

INARA PEREIRA DA CUNHA

**ANÁLISE DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE AGREGADOS TRIÓXIDOS
MINERAIS COM DIFERENTES RADIOPACIFICADORES**

CAMPO GRANDE

2014

INARA PEREIRA DA CUNHA

**ANÁLISE DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE AGREGADOS TRIÓXIDOS
MINERAIS COM DIFERENTES RADIOPACIFICADORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Danilo M. Zanello Guerisoli

CAMPO GRANDE

2014

FOLHA DE APROVAÇÃO

INARA PEREIRA DA CUNHA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AGREGADOS TRIÓXIDOS
MINERAIS COM DIFERENTES RADIOPACIFICADORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de Mestre.

Resultado _____

Campo Grande (MS), ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Danilo M. Zanello Guerisoli

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Prof. Dr. Paulo Zárate Pereira

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Prof. Dr. Jefferson José Carvalho Marion

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Este trabalho é dedicado

À minha mãe, **Ewângela Aparecida Pereira**, e aos **meus avós** por terem me apoiado nos estudos, pelo amor e amparo. Suas lutas diárias me impedem de fraquejar nas dificuldades.

A **Deus**, pela saúde, pelas conquistas, pela minha família e toda força recebida nos momentos difíceis. Agradeço pelos pequenos milagres que acontecem no meu dia-a-dia, mas que as vezes não possuo sabedoria para reconhecê-los ou entendê-los.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador **Prof. Dr. Danilo Mathias Zanello Guerisoli**, os mais sinceros agradecimentos. Seu brilhantismo acadêmico se torna secundário quando contemplo seu lado humano, sempre disposto a contribuir com o próximo: compartilhou comigo seu conhecimento e com zelo guiou os meus passos. Jamais esquecerei, muito obrigada!

Os agradecimentos à **minha família** são redundantes, porém, sendo o pilar da minha vida, são necessários. Agradeço ao meu pai, minha irmã, meus tios e primos, pelo porto seguro que representam.

Aos **professores do programa de Pós-Graduação em Odontologia (PPGO) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS)** pelas aulas ministradas, que contribuíram com a minha formação. Gostaria de fazer um agradecimento especial para a **Prof^a. Dra. Valéria Rodrigues Lacerda**, por estimular o meu entusiasmo pela pesquisa durante esses anos do mestrado.

Ao **Prof. Dr. Alessandro Diogo Di Carli**, pelas oportunidades oferecidas que me permitiram vivenciar grandes experiências na área da educação a distância, colocando em prática os meus conhecimentos adquiridos no programa.

À **UFMS** pela infra-estrutura disponibilizada, e aos técnicos de laboratórios **Luiz Praça e Vinícius**.

Às **secretárias da PPGO, Vera e Osvalda**, por me auxiliarem nas horas de dificuldades.

Ao **Prof. Dr. Igor Studart Medeiros** da Universidade Federal de São Paulo, assim como os **Ms. Felipe Henrique Fassina Domingues, Hélio Katsuya Onoda e João Marcos Arruda Dassoler**, que gentilmente contribuíram para a realização de alguns testes propostos nessa pesquisa.

Amadureci com as trocas de experiências com os **colegas da turma**, agradeço pela amizade e companheirismo ao longo dessa trajetória.

A **Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (Fundect)**, pela concessão de bolsa de estudo para a realização do trabalho.

Por fim, a **todos** que, de alguma forma contribuíram para o meu o êxito diante de mais um desafio.

“Do meu telescópio eu via Deus caminhar! A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.”

(Isaac Newton)

RESUMO

Cunha IP. Análise das propriedades físicas de agregados trióxidos minerais com diferentes radiopacificadores. Campo Grande; 2014. [Dissertação de Mestrado em Odontologia –Universidade Federal de Mato Grosso do Sul].

A formulação de um agregado trióxido mineral (MTA) com um radiopacificador capaz de manter a estabilidade cromática e algumas propriedades físicas poderá possibilitar o uso do material como forrador e restaurador provisório simultaneamente. O presente trabalho visou obter um MTA com melhores propriedades físicas, através da incorporação de diferentes agentes radiopacificadores ao Cimento Portland (CP). A análise das partículas das diferentes amostras, foi observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes de tempo de presa, resistência à compressão, microdureza Vickers, radiopacidade e alteração cromática, também foram propostos. Foram confeccionados dez grupos experimentais, compostos de Cimento Portland cinza (CPC) e Cimento Portland branco (CPB) sem e com a adição de 20% dos seguintes agentes radiopacificadores: Óxido de bismuto, óxido de zircônio, subcarbonato de bismuto e sulfato de bário. O CPC com ausência de radiopacificador revelou uma superfície porosa e granular, enquanto que o CPB demonstrou a formação de uma matriz amorfa evidente. As partículas dos agentes radiopacificadores variaram de tamanhos e formas, sendo que apenas o óxido de bismuto apresentou tamanhos de 20 μm com formato alongado. O teste de resistência a compressão e microdureza Vickers apresentou maiores resultados no CPC e CPB na presença de óxido de zircônio ($p < 0,001$). Todos os agentes conferiram radiopacidade mínima de 3 mm/Al aos cimentos testados. Em relação à estabilidade cromática todos os agentes modificaram a cor do cimento original, contudo apenas o óxido de bismuto foi expressivo, seu comportamento foi influenciado por um ambiente ausente de luz, oxigênio e na presença de temperatura elevada. Portanto, o acréscimo de óxido de zircônio como agente radiopacificador promove estabilidade cromática e melhora as propriedades físicas do Cimento Portland, sendo necessário estudos clínicos para a sua aplicabilidade.

Descritores: Cimentos dentários, Propriedades físicas, Tratamento de canais radiculares.

ABSTRACT

Cunha IP. Análise das propriedades físicas de agregados trióxidos minerais com diferentes radiopacificadores. Campo Grande; 2014. [Dissertação de Mestrado em Odontologia –Universidade Federal de Mato Grosso do Sul].

The formulation of a mineral trioxide aggregate (MTA) with a radiopacifier able to maintain color stability and physical properties can enable the use of the material as a liner, provisional restorative simultaneously. This study aims to obtain an MTA with improved physical properties, by incorporating different radiopacifying agents to Portland cement (PC). The analysis of particles of different samples was observed by scanning electron microscopy (SEM). Setting time tests, compressive strength, Vickers hardness, radiopacity and color change, have also been proposed. Ten experimental groups were made, composed of gray Portland cement (CPC) and white Portland cement (CPB) with and without addition of 20% of radiopacifiers following agents: bismuth oxide, zirconium oxide, bismuth subcarbonate and barium sulfate. The CPC with no radiopacifier revealed a granular and porous surface, while the CPB showed the formation of a clear amorphous matrix. The particles of radiopacifying agents varied sizes and shapes, except that the bismuth oxide had sizes of 20 microns elongated shape. The compressive strength test and Vickers hardness showed higher results in CPC and CPB in the presence of zirconium oxide ($p < 0.01$). All the agents conferred radiopacity minimum of 3 mm / Al the tested cements. With regard to color stability all agents have changed the color of the original cement, but only the bismuth oxide was expressive behavior is influenced by an ambient light absent, in the presence of oxygen and high temperature. Porting, the zirconium oxide addition as radiopacifier agent promotes color stability and improves the physical properties of Portland cement, requiring clinical studies for their applicability.

Keywords: Dental cements, Physical properties, Root canal treatment.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Análise de difração de raio-X, detecção e quantificação da composição de cristais presentes no cimento Portland, ProRoot MTA cinza e branco e MTA Angelus branco, em porcentagem (Song et al., 2006)24
- Tabela 2 - Valores obtidos nos testes de propriedades físico-químicos dos cimentos (Islam et al. 2006)36
- Tabela 3 - Médias da radiopacidade (mm/Al) e desvio padrão dos valores encontrados na dentina, cimento Portland puro e cimento Portland associado com diferentes agentes radiopacificadores (Duarte et al., 2009)46
- Tabela 4 - Tempo de presa do cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB) associado aos diferentes agentes radiopacificadores expressos em minutos.....72
- Tabela 5 - Valores obtidos do teste de resistência à compressão do cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB) associado aos diferentes agentes radiopacificadores, expressos em Megapascal (MPa).....73
- Tabela 6 - Valores do teste de microdureza superficial (Vickers) obtidos pela associação dos diferentes agentes radiopacificadores no cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB)74
- Tabela 7 - Valores da radiopacidade da adição de diferentes agentes radiopacificadores no cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB), expressos em milímetros de alumínio75
- Tabela 8 - Diferenças de coloração do cimento Portland cinza (CPC) associado a diferentes agentes radiopacificadores, sob condições ambientais modificadas, após cinco dias de experimento. Os dados são expressos em ΔE78
- Tabela 9 - Diferenças de coloração do cimento Portland branco (CPB) associado a diferentes agentes radiopacificadores, sob condições ambientais modificadas, após cinco dias de experimento. Os dados são expressos em ΔE78

LISTA DE FIGURAS

Quadro 1 – Grupos experimentais e agentes radiopacificadores.....	57
Figura 1 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza puro (grupo 1). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	62
Figura 2 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco puro (grupo 6). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	62
Figura 3 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza puro hidratado (grupo 1). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	63
Figura 4 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco puro hidratado (grupo 6). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	63
Figura 5 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 3). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	64
Figura 6 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 8). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	64
Figura 7- Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 3) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	65

Figura 8-	Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 8) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	65
Figura 9-	Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 2). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	66
Figura 10 -	Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 7). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	66
Figura 11 -	Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 2) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	67
Figura 12 -	Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 7) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	67
Figura 13 -	Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 4). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	68
Figura 14 -	Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 9). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	68

Figura 15 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 4) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	69
Figura 16 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 9) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	69
Figura 17 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 5). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	70
Figura 18 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 10). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	70
Figura 19 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 5) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	71
Figura 20 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 10) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados	71
Gráfico 1- Tempo de presa do cimento Portland cinza e branco com adição de agentes radiopacificadores, expresso em minutos	72
Gráfico 2- Resistência à compressão do cimento Portland cinza e branco com adição de agentes radiopacificadores, expressa em Mpa.....	73

Gráfico 3- Microdureza do cimento Portland cinza com adição de agentes radiopacificadores, expressa em VHN	74
Gráfico 4- Radiopacidade do cimento Portland cinza com adição de agentes radiopacificadores, expressa em mm Al. A linha pontilhada vermelha indica o valor mínimo aceito pela norma	75
Gráfico 5- Alteração cromática dos cimentos experimentais, sob diferentes condições de armazenamento, expressas em ΔE	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$	Silicato dicálcico (Belita)
$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico (Celita)
$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	Silicato tricálcico (Alita)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADA	American Dental Association
ANSI/ADA	American Dental Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
BaSO_4	Sulfato de Bário
$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	Subcarbonato de Bismuto
Bi_2O_3	Óxido de Bismuto
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CEM	Cimento de silicato de Cálcio
CFA	Flúor-aluminato de Cálcio
CP	Cimento Portland
CPB	Cimento Portland Branco
CPC	Cimento Portland Cinza
CSA	Sulfoaluminato de Cálcio
CSC	Cimento de Silicato de Cálcio
Cu	Cobre
Fe	Ferro
FAODO	Faculdade de Odontologia
GMTA	MTA cinza

IRM..... Cimento de óxido de zinco e eugenol

ISO..... International Organization for Standardization

K₂O..... Óxido de Potássio

MEV Microscópio Eletrônico de Varredura

MgO..... Óxido de Magnésio

MPa.....Megapascal

MTA Mineral Trioxide Aggregate (Agregado Trióxido Mineral)

Na₂O Óxido de Sódio

Ni Níquel

pH..... Potencial Hidrogeniônico

SiO₂..... Dióxido de Silício (Sílica)

UFMS.....Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

WMTA MTA branco

WPC Cimento Portland branco

YbF₃ Itérbio Trifluoreto

ZrO₂ Óxido de Zircônio

RM..... Material Restaurador Intermediário

NBR Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas

CaSO₄ Sulfato de Cálcio

Fe₂O₃..... Óxido de Ferro

Al₂O₂..... Óxido de Alumínio

HC..... Hidróxido de Cálcio

NO Óxido nítrico

BPC..... Cimento Portland com Óxido de Bismuto

CPM..... Cimento Portland com Sulfato de Bário

CaCl₂..... Cloreto de Cálcio

MC Metilcelulose
TC Tungstato de Cálcio
OB..... Óxido de Bismuto
OZ..... Óxido de Zircônio
CS Carbonato de Estrôncio
GMTA MTA cinza
CHI₃ Iodofórmio
WC..... Cimento Portland branco
OP Cimento Portland cinza
PMTA..... MTA cinza
Sb₂O₃ Trióxido de antimônio
As₂O₃ Trióxido de Arsênio
CeO₂..... Óxido de cério

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
mm	Milímetros
cm	Centímetros
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
min	Minutos
ml	Mililitro
al	Alumínio
h	Horas
mA	Miliamperagem
kVp	Potencial de aceleração de elétrons
kV	Kilovoltagem
N	Newton
VHN	Vickers Hardness Number
ΔE	Diferença de cor
ΔL	Diferença de luminosidade
Δb	Diferença de saturação
Δa	Diferença de saturação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 Composição do MTA e Cimento Portland.....	20
2.2 Biocompatibilidade	26
2.3 Análises das partículas e superfícies do MTA e Cimento Portland.....	29
2.4 Tempo de Presa	31
2.5 Resistência à compressão.....	35
2.6 Microdureza.....	39
2.7 Radiopacidade	41
2.8 Alteração cromática	49
3. OBJETIVOS	56
3.1 Objetivo Geral	56
3.2 Objetivos Específicos.....	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Materiais	57
4.2 Caracterização dos cimentos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57
4.3 Preparo dos cimentos hidratados.....	58
4.4 Tempo de presa inicial	58
4.5 Resistência à compressão.....	59
4.6 Microdureza Vickers.....	59
4.7 Radiopacidade	60
4.8 Alteração Cromática	60
5 RESULTADOS	62
5.1 Caracterização dos cimentos por meio de microscopia eletrônica de varredura....	62
5.2 Tempo de presa inicial	72
5.3 Resistência à compressão.....	73
5.4 Microdureza Vickers.....	74
5.5 Radiopacidade	75
5.6 Alteração Cromática	76
5 DISCUSSÃO	79

6. CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland foi patenteado em 1824, como um produto obtido a partir da calcinação da mistura de rochas calcárias e materiais sílico-argilosos. Após o processo de fusão, seus principais componentes presentes são: aluminato tricalcico $[(CaO)_3Al_2O_3]$, silicato dicálcico $[(CaO)_2SiO_2]$, silicato tricálcico $[(CaO)_3SiO_2]$ e ferro aluminato tetracálcico $[(CaO)_4SiO_4]$, que são denominados genericamente, nas ciências biológicas, como agregados trióxidos minerais (TAVARES; LUIS, 1997).

O agregado trióxido mineral (ATM), mais conhecido pela sigla em inglês MTA (*mineral trioxide aggregate*), foi introduzido na Odontologia por reunir as propriedades físico-químicas adequadas para um material retro-obturador (TORABINEJAD et al., 1995). O MTA original consiste em um pó acinzentado de partículas finas que misturado com água destilada se transforma em um gel coloidal. Em 1998, foi lançado no mercado comercial pela Dentsply, com o nome de ProRoot MTA. As formulações comerciais White ProRoot MTA (Dentsplay, Tulsa Dental Products, Tulsa, OK, EUA) e MTA Angelus branco (Angelus Soluções Odontológicas, Londrina, PR, Brasil) foram fabricadas posteriormente, com o intuito de utilizar as boas propriedades do material em áreas estéticas. A composição do MTA branco difere-se principalmente do material original pelas baixas concentrações de óxido de ferro (FeO), responsável pela coloração escura do material (DIAMANTIN et al., 2003; ASGARY et al., 2006; BELÍO-REYES et al., 2009).

As similaridades entre o MTA e o cimento Portland foram descritas a partir do ano 2000 (ESTRELA et al., 2000; FUNTEAS et al., 2003), sendo que a principal diferença entre os cimentos é a presença de óxido de bismuto (DANESH et al., 2006; BORTOLUZZI et al., 2007).

O óxido de bismuto é o agente radiopacificador do MTA que, apesar de elevar a densidade radiográfica aos níveis indicados, não participa da hidratação do cimento, (CAMILLERI et al., 2007). Porém este componente influencia negativamente na proliferação celular da polpa dentária (MIN et al., 2007), reduz a formação de cristais de hidróxido de cálcio (GRAZZIOTIN-SOARES et al., 2014) e diminui a resistência do material (COOMARASWAMY et al., 2007). Além disso, foi considerado o responsável pela alteração da cor dos elementos dentários após o uso do MTA (cinza e branco) quando utilizados em capeamento pulpar direto (MOROTO et al., 2005, BORTOLUZZI et al., 2007; BELOBROV; PARASHOS, 2011).

A radiopacidade é uma propriedade importante do material endodôntico e permite sua distinção entre o osso cortical e a dentina. O cimento Portland apresenta radiopacidade intrínseca inferior ao do recomendado pela a norma internacional ISO 6876/2001 (ou especificação nº 57 da American National Standards Institute, - ANSI/ADA) que corresponde a 3 mm/Al (COSTA et al., 2014).

Assim, diversos estudos buscaram adicionar compostos de elevados pesos moleculares no cimento da construção civil a fim de estabelecer a sua radiopacidade mínima. O sulfato de bário ($BaSO_4$) já foi associado ao cimento Portland apresentando valores de radiopacidade mínimos (SILVA et al., 2007; DUARTE et al., 2009), enquanto que o uso do óxido de zircônio (ZrO_2) como agente radiopacificador no mesmo material resultou em propriedades físicas similares ao MTA (CUTAJAR et al., 2011; ANTONIJEVIC et al., 2014). Não há estudos que associem o subcarbonato de bismuto [$Bi_2O_2(CO_3)$], responsável pela radiopacidade, baixa desintegração e boa plasticidade do cimento Grossman ao Portland (SAVIOLI et al., 1994).

Apesar do MTA apresentar vantagens frente a outros materiais tradicionalmente utilizados como reparadores de perfurações patológicas ou iatrogênicas, como material retrobturador ou ainda como proteção pulpar direta em casos de pulpotomia, a alteração cromática dental provocada pelo cimento ainda é um fator preocupante. As causas deste fenômeno ainda são motivo de controvérsia (CAMILLERI et al., 2013; VALLÉS et al., 2013; MARCIANO et al., 2013).

O presente estudo visa identificar a melhor associação, promovida entre os agentes radiopacificadores, óxido de bismuto, óxido de zircônio, subcarbonato de bismuto e sulfato de bário no cimento Portland, que proporcione melhores propriedades físicas de tempo de presa, resistência à compressão, microdureza superficial Vickers, radiopacidade e alteração cromática, para assim indicar a ampliação clínica do composto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura será apresentada de forma cronológica, envolvendo estudos sobre a composição, biocompatibilidade, análise das partículas e superfícies, tempo de presa, resistência à compressão, microdureza superficial, radiopacidade e alterações cromáticas do agregado trióxido mineral e cimento Portland, relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. As bases de dados utilizadas foram Medline e PubMed, sendo pesquisados os trabalhos publicados entre 1995 à 2014.

2.1 Composição do MTA e Cimento Portland

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) prepara e divulga normas técnicas que são usadas no mercado como padrão de referência, definem as características, propriedades mínimas e métodos de ensaio empregados para verificar se os materiais atendem as exigências da instituição. No ano de 1991 e em 1993 foram definidos pela ABNT os teores dos componentes do cimento Portland cinza (NBR: 5732) e do branco (NBR: 12989) respectivamente, além de classificar os materiais quanto às classes de resistência, suas condições exigíveis para a confecção, embalagem, transporte, assim como as exigências químicas, físicas, mecânicas e os critérios de inspeção, aceitação e rejeição dos lotes pelo consumidor.

Torabinejad et al. (1995) determinaram a composição química, pH, e radiopacidade do MTA, e além disso, compararam o tempo de presa, solubilidade e resistência a compressão do material em relação ao amálgama, Super - EBA e IRM. A análise espectrométrica dos prismas formados após a manipulação do MTA detectou uma matriz de estrutura granular contendo 87% de cálcio e 2,4% de sílica, e outra amorfa, com 49% de fosfato, 2% de carbono, 3% de cloreto, 6% de sílica. De acordo com a sua composição e propriedades físicas adequadas o MTA pode ser considerado como um cimento retro-obturador.

Segundo Tavares, Luiz (1997), o cimento Portland (CP) foi patenteado em 1824 por Joseph Aspdin como um produto obtido a partir da calcinação da mistura de rochas calcárias e materiais sílico-argilosos. Recebeu este nome por apresentar cor, propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às das rochas da ilha britânica de Portland, na Inglaterra. Na indústria, o processo de fabricação do cimento Portland consiste na mineração e britagem das matérias-primas, seguindo a preparação adequada da mistura crua com posterior queima

por volta de 1.400°C em forno rotativo. O material utilizado para a fabricação é o calcário e argila, que são fontes de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, sendo o minério de ferro a principal fonte de Fe₂O₃. No caso da fabricação de cimentos brancos, a presença de Fe₂O₃ é restringida. Os componentes do cimento Portland são subdivididos em três grupos distintos: os silicatos cálcicos (silicato tricálcico e o silicato dicálcico), a fase intersticial (aluminoferrita tetracálcico, aluminato tricálcico) e os componentes menos frequentes como MgO, CaO, K₂O e Na₂O, denominados genericamente na odontologia e na medicina como agregados trióxidos minerais. O gesso é o produto de adição final no processo de fabricação do cimento Portland, com a finalidade de regular o tempo de presa em consequência da hidratação.

Estrela et al. (2000) investigaram a composição química do MTA e de dois cimentos Portland, além das suas ações antimicrobianas e de outros materiais como a pasta de Ca(OH)₂, Sealapex e Dycal. Foram utilizados quatro tipos de cepas bacterianas: *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* e um fungo (*Candida albicans*). A ação antimicrobiana da pasta de Ca(OH)₂ em ágar exibiu os maiores halos de difusão e inibição. Os demais compostos apresentaram apenas halos de difusão, exceto o Dycal, que não demonstrou nenhuma ação. Os elementos químicos achados no MTA por espectrometria foram similares aos encontrados no cimento Portland, salvo o bismuto, presente somente no MTA.

Silva Herzong-Flores et al. (2000) realizaram uma análise físico-química no MTA. A composição química determinada por ensaios analíticos, difração de raios-X e MEV revelou que 18,8% deste material é insolúvel em água, 0,36% é óxido de magnésio e 90% é óxido de cálcio. Foi indicada a presença de um material cristalino complexo de fórmula Ca₅₄MgA₁₂Si₁₆O₉₀. A presença de óxido de bismuto (Bi₂O₃) também foi detectada. Este estudo concluiu que o MTA é um composto complexo que se destaca pelo alto conteúdo de cálcio unido quimicamente ao magnésio, alumínio, sílica e óxidos.

Funteas, Wallace, Fachtman, (2003) analisaram, por meio de espectrometria de emissão com fonte de plasma, a composição química dos cimentos Portland e MTA. As análises comparativas revelaram uma semelhança muito grande entre os materiais. De 15 elementos detectados (alumínio, arsênio, bário, bismuto, cálcio, cromo, cobre, ferro, magnésio, manganês, níquel, chumbo, titânio, vanádio e zinco), 14 foram comuns à composição de ambos cimentos. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes na quantificação desses elementos comuns. Apenas o bismuto, encontrado no cimento MTA, não estava presente na composição do cimento Portland, sendo adicionado ao

primeiro para prover radiopacidade adequada ao material. Os autores concluíram que os cimentos Portland têm sido empregados para diversas finalidades na construção civil sem, no entanto, serem originalmente empregados como material retro-obturador. Pela similaridade na composição dos materiais, o cimento Portland pode se constituir numa possibilidade de substituição dos cimentos à base de MTA.

Diamantini et al. (2003) analisaram a composição química, o pH e as características da superfície do ProRoot MTA cinza e branco. Os resultados da composição química avaliada pela difração de raios-X mostraram semelhanças entre os cimentos Portland comuns. Não foi detectado presença de óxido de Ferro (Fe_2O_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4) no MTA branco. Concluiu-se assim que MTAs são basicamente cimentos Portland.

Asgary et al. (2005) analisaram e compararam a composição do agregado trióxido mineral branco e cinza. Para a análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) associado a um espectrômetro de dispersão de energia, foram manipulados três corpos-de-prova do cimento ProRoot MTA branco (WMTA) e cinza (GMTA) de acordo com instruções do fabricante. Observaram assim, que havia na composição de ambos os materiais quantidades significativas de óxido de cálcio (CaO), dióxido de silício (SiO_2) e óxido de bismuto (Bi_2O_3). Elementos como óxidos de enxofre, fósforo e titânio foram encontrados em baixas concentrações. A principal diferença entre os materiais foi à presença de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e principalmente óxido de ferro (FeO) no GMTA. A menor concentração de FeO no WMTA é um dos fatores responsáveis pela variação de cor entre os diferentes materiais.

Islam et al. (2006) investigaram os compostos presentes no ProRoot MTA branco e cinza (WMTA e PMTA), assim como no Cimento Portland branco e cinza (WP e OP). Cada composto dos materiais possui um padrão de difração característico, que é comparado com a difração documentada e arquivada no centro internacional de dados de difração. Assim o pó dos diferentes cimentos foram analisados por meio de um difratômetro de raios-X. Os resultados evidenciaram que todos os cimentos constituem-se de silicato tricálcico, aluminato tricálcico, silicato dicálcico e aluminoferrita tetracálcica, sendo que apenas nos MTAs foi detectada a presença do óxido de bismuto. Embora o WMTA e PMTA pareçam ser visualmente diferentes, ambos possuem a mesma constituição principal. A diferença entre WP e OP, está na baixa concentração de ferro do primeiro, sendo a cor mais clara do cimento branco atribuído à redução de ferrita. Dada a semelhança de composição entre os materiais, o cimento Portland pode ser utilizado para o desenvolvimento ou modificações no MTA.

Song et al. (2006) avaliaram a composição química do cimento Portland cinza, ProRoot MTA cinza e branco e MTA Angelus cinza hidratados e em pó. O espectrômetro de dispersão de energia foi usado para determinar a composição química dos cimentos. O método de difração de raios-X foi usado para identificação e caracterização das fases cristalinas dos cimentos. A estrutura cristalina e a composição química do MTA branco e cinza foram semelhantes, compostos principalmente de óxido de bismuto, óxido de silicato de cálcio, sendo o ferro encontrado em maiores concentrações no MTA cinza. O cimento Portland foi composto principalmente de óxido de silicato de cálcio sem teor de óxido de bismuto. O MTA Angelus cinza apresentou menores concentrações do agente radiopacificador que o ProRoot MTA. Não houve diferenças entre as estruturas cristalinas das amostras. Dessa maneira, o cimento Portland se difere do MTA pela ausência de bismuto (Tabela 1). O MTA cinza apresenta quantidades significativas de ferro quando comparado com o branco e o MTA Angelus apresenta menores quantidades de óxido de bismuto que o ProRoot MTA cinza. A Tabela 1 ilustra os achados destes autores com relação aos constituintes dos cimentos testados, em porcentagem.

Tabela 1. Análise de difração de raio-X, detecção e quantificação da composição de cristais presentes no cimento Portland, ProRoot MTA cinza e branco e MTA Angelus branco, em porcentagem.

Componentes	Fórmula química	Cimento Portland		MTA Cinza		MTA Branco		MTA Angelus
		pó	hidratado	pó	hidratado	pó	hidratado	pó
Óxido de bismuto	Bi_2O_3	ND	ND	58,8	67,8	56,7	57,8	38,8
Óxido de silicato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	72,6	65,7	30,3	21,8	34,1	30,2	30,1
Fosfato de Magnésio	$\text{Mg}_3(\text{PO})_4$	ND	NA	2,3	1,4	0,9	ND	ND
Hidrato de silicato de cálcio	$\text{Cu}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ND	NA	ND	ND	0,3	ND	ND
Desconhecido	Desconhecido	6,1	8,5	5,3	3,2	3,7	3,9	18,6
Carbonato de cálcio	CaCO_3	1,0	NA	ND	1,1	0,9	2,7	3,9
Fosfato de cálcio	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	NA	NA	1,0	2,3	1,6	ND	ND
Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	6,7	21,7	ND	2,5	1,7	5,4	1,0
Alumínio magnésio de cálcio silicato de ferro	$\text{Ca}_2\text{MgO}\cdot 2\text{AlFeO}\cdot 6\text{SiO}\cdot 2\text{O}_5$	5,6	1,8	2,9	ND	ND	ND	4,2
Bárium fosfato de zinco	$\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$	NA	ND	ND	ND	ND	ND	3,4
Silicato de cálcio magnésio	Ca_2MgSi_2	1,8	ND	ND	NS	ND	ND	ND
Hidrato de sulfato de cálcio	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	1,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Óxido de estanho e cálcio	CaSnO_3	2,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Óxido de cálcio alumínio	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hidrato de silicato de cálcio alumínio	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND, Não detectado. Fonte: Song et al. 2006.

Camilleri et al. (2007) relataram o mecanismo de hidratação do ProRoot MTA branco e cimento Portland (CP) branco. Inicialmente, foram analisadas 50 porções dos cimentos não hidratados e hidratados por meio de microscópio eletrônico de varredura, taxas de plotagem atômicas, análise de quantitativa de energia dispersiva de raios-X. Na hidratação do cimento Portland branco foi observada uma estrutura densa feita de silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio, monossulfato e etringita (alumino-sulfato de cálcio hidratado) como produtos principais. Para o MTA, a hidratação produziu uma estrutura porosa, com baixos níveis de etringita e monossulfato. O cimento MTA mostrou baixa porcentagem de alumina, sugerindo que o material não tenha sido preparado em forno rotatório. A hidratação afetou a produção de etringita e monossulfato, usualmente formados na hidratação do cimento Portland. Quanto à microestrutura, a do cimento MTA mostrou-se mais fina que a do cimento Portland.

Camilleri (2008) investigou a hidratação e a composição de dois cimentos comparados com o cimento Portland branco (WPC). Foram utilizados os cimentos sulfo-aluminato de cálcio (CSA) e o flúor-aluminato de cálcio (CFA) manipulados com uma solução contendo super-plastificante. A composição química dos cimentos foi avaliada por meio de energia de dispersão de raios-X e através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). A análise da composição química do cimento Portland branco, revelou principalmente a presença de silicato tricálcico e silicato dicálcico.

Belío-Reys et al. (2009) determinaram a composição dos cristais de ProoRot MTA branco (WMTA). O pó do cimento foi analisado por difração de raios-X e a análise química foi realizada através da espectrometria de dispersão. Os silicatos tricálcico (alita) e dicálcico (belita) representaram as principais fases do MTA, sendo que estes compostos representam os componentes mais resistentes do cimento. Achados semelhantes foram reportados para o cimento Portland, enquanto que o aluminato tricálcico e o sulfato de cálcio (anidrita) presentes em concentrações elevadas no CP, associados ao tempo de endurecimento do material, apresentaram baixas concentrações no WMTA. A fase de ferrite no WMTA estava ausente, considerado o responsável pela transmissão de cor acinzentada na fórmula. Portanto, o WMTA ProRoot é constituído de óxido de bismuto (19,8%), silicato tricálcico (51,9%), silicato dicálcico (23,2%), dialuminato de cálcio (3,8%) e sulfato de cálcio di-hidratado (1,3%) e o Fe, Ni, Cu como oligoelementos presentes, sendo assim, uma mistura de Cimento Portland (com quantidades inferiores de dialuminato de cálcio e sulfato de cálcio di-hidratado) com acréscimo de óxido de bismuto.

Camilleri (2009) investigou o mecanismo de hidratação do cimento de silicato de cálcio com diferentes radiopacificadores. Os materiais selecionados incluíram o MTA, o cimento de silicato de cálcio (CEM tipo I) puro e com a adição de 25% dos agentes radiopacificadores: Sulfato de Bário, pó de ouro, prata com liga de estanho. Os materiais aviados foram incluídos em resina epóxica após trinta dias, sendo analisados em microscopia eletrônica de varredura. Os produtos lixiviados pela hidratação dos materiais obtidos após vinte e oito dias em água e sete dias em solução alcalina foram analisados, para verificar a ocorrência de formação de metais pesados. O cimento de silicato quando hidratado era composto de silicato de cálcio, hidróxido de cálcio, etringite, monossulfatos e pequenas quantidades de grãos não hidratados. Não foram detectados a formação de metais pesados, exceto da presença do óxido de bismuto no MTA. O cálcio foi lixiviado em grandes concentrações em todos os grupos, reduzindo com o tempo. O bário e o bismuto foram lixiviados em quantidades crescentes. O cobre foi o mais solúvel em meio alcalino seguido do bismuto. Os materiais testados não afetam o mecanismo de hidratação do cimento e podem substituir o óxido de bismuto, porém, outros testes físicos devem ser aplicados para suas utilizações como cimentos endodônticos.

Parirokh et al. (2010) realizaram um levantamento bibliográfico sobre as propriedades químicas, físicas e antibacterianas do MTA. No PubMed e banco de dados da plataforma Cochrane, os autores pesquisaram publicações de Novembro de 1993 a Setembro de 2009. Em relação às propriedades químicas, o MTA apresentou nos trabalhos publicados como tendo componentes principais o cálcio, sílica e bismuto. Foi comercializado em duas formas: branco e cinza, sendo que aquele possui menos quantidades de ferro, alumínio, e magnésio. A principal diferença entre o MTAs e o cimento Portland é a presença do óxido de bismuto. Quando hidratado, o MTA forma hidróxido de cálcio (HC) e silicato de cálcio, que formam cristais sólidos e porosos. Existem controvérsias sobre a fonte de produção do HC, sendo a mesma afetada pelo bismuto. Os autores alegaram que parecem existir algumas diferenças entre os estudos publicados sobre a composição química do MTA, podendo estar relacionados com os equipamentos usados para este teste.

2.2 Biocompatibilidade

Camilleri et al. (2004) examinaram a biocompatibilidade dos cimentos ProRoot MTA cinza e branco e o formato de suas partículas. Os materiais foram manipulados e incluídos em poços com células de osteossarcoma por 1, 5 e 7 dias. Decorrido o período experimental, a

morfologia celular foi analisada por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV). Inicialmente, as duas amostras de cimento apresentaram crescimento celular, que foi diminuindo ao longo dos dias. Os autores concluíram que a biocompatibilidade dos materiais está associada à liberação de hidróxido de cálcio, que pode ter diminuído ao longo do período experimental.

Min et al. (2007) avaliaram o efeito citotóxico do cimento Portland com óxido de bismuto através da detecção da presença de óxido nítrico (NO) pelas células pulpares humanas. Foram manipulados dois cimentos, de acordo com os grupos experimentais: cimento Portland (CP) e cimento Portland com óxido de bismuto (BPC). Ambos foram anexados em membranas porosas e fixados em uma cultura de células pulpares humanas. Os cimentos ficaram em contato com as células pulpares durante 72 horas. Após esse período, a concentração de nitrito foi detectado pela Técnica de Griess como indicador da produção de NO. O RNA celular foi extraído e transcrito em RNA mensageiro, expondo as regiões da produção da enzima H0-1, responsável pela proteção celular e antiapoptose, estimulada pelo NO. Os dados foram analisados por testes estatísticos. Concluiu-se que a citotoxicidade do BPC foi estatisticamente maior ($p > 0.05$) que em CP, pois aumenta os níveis de nitrito e expressão do RNAm nas regiões de produção de H0-1, principalmente nos períodos de 12h e 24h, reduzindo sua ação tóxica dependentemente do tempo.

Vosoughhosseini et al. (2008) compararam a biocompatibilidade do ProRoot MTA branco e cinza no tecido subcutâneo de ratos. Cinquenta ratos foram utilizados no estudo, sendo que cada animal recebeu três incisões para a implantação de tubos de polietileno contendo os diferentes cimentos, e como controle foi utilizado um tubo vazio. Os ratos foram sacrificados nos intervalos de 7, 15, 30, 60 e 90 dias, e os tubos e tecidos circundantes foram removidos. A inflamação das regiões foram analisadas por meio de microscopia óptica. Ambos os cimentos provocaram resposta inflamatória grave significativamente semelhante do início ao sétimo dia, possivelmente devido à liberação de hidróxido de cálcio.

Lalis et al. (2009) compararam a biocompatibilidade do cimento Portland modificado por acréscimo de sulfato de bário (CPM) em relação ao MTA, através de inserção na região subcutânea de ratos. Foram usados vinte e quatro ratos Wistar machos. No tecido subcutâneo na região dorsal dos animais foram implantados três tubos de silicone, preenchidos com MTA, CPM ou vazios. Após sete, catorze e trinta dias, os ratos foram sacrificados em grupos de oito. As amostras foram fixadas em corantes histológicos e analisadas. No sétimo dia os grupos com tubos vazios, apresentaram pequenas quantidades de células inflamatórias. No

grupo do CMP observou-se infiltrado inflamatório de eosinófilos e tecido conectivo imaturo no sétimo dia e persistindo no décimo quarto dia. O grupo do MTA mostrou, em primeira análise, infiltrado inflamatório com ausência de eosinófilos, além de necrose tecidual com presença de células gigantes multinucleadas. No trigésimo dia, todos os grupos mostraram tecido fibroso maduro. O estudo comprovou respostas biológicas diferentes com o uso dos materiais avaliados, predominando no grupo do MTA necrose e células gigantes enquanto que no grupo CPM grandes quantidades de eosinófilos.

Parirokh et al. (2010b) realizaram um levantamento bibliográfico sobre a aplicação clínica, restrições e o mecanismo de hidratação do MTA. Nas plataformas PubMed e Cochrane, os autores pesquisaram publicações de Novembro de 1993 a Setembro de 2009. Verificou-se que o MTA é um retro-obturador, utilizado em perfuração, reparação, terapia pulpar, formação de barreira apical em polpas necróticas e ápices abertos. Cristais de hidroxiapatita formam-se sobre o MTA quando o mesmo entra em contato com o fluido simulado. Assim, atua como fonte de formação de estruturas calcificadas. Contudo, apresentam propriedades indesejáveis, os autores comentaram a alteração cromática dos elementos dentários após o uso do cimento, a presença do arsênio na composição, dificuldades na manipulação, longo tempo de presa, custo elevado, não podendo ser removido do canal radicular quando utilizado como barreira apical. Em vista disso, o MTA é o material de escolha em algumas situações clínicas, sendo necessários mais estudos para confirmar sua eficácia em comparação com outros materiais.

Chiang et al. (2010) examinaram o efeito da adição de óxido de bismuto ao cimento de silicato de cálcio (CSC) em relação as propriedades físico-químicas quando comparados com o ProRoot MTA branco (WMTA). O cimento de silicato de cálcio foi sintetizado laboratorialmente, sendo confeccionados oito corpos-de-prova com e sem adição de 20% de óxido de bismuto e ProRoot MTA. A biocompatibilidade foi estudada após 3 dias de contato com as diferentes amostras em cultura celular de osteoblastos. O crescimento celular no período experimental aumentou 11% (CSC com Bi_2O_3), 21% (CSC) e 7% (WMTA), sendo significativo o aumento dos valores de crescimento celular no CSC com adição do agente radiopacificador quando comparado ao WMTA no final do experimento. O cimento de silicato de cálcio com adição de 20% de óxido de bismuto por apresentar propriedades físicas aprimoradas podendo ser um retro-obturador alternativo para o MTA

Córnelio et al. (2011) avaliaram a citotoxicidade de três agentes radiopacificadores na concentração de 20% associados ao cimento Portland branco em cultura celular de células do

ligamento periodontal e de osteossarcama da ratos. Os materiais testados foram o cimento Portland (CP) sem e com adição dos diferentes radiopacificadores: óxido de bismuto, tungstato de cálcio, óxido de zircônio e óxido de zinco-eugenol (controle). Os materiais foram manipulados em três diferentes concentrações de água e ficaram em contato com as células por 24 horas, sendo avaliada a viabilidade celular por meio do ensaio mitocondrial enzimático, a morfologia celular foi observada microscopicamente, assim como o mecanismo de morte celular. O CP puro foi o menos citotóxico, sendo que nenhuma das associações causaram danos nas linhagens celulares. Dessa forma o óxido de zircônio e o tungstato de cálcio podem ser alternativos agentes radiopacificadores.

Chen et al. (2014) avaliaram a radiopacidade e citotoxicidade do cimento Portland (CP) associado a dois agentes radiopacificadores. Foram confeccionados seis corpos-de-prova para cada amostra de cimento contendo a mesma concentração de óxido de zircônio estabilizado com ítria, e óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas quantidades de 0%, 15%, 30%, 100% de peso, como controle foi produzido um MTA (CP/ Bi_2O_3 /gesso). A citotoxicidade dos diferentes materiais foi avaliada após 3 horas de contato com as células osteoblásticas de ratos. A viabilidade celular dos diferentes grupos foram estatisticamente semelhantes. Sendo assim, a associação de óxido de bismuto com óxido de zircônio estabilizado com ítria apresentou maiores valores de radiopacidade e mesma citotoxicidade que apenas a presença do óxido de bismuto no cimento, podendo assim ser um agente radiopacificador alternativo.

2.3 Análises das partículas e superfícies do MTA e Cimento Portland

Camilleri et al. (2004) examinaram a biocompatibilidade dos cimentos ProRoot MTA cinza e branco e o formato das partículas. Para análise das partículas dos pós e da superfície dos materiais após 1 dia e 28 dias de manipulação, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV), assim como para observar os aspectos das células de osteossarcoma humano em contato com os matérias após 1, 5 e 7 dias. O pó de óxido de bismuto também foi averiguado. A morfologia superficial dos cimentos foi semelhante em ambos as amostras e períodos experimentais, contendo a presença de cristais difusos (calcita), hexagonais (aragonites) e globulares (carbonato de cálcio) sendo ressaltada a aglomeração das partículas de óxido de bismuto, dificultando assim a mensuração do tamanho das partículas.

Komanayashi; Spanberg (2008) estudaram a distribuição do tamanho das partículas que compõem os cimentos Portland, ProRoot MTA cinza e branco, e MTA Angelus cinza e

branco. Os cimentos foram analisados por meio de sistema de imagem para fluxo de partículas, tecnologia usada na indústria cerâmica e farmacêutica. A análise de imagens permite informações estatisticamente válidas a respeito do tamanho e a forma das partículas. Os resultados mostraram que o ProRoot MTA teve distribuição de tamanho de partículas similar ao cimento Portland. O ProRoot MTA teve menor quantidade de partículas de tamanho grande quando em comparação ao MTA Angelus. O MTA Angelus mostrou maior número de pequenas partículas que o ProRoot MTA. O cimento ProRoot MTA branco evidenciou pequenas partículas com estreita diferença de tamanho entre si, comparado ao ProRoot MTA cinza. As partículas do MTA Angelus apresentaram forma circular irregular e variação de tamanho das grandes partículas e assim, menos homogêneo que o ProRoot MTA.

Chiang et al. (2010) examinaram o efeito da adição do óxido de bismuto ao cimento de silicato de cálcio (CSC) em relação as propriedades físico-químicas quando comparados com o ProRoot MTA branco (WMTA). O cimento de silicato de cálcio foi sintetizado laboratorialmente, sendo confeccionados oito corpos de prova com e sem adição de 20% de óxido de bismuto e ProRoot MTA. A microestrutura das amostras foram examinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise morfológica revelou padrões semelhantes entre WMTA e CSC com Bi_2O_3 , todas as amostras revelaram a presença de microporos que variavam de 0,5 a 2mm. O cimento de silicato de cálcio com adição de 20% de óxido de bismuto por apresentar propriedades físicas aprimoradas pode ser um retro-obturador alternativo para o MTA.

Giuliani et al. (2010) compararam a microdureza e morfologia microestrutural do ProRoot MTA branco (WMTA) e Aureoseal em pH 7,5 e 4,4. O Aureoseal consiste em cimento Portland (CEM tipo I), óxido de bismuto, agentes aceleradores e super-plastificantes. Quatro espécimes de cada cimento, dois expostos a pH ácido e outros dois a pH 7,4, foram preparados para avaliação da microestrutura no microscópio eletrônico de varredura. A análise revelou a presença de cristais cúbicos uniformes na superfície do WMTA exposto a pH 4,4, e cristais em formato de agulha quando expostos ao pH 7,4. O Aureoseal apresentou superfície mais homogênea.

Cutajar et al. (2011) investigaram a radiopacidade e propriedades físicas da substituição do óxido de bismuto por diferentes concentrações de óxido de zircônio no agregado trióxido mineral, alterando também as proporções pó/líquido. Os materiais utilizados nesse estudo incluíram o cimento Portland branco analisado com concentrações de 0%, 20%, 30%, 40% e 50% de óxido de zircônio, sendo comparados com o ProRoot MTA.

Para cada concentração do material radiopacificador foram testados duas quantidades de pó/líquidos diferentes. As superfícies das amostras foram analisadas no microscópio óptico. Após 28 dias, as superfícies dos cimentos demonstraram irregularidades com espaços vazios. Na presença das diversas concentrações de óxido de zircônio e diminuição da proporção pó/água, houve uma diminuição da porosidade. Os autores concluíram que a carga de 30% de óxido de zircônio ao cimento Portland manipulado com 30% de água resultou em um material com propriedades compatíveis ao MTA comercial.

Grazziotin-Soares et al. (2014) avaliaram o efeito do óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas propriedades físico-químicas do MTA Angelus branco. Foram avaliados, além do cimento comercial, uma composição de MTA Angelus sem Bi_2O_3 disponibilizado pelo fabricante. Um corpo-de-prova de cada grupo foi analisado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) após a manipulação. O MTA Angelus sem Bi_2O_3 apresentou maiores concentrações de cristais de hidróxido de cálcio na superfície quando comparado com o comercial. Assim, os autores concluíram que a presença do óxido de bismuto afeta as propriedades físicas do cimento.

Antonijevic et al.(2014) estudaram a radiopacidade, resistência à compressão, tempo de presa e porosidade da adição de óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2) e itérbio trifluoreto (YbF_3), como materiais radiopacificadores no cimento Portland (CP), após imersão em duas diferentes soluções aquosas. Foram utilizados como grupo controle o CP sem agentes radiopacificadores e o ProRoot MTA. As superfícies das amostras utilizadas no teste de resistência à compressão foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MTA apresentou superfícies mais homogêneas quando comparados ao CP puro. Os grânulos de Bi_2O_3 e YbF_3 , formaram aglomerados variando de 3 μm a 10 μm . O ZrO_2 estava mais distribuído com valores entre 2 μm a 8 μm . Os autores concluíram que ZrO_2 e o YbF_3 não influenciam nas propriedades físicas do cimento e podem ser utilizados como agentes radiopacificadores.

2.4 Tempo de Presa

A American Dental Association (ADA), em 1983, estabeleceu uma série de normas e testes para a avaliação dos materiais obturadores endodônticos. Tal fato revestia-se de muita importância, passando então a existir procedimentos padronizados, com finalidade específica para a avaliação das propriedades físico-químicas dos materiais obturadores endodônticos. No ano de 1984, tais normas e testes foram efetivados por meio da Especificação n° 57 da ADA.

Torabinejad et al. (1995) determinaram a composição química, pH, e radiopacidade do MTA e, além disso, compararam o tempo de presa, solubilidade e resistência a compressão do material em relação ao amálgama, Super- EBA e IRM. O tempo de presa do MTA foi maior (2h e 45min), seguido do IRM (6 min), Super-EBA (9min) e amálgama (4min). Devido às outras propriedades físicas e químicas, o MTA foi considerado um cimento retro-obturador adequado.

Ber et al. (2007) buscaram diminuir o tempo de endurecimento do MTA com a adição de diferentes concentrações de cloreto de cálcio (CaCl_2) e metilcelulose (MC) no veículo de manipulação do material (água destilada). Esse estudo utilizou Cimento Portland com a adição de óxido de bismuto nas proporções indicados pelo fabricante do MTA. Foram confeccionados nove grupos distintos, contendo CaCl_2 variando de 1% a 2% com a presença ou não de 1%,2% e 3% de MC. O teste de tempo de presa utilizou-se de 3 amostras para cada grupo, os moldes utilizados continham 10 mm de largura e 2 mm de profundidade, sendo o tempo determinado por uma agulha padrão Vicat. Todas as adições contribuíram para a diminuição do tempo de endurecimento do cimento, sendo mais significativa a presença de 2% de CaCl_2 e 1% de MC. Recomenda-se assim, outros estudos com o acréscimo desses compostos no MTA comercial.

Camilleri (2008) analisou as propriedades físicas e mecânicas de dois tipos de cimentos à base de cimento Portland, comparados com ionômero de vidro. Foram utilizados o cimento sulfo-aluminato de cálcio (CSA) e o flúor-aluminato de cálcio (CFA) manipulados com uma solução contendo super-plastificante. O tempo de presa dos cimentos com ou sem adição de super-plastificantes foram testados utilizando o aparelho de Vicat. O tempo de presa do CSA e CFA, ambos com super-plastificantes, tiveram valores considerados baixos, $3,67 \pm 0,14$ e $3,05 \pm 0,18$ minutos, respectivamente, devido à presença dos aceleradores que reduziram a quantidade de água requerida pelos materiais, melhorando assim a manipulação. A vista disso, o CSA foi considerado um potencial material dentário mantendo propriedades físicas desejáveis para um agente de capeamento pulpar.

Chiang et al. (2010) examinaram o efeito da adição do óxido de bismuto ao cimento de silicato de cálcio (CSC) em relação as propriedades físico-químicas quando comparados com o ProRoot MTA branco (WMTA). O cimento de silicato de cálcio foi sintetizado laboratorialmente, sendo confeccionados oito corpos-de-prova com e sem adição de 20% de óxido de bismuto e ProRoot MTA. O teste de tempo de presa seguiu a norma ISO 9917-1. O tempo de presa do CSC sem e com Bi_2O_3 foi de 15 e 24 minutos respectivamente, sendo

valores significativamente menores que o WMTA (168 minutos). O cimento de silicato de cálcio com adição de 20% de óxido de bismuto, por apresentar propriedades físicas aprimoradas, pode ser um retro-obturador alternativo para o MTA.

Parirokh et al. (2010) realizaram um levantamento bibliográfico sobre as propriedades químicas, físicas e antibacterianas do MTA. Nas plataformas PubMed e Cochrane, os autores pesquisaram publicações de novembro de 1993 a setembro de 2009. Com o MTA manipulado na proporção pó/água 3:1, o tempo médio de presa final era de 165 ± 5 minutos, sendo encontrados na literatura valores maiores de tempo de presa inicial e final. O WMTA apresentou valores menores, assim como o cimento Portland, devido a menores quantidades de aluminato tricálcico. O longo tempo de presa foi relatado como uma das maiores desvantagens do material.

Massi et al. (2011) relataram o tempo de presa, pH e liberação de íons cálcio de de um material experimental comparado com cimentos comerciais. O estudo confeccionou um MTA (MTAS) composto de cimento Portland, cloreto de cálcio, óxido de zircônio como agente radiopacificador, manipulados com resina, testando também o MTA Angelus branco, Cimento Portland branco e o AH Plus. O tempo de presa foi realizado com seis corpos de prova por grupo, de acordo com a especificação da ADA n° 57. O tempo de presa do MTAS foi semelhante ao do AH Plus, $535 \pm 29,5$ e $675,00 \pm 88$ minutos, respectivamente. O MTA comercial ($13,6 \pm 1,51$ minutos) e o Cimento Portland ($25,50 \pm 1,64$ minutos) foram estatisticamente semelhantes. Considerando a técnica de obturação, o MTAS pode ser uma alternativa de cimento obturador.

Tanomaru-Filho et al. (2012), avaliaram a resistência a compressão e o tempo de presa do cimento Portland (CP), adicionado de diferentes radiopacificadores. Foram testados o MTA Angelus branco, CP sem e com acréscimo de 20% dos seguintes agentes: Óxido de bismuto (OB), óxido de zircônia (OZ), tungstato de cálcio (TC) e carbonato de estrôncio (CS). Foram confeccionados seis corpos-de-prova para cada grupo, referente aos testes propostos. O teste de tempo de presa seguiu as especificações n° 57 da ADA e ASTM C266-03. O CP apresentou o maior tempo de presa inicial ($25,5 \pm 1,6$ minutos), seguido deste material associado ao OZ ($15,5 \pm 1,2$ minutos). O MTA revelou o menor valor ($13,5 \pm 1,2$ minutos). As adições de substâncias podem interferir na hidratação do cimento Portland, aumentando o tempo de presa, o que não ocorreu com o uso dos agentes radiopacificadores alternativos.

Cutajar et al. (2011) investigaram a radiopacidade e propriedades físicas da substituição do óxido de bismuto por diferentes concentrações de óxido de zircônio (OZ) no

agregado trióxido mineral, alterando as proporções pó/líquido. Os materiais utilizados nesse estudo incluíram o cimento Portland branco sem e com concentrações de 0%, 20%, 30%, 40% e 50% de óxido de zircônio, sendo comparados com o ProRoot MTA. Foram avaliadas também diferentes proporções pó/líquido comparados com 0,3 mL de água. Assim, em um subgrupo, para cada aumento da concentração do material radiopacificador, havia o aumento de água na manipulação. O tempo de presa foi de acordo com a recomendação ISO 9917-1. O teste foi realizado em condição ambiente e em estufa com temperatura elevada. O CP puro apresentou tempo de presa inicial de 118,75 minutos e 134,5 minutos, em condições ambientes e na estufa, respectivamente, enquanto o MTA tomou presa em 168 minutos em condições-ambiente e em 140 minutos na estufa. Assim, as amostras apresentaram resultados estatisticamente diferentes, tanto nos diversos ambientes como na manipulação com diversas concentrações de água. Foi ressaltado que o CP associado a 30% de OZ manipulado com 30% de água apresentou tempo de presa na estufa de 111,25 minutos no ambiente e 135 minutos na estufa, sendo esses valores maiores quando manipulados com concentrações maiores de água. Dessa forma, as condições do ambiente e a quantidade de água influenciam no tempo de presa dos materiais. Os autores concluíram que a carga de 30% de óxido de zircônio ao cimento Portland resultou em um material com propriedades compatíveis ao MTA comercial.

Graziotin-Soares et al. (2014) avaliaram o efeito do óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas propriedades físico-químicas do MTA Angelus branco. Foram avaliados, além do cimento comercial, uma composição de MTA Angelus disponibilizado pelo fabricante sem Bi_2O_3 . O teste de tempo de presa seguiu a ASTM C266-08 e a especificação nº 57 da ADA. O MTA Angelus apresentou tempo de presa final de 165 minutos e sem Bi_2O_3 de 38,33 minutos. Assim, os autores concluíram que a presença do óxido de bismuto afeta as propriedades físicas do cimento.

Antonijevic et al. (2014) investigaram algumas propriedades físicas do cimento Portland (PC) com adição crescente (10%, 20% e 30%), de óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2) e itérbio trifluoreto (YbF_3) após imersão em duas diferentes soluções aquosas, comparados com o CP puro e o ProRoot MTA. Para o teste de tempo de presa, foram realizados três corpos-de-prova para cada grupo que tiveram seu endurecimento determinado quando a agulha (100 g) não mais formasse indentações nas superfícies das amostras. Foi observado que a adição do Bi_2O_3 aumentou o tempo de presa do CP o que não ocorreu com a presença dos demais agentes radiopacificadores. Portanto, o ZrO_2 e o YbF_3 podem ser

agentes radiopacificadores alternativos para substituir o óxido de bismuto no MTA sem alterar as principais propriedades físicas do cimento.

2.5 Resistência à compressão

Torabinejad et al. (1995) determinaram a composição química, pH, e radiopacidade do MTA, e além disso, compararam o tempo de presa, solubilidade e resistência a compressão do material em relação ao amálgama, Super- EBA e IRM. O teste de resistência à compressão foi realizado em dois períodos, após 24 horas e 21 dias de confecção dos corpos de prova. Em ambos os períodos, o amálgama obteve resultados superiores (20,1 MPa e 9,3 MPa), IRM (3,4 MPa e 5,9 MPa), e o MTA (4,4 MPa e 6,6 MPa). Apesar da resistência à compressão não ser uma propriedade importante para um material retro-obturador, o MTA apresentou valores elevados.

Islam et al. (2006) compararam o pH, solubilidade, radiopacidade, estabilidade dimensional, tempo de presa e resistência à compressão do ProRoot MTA cinza (PMTA) e branco (WMTA), cimento Portland branco (WC), e cinza (OP). O teste de resistência à compressão foi de acordo com a norma ISO 6876, após 3 e 28 dias de manipulação (Tabela 2). O PMTA e WMTA apresentaram os maiores resultados de resistência à compressão nos dois períodos experimentais. Dessa forma, se faz necessário o aprimoramento da resistência à compressão do cimento Portland para assim, indicá-lo como material retro-obturador ou material restaurador provisório.

Tabela 2 – Valores obtidos nos testes de propriedades físico-químicos dos cimentos

Materiais	Radio-pacidade (mm/Al)	Tempo de presa (minutos)		Solubilidade (%)	Resistência à compressão (MPa)	
		Inicial	Final		3 dias	28 dias
WMTA	6,74	40 ± 2,94*	140 ± 2,58	1,28 ± 0,02	45,84 ± 1,32	86,02 ± 10,32
PMTA	6,74	70 ± 2,58	175 ± 2,55	0,97 ± 0,02	50,43 ± 1,30	98,62 ± 5,74
WP	0,95	40 ± 2,16	135 ± 3,56	1,05 ± 0,02	40,39 ± 2,86	48,53 ± 1,37
OP	0,93	70 ± 2,16	170 ± 2,58	1,06 ± 0,07	48,06 ± 6,14	50,66 ± 1,37

*Valores significam o desvio padrão. Fonte: Islam et al. 2006.

Gancedo-Caravia; Garcia-Barbero (2006) estudaram a influência da umidade e do tempo de endurecimento na força de resistência do ProRoot MTA cinza. Perfurações foram realizadas em blocos de dentina, retirados de dentes extraídos, e preenchidas com cimento ProRoot MTA, o qual endureceu na presença e ausência de umidade, por períodos de 1, 3, 7, 21 e 28 dias. As obturações foram submetidas às forças mecânicas gradativas até o seu deslocamento das cavidades. Os resultados mostraram que a umidade aumentou a resistência do MTA. Na ausência de umidade, a força de deslocamento não aumentou significativamente até 24 h. Após três dias, não foram observadas diferenças significantes na força de deslocamento. Na presença de umidade, foram observadas diferenças estatisticamente significantes em todos os períodos de tempo. O grupo de 24 h foi diferente dos demais, e os grupos de 3 e 21 dias foram diferentes entre si. Não foram observadas diferenças significantes entre os grupos de 21 e 28 dias. Os autores concluíram que a umidade e o tempo de endurecimento podem influenciar positivamente a resistência do MTA.

Coomaraswamy, Lumley, Hofmann (2007), investigaram a resistência à compressão, densidade e porosidade de diferentes concentrações do óxido de bismuto (Bi_2O_3) no cimento Portland, comparado-as com o MTA. Foram confeccionados sete corpos-de-prova dos grupos contendo cimento Portland sem adição e com adição de 20%, 30%, 40% de óxido de bismuto e MTA. Para o teste de resistência à compressão os corpos de prova foram umedecidos e levados à máquina universal de ensaios. O cimento Portland sem acréscimo de Bi_2O_3 apresentou resultado de resistência à compressão de 82 MPa, diminuindo para 40 MPa com o acréscimo de 10% do agente, e dessa forma, diminuiu gradativamente nos outros grupos. O

MTA revelou uma resistência de 33 MPa. Houve um aumento na densidade e porosidade dos materiais com acréscimo de Bi_2O_3 com diferenças significativas em todos os grupos ($p > 0,05$). Este estudo demonstra que a adição do Bi_2O_3 causa defeitos na matriz do cimento Portland, diminuindo suas propriedades de resistência, porosidade e conseqüentemente solubilidade, alterando a longevidade do material.

Watts et al. (2007) testaram a resistência à compressão do ProRoot MTA cinza e branco (GMTA e WMTA), manipulados com água destilada e anestésico local sendo expostos a um ambiente ácido. Foram confeccionados 248 cilindros com 6 mm de altura por 4 mm de diâmetro interno, subdivididos em categorias com base no MTA utilizado, o agente de manipulação (água destilada ou lidocaína a 2%) e pH da solução em contato com os materiais após 7 e 28 dias. Em solução neutra, manipulados com água destilada, não houve diferenças significativas em relação à resistência à compressão entre GMTA e WMTA ($66,6 \pm 27,1$ MPa e $76,3 \pm 19,24$ MPa respectivamente), porém o WMTA apresentou valores maiores que o GMTA quando manipulados com anestésico local. Em ambiente ácido, a manipulação dos cimentos com lidocaína promoveu um decréscimo significativo na resistência à compressão, o que não ocorreu quando o agente utilizado era a água destilada. Os autores observaram mudança de cor nos corpos-de-prova do WMTA em todos os experimentos proposto. Ambos os cimentos sofreram redução na resistência à compressão quando em contato com o ambiente ácido, que ao longo do tempo experimental foi transformado em um estado alcalino pelos materiais. A manipulação com água destilada é o mais indicado, pois mantém essa propriedade física dos cimentos.

Camilleri (2008) analisou as propriedades físicas e mecânicas de dois tipos de cimentos à base de cimento Portland, comparados com o ionômero de vidro. Foram utilizados o cimento sulfo-aluminato de cálcio (CSA) e o flúor-aluminato de cálcio (CFA), manipulados com uma solução contendo super-plastificante. A resistência à compressão e à flexão foram testados de acordo com o Bristish Standart Instituion (2005) após 1, 7, 28, 56 dias de manipulação. O cimento CSA apresentou resistência à compressão significativamente maior que os demais cimentos. Em vista disso, o CSA foi considerado um potencial material dentário mantendo propriedades físicas desejáveis para um agente de capeamento pulpar.

Chiang et al. (2010) examinaram o efeito da adição do óxido de bismuto ao cimento de silicato de cálcio (CSC) em relação as propriedades físico-químicas quando comparados com o ProRoot MTA branco (WMTA). O cimento de silicato de cálcio foi sintetizado laboratorialmente sendo confeccionado oito corpos de prova com e sem adição de 20% de

óxido de bismuto e ProRoot MTA. A resistência a tração diametral foi realizada com 30 corpos-de-prova do CSC com e sem Bi_2O_3 e oito ProRoot MTA branco, a carga utilizada foi de 0,5mm/min. Os valores da resistência a tração diametral foram de 7,4 MPa (WMTA), 1,8 MPa (CSC com BiO_2) e 2,1 MPa (CSC). O cimento de silicato de cálcio com adição de 20% de óxido de bismuto, por apresentar propriedades físicas aprimoradas, pode ser um retro-obturador alternativo para o MTA

Parirokh et al. (2010) realizaram um levantamento bibliográfico de novembro de 1993 a setembro de 2009 sobre as propriedades químicas, físicas e bactericidas do MTA. Os autores constataram que, devido à taxa de hidratação do silicato dicálcico ser mais lenta que o silicato tricálcico, a resistência à compressão do MTA atinge seus valores máximos após vários dias de manipulação. Alguns estudos são contraditórios quando há comparação entre WMTA e GMTA. A presença de umidade e o ressecamento dos materiais influenciam no teste, assim como o pH do veículo de manipulação e a pressão de condensação.

Cutajar et al. (2011) investigaram a radiopacidade e propriedades físicas da substituição do óxido de bismuto por diferentes concentrações de óxido de zircônio (OZ) no agregado trióxido mineral, alterando as proporções pó/liquido. Os materiais utilizados nesse estudo incluíram o cimento Portland Branco sem e com concentrações de 0%, 20%, 30%, 40% e 50% de óxido de zircônio, sendo comparados com o ProRoot MTA. Foram avaliadas também diferentes proporções pó/liquido comparados com 0,3 mL de água. Assim, em um subgrupo, para cada aumento da concentração do material radiopacificador havia o aumento de água na manipulação. O teste de resistência à compressão seguiu a ISO 1997-1. Os resultados revelaram que o CP (79,56 MPa) e o MTA (67,64 MPa) apresentaram valores semelhantes quando hidratados com 0,3 mL de água, sendo que a adição de OZ aumentou os valores de resistência do material. Assim a resistência à compressão do CP não foi afetada por diferentes concentrações do óxido de zircônio e água.

Tanomaru-Filho et al. (2012), avaliaram a resistência à compressão e o tempo de presa do cimento Portland (CP), adicionado de diferentes radiopacificadores. Foram testados o MTA Angelus branco, CP sem e com acréscimo de 20% dos seguintes agentes: óxido de bismuto (OB), óxido de zircônio (OZ), tungstato de cálcio (TC) e carbonato de estrôncio (CS). Foram produzidos seis corpos de prova para cada grupo, referentes aos testes propostos. O teste de resistência à compressão utilizou a máquina universal de ensaios com velocidade de 0,5 m/min e 5KN. Após vinte e um dias os materiais testados apresentaram resultados semelhantes para a resistência à compressão, exceto CP+BO, que apresentou o menor valor

($p < 0,05$). Assim, os materiais radiopacificadores testados podem ser substitutos do OB no MTA, porém o comportamento físico-químico do CP com os agentes testados devem ser amplamente avaliados antes da sua aplicação clínica.

Grazziotin-Soares et al. (2014) avaliaram o efeito do óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas propriedades físico-químicas do MTA branco Angelus. Foram avaliados, além do cimento comercial, uma composição de MTA Angelus disponibilizado pelo fabricante sem Bi_2O_3 . O teste de resistência seguiu a ISO 9917-1. Foram confeccionados dezessete corpos-de-prova, divididos de acordo com os diferentes materiais, inseridos em uma máquina universal de ensaio. A análise estatística revelou diferença entre os grupos, sendo o maior valor de resistência para o MTA branco Angelus (39,96 MPa) e sem Bi_2O_3 (35,91 MPa). Assim, presença do óxido de bismuto afeta as propriedades físicas do cimento, tornando-o menos resistente à compressão.

2.6 Microdureza

Danesh et al. (2006), compararam a solubilidade, microdureza e radiopacidade do ProRoot MTA branco (WMTA) e dois subtipos de cimento Portland (CEM I e CEM II). Para o teste de microdureza Vickers, foram confeccionadas cinco amostras de cada grupo. O microdurômetro utilizado realizou indentações com uma carga de 100g por 30 segundos, e cada material recebeu 5 indentações em suas superfícies. O MTA apresentou o maior valor de microdureza (39,99 VH), seguido do CEM I (16,32 VH) e do CEM II (13,51 VH). Os autores concluíram que os dois cimentos Portland (CEM I e CEM II) possuem a mesma microdureza, sendo estes valores inferiores aos resultados obtidos pelo MTA branco.

Namizijhahet et al. (2007) avaliaram a microdureza superficial do MTA após exposição a diferentes ambientes ácidos e caracterizaram a microestrutura das amostras. Foram confeccionados quatro grupos, contendo dez corpos-de-prova do ProRoot MTA branco, expostos ao pH 4,4, 5,4, 6,4 e 7,4. Após quatro dias, foram realizadas leituras de microdureza Vickers. Houve diferenças estatísticas entre os grupos, sendo que os maiores valores de microdureza foram expressos na exposição dos materiais ao pH 7,4 ($53,19 \pm 4,12 \text{ N/mm}^2$), decrescendo para $14,34 \pm 6,47 \text{ N/mm}^2$, quando expostos ao pH 4,4. Deste modo, a microdureza superficial foi prejudicada em ambientes ácidos.

Nekoofar et al. (2007) examinaram o efeito da pressão de condensação na microdureza superficial, microestrutura e força de resistência do ProRoot MTA branco. Seis grupos com

10 espécimes cada foram submetidos a pressão de 0,06, 0,44, 1,68, 3,22, 4,46 e 8,88 MPa, no momento da manipulação. A dureza superficial de cada espécime foi mensurada utilizando-se um microdurômetro com indentador Vickers. Os resultados mostraram uma correlação negativa entre pressão de condensação e resistência superficial. Quando a força de condensação foi de 8,88 MPa, a resistência superficial foi significativamente menor em relação aos outros grupos. A condensação com força de 0,06 e 1,68 MPa apresentaram maior resistência superficial, porém sem apresentar diferença estatisticamente significativa aos demais grupos. A pressão de 3,22 MPa evidenciou os maiores valores de microdureza, sem contudo haver diferenças estatisticamente significantes entre os demais grupos. Os autores concluíram que a pressão de condensação pode afetar a resistência superficial e a dureza do cimento MTA branco.

Giuliani et al. (2010) compararam a microdureza e morfologia microestrutural do ProRoot MTA branco (WMTA) e Aureoseal no pH de 7,5 e 4,4. O Aureoseal consiste em cimento Portland (CEM tipo I), óxido de bismuto, agentes aceleradores e super-plastificantes. Trinta e dois corpos-de-prova de cada grupo experimental foram expostos aos valores de pH de 4,4 e 7,4, durante 7 dias. O teste de microdureza de Vickers foi realizado aplicando uma força de 50 gramas por 10 segundos, quatro vezes nas superfícies dos diferentes materiais com o uso do microdurômetro. O WMTA expostos aos valores de pH de 7,4 e 4,4 foram de $37,54 \pm 1,52$ e $30,24 \pm 1,47$, respectivamente. Em comparação com o Aureoseal o WMTA apresentou melhores valores quando imerso em ambientes ácidos.

Parirokh et al. (2010) afirmaram, com base em revisão sistemática da literatura, que a microdureza do MTA pode ser influenciada por fatores como o pH do ambiente, espessura do material, pressão de condensação, umidade e temperatura. Cristais em forma de agulha aparecem em ambientes ácidos, sendo relacionados com a diminuição da resistência superficial.

Saghiri et al. (2010) investigaram o efeito de diferentes temperaturas na microdureza estrutura do ProRoot MTA branco (WMTA). Foram confeccionados três grupos com dez corpos-de-prova cada do material e armazenados em diferentes temperaturas: 4°C, 25°C e 40°C por um período de 24 horas. A microdureza superficial Vickers foi calculada após três indentações realizadas pelo microdurômetro em cada amostra. Os valores encontrados foram 25,23 VH, 53,56 VH e 62,89 VH para as temperaturas de 4°C, 25°C e 40°C respectivamente. Em temperaturas elevadas houve melhor homogeneidade do material, menor formação de poros e melhor resistência superficial, condições essas desejáveis clinicamente.

Grazziotin-Soares et al. (2014) avaliaram o efeito do óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas propriedades físico-químicas do MTA branco Angelus. Foram avaliados, além do cimento comercial, uma composição de MTA Angelus disponibilizado pelo fabricante sem Bi_2O_3 . Foram confeccionados cinco corpos-de-prova para cada grupo. Um microduromêtro realizou sete indentações de 1000g por 30 segundos, em cada espécime. O MTA Angelus apresentou valor de 47,87 MPa e sem Bi_2O_3 de 72,35 MPa. Assim, os autores concluíram que a presença do óxido de bismuto afeta as propriedades físicas do cimento, diminuindo sua dureza superficial.

2.7 Radiopacidade

Manson-Hing (1961) correlacionou a radiopacidade da liga de alumínio, com diferentes espessuras, às estruturas dentárias humanas. Foi confeccionado um penetrômetro (escada de alumínio) com espessura que variou entre 1 e 8 mm, sobrepondo fatias de alumínio nas dimensões de 4 x 4 mm e espessura de 1 mm cada. Da mesma forma, foram produzidas escadas com a sobreposição de tecido dentinário e esmalte, obtidos a partir de dentes humanos íntegros. As escadas foram radiografadas a uma distância foco-objeto de 40 cm e as imagens comparadas, conforme o grau de radiopacidade. Os resultados mostraram que o contraste obtido com o alumínio foi similar à dentina. Dessa forma, o autor sugeriu que nos estudos de radiopacidade fossem utilizadas as escadas de alumínio, em substituição às de dentina.

Smith e Woods, em 1983, comparam o uso do sulfato de bário e diatrizato como agentes radiopacificadores da pasta de hidróxido de cálcio utilizada como medicamento intracanal contextualizando com um relato de caso. Inicialmente foram radiografados dois elementos dentários extraídos e preenchidos com as diferentes pastas. O diatrizato promoveu ser mais radiopaco. O indivíduo de 14 anos, com trauma no incisivo central superior direito e ápice incompleto, foi submetido ao tratamento endodôntico. Durante as sessões, foi utilizado como medicamento intracanal a pasta de hidróxido de cálcio contendo diatrizato, que proporcionou radiopacidade ao material, e que encontra ponto com o sulfato de bário foi reabsorvido pelo organismo não obliterando o forame apical.

A norma ISO 6876 foi desenvolvida primeiramente em 1986, estabelecendo alguns parâmetros para realização de testes físico-químicos para os cimentos endodônticos. Revisada em 2001, salienta que o teste de radiopacidade deve ser determinado com o uso de anéis metálicos com $10 \pm 0,1$ mm de diâmetro interno e $1 \pm 0,01$ mm de altura, aparelho de raios-X

operando a 65 ± 5 kV, filme oclusal grupo D ou E, escala de alumínio com 50 mm de comprimento e 20mm de largura com variações de espessura de 0,5mm a 9mm. Os cimentos devem apresentar no final do teste, um valor de radiopacidade correspondente a 3 mm/Al.

McDonnel e Prince (1993) compararam a velocidade do processamento radiográfico, qualidade e resolução das imagens obtidas por meio de sistema digital e por meio de filmes analógicos. Uma plataforma para a padronização da distância foco-objeto foi idealizado. O sensor foi sensibilizado por uma aparelho de raios-X de 60 a 70 KVp e, em seguida colocado na leitora do aparelho digital, o qual capturou as imagens de forma padronizada. A densidade radiográfica foi calculada, por meio de quantidade de pixels com o uso de um software. No sistema analógico os mesmos materiais foram utilizados, contudo as películas passaram por um processamento químico e as imagens interpretadas por um densitômetro. A obtenção das imagens pelo sistema digital foi mais rápida do que pelo método analógico, porém os resultados revelaram que o contraste radiográfico nesse sistema é melhor. Os autores concluíram que o sistema digital apresentou algumas vantagens que poderiam explicar a sua utilização, como a maior velocidade de processamento, ausência de processamento químico e menor emissão de radiação necessária para sua sensibilização.

Laghios et al. (2000) compararam a radiopacidade de 11 materiais retrobturadores (amálgama, Diaket, IRM, guta-percha, Super-EBA, ProRoot MTA, Advance, Fuji II LC, Geristore, Vitrebond, Ketac Fil) e um agente radiopacificador (fosfato de tetracálcio) à radiopacidade da dentina humana. As amostras foram expostas a irradiação de raios-X juntamente com uma escada graduada de alumínio. As densidades ópticas dos espécimes foram correlacionadas, por meio de uma equação de análise regressiva, à espessura da escada de alumínio, equivalente. Nove cimentos testados, dentre eles o ProRoot MTA (6,43 mm/Al), apresentaram radiopacidade aceitável. O agente radiopacificador e os 2 cimentos de ionômero de vidro (Ketac Fil e Vitrebond) não apresentaram radiopacidade suficiente (1,53, 0,51 e 2,63 mm/Al, respectivamente). O amálgama apresentou a maior radiopacidade dentre os materiais avaliados.

Savioli et al. (2006) avaliaram a ação antimicrobiana dos componentes do cimento Grossman. O cimento Grossman foi manipulado, assim como seus componentes individualmente, sendo inseridos em 13 diferentes poços de cultura celular contendo dentre os microorganismos os streptococcus (alfa e gama), *streptococcus faecalis*, cocos gram negativos e lactobacilos. A ação antimicrobiana foi encontrada quando da presença do Cimento Grossman, e quando do uso isolado do tetraborato de sódio, um dos componentes do

material. O sulfato de bário e o subcarbonato de bismuto são os agentes radiopacos do cimento Grossman, e não apresentaram qualquer atividade antimicrobiana.

Bortoluzzi et al. (2009) estudaram a radiopacidade do cimento Portland branco associado a 20% de sulfato de bário (BaSO_4), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de bismuto (Bi_2O_3) e iodofórmio (CHI_3). Para o teste de radiopacidade, foram confeccionadas cinco amostras de cada grupo, sendo utilizado como controle o MTA branco Angelus (WMTA) e o cimento Portland puro, seguindo a norma ISO 6876 (2001). Um aparelho de raios-X operando a 50 kV, 10 mA, 0,18s a uma distância foco-filme de 33,5 cm foi utilizado para irradiação das amostras. As imagens foram digitalizadas e analisadas por meio de um software. A análise mostrou diferenças estatísticas significativas entre as amostras, exceto CP associado a Bi_2O_3 (5,88 mm/Al) e o WMTA (5,72 mm/Al). Os valores mais baixos foram encontrados no CP puro e com adição de BaSO_4 . Portanto, todos os agentes radiopacificadores testados apresentaram radiopacidade aceitável, podendo ser agentes radiopacificadores alternativos, exceto o BaSO_4 .

Islam et al. (2006) compararam o pH, solubilidade, radiopacidade, estabilidade dimensional, tempo de presa e resistência a compressão do ProRoot MTA cinza (PMTA) e branco (WMTA), cimento Portland branco (WC), e cinza (OP). O teste de radiopacidade foi de acordo com a norma ISO 6876 (2001). O WMTA apresentou a maior radiopacidade (6,74mm/Al) e o OP a menor (0,93mm/Al). O WC e o WMTA apresentaram tempo de presa significativamente menores ($p < 0,05$) quando comparados com os outros grupos (Tabela 2). Dessa forma, o aprimoramento da radiopacidade do cimento Portland e algumas propriedades físicas, permitirá o uso do material como cimento retro-obturador e inclusive como material restaurador provisório.

Danesh et al. (2006), compararam a solubilidade, microdureza e radiopacidade do ProRoot MTA branco (WMTA) e dois subtipos de cimento Portland (CEM I e CEM II). O teste de radiopacidade foi realizado de acordo a norma ISO 6876. Cinco corpos-de-prova de cada cimento foram preparados. O aparelho de raio-X utilizado apresentava uma tensão de 60 kV e uma corrente de 7 mA, com uma distância foco-objeto de 21 cm. O tempo de exposição dos cimentos com a escala de alumínio foi de 0,12 segundos. As imagens radiográficas foram analisadas por meio de um desintômetro. O MTA apresentou a maior radiopacidade (5,34 mm/Al), seguido do CEM tipo I (3,32 mm/Al) e CEM tipo II (2,52 mm/Al). Assim apenas o MTA e o cimento Portland (CEM I) apresentaram a radiopacidade mínima de 3 mm /aL recomendado pela norma.

Silva et al. (2007) avaliaram a radiopacidade do cimento Portland acrescido de 20% dos seguintes radiopacificadores: óxido de bismuto, iodofórmio, sulfato de bário ou óxido de zircônio. Os cimentos Portland e o MTA Angelus foram usados como controles. Seguindo as normas ISO 6876, foram confeccionados cinco corpos-de-prova para cada material. Em seguida, empregando-se filmes oclusais, os corpos-de-prova foram radiografados juntamente com uma escala com espessura de 2 a 16 mm de alumínio. O aparelho de raios-X foi usado com 50 kVp, 10 mA e 18 pulsos por segundo sendo a distância foco-objeto de 33,5 cm. As radiografias foram digitalizadas e as radiopacidades analisadas por um software. Os resultados mostraram que o cimento Portland acrescido de óxido de bismuto (5,88 mm/Al) e MTA Angelus (5,72mm/Al) apresentaram maior radiopacidade, sendo semelhantes entre si. As demais substâncias acrescidas ao cimento Portland apresentaram a seguinte sequência de radiopacidade: óxido de zircônio (3,88 mm/Al), iodofórmio (3,51 mm/Al), sulfato de bário (2,35 mm/Al). O cimento Portland sem radiopacificador apresentou valor de radiopacidade de 1,70 mm/Al. Os autores concluíram que dentre as substâncias avaliadas, o óxido de bismuto proporcionou ao cimento Portland maior radiopacidade.

Vivan et al. (2007) analisaram a radiopacidade do cimento Portland associado a diferentes substâncias, a saber: óxido de bismuto, óxido de zinco, óxido de chumbo, subnitrito de bismuto, carbonato de bismuto, sulfato de bário, iodofórmio, tungstato de cálcio e óxido de zircônio. A proporção utilizada foi de 20% da substância e 80% do cimento Portland branco, em peso. A medida da radiopacidade seguiu a norma ISO 6876. Após a manipulação e o endurecimento das amostras, o conjunto formado pelos os corpos-de-prova, um penetrômetro e um anel de dentina foram posicionados em filme oclusal e radiografados. Seguindo ao processamento dos filmes, os mesmos foram digitalizados e a radiopacidade analisada no programa Digora, em densidade radiográfica, e posteriormente convertida em milímetros de alumínio. Os resultados mostraram que os materiais apresentaram radiopacidade significativamente maior à da dentina, sendo na ordem decrescente: óxido de bismuto (5,93), óxido de chumbo (5,74), subnitrito de bismuto (4,66), iodofórmio (4,24), óxido de zircônio (3,41), carbonato de bismuto (3,25), tungstato de cálcio (3,11), sulfato de bário (2,80) e óxido de zinco (2,65). Os autores concluíram que todas as substâncias possuem radiopacidade superior à dentina e podem ser utilizados como agentes radiopacificadores.

Orucoglu et al. (2008) acompanharam a extrusão acidental radicular de uma pasta utilizada como curativo de demora contendo hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e sulfato de bário (BaSO_4) como agente radiopacificador. O indivíduo de 42 anos procurou tratamento

endodôntico após dois meses de trauma no canino e pré-molar inferior esquerdo. A imagem radiográfica revelou uma lesão perirradicular associada aos referidos elementos dentários desvitalizados. Entre a primeira e segunda sessão de tratamento, a pasta contendo Ca(OH)_2 e BaSO_4 foi selecionada como curativo de demora e acidentalmente sofreu extrusão para a lesão periapical, sendo removida do canal após sete dias. O paciente foi reavaliado após 12 e 36 meses de obturação, as radiografias de controle demonstraram uma regressão da lesão e áreas radiopacas. Dessa forma, a reabsorção da pasta não ocorreu, sendo esse fato atribuído a presença do BaSO_4 .

Bueno et al. (2009) buscaram determinar a concentração de óxido de bismuto a ser adicionado ao cimento Portland branco para fornecer radiopacidade suficiente a partir das especificações da American Dental Association (ADA) n°. 57. O estudo utilizou MTA Angelus Branco, Cimento Portland o Branco puro com associado às concentrações de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% de óxido de bismuto. Foram confeccionados três corpos-de-prova de cada amostra, com 2mm de altura e 10mm de diâmetro interno, que foram radiografados com uma escada de alumínio (1-8mm) sob um filme oclusal. As radiografias foram digitalizadas usando uma câmera digital e interpretadas por um software. Os resultados demonstraram não haver diferenças significativas entre os níveis de cinza do MTA nas espessuras de 4 e 5mm de alumínio, assim como não houve diferenças entre o MTA e o Cimento Portland Branco com as adições de 20% e 25% de óxido de bismuto. As concentrações de 20% e 15% ao CP foram estatisticamente semelhantes quanto à densidade radiográfica. Dentre as conclusões, destaca-se que o cimento Portland branco não possui radiopacidade suficiente para que possa ser utilizado como material endodôntico, sendo suficiente a adição de 15% de óxido de bismuto para o alcance dessa propriedade.

Duarte et al. em 2009, analisaram a radiopacidade do cimento Portland (CP) associado a diferentes materiais radiopacificadores: óxido de bismuto, óxido de zircônia, óxido de chumbo, subnitrito de bismuto, carbonato de bismuto, sulfato de bário, iodofórmio, tugnstato de cálcio e óxido de zinco. Utilizou-se o cimento Portland puro e discos de dentina como grupo controle, os demais grupos foram confeccionados com CP com acréscimo de 20% dos agentes radiopacificadores. O teste seguiu a norma ISO 6876:2001. Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 3. A radiopacidade do CP puro foi significamente menor que a dentina ($p < 0.05$), CP com subnitrito de bismuto e iodofórmio apresentaram valores estatisticamente maiores que CP associado com outros agentes. Um material que proporciona excelente radiopacidade pode não ser clinicamente viável devido o seu efeito

adverso sobre as propriedades físicas do cimento Portland. Sendo assim mais pesquisas são necessárias para avaliar o comportamento dos agentes radiopacificadores associados ao cimento Portland.

Tabela 3. Médias da radiopacidade (mm/Al) e desvio padrão dos valores encontrados na dentina, cimento Portland puro e cimento Portland associado com diferentes agentes radiopacificadores.

Materiais	Média ± DP
Cimento Portland + Carbonato de bismuto	3.25 ± 0.38 ^c
Cimento Portland + Iodofórmio	4.24 ± 0.32 ^b
Cimento Portland + Óxido de bismuto	5.93 ± 0.34 ^a
Cimento Portland + Subnitrato de chumbo	5.74 ± 0.66 ^a
Cimento Portland + Óxido de zinco	2.64 ± 0.02 ^c
Cimento Portland + Óxido de zircônia	3.41 ± 0.19 ^c
Cimento Portland + Sulfato de bário	2.80 ± 0.18 ^c
Cimento Portland + Subnitrato de bismuto	4.66 ± 0.42 ^b
Cimento Portland + Tungstato de cálcio	3.11 ± 0.25 ^c
Cimento Portland Puro	1.01 ± 0.01 ^d
Dentina	1.74 ± 0.02 ^e

Letras Diferentes indicam diferença estatisticamente significativa (análise de variância e teste de Tukey-Kramer $\alpha = 0,05$).

Chiang et al. (2010) examinaram o efeito da adição do óxido de bismuto ao cimento de silicato de cálcio (CSC) em relação as propriedades físico-químicas quando comparados com o ProRoot MTA branco (WMTA). O cimento de silicato de cálcio foi sintetizado laboratorialmente sendo confeccionado oito corpos de prova com e sem adição de 20% de óxido de bismuto e ProRoot MTA. O teste de radiopacidade foi realizado com um aparelho de raio-X com 60kV e 10 mA, com distância foco-objeto de 20 cm, foram produzidos três corpos-de-prova para cada grupo. Após a irradiação em conjunto com a escala de alumínio as imagens foram digitalizadas por meio de uma câmera digital e interpretadas por meio de um software. A radiopacidade do WMTA foi maior (9,3 mm/Al), seguindo do CSC com Bi₂O₃ (7,3 mm/Al) e CSC (1,1 mm/Al). O cimento de silicato de cálcio com adição de 20% de óxido de bismuto por apresentar propriedades físicas aprimoradas pode ser um retro-obturador alternativo para o MTA.

Parirokh et al. (2010) relatam que a maioria das pesquisas coletadas pela revisão sistemática conduzida por estes autores mostrou maior radiopacidade do WMTA quando comparado ao GMTA. A mesma quantidade de agente radiopacificador é aplicada aos cimentos, assim a presença de outras substâncias no WMTA pode explicar essa diferença.

Aguilar et al. (2011) avaliaram a radiopacidade do cimento de aluminato de cálcio (EndoBinder) associado ao óxido de bismuto, óxido de zircônio e óxido de zinco, sendo comparados com o agregado trióxido mineral cinza (GMTA), branco (WMTA), esmalte dentário e dentina. Foram confeccionados cortes dentários e dezoito corpos-de-prova dos diferentes cimentos com espessuras de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mm por 3mm de diâmetro interno, que em conjunto com uma escala de alumínio com espessuras variadas de até 10 mm foram radiografados. Para isso, foi utilizado um filme oclusal, exposição de 0,1 segundo, distância foco-filme de 20 cm e 70kVp, sendo as radiografias analisadas com o uso de um fotodensitômetro. Foi possível verificar que, quanto mais espesso o material, maior a radiopacidade, sendo que o EndoBinder + óxido de bismuto e o GMTA apresentaram valores maiores que 3 mm da escala de alumínio em todas as espessuras. O EndoBinder + óxido de zinco atingiu o limite imposto pela ISO 6876 na espessura de 1mm e EndoBinder + óxido de zircônio com 2,5mm. O WMTA apresentou radiopacidade de acordo com a norma a partir de 1,5mm. A diferença de radiopacidade entre o WMTA e GMTA pode ser devido à composição do WMTA conter quantidades menores de óxido ferroso. O óxido de zircônio foi considerado como o melhor agente radiopacificador para o cimento EndoBinder.

Cutajar et al. (2011) investigaram a radiopacidade e propriedades físicas da substituição do óxido de bismuto por diferentes concentrações de óxido de zircônio no agregado trióxido mineral. Os materiais utilizados nesse estudo incluíram o cimento Portland branco analisado com concentrações de 0%, 20%, 30%, 40% e 50% de óxido de zircônio sendo comparados com o ProRoot MTA. A densidade radiográfica foi mensurada por radiografia digital, a radiopacidade do CP aumentou de acordo com o acréscimo de ZrO_2 . Esperava-se que, por ser o número atômico do zircônio maior que o bismuto, a concentração necessária para radiopacidade do material fosse menor, contudo a porosidade do material e o uso de uma proporção pó-liquido constante, pode ter influenciado na incidência de raio-X. Os autores concluíram que a carga de 30% de óxido de zircônio ao cimento Portland resultou em um material com propriedades compatíveis ao MTA comercial.

Chen et al. (2014) avaliaram a radiopacidade e citotoxicidade do cimento Portland associado a dois agentes radiopacificadores. Foram utilizados seis corpos de prova para cada

amostra de cimento contendo a mesma concentração de óxido de zircônio estabilizado com ítria e óxido de bismuto (0%, 15%, 30%, 100%), como controle foi produzido um MTA (CP/BiO₂/gesso). Após a manipulação as amostras, estas passaram pelo teste de radiopacidade, utilizando um aparelho com 62 kV, 10 mA, 0,64 segundos de exposição, uma distância foco-filme e 30 cm, um filme oclusal e uma escala de alumínio. As imagens foram processadas e analisadas por meio de um software. A radiopacidade do cimento de silicato de cálcio com 15% de óxido de bismuto e óxido de zircônio estabilizado com ítria apresentou valores superiores dos demais cimentos. Sendo assim, a associação de óxido de bismuto com óxido de zircônio estabilizado por ítria apresentou valores maiores de radiopacidade e mesma citotoxicidade que apenas a presença do óxido de bismuto, podendo assim ser um agente radiopacificador alternativo.

Costa et al. (2014) avaliaram as propriedades físico-químicas do MTA branco Angelus com as associações do cimento Portland a quatro materiais radiopacificadores (sulfato de bário, carbonato de bismuto, óxido de bismuto e iodofórmio). O teste de radiopacidade foi realizado com dez corpos-de-prova de cada material, o aparelho de raio-X utilizado possuía 7 mA, 65 kVp programado para realizar a exposição radiográfica com um tempo de 0,1s e distância foco filme de 40 cm. O sensor capturou as imagens dos espécimes em conjunto com uma escada de alumínio, sendo as mesmas interpretadas por um software. Todos os materiais testados apresentaram radiopacidade acima do mínimo recomendado pelas normas da ADA n°57 e da ISO 6876/2001 não havendo diferenças estatísticas entre as amostras, exceto o cimento Portland puro e com a adição de sulfato de bário, que demonstrou resultados menos interessantes.

Antonijevic et al. (2014) pesquisaram a influência do óxido de bismuto (Bi₂O₃), óxido de zircônio (ZrO₂) e itérbio trifluoreto (YbF₃), como materiais radiopacificadores no cimento Portland (CP), além de outras propriedades físicas comparadas com CP puro e ProRoot MTA, após imersão em duas diferentes soluções aquosas. Foram confeccionados cinco corpos-de-prova para cada grupo com as crescentes concentrações dos materiais radiopacos (10%, 20% e 30%). Em seguida as amostras foram divididas e imersas em água destilada e em solução tampão de fosfato (fluido corporal simulado) por 10 dias. Decorrido do período experimental, cada corpo-de-prova foi radiografado em conjunto com uma escada de alumínio e um dente, por meio de um aparelho de raio-X operando com 65 kV, 7 mA, por 0,32 s de exposição utilizando a distância foco-filme de 35 cm. A densidade radiográfica de cada imagem foi analisada por meio de um densitômetro, calculada e convertida em milímetros de alumínio.

Os resultados estatísticos revelaram que CP + Bi₂O₃ a 30% em solução salina e o CP sem adição de agentes, apresentaram o maior e o menor valor respectivamente quando comparados aos demais grupos. Todas as concentrações usadas de Bi₂O₃, 20% de ZrO₂ ou YbF₃ foram estatisticamente semelhantes ao ProRoot MTA coincidindo com o mínimo preconizado pela ISO (3 mm/Al). Portanto, o Bi₂O₃ do MTA pode ser substituído pelo ZrO₂ ou YbF₃ sem alterar as propriedades-físicas desse cimento.

2.8 Alteração cromática

A Comissão Internacional da Iluminação (CIE), em 1976, definiu padrões baseados na percepção da cor pelo olho humano, graças a um triplo estímulo, que permitem definir uma cor independentemente dos periféricos utilizados. Assim, o modelo colorimétrico CIELab é uma escala aproximadamente uniforme de cor, onde as diferenças entre os pontos plotados no espaço de cores correspondem às diferenças visuais entre as cores traçadas. Dessa maneira, a cor é localizada por três componentes, que assumem valores distintos: “L”, representando a luminância, expressa em percentagem (de 0 para o preto a 100 para o branco), “a” e “b” representando duas gamas de cor que vão respectivamente do verde ao vermelho e do azul ao amarelo, com valores que vão de -120 a +120. Existem valores de delta associados a esta escala de cor (ΔL , Δa , Δb) para indicar o quanto uma amostra padrão se difere de outra. O valor total de diferença de cor é expresso pelo ΔE , que leva em conta as diferenças entre L, a e b da amostra e do padrão. Assim, o CIELab pode ser usado em qualquer objeto cuja cor pode ser medida.

Moroto et al. (2005) analisaram o uso do MTA em procedimentos de pulpotomia em dentes decíduos. Foram selecionados na Universidade de Madrid, Espanha, 7 indivíduos de 2 a 6 anos de idade, com necessidades de tratamentos conservadores em 2 caninos e 10 molares da dentição decídua. Após a remoção parcial da polpa coronária, a mesma foi recoberta com MTA seguido da restauração dos incisivos e a cimentação de coroas metálicas nos molares. Após seis meses foi possível observar radiograficamente a formação de pontes de dentina abaixo do MTA na maioria dos elementos dentários, e uma coloração acinzentada dos caninos decíduos. Assim o MTA oferece um prognóstico favorável quando utilizado nos casos de pulpotomia nos dentes decíduos, podendo estar a alteração de cor associada à composição do cimento.

Sanz et al. (2006) estudaram o aquecimento do cimento do ionômero de vidro, contendo o Bi_2O_3 , a uma temperatura de 1.000°C . Após o aquecimento, o material sofreu alteração da cor do amarelo inicial para uma tonalidade de marrom escuro. Os autores observaram que quanto maior a concentração de óxido de bismuto e temperatura, maior a mudança de coloração. Por ser observada a presença de íons de bismuto metálico pelo microscópio eletrônico de transmissão, o mesmo elemento foi considerado o responsável pelo escurecimento do material experimental.

Bortoluzzi et al. (2007) relataram o uso do WMTA no selamento de perfurações radiculares em áreas de preocupação estética. O indivíduo de 19 anos buscou tratamento na clínica de endodontia da Universidade Estadual Paulista após perfuração iatrogênica nos dois incisivos centrais superiores, que foram seladas com MTA cinza Angelus. Após seis meses a paciente apresentou margem gengival escurecida e ausência de sintomatologia dolorosa. Dezoito meses depois da intervenção descrita, o MTA cinza foi substituído pelo MTA branco Angelus e restaurado, sendo acompanhado por seis meses sem alterações patológicas ou de cor visíveis. Conclui-se que o MTA cinza contribui na regeneração dos tecidos mas não deve ser empregado nas áreas estéticas.

Silva et al. (2008) avaliaram a eficácia clínica do uso do sistema de espectrofotometria na reprodução das cores das coroas dentárias. Duas coroas cerâmicas foram confeccionadas para os incisivos centrais superiores de 36 pacientes, por meio de duas técnicas de escolha de cor. A primeira técnica correspondia à determinação da coloração por meio de guias de cor e o olhar profissional do protesista, de acordo com o dente homólogo. A segunda definia a cor do elemento contralateral por meio de um espectrofotômetro. Foram calculados o ΔE das cores obtidas em ambas as técnicas. Três examinadores calibrados examinaram as duas coroas fabricadas de acordo com as duas cores definidas, e classificaram como perfeito, aceitável e rejeitado. Os resultados revelaram que o valor de ΔE das cores escolhidas pelo método do espectrofotômetro eram mais baixas que as determinadas pelo método convencional ($p < 0,001$). Neste estudo, as coroas fabricadas usando um espectrofotômetro tiveram menores taxas de rejeição pelo profissional, propiciando melhor compatibilidade de cor das coroas de cerâmica com os elementos dentários. .

Jacobovitz e Lima (2008) relataram o acompanhamento de uma reabsorção interna do incisivo central superior tratado com MTA branco. O indivíduo de 28 anos com história de trauma, assintomático, foi evidenciado por meio de radiografia a reabsorção interna extensa em ambos os incisivos centrais superiores, porém apenas o direito foi selado com MTA

branco Angelus e obturado. Realizaram após 20 meses o acompanhamento radiográfico, revelando ausência de patologias endodônticas, contudo o elemento dentário apresentou coloração acinzentada.

Ruyter et al. (2008) determinaram a aceitabilidade e a perceptibilidade das alterações de cores de dentes artificiais pelos cirurgiões-dentistas. Para isso, uma prótese total superior foi fabricada para acomodação de 10 dentes artificiais, o qual apenas o incisivo central superior direito era removido e trocado por até 20 cores diferentes. Um espectrofotômetro foi utilizado para determinar as coordenadas do CIELab entre o incisivo central direito e o esquerdo. Os demais elementos artificiais foram posicionados com variações de 1 unidade do ΔE para até 10 unidades. A prótese com os dentes substituíveis foram analisados por 28 dentistas que responderam a um questionário sobre a percepção e aceitabilidade das cores dos incisivos centrais. A diferença de cor para quais 50% dos dentistas perceberam alterações cromáticas foi de 2,6 unidades de ΔE , e de 5,5 unidades de ΔE para aceitabilidade. Assim, as tolerâncias para a perceptibilidade foram significativamente menores que as de aceitabilidade.

Zhang et al. (2008) analisaram um cimento de ionômero de vidro contendo em sua composição Bi_2O_3 . Após o aquecimento da amostra, os autores observaram por difração de raios-X partículas de dispersas de bismuto metálico. Outra amostra também caracterizada, contendo aditivos oxidantes de fácil dissociação, como Sb_2O_3 , As_2O_3 e CeO_2 , demonstraram uma menor quantidade de íons metálicos na matriz do cimento. Foi sugerido que a presença de elevadas concentrações de oxigênio interferem no comportamento do óxido de bismuto, sendo seus efeitos visualmente perceptíveis.

Belobrov e Parashos (2011) descreveram o tratamento de uma fratura coronária com exposição pulpar utilizando o WMTA e o clareamento interno do elemento dentário após 16 meses do procedimento. O indivíduo de 12 anos foi atendido no hospital de Melbourne após 4 horas da ocorrência de fratura coronária do incisivo central superior direito, sendo submetido a uma pulpotomia parcial e recoberto com ProRoot WMTA. Após 5 meses, era evidente uma descoloração da coroa, próxima a deposição do material, e aos 17 meses a maturação apical foi comprovada mediante radiografia. Nesse período, foi realizado a remoção do WMTA e o clareamento interno com perborato de sódio por uma semana. No retorno da consulta o elemento foi restaurado, e acompanhado por um mês, sem alterações visíveis de cor. Assim, afirma-se que o WMTA sofreu alteração de cor internamente sem envolvimento significativo da dentina adjacente, que apresentou coloração normocrômica na mesma sessão da remoção do material, sendo desnecessário o clareamento. O uso do WMTA como material de

capeamento pulpar direto pode comprometer a zona estética devido ao seu potencial de descoloração.

Ioannidis et al. (2012) avaliaram as alterações cromáticas de dentes preenchidos com GMTA e WMTA na cavidade pulpar. Quarenta e cinco terceiros molares inferiores extraídos tiveram suas polpas extirpadas e, após a limpeza da câmara pulpar, as mesmas foram seladas até o nível do colo cervical com GMTA Angelus (n=15), WGTA Angelus (n=15) ou permaneceram vazias (n=15). A superfície vestibular das coras tiveram as cores mensuradas por meio de espectrofotometria, e analisados pelo sistema CIElab, antes do período experimental e após 1 semana, 1 mês, 2 meses, 3 meses e 4 meses da inserção dos materiais. O limite de alteração de cor perceptível ao olho humano foi considerado de $\Delta E = 3,7$. Ambos os cimentos apresentaram alterações no ΔE após a experimentação. O MTA cinza apresentou descoloração perceptível após 1 mês, com alterações maiores do Δa após 3 meses e menores no Δb regredindo de acordo com o tempo. O MTA branco demonstrou descoloração perceptível após 3 meses, com alterações do Δa e Δb menores que o cinza. As alterações observadas sugerem uma mudança de cor com tendência para o amarelo e azul em ambos os cimentos, sendo mais expressivo no GMTA.

Lenner et al. (2012) avaliaram e compararam a descoloração induzida por materiais que são utilizados em endodontia. Foram confeccionados 210 cavidades na dentina de dentes bovinos divididos em grupos (n=15), da seguinte maneira: grupo A, vazio; grupo B, sangue; grupo C, hidróxido de cálcio; grupo D, ApexCal; grupo E, UltracalXS; grupo F, Ledermix; grupo G, pasta triplo antibiótico; grupo H, MTA cinza; grupo I, MTA cinza com sangue; grupo J, MTA branco; grupo K, MTA branco com sangue; grupo L, cimento Portland (CP); grupo M, CP + sangue e grupo N, AH Plus. A cor das amostras foi mensurada nos intervalos de 0, 1 semana, 1 mês, 3 meses, 6 meses e 1 ano. Após 12 meses a maior descoloração foi observada no grupo F (Ledermix), seguido dos grupos D (ApexCal) e K (MTA branco com sangue). O MTA cinza apresentou descoloração desde as primeiras semanas e não mais se alterou. O CP demonstrou melhor estabilidade de cor, contudo em contato com o sangue apresentou alterações cromáticas.

Felman et al. (2012) avaliaram a descoloração da coroa dentária com o uso do MTA branco. Quarenta e quatro pré-molares extraídos por razão ortodôntica foram esvaziados e separados em dois grupos. O primeiro grupo foi preenchido com cimento ProRoot MTA na região cervical, com o ápice selado com algodão embebido em sangue humano (n=18) e o segundo nas mesmas condições citadas, porém com o algodão embebido com soro fisiológico

(n=18). Um grupo controle apenas com sangue e soro também foi confeccionado (n = 4 + 4). As mensurações das cores foram feitas antes da inserção dos materiais, após 1 e 35 dias, com o auxílio de uma câmera fotográfica digital e um software. O grupo controle com apenas presença de sangue apresentou alterações cromáticas, inicialmente com tendência para a cor vermelha e no tempo final para o cinza. Ambos os grupos com WMTA revelaram alterações cromáticas, sendo os maiores valores para esse cimento na presença de sangue. Este estudo provou que o WMTA altera a cor do elemento dentário desvitalizado e na presença de sangue esse efeito é exacerbado.

Subay et al. (2013) relataram casos de pulpotomia com MTA cinza, realizados entre os anos de 2005 e 2006 na Universidade de Istambul. Quatro pacientes entre oito e dez anos de idade apresentaram fraturas coronárias severas. Cinco incisivos permanentes superiores e um molar inferior responderam positivamente ao teste elétrico de sensibilidade pulpar, apenas o molar inferior teve exposição pulpar mecânica. Todos os elementos foram submetidos à pulpotomia com MTA. Após seis anos os pacientes foram reavaliados, sendo diagnosticados radiograficamente quatro casos de formação de ponte dentinária com polpa clinicamente sadia. Os dentes tratados mostraram descoloração da coroa. Assim o MTA pode ser usado como material alternativo em pulpotomia de dentes com rizogênese incompleta, porém a descoloração da coroa é uma complicação clínica.

Camilleri (2013) examinou a estabilidade de cor do MTA branco em contato com diversas soluções utilizadas na endodontia. Após manipulação e tempo de presa de dez corpos-de-prova cilíndricos (2 mm x 10 mm) do ProRoot MTA e de cimento Portland branco, os materiais foram imersos em água, solução de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio por 24 horas; pó de óxido de bismuto foi espatulado com as diferentes substâncias citadas. As amostras tiveram as cores mensuradas no início e término do experimento por um espectrofotômetro e fotografias digitais, a caracterização das partículas foi realizada por difração de raios-X e infravermelho. Os espécimes de MTA nas diferentes soluções apresentaram cores mais escuras que o Cimento Portland Branco ($p < 0,001$), enquanto este manteve a estabilidade de cor. O óxido de bismuto teve uma alteração visível de amarelo para preto e na análise por infravermelho evidenciou a presença de cloreto de sódio quando em contato com a solução de hipoclorito de sódio. Este estudo concluiu que se deve evitar o contato entre o hipoclorito de sódio e compostos que contenham óxido de bismuto, devido à formação de precipitado escuro, podendo alterar a cor do elemento dental.

Jang et al. (2013) avaliaram a alteração cromática dos elementos dentários após contato com o MTA e o efeito do clareamento interno após a mudança de cor. Trinta e dois incisivos superiores extraídos foram esvaziados e preparados endodonticamente. Os dentes foram divididos em quatro grupos, com o selamento do terço coronário com ProRoot MTA branco, MTA branco Angelus, Endocem e um grupo controle sem cimento. Após a restauração, os conjuntos foram imersos em salvia artificial por duas semanas. A mensuração da cor das amostras foi realizada nos tempos de 1, 2, 4, 8 e 12 semanas com o uso do espectrofotômetro. Após 12 semanas, os materiais foram removidos da região, e os elementos dentários receberam um clareamento interno por uma semana com o uso de perborato de sódio e peróxido de hidrogênio a 3%. A alteração de cor foi significativa em todos os grupos, sendo que o ProRoot e Angelus revelaram valores crescentes de ΔE ao longo do tempo. Após o clareamento interno, não houve mudanças significativas de coloração. A remoção do cimento após a terapêutica contribuiu de maneira mais eficaz que o clareamento interno.

Marciano et al. (2013) buscaram identificar a relação entre o aumento da radiopacidade do cimento à base de silicato de cálcio (CSC) fornecida por diferentes concentrações de óxido de bismuto (OB) e a alteração de cor do material após 24 horas, 7 e 30 dias de manipulação. Foram confeccionados três corpos-de-prova cilíndricos (1 mm x 10 mm) de seis grupos de cimento contendo 0%, 15%, 20%, 30%, 50% de óxido de bismuto e o MTA como grupo controle para o teste de radiopacidade e dez (2mm x 10mm) para a avaliação da cor. O limite de alteração de cor perceptível ao olho humano foi considerado de $\Delta E < 4,0$. Todos os cimentos apresentaram valores de ΔE maiores que 4, sendo maior para o MTA após 7 dias e para o CSC após 30 dias. O Δa foi positivo para todas as amostras indicando uma tendência ao vermelho. O MTA e o CSC apresentaram um Δb negativo, indicando maior deslocamento para a cor azul. O MTA apresentou ΔL elevado após 7 dias e CSC/OB 50% menor. O aumento de OB diminuiu o ΔE . Os resultados sugeriram que o OB aumenta a radiopacidade do cimento conforme as diferentes concentrações, contudo não é o único responsável pela alteração de cor, podendo ser influenciado por outros fatores.

Vallés et al. (2013) avaliaram a estabilidade de cor de cinco cimentos à base de silicato. Utilizaram quinze amostras de cada grupo contendo o ProRoot WMTA, Angelus WMTA, cimento Portland branco (PC) puro e com a adição de óxido de bismuto, além do Biodentine, aos quais foram expostos a diferentes condições de luz e oxigênio. Foram analisados por espectrofotometria após 0, 120 segundos e 5 dias de tratamento. Os materiais não irradiados, assim como os que ficaram em contato com oxigênio, mantiveram estabilidade

de cor após o período experimental. Porém, os grupos irradiados e que não continham oxigênio sofreram alterações de cor, principalmente o cimento Portland com óxido de bismuto e os agregados trióxidos minerais. Os autores concluíram que o Biodentine e o cimento Portland puro demonstraram maior estabilidade de cor em um ambiente anaeróbico e aquecido, similar às condições clínicas.

Marciano et al. (2014) investigaram a mudança de cor induzida pelo MTA branco Angelus e cimento Portland com acréscimo de dois diferentes radiopacificadores em contato com o colágeno e o metacrilato, precursores dos compósitos dentinários. Cinco grupos (n=10) de dentes bovinos contendo cavidades de 1,5mm foram confeccionados; o grupo controle negativo não foi preenchido, os demais tiveram como material base WMTA Angelus, cimento Portland com 20% de óxido de zircônio (OZ), CP com 20% de tungstato de cálcio, e pasta antibiótica sendo restaurados com resina composta. As avaliações de cores foram feitas após 24 horas, 15 e 30 dias. Uma amostra de cada agente radiopacificador foi manipulada em uma solução contendo colágeno e metacrilato, sendo incubados por 72 horas. O ΔE apresentou alterações em todos os grupos avaliados. Houve maior luminosidade para o CP/OZ 20% em comparação com o WMTA Angelus ($p < 0,05$). Os dentes restaurados com WMTA Angelus exibiram visualmente coloração acinzentada no final do experimento assim como o óxido de bismuto exibiu mudança de cor visual quando em contato com o colágeno. Não houve alterações de cor com os outros materiais. Dessa forma, o óxido de bismuto em contato com o colágeno desempenha um importante na mudança de cor, e esta pode estar associado ao escurecimento do WMTA.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obter um agregado trióxido mineral (MTA) a partir da incorporação de diferentes agentes radiopacificadores ao cimento Portland, com propriedades físicas mais adequadas.

3.2 Objetivos Específicos

Caracterizar, por meio de microscopia eletrônica de varredura, as partículas e a superfície dos cimentos Portland cinza e branco com adição de diferentes agentes radiopacificadores (óxido de bismuto, óxido de zircônio, subcarbonato de bismuto e sulfato de bário). Além disso, este estudo também se propõe a avaliar outras propriedades físicas destes materiais como: tempo de presa inicial, resistência à compressão, microdureza superficial (Vickers), radiopacidade e alteração cromática.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o presente estudo, foram manipuladas dez formulações distintas de agregado trióxido mineral no Laboratório de Pesquisa Multiusuário da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (FAODO/UFMS), conforme o Quadro 1.

Quadro 1 – Grupos experimentais e agentes radiopacificadores

Grupo	Tipo de cimento	Agente radiopacificador	Fórmula molecular
1		Sem agente	—————
2		óxido de zircônio	ZrO ₂
3	Portland cinza	óxido de bismuto	Bi ₂ O ₃
4		subcarbonato de bismuto	Bi ₂ O ₂ (CO ₃)
5		sulfato de bário	BaSO ₄
6		Sem agente	—————
7		óxido de zircônio	ZrO ₂
8	Portland branco	óxido de bismuto	Bi ₂ O ₃
9		subcarbonato de bismuto	Bi ₂ O ₂ (CO ₃)
10		sulfato de bário	BaSO ₄

4.2 Caracterização dos cimentos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram selecionados, de cada grupo experimental, um corpo-de-prova cisalhado do teste de resistência à compressão e 1g do pó sem que tivesse sido previamente hidratado.

Os espécimes foram fixados, com fita adesiva dupla face de carbono própria para montagem para observação em MEV, em *stubs* metálicos circulares e levados ao aparelho metalizador para serem recobertos por uma camada de 70 nm de liga de ouro-paládio. A caracterização foi realizada em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 5410 (JEOL Ltda, Tóquio, Japão) com 30 kV. Os espécimes foram avaliados, nas superfícies internas e externas, em visão panorâmica (35x) para localização das áreas representativas. Posteriormente, foi realizada análise qualitativa da ultra-estrutura, das porções interna e externa dos cimentos estudados, com ampliações de 1.000x, 10.000 e 50.000x e também

análise das imagens geradas por elétrons retroespalhados para detecção das partículas dos agentes radiopacificadores, com maior peso atômico.

4.3 Preparo dos cimentos hidratados

Para o preparo de cada amostra foi realizada a pesagem dos cimentos Portland cinza e branco e dos agentes radiopacificadores, em balança semianalítica eletrônica de precisão (Ohaus Corp., Pine Brook, NJ, EUA) seguindo as proporções em massa de 80% de cimento e 20% de material radiopacificador. Todos os agentes radiopacificadores utilizados foram da marca Synth (Diadema, SP, Brasil). A mistura dos componentes foi realizada manualmente, em gral e pistilo cerâmicos.

A manipulação dos cimentos, no momento de realização dos testes, foi na proporção pó/líquido (3:1, massa), a mesma proporção recomendada pelo fabricante do MTA Angelus, ou seja, 1g de pó para 0,33 mL de água destilada, com o auxílio de uma micropipeta monocanal de volume variável (Digipet, Curitiba, PR, Brasil). O pó foi incorporado à água destilada aos poucos, com a ajuda de uma espátula metálica número 24 flexível (SS White/Duflex, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), sendo submetido à espatulação vigorosa, sobre uma placa de vidro lisa e limpa com 20 mm de espessura. Após a obtenção de uma consistência homogênea, o cimento foi introduzido nos diferentes moldes propostos para cada teste físico e químico, com o auxílio de uma espátula de inserção e um calcador endodôntico (SS White/Duflex, Rio de Janeiro, RJ, Brasil).

As repetições mínimas realizadas para cada grupo foram determinadas de acordo com as necessidades de cada teste realizado, através de análise de poder baseado em pilotos.

4.4 Tempo de presa inicial

Após a manipulação e homogeneização dos cimentos, cinco corpos-de-prova de cada grupo foram colocados em anéis de *teflon* circulares com 2 mm de altura e 10 mm de diâmetro interno, dispostos sobre uma placa de vidro, tendo os tempos de presa inicial aferidos a cada cinco minutos através de uma agulha de Gilmore com ¼ de libra (113,4 gramas) e ponta com diâmetro de 1 mm, até que a marcação ficasse em forma de meia-lua e não mais na forma da agulha, indicando a presa inicial do material.

Nos intervalos entre as medições, os corpos-de-prova ficaram armazenados em sistema fechado a 37° C e 100% de umidade relativa do ar. Os resultados, registrados em minutos, foram submetidos à análise estatística paramétrica (*one-way* ANOVA), complementada por teste de Dunnett ($\alpha=0,05$).

4.5 Resistência à compressão

Este experimento seguiu a metodologia proposta por Nekoofar et al. (2007), com a confecção de 10 corpos-de-prova para cada grupo experimental, utilizando moldes circulares de *teflon* medindo 6mm de altura por 4 mm de diâmetro interno.

Os moldes preenchidos foram levados a uma câmara com 100% de umidade a 37°C durante 96 horas. Após este período, as amostras foram retiradas do ambiente controlado e tiveram suas superfícies desgastadas por lixas d'água de granulação 600 e 1200 (3M do Brasil, Sumaré, SP, Brasil).

Após o desgaste, as amostras foram removidas dos moldes e levadas à máquina universal de ensaios (Instron, modelo 1334, Instron Corp., Canton, MA) dotada de um acessório construído especialmente para possibilitar o encaixe da amostra na célula de carga. A compressão foi realizada com velocidade de 1 mm.min⁻¹, durante 30 segundos, sendo os resultados obtidos expressos em Mpa e submetidos à análise estatística paramétrica (ANOVA), complementada por teste de Dunnett ($\alpha=0,05$).

4.6 Microdureza Vickers

Após a mistura, os materiais foram colocados em moldes circulares de resina acrílica (Clássico Jet 440 GRS Rosa, São Paulo, SP, Brasil) com 4mm de diâmetro e 6mm de altura, sendo confeccionados 12 corpos-de-prova para cada grupo. Os moldes foram levados para uma câmara com 100% de umidade a 37°C durante 96 horas. Após este período, as amostras foram retiradas do ambiente úmido e tiveram suas superfícies desgastadas manualmente com lixas d'água de granulação 600 e 1200 (3M do Brasil, Sumaré, SP, Brasil).

Para a medição da microdureza, a superfície de cimento polido foi levada a um microdurômetro (Shimadzu HMV-2, Kyoto, Japão), onde o penetrador de diamante fazia uma indentação (mossa) em forma de losango sobre a superfície da amostra utilizando uma carga de 5N durante 30s, conforme preconizado por Nekoofar et al. (2007). Foram realizadas três indentações para cada amostra em distâncias maiores que 1 mm entre elas, e calculado o valor

da microdureza em cada indentação, obtendo-se a média entre as três leituras, representado o valor da microdureza superficial da amostra, expressos em Vickers Hardness Number (VHN). Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística paramétrica (ANOVA), complementada por teste de Dunnett ($\alpha=0,05$).

4.7 Radiopacidade

Foram confeccionados cinco corpos-de-prova para cada grupo experimental. Após a manipulação e homogeneização, os materiais foram inseridos em anéis metálicos medindo 1 mm de altura por 10 mm de diâmetro interno, sendo levados à estufa a 37°C e 100% de umidade relativa do ar por 96 horas.

Um penetrômetro (escada) de alumínio com espessura variando de 1 a 10 mm, em degraus uniformes de 1 mm (ANSI/ADA 2000), foi utilizado para as exposições radiográficas. O sensor do sistema de radiografia digital (RVG 6100, Kodak, USA), foi usado para coletar simultaneamente imagens de cada grupo, após irradiação com um aparelho de raio-X (Spectro 70x, Dabi Atlante, Brasil) com a distância foco-objeto de 30 cm e tempo de exposição de 0,2 s, recomendado pelo fabricante para radiografia digital em placa de fósforo.

Após as tomadas radiográficas, as imagens geradas foram gravadas em computador e analisadas por *software* (Fiji ImageJ, USA). Na análise, toda a região do corpo-de-prova foi selecionada e uma média dos valores de tons de cinza da imagem, representando a densidade radiográfica, foi obtida. Este valor foi comparado com a imagem da escala de alumínio e, através de regressão linear, foi possível determinar a radiopacidade do material expresso em milímetros de alumínio (mm/Al). A partir destes resultados, foi realizada a análise estatística paramétrica (ANOVA), complementada por teste de Dunnett ($\alpha=0,05$).

4.8 Alteração Cromática

Foram confeccionados doze corpos-de-prova para cada grupo experimental. Após a manipulação e homogeneização, os materiais foram inseridos em anéis metálicos contendo 1,0 mm de altura por 10 mm de diâmetro interno, sendo levados a estufa 37°C e 100% de umidade relativa do ar.

Após 96 horas, os corpos-de-prova foram divididos aleatoriamente em quatro grupos distintos, dependendo do tipo de tratamento que receberiam. O primeiro tratamento permitia que os espécimes ficassem expostos à luz ambiente, sob a bancada no laboratório, durante 120

horas. No segundo tratamento, as amostras foram imersas em glicerina pura por 15 minutos, visando bloquear o contato da amostra com o oxigênio (como em Vallés et al., 2013), e expostas a luz ambiente durante todo o período experimental. O terceiro tratamento manteve os espécimes na estufa a 37°C (sem receber luz) e 100% de umidade relativa do ar e, no quarto tratamento, as amostras eram imersas em glicerina pura por 15 minutos e levadas a estufa a 37°C e 100% de umidade relativa do ar.

Os valores de cor foram registrados por um único operador, que utilizou um espectrofotômetro (Shade Eye NCC®; Shofu, Kyoto, Japão). As medições foram realizadas posicionando o espectrofotômetro a 2 mm das amostras sob a luz constante do laboratório. O instrumento foi calibrado antes das medições para cada amostra, de acordo com as recomendações do fabricante.

Cada corpo-de-prova foi mensurado três vezes nos tempos zero e após 120 horas de experimento, obtendo assim as coordenadas de cores referentes ao tempo inicial (L_1 , a_1 e b_1) e ao tempo final de 120 horas (L_2 , a_2 , b_2), que foram incluídos na seguinte fórmula, sugerida pelo sistema CIELab (Commission Internationale de l'Eclairage, 1978):

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$

Onde:

ΔE representa a variação de cor;

L_1 é o parâmetro de luminosidade inicial do corpo de prova;

L_2 é o parâmetro de luminosidade final do corpo de prova;

a_1 é o parâmetro de cor no eixo vermelho-verde inicial do corpo de prova;

a_2 é o parâmetro de cor no eixo vermelho-verde final do corpo de prova;

b_1 é o parâmetro de cor no eixo amarelo-azul inicial do corpo de prova;

b_2 é o parâmetro de cor no eixo amarelo-azul final do corpo de prova.

Assim, o ΔE expressa uma diferença de cor sofrida pelo corpo, sem indicar o sentido da mudança.

Os resultados dos componentes L , a e b foram registrados, bem como a diferença de cor. A partir destes resultados, foi realizada a análise estatística paramétrica (ANOVA), complementada por teste de Dunnett ($\alpha=0,05$).

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos cimentos por meio de microscopia eletrônica de varredura

Cada um dos grupos experimentais foi observado ao microscópio eletrônico de varredura, produzindo imagens que caracterizavam as partículas dos cimentos secos e hidratados. Foram também produzidas imagens por retroespalhamento de elétrons para detecção do material radiopacificador. Estas fotomicrografias encontram-se reproduzidas nas Figuras 1 a 20.

Figura 1 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza puro (grupo 1). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

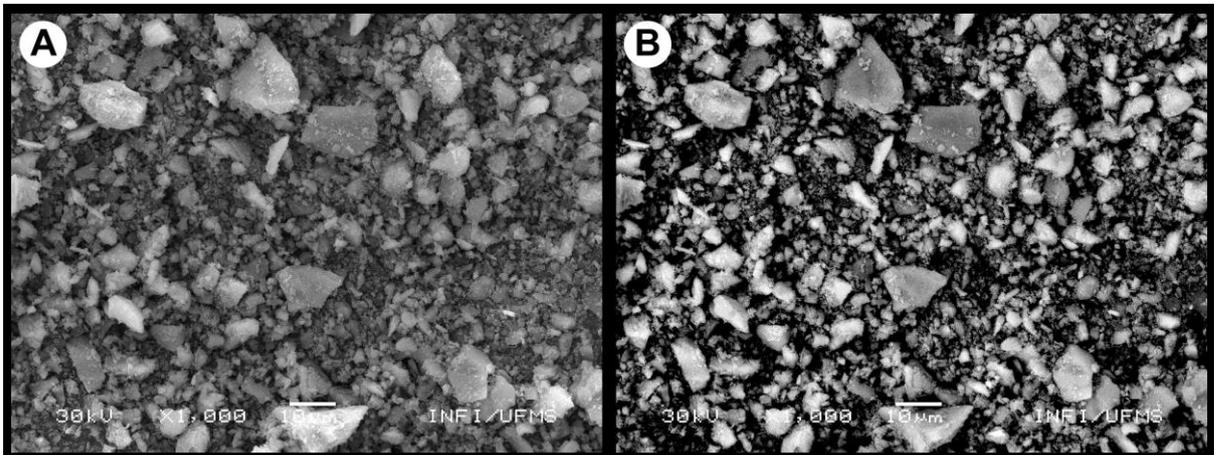
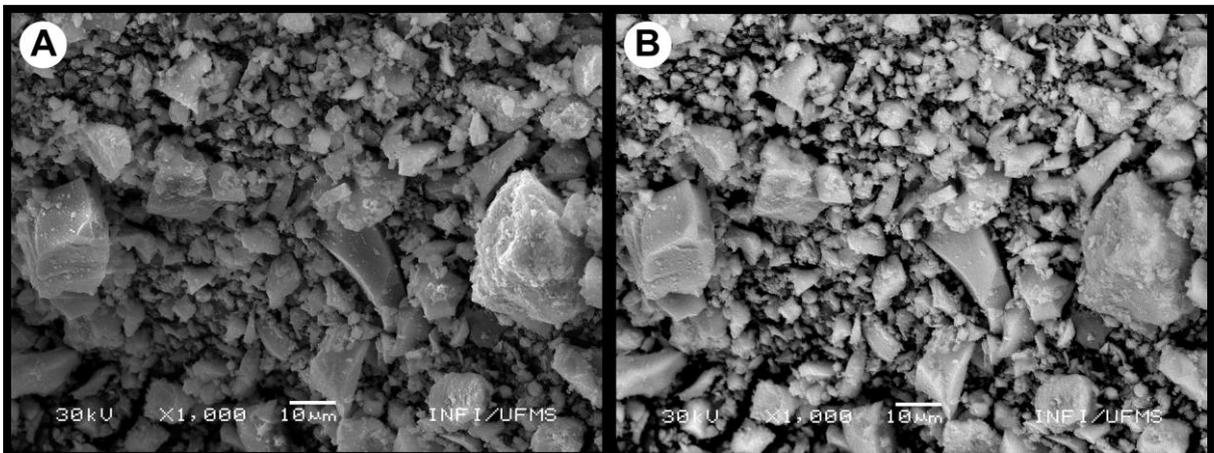


Figura 2 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco puro (grupo 6). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



A análise do pó do cimento Portland cinza (Figura 1a) evidenciou partículas de tamanho variável, que atingiam até cerca de 10 µm de diâmetro. O mesmo não é observado no cimento Portland branco (Figura 2b), que apresentou partículas maiores, com diferentes formatos. As imagens por retroespalhamento (Figuras 1b e 2b) revelaram a presença de substâncias de peso molecular semelhantes em ambos os materiais.

Figura 3 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza puro hidratado (grupo 1). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

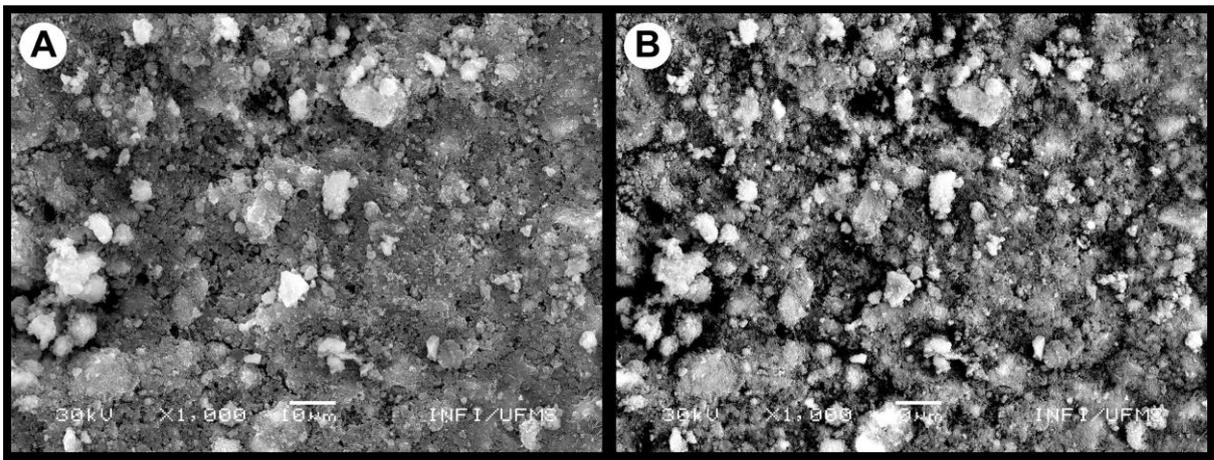
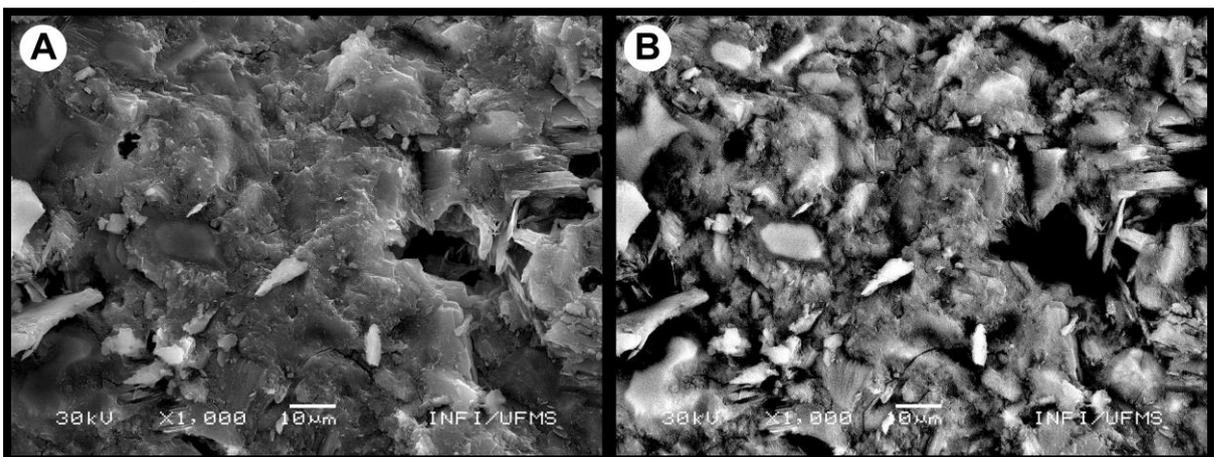


Figura 4 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco puro hidratado (grupo 6). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



A imagem do cimento Portland cinza puro hidratado (Figura 3) apresentou a formação de aglomerados e alguns poros. Outro comportamento foi observado no cimento Portland branco (Figura 4), onde as partículas se uniram para a formação de uma matriz amorfa evidente, com a presença de poros mais dispersos.

Figura 5 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 3). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

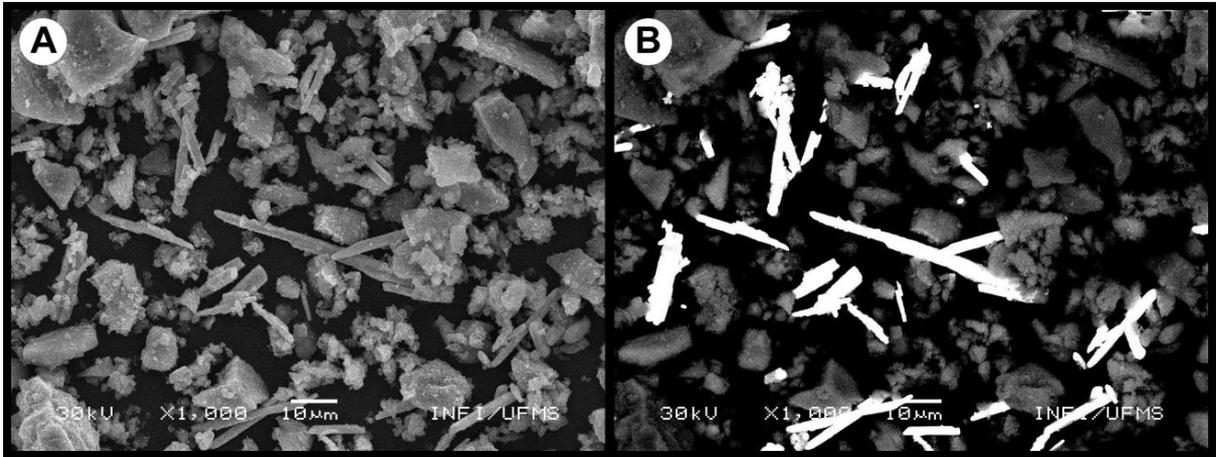
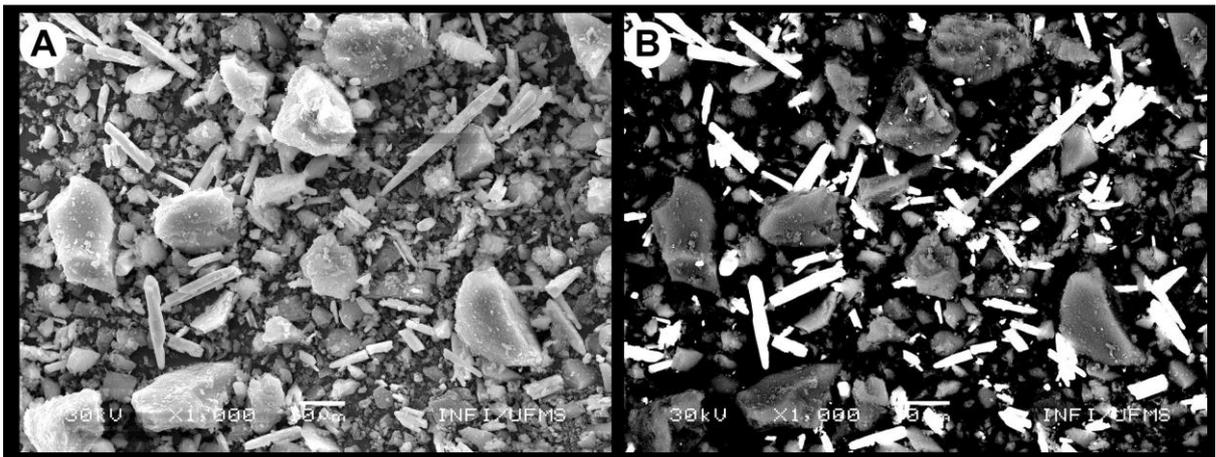


Figura 6 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 8). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



Na caracterização do pó do cimento Portland cinza e branco com adição de 20% óxido de bismuto (grupos 3 e 8), apresentados nas Figuras 5 e 6, pode-se perceber a natureza granular do cimento, com partículas angulares que variam em diâmetro de cerca de 3 a 20 μm . As imagens produzidas pela detecção de elétrons retroespalhados mostraram que o agente radiopacificador possuía formato de agulha, podendo atingir até cerca de 50 μm em seu longo eixo, tendendo a ficar desaglomerado entre o pó do cimento.

Figura 7- Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 3) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

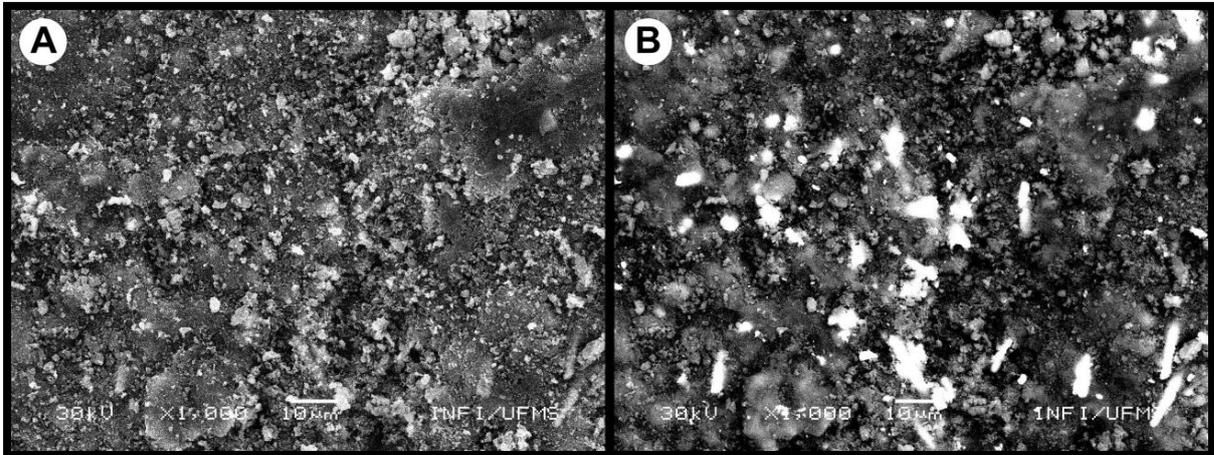
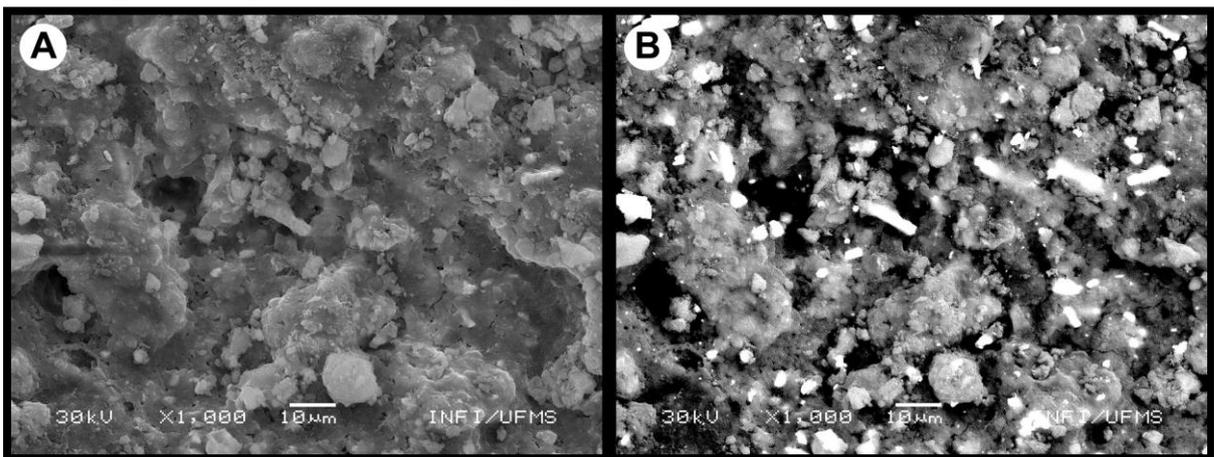


Figura 8- Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de bismuto (grupo 8) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



Na caracterização do cimento Portland cinza e branco com adição de 20% óxido de bismuto hidratados (grupos 2 e 8), apresentado nas Figuras 7 e 8, observou-se que os materiais produziram uma matriz granular bastante irregular. O agente radiopacificador sofreu uma mudança de formato, com diminuição acentuada do comprimento das estruturas em forma de agulha e uma dispersão maior no corpo do cimento, com uma distribuição razoavelmente uniforme.

Figura 9- Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 2). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

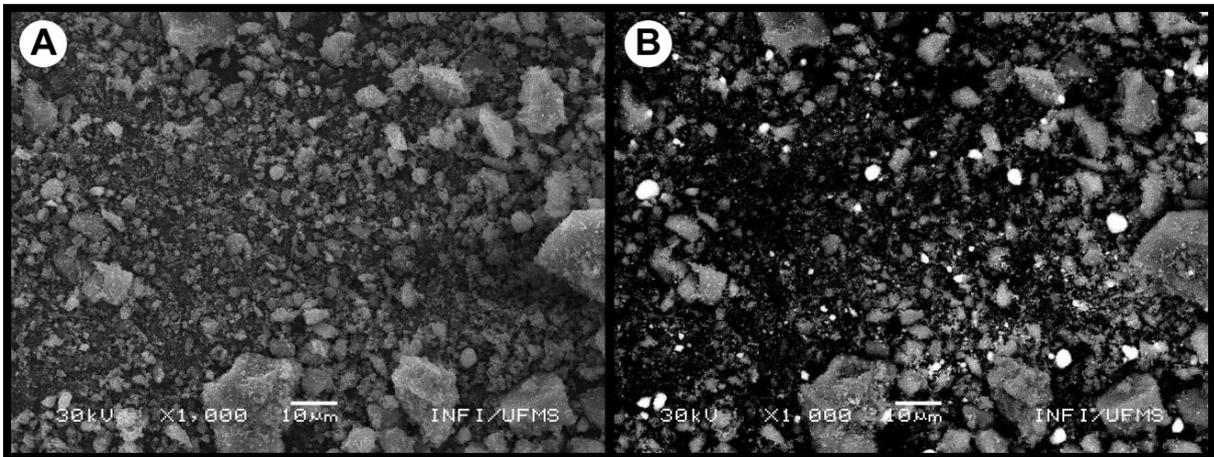
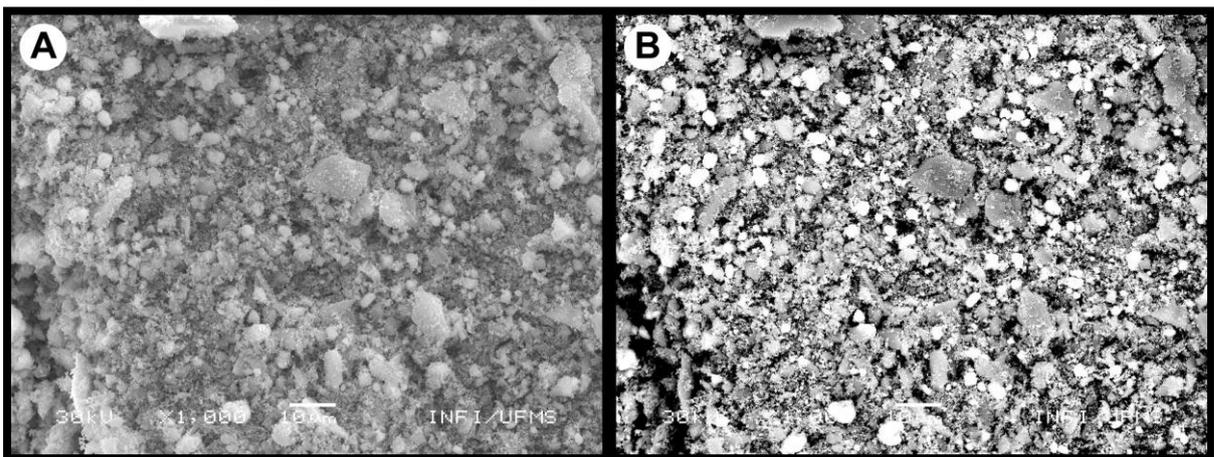


Figura 10 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 7). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



Através da análise das Figuras 9 e 10, observa-se que o aspecto do agente radiopacificador é granular e de pequenas proporções (em torno de 5 μm ou menos), com uma distribuição uniforme deste, sem a formação de aglomerados.

Figura 11 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 2) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

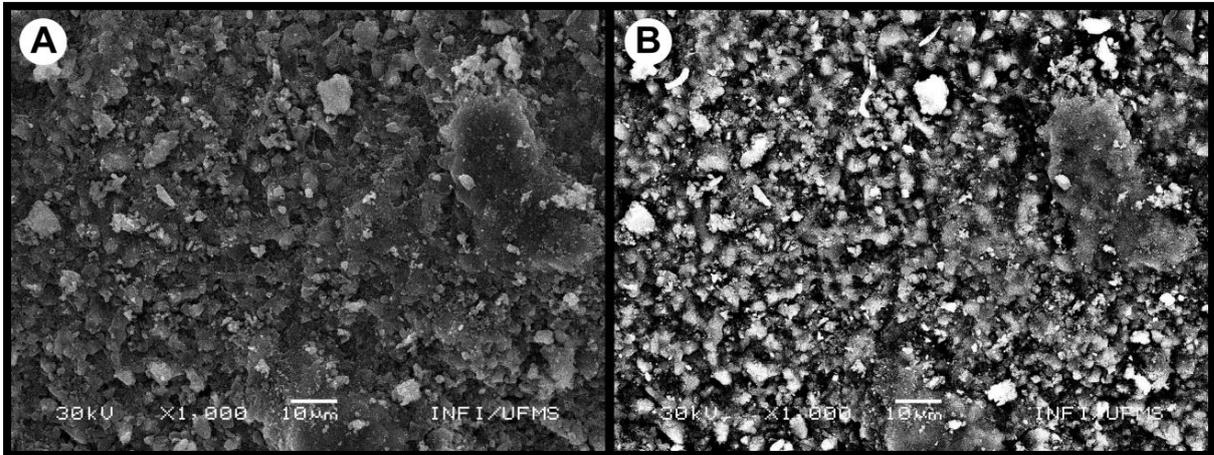
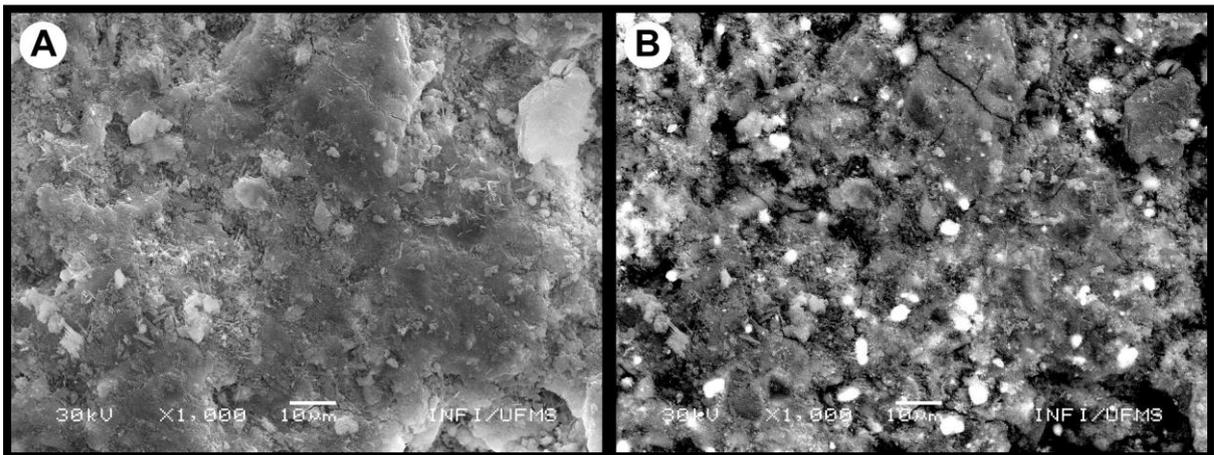


Figura 12 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de óxido de zircônio (grupo 7) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



As Figuras 11 e 12 mostraram um arranjo de fases mais uniforme do que no cimento Portland com adição de óxido de bismuto (grupo 1 e 8), com o agente radiopacificador distribuído entre a matriz do cimento, que se apresenta com natureza amorfa, como nos outros grupos experimentais.

Figura 13 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 4). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

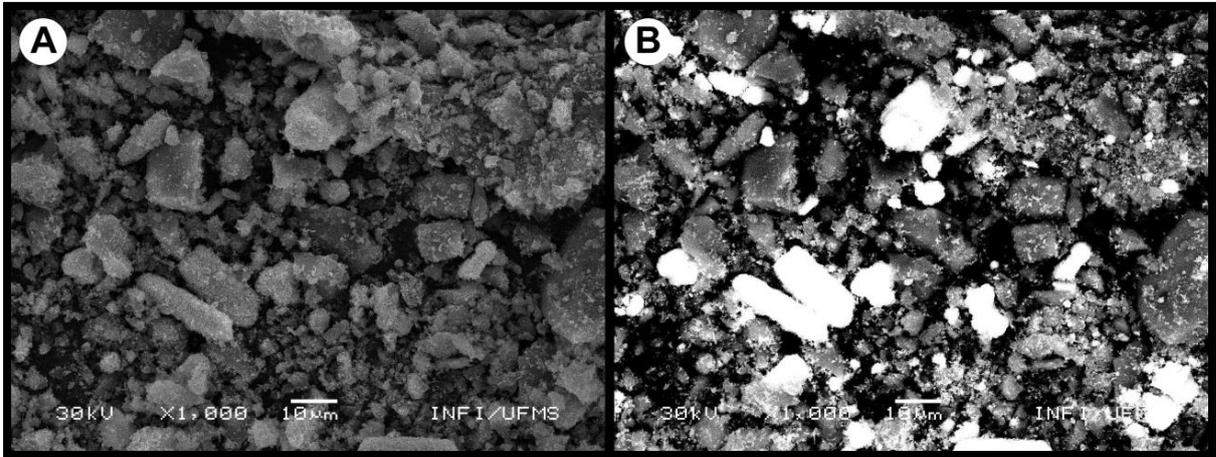
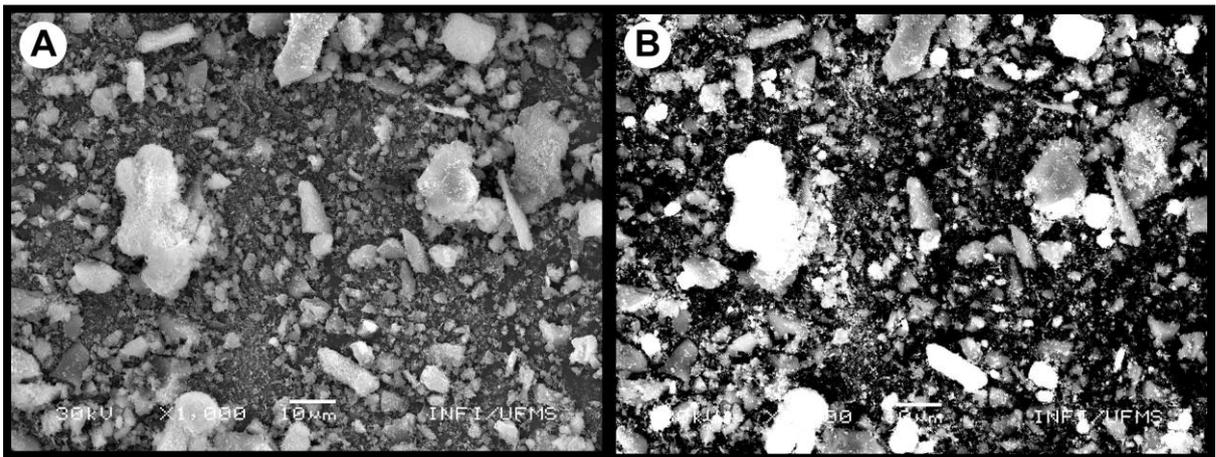


Figura 14 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 9). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



O subcarbonato de bismuto possui grânulos maiores do que os outros agentes radiopacificadores testados, com tamanho que pode chegar até a cerca de 20 μm . Apesar de não formar aglomerados, o tamanho maior das partículas faz com que o material radiopaco se concentre em algumas regiões da imagem observada.

Figura 15 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 4) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

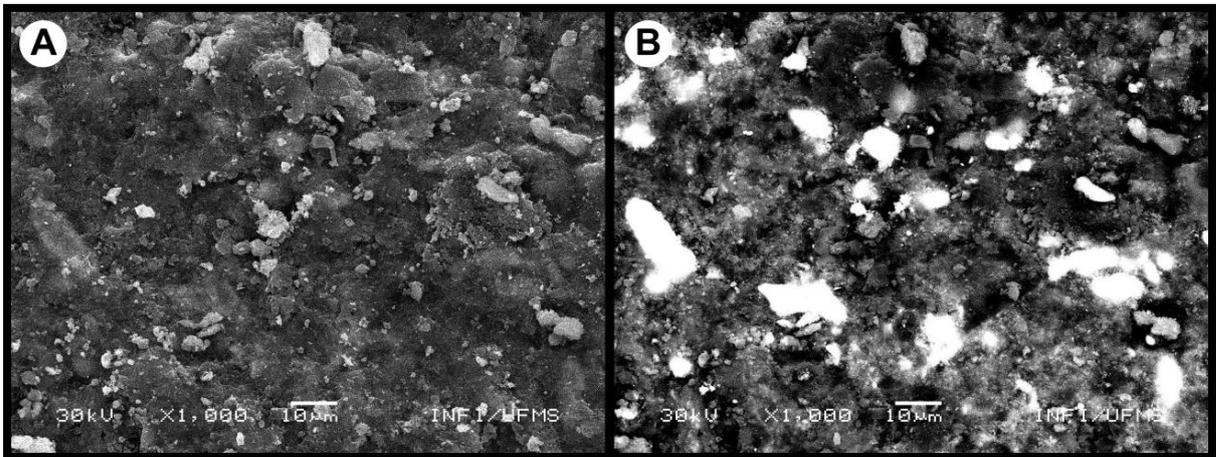
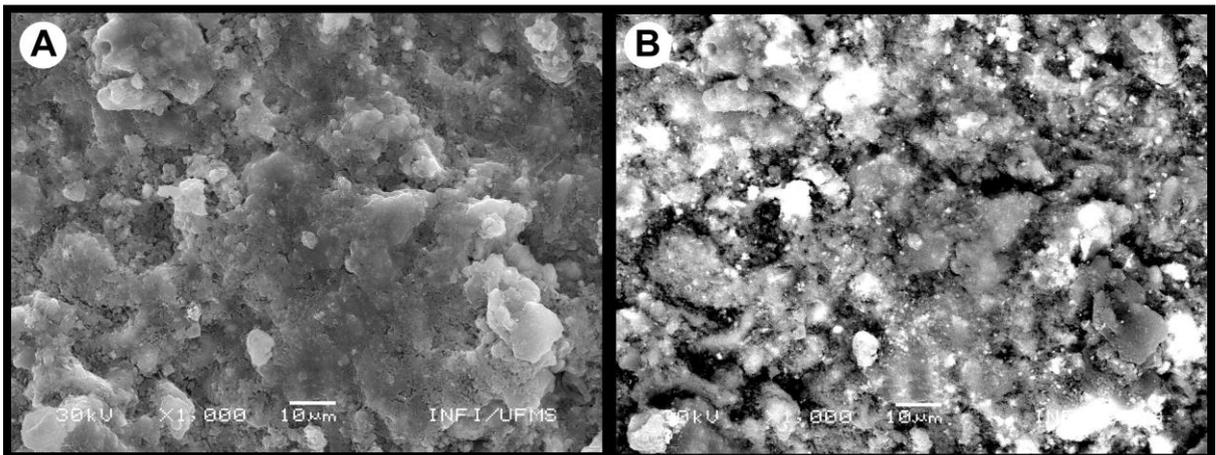


Figura 16 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de subcarbonato de bismuto (grupo 9) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



O subcarbonato de bismuto aparentemente sofreu uma dispersão na matriz do cimento Portland, mostrando distribuição uniforme no corpo-de-prova. Mesmo assim, apresenta tamanho de grande dimensões com relação às partículas da matriz.

Figura 17 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland cinza com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 5). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

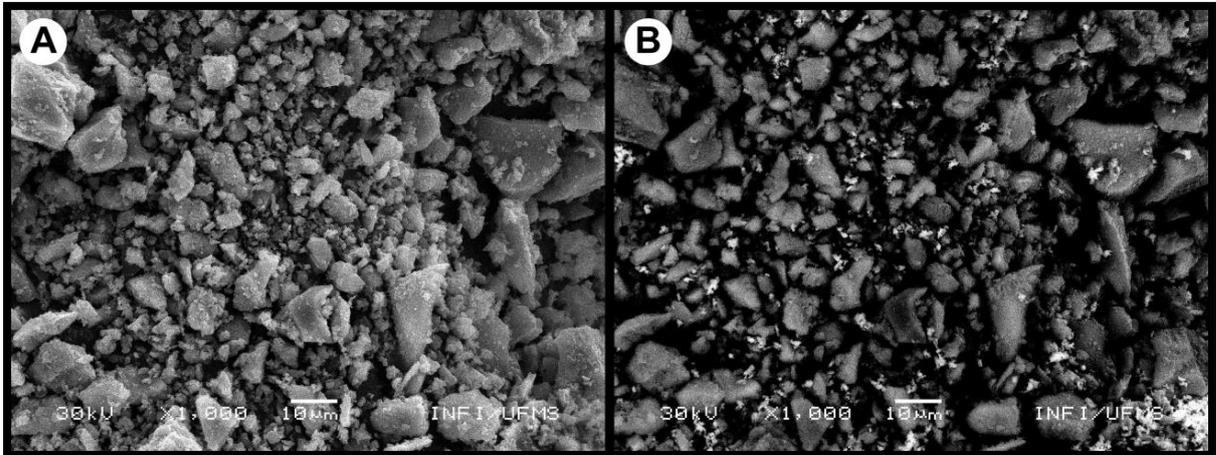
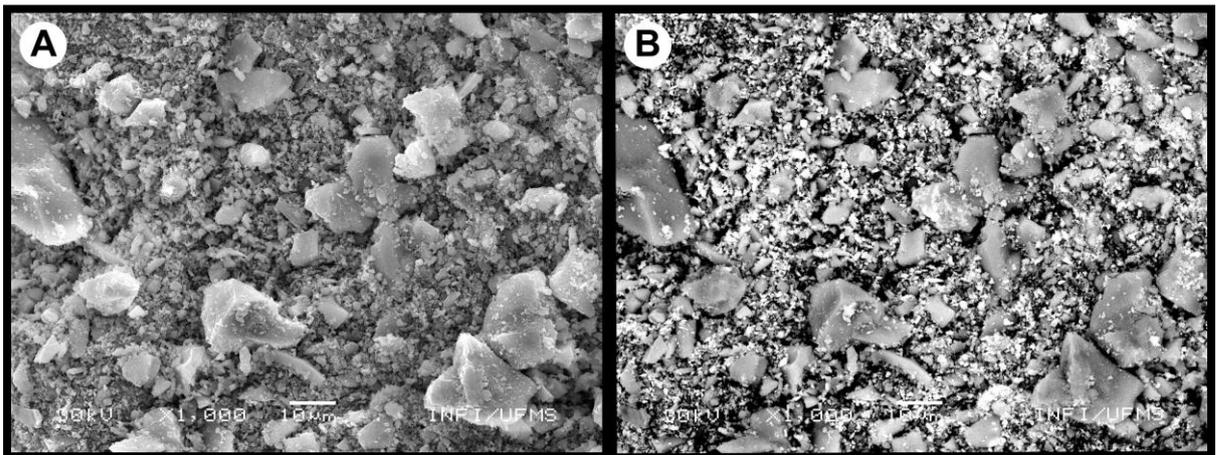


Figura 18 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do pó de cimento Portland branco com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 10). A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



As partículas de sulfato de bário foram caracterizadas como pequenas, geralmente menores que 1 μm , permitindo uma distribuição bastante uniforme entre o pó do cimento Portland cinza e branco.

Figura 19 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland cinza com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 5) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.

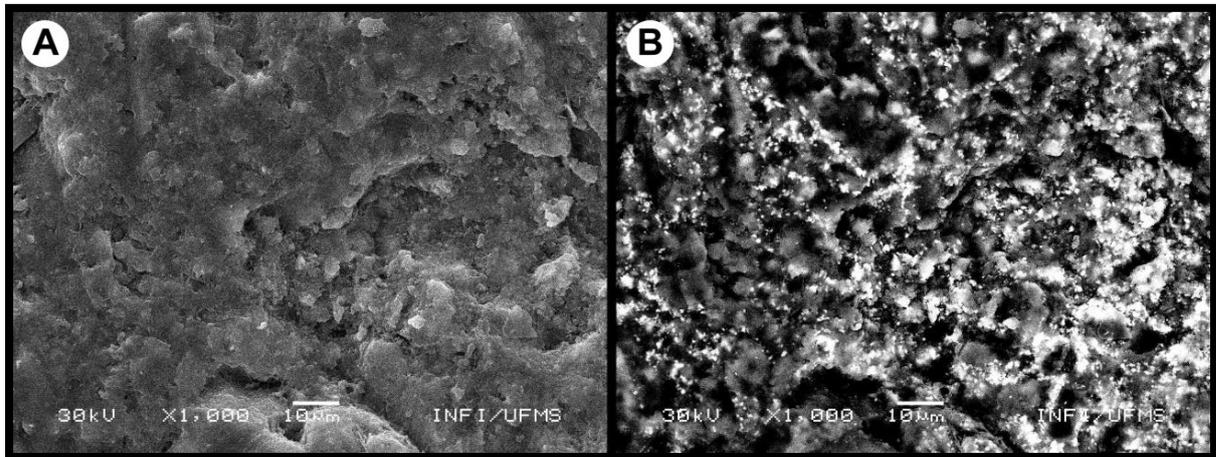
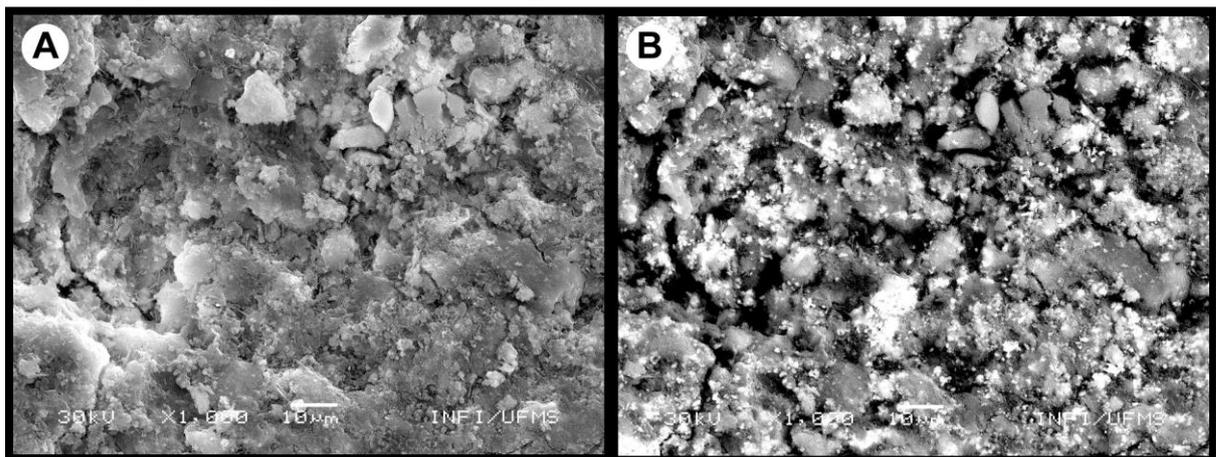


Figura 20 - Fotomicrografia eletrônica de varredura do cimento Portland branco com adição de 20% de sulfato de bário (grupo 10) hidratado. A) imagem produzida a partir de elétrons secundários; B) imagem produzida a partir de elétrons retroespalhados.



O cimento Portland hidratado cinza e branco com adição de 20% de sulfato de bário (Figura 19 e 20) mostrou uma distribuição bastante homogênea deste agente radiopacificador, que permeou a matriz de cimento Portland formando pequenos agregados após a hidratação.

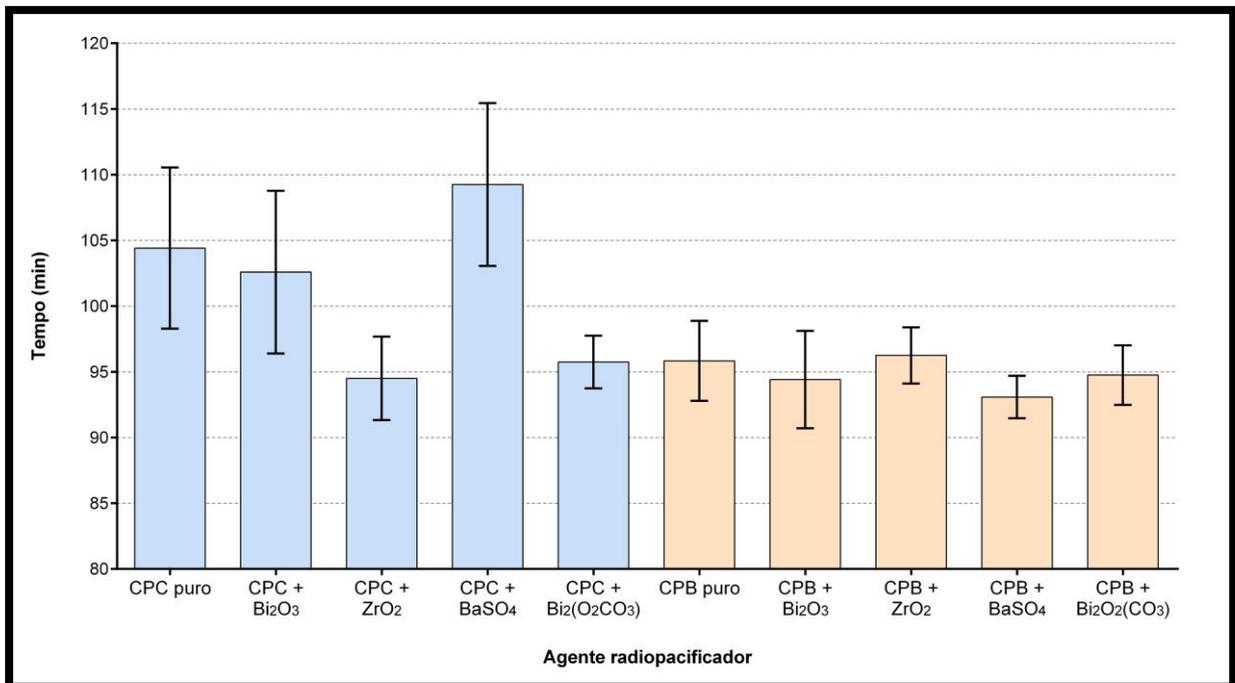
5.2 Tempo de presa inicial

Os resultados do teste de tempo de presa referentes ao cimento Portland cinza e branco são apresentados na Tabela 4. O Gráfico 1 ilustra estes dados de forma pictórica para melhor visualização.

Tabela 4 – Tempo de presa do cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB) associado aos diferentes agentes radiopacificadores expressos em minutos.

Cimento Portland	Puro	Bi ₂ O ₃	ZrO ₂	Bi ₂ O ₂ (CO ₃)	BaSO ₄
CPC	104,4 ± 6,2	102,6 ± 6,1	94,5 ± 3,1	95,75 ± 2	109,3 ± 6,1
CPB	95,83 ± 3	94,42 ± 3,7	96,25 ± 2,1	94,75 ± 2,2	93,8 ± 1,6

Gráfico 1- Tempo de presa do cimento Portland cinza e branco com adição de agentes radiopacificadores, expresso em minutos.



O CPC e o CPB sem adição de agentes radiopacificadores apresentaram tempos de presa inicial distintos ($p < 0,001$), com menores valores obtidos pelo cimento branco. A adição de Bi₂O₃ aos cimentos puros não afetou seus tempos de presa ($p > 0,05$), porém o CPC sofreu uma redução significativa desta propriedade quando ZrO₂ ou Bi₂O₃(CO₃) eram adicionados,

ao contrário do BaSO₄, que causava um retardo no tempo de presa ($p < 0,05$). O CPB não apresentou alterações significativas, independentemente do agente radiopacificador utilizado ($p < 0,05$).

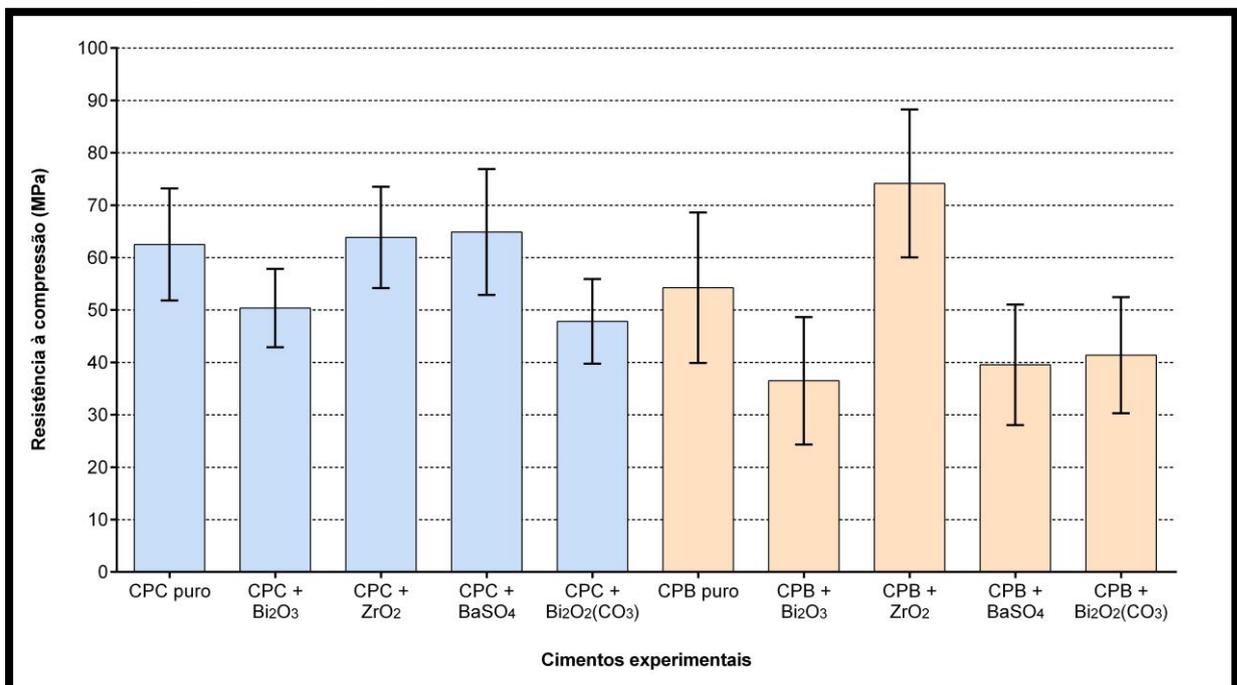
5.3 Resistência à compressão

Os resultados do teste de compressão referentes ao cimento Portland cinza e branco estão apresentados na Tabela 5, sendo ilustrados no Gráfico 2.

Tabela 5 – Valores obtidos do teste de resistência à compressão do cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB) associado aos diferentes agentes radiopacificadores, expressos em Megapascal (MPa).

Cimento Portland	Puro	Bi ₂ O ₃	ZrO ₂	Bi ₂ O ₂ (CO ₃)	BaSO ₄
CPC	62,5 ± 10,7	50,37 ± 7,4	63,8 ± 9,6	47,8 ± 8,0	64,8 ± 12
CPB	54,24 ± 14,3	36,4 ± 12,7	74,1 ± 14,2	41,38 ± 11	39,5 ± 11,4

Gráfico 2- Resistência à compressão do cimento Portland cinza e branco com adição de agentes radiopacificadores, expressa em MPa.



Não foram detectadas diferenças significativas entre os valores de compressão dos CPC e CPB puros. Entretanto, quando Bi₂O₃ ou Bi₂O₂(CO₃) eram adicionados a estes

cimentos, causavam uma redução significativa da resistência à compressão em relação ao cimento puro ($p < 0,05$), o que não ocorria com o ZrO_2 ou o $BaSO_4$. A adição de ZrO_2 ao CPB aumentou significativamente sua resistência à compressão quando comparado ao CPB puro ($p < 0,01$).

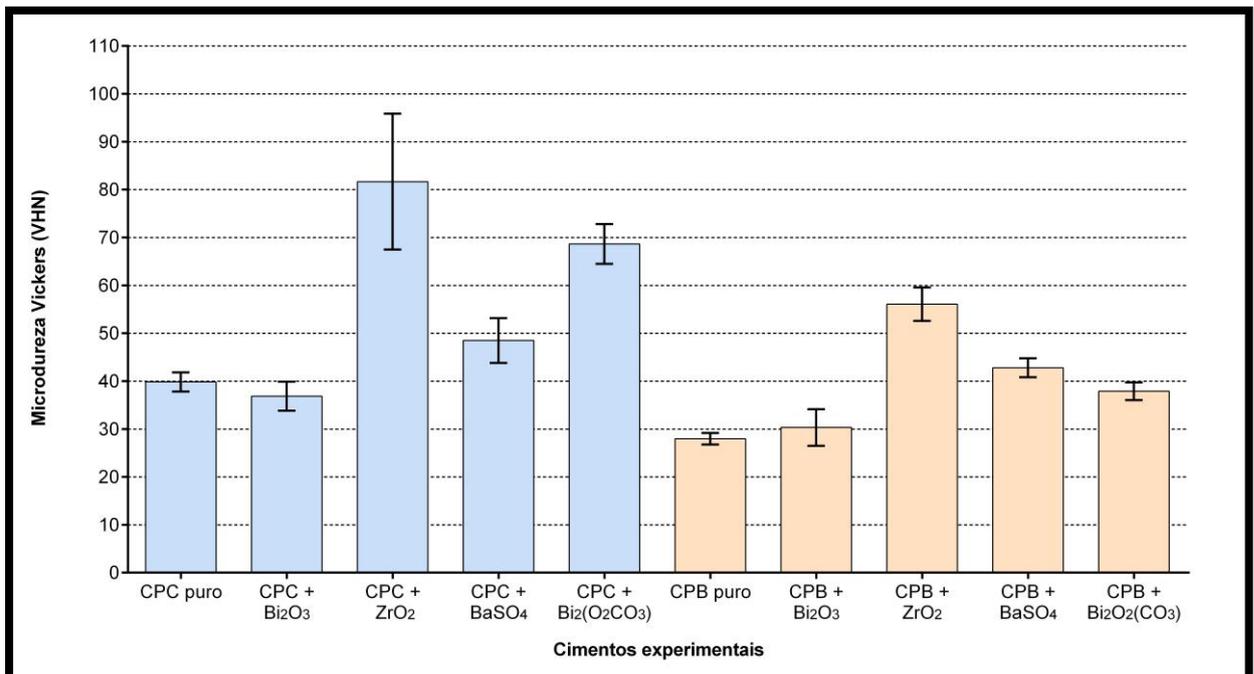
5.4 Microdureza Vickers

Os resultados do teste de microdureza do cimento Portland cinza e branco encontra-se na Tabela 6 e ilustradas no Gráfico 3.

Tabela 6 – Valores do teste de microdureza superficial (Vickers) obtidos pela associação dos diferentes agentes radiopacificadores no cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB).

Cimento Portland	Puro	Bi_2O_3	ZrO_2	$Bi_2O_2(CO_3)$	$BaSO_4$
CPC	$39,83 \pm 2,0$	$36,85 \pm 3,0$	$81,6 \pm 14,1$	$68,6 \pm 4,1$	$48,9 \pm 4,6$
CPB	$27,97 \pm 1,2$	$30,3 \pm 3,8$	$56,8 \pm 3,4$	$37,8 \pm 1,8$	$42,8 \pm 1,9$

Gráfico 3- Microdureza do cimento Portland cinza com adição de agentes radiopacificadores, expressa em VHN.



Enquanto a adição de Bi_2O_3 aos cimentos não alterou sua microdureza superficial, os outros agentes radiopacificadores testados provocaram um aumento significativo desta propriedade, com os maiores resultados obtidos pelo ZrO_2 ($p < 0,01$).

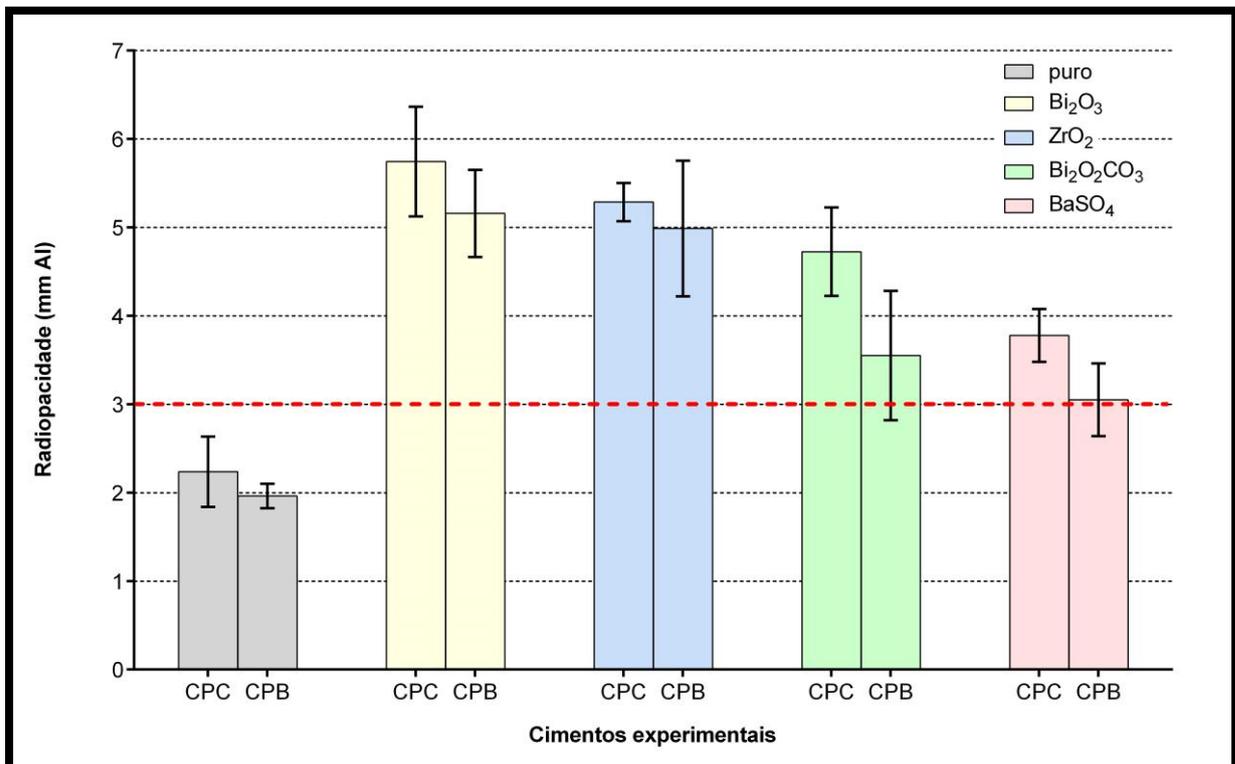
5.5 Radiopacidade

Os resultados do teste de radiopacidade do cimento Portland cinza e branco encontram-se na Tabela 7, sendo ilustradas no Gráfico 4.

Tabela 7 – Valores da radiopacidade da adição de diferentes agentes radiopacificadores no cimento Portland cinza (CPC) e branco (CPB), expressos em milímetros de alumínio.

Cimento Portland	Puro	Bi_2O_3	ZrO_2	$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	BaSO_4
CPC	$2,2 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,2$
CPB	$1,9 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,4$

Gráfico 4- Radiopacidade do cimento Portland cinza com adição de agentes radiopacificadores, expressa em mm Al. A linha pontilhada vermelha indica o valor mínimo aceito pela norma.



Os cimentos experimentais, sem adição de qualquer agente radiopacificador, apresentaram valores de radiopacidade inferiores ao preconizado pela resolução ISO 6876/2001 ($p < 0,05$). Com a adição de qualquer um dos agentes radiopacificadores testados, os cimentos experimentais atingiram ou excederam a radiopacidade equivalente a 3 mm de alumínio, essa observação é apresentada no Gráfico 4 através da linha vermelha tracejada.

A adição de 20% de ZrO_2 aos cimentos garantiu valores de radiopacidade estatisticamente semelhantes aos cimentos com acréscimo de Bi_2O_3 .

5.6 Alteração Cromática

As diferenças de cor (ΔE) dos cimentos experimentais, sob diferentes condições de armazenamento, são ilustradas no Gráfico 5. As tabelas 8 e 9 apresentam os valores obtidos para o cimento Portland cinza e branco com os diferentes agentes radiopacificadores, respectivamente.

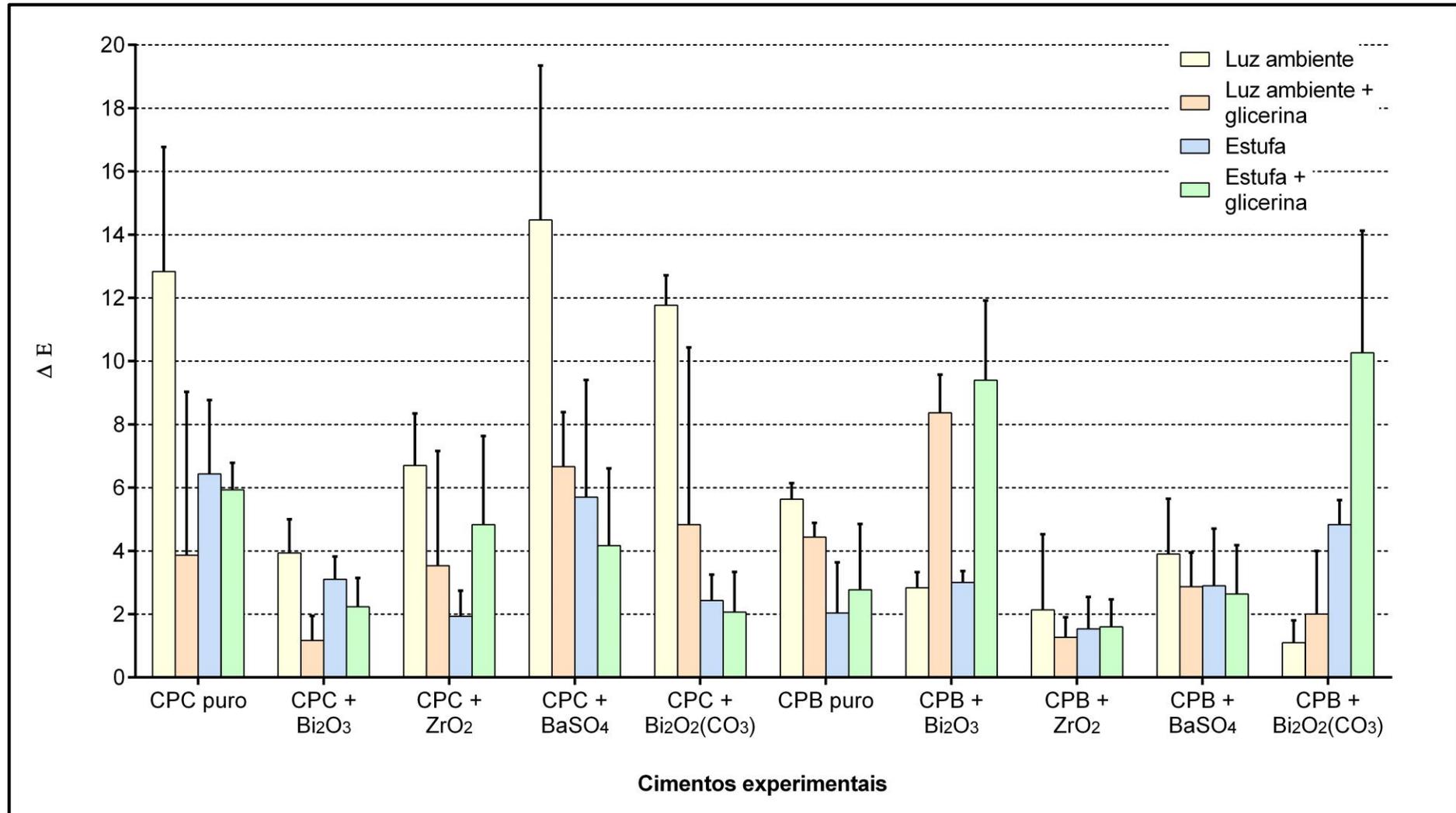
Gráfico 5- Alteração cromática dos cimentos experimentais, sob diferentes condições de armazenamento, expressas em ΔE .

Tabela 8 – Diferenças de coloração do cimento Portland cinza (CPC) associado a diferentes agentes radiopacificadores, sob condições ambientais modificadas, após cinco dias de experimento. Os dados são expressos em ΔE .

Condições de armazenamento	CPC	CPC/Bi₂O₃	CPC/ZrO₂	CPC/Bi₂O₂(CO₃)	CPC/BaSO₄
Luz ambiente	12,8 ± 3,9	3,9 ± 1	6,7 ± 1,6	11,7 ± 0,4	14,4 ± 4,8
Luz ambiente + glicerina	3,8 ± 5,1	1,1 ± 0,7	3,5 ± 3,6	4,8 ± 5,6	6,6 ± 1,7
Estufa	6,4 ± 2,3	3,1 ± 0,7	1,9 ± 0,8	2,4 ± 0,8	5,7 ± 3,7
Estufa + glicerina	5,9 ± 0,8	2,2 ± 0,9	4,8 ± 2,8	2,0 ± 1,2	4,1 ± 2,4

Tabela 9 – Diferenças de coloração do cimento Portland branco (CPB) associado a diferentes agentes radiopacificadores, sob condições ambientais modificadas, após cinco dias de experimento. Os dados são expressos em ΔE .

Condições de armazenamento	CPB	CPB/Bi₂O₃	CPB/ZrO₂	CPB/Bi₂O₂(CO₃)	CPB/BaSO₄
Luz ambiente	5,6 ± 0,5	2,8 ± 0,4	2,1 ± 2,3	1,1 ± 0,7	3,9 ± 1,7
Luz ambiente + glicerina	4,4 ± 0,4	8,3 ± 1,2	1,2 ± 0,6	2,0 ± 1,9	2,8 ± 1,0
Estufa	2,0 ± 1,6	3,0 ± 0,3	1,5 ± 1,0	4,8 ± 0,7	2,9 ± 1,8
Estufa + glicerina	2,7 ± 2,0	9,4 ± 2,5	1,6 ± 0,8	10,2 ± 3,8	2,6 ± 1,5

Os testes de alteração cromática em cimento Portland cinza mostraram-se inconsistentes, pois a própria cor do cimento mascara as diferenças de cor causadas pelo agente radiopacificador, não sendo possível medi-las com o espectrofotômetro.

As principais diferenças apontadas pela análise estatística referem-se ao cimento Portland branco com adição de óxido de bismuto ou com subcarbonato de bismuto, que apresentaram diferenças significativas em relação aos outros cimentos e/ou condições de armazenagem ($p < 0,001$).

Apenas o Bi₂O₃ provocou alterações cromáticas no CPC, quando exposto à luz ambiente por 5 dias ($p < 0,05$). Os outros agentes radiopacificadores não causaram alterações cromáticas perceptíveis neste cimento.

O CPB exposto à luz ambiente sofreu alterações de cor perceptíveis quando em associação com o ZrO₂ e com o Bi₂O₃(CO₃). A exposição deste cimento à luz ambiente com ausência de oxigênio causava alteração cromática quando associado a Bi₂O₃ e ZrO₂, porém nenhuma alteração era mensurável quando os cimentos eram armazenados em estufa a 37° C.

A armazenagem em estufa com ausência de oxigênio provocou alterações nos cimentos contendo Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)$.

A dissociação dos componentes da alteração cromática (ΔE) nos parâmetros L , a e b fornece um entendimento melhor da direção e tipo de mudança de cor que está ocorrendo no material. A análise dos cimentos submetidos à luz ambiente revela que o CPC fica mais claro após 5 dias (o valor do componente L aumenta, $p < 0,05$), exceto quando está associado ao Bi_2O_3 , ocasião em que permanece constante ($p > 0,05$). Não foram observadas alterações na cromaticidade (componentes a e b , $p > 0,05$). Quando o CPB é armazenado sob as mesmas condições, torna-se mais claro quando puro ou associado ao BaSO_4 ($p < 0,05$). O componente a sofre uma redução significativa no cimento puro (desvio da cor para o verde, $p < 0,05$), enquanto o componente b sofre reduções (desvio para o azul) nos grupos do cimento puro ($p < 0,05$) e associado ao Bi_2O_3 ($p < 0,001$).

Quando imersos em glicerina e submetidos à luz ambiente por 5 dias, o CPC associado ao ZrO_2 , BaSO_4 ou $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)$ sofre uma maior saturação em direção ao amarelo ($p < 0,05$), mantendo estáveis todos os outros componentes da cor. A exemplo do que acontece quando armazenado apenas sob luz ambiente, o CPB puro ou associado ao BaSO_4 fica mais claro ($p < 0,05$) e mais escuro quando associado ao Bi_2O_3 . Esta associação com Bi_2O_3 , sob estas condições de armazenamento, também causa menor saturação dos componentes a e b ($P < 0,001$).

O armazenamento em estufa provoca maior saturação do componente b no CPC associado ao Bi_2O_3 (desvio para o amarelo, $p < 0,01$), enquanto os outros componentes dos cimentos experimentais à base de CPC continuam a manter a mesma cor. Nos cimentos experimentais à base de CPB, o armazenamento em estufa provoca uma diminuição da luminosidade do CPB associado ao $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ ($p < 0,05$) e diminuição da saturação do componente a no CPB associado ao Bi_2O_3 .

5. DISCUSSÃO

O Cimento Portland cinza e branco são materiais promissores para a substituição do MTA comercial, pois possuem composições semelhantes (ESTRELA et al., 2000; FUNTEAS et al., 2003). Contudo, mesmo apresentando biocompatibilidade desejável (MIN et al., 2007; CORNÉLIO et al., 2011), o CP não apresenta radiopacidade adequada como material endodôntico (SILVA et al., 2007), podendo ter suas propriedades de tempo de presa,

resistência a compressão, microdureza e estabilidade cromática aprimoradas para caracterizar-se como material forrador ou mesmo restaurador provisório (ISLAM et al. 2006).

Os resultados dos experimentos com CPC e CPB associados a diferentes radiopacificadores mostraram que estes apresentam grande interação entre si, alterando de forma significativa as características do cimento experimental final.

A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiu identificar informações estaticamente válidas a respeito do tamanho e forma das partículas. Quando hidratado, o CPC apresentou aglomerados dispersos, enquanto o CPB revelou uma superfície amorfa, com menor formação de poros. A distribuição dos grãos dos radiopacificadores foram semelhantes em ambos os cimentos, e identificado pela técnica do retroespalhamento de elétrons. O Bi_2O_3 apresentou partículas em formato de agulhas de grandes dimensões em seu longo eixo (aproximadamente $20\mu\text{m}$), que na hidratação uniram-se em conglomerados, assim como relatado por Antonijevic et al. 2008. Pequenas partículas foram observadas nos demais agentes utilizados, sendo as partículas de BaSO_4 e ZrO_2 as menores encontradas ($2\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$ respectivamente).

O tamanho e formato das partículas podem estar associados a um menor grau de hidratação do cimento (KOMABAYASHI et al., 2008), sendo essa característica física importante para o endurecimento do material. O tempo de presa inicial curto permite que o material restaurador sofra menos efeitos adversos dos contaminantes orais, podendo sofrer lavagem em curto período de inserção não comprometendo o tratamento clínico (BEER et al., 2007).

A diferença do tempo de presa entre o CPC e o CPB pode estar associada às menores concentrações de aluminato tricálcico (ASGARY et al., 2005). A adição de substâncias pode interferir no molhamento das partículas, comprometendo as propriedades físicas do material (CAMILLETTI et al., 2010). Contudo, o acréscimo de radiopacificadores não comprometeu o tempo de presa dos cimentos demonstrando, ainda, que a presença de ZrO_2 no CPC promoveu valores significativamente menores, como também descrito por Tonamaru Filho (2014).

A diminuição de resistência mecânica observada nos cimentos contendo Bi_2O_3 pode ser explicada pelo aumento da porosidade do material causada por este agente radiopacificador, conforme observado por Coomaraswamy et al., 2007. O mesmo não acontece com o cimento contendo ZrO_2 em sua composição, resultado corroborado por Antonijevic et al. 2014 e Tanomaru Filho, 2012.

O efeito de diferentes agentes radiopacificadores sobre a microdureza de cimentos à base de silicato é assunto pouco explorado na literatura. Grazziotin-Soares et al. (2014)

relatam que o Bi_2O_3 reduz os valores da microdureza Vickers devido à presença deste agente radiopacificador em forma livre. Nossos resultados não indicaram diferenças entre os cimentos puros e os contendo Bi_2O_3 ; porém, todos os outros agentes radiopacificadores contribuíram para um aumento desta propriedade, sendo que o ZrO_2 apresentou os maiores valores de microdureza.

Ambientes ácidos, como os originados da inflamação periapical, contribuem com a diminuição da resistência à compressão e microdureza superficial do MTA (WATTS et al., 2007; NAMIZIJHAHET et al., 2007). Essas propriedades são importantes para um material forrador ou mesmo restaurador provisório, capaz assim de resistir aos esforços mastigatórios.

A exemplo de outros relatos (ISLAM et al., 2006; DUARTE et al., 2007), verificou-se que o óxido de bismuto, utilizado na formulação original do MTA, confere a radiopacidade necessária ao cimento Portland para que atinja o mínimo exigido pela norma ISO 6876/2001 (3 mm/al). Todos os outros agentes testados no presente estudo atingiram este valor mínimo, conferindo valores de radiopacidade que variavam de 3,05 a 5,74 mm Al (CPB + BaSO_4 e CPC + Bi_2O_3). De acordo com Cutajar et al. (2011), estas diferenças nos valores de radiopacidade são devido à densidade específica e o número atômico de cada substância.

O CPC apresentou valores de radiopacidade ligeiramente maiores que o CPB, porém esta diferença não foi significativa, com exceção dos cimentos contendo $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, onde a sua associação com o CPC gerou um material mais radiopaco do que a mistura com CPB. Aguilar et al., 2011 afirmaram que o CPC é mais radiopaco que o CPB devido à diferenças de composição, porém os resultados de Islam et al. (2006) corroboram os achados aqui apresentados, que indicam uma diferença sem significância.

O óxido de zircônio foi o único agente radiopacificador testado que igualou-se nesta propriedade ao óxido de bismuto, tanto associado ao CPC como ao CPB. (VIVAN et al., 2007; DUARTE et al., 2009). Bortoluzzi et al. (2009) consideraram o BaSO_4 como insatisfatório como agente radiopacificador por não alcançar as especificações mínimas exigidas; o que não foi confirmado no presente experimento.

O White ProRoot MTA[®] e o MTA Angelus branco[®] foram introduzidos na odontologia como materiais a serem utilizados em capeamento pulpar direto quando próximos a áreas estéticas (BORTOLUZZI et al., 2007). Contudo mesmo apresentando menores concentrações de óxido de alumínio, óxido de magnésio e principalmente de óxido de ferro, responsável pela cor escura do MTA cinza (ASGARY et al., 2006), ambas as composições demonstraram continuar alterando a cor do elemento dentário após o tratamento endodôntico (JACOBOVITZ E LIMA, 2008; BELOBROV E PARASHOS, 2011).

No presente estudo, a estabilidade cromática do CPC e CPB com acréscimo de diferentes radiopacificadores foi avaliada através do sistema CIE $L^*a^*b^*$, sob diferentes condições ambientais. Apesar dos agentes radiopacificadores intervirem de alguma forma nos eixos de coloração do cimento Portland (devido à coloração da própria substância, que altera o cimento no tempo imediato de mensuração), apenas as associações CPC/Bi₂O₃ e CPB/Bi₂O₃ demonstraram um padrão de alteração que explicaria a alteração cromática observada clinicamente. Esta se dá quando há ausência de luz e oxigênio, em temperatura próxima a do corpo (37° C). Estas condições foram alcançadas ao armazenar o material imerso em glicerina em estufa.

Vallés et al. (2013) afirmaram que as condições necessárias para que ocorra a alteração cromática do MTA é a presença de bismuto, ausência de oxigênio e excitação por luz ou calor. Nossos resultados corroboram em parte estes achados, pois os maiores valores de alteração cromática foram encontrados com presença de calor, porém na ausência de luz. O fato do Bi₂O₃(CO₃) também sofrer alterações de cor nas mesmas condições que o Bi₂O₃ reforça a hipótese de que o grande responsável pela alteração cromática é o bismuto.

Em temperaturas elevadas ocorre a dissociação do Bi₂O₃ produzindo cristais de bismuto metálico responsáveis pelo escurecimento do material (SANZ et al., 2006). A maior quantidade de oxigênio próximo ao composto evita a formação de bismuto metálico em temperaturas elevadas (ZHANG et al., 2008), explicando assim o comportamento do Bi₂O₃, que não sofreu grandes mudanças na presença de oxigênio.

Marciano et al. (2014) afirmaram que a interação entre este óxido metálico e o colágeno dentinário causam a mudança de cor, sugerindo a substituição do agente radiopacificador do MTA por ZrO₂. Os resultados do presente experimento reforçam esta ideia, pois o ZrO₂ não causou alterações cromáticas significativas nos cimentos experimentais.

Os testes físicos realizados atestam que o agente radiopacificador original do MTA, o óxido de bismuto, tem como característica desejável apenas a alta radiopacidade. Ao ser adicionado ao cimento Portland, transfere a este possibilidade de ser visualizado em radiografias, o que é de fundamental importância durante os procedimentos clínicos. Entretanto, uma análise mais criteriosa expõe as falhas deste aditivo, pois não melhora o tempo de presa ou a microdureza do cimento Portland e, ainda, diminui a sua resistência à compressão e sofre alterações cromáticas severas.

A adição de óxido de zircônio causou uma diminuição do tempo de presa (o que é interessante do ponto de vista clínico), aumentou os valores de resistência à compressão e

microdureza, possuindo estabilidade cromática. Além disso, confere ao material radiopacidade semelhante ao cimento Portland cinza com 20% de Bi_2O_3 (composição do MTA). Assim, pode-se inferir que a substituição do agente radiopacificador do MTA de Bi_2O_3 para ZrO_2 traria benefícios ao material que provavelmente iriam se traduzir em maior sucesso clínico nos procedimentos executados.

6. CONCLUSÃO

Todos os agentes radiopacificadores experimentais foram capazes de conferir aos cimentos Portland cinza e branco níveis de radiopacidade considerados aceitáveis pela especificação ISO 6876/2001. O óxido de zircônio foi capaz de aumentar significativamente a resistência à compressão e a microdureza superficial dos cimentos.

Associado ao CPB, o ZrO_2 manteve estabilidade cromática em ambiente clínico simulado, diminuindo o tempo de presa do cimento cinza e não interferindo nesta propriedade do cimento branco. A análise ao MEV evidenciou uma boa distribuição das partículas deste material nos cimentos testados, sem a formação de aglomerados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar FG, Roberti GLF, Panzeri Pires-de-Souza FC. Biocompatibility of new calcium aluminate cement (EndoBinder). *J Endod.* 2012; 38(3):367-71.
- American National Standards Institute/American Dental Association. Specification n°. 57: endodontic sealing material. Chicago (IL): ADA Publishing; 2000.
- Antonijevic D, Medigovic I, Zrilic M, Jokic B, Vukovic Z, Todorovic L. The influence of different radiopacifying agents on the radiopacity, compressive strength, setting time, and porosity of Portland cement. *Clin Oral Invest.* 2014; 18: 15697-1604.
- Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, Brink F. Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2005; 31(2):101-3.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Cimento Portland Comum: NBR 5732. Rio de Janeiro. 1991:1-5.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Cimento Portland Branco: NBR 12989. Rio de Janeiro. 1993:1-5.
- Belío-Reyes IA, Bucio L, Cruz-Chavez E. Phase composition of ProRoot mineral trioxide aggregate by X-ray powder diffraction. *J Endod.* 2009; 35(6):875-8.
- Belobrov I, Parashos P. Treatment of tooth discoloration after the use of white mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2011; 37(7):1017-20.
- Ber BS, Hatton JF, Stewart G. Chemical Modification of ProRoot MTA to improve handling characteristics and decrease setting time. *J Endod* 2007; 33 (10):1231-34.
- Bodanezi A.; Carvalho N.; Silva D.; Bernardineli N.; Bramante C. M.; Garcia RB, Moreaes IG. Immediate and delayed solubility of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *J. Appl. Oral Sci.* 2008; 16(2):127-31.
- Bortoluzzi EA, Araujo GS, Tanomaru JMG, Tanomaru-Filho M. Marginal gingiva discoloration by gray MTA: a case report. *J Endod.* 2007; 33(3):325-7.

Bortoluzzi EA, Guerreiro-Tanomaru JM, Tanomaru-Filho M, Duarte MA. Radiographic effect of different radiopacifiers on a potential retrograde filling material. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2009; 108(4):628-32.

Bueno CE, Zeferino EG, Manhaes Júnior LRC, Rocha DG, Cunha RS, De Martin AS. Study of the bismuth oxide concentration required to provide Portland cement with adequate radiopacity for endodontic use. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2009; 107 (1):65-9.

Camilleri J, Montesin FE, Papaioannou S, McDonald F, Pitt Ford TR. Biocompatibility of two commercial forms of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J.* 2004; 37:699-704.

Camilleri J. Color stability of white mineral trioxide aggregate in contact with hypochlorite solution. *J Endod.* 2013:1-5.

Camilleri J. Evaluation of the effect of intrinsic material properties and ambient conditions on the dimensional stability of white mineral trioxide aggregate and Portland cement. *J Endod.* 2011; 37:239-45.

Camilleri J. Hydration characteristics of calcium silicate cements with alternative radiopacifiers used as root-end filling materials. *J Endod.* 2010; 36:502-8.

Camilleri J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J.* 2007; 40(6): 462-70.

Camilleri J. Modification of mineral trioxide aggregate. Physical and mechanical properties. *Int Endod J.* 2008; 41(10):843-9.

Carvalho-Junior JR, Correr-Sobrinho L, Correr AB, Sinhoreti MA, Consani S, Sousa-Neto MD. Radiopacity of root filling materials using digital radiography. *Int Endod J.* 2007; 40: 514-20.

Carvalho-Junior JR, Correr-Sobrinho L, Correr AB, Sinhoreti MAC, Consani S, Sousa-Neto MD. Solubility and Dimensional Change after Setting of Root Canal Sealers: A Proposal for Smaller Dimensions of Test Samples. *J Endod.* 2007; 33(9):1110-16.

Central Bureau of the Commission Internationale de L'Éclairage (CIE). *Colorimetre*, 2 ed. Viena: Publication CIE 15; 1986.

Chen C, Hsieh S, Teng N, Kao C, Lee S, Lin C, Yang J. Radiopacity and cytotoxicity of Portland cement containing zirconia doped bismuth oxide radiopacifiers. *J Endod.* 2014; 40:251-4.

Chen CC, Hsieh SC, Teng N, Kao C, Lee S, Lin C, Yang J. Radiopacity and cytotoxicity of Portland cement containing zirconia doped bismuth oxide radiopacifiers. *J Endod.* 2014; 40(2):251-4.

Chiang, T.Y.; Ding, S.J. Comparative physicochemical and biocompatible properties of radiopaque dicalcium silicate cement and mineral trioxide aggregate. *J. Endod.* 2010; 36, 1683–87.

Coomaraswamy KS, Lumley PJ, Hofmann MP. Effect of bismuth oxide radioopacifier content on the material properties of an endodontic Portland cement-based (MTA-like) system. *J Endod.* 2007; 33: 295-8.

Costa BC, Campos CN, Hungaro-Duarte MA, Chaves MGAM, Grizzo LT, Tanomaru-Filho M. Análise físico-química do MTA e do cimento Portland associado a quatro diferentes radiopacificadores. *Rev Odontol UNESP.* 2014; (4):228-35.

Cutajar A, Mallia B, Abela S, Camilleri J. Replacement of radiopacifier in mineral trioxide aggregate; characterization and determination of physical properties. *Dent Mater.* 2011; 27(9):879-91.

Danesh G, Dammaschke T, Gert HUV, Zanddiglari T, Schäfer E. A comparative study of selected properties of ProRoot mineral trioxide aggregate and two Portland cements. *Int Endod J.* 2006; 39(3):213-9.

Diamanti E, Kerezoudis NP, Gakis DB, Tsatsas V. Chemical composition and surface characteristics of grey and new white ProRoot MTA. *Int Endod J.* 2003; 36(12):946-7.

Duarte MAH, El Kadre GDO, Vivian RR, Tanomaru JMG, Tanomaru Filho M, Moraes IG. Radiopacity of portland cement associated with different radiopacifying agents. *J Endod.* 2009; 35(5):737-40.

Estrela C, Bammann LL, Estrela CRA, Silva RS, Pecora JD. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, sealapex and Dycal. *Braz Dent J.* 2000; 11(1):3-9.

Felman D, Parashos P. Coronal tooth discoloration and white mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2013; 39(4):484-7.

Funteas UR, Wallace JA, Fochtman EW. A comparative analysis of mineraltrioxide aggregate and Portland cement. *Aust. Endod. J.* 2003; 29:43-4.

Gancedo-caravia L.; Garcia-barbero E. Influence of humidity and setting time on the push-out strength of mineral trioxide aggregate obturations. *J. Endod.* 2006; 32(9):894-6, 2006.

Giuliani V, Nieri M, Pace R, Pagavino G. Effects of pH on surface hardness and microstructure of mineral trioxide aggregate and Aureoseal: An in vitro study. *J Endod.* 2010; 36:1883-6.

Gomes Cornelio AL, Salles LP, Campos da Paz M, Cirelli JA, Guerreiro-Tanomaru JM, Tanomaru Filho M. Cytotoxicity of Portland cement with different radiopacifying agents: a cell death study. *J Endod.* 2011; 37(2):203-10.

Grazziotin-Soares R, Nekoofar MH, Davies TE, Alhaddar E, Hubler R, Busato ALS, Dummer PMH. Effect of bismuth oxide on White mineral trioxide aggregate: chemical characterization and physical properties. *Int Endod J.* 2014; 47:250-33.

Grazziotin-Soares R, Nekoofar MH, Davies TE, Bafail A, Hubler R, Busato ALS, Dummer PMH. Effect of bismuth oxide on White mineral trioxide aggregate: chemical characterization and physical properties. *Int Endod J.* 2014; 47:520-33.

Gu S.; Rasimick BJ.; Deutsch AS.; Musikant BL. Radiopacity of dental materials using a digital X-ray system. *Dent. Mater.* 2006; 22(8):765-70.

International Organization for Standardization. ISO: dentistry – preclinical evaluation of biocompatibility of medical devices used in dentistry – test methods for dental materials. Genève: ISO; 1997.

Ioannidis K, Mistakidis I, Beltes P, Karagiannis V. Spectrophotometric analysis of coronal discoloration induced by grey and white MTA. *Int Endod J.* 2013; 46:13-44.

Islam I, Chng HK, Yap AUJ. Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and Portland cement. *J Endod.* 2006; 32: 192-7.

Jacobowitz M, de Lima RK. Treatment of inflammatory internal root resorption with mineral trioxide aggregate: a case report. *Int Endod J.* 2008; 41:905-12.

Jang JH, Kang M, Ahn S, Kim S, Kim W, Kim Y, Kim E. Tooth discoloration after the use of new pozzolan cement (Endocem) and mineral trioxide aggregate and the effects of internal bleaching. *J Endod.* 2013; 39(12):1598-602.

Komabayashi T, Spangberg LS. Particle size and shape analysis of MTA finer fractions using Portland cement. *J Endod.* 2008; 34(6):709-11

Laghios CD.; Benson BW.; Gutmann JL.; Cutler CW. Comparative radiopacity of tetracalcium phosphate and other root-end filling materials. *Int. Endod J.* 2000; 33(4):311-5.

Lenherr P, Allgayer N, Weiger R, Filippi A, Attin T, Krastl G. Tooth discoloration induced by endodontic materials: a laboratory study. *Int Endod J.* 2012; 45(10):942-9.

Manson-hing LR. An investigation of the roentgenographic contrast of enamel, dentine and alumin. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.* 1961; 14(12): 1456-72.

Marciano MA, Costa MR, Camilleri J, Mondelli RFL, Guimarães BM, Hungaro-Duarte MA. Assessment of color stability of white mineral trioxide aggregate angeluz and bismuth oxide in contact with tooth structure. *J Endod.* 2014:1-6.

Marciano MA, Estrela C, Mondelli RF, Ordinola-Zapata R, Duarte MA. Analysis of the color alteration and radiopacity promoted by bismuth oxide in calcium silicate cement. *Braz Oral Res.* 2013; 27(4):318-23.

Maroto M, Barberi´a E, Planells P, Garcı´a Godoy F. Dentin bridge formation after mineral trioxide aggregate (MTA) pulpotomies in primary teeth. *Am J Dent.* 2005; 18:151–4

Martínez Lalis R, Esaín ML, Kokubu GA, Willis J, Chaves C, Grana DR. Rat subcutaneous tissue responds to modified Portland cement, a new mineral trioxide aggregate. *Braz Dent J.* 2009; 20(2):112-7.

Massi S, Tanomaru-Filho M, Silva GF, Duarte MAH, Grizzo LT, Buzalaf MAR, Tanomaru JMG. pH, Calcium ion release, and setting time of an experimental mineral trioxide aggregate – based root canal sealer. *J Endod.* 2011; 37(6):844-6.

Mcdonnell D.; Price C. An evaluation of the Sens-A-Ray digital dental imaging system. *Dentomaxillofac. Radiol.* 1993; 22(3):121-6.

Min KS, Chang HS, Bae JM, Park SH, Hong CU, Kim EC. The induction of heme oxygenase-1 modulates bismuth oxide-induced cytotoxicity in human dental pulp cells. *J Endod.* 2007; 33(11):1342-46.

Namazikhah MS, Nekoofar MH, Sheykhrezae MS. The effect of pH on surface hardness and microstructure of mineral trioxide aggregate. *Inter Endod J.* 2008; 2, 108–16.

Nekoofar MH, Adusei G, Sheykhrezae MS, Hayes SJ, Bryant ST, Dummer PM. The effect of condensation pressure on selected physical properties of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J.* 2007; 40: 453–61. 51.

Orucoglu H, Cobankara FK. Effect of unintentionally extruded calcium hydroxide paste including barium sulfate as a radiopaquing agent in treatment of teeth with periapical lesions: report of a case. *J Endod.* 2008; 34: 888–91.

Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review— Part I: chemical, physical, and antibacterial properties. *J Endod.* 2010; 36(1): 16–27.

Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review— Part III: clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *J Endod* 2010; 36(3): 400-13.

Poggio C, Lombardini M, Alessandro C, Simonetta R. Solubility of root-end-filling materials: a comparative study. *J Endod.* 2007; 33:1094-7.

Regalado DF, Canova GC, Menezes R., Oliveira RC, Brunini SHS, Silva TL, Bramante CM, Granjeiro JM. Análise da variação de pH entre cimentos MTA e Portland em diferentes períodos de tempo. *Bras. Oral Res.* 2002; 16:107-229.

Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater.* 1987; 3(5):246-51.

Saghiri MA, Lotfi M, Joupari MD, Aeinehchi M, Saghiri AM. Effects of storage temperature on surface hardness, microstructure, and phase formation of white mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2010; 36(8):1414-18.

Sanz O, Haro-Poniatowski E, Gonzalo J, Navarro JF. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. *J Non - CYS.* 2006; 352:761-8.

Sarkar NK, Caicedo R, Ritwik P, Moiseyeva R, Kawashima I. Physicochemical Basis of the Biologic Properties of Mineral Trioxide Aggregate. *J Endod.* 2005; 31(2): 97-100.

Savioli RN, Silva RG; Pécora JD. Influência de cada componente do cimento de Grossman sobre as propriedades físicas de escoamento, tempo de endurecimento e espessura do filme. *Rev. Paul. Odont.* 1994; 16(3): 14-6.

Silva Herzog-Flores D, Andrade LMV, Méndez VG, Medellín FJR, Benavides MVG, González VB. Análisis fisicoquímico del mineral trióxido agregado (MTA) por difracción de rayos X calorimetría y microscopia electrónica de barrido. *Rev Assoc Dent Mex.* 2000;53(4):125-31.

Silva RF, Estudo das propriedades e estabilidade dimensional e solubilidade e desintegração dos cimentos MTA e tipo Portland. *Braz Oral Res.* 2002; 16: 145-8.

Silva TL, Bramante CM, Granjeiro JM. Análise da variação de pH entre cimentos MTA e Portland em diferentes períodos de tempo. *Bras. Oral Res.* 2002; 16: 107-29.

Smith GN, Woods S. Organic iodine: A substitute for BaSO₄ in apexification procedures. *J Endod.* 1983; 9:153-5.

Song JS, Mante FK, Romanow WJ, Kim S. Chemical analysis of powder and set forms of Portland cement, gray ProRoot MTA, white ProRoot MTA, and gray MTA-Angelus. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2006; 102:809-15.

Subay RK, Ilhan B, Ulukapi H. Mineral Trioxide Aggregate as a pulpotomy agent in immature teeth: Long-term case report. *Eur J Dent.* 2013; 7(1): 133-8.

Tanomaru-Filho M, Faleiros FBC, Saçaki JN, Duarte MAH, Guerreiro-Tanomaru JM. Evaluation of pH and Calcium Ion Release of Root-end Filling Materials Containing Calcium Hydroxide or Mineral Trioxide Aggregate. *J Endod.* 2009; 35:1418–21.

Tanomaru-Filho M, Morales V, Silva GF, Bosso R, Reis JMSN, Hungaro Duarte MA, Guerreiro-Tanomaru M. Compressive Strength and setting time of MTA and Portland cement associated with different radiopacifying agents. *ISRN Dentistry.* 2012;1-4.

Tavares A, Luiz N. Cimento Portland Composto e Cimento Portland Pozolânico - Propriedades físico-mecânicas e de durabilidade. Goiânia: Itapessoca Agroindustrial S.A; 1997.

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):349-53.

Vallés M, Mercadé M, Duran-Sindreu F, Bourdelande JL, Roig M. Influence of light and oxygen on the color stability of five calcium silicate-based materials. *J Endod.* 2013; 39(4): 525-8.

Vivan RR, Kadre GDOE, Duarte MAH; Weckwerth P. H, Moraes IG. Avaliação da radiopacidade do cimento Portland com diferentes radiopacificadores. *Bras. Oral Res.*, 2007; 21:296-9.

Vosoughhosseini S, Lotfi M, Shahi S. Influence of white versus gray mineral trioxide aggregate on inflammatory cells. *J Endod.* 2008; 34:715-7.

Vosoughhosseini S, Lotfi M, Shahi S. Influence of white versus gray mineral trioxide aggregate on inflammatory cells. *J Endod* 2008; 34:715-7.

Watts JD, Holt DM, Beeson TJ. Effects of pH and mixing agents on the temporal setting of tooth-colored and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2007;33:970-3.

Zhang Y, Yang Y, Zheng J, et al. Effects of oxidizing additives on optical properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses. *J Am Ceram Soc* 2008; 91:3410–2.