retardador del fraguado¹⁷ sin interferir en las propiedades del cemento, siempre y cuando el porcentaje máximo

de contenido se encuentre por debajo de 4%¹⁸ debido a que los iones podrían degradar la superficie del cemento.¹⁹ Otra fase importante que aparece en MV es la etringita, $(Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH) \cdot 26 H_2O)$, misma que se forma a partir del contenido de sulfatos provenientes del yeso y el aluminato tricálcico (C_3A).¹⁷ Este cemento también tiene dentro de sus componentes óxido de silicio de sodio y magnesio, de los cuales el Mg se emplea muy comúnmente para la estabilización de las fases y el Na para disminuir la temperatura de fusión,²⁰ el cual se encuentra tanto en MV como en MBA . Algo que causo un poco de extrañeza es que en MV , aparentemente, no hay radiopacador o ningún elemento reportado para ello, a diferencia de MBA y CE que contienen Bi_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente. Por lo que se recomienda realizar la prueba de radiopacidad en un futuro, para poder confirmar la ausencia de dicho agente, así como un análisis químico más exhaustivo.

En cuanto a las pruebas físico-mecánicas algo interesante que se pudo observar fue que el tiempo de fraguado más corto lo presentó el cemento CE con 22 minutos y el tiempo más largo fue de MV con 29 minutos, quedando MBA con un tiempo intermedio de 27 minutos, no coincidiendo con Flores²¹ quien reportó un tiempo de 18 minutos. Estas diferencias pueden atribuirse a que el cemento CE no presenta yeso dentro de sus componentes, que como ya se mencionó es un retardador.¹⁷

El pH es un factor muy importante dentro de los cementos MTA ya que les confiere la propiedad bactericida debido a su alta alcalinidad que regula la actividad catalítica de algunas enzimas influyendo en la velocidad de reacción, que al modificarse su medio externo puede influir en la actividad celular de la bacteria.²² Se ha reportado que el MTA cuenta con una gran capacidad de liberación de OH^- , incrementando el pH y, de Ca^{2+} mejorando la biocompatibilidad del material,¹⁶ así como también es útil para disminuir la microfiltración.²³ En este estudio se pudo ver que MV y CE presentan pH de 10 dentro de las primeras 24 horas y MBA se encuentra ligeramente por debajo de ellos. Sin embargo, conforme va avanzando el tiempo de endurecimiento del cemento el pH de MV disminuye más que los otros dos cementos, terminando los tres cementos con un pH cercano a 8. Esta alza y baja de pH al paso del tiempo puede deberse a la formación de la fase

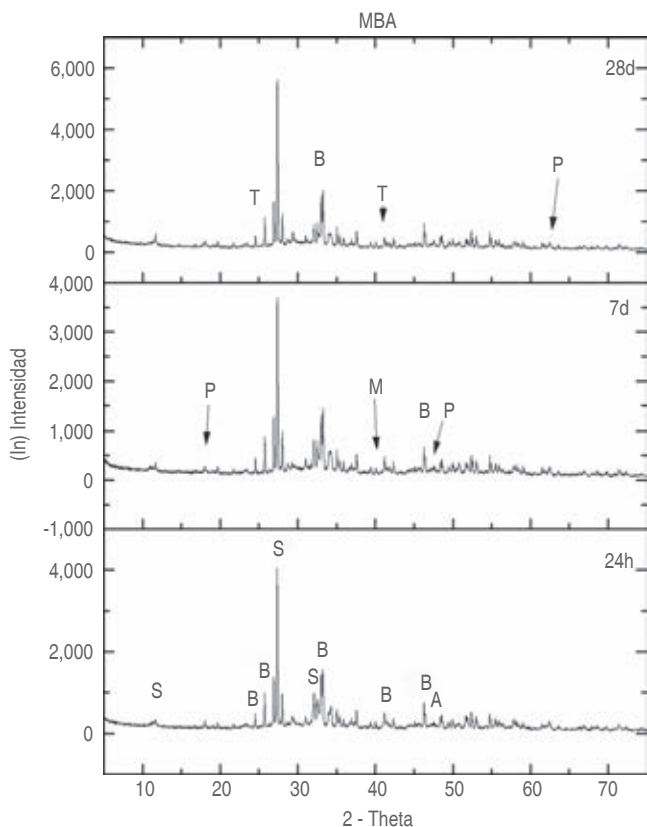


Figura 5: Difractograma de MBA a diferentes tiempos de fraguado. S silicato tricálcico, B radiopacador (óxido de bismuto), P portlandita y T C-S-H gel.

Difractogram of MBA at different setting times. S tricalcium silicate, B radiopacifier (bismuth oxide), P portlandite and T C-S-H gel.

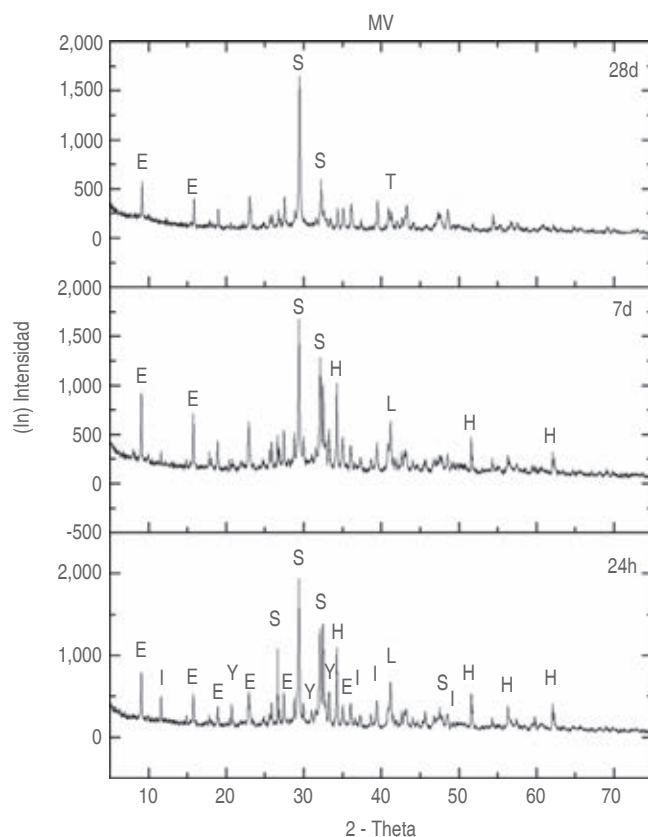


Figura 6: Difractograma de MV a diferentes tiempos de fraguado. S silicato tricálcico, L silicato dicálcico, E etringita, Y yeso, I inyoita, H hatrurita y T C-S-H gel.

MV diffractogram at different setting times. S tricalcium silicate, L dicalcium silicate, E ettringite, Y gypsum, I inyoite, H hatrurite and T C-S-H gel.

de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la cual provee al medio de OH^- y de Ca^{2+} sobresaturando el medio.²⁴ Y dicha fase se puede observar presente en los difractogramas de MBA y CE pero no en MV, lo cual no quiere decir que no se encuentre, pero posiblemente está en cantidades muy bajas.

Otra prueba que se realizó fue resistencia a la compresión, aun cuando se sabe que este tipo de material al ser de obturación apical no requiere soportar presiones directas.²⁵ Se decidió realizarla para poder hacer un seguimiento del endurecimiento del cemento ya que los cementos tipo Portland demoran en endurecer aproximadamente 30 días desde iniciada la mezcla. Obteniendo que el cemento con mayor resistencia compresiva a las 24 horas fue el CE con 23.47 MPa, MV con 14.73 MPa y el más bajo fue MBA con 11.2 MPa, coincidiendo con lo reportado por Flores.²¹ Y terminaron a los 28 días con 32

MPa en MBA, 19.5 MPa en MV y el más alto CE con 36.7 MPa. Coincidiendo en los valores a las 24 horas del CE con un cemento experimental reportado por Grech en 2013.²⁶

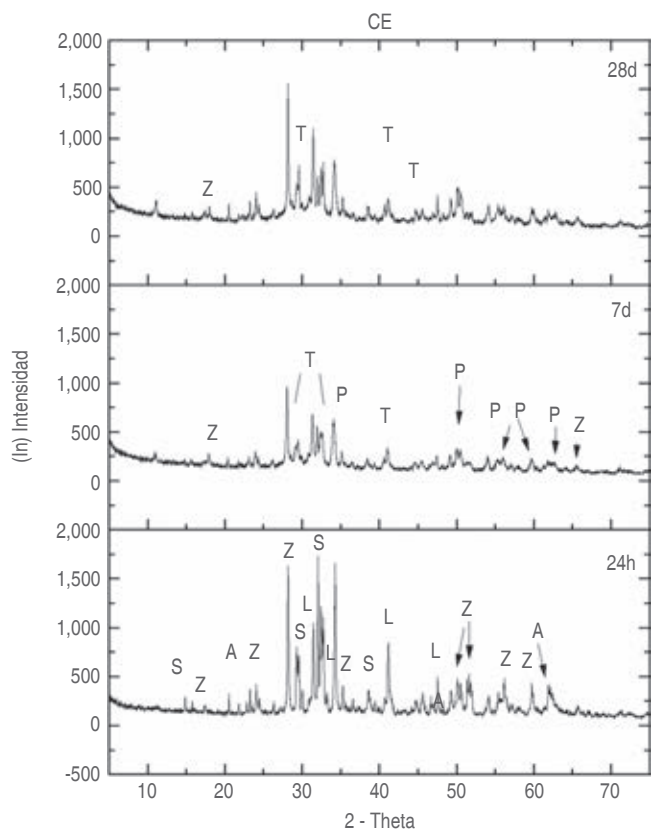


Figura 7: Difractograma de CE a diferentes tiempos de fraguado. S silicato tricálcico, L silicato dicálcico, A aluminato tricálcico, Z radiopacador (óxido de zirconio), P portlandita y T C-S-H gel.

EC diffractogram at different setting times. S tricalcium silicate, L dicalcium silicate, A tricalcium aluminate, Z radiopacifier (zirconium oxide), P portlandite and T C-S-H gel.

Esta elevada resistencia se podría deber a la formación de portlandita, la cual se forma al mismo tiempo que el gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H gel), fase que es muy complicada de ver por difracción debido a que es una fase de naturaleza amorfa.²⁷ La importancia del C-S-H gel es que es la fase de unión primaria en el cemento y son partículas nanoporosas amorfas que rodean los granos de cemento,²⁴ aumentando con ello la resistencia. La fase de portlandita también ayuda a aumentar la resistencia ya que nuclea y crece dentro de huecos vacíos o entre los espacios de los poros.²⁸ Por lo que al no aparecer estas fases en el cemento MV (por medio de DRX) se entiende su baja resistencia a la compresión atribuyendo a una hidratación ligeramente deficiente. Ya que conforme va avanzando la hidratación, la red de C-S-H gel se estabiliza a los pocos minutos de haber comenzado la hidratación.²⁴ Cabe mencionar que, conforme se da el endurecimiento del cemento, la resistencia a la compresión aumenta con el tiempo, considerándose como una característica que sobresale en los diferentes estudios realizados por diversos autores, siendo que en el ambiente donde esté situado exista un mínimo de humedad, ya que como se mencionó anteriormente, este material fragua en presencia de humedad.²⁹

CONCLUSIONES

Las propiedades de los cementos MTA se ven fuertemente influenciadas por la presencia de elementos traza ajenos a su composición principal, a la eficiencia de la hidratación, así como a la formación de portlandita y C-S-H gel, como puede observarse en los resultados obtenidos de MTA Viarden™.

El cemento experimental hasta el momento es un buen candidato para competir con cementos MTA comerciales; sin embargo, hace falta realizar más pruebas para continuar su evaluación.

Tabla 2: Medias y desviaciones estándar de las pruebas pH, tiempo de fraguado, resistencia a la compresión y cambio dimensional.
Means and standard deviations of pH, setting time, compressive strength and dimensional change tests.

	MBA 27 ± 5.6			MV 29 ± 3.6			CE 21.9 ± 2.3		
	24 horas	7 días	28 días	24 horas	7 días	28 días	24 horas	7 días	28 días
pH	8.5 ± 0.1	8.5 ± 0.3	8.2 ± 0.2	10 ± 0.5	7.8 ± 0.5	7.9 ± 0.1	10 ± 0.3	10.6 ± 0.5	8.2 ± 0.04
Resistencia a la compresión [Mpa]	14.3 ± 5	23 ± 7.8	32 ± 11	14.7 ± 5	17 ± 3.9	19.5 ± 5.1	23.5 ± 3	36.3 ± 9	36.7 ± 6

AGRADECIMIENTOS

A Diego Armando Quiterio Vargas y Manuel Aguilar Franco por la preparación de muestras y la obtención de imágenes de SEM-EDS realizadas en el Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM. A Antonio Espino por la obtención y análisis de los difractogramas realizados en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de física de la UNAM. Así como a la Teresa Baeza Kingston por facilitar el material y uso de equipo dentro del Laboratorio de Biomateriales Dentales de la DEPEL de la Facultad de Odontología, UNAM.

Original research

Evaluation of pH, setting, and compressive strength of two commercial MTA cements and a newly developed MTA

Cristian Harold Zebadúa-Castellanos,*
Miriam Marín-Miranda,[§]
Jorge Guerrero Ibarra,[¶] Abigail Flores-Ledesma,^{||}
Karen García-Briseño,[¶] Lauro Bucio-Galindo,^{**}
Yoshamin Abnoba Moreno-Vargas[¶]

* Escuela Militar de Odontología.

[§] Profesor de asignatura. Facultad de Estudios Superiores-Zaragoza.

[¶] Profesor de asignatura. Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México.

^{||} Profesor de asignatura. Facultad de Estomatología. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

^{**} Investigador académico. Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales. Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the pH and compressive strength in relation to the setting time of three retrograde filling cements. MTA-Angelus[®] (MBA) and MTA Viarden[®] (MV) root sealing cements, the latter of Mexican origin, were used as controls for the experimental cement (EC). The tests to be carried out were SEM-EDS, X-ray diffraction, pH, setting time, and compressive strength at different hardening times (1 day, 7 days, and 28 days). The obtained results showed that the tricalcium silicate phase (Ca_3SiO_5) is present in all three cements, but with the absence of other phases and the presence of trace elements in MV. The highest pH values obtained 1 day after the onset of the reaction were shown by MV and EC. At 28 days, the pH of MBA and EC remained stable while MV remained below them. Something similar happened during the compressive strength test, where EC obtained the highest values at different hardening times (1 day-23.5 MPa, 7 days-36.5 MPa, and 28 days-36.7 MPa) and the lowest was MV (1 day-14.7 MPa, 7 days-17 MPa and 28 days-19.5 MPa). Regarding setting time, EC registered the shortest time, and MV, the longest. MBA remained with intermediate values in all tests. It is hereby concluded that the low results shown

by MV were due to the presence of trace elements and possibly to the low formation of portlandite and calcium silicate hydrate (CSH) in the MV. It should be noted that so far EC is a good candidate to compete with other commercial MTA cements.

Keywords: MTA, Portland cement, pH, X-ray diffraction, SEM.

INTRODUCTION

The wide range of dental materials that exist in the market offers certain particularities according to the situation in which they can be used nowadays; thus, there is a constant search for new biomaterials that offer greater advantages to patients. An example of this is MTA, which is a retrograde filling material that shows dimensional stability, adhesion to the dental structure, and bactericidal properties among other attributes.¹ It was developed in 1990 at the University of Loma Linda. Its main ingredients are tricalcium silicate (C3S) and dicalcium silicate (C2S), tricalcium aluminate (C3A), and calcium sulfate.²⁻⁴ The best-known applications of these cements are pulp capping and pulpotomy.⁵ MTA is also considered the material of choice for the non-surgical treatment of strip or furcation perforations.⁵⁻¹⁰

An MTA that has been used for a long time in Mexico for retrograde fillings has been the MTA-Angelus[™]. Its composition is 80% Portland cement and 20% bismuth oxide in powder and distilled water as a catalyst.¹¹ Among its advantages are the aforementioned applications. The negative attributes are handling difficulty^{7,12} as well as a long setting time.^{13,14} Recently, a new MTA cement has been introduced to the market by Viarden[™], a Mexican company. However, so far there are no reports regarding its properties.

The aim of this study was to evaluate the pH and compressive strength in relation to the setting time of three retrograde filling cements (two commercial cements and one experimental cement).

MATERIAL AND METHODS

For the synthesis of MTA, a chemical equilibrium was performed and SiO_2 (SIGMA Aldrich), Al_2O_3 (SIGMA Aldrich), and CaCO_3 (J.T. Baker) reactants were used to obtain 10 g of clinker. The components were mixed and brought, in a platinum crucible, to a temperature above 1200 °C for several hours. After the clinker was removed from the kiln, it was ground in an agate mortar and sieved with a 300 Mesh to homogenize the particle size.

Three cements were analyzed, two control groups which were MTA-Angelus[™] (Angelus, Londrina, PR, Brazil) (MBA), MTA Viarden[™] (MV), and an experimental MTA cement (EC). The analytical tests performed were

Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray Diffraction (XRD) for elemental and phase characterization.

The specimens were prepared under controlled temperature and humidity (23 ± 2 °C and 25% rH), in the Dental Biomaterials Laboratory of the Division of Post-graduate Studies and Research of the Faculty of Dentistry of the National Autonomous University of Mexico, according to ISO 6876:2001¹⁵ and ADA standard no. 30. The cement was prepared at a 1:3 ratio (1g of powder:0.33 ml of catalyst) in the EC and according to the ratio recommended by the manufacturer for MBA and MV.

Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)

Micrographs were taken on a low vacuum scanning electron microscope, JEOL JSM 5600 LV from the Central Microscopy Laboratory, IF-UNAM. The powder of each specimen was placed on aluminum barrels with carbon tape. Subsequently, gold was deposited on only half of the surface for 5 minutes using carbon tape to cover the other half. This was made in order to obtain both images and EDS of each sample.

X-Ray Diffraction (XRD)

Powder specimens were analyzed in a «Bruker AXS» X-Ray Diffractometer with a Cu-K α X-Ray generator at the Institute of Physics, UNAM at room temperature. Data were collected over a 2θ interval from 5 to 110° at 35 kV and 25 mA operating conditions in the X-ray generator. The analysis was carried out by means of a phase identification software called «Match». The analysis was obtained from powder and pellet samples. The thickness of the pellets was 1 cm. They were kept in deionized water at a temperature of 37 ± 1 °C and 95 %rH for subsequent milling.

pH

Test tubes of 5 mm diameter \times 1 mm thickness were prepared. The samples were stored in cylindrical containers with 10 mL of deionized water at 37 ± 1 °C and 95 %rH for the duration of the study (24 hours, 7, and 28 days). The procedure reported by Massi et al.¹⁶ was followed to perform the test.

Setting time

Samples of 10 mm in diameter and 1 mm in height were prepared. A Gilmore needle (weight 100 ± 0.5

g and 2 ± 0.1 mm diameter) was used. Indentations were performed every 5 minutes after the mixing time recommended by the manufacturer and until the indentation mark was no longer observed. The setting time was recorded up to this point according to ISO 6876/2001.

Compressive strength

The samples were created with the following dimensions: 6 ± 0.05 mm in height by 3 ± 0.01 mm in diameter, following the protocol established in A.D.A. standard no. 30. They were stored at 100 % humidity in deionized water for 24 hours, 7 and 28 days at 37 ± 1 °C. After this time, each sample was subjected to a compression test in the INSTRON® Universal Mechanical Testing Machine, applying the compressive load directed to the longitudinal axis of the sample at a speed of 1 mm/min.

Statistical analysis

Levene's statistical test was performed to determine the homogeneity of the groups (pH, setting time, and compressive strength) to subsequently perform the ANOVA test ($\alpha = 0.05$) and the Post hoc Tukey test using SPSS 20.0 software.

RESULTS

SEM-EDS

Using SEM images, the particles of both MBA and MV powder appeared to be compact, with a smooth surface and irregular shapes. Specifically, we observed a coral shape in EC and regular smooth elongated particles in MBA (*Figure 1*).

As for the elemental composition obtained by EDS, we were able to corroborate the presence, in the three cements of base elements such as C⁴⁺, Ca²⁺, O²⁻ and Si⁴⁺ responsible for the formation of tricalcium and dicalcium silicate. The most abundant observed element after oxygen was calcium followed by carbon, except in MV (*Table 1*). Magnesium and sodium were also present in MV. Sodium was only present in MBA (*Table 1*). Sulfur, potassium, and titanium were found only in MV (*Table 1*).

Bismuth was also observed in MBA and zirconium in CE as radiopacifying agents.

XRD

The main component present in the three powder cements was tricalcium silicate. In MBA (*Figure 2*) and

EC (Figure 3), the crystalline phase of dicalcium silicate and the radiopacifying agent were also present. These findings corroborate the results obtained by SEM-EDS with regard to the elements that were only present in MV (Figure 4), showing the rutile, magnesium oxide, and calcite phases.

The results obtained in the cement 24 hours after setting showed the presence of tricalcium silicate (S) in MBA (Figure 5), MV (Figure 6), and EC (Figure 7). Bismuth oxide (B) and zirconium oxide (Z) were also found as radiopacifying agents in MBA and EC, respectively. In EC the calcium aluminate (A) and dicalcium silicate (L) phases were observed. Only in MV the phases of hatrurite (H), inyoite (I), ettringite (E), and gypsum (Y) could be observed and they were seen throughout the 28 days of hardening.

At 7 and 28 days the formation of two extra phases such as calcium silicate hydrate (CSH gel) and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) could be identified in both MBA (Figure 5) and EC (Figure 7), but not in MV (Figure 6).

pH

The groups that showed statistically significant differences were as follows: at 24 hours MBA (pH 8.5) \neq MV (pH 10) and EC (pH 10); at 7 days all showed differences between them, MBA (pH 8.5), MV (pH 7.8) and EC (pH 10.6) and at 28 days MV (pH 7.9) \neq MBA (pH 8.2) and EC (8.2). These results are shown in Table 2.

Setting time

Similarly, statistically significant differences were found between EC with MBA and MV. As shown in Table 2, MBA showed 27 minutes, MV 29 minutes, and CE 22 minutes.

Compressive strength

The results of the statistical analysis showed that statistically significant differences were found between MBA, MV, and EC. The groups that showed differences were as follows: at 24 hours and 7 days EC \neq MBA and MV \neq EC; 28 days MV \neq MBA and EC. This means that the specimens that showed higher compressive strength at 24 hours, 7 days, and 28 days after the start of the setting of the material were those of EC since they showed 23.5 MPa, 36.3 MPa, and 36.7 MPa, respectively. MV showed 14.7, 17, and 19.5 MPa and MBA 14.3, 23, and 32 MPa showing a constant increase over time (Table 2).

DISCUSSION

The ideal properties of MTA cement are indispensable for its clinical application. Such attributes are mainly: easy handling, adequate setting time, dimensional stability, and low solubility in living tissues. Therefore, constant improvements of this cement are made or new cements are created to try to meet the desired requirements. In this study, an analysis of two commercial MTA cements and an experimental MTA cement was performed by means of SEM-EDS, XRD, and some physical-mechanical tests.

It was found by means of SEM and corroborated by XRD, that MV cement presented the phases corresponding to a Portland cement Type 1, including the gypsum phase, whose function is to be an excellent setting retardant agent¹⁷ without interfering in the properties of the cement, as long as the maximum percentage of content is below 4%¹⁸ because the ions could degrade the cement surface.¹⁹ Another important phase that appears in MV is ettringite, $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 26\text{H}_2\text{O})$, which is formed from the sulfate content of gypsum and tricalcium aluminate (C_3A).¹⁷ This cement also has among its components sodium and magnesium silicon oxide, of which Mg is very commonly used for phase stabilization and Na, to lower the melting temperature.²⁰ Na was found in both MV and MBA. An unexpected finding was that, apparently, MV showed no radiopacifier or any element responsible for it, unlike MBA and EC which contain Bi_2O_3 and ZrO_2 , respectively. Therefore, it is recommended to perform a radiopacity test in the future in order to confirm the absence of such an agent, as well as a more exhaustive chemical analysis.

Regarding the physical-mechanical tests, an interesting phenomenon was observed: the shortest setting time was exhibited by EC (22 minutes) and the longest, was that of MV (29 minutes), leaving MBA with an intermediate time of 27 minutes. These findings do not coincide with those reported by Flores²¹ who described a time of 18 minutes. These differences can be attributed to the fact that EC does not possess gypsum among its components. It has already been mentioned that gypsum is a retarder.¹⁷

pH is a very important factor within MTA cements since it confers them a bactericidal property since, due to its high alkalinity, it regulates the catalytic activity of some enzymes influencing the reaction speed. When the external medium is modified, the cellular activity of the bacteria may be affected.²² It has been reported that MTA has a great capacity to release OH^- , increasing pH and Ca^{2+} improving the biocompatibility of the material,¹⁶ as well as being useful to decrease

microfiltration.²³ In this study, it could be seen that MV and EC show a pH of 10 within the first 24 h and MBA is slightly below them. However, as the cement hardening time progresses, the pH of MV decreases more than the other two cements, thus the three cements end with a pH close to 8. This rise and fall of pH over time may be caused by the formation of the portlandite phase (Ca(OH)₂), which provides the medium with OH⁻ and Ca²⁺ hence supersaturating it.²⁴ This phase can be observed in the MBA and EC diffractograms but not in MV. This does not mean that it is not present in MV but possibly it appears in very low quantity

Another test that was performed was resistance to compression, even though it is known that this type of material, being an apical filling material, does not need to support direct pressures.²⁵ It was decided to perform this test in order to follow up on the hardening of the cement since Portland-type cements take approximately 30 days to harden from the beginning of the mixture. The cement with the highest compressive strength at 24 hours was EC with 23.47 MPa, MV with 14.73 MPa and the lowest was MBA with 11.2 MPa. These results coincide with those reported by Flores.²¹ The cements finished at 28 days with 32 MPa for MBA, 19.5 MPa for MV and the highest value was for EC with 36.7 MPa. EC values at 24 hours were in agreement with those of an experimental cement reported by Grech in 2013.²⁶

This high strength could be due to the formation of portlandite, which forms at the same time as the hydrated calcium silicate gel (C-S-H gel), a phase that is very difficult to see by diffraction because it is amorphous in nature.²⁷ The importance of C-S-H gel relies on the fact that it is the primary bonding phase in the cement and that there are amorphous nanoporous particles that surround the cement grains,²⁴ thus increasing its strength. The portlandite phase also helps to increase strength because it nucleates and grows within voids or between pore spaces.²⁸ Therefore, since these phases do not appear in MV cement (by means of XRD), its low compressive strength is understood, attributing it to slightly deficient hydration. As hydration progresses, the C-S-H gel network stabilizes a few minutes after hydration has begun.²⁴ It is worth mentioning that as the cement hardens its compressive strength increases over time. This is considered an attribute that stands out in the different studies conducted by several authors, provided that there is a minimum of humidity in the environment where it is located, since, as mentioned above, this material sets in the presence of humidity.²⁹

CONCLUSIONS

The properties of MTA cements are strongly influenced by the presence of trace elements foreign to their main composition, hydration efficiency, as well as the formation of portlandite and C-S-H gel, as can be observed in the results obtained from MTA Viarden™.

The experimental cement so far is a good candidate to compete with commercial MTA cements, however, further tests are needed.

ACKNOWLEDGMENTS

To Diego Armando Quiterio Vargas and Manuel Aguilar Franco for the sample preparation and SEM-EDS imaging performed at the Central Microscopy Laboratory of IFUNAM. To Antonio Espino for obtaining and analyzing the diffractograms at the X-Ray Laboratory of the Institute of Physics, UNAM. To Teresa Baeza Kingston for facilitating materials and equipment used at the Dental Biomaterials Laboratory of the Division of Post-graduate Studies and Research, Faculty of Dentistry, UNAM.

REFERENCIAS / REFERENCES

1. Ingle J, Taintor JF. *Endodoncia*. 5ta ed. México: McGraw-Hill Interamericana; 2004.
2. Al-Hezaimi K, Al-Shalan TA, Naghshbandi J, Oglesby S, Simon JHS, Rotstein I. Antibacterial effect of two mineral trioxide aggregate (MTA) preparations against *Enterococcus faecalis* and *Streptococcus sanguis in vitro*. *J Endod*. 2006; 32 (11): 1053-1056. doi: 10.1016/j.joen.2006.06.004
3. Torabinejad M, White DJ. *Tooth filing material and method of use* [online]. United States Patent US5769638A. June 23, 1998. [Consultado septiembre 2017] 8-10 p. Disponible en: <https://patentimages.storage.googleapis.com/13/b6/a1/818b44ab8f72b0/US5769638.pdf>
4. Camilleri J, Pitt Ford TR. Mineral trioxide aggregate: A review of the constituents and biological properties of the material. *Int Endod J*. 2006; 39 (10): 747-754. doi: 10.1111/j.1365-2591.2006.01135.x
5. Hsien H-C, Cheng YA, Lee YL, Lan WH, Lin CP. Repair of perforating internal resorption with mineral trioxide aggregate: a case report. *J Endod*. 2003; 29 (8): 538-539. doi: 10.1097/00004770-200308000-00011
6. Faraco Junior IM, Holland R. Histomorphological response of dogs' dental pulp capped with white mineral trioxide aggregate. *Braz Dent J*. 2004; 15 (2): 104-108. doi: 10.1590/s0103-64402004000200004.
7. Menezes R, Bramante CM, Letra A, Carvalho VG, Garcia RB. Histologic evaluation of pulpotomies in dog using two types of mineral trioxide aggregate and regular and white Portland cements as wound dressings. *Oral Surgery Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endodontology*. 2004; 98 (3): 376-379. doi: 10.1016/S107921040400215X.
8. Holland R, de Mello W, Nery MJ, de Souza V, Bernabe P, Otoboni Filho J. Healing process of dog dental pulp after pulpotomy and pulp covering with calcium hydroxide in powder or paste form. *Acta Odontol Pediatr*. 1981; 2 (2): 47-51.

9. Felipe WT, Felipe MC, Rocha MJ. The effect of mineral trioxide aggregate on the apex cation and periapical healing of teeth with incomplete root formation. *Int Endod J*. 2006; 39 (2): 2-9. doi: 10.1111/j.1365-2591.2005.01037.x.
10. Holland R, de Souza V, Nery MJ, Otoboni Filho JA, Bernabé PFE, Dezan Júnior E. Reaction of dogs' teeth to root canal filling with mineral trioxide aggregate or a glass ionomer sealer. *J Endod*. 1999; 25 (11): 728-730. doi: 10.1016/s0099-2399(99)80118-6.
11. Bortoluzzi E, Broon N, Bramante C, Garcia R, de Moraes I, Bernardineli N. Sealing ability of MTA and radiopaque portland cement with or without calcium chloride for root-end filling. *J Endod*. 2006; 32 (9): 897-900. doi: 10.1016/j.joen.2006.04.006.
12. Granados S, Alcalde C, Guzman J, Melendez D, Torres C, Velasquez Z. Cementos a base de silicato de calcio: factor clave en el éxito del recubrimiento pulpar directo. Revisión de la literatura. *Rev Estomatol Herediana*. 2022; 32 (1): 52-60. doi: 10.20453/reh.v32i1.4183.
13. Lee YL, Lee BS, Lin FH, Yun Lin A, Lan WH, Lin CP. Effects of physiological environments on the hydration behavior of mineral trioxide aggregate. *Biomaterials*. 2004; 25 (5): 787-793. doi: 10.1016/s0142-9612(03)00591-x.
14. Camilleri J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use. *Int Endod J*. 2005; 38 (11): 834-842. doi: 10.1111/j.1365-2591.2005.01028.x.
15. International Standards Organization. ISO 6876:2001. *Dental root canal sealing materials*. [Internet]. [Consultado septiembre 2017]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/34965.html>
16. Massi S, Tanomaru-Filho M, Silva GF, Duarte MA, Grizzo LT, Buzalaf MA et al. pH, calcium ion release, and setting time of an experimental mineral trioxide aggregate-based root canal sealer. *J Endod*. 2011; 37 (6): 844-846. doi: 10.1016/j.joen.2011.02.033
17. Calleja J. Puntos de vista sobre el contenido de yeso de los cementos Portland. *Mater Construcción*. 1965; 15 (120): 41-57. doi: 10.3989/mc.1965.v15.i120.1725.
18. Crammond NJ. Quantitative X-ray diffraction analysis of ettringite, thaumasite and gypsum in concretes and mortars. *Cem Concr Res*. 1985; 15 (3): 431-441. doi: 10.1016/0008-8846(85)90116-4.
19. Silva Hermo BM, Prieto Lamas BL, Rivas Brea T, Pereira Pardo L. Origen y efectos deteriorantes del yeso en monumentos graníticos del noroeste de España. *Materiales de construcción. Mater Construcción*. 2010; 60 (297): 97-110. doi: 10.3989/mc.2010.46808
20. Iwamoto N, Tsunawaki Y, Fuji M, Hatfori T. Raman spectra of K_2OSiO_2 and $K_2OSiO_2TiO_2$ glasses. *J Non Cryst Solids*. 1975; 18 (2): 303-306. doi: 10.1016/0022-3093(75)90029-0.
21. Flores LA. Influencia de la Wollastonita y vidrio bioactivo en las propiedades físicas de un cemento tipo Portland. [Tesis maestría]. México: Universidad Nacional Autónoma de México; 2011. 98 pp. Disponible en: https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000680222
22. Estrela C, Sydney GB, Bammann LL, Felipe Júnior O. Mechanism of action of calcium and hydroxyl ions of calcium hydroxide on tissue and bacteria. *Braz Dent J*. 1995; 6 (2): 85-90.
23. Camilleri J, Pitt Ford TR. Evaluation of the effect of tracer pH on the sealing ability of glass ionomer cement and mineral trioxide aggregate. *J Mater Sci Mater Med*. 2008; 19 (8): 2941-2948. doi: 10.1007/s10856-008-3429-y.
24. Jonsson B, Wennerstrom H, Nonat A, Cabane B. Onset of cohesion in cement paste. *Langmuir*. 2004; 20 (16): 6702-6709. doi: 10.1021/la0498760.
25. Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *J Endod*. 1995; 21 (7): 349-353. doi: 10.1016/S0099-2399(06)80967-2
26. Grech L, Mallia B, Camilleri J. Investigation of the physical properties of tricalcium silicate cement-based root-end filling materials. *Dent Mater*. 2013; 29 (2): e20-28. doi: 10.1016/j.dental.2012.11.007.
27. Kirkpatrick J, Yarger JL, McMillan PF, Yu P, Cong X. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Adv Cem Bas Mat*. 1997; 5 (3-4): 93-99. doi: 10.1016/S1065-7355(97)00001-1.
28. Zhao W, Wang J, Zhai W, Wang Z, Chang J. The self-setting properties and *in vitro* bioactivity of tricalcium silicate. *Biomaterials*. 2005; 26 (31): 6113-6121. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.04.025
29. Hong CU, Torabinejad M, Kettering JD. The effects of three retrofilling materials on selected oral bacteria. *J Endod*. 1993; 19 (4): 200. doi: 10.1016/S0099-2399(06)80752-1.

Correspondencia / Correspondence:
Yoshamin Abnoba Moreno-Vargas
E-mail: ymoreno@fo.odonto.unam.mx