

PROPRIEDADES DE CIMENTO ENDODÔNTICO A BASE DE ALUMINATO DE CÁLCIO***Gisele Luciana dos Santos, Talita Luana de Andrade, Ivone Regina de Oliveira***

Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
 Av. Shishima Hifumi, 2911 São José dos Campos – SP
 giseleluciana@ig.com.br

Resumo- O material de maior aceitação no mercado na área de Endodontia para preenchimento de defeitos da raiz dental diz respeito a um agregado de trióxido mineral (MTA). Entretanto, um novo cimento endodôntico a base de aluminato de cálcio (ECAC) tem sido desenvolvido visando suprir algumas deficiências do MTA. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar algumas propriedades do ECAC em comparação com o MTA. Testes de manipulação e medidas de tempo de pega, pH, condutividade iônica, resistência mecânica e porosidade aparente foram realizados para os materiais MTA puro e CAC contendo aditivos (ECAC). O novo cimento apresentou melhor fluidez, menor tempo de pega, capacidade de alcalinizar o meio e liberação de íons Ca^{2+} , maior resistência mecânica e reduzida porosidade podendo assim ser indicado como um potencial substituto ao MTA.

Palavras-chave: cimento de aluminato de cálcio, MTA, propriedades.

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais e Metalúrgica

Introdução

O agregado de trióxido mineral (MTA) é um pó branco ou cinza de partículas hidrofílicas finas que endurecem na presença de umidade (TORABINEJAD et al., 1995; SANTOS et al., 2005). A composição do MTA é similar ao cimento Portland e ambos contém, principalmente, silicatos tri (3CaO.SiO₂) e dicálcio (2CaO.SiO₂) (DAMMASCHKE et al., 2005). O processo de endurecimento do MTA e cimentos Portland é descrito como uma reação de hidratação de seus silicatos sendo o silicato dicálcico o responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica (DAMMASCHKE et al., 2005, CAMILLERI 2008).

Vários estudos em laboratório e *in vivo* envolvendo interações entre células e tecidos com o MTA tem demonstrado sua biocompatibilidade (KOH et al., 1997, 1998; MITCHELL et al. 1999). Entretanto, mudanças em sua composição envolvendo seus agregados minerais e o desenvolvimento de novas classes de materiais tem sido propostas visando superar algumas de suas características físico-químicas negativas (ASGARY et al., 2008; BORTOLUZZI et al., 2008) que incluem: consistência arenosa (dificulta o manuseamento do material e aplicação), alta dissolução levando a perda do material (solubilidade inicial) (BER et al., 2007), dispersão pobre, alta porosidade, longo tempo de pega (PANDOLFELLI et al., 2007), escurecimento do dente e gengiva (BORTOLUZZI et al., 2007; JACOBOVITZ, 2008) e alto custo.

Neste contexto, um novo cimento endodôntico a base de cimento de aluminato de cálcio (ECAC)

foi desenvolvido na Universidade Federal de São Carlos (PANDOLFELLI et al., 2007) visando preservar as propriedades positivas e aplicações clínicas do MTA permitindo que suas aplicações possam ser estendidas superando as desvantagens apresentadas pelo material original, por meio da adição de aditivos específicos.

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é composto principalmente pelas fases aluminato de cálcio (CaO.Al₂O₃) e dialuminato de cálcio (CaO.2Al₂O₃) as quais são responsáveis pelo seu processo de endurecimento hidráulico (PARKER; SHARP, 1982).

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades do ECAC e a influência de aditivos por meio de testes de manipulação e medidas de tempo de pega, pH, condutividade iônica, resistência mecânica e porosidade aparente, usando MTA como material de controle.

Materiais e Métodos

Os cimentos hidráulicos usados foram cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, kerneos, França) e MTA-branco (Angelus, Brasil), cujas análises químicas são apresentadas na Tabela 1.

Os aditivos usados foram: (a) um dispersante polimérico (poliglicol, Bayer, 0,6%-p), (b) um aditivo plastificante (CaCl₂, Labsynth, 2,8%-p) e (c) um aditivo radiopaco (ZnO, J.T. Baker, 25%-p). Os teores de aditivos (%-p) são em relação a massa de cimento.

Tabela 1: Composição química do MTA e CAC por espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente.

Fases (%-p)	MTA	CAC
Al ₂ O ₃	4.40	68.5
SiO ₂	17.40	0.35
CaO	62.40	29.5
Na ₂ O	0.28	0.47
SrO	0.26	0.02
MgO	0.40	0.07
Fe ₂ O ₃	0.27	0.07
Bi ₂ O ₃	12.60	-

Para os testes de manipulação, o cimento de aluminato de cálcio e o MTA foram colocados isoladamente sobre uma placa de vidro. Água foi adicionada à esses pós até a obtenção de uma pasta homogênea. Assim, a melhor razão água/pó foi empiricamente determinada a qual resultou numa consistência ideal para uso clínico. Estes testes também foram realizados na presença dos aditivos dispersante e plastificante a fim de verificar a influência dos mesmos na consistência da pasta bem como no consumo de água.

Os testes de tempo de pega consistiram na medida da temperatura de suspensões de cimento durante a hidratação por meio de um termopar conectado a um sistema automático de captura de dados. O sensor foi inserido nas suspensões de MTA e CAC puros (água/cimento = 1,5), imediatamente após a adição da água.

A propriedade alcalina dos materiais foi caracterizada por meio de medidas de pH da água em contato com os materiais após endurecimento. Ao mesmo tempo, a condutividade iônica foi medida e correlacionada a dissociação de íons cálcio.

Suspensões aquosas dos diferentes materiais sem aditivos (água/cimento = 0,35) foram preparadas e colocadas em moldes cilíndricos (20mm de diâmetro x 20mm de altura). A cura foi realizada a 50°C em ambiente saturado durante 24 horas. Após a cura, as pastilhas foram adicionadas a recipientes contendo água (80 ml). Sensores de pH e condutividade conectados a um sistema automático de aquisição de dados foram inseridos no recipiente e as medidas realizadas durante 3 horas.

Para os testes de resistência mecânica e porosidade aparente, suspensões aquosas de CAC foram preparadas sem ou na presença de diferentes aditivos (dispersante, plastificante e radiopaco) e colocadas em moldes cilíndricos (20 mm de diâmetro x 25 mm de altura). Suspensões

de MTA foram preparadas apenas na ausência de aditivos. Uma razão água/cimento de 0,32 foi usada a fim de manter constante o teor de água.

As amostras foram curadas a 50°C em ambiente saturado durante 1, 7, 15, e 30 dias. Amostras úmidas foram submetidas a testes de resistência a compressão em função do tempo de cura, enquanto outras foram secas a 110°C durante 72h e foram usadas para medidas de porosidade aparente. Os ensaios de resistência mecânica por compressão diametral (ASTM C 496-90) foram realizados utilizando-se uma máquina de ensaios universal MTS 810 e uma taxa de aplicação de carga de 11 N/s.

A tensão de ruptura foi calculada a partir da equação abaixo:

$$\sigma_R = 2 \cdot \left(\frac{P_{\max}}{\pi \cdot L \cdot D} \right)$$

onde: σ_R é a tensão de ruptura (MPa); P_{\max} é a força de ruptura (N); L é a altura (m) e D o diâmetro da amostra (m).

A porosidade aparente (P.A.) das amostras foi obtida pelo método de imersão de Arquimedes, utilizando querosene como líquido de imersão (norma ASTM C830). Neste método as amostras são inicialmente pesadas a seco (W_s). Após uma hora de imersão no líquido sob vácuo, as amostras são pesadas novamente quando imersas no líquido (W_i) e úmidas (W_u). Assim, a porosidade aparente das amostras é calculada por meio da massa de líquido retida em seus poros abertos.

$$P.A. = \left(\frac{(W_u - W_s)}{(W_u - W_i)} \right) \times 100$$

Resultados

Uma razão água/cimento de 0,32 foi obtida por meio dos testes de manipulação para CAC sem aditivos, sendo muito próxima da obtida para o MTA (0,31). Entretanto, a adição dos aditivos dispersante e plastificante reduziu o consumo de água resultando numa razão de 0,21. A consistência da pasta de CAC na presença desses aditivos é mostrada na Figura 1.

Os testes de perfil de temperatura em função do tempo para suspensões de CAC e MTA sem aditivos são apresentados na Figura 2. O aumento da temperatura, típico da reação de hidratação, não foi observado até 400 min para o MTA enquanto que para CAC tal aumento foi verificado após aproximadamente 60 min de contato com a água.



Figura 1: Suspensões de CAC na presença de aditivos: (a) dispersante e (b) cloreto de cálcio, mostrando melhoramentos na viscosidade e plasticidade.

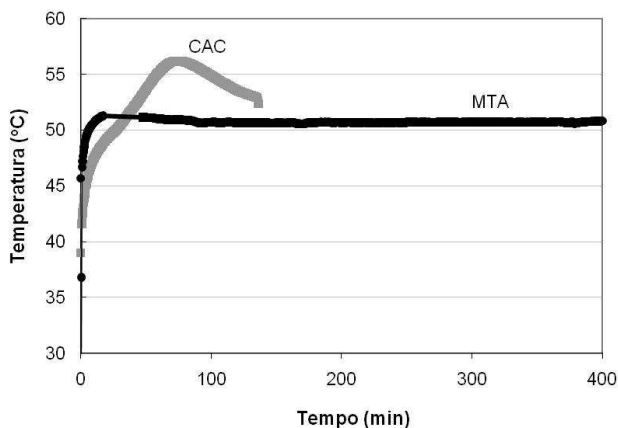


Figura 2: Temperatura em função do tempo para suspensões dos cimentos puros: CAC e MTA.

Medidas de pH e condutividade iônica em função do tempo, para água em contato com amostras de CAC e MTA sem aditivos após endurecimento, são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

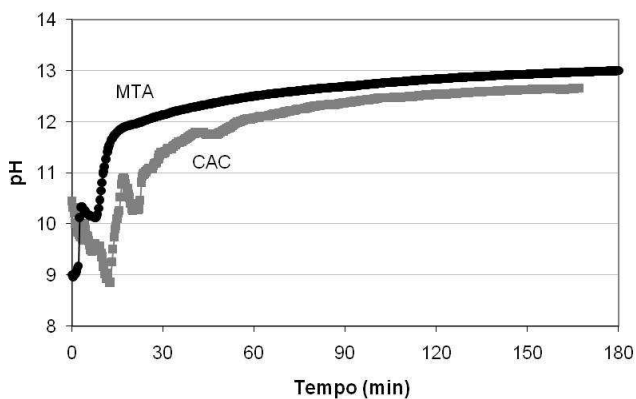


Figura 3: pH em função do tempo para água em contato com amostras de CAC e MTA puros, no final do tempo de pega.

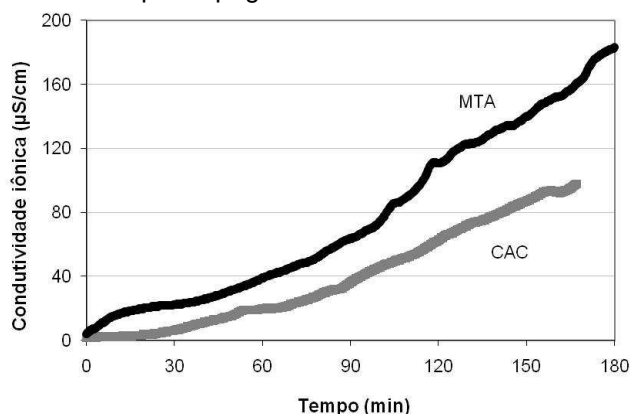


Figura 4: Condutividade iônica em função do tempo para água em contato com amostras de CAC e MTA puros, no final do tempo de pega.

MTA promoveu um rápido aumento do pH alcançando valor 12 após 20 min. O CAC também resultou em solução altamente alcalina mas o aumento do pH foi mais lento alcançando valor próximo a 12 após 60 min. As medidas de condutividade também mostraram maiores valores para o MTA.

Resultados de resistência a compressão e porosidade aparente em função do tempo de cura para amostras de CAC puras ou contendo aditivos comparadas ao MTA puro são apresentadas nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

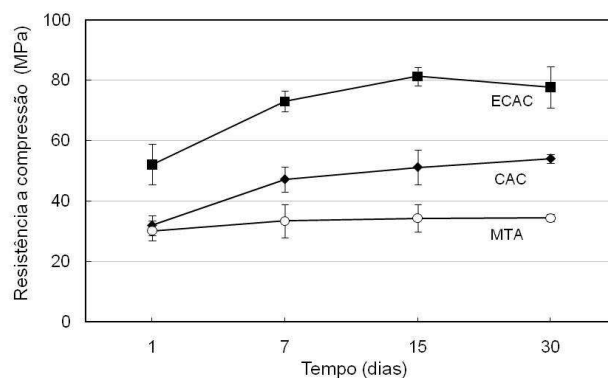


Figura 5: Resistência a compressão em função do tempo de cura para amostras de CAC e MTA puros e CAC contendo aditivos (ECAC).

CAC puro apresentou resistência a compressão de 32 ± 3.3 MPa após 24 horas de cura, a qual aumentou para 51 ± 5.7 MPa após 15 dias, versus 34 ± 4.5 MPa medido para o MTA. Além disso, a adição dos aditivos (dispersante, plastificante e radiopaco) contribuiu para o aumento da resistência mecânica. Assim, uma resistência a compressão de 81 ± 3.0 MPa foi obtida

para o ECAC (após 15 dias), enquanto para o MTA a resistência a compressão permaneceu aproximadamente 34 ± 1.2 MPa até mesmo após 30 dias de cura.

Após 15 dias de cura, a porosidade medida para o CAC foi de $18 \pm 1.1\%$, enquanto para o MTA a porosidade medida foi de $28 \pm 0.9\%$. Quando os aditivos (dispersante, plastificante e radiopaco) foram adicionados ao CAC a porosidade caiu para $4 \pm 0.7\%$ após 15 dias de cura.

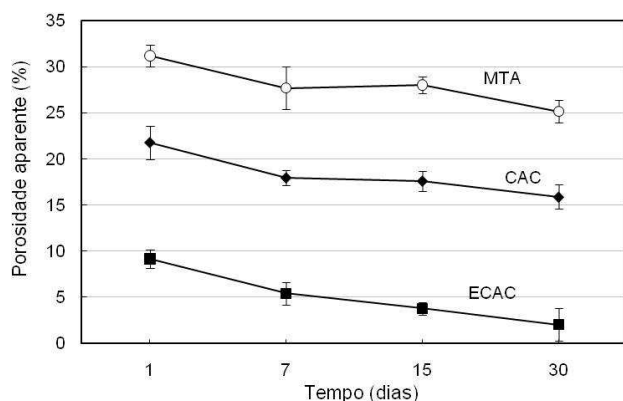


Figura 6: Porosidade aparente em função do tempo de cura para amostras de CAC e MTA puros e CAC contendo aditivos (ECAC).

Discussão

A adição dos aditivos e consequente redução no consumo de água para a produção de uma pasta de CAC trabalhável resulta numa estrutura mais densa e consequentemente em um material mais forte. Além disso, a redução da viscosidade bem como a plasticidade obtida podem melhorar a sua manipulação clínica, aplicação e adaptação. Assim, um importante aspecto relacionado a aplicação do CAC em endodontia é o melhoramento na reologia devido a presença do dispersante que resulta numa viscosidade de $57 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a 50 s^{-1} (OLIVEIRA et al., 2009) superando a dificuldade de manuseamento e aplicação associadas com o MTA.

Os testes de temperatura revelaram que o aluminato de cálcio tem um tempo de pega mais curto comparado ao MTA. Durante a hidratação das fases anidras dos materiais, calor é gerado elevando a temperatura das suspensões (ALT et al., 2003). Assim, a evolução da temperatura das suspensões dos cimentos pode ser medida com o auxílio de um termopar e usado para caracterizar o tempo de endurecimento ou pega (associado ao pico de temperatura). Entre os cimentos usados, o CAC libera uma maior quantidade de calor, resultando em um aumento médio de 20°C quando 30 g do material foi usado. Considerando o uso desse cimento em pequenas quantidades dentro da cavidade dentária e que o calor é dissipado

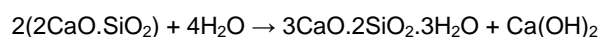
pela umidade local, o risco de danos ao tecido deve ser minimizado.

O endurecimento é induzido por fases anidras presentes no CAC que são mais reativas comparadas as fases presentes no MTA (DAMMASCHKE et al., 2005; CAMILLERI, 2008). Além disso, o tempo de pega de CAC pode ser adaptado a necessidades clínicas por meio da adição de aditivos tal como carbonato de lítio que atua acelerando o processo de hidratação (CURRELL et al., 1987; OLIVEIRA et al., 2009; OLIVEIRA, PANDOLFELLI, 2009).

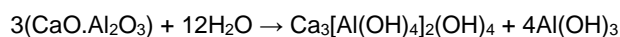
O uso de ECAC com reduzido tempo de pega deve diminuir o número de visitas ao dentista para o tratamento uma vez que os dentes podem ser restaurados na mesma visita. Quando usado como um material para preenchimento de canal, o rápido endurecimento deve também reduzir o risco de deslocamento do material e contaminação (CAMILLERI, 2008). O endurecimento do material tão logo colocado na cavidade permite menor tempo de contato do material não endurecido com tecidos vitais (TORABINEJAD et al., 1995).

Idealmente, cimentos usados em endodontia devem apresentar uma ação antibactericida e capacidade de estimular a formação de uma barreira de tecido mineralizado. A ação antibactericida está relacionada a liberação de íons OH^- e aumento do pH, gerando um ambiente não favorável a sobrevivência de bactérias. Por outro lado, a construção da barreira é promovida pela liberação de íons Ca^{2+} em tecidos adjacentes que promove depósito de tecido duro (Santos et al., 2005). Essas importantes propriedades justificam a necessidade de medir a variação de pH e da concentração de íons cálcio em soluções que estão em contato com os cimentos.

Durante a hidratação, MTA produz hidratos de silicato de cálcio (C-S-H) e como um subproduto, hidróxido de cálcio (CH). As reações envolvendo silicatos de cálcio na presença de água promove hidrogenação de CaO à $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (DAMMASCHKE et al., 2005):



Já, os cimentos de aluminato de cálcio produzem durante a hidratação hidratos de aluminato de cálcio (C-A-H) e hidróxido de alumínio (AH):



Depois do endurecimento, MTA em contato com água libera maior concentração de íons cálcio no meio comparado ao CAC. Isso se deve ao fato

do cálcio ser produzido principalmente pela dissolução do CH, e também da decomposição do C-S-H, a uma taxa mais lenta (CAMILLERI, 2008). A consequente dissociação do hidróxido de cálcio em íons OH^- também resulta no aumento do pH do meio (ROBERTS et al, 2008). A fração solúvel liberada a partir do MTA é principalmente composta por hidróxido de cálcio (PARIROKH et al, 2007).

Por outro lado, a liberação de íons Ca^{2+} and OH^- no meio pelo aluminato de cálcio endurecido poderia também ser atribuída a decomposição dos hidratos C-A-H a uma taxa mais lenta comparada ao hidróxido de cálcio proveniente do MTA. Entretanto, esta é a única contribuição dada pelo CAC uma vez que o hidróxido de alumínio é insolúvel em água. Isso poderia explicar os menores valores de pH e condutividade iônica da água em contato com CAC no final do tempo de endurecimento quando comparado ao MTA.

Além da reduzida viscosidade e capacidade de alcalinizar o meio e liberar íons cálcio, outras características que indicam a vantagem de usar CAC são a maior resistência mecânica e a baixa porosidade. A resistência a compressão é um importante fator a ser considerado quando um material reparador é colocado em uma cavidade que irá sofrer pressão oclusal, tal como preenchimento de canal do dente (TORABINEJAD et al, 1995) ou quando usado como base restauradora.

A adição dos aditivos dispersante, plastificante e radiopaco aumentou a resistência mecânica do CAC, obtendo-se quase 2,5 vezes a resistência obtida para o MTA. Além disso, a adição do radiopaco ZnO apresenta uma vantagem sobre o Bi_2O_3 presente no MTA. O óxido de bismuto se liga ao hidrato C-S-H e é retirado do cimento com o tempo a medida que o C-S-H se decompõe. Tem sido demonstrado que o óxido de bismuto não induz ao crescimento de células e a sua proliferação. Entretanto, a adição de Bi_2O_3 não interfere com a biocompatibilidade do MTA (CAMILLERI, 2008).

A limitação do MTA para se obter alta resistência se deve a sua inerente porosidade a qual é associada com sua pobre dispersão e coagulação das partículas de cimento. A natureza coagulada das partículas de cimento não resulta em suspensões fluidas a menos que elas sejam diluídas (CAMILLERI, 2008), o que aumenta a porosidade do material.

A resistência a compressão do CAC foi otimizada usando um dispersante apropriado cuja ação está relacionada a sua adsorção na superfície das partículas e consequente dispersão. Assim, um maior empacotamento de partículas pode ser obtido, além da menor razão água/cimento necessária para a produção de

suspensões fluidas, o que resulta na redução da porosidade.

Conclusões

O cimento endodôntico a base de aluminato de cálcio (ECAC) possui propriedades intrínsecas tais como: (i) curto tempo de pega quando apropriadamente combinado com Li_2CO_3 e (ii) capacidade de liberar íons Ca^{2+} e OH^- alcalinizando o meio, resultando numa atividade antibactericida uma vez que bactérias não sobrevivem em pH altamente alcalino (superior a 9,5).

O desenvolvimento da composição do ECAC por meio da adição de aditivos específicos também superou algumas características negativas do MTA, resultando em melhor fluidez, melhores condições de manuseamento, maior resistência mecânica e reduzida porosidade, quando comparado ao MTA Angelus.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- ALT C, WONG L, PARR C (2003) Measuring castable rheology by exothermic profile. *Refractories Applications and News* 8, 15-8.
- ASGARY S, SHAHABI S, Jafarzadeh T, Amini S, Kheirieh S (2008) The properties of a new endodontic material. *Journal of Endodontics* 34, 990-3.
- Ber BS, Hatton JF, Stewart GP (2007) Chemical modification of Proroot MTA to improve handling characteristics and decrease setting time. *Journal of Endodontics* 33, 1231-4.
- Bortoluzzi EA, Araújo GS, Guerreiro Tanomaru JM, Tanomaru-Filho M (2007) Marginal gingiva discoloration by gray MTA: a case report. *Journal of Endodontics* 33, 325-7.
- Bortoluzzi EA, Broon NJ, Bramante CM et al. (2008) Mineral trioxide aggregate with or without calcium chloride in pulpotomy. *Journal of Endodontics* 34, 172-5.
- Camilleri J (2008) Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate. *International Endodontic Journal* 41, 408-17.
- Currell BR, Grzeskowlak R, Midgley HG, Parsonage JR (1987) The acceleration and

retardation of set high alumina cement by additives. *Cement and Concrete Research* 7, 420–32.

-Damaschke T, Gerth HUV, Zuchner H, Schäfer E (2005) Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dental Materials* 21, 731-8.

-Jacobovitz M, de Lima RKP (2008) Treatment of inflammatory internal root resorption with mineral trioxide aggregate: a case report. *International Endodontic Journal* 41, 905-12.

-Koh ET, Torabinejad M, Pitt Ford TR, Brady K, McDonald F (1997) Mineral trioxide aggregate stimulates a biological response in human osteoblasts. *Journal Biomedical Material Research* 37, 432-9.

-Koh ET, McDonald F, Pitt Ford TR, Torabinejad M (1998) Cellular response to Mineral Trioxide Aggregate. *Journal of Endodontics* 24, 543-7.

-Mitchell PJ, Pitt Ford TR, Torabinejad M, McDonald F (1999) Osteoblast biocompatibility of mineral trioxide aggregate. *Biomaterials* 20, 167-73.

-Oliveira IR, Ortega FS, Pandolfelli VC (2009) Hydration of CAC Cement in a castable refractory matrix containing processing additives. *Ceramic International* 35, 1545-52.

-Oliveira IR, Pandolfelli VC (2009) Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. *Ceramic International* 35, 1453-60.

-Pandolfelli VC, Oliveira IR, Rossetto HL, Jacobovitz M. Composição a base de cimento aluminoso para aplicações em endodontia e produto cimentício obtido. Registro de patente INPI 0704502-6. Universidade Federal de São Carlos, 2007.

-Parirokh M, Asgary S, Eghbal MJ et al. The long-term effect of saline and phosphate buffer solution on MTA: an SEM and EPMA investigation. *IEJ*, 2, 81-86, 2007.

-Parker KM, Sharp JH (1982) Refractory calcium aluminate cements. *British Ceramic Transitions Journal* 81, 35-42.

-Roberts HW, Toth JM, Berzins DW, Charlton DG (2008) Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: A review of the literature. *Dental Materials* 24, 149-64.

-Santos AD, Moraes JC, Araújo EB, Yukimitu K, Valério Filho WV (2005) Physico-chemical properties of MTA and a novel experimental cement. *International Endodontic Journal* 38, 443-7.

-Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR (1995) Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *Journal of Endodontics* 21, 349-53.