



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**JEANN DINIZ FERREIRA LIMA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM CIMENTO ENDODÔNTICO TENDO COMO**  
**REFERÊNCIA O AGREGADO TRÍOXIDO MINERAL**

**FORTALEZA**

**2013**

**JEANN DINIZ FERREIRA LIMA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM CIMENTO ENDODÔNTICO TENDO COMO  
REFERÊNCIA O AGREGADO TRÍÓXIDO MINERAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e ciência de materiais. Área de concentração: Processos De Transformação E Degradação Dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira.

**FORTALEZA**

**2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- L698d      Lima, Jeann Diniz Ferreira.  
Desenvolvimento de um cimento endodôntico tendo como referência o agregado trióxido mineral /  
Jeann Diniz Ferreira Lima. – 2013.  
68 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de  
Materiais, Fortaleza, 2013.  
Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.  
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira.
1. Ciência dos Materiais. 2. Cimento Portland. I. Título.

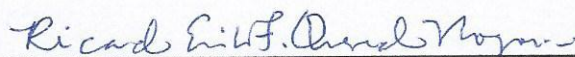
**JEANN DINIZ FERREIRA LIMA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM CIMENTO ENDODÔNTICO TENDO COMO  
REFERÊNCIA O AGREGADO TRIÓXIDO MINERAL**

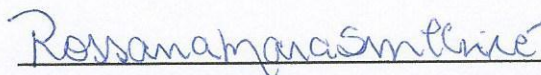
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia E Ciência De Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e ciência de materiais. Área de concentração: Processos De Transformação e Degradação Dos Materiais.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

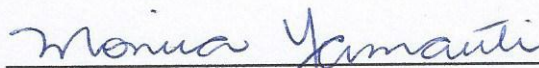
**BANCA EXAMINADORA**



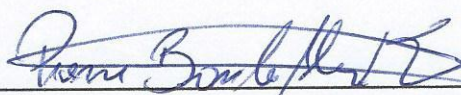
Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Profª. Dr. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)



Profª. Dr. Monica Yamauti  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Fernando e Jeanne.

## **AGRADECIMENTO**

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira, pela ótima orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, Monica Yamauti e Pierre Basílio Almeida Fechine pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais por todo auxílio durante o mestrado

Aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Aos meus colegas e amigos de laboratório José Silvio e Erisandra Rodriguês por todo companheirismo e auxílio no decorrer desse trabalho.

Aos laboratórios da UFC (Raios-X e Laboratório de Pesquisa da Ondotologia) pela colaboração ao desenvolvimento deste trabalho, com análises e também pela ajuda através de seus colaboradores, em especial ao David Queiroz e ao Cícero Leonardo pelo auxílio nos ensaios realizados no Laboratório de Pesquisa da Ondotologia.

Mais uma vez, a Prof. Dr. Monica Yamauti pela orientação, experiência e auxílio prestados na área de odontologia, sem os quais esse trabalho não se concluiria.

Aos meus familiares e amigos pelo incentivo e apoio em todos os momentos no decorrer desse mestrado.

A Deus por toda sabedoria que me norteou durante a realização desse trabalho.

“Este mundo tem mais dentes que bocas.  
É mais fácil morder que beijar, acredite,  
doutor.”

- Mia Couto, O último voo do flamingo.



## RESUMO

Na década de 90, uma equipe da Universidade de Loma Linda (Califórnia – EUA) desenvolveu um novo cimento endodôntico denominado de agregado de trióxido mineral (MTA na sigla em inglês), que se tornou uma alternativa a outros materiais empregados em retrobturações. Posteriormente, trabalhos mostraram que o MTA apresentava composição semelhante ao cimento Portland comum acrescido de um radiopacificador. Este projeto propõe um estudo sobre a influência da adição de compostos inorgânicos radiopacificadores sobre as propriedades do cimento Portland, a fim de viabilizar sua utilização como um cimento endodôntico, semelhante ao MTA. Primeiramente, cimento Portland do tipo CP II-Z 32 e dois cimentos endodônticos comerciais a base de MTA foram caracterizados por difração de raios-X e a espectroscopia por fluorescência de raios-X. Os resultados mostraram que as amostras possuem composições semelhantes, excetuando-se pela presença de bismuto nos materiais comerciais. O bismuto, segundo a literatura, é o agente radiopacificador presente no cimento endodôntico a base de MTA. Posteriormente dois aditivos foram selecionados para a continuidade dos estudados, são esses o carbonato de bismuto ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ ) e o óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). As propriedades investigadas foram: radiopacidade, tempo de cura ou pega do cimento, solubilidade, compressão diametral e alteração dimensional. A radiopacidade, a solubilidade, a alteração dimensional e o tempo de presa do cimento foram determinados de acordo com métodos prescritos pela ISO 6876:2001. Os ensaios de radiopacidade foram fundamentais para a seleção dos materiais a serem estudados nas etapas posteriores. Para esses ensaios foram preparadas, com base na literatura, amostras compostas por uma mistura de radiopacificador com cimento Portland em três diferentes proporções (15%, 20%, 25%). As amostras com 20% de material radiopacificador foram selecionadas para o prosseguimento do trabalho. Comparando os resultados obtidos nesta pesquisa com os dados da literatura, verifica-se que o cimento Portland acrescido de radiopacificador possui propriedades semelhantes às dos cimentos endodônticos comerciais à base de MTA. Isso sugere a viabilidade de sua utilização como uma alternativa menos onerosa em comparação aos outros materiais comercializados.

**Palavras-chave:** Agregado de Trióxido Mineral. Cimento Portland. Radiopacificador.



## **ABSTRACT**

In the 90s, a team from Loma Linda University (California - USA) has developed a new endodontic sealer called mineral trioxide aggregate (MTA acronym in English), which has become an alternative to other materials used in retrofillings such as : Super-EBA, cement, zinc oxide eugenol, MRI, gutta percha and silver amalgam. Later work showed that the MTA had similar composition to ordinary Portland cement plus a radiopacifier. This research project proposes a study of the influence of the addition of inorganic compounds on the properties of the Portland cement in order to allow its use as an endodontic sealer, similar to mineral trioxide aggregate (MTA). First, Portland cement type II-Z-CP 32 and two commercial sealers based on MTA were characterized by X-ray diffraction spectroscopy and X-ray fluorescence. The results showed that the samples have similar composition except for the presence of bismuth in commercial materials. Bismuth, according to the literature, is the radiopacifier agent present in MTA-based sealers. Subsequently two additives were selected for further studies, these are the bismuth carbonate ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ ) and bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). The properties investigated were: radiopacity, setting time and handle cement, changes in pH, solubility, diametrical compression and dimensional changes. The radiopacity, solubility, dimensional changes and setting time of the cement were determined in accordance with methods prescribed by ISO 6876:2001. Radiopacity tests were fundamental to the selection of materials to be studied in the later stages. For these tests, samples were prepared consisting of a mixture of Portland cement with the radiopacifiers in three different proportions (15%, 20%, 25%), based on the literature. Samples with 20% radiopacifier material were selected for further work. Comparing the results obtained in this study with literature data, it appears that Portland cement plus radiopacifier has similar properties to those of commercial sealers based MTA. This suggests the feasibility of its use as a less costly alternative compared to other materials commercialized.

**Keywords:** Mineral Trioxide Aggregate. Portland cement. Radiopacifier.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Anatomia interna de um dente.....	13
Figura 2 - Anatomia apical.....	18
Figura 3 - Determinação da relação pó-líquido .....	30
Figura 4 - Cimento preparado .....	30
Figura 5 - Escala de alumínio.....	31
Figura 6 - Agulha de Gilmore .....	32
Figura 7 - Molde .....	33
Figura 8 - Instron usada para o ensaio de compressão diametral.....	37
Figura 9- Difratoograma de raios-X da amostra de Cimento Portland.....	39
Figura 10 - Difratoograma de raios-X da amostra de MTA-Angelus® Bio.....	40
Figura 11- Difratoograma de raios-X da amostra de MTA-Angelus® Gray .....	40
Figura 12 - Radiografia do cimento Portland puro.....	45
Figura 13 - Radiografia do CPCB15.....	46
Figura 14 - Radiografia do CPCB 20.....	46
Figura 15 - Radiografia do CPCB 25.....	47
Figura 16 - Radiografia do CPOB 15.....	47
Figura 17- Radiografia do CPOB 20.....	48
Figura 18 - Radiografia do CPOB 25.....	48
Figura 19 - ImageJ 1.45S.....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tipos de cimento Portland normalizados no Brasil .....	22
Tabela 2- Fluorescência de raios-x para cimento Portland CP II-Z .....	41
Tabela 3- Fluorescência de raios-x para MTA-Angelus® Bio .....	41
Tabela 4- Fluorescência de raios-x para MTA-Angelus® Gray .....	42
Tabela 5- Relação Pó-líquido .....	44
Tabela 6- Radiopacidade cimento Portland.....	50
Tabela 7- Radiopacidade CPCB15 .....	50
Tabela 8- Radiopacidade CPCB20 .....	51
Tabela 9 - Radiopacidade CPCB25 .....	51
Tabela 10- Radiopacidade CPOB15 .....	52
Tabela 11 - Radiopacidade CPOB20 .....	52
Tabela 12- Radiopacidade CPOB25 .....	53
Tabela 13- Tempo de Presa Inicial.....	54
Tabela 14- Espessura de Filme.....	55
Tabela 15- Variação dimensional da Altura.....	55
Tabela 16- Variação dimensional do Diâmetro.....	56
Tabela 17- Solubilidade.....	57
Tabela 18- Variação de pH.....	57
Tabela 19- Ensaio de Compressão Diametral.....	58

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1	Justificativa .....	14
1.2	Objetivos .....	15
1.2.1	Objetivo Geral.....	15
1.2.2	Objetivos Específicos .....	15
2.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1	Materiais Cerâmicos .....	16
2.2	Biocerâmicas .....	16
2.3	Cerâmicas Odontológicas .....	17
2.4	Cimentos Endodônticos .....	18
2.5	Agregado Trióxido Mineral.....	19
2.6	Cimento Portland.....	21
2.7	Propriedades dos cimentos MTA e Portland como cimentos endodônticos.....	23
2.8	Difração de raios-X.....	25
2.9	Espectroscopia por fluorescência de raios-X .....	26
2.10	Compressão Diametral .....	27
3	<b>METODOLOGIA</b> .....	28
3.1	<i>Preparação do cimento endodôntico</i> .....	28
3.2	<i>Técnicas de caracterização do material</i> .....	28
3.3	<i>Estudo das propriedades do material</i> .....	29
3.3.1	<i>Determinação da relação pó-líquido</i> .....	29
3.3.2	<i>Radiopacidade</i> .....	31
3.3.3	<i>Tempo de Presa</i> .....	32
3.3.4	<i>Espessura de Filme</i> .....	33
3.3.5	<i>Alteração Dimensional</i> .....	34
3.3.6	<i>Solubilidade</i> .....	35
3.3.7	<i>Ensaio de compressão diametral</i> .....	36
3.3.8	<i>Variação de PH</i> .....	37
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
4.1	Técnicas de caracterização do material.....	39
4.2	Determinação da relação pó-líquido.....	44

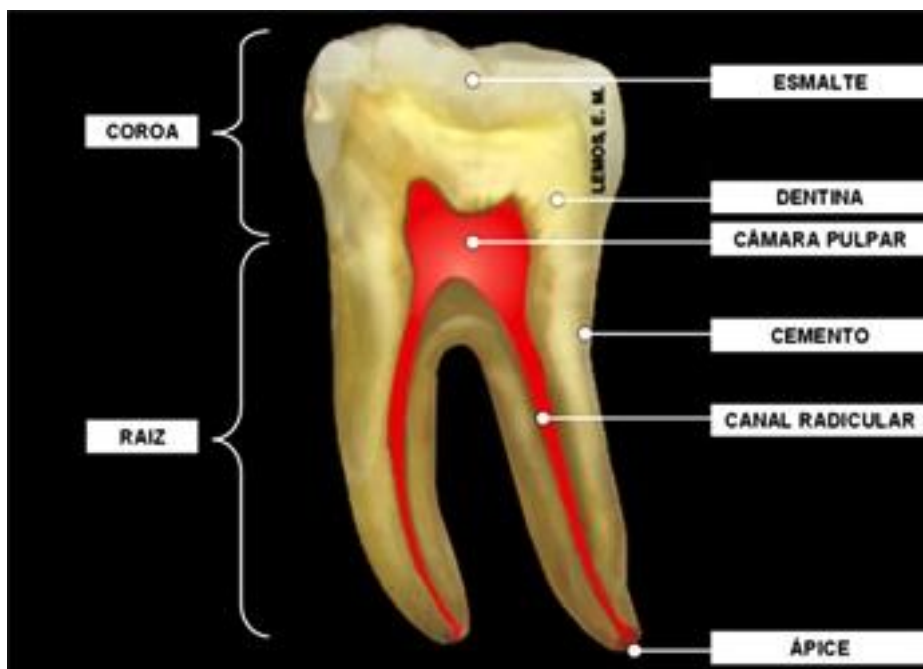
4.3	Radiopacidade.....	44
4.4	Tempo de Presa Inicial .....	54
4.5	Espessura de Filme.....	54
4.6	Alteração Dimensional.....	55
4.7	Solubilidade.....	57
4.8	Varição de pH .....	57
4.9	Ensaio de compressão diametral .....	58
5	CONCLUSÃO .....	60
6	REFERÊNCIAS.....	61

## 1. INTRODUÇÃO

O dente é formado, basicamente, por três tecidos mineralizados: esmalte, dentina e cimento, e por um tecido não mineralizado, a polpa dental. A polpa é constituída de vasos, nervos, células, substância intercelular, etc, e ocupa o interior do membro dentário chamado cavidade pulpar, que se estende da coroa à raiz do dente. Na coroa, recebe o nome de câmara pulpar, e na raiz, de canal radicular. O tratamento endodôntico, conhecido como tratamento de canal, consiste no esvaziamento, modelagem e obturação do espaço anteriormente ocupado pela polpa dental (PRONTODONTO, 2010).

A fase de obturação do canal radicular é de extrema importância para o sucesso da terapia endodôntica. Obturar um canal radicular (Figura 1) significa preenchê-lo em toda a sua extensão com um material inerte e anti-séptico, que sele, permanentemente, da maneira mais hermética possível (RAYMUNDO et al. 2005).

Figura 1- Anatomia interna de um dente.



Fonte: Endo-e, 2009

Por esse motivo, inúmeros estudos no sentido de aperfeiçoar e avaliar os materiais utilizados são realizados. A obturação endodôntica, além de selar o

sistema de forma extremamente eficiente, deve estimular a recuperação do substrato dentário após o tratamento (DUARTE *et al.* 2009).

Como características físicas e químicas, os cimentos endodônticos devem possuir: capacidade em amoldar-se às paredes do canal dentário; não manchar as estruturas dentárias; ter baixa ou nenhuma solubilidade nos fluidos teciduais; ter facilidade de manipulação; ser radiopaco; sofrer o mínimo de contração ou expansão durante e após o endurecimento e oferecer adequado tempo de trabalho (GROSSMAN, 1975).

Assim, para que um cimento endodôntico possa desempenhar a contento sua função deve ser formulado em atendimento a esses requisitos. O mercado odontológico atual disponibiliza grande quantidade de cimentos para utilização em obturações endodônticas, alguns já bastante estudados e usados rotineiramente na prática clínica como o AH Plus (ROCHA e NETO, 2010) e outros mais recentes e que ainda não foram suficientemente estudados, como o sistema Epiphany (Pentron Clinical Technologies) (EPLEY, FLEISCHMAN, *et al.*, 2006) à base de metacrilatos e que necessitam tratamento prévio e específico da dentina antes de sua aplicação.

## **1.1 Justificativa**

Esta pesquisa se justifica pela necessidade de se desenvolver novos cimentos endodônticos de menor custo e propriedades compatíveis com o MTA, que é um material empregado em endodontia. Apesar de suas qualidades como cimento endodôntico, o MTA apresenta algumas desvantagens, tais como: alteração de cor do dente tratado, dificuldade de manuseio do material em determinados procedimentos, um tempo de presa longo, a não existência de um solvente para este material, e a dificuldade de sua remoção após a presa. O elevado custo do MTA e do instrumental necessário para o seu manuseio também são referidos como desvantagens deste material (PARIROKH E TORABINEJAD, 2010).

Devido ao custo elevado dos materiais a base de MTA, normalmente o canal é preenchido com um material de custo inferior, como cones de gutta percha,



e o MTA é utilizado apenas para selar o canal. De acordo com o site Dentalweb, o grama do MTA nacional de presa rápida (15min) tem custo superior a R\$ 100,00.

## **1.2. Objetivos**

### ***1.2.1 Objetivo Geral***

Esse trabalho tem como objetivo geral desenvolver um cimento endodôntico, baseado no agregado trióxido mineral (MTA), que seja uma alternativa viável aos cimentos obturadores comerciais.

### ***1.2.2 Objetivos Específicos***

Como objetivos específicos, se propõe estudar a influência da adição de compostos inorgânicos sobre as propriedades de cimentos endodônticos formulados a partir do cimento Portland, que é similar ao agregado de trióxido mineral (MTA). E, comparar as propriedades do cimento Portland acrescido de compostos inorgânicos com as propriedades de cimentos endodônticos comerciais.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Materiais Cerâmicos**

A definição de materiais cerâmicos dada por Smith (1998) os classifica como inorgânicos e não metálicos, e compostos tanto por elementos não metálicos e metálicos, cuja natureza das ligações químicas pode ser covalente e/ou iônica. Os materiais cerâmicos são susceptíveis ao mecanismo de ruptura por possuírem baixa tenacidade e ductilidade, ou seja, são materiais duros e frágeis. Isso se deve ao fato deles serem constituídos por planos de deslizamento independentes e ligações fortes. A respeito da resistência mecânica dos materiais cerâmicos Van Vlack (1973) inferiu que suas propriedades diferem bastante dos metais, devido os materiais cerâmicos serem não dúcteis. A elevada resistência à compressão é um fator típico desses materiais, e o comportamento à compressão está diretamente ligado às suas forças interatômicas.

### **2.2 Biocerâmicas**

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman relatou o uso de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) como um possível substituto para ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica em implantes (AZEVEDO et al., 2008).

As cerâmicas empregadas no corpo humano podem ser distribuídas nas três classificações de biomateriais: inerte, biodegradável e bioativo, de acordo com os principais tipos de resposta de tecidos. Os materiais inertes (mais estritamente quase inertes) causam resposta de tecidos mínima ou nula. Materiais ativos estimulam a ligação de tecido vizinho com, por exemplo, estímulo de novo crescimento ósseo. Materiais degradáveis, ou reabsorvíveis, são incorporados no

tecido vizinho, ou podem até mesmo ser completamente dissolvidos após certo período de tempo (Baehr et al., 2005).

### **2.3 Cerâmicas Odontológicas**

Segundo Krieger (2003), o corpo humano é constituído basicamente por três componentes, sendo eles a água, o colágeno e a hidroxiapatita. Sendo a hidroxiapatita a responsável por fornecer estabilidade estrutural ao corpo, constituindo a fase mineral dos ossos e dentes. Porém, por diversos fatores, tais como acidentes e desgastes, os ossos podem vir a perder sua funcionalidade, o que levou ao desenvolvimento de biocerâmicas, a fim de atuar em tais situações. Conceição (2005) ressalta que já no século XVIII, as cerâmicas odontológicas foram utilizadas na confecção de próteses dentais, no intuito de se alcançar um resultado estético semelhante aos dentes naturais. Segundo Roseblum e Schulman (1997), as primeiras cerâmicas odontológicas utilizadas foram as porcelanas feldspáticas, que possuíam baixa resistência à tração e à fratura.

Com a busca de novos materiais e facilitação de seus processamentos, segundo Conceição (2005) surgiram as cerâmicas reforçadas, que são caracterizadas pelo acréscimo de uma maior quantidade da fase cristalina em comparação à cerâmica feldspática. Diversos cristais como zircônia e alumina foram utilizados com a função de bloquear a propagação de trincas, em situações que submetam a cerâmica a tensões de tração, havendo assim um aumento de sua resistência. A primeira cerâmica odontológica “aluminizada” foi reforçada com a incorporação de 40% de alumina, aumentando o seu teor de fase cristalina e levando ao dobro da resistência à flexão se comparada com as cerâmicas feldspáticas.

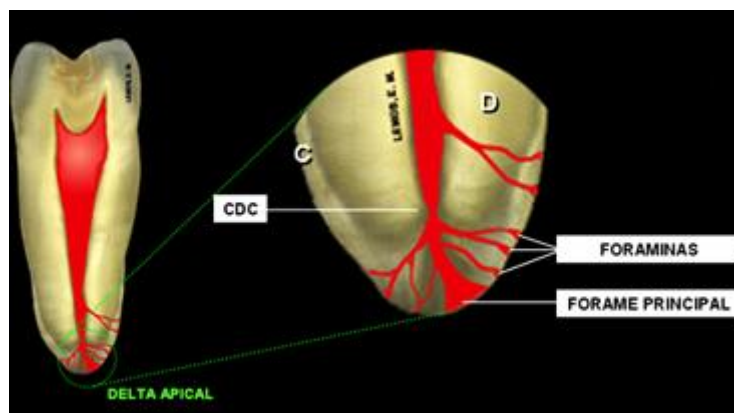
Em 1983 foi desenvolvido o sistema IPS Empress, também conhecido como cerâmica prensada, a qual emprega a técnica da cera perdida (KRIEGER, 2003). Outro tipo de cerâmica modificada é a infiltrada de vidro, que é utilizada como material de infraestrutura à base de  $Al_2O_3$  que surgiu em 1987, proposta pelo francês Sadoun, (ROCHA, ANDRADE e SEGALLA, 2004).

Em 1993 foi descrito o sistema cerâmico Procera Allceram (Nobel Biocare), o qual consiste na obtenção de uma infraestrutura com 99,5% de alumina (KRIEGER, 2003). Os materiais cerâmicos se encontram em pleno desenvolvimento tecnológico, visto que, nas últimas décadas, foram introduzidos no mercado novos sistemas cujas durezas e estética foram melhoradas através da incorporação de vidros cerâmicos e adição de cristais para reforço, como o quartzo e a alumina.

## 2.4 Cimentos Endodônticos

Os materiais obturadores podem ser divididos em dois grupos: materiais em estado sólido (cones de guta-percha) e materiais em estado plástico (cimentos endodônticos). O cimento obturador aliado à guta-percha são os materiais mais comumente aceitos para o preenchimento do canal radicular. (ESTRELA, 2004). Segundo Leonardo (1992) na escolha de cimentos e pastas utilizadas na obturação de canais radiculares, deve-se considerar as propriedades físicas e biológicas dos materiais, pois os materiais obturadores possuem um importante papel no fechamento do forame apical (Figura 2), por meio da deposição de tecido mineralizado por parte do organismo, também a obliteração de todo o sistema de canais radiculares.

Figura 2 - Anatomia apical



Fonte: Endo-e, 2009

Torabinejad, Higa, *et al.*, (1994) ressalta que para o prognóstico clínico a escolha desse material é fundamental, pois o cimento endodôntico entra em íntimo contato com os tecidos periapicais quando inserido na cavidade do dente, onde permanece definitivamente. De acordo com Gilheany et al. (GILHEANY, FIGDOR e TYAS, 1994), essa íntima ligação com os tecidos periapicais leva à necessidade de que o material seja atóxico e o mais compatível possível com os tecidos vivos. Simultaneamente deve impedir a infiltração de microrganismos.

Gartner e Dorn (1992) descrevem que com crescimento da importância da cirurgia pararendodôntica, a busca por um material retrobturador ideal se intensificou. Dentre as características buscadas estão a estabilidade dimensional, a resistência à umidade, a facilidade de manipulação do material durante o procedimento cirúrgico, insolubilidade nos fluidos teciduais, radiopacidade satisfatória para que o material seja identificado em radiografias, atoxicidade, etc. Dentre os novos materiais dessa categoria, pode-se citar o Super-EBA e o IRM, que em substituição ao amálgama, reduziram a infiltração apical, desta forma aumentando a taxa de sucesso do procedimento.

## **2.5 Agregado Trióxido Mineral**

O MTA é um pó que consiste de finas partículas hidrofílicas que tomam presa na presença de umidade. Os materiais encontrados em sua composição são silicato tricálcio, aluminato tricálcio, óxido tricálcio, óxido de silicato, além de pequenas quantidades de outros óxidos minerais que também são responsáveis pelas propriedades físico-químicas deste material, como o silicato dicálcio, tetracálcio aluminoférrico e sulfato de cálcio dihidratado. A hidratação do pó resulta em um gel coloidal que solidifica, formando uma estrutura rígida (AADEBI & INGLE, 1995).

Com emprego de um material à base de Agregado de Trióxido Mineral (Mineral Trioxide Aggregate, MTA), sugerido por Lee, Monsef e Torabinejad (1993), em tratamento de dentes humanos perfurados, surgiu inúmeros trabalhos com o

objetivo de investigar tanto suas propriedades físico-químicas, quanto também sua eficácia como material retrobturador.

Derivados desse material surgiram no mercado, no intuito de melhorar as propriedades desse cimento. Dentre estes está o MTA Ângelus®, por exemplo, é composto de 80% de cimento Portland e 20% de óxido de bismuto, como foi relatado por Duarte et al. (2003). Segundo Asgary, Parirokh, *et al.* (2005), assim como o cimento Portland é encontrado na variedade branca e cinza, o cimento MTA é encontrado comercialmente em duas formulações, sendo uma na cor cinza e outra na cor branca. O material de cor branca apresenta composição similar ao cinza, no entanto, sem óxido de ferro em sua composição. Esse cimento branco pode ser classificado em dois subtipos: estrutural e não estrutural, de acordo com a quantidade de material carbonático na sua composição.

A composição química e o pH do MTA foram estudados por Torabinejad (1995). Além disso, a resistência à compressão, o tempo de presa e a radiopacidade do MTA foram comparadas com a do amálgama, do Super-EBA e do IRM. Através da análise por meio de espectrômetro de energia dispersiva foi verificado que os íons de cálcio e fósforo são os principais constituintes do MTA. Também foi verificado que o pH inicial do cimento foi 12,5, após três horas de preparada a mistura, permaneceu constante. Dentre os materiais testados, o MTA foi o que apresentou um maior tempo de endurecimento (2 h e 45 min), e o menor tempo foi referente ao do amálgama (4 min). Quanto à força de compressão o MTA evidenciou os menores valores (40 MPa), nas primeiras 24 h, aumentando para 67 MPa após 21 dias, superando a do IRM e ficando próxima à do Super-EBA (78,1 MPa). Por fim, segundo os autores, o MTA exibiu características físicas apropriadas para ser considerado um material retrobturador.

Em 1999 o Agregado de Trióxido Mineral foi avaliado e aprovado pela FDA americano (Food and Drugs Administration), sendo a partir de então comercializado com o nome de ProRoot MTA® (Tulsa Dental Products, Tulsa, OK, USA). Estrela *et al.* (2000) reportou que o fabricante afirmava que o MTA tinha em sua constituição uma faixa de 50-75% de óxido de cálcio e 15-25% de óxido de

silício. Porém, posteriormente esclareceu-se que esse material seria um cimento Portland comum com maior grau de fineza e presença de óxido de bismuto, que seria o agente radiopacificador.

## **2.6 Cimento Portland**

O material, conhecido dos antigos egípcios, ganhou o nome atual no século XIX graças à semelhança com as rochas da ilha britânica de Portland. A palavra CIMENTO é originada do latim CAEMENTU, que designava na velha Roma espécie de pedra natural de rochedos e não esquadrejada. A origem do cimento remonta há cerca de 4.500 anos. O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado em 1756 pelo inglês John Smeaton, que conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos (BATTAGIN, 2009).

Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Ele é considerado o inventor do cimento artificial. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland (BATTAGIN, 2009).

Existem no Brasil vários tipos de cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição. Os principais tipos oferecidos no mercado, ou seja, os mais empregados nas diversas obras de construção civil são: cimento portland comum; cimento portland composto; cimento portland de alto-forno; cimento portland pozolônico. Em menor escala são consumidos, seja pela menor oferta, seja pelas características especiais de aplicação os seguintes tipos de cimento: cimento portland de alta resistência inicial; cimento portland resistente aos sulfatos; cimento portland branco; cimento portland de baixo calor de hidratação; cimento para poços petrolíferos. Todos os tipos de cimento mencionados são regidos por normas da ABCP (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO



PORTLAND, 2002). A Tabela 1 apresenta um resumo dos diversos tipos de cimento vendidos no mercado:

Tabela 1- Tipos de cimento Portland normalizados no Brasil

Nome técnico do cimento Portland	Sigla	Classes	Conteúdo dos componentes (%)			
			Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Fíler calcário
Comum	CP I	25, 32, 40	100		0	
Comum com adição	CP I-S	25, 32, 40	99-95		1-5	
Composto com escória	CP II-E	25, 32, 40	94-56	6-34	0	0-10
Composto com pozolana	CP II-Z	25, 32, 40	94-76	0	6-14	0-10
Composto com Fíler	CP II-F	25, 32, 40	94-90	0	0	6-10
Alto-forno	CP III	25, 32, 40	65-25	35-70	0	0-5
Pozolânico	CP IV	25, 32	85-45	0	15-50	0-5
Alta resistência inicial	CP V-ARI	-	100-95	0	0	0-5
Resistente a sulfatos	RS	25, 32, 40	A composição depende do tipo original do qual é derivado			
Baixo calor de Hidratação	BC	25, 32, 40				
Branco estrutural	CPB	25, 32, 40	-	-	-	-

Fonte: BATTAGIN, 2011, p. 207.

Esses tipos se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições, tais como escórias, pozolanas e calcário, acrescentadas no processo de moagem. Podem diferir também em função de propriedades intrínsecas, como alta resistência inicial, a cor branca etc. O próprio Cimento Portland Comum (CP I) pode conter adição (CP I-S), neste caso, de 1% a 5% de material pozolânico, escória ou fíler calcário e o restante de clínquer. O Cimento Portland Composto (CP II- E, CP II-Z e CP II-F) tem adições de escória, pozolana e fíler calcário, respectivamente, mas em proporções um pouco maiores que no CP I-S. Já o Cimento Portland de Alto-Forno (CP III) e o Cimento Portland Pozolânico (CP IV) contam com proporções maiores de adições: escória, de 35% a 70% (CP III), e pozolana de 15% a 50% (CP IV) Todos os tipos de cimento mencionados são regidos por normas da ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2009).

## 2.7 Propriedades dos cimentos MTA e Portland como cimentos endodônticos

Através de difração de raios-X, foi verificado por Wucherpfennig & Green (1999), que os cimentos Portland e MTA possuem características micro e macroscópicas semelhantes. Os dois cimentos são constituídos, em sua maior parte, por cálcio, sílica, fosfato e endurecem na presença de água.

As propriedades químicas e físicas do ProRoot MTA e do cimento Portland foram comparadas por Deal *et al.* (2002). Para tal foi utilizada a espectroscopia de energia dispersiva para análise química. Através das normas da ANSI/ADA, especificação Nº 96, O pH e o tempo de endurecimento foram avaliados. Aferiram que ambos os cimentos possuem composição química e o tempo de presa semelhantes, sendo de 2,6 h para o ProRoot MTA e 2,65 h para o cimento Portland.

A solubilidade do cimento ProRoot MTA foi estudada por Fridland & Rosado (2003). Os valores de solubilidade em porcentagem foram inferiores a 3% do valor inicial de massa do material. O pH das soluções ficou entre 11,94 e 11,99. Por meio da espectroscopia de absorção atômica foi realizada a análise dos resíduos que foram solubilizados na água, e os elementos liberados foram principalmente cálcio (482 mg/L), potássio (45 mg/L), sódio (21,40 mg/L), sulfato (5,20 mg/L) e ferro (4,96 mg/L). Podendo ser esse fato a origem da capacidade do cimento MTA em levar à formação de barreira dentinária mineralizada.

As duas variedades de cimento ProRoot MTA, branco e cinza, foram estudadas por Asgary *et al.* (2005) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura associado a um detector espectrométrico de energia dispersiva. Foi observado que o tamanho das partículas do óxido de bismuto presente no material se encontra aleatoriamente distribuído, e o cimento cinza possui cristais maiores do que aqueles presentes no cimento branco, o que pode indicar que MTA branco consiste em mistura mais homogênea. Observou-se que em ambas as amostras, MTA branco e cinza, são constituídas em maior parte por óxido de cálcio, sílica e óxido de bismuto. Porém, as quantidades de óxido de magnésio, óxido de alumínio,

e particularmente óxido de ferro presentes no MTA cinza estão em quantidades consideravelmente maiores do que no MTA branco. Desta forma, pode-se concluir que a diferença de cor do MTA cinza se deve especificamente a essa maior presença de óxido de ferro em comparação com MTA branco.

Holland *et al.* (1999) avaliaram a biocompatibilidade do cimento MTA e do hidróxido de cálcio. Foram implantados tubos de dentina preenchidos com os materiais no tecido subcutâneo de ratos. Algumas peças foram descalcificadas para análise por meio da luz polarizada e da técnica de Von Kossa. Os autores concluíram que os mecanismos de ação de ambos os materiais eram similares. A biocompatibilidade do MTA e cimento Portland foram estudados por Wucherpfennig & Green (1999), para isso analisaram culturas celulares em presença dos cimentos. Ambos os materiais mostraram, após 4 e 6 semanas, formação da matriz da mesma maneira. A análise mostrou, por meio de microscopia óptica, que tanto o MTA quanto o cimento Portland induziram a formação de uma barreira constituída de tecido mineralizado, no período de estudo. Os autores sugeriram que o cimento Portland poderia ser um bom material de preenchimento, tanto quanto o MTA.

Duarte *et al.* (2002) avaliou a contaminação do MTA Angelus e do Cimento Portland, e encontrou que não houve crescimento de microrganismos, demonstrando a não contaminação dos materiais. Tal fato pode ser explicado pela preparação do cimento de Portland que ocorre em temperaturas altíssimas, incompatíveis com o crescimento bacteriano, e pelo fato de o cimento de Portland apresentar o óxido de cálcio em sua composição, o que gera um pH básico e essa alcalinidade é incompatível com a maioria dos microrganismos.

Reis-Araujo *et al.* (2007) fazendo um estudo histológico comparativo entre o MTA e o cimento de Portland, encontrou que a reação inflamatória em ambos os cimentos foi de caráter agudo, sendo o MTA sensivelmente mais brando que o Portland.

O tempo de endurecimento, solubilidade, radiopacidade, alterações dimensionais MTA cinza e branco foram estudados por Cheng *et al.* (2005). A respeito dos tempos de endurecimento inicial e final, foram medidos de acordo com a ASTM C266-03. O MTA cinza apresentou um tempo de endurecimento inicial e final maior do que o MTA branco. Quanto à solubilidade, medida em porcentagem, a do MTA cinza (1,28) foi maior do que a do MTA branco (0,97). Quanto à radiopacidade dos materiais, elas se encontraram dentro dos valores da exigência mínima da ISO 6876/2001, que é de 3 mm Al. Sendo que para o MTA cinza o valor encontrado foi de 6,5 mm Al e para o branco foi de 6,7 mm Al. A estabilidade dimensional foi semelhante para ambos os materiais sem diferenças significativas.

A composição química do MTA branco e do cimento Portland e a forma da estrutura da sua superfície após o endurecimento foram estudados por Dammaschke *et al.* (2005). Foi observado que no MTA branco ocorre uma menor presença de metais pesados, e bismuto foi observado apenas no cimento MTA. Quanto à estrutura da superfície, as partículas presentes no MTA branco se apresentaram menores e com uma distribuição de tamanho mais homogêneo do que a encontrada no cimento Portland.

A respeito da atividade microbiana, os cimentos Portland e MTA mostraram atividade similar (ESTRELA, BAMMANN, *et al.*, 2000), e o mesmo nível de biocompatibilidade (BERNABÉ *et al.*, 2007). Contudo, importantes diferenças entre esses cimentos foram relatadas, principalmente quanto às propriedades físico-químicas do material (DAMMASCHKE *et al.*, 2005).

## **2.8 Difração de raios-X**

Difração é a interferência entre ondas, o que ocorre como resultado da presença de um objeto no caminho destas. A difração de raios-X permite a determinação inequívoca das posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico ou molecular e, assim, permite a descrição das estruturas em termos de detalhes tais como comprimentos de ligação, ângulos e posições relativas de íons e moléculas numa célula unitária (SHRIVER, ATKINS e LANGFORD, 2008).

A difração de raios-X pela rede cristalina ocorre sobre uma larga faixa angular quando o comprimento de onda dos raios-X é da ordem do espaçamento entre planos de átomos. A difração de raios-X identificará as linhas de difração correspondentes aos espaçamentos interplanares dos materiais cristalinos. O padrão resultante (espectro), que é composto de espaçamentos planares (no eixo x) e intensidades (no eixo y), pode ser comparado com os padrões difratométricos. Logo, a localização e a intensidade dos picos fornecerão um espectro característico que será utilizado na análise qualitativa (Prado da Silva, 1999).

Existem duas técnicas principais de raios x: o método de pó, no qual são analisadas partículas, numa forma policristalina, consistindo de milhares de cristalitos com dimensões de uns poucos micrômetros ou menos, e a difração de monocristal, onde o composto apresenta-se como um monocristal com dimensões de várias dezenas de micrômetros ou maior.

## **2.9 Espectroscopia por fluorescência de raios-X**

A espectroscopia por Fluorescência de Raios X (X-Ray Fluorescence – XRF) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras. Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra (BELMONTE, 2005). Os raios-X emitidos por tubos de raios-X, excitam os elementos constituintes, os quais emitem linhas espectrais com energias características do elemento, e suas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e assim, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

## 2.10 Compressão Diametral

O método de ensaio de determinação da resistência à tração por compressão diametral, conhecido mundialmente como Brazilian Test, foi desenvolvido pelo brasileiro Fernando Lobo Carneiro Barboza em 1968 (Gomide, 2005). Os ensaios de resistência á tração por compressão diametral são utilizados com o objetivo de avaliar a tensão de tração máxima suportada por uma amostra, antes da ruptura (Peres et al., 2003 apud Santana, 2010; Piorino Neto, 2000). Também chamado de método indireto, geralmente considera apenas o plano diametral da amostra testada, onde ocorrem mais tensões. O ensaio consiste na aplicação de duas forças diametralmente opostas sobre um corpo de prova cilíndrico, produzindo uma tensão de tração normal ao plano de carregamento. Os cálculos de resistência à tração por compressão diametral podem ser realizados segundo a norma da ABNT - NBR 7222/94 (Gomide, 2005), sendo utilizada a Equação 1:

$$\sigma_{tc} = \frac{2P}{\pi \cdot h \cdot d}$$

Onde “ $\sigma_{tc}$ ” é a tensão limite de resistência à tração (MPa) “P” é a carga de ruptura (N), “d” é o diâmetro da amostra (mm) e “h” a altura do corpo-de-prova (mm).

O teste de compressão diametral é normalmente utilizado para medir a resistência à tração de materiais frágeis como cerâmicas e biocerâmicas (ROMANO & PANDOLFELLI, 2006). A vantagem desse ensaio é que a fratura se inicia dentro da amostra, e o valor medido, portanto, não depende da superfície da amostra. O teste também pode ser usado para se fazer uma comparação entre diferentes composições de materiais frágeis (Pittet e Lemaître, 2000).

### 3 METODOLOGIA

A execução desse projeto se deu em três etapas:

- Preparação do cimento endodôntico
- Caracterização do material
- Estudo das propriedades do material

#### 3.1 Preparação do cimento endodôntico

O cimento endodôntico foi formulado a partir do cimento Portland. Para isso foram adicionados ao cimento Portland, individualmente, em diferentes proporções, o carbonato de bismuto ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ ) e o óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Os aditivos selecionados para o estudo, o carbonato de bismuto ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ ) e o óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), são opacificadores de baixo custo, com alta capacidade de opacificação mesmo quando adicionados em pequenas quantidades (DUARTE *et al.*, 2009). Primeiramente foram preparadas amostras compostas por uma mistura dos compostos inorgânicos com cimento Portland em três diferentes proporções (15%, 20% e 25%). Após o estudo de radiopacidade, foi selecionado uma amostra e a partir dessa amostra foi dada a continuidade do trabalho com os ensaios e estudos das propriedades do material.

Nesse trabalho foi utilizado um cimento Portland do tipo CP II-Z 32, da marca Cimento Poty produzida pela Votorantim Cimentos. Os agentes radiopacificadores utilizados foram Carbonato de Bismuto Bibasico PA (marca Vetec) e Oxido de Bismuto III PA (marca Vetec).

#### 3.2 Técnicas de caracterização do material

A fim de caracterizar os cimentos endodônticos estudados, foram aplicadas as seguintes técnicas:

- Difração de raios-X
- Espectroscopia por fluorescência de raios-X



Nessa etapa, também foram analisados materiais à base de MTA comerciais a fim de serem comparados com o cimento Portland.

As seguintes amostras foram caracterizadas por difração de raios-X para identificação das fases cristalinas: cimento Portland CP-II-Z, MTA Gray Angelus, MTA BIO Angelus, em um Difratorômetro de Raios-X da marca Rigaku (DMAXB) com tubo cobre operando com voltagem de 40KV e uma corrente de 40mA. Para realização das análises os materiais foram colocados na cavidade de um suporte utilizado como porta-amostra. Os espectros foram obtidos varrendo a faixa de 10° - 90°. Para análise qualitativa e quantitativa da composição química das amostras foi realizada Fluorescência de raios-X em um equipamento ZSXMini II – Rigaku para quantificação de elementos químicos do flúor ao urânio. As medições foram realizadas no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará.

### **3.3 Estudo das propriedades do material**

As propriedades investigadas foram: radiopacidade, tempo de presa ou pega do cimento, alterações no pH, solubilidade, e alteração dimensional. A radiopacidade, a solubilidade, a alteração dimensional e o tempo de presa do cimento foram determinados de acordo com métodos prescritos pela Organização Internacional para Padronização (em inglês: International Organization for Standardization - ISO), especificamente pela ISO 6876:2001 (Dental root canal sealing materials).

#### **3.3.1 Determinação da relação pó-líquido**

Para a determinação da relação pó-líquido, um grama do cimento Portland a ser utilizado foi pesado em balança de precisão para obtenção do peso inicial e colocado sobre uma placa de vidro, lisa e limpa. Utilizando uma pipeta graduada, depositou-se ao lado do pó, 0,20 mL de água destilada (Figura 3).

Figura 3 - Determinação da relação pó-líquido



Fonte: o autor

Utilizando uma espátula metálica, cimento foi gradualmente incorporado à água, em pequenas porções, e simultaneamente espatulado, a fim de obter uma mistura homogênea (Figura 4). Até que a massa obtida não apresentou escoamento quando sustentada pela espátula.

Figura 4 - Cimento preparado



Fonte: o autor

A quantidade de cimento restante, aquele não utilizado durante a manipulação, foi pesada, e o valor obtido foi subtraído do valor inicial utilizado no teste. Assim, determinou-se o quanto de pó foi efetivamente utilizado. Este

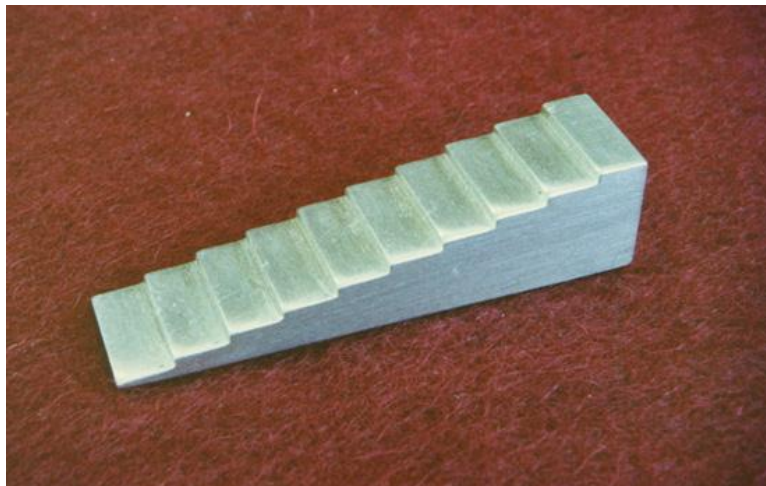
procedimento foi repetido por três vezes. Ao final, estabeleceu-se uma média aritmética respectiva para cada cimento, obtendo-se a proporção pó-líquido.

### 3.3.2 Radiopacidade

Para a avaliação da Radiopacidade, segue-se o procedimento apresentado na norma ISO 6876-2001. Os aparatos usados para o ensaio foram:

- Molde de anel possuindo um diâmetro interno 10 mm e altura de 1 mm.
- Duas lâminas de vidro.
- Unidade de raios-X monofásico dental, capaz de funcionar com 65 kV com os acessórios adequados
- Medidor de radiopacidade, consistindo de uma escala de alumínio (grau de pureza de pelo menos 98% de alumínio com um teor de cobre máximo de 0,1% e o teor de ferro máximo de 0,1%) 50 mm de comprimento x 20 mm de largura, que tem uma espessura de 0,5 mm a 9,0 mm em passos igualmente colocados de 0,5 mm, medidos com uma precisão de 10  $\mu\text{m}$  (Figura 5)

Figura 5 - Escala de alumínio



Fonte: Fidel (1993)

Para realizar o ensaio de radiopacidade, primeiro é necessário preparar as peças a serem utilizadas. Para isso coloca-se o molde sobre uma lâmina de vidro, enchendo-o com o cimento preparado. Pressiona-se outra lâmina de vidro confrontando-a para obter uma amostra 1 mm de espessura. Depois de passado o

tempo de presa do material, cuidadosamente remove-se a lâmina de vidro para deixar uma superfície plana e uniforme. Coloca-se a amostra no centro do filme de raios-X adjacente ao medidor de radiopacidade. A amostra, o medidor de radiopacidade e o filme são irradiados com raios-X a 65 kV a uma distância do filme de aproximadamente 300 mm.

Após a obtenção das imagens, compara-se a densidade da imagem da amostra com o passo da escala de alumínio (Medidor de Radiopacidade), utilizando-se o programa ImageJ 1.45S, que analisa a densidade óptica. A radiopacidade equivalente dos espécimes é expressa em milímetros de alumínio.

### **3.3.3 Tempo de Presa**

Para a avaliação do tempo de presa, segue-se o procedimento apresentado na norma ISO 6876-2001. Para o ensaio foi usado um indentador (agulha de Gilmore), com massa de 100g e uma extremidade plana de 2 mm de diâmetro (Figura 6). O indentador deve ser cilíndrico a uma distância de pelo menos 5 mm da ponta, e o final do indentador deve ser plano e perpendicular ao eixo longitudinal.

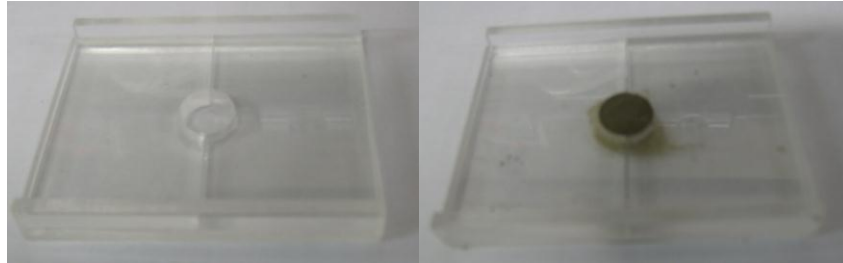
Figura 6 - Agulha de Gilmore



Fonte: o autor

Como molde para acomodação do cimento testado utilizou-se uma peça de acrílico, com uma cavidade interna de 10 mm de diâmetro e 2 mm de altura (Figura 7).

Figura 7 - Molde



Fonte: o autor

Para proceder com o ensaio, o cimento é misturado sobre uma placa de vidro, lisa e limpa. Após 120 segundos do fim da mistura o material é depositado no molde de acrílico, preenchendo-o até a superfície do cimento misturado, nivelando-o com a borda do molde. Posteriormente, é abaixado cuidadosamente o indentador verticalmente sobre a superfície horizontal do cimento. Em seguida, se limpa a ponta do indentador, e repete-se a operação até que não haja recuos visíveis na superfície. Por fim, é registrado o tempo desde o fim da mistura até que isto ocorra. Foram realizadas triplicatas para cada amostra de cimento testada, assim como determina a norma.

#### **3.3.4 Espessura de Filme**

Para a avaliação da espessura de filme, seguiu-se o procedimento apresentado na norma ISO 6876-2001. Os aparatos necessários para o ensaio foram:

- Duas placas de vidro planas de formato quadrado ou circular, com espessura uniforme mínima de 5 mm e uma área superficial de contato de aproximadamente 200 mm<sup>2</sup>.
- Um aparato que possa aplicar uma carga de 15 N.
- Um micrômetro ou instrumento similar.

Para proceder com o ensaio, mede-se a espessura combinada das duas placas de vidro em contato. Deposita-se uma porção de cimento previamente misturado no centro de uma das placas de vidro, e em seguida coloca-se a outra placa de vidro sobre o material. Decorridos 180 segundos do início da mistura do cimento, cuidadosamente deposita-se verticalmente a carga de 15 N sobre a placa de vidro. Após 10 minutos do início da mistura, utilizando-se o micrômetro mede-se a espessura das duas placas de vidro e da película de cimento entre elas. A espessura de filme então é calculada por meio da determinação da diferença da espessura das placas com e sem cimento. A norma aconselha que o procedimento seja realizado três vezes.

### **3.3.5 Alteração Dimensional**

Para a avaliação da alteração dimensional, segue-se o procedimento apresentado na norma ISO 6876-2001. Os aparatos usados para o ensaio foram:

- Três moldes cilíndricos com diâmetro interno de 6 mm e altura de 12 mm, feitos de teflon. Para facilitar a remoção das peças, é recomendado que se use um agente lubrificante, tal como vaselina.
- Seis placas de vidro com as seguintes dimensões 25 mm x 75 mm x 1mm de espessura, e.g. uma lâmina de microscópio.
- Um micrômetro ou instrumento similar, com precisão de 1  $\mu\text{m}$ .

Para produzir as peças para o ensaio, separam-se 2 g do cimento preparado com a quantidade de água estabelecida no ensaio de determinação da relação pó-líquido, e com o mesmo procedimento lá apresentado. Coloca-se o molde sobre a placa de vidro e preenche-se até um ligeiro excesso do cimento misturado. Pressiona-se a outra placa de vidro em cima do cimento, e para prender todo o aparato utilizaram-se fitas adesivas.

Após a preparação das amostras, as mesmas são removidas do molde, e as extremidades planas das peças são lixadas com uma lixa umedecida. A distância entre as extremidades planas deve ser medida com uma precisão de 10  $\mu\text{m}$ , e as

peças são armazenadas em água destilada. Trinta dias após a preparação da amostra, as suas medidas são novamente mensuradas. Desta forma, calcula-se a variação de comprimento como uma percentagem do comprimento original. O teste foi repetido três vezes. Foram registradas as alterações significativas no comprimento, ou seja, a alteração dimensional do material.

### **3.3.6 Solubilidade**

Para a avaliação da Solubilidade, segue-se o procedimento apresentado na norma ISO 6876-2001. Os aparatos usados para o ensaio foram:

- Dois moldes possuindo diâmetro interno de 10 mm e altura de 1,5 mm.
- Quatro placas de lâminas de vidro, que possuam dimensões maiores do que o diâmetro dos moldes.
- Folhas de plástico impermeáveis à água.
- Uma placa de Petri rasa, tendo o diâmetro aproximado de 90 mm, com volume mínimo de 70 ml.
- Água destilada.

Para produzir as peças para o ensaio, coloca-se o molde sobre uma lâmina de vidro, enchendo-o com o cimento preparado. Coloca-se uma folha de plástico no topo do cimento, e pressiona-se outra lâmina de vidro sobre a folha de plástico. Posteriormente, remove-se com cuidado a lâmina de vidro superior para deixar uma superfície plana e uniforme. Depois de um tempo 50% maior que o tempo de presa do cimento, remove-se a amostra do molde e determina-se a massa de cimento.

Colocam-se duas dessas amostras na placa de Petri, de modo que elas não se toquem e que permaneçam imóveis na placa. Adicionam-se 50 ml de água e cobre-se a placa. Após 24 horas retiram-se os espécimes. Os espécimes foram lavados com 2 ml a 3 ml de água destilada, recuperando-se as lavagens da placa. As lavagens são examinadas para detectar a provável presença de partículas

grosseiras, que é uma evidência de desintegração e de que o material não cumpre os requisitos da norma.

Por fim, descartam-se as amostras, evapora-se a água a partir da placa de petri mantida sobre uma placa de aquecimento sem ferver, até que ela fique seca. A diferença entre a massa inicial da travessa rasa e a sua massa final é registrada, sendo essa a quantidade de cimento removida dos espécimes. Grava-se esta diferença em massa, calculada como uma porcentagem da massa inicial combinada das duas amostras.

### ***3.3.7 Ensaio de compressão diametral***

Para realizar o ensaio de compressão diametral foram preparados em triplicata corpos de prova com as seguintes dimensões: 4 mm de altura e 5,5 mm de diâmetro.

O equipamento usado para o ensaio de compressão diametral foi uma máquina de ensaios universal Instron modelo 3345, com a velocidade de ensaio de 1,0 mm/min até o início do esmagamento dos corpos de prova. O programa usado para registrar as cargas compressivas foi o Bluehill 2.24. A Figura 8 apresenta o aparato utilizado para a realização do ensaio.



Figura 8 - Aparato usado para o ensaio de compressão diametral



Fonte: o autor

Para a determinação dos resultados do ensaio mecânico foi utilizada a equação:

$$\sigma_{tc} = \frac{2P}{\pi \cdot h \cdot d}$$

Onde “ $\sigma_{tc}$ ” é a tensão limite de resistência à tração (MPa), “P” é a carga de ruptura (N), “d” é o diâmetro da amostra (mm) e “h” a altura do corpo-de-prova (mm).

### **3.3.8 Variação de pH**

Para aferição do pH, utilizou-se um pH-metro digital. O aparelho foi previamente calibrado, com o auxílio de duas soluções padrão de pH 7,0 e 4,0. Para preparar o corpo de prova utilizou-se, como molde para acomodação do cimento testado, uma peça que possui uma cavidade interna de 10 mm de diâmetro e 1 mm de altura. O cimento foi misturado sobre uma placa de vidro lisa e limpa, e em seguida depositado no molde, a fim de preenchê-lo até que superfície do cimento misturado estivesse nivelada com a borda do molde.

Dando prosseguimento ao ensaio, inicialmente mediu-se o pH da água destilada e deionizada, em seguida cada corpo de prova foi submergido em 7,5 mL de água em um recipiente separado. Decorridas 3 h da imersão do material, removeu-se o corpo-de-prova cuidadosamente e o líquido foi submetido à aferição do pH. Na sequência, realizaram-se as leituras nos períodos de 48 e 72 h. Entre uma leitura e outra, o eletrodo do pH-metro foi lavado com água destilada e deionizada e secado.

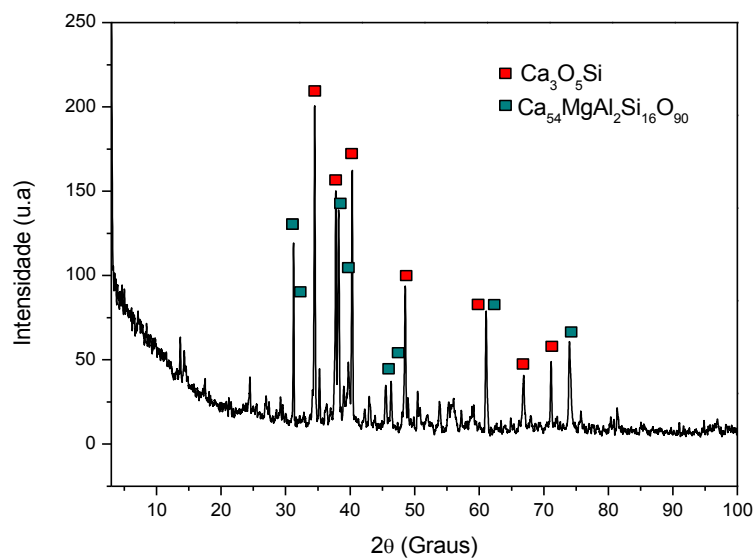
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados e discussões da caracterização e dos estudos das propriedades dos cimentos endodônticos produzidos com o cimento Portland e os radiopacificadores: o carbonato de bismuto ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ ) e o óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) e dos cimentos comerciais.

### 4.1 Técnicas de caracterização do material

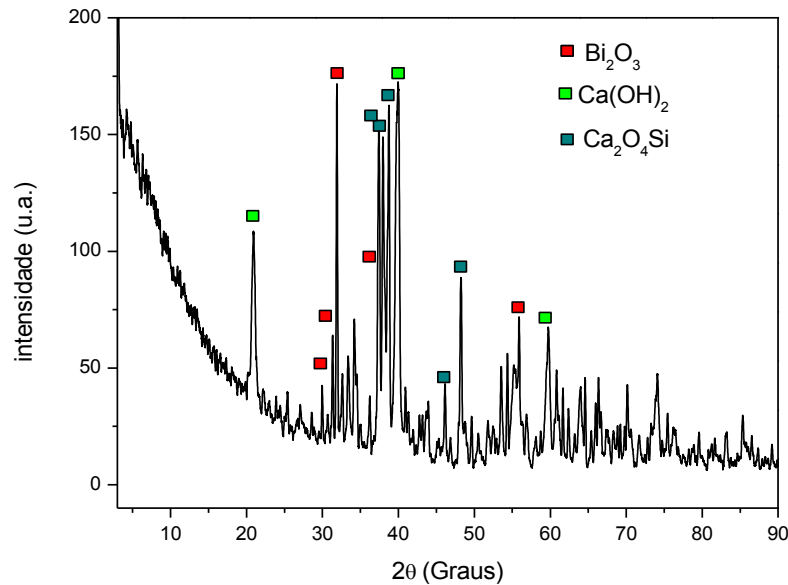
Foram obtidos difratogramas (Figuras 9, 10 e 11) e análises de fluorescência de raios-X (Tabelas 2, 3 e 4) dos seguintes materiais: cimento Portland CP II-Z, MTA-Angelus<sup>®</sup> Gray e MTA-Angelus<sup>®</sup> Bio. Assim é possível comparar a composição do cimento Portland com dois cimentos endodônticos comerciais.

Figura 9- Difratograma de raios-X da amostra de Cimento Portland



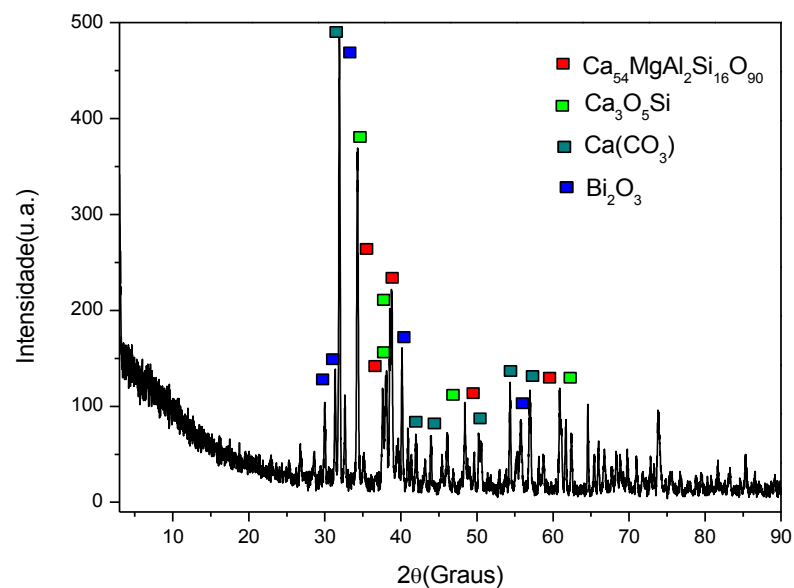
Fonte: o Autor

Figura 10 - Difratoograma de raios-X da amostra de MTA-Angelus® Bio



Fonte: o Autor

Figura 11- Difratoograma de raios-X da amostra de MTA-Angelus® Gray



Fonte: o Autor

Utilizando o programa X'pert.Highscore Plus é possível analisar os difratogramas, e com o auxílio do banco de dados do programa identificar as fases constituintes de cada material, mas para isso precisa-se verificar pela análise de Fluorescência de raios-x quais elementos que constituem o material.

Tabela 2- Fluorescência de raios-x para cimento Portland CP II-Z

<b>Elemento</b>	<b>Massa(%)</b>
<b>Ca</b>	<b>75.174</b>
<b>Si</b>	<b>11.221</b>
<b>Fe</b>	<b>6.4607</b>
<b>Al</b>	<b>2.5153</b>
<b>S</b>	<b>1.9311</b>
<b>K</b>	<b>1.7406</b>
<b>Mn</b>	<b>0.3875</b>
<b>Sr</b>	<b>0.3281</b>
<b>P</b>	<b>0.1768</b>
<b>Cl</b>	<b>0.0642</b>

Fonte: o Autor

Tabela 3- Fluorescência de raios-x para MTA-Angelus® Bio

<b>Elemento</b>	<b>Massa (%)</b>
<b>Ca</b>	<b>80.495</b>
<b>Bi</b>	<b>11.129</b>
<b>Si</b>	<b>7.2055</b>
<b>Al</b>	<b>1.0674</b>
<b>P</b>	<b>0.1025</b>

Fonte: o Autor

Tabela 4- Fluorescência de raios-x para MTA-Angelus® Gray

<b>Elementos</b>	<b>Massa(%)</b>
<b>Ca</b>	<b>69.696</b>
<b>Bi</b>	<b>20.033</b>
<b>Si</b>	<b>5.2289</b>
<b>Fe</b>	<b>2.8336</b>
<b>Al</b>	<b>0.9474</b>
<b>K</b>	<b>0.8461</b>
<b>Sr</b>	<b>0.1335</b>
<b>P</b>	<b>0.1216</b>
<b>Mn</b>	<b>0.0985</b>
<b>S</b>	<b>0.0611</b>

Fonte: o Autor

Comparando os resultados de Fluorescência de raios-x, pode-se verificar grandes semelhanças na composição desses materiais. Cálcio é o elemento predominante, variando aproximadamente na composição entre 70% a 80%. Em seguida tem-se o Silício, presente numa faixa de 5% a 11%. Em concordância com a literatura, observa-se a presença de Bismuto nos cimentos endodônticos comerciais, numa faixa de 11% a 20%, e ausência total no cimento Portland. Como será verificado a seguir, nos resultados da análise dos ensaios de Radiopacidade, a ausência desse composto no cimento Portland deve ser a causa da sua baixa radiopacidade, assim como é indicado na literatura. Uma outra semelhança entre os compostos está no teor de Ferro no cimento Portland e cimento MTA-Angelus® Gray, presente aproximadamente numa faixa de 3% a 6%, e sua ausência total no MTA-Angelus® Bio. Observamos na literatura que a presença de Ferro é característica dos cimentos cinza, tanto Portland como MTA, sendo esse elemento o responsável por

sua coloração acinzentada. Já nos cimentos brancos, como é o caso do MTA-Angelus<sup>®</sup> Bio, tal elemento é escasso.

Como foi dito anteriormente, pela utilização do banco de dados presentes no programa X'pert.Highscore Plus para analisar o difratograma, e somado aos resultados da Fluorescência de raios-X, podemos encontrar quais são as possíveis fases majoritárias presentes na constituição de cada material. Para o cimento Portland CP II-Z, as fases majoritárias encontradas foram Silicato de Cálcio ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) e *Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate* ( $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ). Para o cimento MTA-Angelus<sup>®</sup> Gray as fases predominantes encontradas são *Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate* ( $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ), Silicato de Cálcio ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), Carbonato de Cálcio ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ) e Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Por fim, para o MTA-Angelus<sup>®</sup> Bio as fases majoritárias são Silicato de Cálcio ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), Hidróxido de Cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Assim percebemos que, em todos os materiais, as análises indicaram presença de Silicato de Cálcio ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) como uma das fases majoritárias. Como também, uma maior semelhança entre a composição do MTA-Angelus<sup>®</sup> Gray e cimento Portland, indicado pela presença *Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate*, do que entre cimento Portland e o MTA Angelus<sup>®</sup> Bio, Por fim, averiguamos a presença da fase de Óxido de Bismuto nos dois cimentos comerciais e sua ausência no cimento Portland. Como foi indicado pela literatura, realmente há uma grande semelhança na composição do cimento Portland com os cimentos endodônticos, excetuando-se pela característica presença de óxido de bismuto nos cimentos endodônticos. Desta forma para utilizar o cimento Portland como um cimento endodôntico é necessário adicionar a ele um radiopacificador, sendo esse o óxido de bismuto nos dois materiais comerciais analisados.

A literatura indica que as frações mássicas do óxido de bismuto geralmente encontradas nos cimentos endodônticos estão numa faixa de fração mássica de 20% (Duarte et al. 2003). Nesse trabalho, além do óxido de bismuto, foi também avaliado o carbonato de bismuto como um possível radiopacificador alternativo.

## 4.2 Determinação da relação pó-líquido

No ensaio de determinação de relação pó-líquido determina-se a quantidade de cimento suficiente a ser misturado com uma quantidade específica de água, a fim de obter uma mistura homogênea que não apresente escoamento quando sustentado pela espátula. Foram realizados três ensaios para seguintes materiais: Cimento Portland, Cimento Portland acrescido de 20% de Óxido de Bismuto (CPOB20), Cimento Portland acrescido de 20% de Carbonato de Bismuto (CPCB20). O valor médio da massa usada nos ensaios é apresentado na Tabela 5, juntamente com relação pó-líquido que é obtida pela seguinte equação:

$$\text{Relação pó - líquido} = \frac{L}{S}$$

Onde L representa o volume de água utilizado no ensaio (0,2 mL), e S representa a massa de material suficiente utilizado para preparar o cimento. Pode-se perceber que, quanto maior for a relação pó-líquido do material, maior será a quantidade de água necessária para hidrata-lo.

Tabela 5- Relação Pó-líquido

<b>Composto</b>	<b>Massa utilizada (g)</b>	<b>Relação pó-líquido</b>
<b>Cimento Portland</b>	0,5332	0,3751
<b>CPOB20</b>	0,5952	0,3360
<b>CPCB20</b>	0,4799	0,4799

Fonte: o Autor

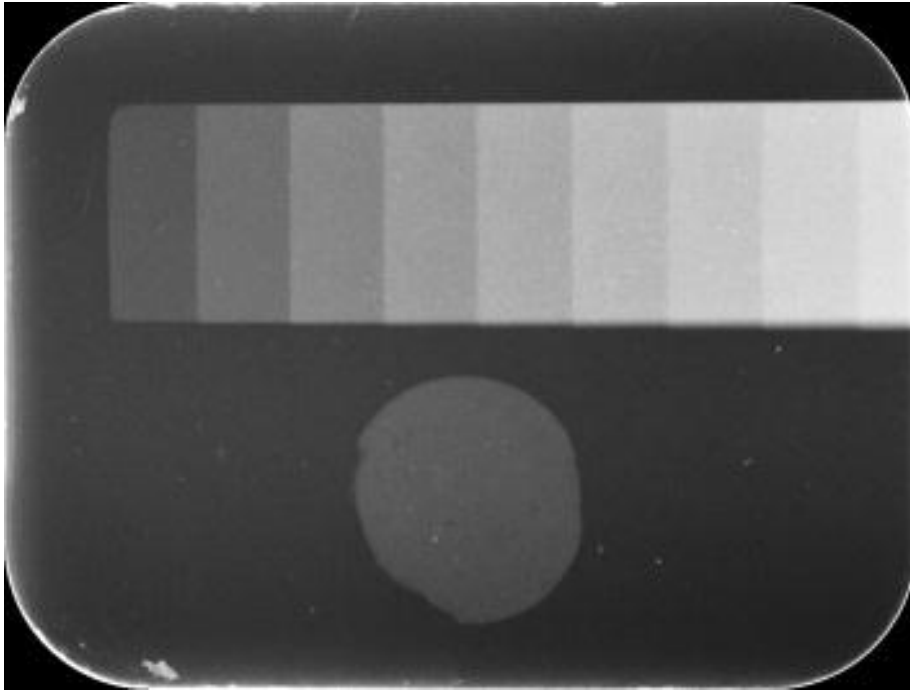
## 4.3 Radiopacidade

No ensaio de radiopacidade foi averiguada a influência da fração mássica do radiopacificador presente no material. Para isso foram preparadas seis amostras contendo três frações mássicas distintas (15%, 20% e 25%). As figuras 12 a 18 apresentam as imagens radiográficas do cimento Portland, Cimento Portland



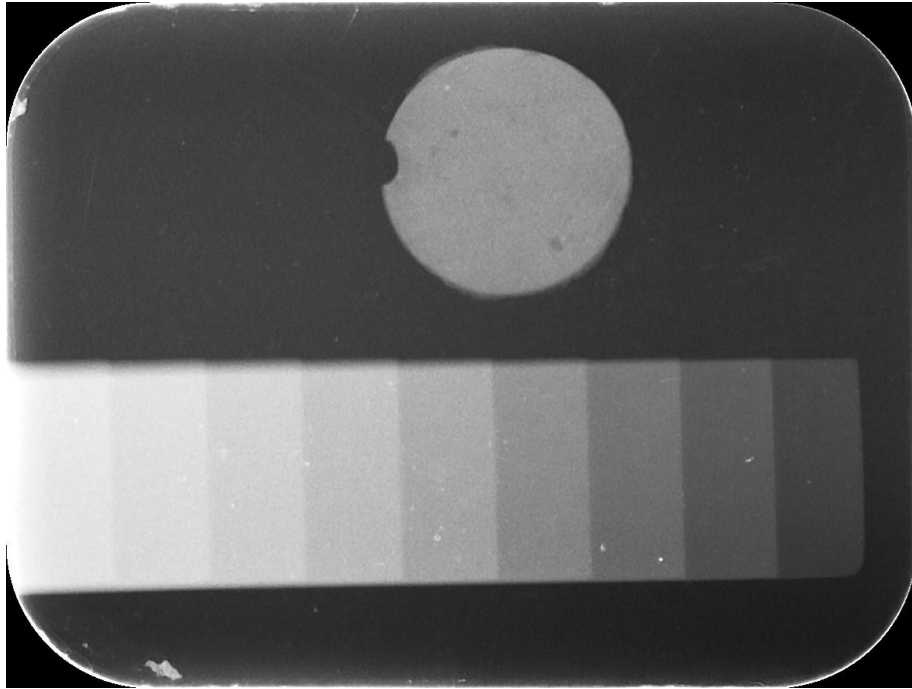
acrescido de 15%, 20% e 25% de Carbonato de Bismuto (respectivamente, CPCB15, CPCB20 e CPCB25) e Cimento Portland acrescido de 15%, 20% e 25% de Óxido de Bismuto (respectivamente, CPOB15, CPOB20 e CPOB25).

Figura 12 - Radiografia do cimento Portland puro.



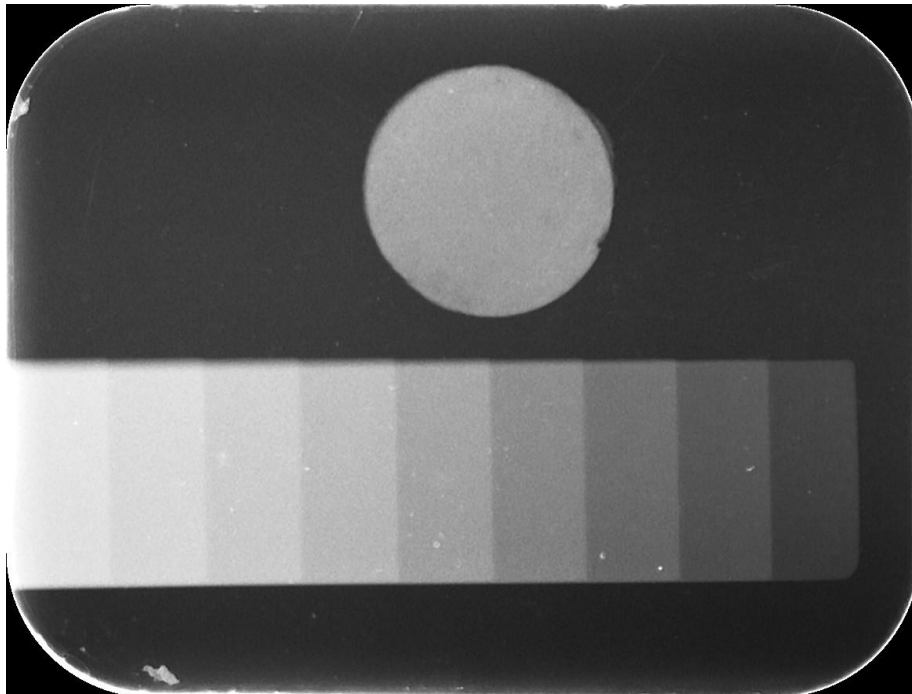
Fonte: o Autor

Figura 13 - Radiografia do CPCB15



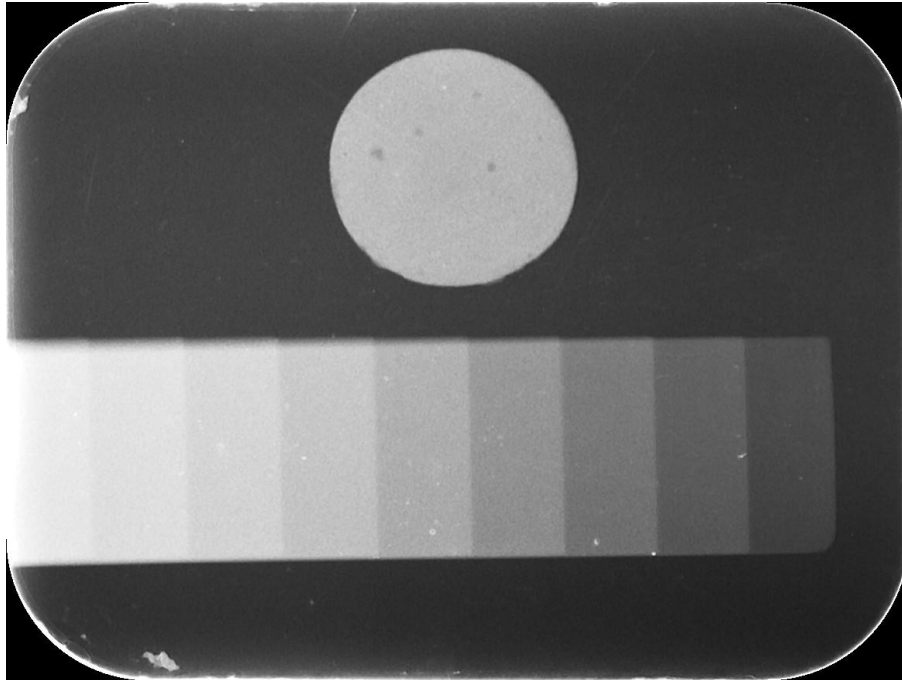
Fonte: o Autor

Figura 14 - Radiografia do CPCB 20



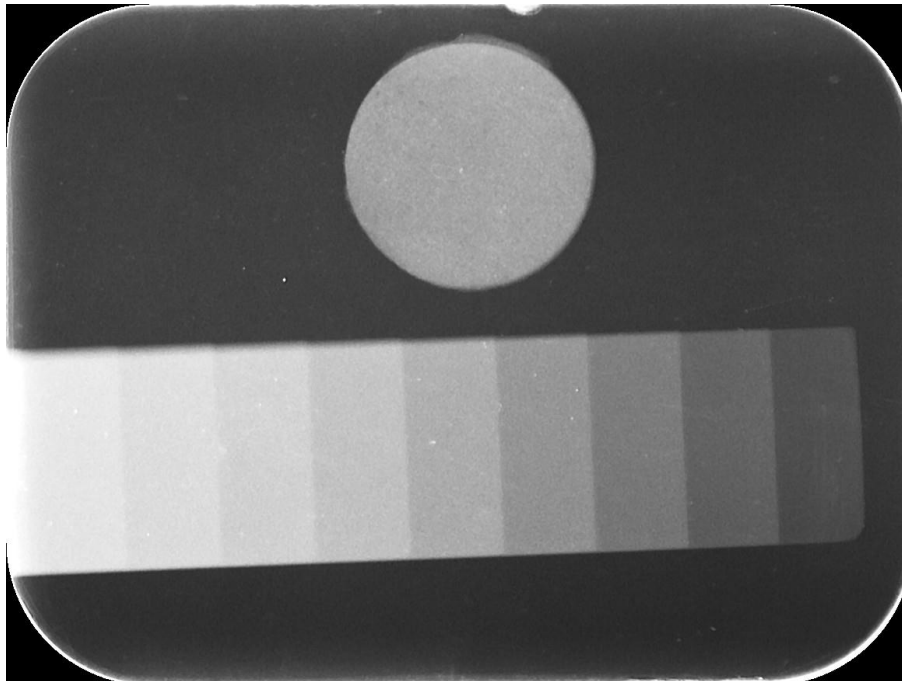
Fonte: o Autor

Figura 15 - Radiografia do CPCB 25



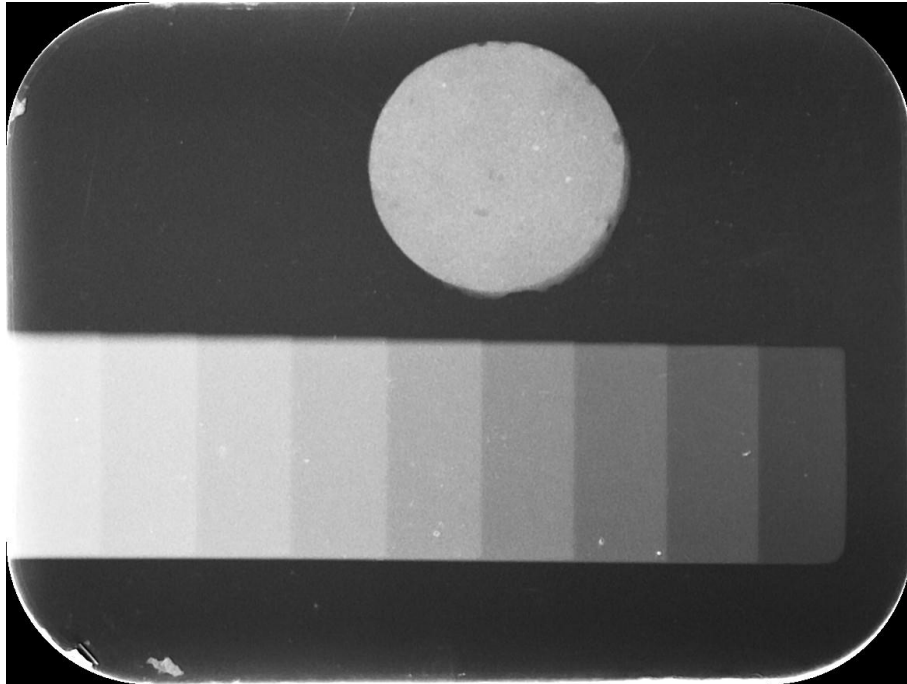
Fonte: o Autor

Figura 16 - Radiografia do CPOB 15



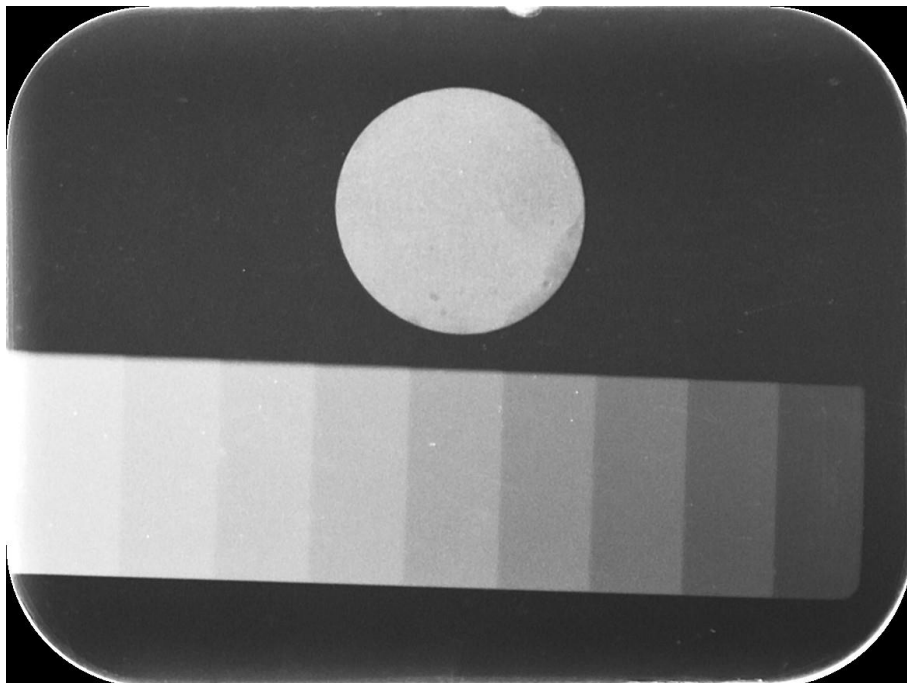
Fonte: o Autor

Figura 17- Radiografia do CPOB 20



Fonte: o Autor

Figura 18 - Radiografia do CPOB 25



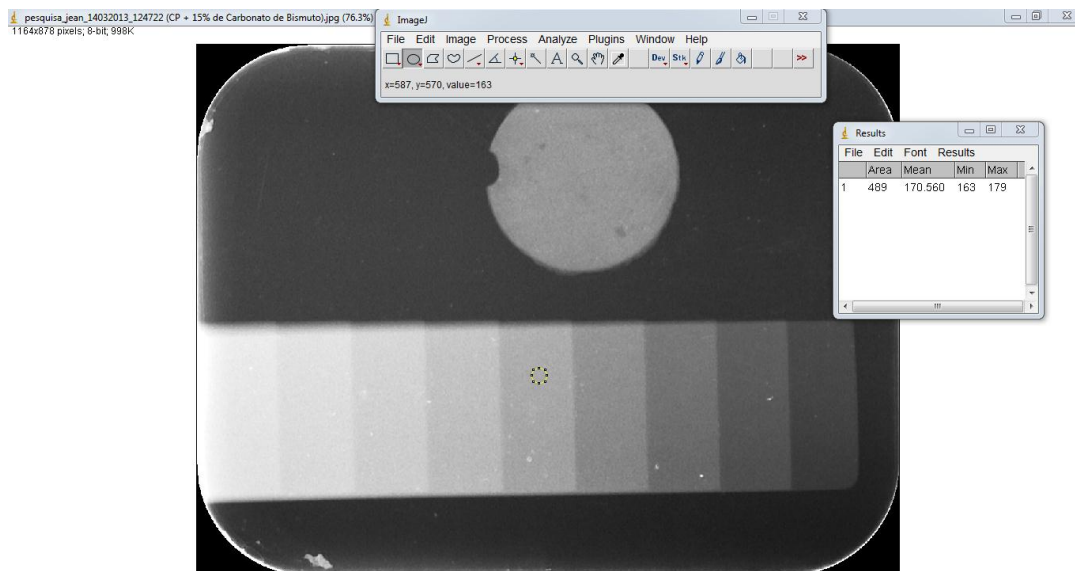
Fonte: o Autor

Segundo a ISO 6876-2001, um cimento endodôntico deve possuir uma radiopacidade não menor que a de uma peça de alumínio com 3 mm de espessura.

Isso se deve ao fato de que o cimento endodôntico em uma radiografia deve se diferenciar da dentina que constitui o dente, e a dentina possui radiopacidade próxima de 3 mm de Alumínio. Na escala de alumínio presente nas radiografias, cada faixa representa 1 mm de Alumínio, e a espessura aumenta nesse passo de 1 mm da faixa mais escura até a faixa mais clara, ou seja mais opaca.

A olho nu, pode-se perceber que o cimento Portland puro possui uma radiopacidade inferior a 3 mm de Al, e que as demais amostras gradualmente aumentam sua radiopacidade à medida que aumenta a concentração do radiopacificador. Porém para avaliar com mais rigor as imagens, utilizou-se o programa ImageJ 1.45S, capaz de analisar a densidade óptica das imagens. Nesse programa é possível selecionar uma área específica da imagem e obter um valor numérico que representaria a densidade óptica da imagem, ou seja, nesse caso a radiopacidade do material. Abaixo segue o exemplo do layout do programa ImageJ 1.45S.

Figura 19 - ImageJ 1.45S



Fonte: o Autor

Para obter resultados mais conclusivos, foram realizadas, com o programa ImageJ três medições em diferentes regiões da área de cada amostra, e então obtido um valor médio. Esses valores foram comparados com os valores encontrados em cada área da escala de alumínio, a fim de determinar qual parte da

escala de alumínio tem uma radiopacidade similar à do corpo de prova. Caso o corpo de prova possua uma opacidade semelhante à área da escala de alumínio que apresenta 3 mm de espessura, o corpo de prova estará no padrão da ISO 6876-2001. Seguem abaixo nas tabelas de número 6 a 12, obtidas para cada corpo de prova, os valores da opacidade do corpo de prova e da opacidade de cada região da escala de alumínio.

Tabela 6- Radiopacidade cimento Portland

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>Portland</b>	82.660
<b>1 mm de Al</b>	88.882
<b>2 mm de Al</b>	111.503
<b>3 mm de Al</b>	134.340
<b>4 mm de Al</b>	154.165
<b>5 mm de Al</b>	170.681
<b>6 mm de Al</b>	183.993
<b>7 mm de Al</b>	196.883
<b>8 mm de Al</b>	210.768
<b>9 mm de Al</b>	222.804

Fonte: o Autor

Tabela 7- Radiopacidade CPCB15

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>CPCB15</b>	152.052
<b>1 mm de Al</b>	68.623
<b>2 mm de Al</b>	88.169
<b>3 mm de Al</b>	112.458
<b>4 mm de Al</b>	139.995
<b>5 mm de Al</b>	167.775
<b>6 mm de Al</b>	191.832
<b>7 mm de Al</b>	209.701
<b>8 mm de Al</b>	222.512
<b>9 mm de Al</b>	232.317

Fonte: o Autor  
Tabela 8- Radiopacidade CPCB20

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>CPCB20</b>	162.202
<b>1 mm de Al</b>	65.577
<b>2 mm de Al</b>	84.765
<b>3 mm de Al</b>	108.545
<b>4 mm de Al</b>	135.538
<b>5 mm de Al</b>	163.697
<b>6 mm de Al</b>	188.234
<b>7 mm de Al</b>	205.832
<b>8 mm de Al</b>	218.746
<b>9 mm de Al</b>	229.010

Fonte: o Autor

Tabela 9 - Radiopacidade CPCB25

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>CPCB20</b>	184.804
<b>1 mm de Al</b>	74.070
<b>2 mm de Al</b>	93.639
<b>3 mm de Al</b>	119.922
<b>4 mm de Al</b>	147.305
<b>5 mm de Al</b>	174.680
<b>6 mm de Al</b>	198.301
<b>7 mm de Al</b>	214.975
<b>8 mm de Al</b>	225.107
<b>9 mm de Al</b>	234.315

Fonte: o Autor

Tabela 10- Radiopacidade CPOB15

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>CPOB15</b>	166.384
<b>1 mm de Al</b>	81.832
<b>2 mm de Al</b>	99.478
<b>3 mm de Al</b>	122.784
<b>4 mm de Al</b>	148.032
<b>5 mm de Al</b>	172.624
<b>6 mm de Al</b>	195.151
<b>7 mm de Al</b>	211.484
<b>8 mm de Al</b>	221.660
<b>9 mm de Al</b>	231.201

Fonte: o Autor

Tabela 11 - Radiopacidade CPOB20

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>CPOB20</b>	187.956
<b>1 mm de Al</b>	72.903
<b>2 mm de Al</b>	91.539
<b>3 mm de Al</b>	116.213
<b>4 mm de Al</b>	145.236
<b>5 mm de Al</b>	172.677
<b>6 mm de Al</b>	195.625
<b>7 mm de Al</b>	210.888
<b>8 mm de Al</b>	223.005
<b>9 mm de Al</b>	231.285

Fonte: o Autor



Tabela 12- Radiopacidade CPOB25

<b>Área analisada</b>	<b>Opacidade</b>
<b>CPOB25</b>	202.627
<b>1 mm de Al</b>	79.163
<b>2 mm de Al</b>	97.634
<b>3 mm de Al</b>	122.400
<b>4 mm de Al</b>	145.978
<b>5 mm de Al</b>	172.147
<b>6 mm de Al</b>	194.501
<b>7 mm de Al</b>	211.305
<b>8 mm de Al</b>	222.072
<b>9 mm de Al</b>	231.263

Fonte: o Autor

Analisando os resultados, pode-se constatar que o cimento Portland puro possui uma radiopacidade de aproximadamente 1 mm de Al, estando abaixo do limite estabelecido pela norma . Para o cimento Portland acrescido de 15% de material radiopacificador, verifica-se que o carbonato de bismuto e o óxido de bismuto conferiram uma radiopacidade que está entre 4 mm e 5 mm de Al. O cimento Portland acrescido de 20% de radiopacificador, apresenta para a amostra com carbonato de bismuto uma radiopacidade de aproximadamente 5 mm de Al, e para a amostra com óxido de bismuto uma radiopacidade entre 5 mm e 6 mm de Al. Finalmente, com a presença de 25% de radiopacificador, o material contendo carbonato de bismuto apresentou uma radiopacidade de aproximadamente 6 mm de Al e o material contendo óxido de bismuto apresentou uma radiopacidade entre 6 mm e 7 mm de Al.

Percebe-se que o óxido de bismuto confere ao cimento Portland uma radiopacidade ligeiramente maior do que a radiopacidade encontrada nos compostos contendo carbonato de bismuto. Ambos os compostos, que possuem 15% de radiopacificador, já possuem uma radiopacidade acima do exigido pela norma ISO 6876-2001, porém para a realização dos demais ensaios utilizou-se a

fração de 20% como padrão, pois é uma fração de radiopacificador recorrentemente utilizadas na literatura.

#### 4.4 Tempo de Presa Inicial

Os valores de tempo de presa inicial encontrados para o cimento Portland, cimento Potland contendo 20% óxido de bismuto (CPOB20) e cimento Portland contendo 20% de carbonato de bismuto (CPCB20) encontram-se na tabela 13:

Tabela 13- Tempo de Presa Inicial

<b>Material utilizado</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>Cimento Portland CPII-Z</b>	35, 5 ± 1,5 min
<b>CPOB20</b>	36 ± 1,0 min
<b>CPCB20</b>	37,5 ± 1,0 min

Fonte: o Autor

Pode-se comparar esses valores com resultados de tempo de presa inicial disponíveis na literatura para MTA. Broon *et al.* (2004) encontrou um tempo de presa inicial para o MTA-Angelus de 14 minutos e para um específico cimento Portland Branco um tempo de 15 minutos. É necessário salientar que diferentes tipos de cimento Portland e cimento MTA possuem diferentes tempos de presa, assim como Vitti *et Al.* (2013) estudando MTA Fillapex encontraram um tempo de presa inicial de 2 horas e 27 minutos.

#### 4.5 Espessura de Filme

Segundo a determinação da norma ISO 6876-2001, foram realizados três ensaios para determinação da espessura de filme. Os materiais testados foram cimento Portland CP II-Z, cimento Potland contendo 20% óxido de bismuto (CPOB20), cimento Portland contendo 20% de carbonato de bismuto (CPCB20) e

MTA-Angelus Bio. Os valores médios das espessuras obtidos de cada filme encontram-se na tabela 14.

**Tabela 14- Espessura de Filme**

<b>Material utilizado</b>	<b>Espessura de Filme (mm)</b>
<b>Cimento Portland CP II-Z</b>	0,235 ± 0,035
<b>CPOB20</b>	0,155 ± 0,025
<b>CPCB20</b>	0,145 ± 0,035
<b>MTA-Angelus Bio</b>	0,160 ± 0,010

Fonte: o Autor

Asgary et al. (2008) estudando propriedades do cimento MTA ProRoot encontraram uma espessura de filme de 0,452 mm. Segundo a indicação da ISO 6876-2001, a espessura de filme não deveria ser maior que 50 µm. Porém todos os cimentos testados, incluindo os comerciais MTA-Angelus, e o cimento comercial estudado por Asgary et al. (MTA ProRoot), possuem uma espessura de filme maior que 50 µm.

#### **4.6 Alteração Dimensional**

Seguindo a norma ISO 6876-2001, foram efetuados três ensaios para a alteração dimensional do cimento endodôntico. Os materiais testados foram cimento Portland CP II-Z, cimento Potland contendo 20% óxido de bismuto (CPOB20), cimento Portland contendo 20% de carbonato de bismuto (CPCB20). Os valores médios das alterações dimensionais dos corpos de prova (altura e diâmetro) estão nas tabelas 15, 16 e 17.

**Tabela 15- Variação dimensional da Altura**

<b>Material utilizado</b>	<b>Altura inicial (mm)</b>	<b>Altura após 30 dias (mm)</b>	<b>Varição de Altura(mm)</b>
<b>Cimento Portland CP II-Z</b>	11,32 ± 0,043	11,28 ± 0,073	-0,04
<b>CPOB20</b>	10,60 ± 0,63	10,60 ± 0,071	0
<b>CPCB20</b>	10,53 ± 0,239	10,56 ± 0,249	-0,03

Fonte: o Autor

**Tabela 16- Variação dimensional do Diâmetro**

<b>Material utilizado</b>	<b>Diâmetro inicial (mm)</b>	<b>Diâmetro após 30 dias (mm)</b>	<b>Variação do Diâmetro(mm)</b>
<b>Cimento Portland CP II-Z</b>	5,7 ± 0,016	5,7 ± 0,014	0
<b>CPOB20</b>	5,65 ± 0,05	5,64 ± 0,05	-0,01
<b>CPCB20</b>	5,73 ± 0,035	5,72 ± 0,038	-0,01

Fonte: o Autor

A alteração dimensional média do cimento, medido de acordo com o método apresentada pela norma ISSO 6876-2001, não deverá exceder 1% na contração ou de 0,1% em expansão. A respeito da altura, o cimento Portland apresentou uma contração de 0,35%, o corpo de prova CPOB20 não apresentou nem expansão e nem contração, e o corpo de prova CPCB20 apresenta uma contração de 0,28%. Em relação ao diâmetro, o cimento Portland não apresentou nem contração e nem expansão, o corpo de prova CPOB20 apresentou uma contração de 0,18% e o corpo de prova CPCB20 apresentou uma contração de 0,17%. Assim, todos os três materiais testados estão dentro dos padrões da norma. A alteração dimensional é um fator importante, devido a natureza da aplicação do cimento endodôntico, pois uma vez dentro canal dentário não é desejável que ocorra uma contração ou expansão do cimento.

#### **4.7 Solubilidade**

Seguindo a norma ISO 6876-2001, foram efetuados dois ensaios para avaliar a solubilidade dos cimentos estudados. Os materiais testados foram cimento Portland CP II-Z, cimento Potland contendo 20% óxido de bismuto (CPOB20), cimento Portland contendo 20% de carbonato de bismuto (CPCB20). Os valores médios das massas antes e depois do ensaio de solubilidade encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 17- Solubilidade

<b>Material utilizado</b>	<b>Massa inicial (g)</b>	<b>Massa final (g)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
<b>Cimento Portland CP II-Z</b>	31,9943	31,5193	1,51
<b>CPOB20</b>	32,6989	32,2061	0,86
<b>CPCB20</b>	32,6384	32,1222	0,73

Fonte: o Autor

Segundo a norma ISO 6876-2001, a solubilidade do material não deveria passar de 3% da massa inicial, desta forma verificamos que todos os materiais testados possuem uma solubilidade inferior ao limite indicado pela norma. SOUZA et al. Testou uma séries de cimentos Portland, MTA Angelus e MTA ProRoot, os valores de solubilidade encontrados por ele estão entorno de 0,1%.

#### 4.8 Variação de pH

A tabela 18 apresenta os valores da variação de pH dos corpos de prova preparados com os seguintes materiais: cimento Portland CP II-Z, cimento Portland contendo 20% óxido de bismuto (CPOB20), cimento Portland contendo 20% de carbonato de bismuto (CPCB20).

Tabela 18- Variação de pH

<b>Materiais Utilizados</b>	<b>Tempo 3h</b>	<b>Tempo 24h</b>	<b>Tempo 48h</b>	<b>Tempo 72h</b>
<b>Cimento Portland CP II-Z</b>	10,71 ± 0,32	10,56 ± 0,40	10,51 ± 0,29	10,42 ± 0,32
<b>CPOB20</b>	10,45 ± 0,21	10,24 ± 0,12	10,08 ± 0,25	9,78 ± 0,17
<b>CPCB20</b>	11,25 ± 0,11	10,85 ± 0,32	10,72 ± 0,20	10,81 ± 0,10

Fonte: o Autor

Nota-se que todos os materiais testados possuem pH alcalino, e com pouca variação ao decorrer do tempo. Asgary et al. (2006) relata que, o MTA ao ser misturado com água, primeiramente formam-se hidróxido de cálcio e silicato de

cálcio hidratado. A quantidade de silicato de cálcio irá diminuir devido à formação de um precipitado de cálcio. Esse precipitado de cálcio produz hidróxido de cálcio, sendo este o responsável pelo pH alcalino do MTA, após a sua hidratação. Camilleri (2009) a variação de pH durante 28 dias de alguns cimentos endodônticos, dentre eles o MTA ProRoot, e também do cimento Portland. Durante o período do estudo, o pH do MTA ProRoot variou de 12,1 a 9,0, e do cimento Portland o pH variou de 11,3 a 9,1.

#### 4.9 Ensaio de compressão diametral

A tabela 19 apresenta os valores de resistência à compressão diametral dos corpos de prova preparados com os seguintes materiais: cimento Portland CP II-Z, cimento Portland contendo 20% óxido de bismuto (CPOB20), cimento Portland contendo 20% de carbonato de bismuto (CPCB20).

**Tabela 19- Ensaio de Compressão Diametral**

<b>Material utilizado</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Altura (mm)</b>	<b>Carga compressiva em Quebra (N)</b>	<b>Tensão limite de resistência à tração (MPa)</b>
<b>Cimento Portland CP II-Z</b>	5,36 ± 0,02	4,52 ± 0,03	71,54 ± 6,65	1,88
<b>CPOB20</b>	5,24 ± 0,04	4,24 ± 0,16	129,30 ± 30,7953	3,71
<b>CPCB20</b>	5,37 ± 0,01	4,45 ± 0,12	296,3045 ± 73,1963	7,90

Fonte: o Autor

Pelo ensaio de compressão diametral, podemos verificar que o acréscimo dos agentes radiopacificadores a o cimento Portland aumentou a resistência das peças. Em especial a peça com carbonato de bismuto, que apresentou uma resistência a tração aproximadamente quatro vezes superior à peça com cimento Portland puro, e duas vezes maior à peça com óxido de bismuto. Kao, et al. (2009) relatou para o MTA-ProRoot Branco uma tensão limite de 4,4 MPa, e Dantas et al.

(2012) encontrou para um MTA-Angelus uma tensão limite de aproximadamente 7 MPa.

Desta forma, verificamos pela literatura, que os cimentos Portland acrescido do radiopacificadores possuem uma resistência de mesma grandeza que cimentos endodônticos comerciais.

## 5 CONCLUSÃO

Tendo como referência o agregado trióxido mineral (MTA), foi possível desenvolver, a partir do cimento Portland com a inclusão de dois agentes radiopacificadores, um cimento equiparável a cimentos endodônticos comerciais. Constatou-se que as propriedades físicas e químicas dos materiais testados neste trabalho se assemelham com as de produtos encontrados no mercado. Os aditivos selecionados para agirem como agentes radiopacificadores obtiveram êxito em elevar a radiopacidade do cimento Portland, pois mesmo em uma concentração abaixo do que geralmente é relatado na literatura, o material ainda passou nas designações da norma ISO recomendada para cimentos endodônticos. Apesar desse fato, para efeito de comparação dos resultados com a literatura, a concentração “clássica” (20%) foi mantida para os demais ensaios. Analisando os custos do material final, observa-se que a base utilizada para o cimento endodôntico desenvolvido neste trabalho, ou seja, o cimento Portland, possui um valor irrisório comparado ao dos agentes radiopacificadores utilizados, sendo estes os principais responsáveis pelo custo final do material. O valor do grama de óxido de bismuto (Vetec) é R\$ 1,16 e do carbonato de bismuto (Vetec) R\$ 0,41. Já o valor do grama de MTA comercial é bem superior, tendo como exemplo uma caixa de MTA-Angelus Branco contendo dois sachês de 0,14 g de MTA que custa em média, R\$ 135, ou seja, 428 reais o grama. O MTA comercial apesar de ser um material de melhor qualidade que o cimento Portland, e de possuir outros encargos em seu valor final, ainda assim possui um custo muito acima do cimento alternativo feito a partir do Portland. Como indicações de estudos futuros é necessário realizar os testes de citotoxicidade e biocompatibilidade, indispensáveis para qualquer produto que visa ser utilizado no organismo humano. A norma ISO 6876-2001 recomenda que na avaliação dos perigos biológicos ou toxicológico sejam usadas as normas ISO 10993-1 e ISO 7405.



## 6 REFERÊNCIAS

AADEBI, H.R., INGLE, J.I. Mineral trioxide aggregate: a review of a new cement. J. Calif. Assoc. 1995; 23: 36-39

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. *Guia básico de utilização do cimento portland*. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. A Versatilidade do cimento Brasileiro, 2009. [Citado em: 11 de abril de 2013 às 12:10] Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/tipos/a-versatilidade-do-cimento-brasileiro>

ASGARY, S.; PARIROKH, M.; EGHBAL, M. J.; BRINK, F. Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. J. Endod., v. 31, n. 2, p. 101-3, 2005.

ASGARY S, PARIROKH M, EGHBAL MJ, STOWE S, BRINK F. A qualitative X-ray analysis of white and grey mineral trioxide aggregate using compositional imaging. J Mater Sci Mater Med. 2006; 17:187-91.

ASGARY, S., SHAHABI, S., JAFARZADEH, T., AMINI, S., KHEIRIEH, S. The Properties of a New Endodontic Material. J. Endod 2008;34:990 –993

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M. Materiais cerâmicos utilizados para implantes, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol.3.1 (2008) 31-39.

BAEHR, G.; DAY, J.; DIESKOW, L.; D. FAULISE, D.; OVEROCKER, E.; SCHWAN, J. J.; *Ceramics – Windows To The Future*; Materials Science and Technology, 1995

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. *Concreto: Ciência e Tecnologia*. São Paulo: IBRACON, 2011. 2v. 1946 p. Cap 6.

BATTAGIN, A. F. Uma breve história do cimento Portland. Associação Brasileira De Cimento Portland, 2009. [Citado em: 11 de abril de 2013 às 16:01 O1/p1] Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>

BELMONTE, E. D. P. ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL: UM ESTUDO SIMULADO UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, RIO DE JANEIRO, 2005.

BERNABÉ, P. F. E.; GOMES-FILHO, J. E.; ROCHA, W. C.; NERY, M. J.; TOBONI-FILHO, J. A.; DEZAN-Jr, E. Histological evaluation of MTA as a root-end filling material. *Int. Endod. J.*, v. 10, n. 10, p. 1-8, 2007.

BROON, N. J., BORTOLUZZI, E. A., BRAMANTE, C. M Análise do pH, liberação de íons cálcio e tempo de endurecimento do MTA e cimento Portland com ou sem cloreto de cálcio. *Acervo Científico*. 2004. Disponível em: [http://www.angelus.ind.br/arquivos/artigospdf/258\\_file.pdf](http://www.angelus.ind.br/arquivos/artigospdf/258_file.pdf)

CAMILLERI, J. Evaluation of the physical properties of an endodontic Portland cement incorporating alternative radiopacifiers used as root-end filling material. *Int. Endod. J.*, 43, 231–240, 2010

CAMILLERI, J.; PITT FORD, T. R. Mineral trioxide aggregate: a review of the constituents and biological properties of the material. *Int. Endod. J.*, 39, n. 10, 2006. 747-54.

CHNG, H. K.; ISLAM, I.; YAP, A. U. J.; TONG, Y. W.; KOB, E. T. Properties of a new root-end filling material. *J. Endod.*, v.31, n.9, p. 665-8, 2005.

CONCEIÇÃO, E. M. Restaurações estéticas: compósitos,cerâmicas e implantes. São Paulo: Artmed, 2005.

DANTAS, R.V., CONDE, M.C., SARMENTO, H.R., ZANCHI, C.H., TARQUINIO, S.B., OGLIARI, F.A., DEMARCO, F.F. Novel experimental cements for use on the dentin-pulp complex. *Braz Dent J.* 2012;23(4):344-50.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; GIOVANNA, M. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENTALWEB. Cimento Reparador MTA – Angelus. Disponível em: <http://www.dentalweb.com.br/cimento-reparador-mta-angelus.html> Acessado em: Julho de 2013

DEAL, B. F.; WENCKUS, C. S.; JONHSON, B. R.; FAYAD, M. I. Chemical and physical properties of MTA, Portland cement, and a new experimental material, fast-set MTA. *J. Endod.*, v. 28, n. 3, Abstracts 70, p. 252, 2002.

DAMMASCHKE, T.; GERTH, H. U. V.; ZUCHNER, H.; SCHAFER, E. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dent. Mater.*, v. 21, n. 8, p. 731-38, 2005.

DUARTE, H.M. A., DEMARCHI, A.C., YAMASHITA, J.C., KUGA, M.C., FRAGA, S.C. pH and calcium ion release of 2 root filling materials. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod*, 3, 2003. 345-7.

DUARTE, H. M. A., de OLIVEIRA EI KADRE, G.D, VIVAN, R. R., TANOMARU, G. J. M., TANOMARU FILHO, M., de MORAES, I.G. Radiopacity of portland cement associated with different radiopacifying agents. *J. Endod.* 2009 May;35(5):737-40.

DUARTE, H. M. A., WECKWERTH, P.H., WECKWERTH, A.C.V.B., KUGA, M.C. SIMÕES, J.R.B., Avaliação da contaminação do MTA Angelus e do cimento Portland. *J. Brás Clin. Odontol. Int, Curitiba*, v.6, n.32, p. 155-157, mar./abr. 2002.

ENDO-E. Anatomia Interna. Disponível em: [http://www.endo-e.com/images/Anato\\_Interna/Inferiores/ILI/anato\\_interna\\_ili.htm](http://www.endo-e.com/images/Anato_Interna/Inferiores/ILI/anato_interna_ili.htm). 2009. Acessado em: Fevereiro de 2012

EPLEY, S.R.; FLEISCHMAN, J; HARTWELL, G; CICALESE, C. Completeness of Root Canal Obturations: Epiphany Techniques versus Gutta-Percha Techniques. *Journal of Endodontics*, 32, n. 6, 2006. 541-544.

ESTRELA, C., BAMMANN, L. L., ESTRELA, C.R.A., SILVA, R.S., PÉCORÁ, J.D. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. *Braz. Dent. J.*, 11, n. 1, 2000. 3-9.

ESTRELA, C. Obturação do canal radicular. In: ESTRELA, C., *Ciência Endodôntica*, v. 2, Edição: 1/2004. Ed. Artes Médicas: 2004. Cap. 13, p. 539

FIDEL, R.A.S. Estudo das propriedades físico-químicas de alguns cimentos obturadores dos canais radiculares contendo hidróxido de cálcio. Tese de doutorado, Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1993, 169p.

FRIDLAND, M; ROSADO, R. Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios. *J. Endod.*, v. 29, n. 12, p. 814-7, 2003.

GARTNER, A. H.; DORN, S. Advances in endodontic surgery. *Dent. Clin. Nor. Am.*, 32, n. 2, 1992. 357-77.

GILHEANY, P. A.; FIGDOR, D.; TYAS, M. J. Apical dentin permeability and microleakage associated with root end resection and retrograde filling. *J. Endod.*, 20, n. 1, 1994. 22-26.

GOMIDE, V.S. Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005, 142p. Dissertação (Mestrado).

Grossman, L. I., Physical properties of root canal cements. *Journal Of Endodontics*. Vol 2, No 6, June 1976.

HOLLAND, R.; De SOUZA, V.; NERY, M. J.; OTOBONI FILHO, J. A.; BERNABÉ, P. F. E.; DEZAN Jr, E. Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tubes filled with mineral aggregate or calcium hydroxide. *J. Endod.*, n. 25, n. 3, p. 161-6, 1999.

KRIEGER, S. *Biocerâmica*. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2003.

KAO, C.T., SHIE, M.Y., HUANG, T.H., DING, S.J. Properties of an accelerated mineral trioxide aggregate-like root-end filling material. *J Endod*. 2009 Feb;35(2):239-42.

LEE, S. J.; MONSEF, M.; TORABINEJAD, M. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. *J. Endod*, 19, n. 11, 1993. 541-4.

LEONARDO, R. T. Avaliação microscópica de reação apical e periapical frente a dois cimentos obturadores de canais radiculares a base de hidróxido de cálcio (CRCS e Sealapex) em dentes de cães., Bauru, 1992. 102.

Obturação do canal radicular. *Endo-e*, 2011. Disponível em: <<http://www.endo-e.com/images/Obturacao/obturacao.htm>>. Acesso em: 5 Novembro 2011.

PAIVA-SANTOS, C. O. APLICAÇÕES DO MÉTODO DE RIETVELD E Potencialidades Do Método De Scarlett-Madsen. Instituto De Química, UNESP. [S.l.]. 2009.

PARIROKH, M., TORABINEJAD, M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review--Part III: Clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *J Endod.*; 36 (3) :400-13, Março, 2010.

PIORINO NETO, F. Estudo do ensaio de anel em compressão diametral para caracterização de cerâmicas em temperaturas ambiente e elevadas. 2000. 162f.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química, Lorena.

PRADO DA SILVA, M. H., Recobrimento de titânio com hidroxiapatita: desenvolvimento de processo eletrolítico e caracterização biológica In Vitro, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 166 p, 1999.

PRONTODONTO. Introdução a Endodontia. 2010. [Acessado em: 5 Novembro 2011] Disponível em: <http://prontodonto.webnode.com.br/news/introdu%C3%A7%C3%A3o%20a%20endodontia/>

REISS-ARAÚJO, C.J., PAIM, K.S., RIOS, M.A., ALBUQUERQUE, D.S, VANNY, J.R. Estudo histológico comparativo entre o mta e o cimento de Portland. Revista de Odontologia da Universidade Cidade de São Paulo 2007 19(2):137-46

RAYMUNDO, A. PORTELA, C.P., LEONARDI, D.P., BARATTO FILHO, F. Análise radiográfica do preenchimento de canais laterais por quatro diferentes técnicas de obturação. RSBO v. 2, n. 2, 22-27, 2005.

ROCHA, S. S.; ANDRADE, G. S.; SEGALLA, J. C. M. Sistema In-ceram de infra-estruturas totalmente cerâmicas. Rev. Fac. Odontol. Lins 2004, 16(1), 2004. 7-12.

ROCHA, T. R.; NETO, D. A. A. AVALIAÇÃO DO CIMENTO AH PLUS NA OBTURAÇÃO DOS CANAIS RADICULARES. Cadernos de Graduação - Ciências Biológicas e da Saúde, 12, n. 12, 2010. 135-143.

ROMANO, R. C. O. and PANDOLFELLI, V. C.. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. *Cerâmica* [online]. 2006, vol.52, n.322, p. 213-219.

ROSEMBLUM, M.A., SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. J Am Dent Assoc 1997;128:297-307.

SANTANA, J. G. A. Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetto de silício destinadas a aplicações térmicas. Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na Área de Projetos e Materiais, 2010, Universidade Estadual Paulista, UNESP.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. Química Inorgânica. 4<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: [s.n.], 2008. p. 191.

SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. [S.l.]: McGraw-Hill de Portugal, 1998.

SOUZA, P. H. C., RACHED, R. N., ROSA, E. A. R., WESTPHALEN, V. P. D., SILVA, W. J., GOMES, R. Análise comparativa da solubilidade de cimentos Portland e MTA. Acervo Científico, 2003. Disponível em: [http://www.angelus.ind.br/arquivos/artigospdf/200\\_file.pdf](http://www.angelus.ind.br/arquivos/artigospdf/200_file.pdf).

TORABINEJAD, M., Higa, R.K., McKendry, D.J., Pitt Ford, T.R. Dye leakage of four root end filling materials: effects of blood contamination. J. Endod., 20, n. 4, 1994. 159-63.

TORABINEJAD, M.; WATSON, T. F.; PITT FORD, T. R. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material. J. Endod., 19, n. 12, 1993. 591-5.

TORABINEJAD, M.; SMITH, P. W.; KETTERING, J. D.; PITT FORD, T. R. Comparative investigation of marginal adaptation of mineral trioxide aggregate and other commonly used root-end filling materials. J. Endod., v. 21, n. 6, p. 295-9, 1995

VITTI, R. P., SILVA, E. J. N. L., SINHORETI, C., SILVA, M. G. S., PIVA, GANDOLFI, M. G. Physical Properties of MTA Fillapex Sealer. Journal of Endodontics , Volume 39, Number 7, 2013

VLACK, L. H. V. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. [S.I.]: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.

WUCHERPFENNIG, A. L.; GREEN, D. B. Mineral trioxide vs. Portland cement: two compatible filling materials. J. Endod., n. 25, n. 4, Abstract PR 40, p. 308, 1999.