

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE UM NOVO CIMENTO
SELADOR ENDODÔNTICO”

Alailson Domingos dos Santos

Orientador: Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Departamento de Física e Química, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
2004

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ALAILSON DOMINGOS DOS SANTOS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO” – CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA, EM 12 DE MARÇO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes
Orientador

Prof. Dr. Paulo Amarante de Araujo
Faculdade de Odontologia de Bauru - USP

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
DFQ – UNESP – Câmpus de Ilha Solteira

Dedicatória

Recebi de *meus pais, Heleno e Maria*, de presente a vida. Entrego pois a eles a vitória por esta conquista. Na simplicidade de sua existência me mostraram o valor da busca e da humildade, e a felicidade do dever cumprido.

Muito obrigado por tudo e para sempre

Aos meus irmãos “*Milso, Nice e Leo*”, pelo prazer da convivência fraterna, pelo amor que sempre nos uniu, pela graça divina da companhia e do apoio, mas especialmente por serem meus IRMÃOS.

A Roselli, a companheira que escolhi para a jornada da vida, quando nos conhecemos elaboramos um projeto familiar, sua compreensão, apoio e companhia me possibilitou alcançar vãos maiores, divida comigo os louros desta conquista, ela é tão sua quanto minha.....

Que eu possa sempre contar com você, nesta e em outras vidas.

Aos meus filhos Pedro, Miguel e J. Eduardo, que na inocência da infância, muitas vezes se viram privados da minha companhia. A vocês, presentes que recebi de DEUS, minha gratidão pelo amor incondicional e pela força dos abraços infantis, me ensinando diariamente a ter confiança no futuro.

Fiquem sempre comigo, estejam eternamente com Deus.

Agradecimentos

“As pessoas passam por nossas vidas, sem terem noção da responsabilidade e comprometimento que têm ou tiveram na nossa formação e escalada pessoal e profissional. Muitas delas compartilham momentos,.....outras, períodos inteiros de buscas e aprendizagem....

Não importa na verdade a quantidade do tempo dividido, e sim, a qualidade efetiva resultante deste tempo.

Assim, aproveito a oportunidade para enumerar algumas destas pessoas, que como outras tantas, são partícipes deste trabalho e co-responsáveis pela minha conquista”.

Meus Agradecimentos:

Ao Professor João Carlos Silos Moraes, a quem eu aprendi admirar e respeitar, pelo seu caráter e pela sua competência em ensinar, obrigado pelo apoio, estímulo e compreensão das limitações que a vida me impôs nesta área tão diversa a minha formação, agradeço imensamente a oportunidade que você me deu de trabalhar ao seu lado.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, e em especial aos professores Keyzo, Eudes, Claudio, “Malmonges”, Laércio, Nelson e Maria Ângela, que de um modo ou e outro estiveram mais presentes nesta jornada.

Ao professor Walter Veriano Valério Filho, pela ajuda nos cálculos estatísticos deste trabalho.

Ao Professor Walderício Mello, meu eterno mestre, te agradeço pela minha formação clínica e pela sua amizade.

À Luciene G. P. Moraes minha amiga e parceira de estudos, desde a infância até este último degrau por nós alcançado, um enorme abraço.

À minha grande amiga Angemerli M. B. Teodoro, pela amizade e apoio incondicional em todos os momentos de dificuldade que passei.

Aos alunos do curso de Pós-Graduação, grandes companheiros de estudos e em especial ao Augusto Santos (iniciação científica), pela grande ajuda que prestou nos experimentos laboratoriais.

As secretárias do Departamento, Nancy de Fátima Villela e Rosemary Galana Gerlim, pelo seu carinho e atenção, durante a nossa convivência nestes anos.

Aos técnicos João Batista Mariano de Carvalho, Marli Espizera Simões, Mara Regina de Oliveira Silva e Gilberto Antonio de Brito, pelo apoio técnico.

Abraços afetuosos aos funcionários do Campus de Unesp de Ilha Solteira, pelo apoio e carinho com que sempre fui tratado;

A todos vocês meu reconhecimento eterno, gratidão infinita e amizade profunda.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
2.1. CIMENTO PORTLAND.....	
2.2. CL NQUER: COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	
2.2.1. COMPOSIÇÃO.....	
2.2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO	
2.3. IMPORTÂNCIA DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO NOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS.....	
2.3.1. MECANISMO DE AÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	
2.4. TEMPO DE PRESA.....	
2.5. ABSORÇÃO ATÔMICA.....	
2.6. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA E EXTENSOMETRIA	
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	
3.1. TEMPO DE PRESA.....	
3.2. LIBERAÇÃO DE IONS CÁLCIO E HIDROXILA.....	
3.3. EXPANSÃO TÉRMICA.....	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	
4.1. TEMPO DE PRESA.....	
4.2. LIBERAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E HIDROXILA.....	
4.3. EXPANSÃO TÉRMICA:.....	
5. CONCLUSÃO	
6. REFERÊNCIAS	

7. ANEXO 1: DADOS DE PH, CONDUTIVIDADE, CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CA E
EXPANSÃO TÉRMICA

8. ANEXO 2: PUBLICAÇÕES

Lista de Figuras

Figura 1: A matéria prima clínquer na sua forma original	7
Figura 2: Processo de produção do clínquer.....	11
Figura 3: Diagrama esquemático do espectrofotômetro de absorção atômica	20
Figura 4: Lei de Beer: I_0 e I são intensidades da radiação antes e após passar pela amostra, respectivamente... 21	21
Figura 5: Curva de calibração utilizada para determinar concentração de amostras.....	21
Figura 6: Extensômetro.....	23
Figura 7: Ponte de Wheatstone	24
Figura 8: Foto mostrando preparação de amostras para medida de tempo de presa.	26
Figura 9: Foto ilustrando como se realiza a medida de tempo de presa.....	27
Figura 10: Instrumentos e materiais utilizados na preparação das amostras.....	28
Figura 11: Foto ilustrando momento de preparação das amostras.....	28
Figura 13: pHmetro	30
Figura 14: Condutivímetro	30
Figura 15: Espectrômetro de absorção atômica	31
Figura 16: Material e instrumental utilizados na colagem do extensômetro na amostra.	31
Figura 17: Amostra com extensômetro colado em sua superfície.	32
Figura 18: Circuito meia ponte utilizado no estudo de expansão térmica.	33
Figura 19: Sistema utilizado para medidas de expansão térmica.	34
Figura 20: Variação do pH da solução aquosa em função do tempo de imersão das amostras MTA e CE.	37
Figura 21: Variação da concentração de íons Ca na solução aquosa em função do tempo de imersão das amostras MTA e CE.....	38
Figura 22: Variação da condutividade elétrica da solução aquosa em função do tempo de imersão das amostras MTA e CE.....	38
Figura 23: Expansão térmica em função da temperatura dos cimentos MTA e CE.	41

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Tempo de presa.....	35
Tabela 2: Medidas de pH, condutividade e concentração de íons cálcio.....	36
Tabela 3: Coeficientes de expansão térmica obtidos em cada ciclo	40
Tabela 4: Coeficiente de expansão térmica	40

Resumo

Na endodontia, existem certas ocorrências que exigem a aplicação de cimentos adequados para selar a comunicação entre meio interno e externo do dente. Em 1993, ocorreu a primeira publicação sobre o material “mineral trioxide aggregate”. Desde então, este material foi amplamente investigado e hoje há um reconhecimento que ele é o melhor selador existente devido suas excelentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Uma das dificuldades encontradas pelos profissionais no uso do MTA é a trabalhabilidade e tempo de presa muito longo. Este fato motivou o desenvolvimento de um novo cimento endodôntico, intitulado Cimento Experimental. Desta forma, neste trabalho apresenta-se o resultado obtido com os estudos de: tempo de presa; liberação de íons cálcio e hidroxila; expansão térmica com amostras de cimento experimental e MTA. Para tanto, utilizou-se a técnica de microscopia de absorção atômica e de extensometria com metodologias estabelecidas por normas específicas para determinadas medidas.

Abstract

In endodontia, there are some occurrences that demand the adequate cements application to seal the communication between the tooth and the external surfaces. The mineral trioxide aggregate (MTA) was decrypted for the first time in the dental literature in 1993. Since that time, it has been widely investigated and today it is recognized as the best endodontic sealer due to its excellent physical, chemical, and biologic properties. One of the reported difficulties by professionals using MTA is associated to handling and lengthy setting time. This fact led to the development of a new endodontic cement, entitled here as Experimental Cement (EC). In this work, it reports the results obtained from the studies of: setting time; calcium and hydroxyl ions release, and thermal expansion with the MTA and EC cements. For this, technical of atomic absorption microscopy and of extensometry have been used.

1. INTRODUÇÃO

Dentro da endodontia, uma das especialidades da odontologia, existem certos procedimentos clínicos como por exemplo, reparo de reabsorção radicular, reparo de perfuração radicular e de furca, apicificação, pulpotomia e cirurgias parendodônticas, que necessitam de um cimento selador específico para que se obtenha sucesso no tratamento clínico. O uso deste cimento deve ter como principal objetivo o selamento eficiente das comunicações entre o meio interno e externo do dente. Se estas intervenções não promoverem um selamento efetivo poderá ocorrer desde pequenas sensibilidades dolorosas até a perda do elemento dental.

Para solucionar estes problemas, existiam até 1992 vários produtos como, por exemplo, cimentos a base de hidróxido de cálcio¹, amálgama^{2,3}, IRM^{2,3,4} e ionômero de vidro^{2,5}, que eram empregados para este fim. Estes materiais deveriam apresentar algumas características e propriedades físicas, químicas e biológicas, tais como: biocompatibilidade, trabalhabilidade, estabilidade dimensional, radiopacidade, selabilidade, baixa solubilidade nos fluídos teciduais, promover regeneração tecidual, tempo de presa adequado e ser antimicrobiano.

Nenhum destes produtos, porém, consegue abranger todas estas características e propriedades. Em 1993, Lee et al.⁶ reportam pela primeira vez um estudo sobre um novo material selador endodôntico, intitulado “Mineral Trioxide Aggregate” (MTA), que possui a maioria destas propriedades. Este material foi desenvolvido por Mahamoud Torabinejad em Loma Linda University - USA, o qual consiste de um pó acinzentado de partículas finas que misturado com água destilada se transforma em um gel que toma presa após aproximadamente 3 horas.

Este material causou uma verdadeira revolução na endodontia, não apenas pelo fato de possuir grande vantagem sobre os outros materiais até então utilizados, mas pelo fato de possuir uma similaridade muito grande com o cimento Portland.

Estas suspeitas começaram quando Wucherpfenning e Green⁷ após análise de difração de RX afirmaram que este material era quase idêntico ao cimento Portland. A partir desta data, muitos outros trabalhos, como por exemplo de Estrela et al.⁸ e Holland et al.^{9,10}, vieram avaliar a similaridade levantada por Wucherpfenning.

Com relação as excelentes propriedades que este material apresenta como selador, vários trabalhos foram publicados mostrando suas vantagens. Como exemplo, Torabinejad et al.¹¹ mostraram que o MTA é mais hábil para evitar infiltrações do que amálgama e super EBA quando usado como retroobturador de canais; ANDREASEN et al.¹² mostraram a regeneração tecidual após o uso do MTA e; Kettering and Torabinejad¹³ mostraram sua biocompatibilidade.

Em 1998 este material foi avaliado e aprovado pela FDA (Food and Drugs Administration), e lançado comercialmente em 1999 pela Dentsply Tulsa Dental, Oklahoma – USA, com o nome comercial de ProRoot MTA. Ele é composto principalmente de silicato tricálcio, silicato dicálcio, aluminato tricálcio, ferroaluminato tetracálcio, óxido de bismuto e sulfato de cálcio dihidratado. Segundo o fabricante, o ProRoot MTA pode ainda conter sílica cristalina e óxidos de cálcio e magnésio. No Brasil foi lançado recentemente pelo Laboratório Ângelus um produto similar ao ProRoot MTA, com o nome comercial de MTA Ângelus, que possui basicamente as mesmas características do produto americano.

O sucesso no uso deste cimento está associado ao processo de reparo tecidual que ele pode promover quando utilizado. Em relação a isto, com os avanços técnicos e científicos recentes e com a interação multidisciplinar que vem ocorrendo, foi possível entender com maior clareza como ocorre este processo, que é uma das importantes propriedades que estes

cimentos devem possuir. A presença de hidróxido de cálcio, um produto introduzido na odontologia pelo dentista Alemão Herman em 1920, parece ser fator preponderante nestes processos de reparo. Este composto quando em contato com meio aquoso se dissocia em íons Ca^{2+} e íons OH^- , a presença destes íons no líquido tissular parece ter relação direta com a ação antimicrobiana e formação de barreira de tecido mineralizado, que associadas promovem o reparo tecidual.

Uma das dificuldades encontradas pelos profissionais no uso do MTA é a dificuldade de utilização devido a sua consistência e o tempo de presa muito longo. Este fato motivou o desenvolvimento de um novo material selador, aqui intitulado *Cimento Experimental* (CE). Ele é constituído basicamente de clínquer (matéria prima utilizada na fabricação do cimento Portland), sulfato de bário e uma emulsão que tem a função de dar à mistura uma melhor consistência de trabalho.

A proposta deste trabalho é, portanto, estudar algumas das propriedades deste novo cimento selador, fazendo uma comparação com aquelas do MTA-Ângelus. Desta forma, reporta-se aqui o resultado obtido nos estudos de tempo de presa, liberação de íons cálcio e hidroxila, condutividade e expansão térmica.

Como a matéria prima base para se produzir estes cimentos seladores e o cimento Portland é o clínquer, é oportuno aqui (próximo capítulo) relatar o processo de produção do cimento Portland e, conseqüentemente, o do clínquer, bem como sua composição e reações químicas que ocorrem durante o processo. Em seguida discute-se a origem do hidróxido de cálcio presente nestes cimentos, sua importância no processo de reparo tecidual e como ele participa deste processo. No mesmo capítulo, relata-se também a espectroscopia por absorção atômica, a técnica utilizada para quantificar a concentração de íons cálcio liberado pelos cimentos, o tempo de presa e sobre expansão térmica.

No capítulo 3, apresenta-se detalhes experimentais da preparação de amostras e metodologias utilizadas nos estudos de tempo de presa, a liberação de íons de cálcio e hidroxila e a expansão térmica dos materiais CE e MTA – Ângelus. No capítulo 4 apresenta-se os resultados e discussões, e por fim, no capítulo 5 as conclusões.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. CIMENTO PORTLAND

Tecnicamente, pode-se definir cimento como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação da água. A arquitetura monumental do Egito antigo já usava uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado que, de certa forma, é a origem do cimento.

As grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de certas terras de origem vulcânica, com propriedades de endurecimento sob a ação da água. A palavra cimento parece ter origem na Roma antiga, onde os homens a procura de segurança e durabilidade para as edificações, criavam diversos materiais aglomerantes, que levavam o nome de “caementum”.

O cimento Portland teve sua origem na Inglaterra. O engenheiro John Smeaton, por volta de 1756, procurava um aglomerante que endurecesse mesmo em presença de água, de modo a facilitar o trabalho de reconstrução do farol de Edystone, na Inglaterra. Em suas tentativas, verificou que a mistura calcinada de calcário e argila tornava-se, depois de seca, tão resistente quanto as pedras utilizadas nas construções. Coube, entretanto, a um construtor, Joseph Aspdin, em 1824, patentear a descoberta, batizando-a de cimento Portland, numa referência à Portlandstone, tipo de pedra arenosa muito usada em construções na região de Portland, Inglaterra. No pedido de patente constava que o calcário era moído com argila, em meio úmido, até se transformar em pó impalpável. A água era evaporada pela exposição ao sol ou por irradiação de calor através de tubos com vapor. Os blocos da mistura seca eram calcinados em fornos e depois moídos transformando-se em um pó bem fino. Em 1918, o francês Vicat obtém resultados semelhantes aos de Smeaton com a mistura de componentes argilosos e calcários. Ele é considerado o inventor do cimento artificial. Este produto, no entanto, exceto pelos princípios básicos, estava longe do cimento Portland que atualmente se

conhece e que possui proporções adequadas da mistura, do teor de seus componentes, tratamento térmico adequado e conhecimento da natureza química dos constituintes.

O cimento Portland desencadeou uma verdadeira revolução na construção, pelo conjunto inédito de suas propriedades de moldabilidade, hidráulica (endurecer tanto na presença do ar como da água), elevada resistência aos esforços e por ser obtido a partir de matérias-primas relativamente abundantes e disponíveis na natureza. No Brasil, a primeira tentativa de fabricação do cimento Portland aconteceu em 1888, quando o Comendador Antônio Proost Rodovalho instalou em sua fazenda na cidade de Santo Antônio, interior de São Paulo, uma pequena indústria. A Usina Rodovalho operou de 1888 a 1904 e foi extinta definitivamente em 1918.

O cimento é um material existente na forma de um pó fino, com partículas de dimensões médias da ordem de 50 μm , que resulta da mistura de clínquer com outras substâncias, tais como o gesso ou escórias siliciosas, em quantidades que dependem do tipo de aplicação e das características procuradas para o cimento. O cimento normal é formado por aproximadamente 96% de clínquer e 4% de gesso. O clínquer, principal constituinte do cimento, é produzido por transformação térmica a elevada temperatura em fornos apropriados, de uma mistura de material rochoso contendo aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3), e quantidades menores de outros constituintes, tais como o ferro e enxofre. Estes materiais são normalmente extraídos de pedreiras de calcário e argila.

2.2. CLÍNQUER: COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO

2.2.1. COMPOSIÇÃO

O clínquer é um material que se apresenta na forma de pelotas acinzentadas e foscas, de tamanho variado e com propriedades hidráulicas (Fig.1). Ele é composto basicamente por

silicato dicálcio (2CaO-SiO_2), silicato tricálcio (3CaO-SiO_2), aluminato tricálcio ($3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcio ($4\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O cimento MTA-Ângelus é formado por aproximadamente 75% de clínquer.



Figura 1: A matéria prima clínquer na sua forma original

O processo de obtenção do clínquer se inicia nas jazidas de calcário e argila de onde são retiradas as matérias primas para a sua produção.

Os calcários são constituídos basicamente de carbonato de cálcio (CaCO_3) e, dependendo da sua origem geológica, podem conter várias impurezas como magnésio, silício, alumínio ou ferro. O carbonato de cálcio é conhecido desde épocas muito remotas, sob a forma de minerais tais como a greda, o calcário e o mármore. O calcário é uma rocha sedimentar, sendo a terceira rocha mais abundante na crosta terrestre, perdendo somente para o xisto e o arenito. O elemento cálcio, que abrange 40% de todo o calcário, é o quinto mais abundante na crosta terrestre, após o oxigênio, silício, alumínio e o ferro.

De acordo com o teor de Magnésio o calcário se classifica em:

- *Calcário calcítico* (CaCO_3);

O teor de MgO varia neste calcário de 0 a 4%. Devido à maior quantidade de cálcio a pedra se quebra com maior facilidade. Este calcário, também por ter menor quantidade de carbonato de magnésio, exige maior temperatura para descarbonatar.

- *Calcário magnesiano* (MgCO_3)

O teor de MgO varia de 4 a 18%. A presença de quantidade maior de carbonato de magnésio faz com que este calcário tenha características bem diferentes do calcítico. O calcário magnesiano necessita de menos calor e uma temperatura menor para descarbonatar do que o calcítico. Ele é ideal para fabricação de cal.

- *Calcário dolomítico* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

O teor de MgO é acima de 18% e por isso possui uma temperatura de descarbonatação ainda menor do que o calcário magnesiano. O uso de calcário com alto teor de MgO causa desvantagens na hidratação do cimento, por provocar o aumento de volume e formação de sais solúveis que enfraquecem o concreto quando exposto a lixiviação (perda de substâncias pelo processo de lavagem).

Quanto as argilas, são silicatos complexos contendo alumínio e ferro como cátions principais, além de potássio, magnésio, sódio, cálcio, titânio e outros. A escolha da argila envolve disponibilidade e relação sílica/alumínio/ferro ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$). Em caso de necessidade, a relação entre esses componentes pode ser corrigida empregando-se respectivamente os seguintes produtos: areia, bauxita e minério de ferro.

2.2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO

O processo se inicia com a extração do calcário e argila das jazidas naturais. Este material é conduzido para a fábrica, onde sofre o processo de britagem, na qual ocorre a redução do tamanho das pedras; esta pedra britada vai para o processo de mistura conhecido como pré-homogenização. Nesta fase, o calcário e argila são misturados numa proporção aproximada de 90% de calcário e 10% de argila, que são moídos a fim de se obter uma

mistura crua para descarbonatação e clínquerização. O material cru moído passa por um processo de granulometria em peneira ABNT no. 100 (0,150mm).

O processo de moagem consiste na entrada dos materiais dosados, num moinho de bolas ou de rolos, cujo processo ocorre por impacto e por atrito. O material ao entrar no moinho recebe uma corrente de ar ou gás quente ($\sim 220^{\circ}\text{C}$), propiciando sua secagem. O material que entra com umidade em torno de 5% sai com umidade em torno de 0,9% a uma temperatura final de 80°C .

Depois de moído este material, finíssimo, conhecido como farinha crua é estocado em silos onde é feita a homogeneização do mesmo.

Após a homogeneização completada, a farinha crua precisa sofrer processos de aquecimento. Para que isso ocorra, o material cru é lançado numa torre de ciclones onde, em fluxo contrário, correm gases quentes proveniente da combustão. Os combustíveis mais utilizados para este fim, são óleo pesado e carvão mineral ou vegetal. Neste processo a temperatura chega a $\sim 1400^{\circ}\text{C}$. Nos ciclones ocorre a separação dos gases e material sólido. Os gases são lançados na atmosfera após passarem por um filtro eletrostático onde partículas, presentes no gás são precipitadas e voltam ao processo. Após passagem pelos ciclones, o material entra no forno rotativo onde ocorrem as reações de clínquerização. Depois desta etapa, o clínquer formado é bruscamente resfriado com ar e estocado em silos para a produção do cimento. Para melhor entender o processo de clínquerização descreve-se a seguir todas suas etapas.

O processo de clínquerização segue as seguintes etapas:

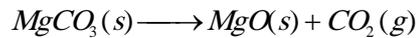
a) Evaporação da água livre

Ocorre em temperaturas abaixo de 100°C e no primeiro estágio de ciclones.



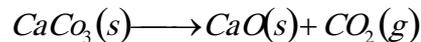
b) Decomposição do carbonato de magnésio

A decomposição da dolomita em MgO e CO₂ tem início em 340°C e medida que o teor de cálcio aumenta, também se eleva a temperatura de decomposição.



c) Decomposição do carbonato de Cálcio.

Esta reação tem início em temperatura acima de 805°C, sendo que a 894°C e 1 atm de pressão ocorre a dissociação do carbonato de cálcio puro a.



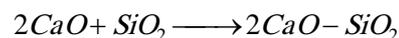
Esta reação de descarbonatação é uma das principais para obtenção do clínquer, e nela há um grande consumo de energia. É imprescindível que a descarbonatação esteja completa para que o material penetre na zona de alta temperatura do forno (zona de clinquerização).

d) Desidroxilação das argilas

As primeiras reações de formação do clínquer iniciam-se em 550°C, com a desidroxilação da fração argilosa da farinha crua. A argila perde a água combinada, que oscila entre 5 e 7%, dando origem a silicatos de alumínio e ferro altamente reativos com o CaO que está sendo liberado pela decomposição do calcário. A reação entre os óxidos liberados da argila e o calcário é lenta e a princípio os compostos formados contém pouco CaO fixado. Com o aumento da temperatura a velocidade da reação aumenta e os compostos se enriquecem em CaO.

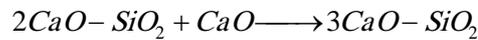
e) Formação do 2CaO-SiO₂ (silicato dicálcico)

A formação do 2CaO-SiO₂ tem início em temperatura de 900°C onde sílica livre e CaO já reagem lentamente. Na presença de Ferro e Alumínio esta reação é acelerada.



f) Formação do 3CaO-SiO₂ (silicato tricálcico)

O silicato tricálcico inicia sua formação entre 1200°C e 1400°C, cujos produtos de reação são 3CaO-SiO_2 , 2CaO-SiO_2 , $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e o restante de CaO não combinado.



g) Resfriamento

A complementação das reações de clinquerização pode ser afetada pelo resfriamento sofrido pelo clínquer. Um resfriamento lento leva a um cimento de baixa qualidade. O primeiro resfriamento ocorre dentro do forno, após o clínquer passar pela zona de máxima temperatura. Nesta etapa pode ocorrer a decomposição do 3CaO-SiO_2 segundo a reação:



O segundo resfriamento é lento e ocorre abaixo de 1200°C, já no resfriador.

A figura 2 mostra resumidamente o processo de produção do clínquer a partir da retirada dos minerais das jazidas. O início se dá com a mineração, ou seja, a extração do calcário e da argila das jazidas, e após isto vem a britagem. Em seguida vem o processo de

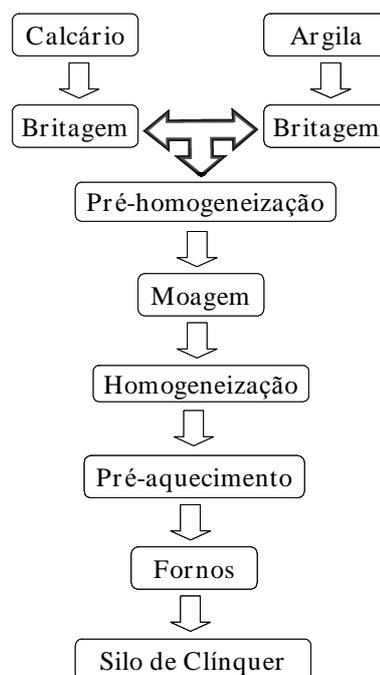


Figura 2: Processo de produção do clínquer

pré-homogeneização, onde ocorre a dosagem dos materiais. Para tanto, estes materiais passam por moinhos de bola formando a farinha crua, que é então armazenada em silos de homogeneização. Após a homogeneização completada, a farinha passa pelo processo de tratamento térmico produzindo o clínquer.

2.3. IMPORTÂNCIA DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO NOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

Algumas das propriedades dos cimentos seladores endodônticos, como poder antimicrobiano e formação de tecido mineralizado parecem ter relação direta com presença de hidróxido de cálcio na sua composição.

Os compostos anidros do clínquer reagem com a água, por hidrólise, dando origem a numerosos compostos hidratados, dentre eles o hidróxido de cálcio. De forma abreviada são indicadas algumas das principais reações de hidratação:

O 3CaO-Al₂O₃ é o primeiro a reagir:



O 3CaO-SiO₂ reage a seguir:



O 2CaO-SiO₂ reage muito mais tarde:



O hidróxido de cálcio, vem sendo utilizado na odontologia desde muito tempo. Fava et al.¹⁴, relatam que de acordo com Cvek¹⁵, o hidróxido de cálcio tornou-se mais conhecido na década de 30 através dos trabalhos pioneiros de Hermann^{16,17,18}. Ele introduziu uma fórmula de hidróxido de cálcio denominada Calxyl® que, apesar do pH alcalino, revelou boa tolerância tecidual. Entretanto, alguns documentos mais antigos fazem referência ao uso deste

produto na odontologia, como, por exemplo, Nygren¹⁹ em 1838 que o utilizou no tratamento de “fistulas dentais”; pouco depois em 1851 Codman²⁰ tentou usá-lo em um tecido pulpar comprometido.

O hidróxido de cálcio foi introduzido nos Estados Unidos através dos trabalhos de Teuscher & Zander²¹, em 1938 e Zander²² em 1939, que demonstraram que o hidróxido de cálcio estimulava a formação de ponte de tecido duro sobre a exposição pulpar. Após a segunda Guerra Mundial, as indicações clínicas deste material foram expandidas. Este produto químico foi considerado por Garcia²³, em 1983, como o melhor medicamento para se induzir a deposição de tecido duro e promover a cicatrização da polpa vital e tecidos periapicais.

Desde seu surgimento na odontologia muito tem se estudado e discutido com respeito às suas propriedades, funções e mecanismo de ação.

O hidróxido de cálcio apresenta-se como um pó branco e inodoro; é uma base forte de pH alcalino (~13), peso molecular de 74,08 g/mol e pouca solubilidade (1,2 g/litro de água, à temperatura de 25° C).

As propriedades do hidróxido de cálcio derivam de sua dissociação iônica em íons cálcio e íons hidroxila, sendo que a ação destes íons sobre os tecidos e as bactérias explica as propriedades biológicas e antimicrobianas desta substância.

Vários trabalhos relatam a importância do hidróxido de cálcio no combate às bactérias que infectam os canais radiculares durante um processo endodôntico infeccioso. Tamburic et al.²⁴, narraram que o poder antimicrobiano do hidróxido de cálcio tem relação com seu alto valor de pH. Estrela et al.²⁵ em 1995, reportaram que o poder antimicrobiano do hidróxido de cálcio, vem do fato de que os seus altos valores de pH, influenciam sobremaneira, o transporte de nutrientes e componentes orgânicos através da membrana citoplasmática das bactérias, inibindo atividades enzimáticas necessárias a vida destes organismos. Siqueira et al.²⁶,

relataram em seu estudo, a influência de diferentes veículos, no efeito antimicrobiano do hidróxido de cálcio e o elevado poder bactericida que este composto confere aos medicamentos usados como curativo intracanal. Estrela et al.²⁷ em 2000, mostraram que o hidróxido de cálcio tem maior poder antimicrobiano quando comparado ao MTA, Cimento Portland, Sealapex e Dycal. Vários outros trabalhos, como exemplo Fisher²⁸ (1972), DiFore et al.²⁹ (1983), Forsten e Soderling³⁰ (1984), Lado et al.³¹ (1986), MacComb e Ericson³² (1987), investigam esta ação antimicrobiana do hidróxido de cálcio.

Com relação a propriedade que o hidróxido de cálcio possui de induzir a formação de tecido mineralizado, Silva et al.³³ (1997), relataram que os cimentos endodônticos devem induzir um selamento apical, e que existe uma tendência em se usar cimentos que possuam hidróxido de cálcio para se obter melhores resultados nestes selamentos.

Segundo Holland et al.³⁴, do ponto de vista histológico, o reparo ideal de uma comunicação entre o meio interno e externo dos dentes, seria a formação de um tecido mineralizado, promovendo um selamento biológico. O hidróxido de cálcio em contato direto com os tecidos pulparem ou periapicais, teria participação ativa neste processo, pois, a partir dos íons cálcio liberados por ele, ocorreria a formação de granulações de calcita, as quais iniciariam o processo de indução à formação de tecido mineralizado.

Holland et al.³⁵, reportaram que após se implantar tubos de dentina contendo MTA e tubos contendo hidróxido de cálcio, no tecido subcutâneo de ratos, observou-se histologicamente que em ambos os casos ocorreu o aparecimento de granulações de calcita e formação de ponte de tecido mineralizado nos tecidos adjacentes aos implantes. Com isso ele conclui que o mecanismo de ação do cimento MTA e do hidróxido de cálcio são os mesmos com relação ao aparecimento de calcita, e conseqüentemente a formação de ponte de tecido mineralizado, seria devido a presença de hidróxido de cálcio no cimento MTA.

A presença destas granulações de calcita também foi observada por Holland et al.³⁶, quando implantaram em subcutâneo de ratos tubos de dentina preenchidos com diversos materiais que possuem hidróxido de cálcio na sua composição (MTA, Sealapex, CRCS, Sealer 26 e Sealer plus). Após o tempo pré-determinado, os animais foram sacrificados e a região do implante foi analisada histologicamente, mostrando a presença de granulações de calcita e ponte de tecido mineralizado; somente o cimento CRCS não apresentou este processo de reparo. Este cimento apesar de liberar íons cálcio, não promoveria formação de barreira porque seus íons reagiriam imediatamente com o eugenol do material, formando eugenolato de cálcio.

Os trabalhos de Souza et al.³⁷ e de Holland et al.^{38,39,40} também mostraram a presença de granulações de calcita em tecido conjuntivo subcutâneo de ratos. Aeinehchi. et al.⁴¹, notaram a presença de ponte de tecido mineralizado utilizando MTA e hidróxido de cálcio em capeamento pulpar de dentes humanos.

2.3.1. MECANISMO DE AÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Quanto ao mecanismo de ação do hidróxido de cálcio no processo de reparo tecidual, tudo indica que se inicia quando este composto em contato com meio aquoso se dissocia em íons Ca^{2+} e íons OH^- . A presença destes íons em contato com o líquido tissular pode ter relação direta com duas importantes propriedades necessárias aos cimentos seladores, que são a ação antimicrobiana e a formação de barreira de tecido mineralizado.

A ação antimicrobiana é promovida pela elevação do pH, causada pela liberação dos íons hidroxila⁴². Segundo Estrela C.⁴³, os íons hidroxila são radicais livres altamente oxidantes e extremamente reativos, que se ligam a biomoléculas próximas de onde o hidróxido de cálcio foi aplicado. Seu poder antimicrobiano se dá devido a indução da perda de integridade da membrana citoplasmática, inativação das enzimas envolvidas no metabolismo, e ao dano do DNA das bactérias. A membrana citoplasmática está relacionada com o

metabolismo, crescimento e divisão celular, além de participar da formação da parede celular, produção de lipídeos, transporte de elétrons, etc. Com a elevação do pH, pode ocorrer uma inativação das enzimas que participam dos processos do metabolismo desta membrana. Além disso, este aumento pode atuar na ionização de grupos de proteínas, desconfigurando e alterando suas atividades. Esta série de fatores faz com que o aumento de pH seja extremamente letal às bactérias presentes nas infecções endodônticas.

Com relação a formação de tecido mineralizado, Holland et al.³⁸ acreditam que esta propriedade está relacionada a liberação de íons cálcio do hidróxido de cálcio. Estes íons em contato com o gás carbônico e ácido carbônico vindos dos tecidos, reagiriam quimicamente produzindo grânulos de calcita. Junto a estas granulações ocorre o acúmulo de fibronectina que é uma glicoproteína encontrada nos tecidos. Ela é sintetizada pelos fibroblastos e células endoteliais, e está envolvida com a adesão, migração, diferenciação e crescimento celular. Esta glicoproteína permitiria a adesão e diferenciação celular, promovendo então a formação de tecido duro. O dióxido de carbono desta reação é resultado do catabolismo de nossas células, se solubiliza e é difundido no sangue e líquidos intersticiais.

Quando um material que possui hidróxido de cálcio entra em contato com os tecidos, ocorre um aumento do pH devido a liberação dos íons hidroxila. Para que ocorra um reequilíbrio deste pH, o dióxido de carbono (CO_2) e o ácido carbônico (H_2CO_3), presentes no meio, reagem com os íons hidroxila, aumentando a concentração de íons CO_3^{-2} , que reagirão com os íons cálcio (Ca^2), dando origem ao carbonato de cálcio (CaCO_3), que são as granulações de calcita³⁸.

Confirmando os estudos anteriores, Seaux et al.⁴⁴ mostraram in vitro a tendência de afinidade entre a fibronectina e as granulações de calcita. A fibronectina promoveria a diferenciação de células pulpares em odontoblastos e células do periodonto em cementoblastos, promovendo assim deposição de tecido mineralizado.

Segundo Holland et al.³⁴, quando se aplica hidróxido de cálcio sobre o tecido pulpar, ocorre a formação de algumas áreas distintas: zona de necrose, causada pela desnaturação das proteínas do tecido pulpar; zona granulosa superficial, constituída por granulações de carbonato de cálcio; zona granulosa profunda, onde aparecem finas granulações de sais de cálcio. Com o passar do tempo, entre 2 h e 48 h, as granulações de carbonato de cálcio aumentam em número e tamanho. Acredita-se que com a desnaturação protéica ocorra uma liberação de radicais ativos que atrairiam, eletrostaticamente, sais de cálcio para a região, precipitando-os na zona granulosa profunda. Devido ao aumento da densidade nesta área o metabolismo dos elementos celulares ali presentes ficaria comprometido e a massa calcificada os englobaria. Abaixo da zona granulosa profunda, também aparecem numerosas células jovens em proliferação. Após uma semana percebe-se a presença de odontoblastos jovens, e ao trigésimo dia o reparo está completo, com a presença de dentina, pré-dentina e camada odontoblástica organizada. A ponte de tecido duro é formada por três camadas distintas: granulação de carbonato de cálcio, área de calcificação distrófica e no caso de tecido pulpar, dentina.

2.4. TEMPO DE PRESA

Tempo de presa é o tempo que o material odontológico leva desde a sua espatulação até o total endurecimento. É um parâmetro importante pois indica o intervalo de tempo que o clínico terá disponível para realizar uma intervenção. Cada material deve ter um tempo de presa adequado, não devendo ser tão longo que prejudique a conclusão da conduta clínica e nem tão curto que não permita a conclusão do trabalho.

Em seus estudos com cimentos seladores endodônticos, Barnabé e Holland⁴⁵, concluíram que quanto mais rápido o material endurece menor contração ele sofrerá. Torabinejad et al.⁴⁶ estudaram o tempo de presa de vários materiais utilizados como

retroobturadores; o MTA PRO-ROOT, teve um tempo de presa de 2 horas e trinta minutos, o amálgama 4 minutos, Super EBA 9 minutos e IRM 6 minutos. O MTA-Ângelus, por não possuir sulfato de cálcio na sua composição, teve um tempo de endurecimento ao redor de 10 minutos⁴⁵. Segundo Grossman⁴⁷, um dos problemas relacionado com o longo tempo de presa é a possibilidade do material liberar toxinas durante este tempo, provocando assim irritações nos tecidos adjacentes.

No caso dos cimentos que se prestam a selar comunicações entre meio interno e externo do dente, principalmente em áreas onde se faz necessários atos cirúrgicos (cirurgia periodontal por exemplo), o tempo de presa não deve ser muito longo, pois, não é interessante que a cirurgia se prolongue muito e nem que se corra o risco do material se desprender logo após o término da intervenção, devido a presença de líquidos teciduais que preencheriam a loja cirúrgica. No trabalho de Yuan-Ling Lee et al.⁴⁸, reporta-se os efeitos que o ambiente pode causar durante a cristalização do cimento MTA PRO-ROOT devido ao tempo de presa extremamente longo.

2.5. ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de absorção atômica fundamenta-se na medida da intensidade de radiação absorvida por átomos de um elemento, no estado fundamental e em altas temperaturas, no comprimento de onda da linha de ressonância.

Sabe-se que todo elemento tem um número específico de elétrons associados ao núcleo atômico. No estado fundamental, estes elétrons ocupam estados de menor energia (configuração mais estável). Quando estes elétrons recebem energia, tendem a “saltar” para camadas mais externas. Nesta nova configuração diz-se que o átomo está no estado excitado. Para que um elétron “salte” de uma camada mais interna para uma mais externa, é necessário que o átomo absorva um fóton de comprimento de onda específico. É neste processo de

absorção que a técnica de medidas de absorção atômica se baseia. A seletividade é uma das principais vantagens desta técnica, pois, com a especificidade de cada elemento com relação ao comprimento de onda para sua excitação, é possível quantificar um elemento químico em uma amostra medindo-se a quantidade de absorção ocorrida.

A fonte de radiação mais comumente empregada em espectrofotometria de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco (LCO). A LCO tem um cátodo emissor do mesmo elemento químico que aquele que se deseja determinar e quantificar. O cátodo tem a forma de um cilindro e os eletrodos estão num bulbo de vidro de borossilicato ou quartzo, com um gás inerte (neônio ou argônio), na pressão aproximada de 5 Torr. A aplicação de um potencial elevado entre os eletrodos provoca uma descarga que forma íons do gás nobre. Estes íons são acelerados em direção ao cátodo e na colisão excitam os átomos do cátodo provocando emissão de fótons de comprimentos de ondas bem definidos.

A sua aplicação não se restringe apenas a soluções aquosas e, em alguns casos, o emprego de solventes orgânicos puros ou misturados com água é bastante vantajoso. Além disso, a técnica permite que as medidas sejam efetuadas diretamente na solução, eliminando etapas preliminares e demoradas como separações químicas dos constituintes, melhorando com isto a confiabilidade do procedimento.

As montagens básicas de um espectrofotômetro de absorção atômica são mostradas na figura 3, e o seu funcionamento depende de:

- uma fonte estável de luz, emitindo linhas de ressonância do elemento a ser determinado e quantificado;
- um dispositivo onde possa ser gerado o vapor atômico (atomização da amostra) que, em geral, é uma chama ou um dispositivo eletrotérmico;
- um monocromador para selecionar uma linha de ressonância apropriada;

- um elemento de detecção (fotomultiplicadora) para medir a intensidade da energia luminosa e, dispositivos para a amplificação e registro do sinal.

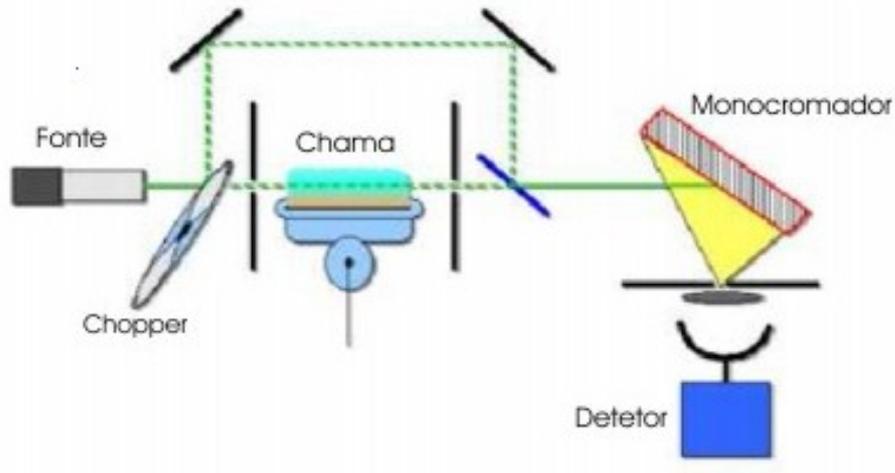


Figura 3: Diagrama esquemático do espectrofotômetro de absorção atômica

Para que o processo de medição ocorra, a amostra deve ser atomizada, por nebulização no atomizador (chama). Esta etapa é a mais crítica do processo, onde a amostra é aspirada devido a queda de pressão causada por um fluxo de gás oxidante (ar ou N_2O), sendo então introduzida em alta velocidade, através de um orifício capilar, em uma câmara contendo obstáculos. Isso permite que apenas a névoa mais fina (no máximo 10% da amostra aspirada) atinja a chama, eliminando o restante por um dreno.

As linhas atômicas características de cada elemento, geradas pelas lâmpadas de cátodo oco, são, na verdade, bandas de comprimento de onda muito estreitas, que precisam ser eficientemente selecionadas para que o fenômeno de absorção atômica possa ser usado analiticamente. A seleção dessas linhas atômicas é feita pelo monocromador, que contém geralmente uma grade de difração como elemento de dispersão da radiação.

A leitura é feita por um detetor (célula fotomultiplicadora) que recebe a radiação que não foi absorvida na sua passagem pela nuvem de átomos da chama. Os valores obtidos variam de acordo com a concentração e obedecem a lei de Beer, definida pela relação:

$$A = klc \quad (1)$$

onde A é a absorvância, k a absorvidade (para um dado comprimento de onda, característico da espécie), l é o percurso ótico, no caso a largura da chama e, c é a concentração da espécie (Fig. 4).

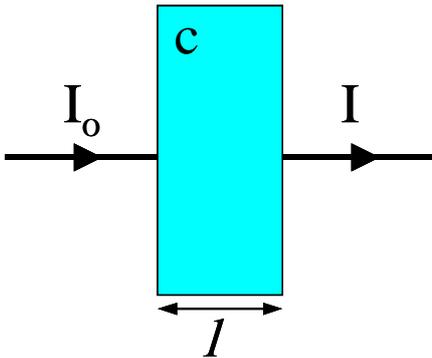


Figura 4: Lei de Beer: I_0 e I são intensidades da radiação antes e após passar pela amostra, respectivamente.

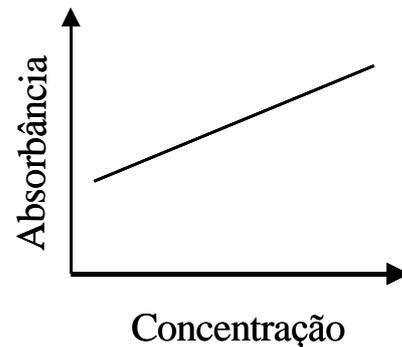


Figura 5: Curva de calibração utilizada para determinar concentração de amostras.

Os resultados obtidos são lidos a partir de uma curva de calibração (Fig. 5), previamente construída da seguinte forma: aspira-se na chama amostras de soluções com concentrações conhecidas do elemento a ser analisado, mede-se a absorção correspondente a cada solução e depois constrói-se um gráfico da absorção medida contra a concentração. Através da curva de calibração determina-se a concentração do elemento na amostra.

2.6. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA E EXTENSOMETRIA

O coeficiente de expansão térmica de um material pode ser definido como a variação percentual de uma de suas dimensões por unidade de variação de temperatura. Ele é uma propriedade física básica que depende do material e tem importância relevante nas aplicações dos materiais.

Embora exista muitas tabelas prontas de coeficiente de expansão publicadas na literatura, principalmente de metais e ligas, ocasionalmente surge a necessidade de se medir esta propriedade, para um específico material e em um particular intervalo de temperatura.

A dilatação térmica é dada pela equação

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T \quad (2)$$

onde ΔL é a variação do comprimento do material, L_0 o seu comprimento inicial e α o coeficiente de dilatação (ou expansão) linear.

O conhecimento do coeficiente de expansão térmica de materiais odontológicos tem relação direta com os problemas de infiltração marginal; Bullard et al.⁴⁹, estudaram esta relação e concluíram que com o uso de materiais restauradores de baixo coeficiente de dilatação térmica, pode-se controlar melhor as microinfiltrações. Este resultado vem de encontro as conclusões de Spiering et al.⁵⁰ e Palmer et al.⁵¹, que fizeram estudos relacionando as variações de temperatura que ocorreu na cavidade oral de acordo com a dieta e que poderiam estar promovendo dilatação térmica nos materiais. As temperaturas mais baixas segundo os autores estariam na faixa de 0°C a 14°C, e as mais altas entre 56°C e 67°C.

Historicamente a maneira clássica de se medir o coeficiente de expansão térmica é através da dilatometria. Com ela, Xu HC et al.⁵² estudaram o coeficiente de dilatação térmica de dentes humanos e obtiveram os seguintes valores: $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (ou $17 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$) para o esmalte, $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para dentina e $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para a raiz.

Outra técnica que pode ser usada é a extensometria, na qual através de um elemento resistivo sensível (extensômetro ou “strain gauge”) consegue-se transformar variações de dimensões em variações equivalentes de sua resistência elétrica⁵³. O surgimento da extensometria se deu em 1856, quando William Thompson percebeu a variação da resistência elétrica de um condutor quando este era submetido a força de tração; mas somente entre 1930

e 1940 Roy Carlson aplicou este princípio na construção de um extensômetro de fio livre, como os utilizados até hoje.

Esta técnica possui algumas vantagens com relação a dilatometria, como por exemplo: alta precisão de medida, baixo custo, fácil manuseio, o extensômetro pode ser imerso em água ou gás, possibilidade de se efetuar medidas a distância, empregado nas práticas médicas e cirúrgicas e variação do formato da amostra, ou tipo de material. Estas características fazem da extensometria uma técnica bem aceita e confiável.

O extensômetro é basicamente formado por uma base, grade com um elemento resistivo e um terminal. (Fig. 6).

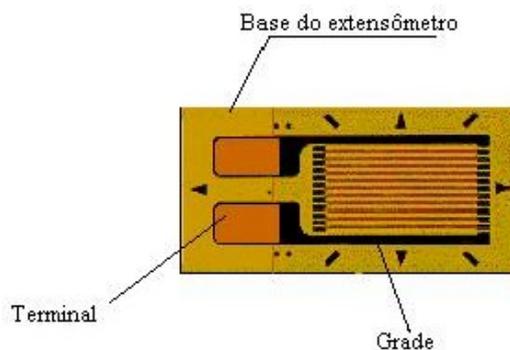


Figura 6: Extensômetro

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se no fato da resistência elétrica de um material ser diretamente proporcional ao seu comprimento e inversamente proporcional a área transversal, ou seja,

$$R = \rho \left(\frac{L}{A} \right) \quad (3)$$

e; num circuito elétrico do tipo Ponte de Wheatstone (Fig. 7).

A ponte de Wheatstone foi descrita pela primeira vez em 1833, por Christie com a finalidade de medir resistências elétricas, e é formada por quatro resistências, uma fonte de alimentação e um galvanômetro. A característica principal deste circuito é que quando esta

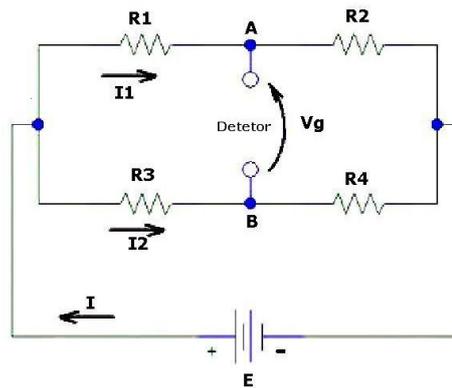


Figura 7: Ponte de Wheatstone

ponete está em equilíbrio, ou seja, quando o produto das resistências opostas são iguais ($R_1 R_4 = R_2 R_3$), a diferença de potencial (V_g) entre os pontos A e B é igual a zero. Se por algum motivo, o valor da resistência de um dos elementos que faz parte desta ponte é modificado, aparecerá uma diferença de potencial V_g diferente de zero. A medida de expansão térmica por extensometria baseia-se exatamente nisto.

Na técnica, o extensômetro é colado na amostra da qual se deseja estudar a expansão térmica e o conjunto formado será um dos braços da ponte de Wheatstone. Quando ocorrer qualquer variação na resistência do extensômetro devido a variação térmica da amostra, uma tensão V_g será acusada. A tensão V_g , neste caso pode ser escrita como

$$V_g = \frac{E}{4} K \varepsilon = \frac{E}{4} \frac{\Delta R}{R} \quad (4)$$

onde E é a tensão de alimentação do circuito, K é o fator do extensômetro, ε ($\Delta L/L_0$) é a deformação, ΔR a variação da resistência e R a resistência inicial do extensômetro.

Esta técnica tem sido utilizada no estudo de expansão térmica de materiais dentários. Versluis et al.⁵⁴, a utilizaram para medidas do coeficiente de dilatação térmica de várias resinas compostas, fazendo uma variação de temperatura entre 26°C e 75°C. Segundo o autor esta técnica, é muito fácil de ser usada, e devido a alta sensibilidade dos extensômetros, qualquer que seja a variação na expansão ou contração será medida. Sakagushi et al.⁵⁵,

mediram a contração de polimerização de compósitos, concluindo que a técnica é eficiente para estudar o processo de cura do material e, conseqüentemente, estudar a cinética de polimerização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. TEMPO DE PRESA

Foram preparadas 3 amostras de cada material, confeccionadas utilizando-se um anel de aço inoxidável de 10mm de diâmetro interno e 2mm de espessura. O cimento MTA ANGELUS (por comodidade, daqui para frente este cimento será citado somente por MTA) foi preparado sobre uma placa de vidro na proporção pó/líquido orientada pelo fabricante. Quanto ao CE, a proporção foi tal que se conseguisse uma consistência igual à de massa de vidraceiro. Foram utilizadas uma espátula de aço inox e uma placa de vidro para a espatulação dos cimentos. Os anéis de aço foram preenchidos com o cimento, estando os mesmos acomodados sobre uma lâmina de microscópico para que se conseguisse uma superfície plana (Fig. 8). Todo o preparo das amostras foi feito em ambiente com temperatura próxima a 25°C.

O conjunto formado pela lâmina de vidro e amostra foi então levado a uma cabine com temperatura de (37 ± 1) °C e umidade relativa entre 95% e 100% e depositados sobre um bloco de metal.



Figura 8: Foto mostrando preparação de amostras para medida de tempo de presa.

As medidas de tempo de presa foram feitas de acordo com a especificação n° 57 da ANSI/ADA. Através desta metodologia se determina o tempo que o material leva para endurecer desde o início da sua espatulação. O controle deste endurecimento é feito observando-se a penetração da agulha de Gillmore na superfície da amostra. A agulha de

Gillmore deve ter uma massa de 100 gramas e extremidade achatada de 2mm de diâmetro. Durante a medida, a amostra é mantida dentro da cabine a 37°C e umidade entre 95 e 100%.

No procedimento, após 2 minutos do início da espatulação a agulha foi baixada verticalmente sobre a superfície da amostra; repetiu-se este procedimento em intervalos de 1 minuto para o CE e de 3 minutos para o MTA, até que a agulha não mais deixasse marcas na superfície do material. (Fig. 9). A agulha era sempre limpa com papel absorvente após cada contato.

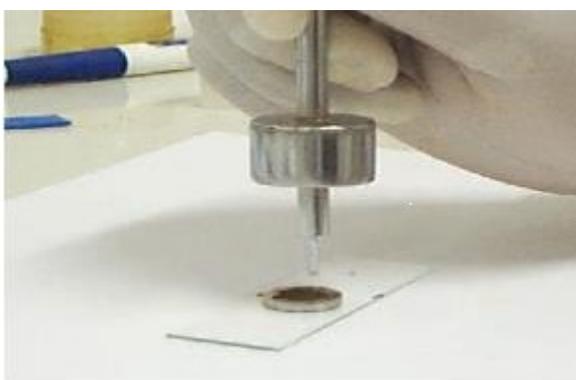


Figura 9: Foto ilustrando como se realiza a medida de tempo de presa.

3.2. LIBERAÇÃO DE IONS CÁLCIO E HIDROXILA

Para se estudar a liberação de íons cálcio e hidroxila observou-se a variação de pH, condutividade e concentração de íons cálcio numa solução aquosa que conteve por determinados períodos de tempo amostras dos dois cimentos seladores.

Como não há metodologia específica para o estudo da liberação de íons cálcio, pH e condutividade, muitas técnicas são utilizadas e por este motivo existe uma variação muito grande com relação as dimensões da amostra, tempo de armazenamento em solução aquosa, etc. Aqui adotou-se a mesma metodologia sugerida por Brandão⁵⁶.

Para a preparação das amostras foram utilizados tubos plásticos com medidas de 1mm de diâmetro interno e 10mm de comprimento, que foram preenchidos com os cimentos a serem analisados (Fig. 10). O MTA, foi misturado à água destilada na proporção de uma gota

para cada colher medida, segundo orientação do fabricante, e a manipulação da mistura se deu sobre uma placa de vidro com o auxílio de uma espátula de aço. Para o CE, o procedimento foi o mesmo, porém, a quantidade pó/líquido foi proporcionada até que se produzisse um cimento com características de massa de vidraceiro. O preenchimento dos tubos foi feito com a ajuda de um compactador de MacSpaddem adaptado a um motor de baixa rotação e condensadores de amálgama, (Fig. 11); os excessos foram removidos com a ajuda de gaze esterilizada. Para cada cimento foram preparadas cinco amostras.

Como pode ocorrer a formação de carbonato de cálcio quando o hidróxido de cálcio reage com o CO_2 do ambiente, tomamos o cuidado de preparar uma amostra por vez, desprezando o restante de cimento, pois, a formação deste composto poderia interferir nas medidas.



Figura 10: Instrumentos e materiais utilizados na preparação das amostras.



Figura 11: Foto ilustrando momento de preparação das amostras.

Os tubos foram pesados em uma balança analítica antes e depois de preenchidos, para padronização da massa de material incluída no seu interior; aqueles que apresentaram valores muito diferentes dos demais foram substituídos. Estas amostras foram então imersas individualmente em tubos de ensaio de tampas rosqueáveis contendo 10 ml de água deionizada, os quais foram numerados e classificados de acordo com os cimentos utilizados. Os valores de pH, condutividade e concentração de íons cálcio da água deionizada foram

previamente medidos confirmando sua neutralidade. O conjunto foi então levado a uma cabine que permite o controle de temperatura e umidade, mantidos a $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ e 95-100%, respectivamente.

Para se determinar a quantidade de íons, Ca^{2+} e hidroxila (OH^-), liberados pelo material em um determinado período, seguiu-se a metodologia reportada a seguir.

As amostras foram mantidas na solução durante intervalos de tempo de interesse e, em cada intervalo, a amostra era transferida para uma nova solução (Fig. 12). O interesse é medir a variação de pH, condutividade e liberação de Ca^{2+} após 24, 48, 72, 96, 192, 240, e 360 horas. Desta forma, após as primeiras 24 h cada amostra foi retirada do frasco que a continha e transportada para outro frasco contendo também 10 mL de água deionizada, mantida neste tubo de ensaio por mais 24 h, perfazendo assim 48 h onde a amostra ficou em contato com meio aquoso. Repetiu-se o processo até completar o período de 360 h, e as soluções que continham as amostras de CE e MTA, a cada troca, eram utilizadas para realização das medidas.

Os tubos de ensaio com água deionizada, antes de receberem as amostras, foram mantidos por um período de 24h nas mesmas condições de temperatura e umidade. É importante ressaltar que os cimentos foram manipulados em uma sala climatizada com aproximadamente 25°C . Outro fato relevante é que essa metodologia permite observar até quando este material continuaria liberando íons cálcio e hidroxila, já que as trocas de soluções aquosas impedem que se atinja a saturação.

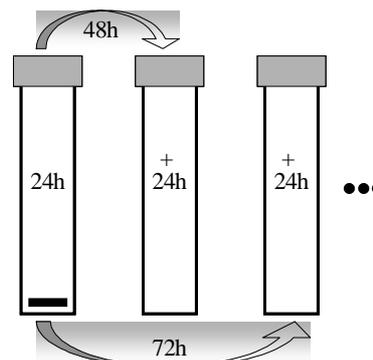


Figura 12: Metodologia utilizada para preparação de soluções para medidas de pH, condutividade e liberação de íons Ca.

A cada período previamente estabelecido para as trocas, as soluções aquosas eram transferidas para um béquer de 5ml onde foram efetuadas as medidas de pH, utilizando para tanto, um pHmetro QUIMIS, modelo Q-400 (Fig. 13). Para a calibração do aparelho foram usadas soluções de pH 4.0 e 7.0. Cuidados foram tomados com relação ao eletrodo e ao béquer utilizados na medição, ambos foram lavados abundantemente com água deionizada e secos com papel absorvente.

A medida de condutividade da solução foi realizada aqui para assegurar que o cálcio liberado está na forma de íons. Para estas medidas, o eletrodo e o béquer também foram cuidadosamente lavados com água deionizada e secos com papel absorvente após cada leitura. As medidas foram feitas com um condutivímetro DIGIMED, modelo CD20 (Fig. 14), que foi calibrado com um padrão de cálcio de 1.412 mS/cm à 25°C.

As medidas de liberação de íons cálcio foram obtidas num um espectrômetro VARIAN, modelo SPECTRAA 55 B (Fig. 15), utilizando-se a linha de emissão mais intensa do cálcio, de 422,7 nm. Para eliminar interferências utilizou-se 19mL de óxido de Lantânio em 1mL de solução. As soluções foram colocadas em um béquer para serem aspiradas; o combustível usado para a chama foi o ar-acetileno e uma curva de calibração foi levantada utilizando-se padrões de 0, 1, 2, 3, 4, e 5 ppm de Ca.



Figura 13: pHmetro



Figura 14: Condutivímetro



Figura 15: Espectrômetro de absorção atômica

3.3. EXPANSÃO TÉRMICA

Para o estudo de expansão térmica, as amostras dos dois cimentos foram preparadas com auxílio de anéis de silicone de 5mm de diâmetro e 2mm de espessura. Foram preparadas 5 amostras para cada cimento. Os cimentos foram manipulados sobre uma placa de vidro com o auxílio de uma espátula de aço (fig. 16); a relação pó/líquido para o MTA e CE foi a mesma do experimento anterior (3.1.2), assim como os cuidados com relação a formação de carbonato de cálcio.



Figura 16: Material e instrumental utilizados na colagem do extensômetro na amostra.

As amostras foram então dispostas sobre uma placa de vidro e classificadas de acordo com o cimento que foi preparada. O conjunto formado pela placa de vidro e amostras foi

então mantido, por uma semana, a temperatura de 37°C e umidade relativa entre 95 e 100% (mesma cabine utilizada no item 3.1.2). Após este período, extensômetros (KFG-02-120-C1-11, KYOWA) foram colados na superfície das amostras. Para tanto, alguns critérios importantes foram seguidos: primeiramente as amostras foram retiradas dos anéis de silicone e lixadas, tomando-se cuidado para se conseguir uma superfície plana com ranhuras transversais para melhorar adesão do extensômetro; em seguida as amostras foram limpas com gaze e acetona para remoção de qualquer resíduo que possa ter permanecido na sua superfície. Para a colagem foi usada uma cola apropriada (CC33A-KYOWA) para este tipo de experimento. A base do extensômetro foi posicionada no centro da amostra e recebeu uma camada fina de cola e foi então pressionado contra a superfície da amostra. O conjunto é colocado entre duas barras de silicone, as quais são mantidas prensadas por uma pinça própria por um período de 12h. Para finalizar o preparo das amostras, os cabos do extensômetro foram soldados a terminais próprios e estes por sua vez a fios com medidas padronizadas. A figura 17, mostra o extensômetro colado na amostra e soldado nos terminais.

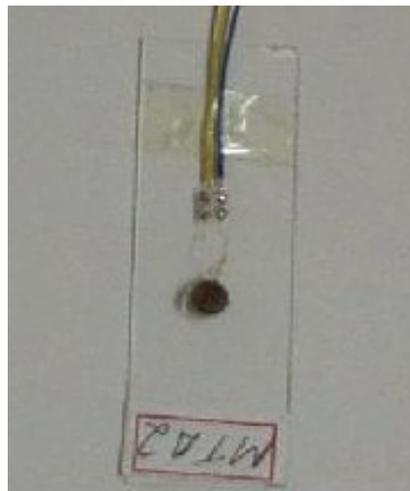


Figura 17: Amostra com extensômetro colado em sua superfície.

Para determinação do coeficiente de expansão térmica, estudou-se a variação de deformação térmica do material em função da temperatura, mais especificamente entre as

temperaturas ambiente e 85°C . No entanto, neste caso, faz-se necessário eliminar a expansão térmica do próprio extensômetro. Para tanto, utilizou-se uma amostra de quartzo como referência, fixando em sua superfície um extensômetro do mesmo tipo e resistência. O quartzo possui um coeficiente de expansão térmica muito baixo ($0,5 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$) quando comparado à amostra em estudo. Conseqüentemente, um circuito meia ponte de Wheatstone foi utilizado (Fig. 18), onde duas resistências eram externas, ou seja, extensômetros colados na amostra e no quartzo, e outras duas são fixas e contidas internamente ao equipamento indicador.

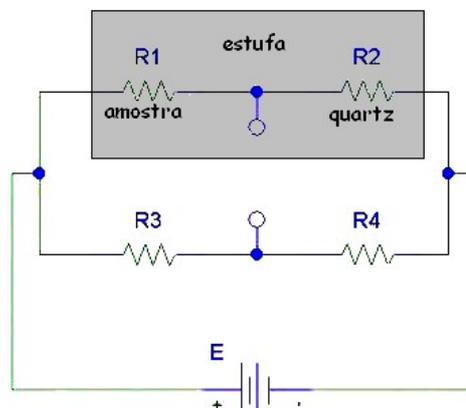


Figura 18: Circuito meia ponte utilizado no estudo de expansão térmica.

Neste caso, como duas resistências do circuito são submetidas a variação de temperatura (ver fig. 18), a equação da tensão V_g passa a ser:

$$V_g = \frac{E}{4} K(\varepsilon_a - \varepsilon_q) \quad (5)$$

onde ε_a e ε_q são o coeficiente de expansão térmica da amostra mais do extensômetro e do quartzo mais do extensômetro, respectivamente. Como o coeficiente de expansão térmica do quartzo pode ser desprezado, a diferença entre os dois coeficientes elimina o efeito da expansão térmica do extensômetro no valor de V_g .

O indicador de deformação usado para se fazer as medidas foi um TRANSDUTECH, Modelo TMDA. O sistema (amostra e quartzo, ambos com extensômetro) foi colocado no interior de uma estufa odontológica (Fig. 19), e as leituras no indicador de deformação foram

feitas a cada 5°C , na faixa pré-estabelecida. A temperatura foi controlada por um termopar de cromel-alumel. Para cada amostra foram realizados cinco ciclos de medidas, procurando sempre partir das mesmas condições de temperatura.



Figura 19: Sistema utilizado para medidas de expansão térmica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TEMPO DE PRESA

As medidas de tempo de presa estão resumidas na Tabela 1, e os valores correspondem ao valor médio de três medidas para cada material. Os resultados obtidos indicam que o CE possui um tempo de presa menor que o cimento MTA. Grossman et al.⁵⁷, reporta que uma das desvantagens do material possuir tempo de presa longo é que pode, em contato com o líquido tecidual, ser removido do preparo enquanto está tomando presa. Lee et al.⁵⁸ afirmam ainda que devido ao longo tempo de presa o meio ambiente pode afetar as propriedades físicas do MTA.

O tempo de presa mais curto do selador CE poderá proporcionar melhores resultados clínicos. Além disso, o tempo de 7 minutos é adequado e suficiente para que o profissional possa realizar o tratamento ao qual se propôs.

Tabela 1: Tempo de presa

MATERIAL	TEMPO (min)
MTA ANGELUS	15
CIMENTO EXPERIMENTAL	7

4.2. LIBERAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E HIDROXILA

Dentre as propriedades que os cimentos seladores devem possuir estão o poder antimicrobiano e a formação de barreira de tecido mineralizado. Estas propriedades têm relação direta com a presença de hidróxido de cálcio na composição dos cimentos. Embora o material apresente grandes concentrações de cálcio na sua composição, isto não significa que o mesmo liberará estes íons. A ação antimicrobiana e a formação de barreira de tecido

mineralizado destes produtos estão relacionadas com a liberação de íons cálcio e hidroxila, provenientes do processo de dissociação nos tecidos adjacentes, onde o material foi aplicado. Desta forma, estas importantes propriedades justificam a necessidade de se conhecer a variação de pH e liberação de Ca^{2+} destes materiais, pois o reparo tecidual está intimamente relacionado com estas propriedades.

Na Tabela 2 apresenta-se o valor médio de 5 medidas de pH, condutividade e concentração de íons cálcio, dos cimentos MTA e CE, em função do tempo que as amostras ficaram imersas em solução aquosa. Os dados correspondentes ao tempo 0h são da solução aquosa antes de receber os tubos preenchidos com os cimentos seladores analisados (MTA e CE). Todas as medidas realizadas com cada amostra estão no Anexo 1. Os dados foram analisados estatisticamente através de um modelo que leva em consideração o tipo de material, tempo de imersão na solução aquosa e a interação entre os materiais. Para tanto, utilizou-se o procedimento de Modelo Linear Geral contido no Sistema de Análise Estatística (SAS).

Tabela 2: Medidas de pH, condutividade e concentração de íons cálcio

TEMPO (h)	PH		ÍONS CÁLCIO (ppm)		CONDUTIVIDADE ($\mu\text{s}/\text{cm}$) $\times 10^{-1}$	
	CE	MTA	CE	MTA	CE	MTA
0	6	6	0	0	0,25	0,25
24	10,59 \pm 0,06	10,4 \pm 0,2	11 \pm 1	7 \pm 1	24 \pm 1	17 \pm 2
48	9,75 \pm 0,05	9,4 \pm 0,4	3,8 \pm 0,6	3,4 \pm 0,4	4,6 \pm 0,2	3,4 \pm 0,5
72	9,4 \pm 0,5	9,6 \pm 0,4	2,0 \pm 0,5	2,2 \pm 0,3	2,6 \pm 0,4	3,0 \pm 0,5
96	7,4 \pm 0,2	7,35 \pm 0,03	0,7 \pm 0,5	0,40 \pm 0,04	4 \pm 2	2,1 \pm 0,2
192	9,4 \pm 0,8	9,4 \pm 0,9	5,9 \pm 0,2	7,9 \pm 0,9	6 \pm 1	7 \pm 2
240	7,70 \pm 0,07	7,6 \pm 0,2	4,2 \pm 0,7	4 \pm 1	2,7 \pm 0,4	2,56 \pm 0,07
360	7,8 \pm 0,1	7,7 \pm 0,1	7 \pm 1	9 \pm 2	4,5 \pm 0,2	4,2 \pm 0,2

Para melhor analisar o comportamento do pH, condutividade e concentração de íons cálcio na solução aquosa em função do tempo de imersão dos cimentos, apresenta-se graficamente nas figuras 20 a 22 os resultados apresentados na Tabela 2.

Na Fig. 20 observa-se um expressivo aumento no pH da solução nas primeiras 24h, indicando que ambos seladores liberam íons OH^- , e possuem poder antimicrobiano. O mesmo efeito é observado na concentração de íons cálcio (Fig. 21). Ambas pastas de cimentos, CE e MTA, contêm hidróxido de cálcio e quando são introduzidas nos tubos contendo solução aquosa, o hidróxido de cálcio dissocia-se em íons cálcio e hidroxila, aumentando o pH e a concentração de íons cálcio na solução aquosa. Não existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de pH obtido para os dois cimentos, em cada tempo de imersão. Observou-se somente uma diferença significativa ($p < 0,01$) quando se considera o efeito do tempo de imersão.

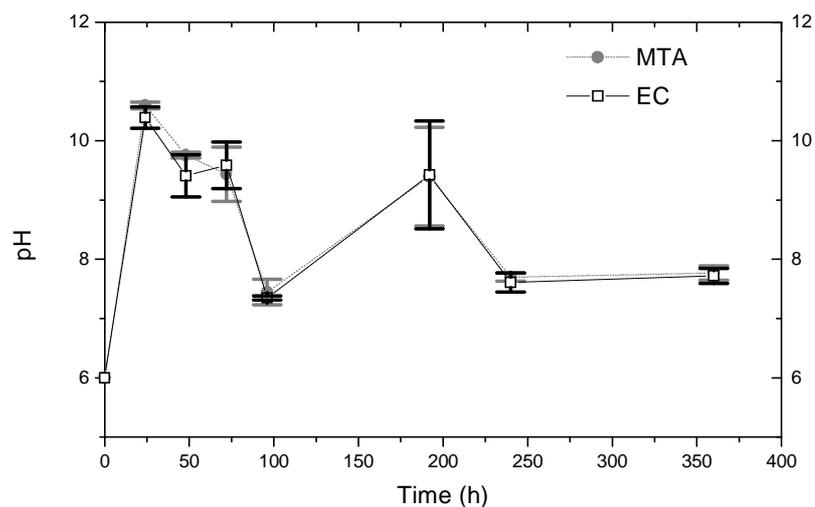


Figura 20: Variação do pH da solução aquosa em função do tempo de imersão das amostras MTA e EC.

A variação da condutividade (Fig. 22) em função do tempo de imersão apresenta comportamento semelhante ao da liberação de íons cálcio (Fig. 21). A correlação entre a condutividade e concentração de íons cálcio é muito significativa ($p < 0,01$), confirmando que os íons cálcio na solução aquosa são predominantemente íons dissociados.

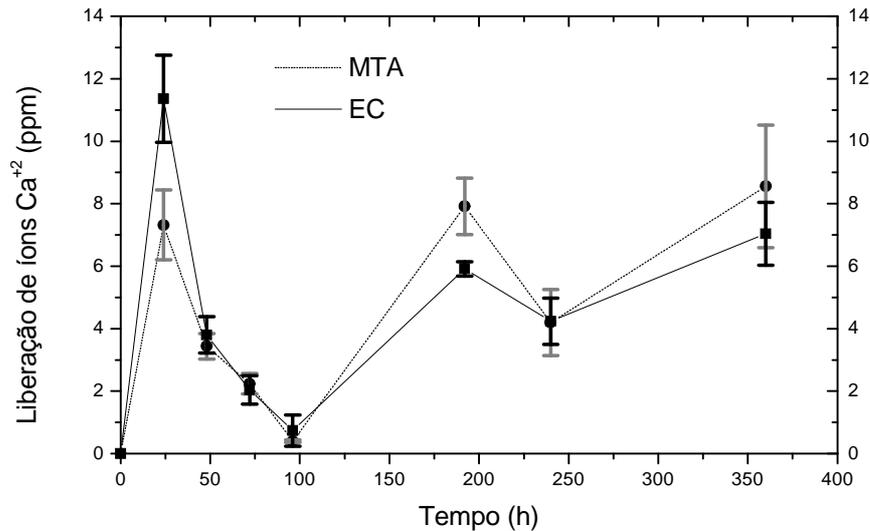


Figura 21: Variação da concentração de íons Ca na solução aquosa em função do tempo de imersão das amostras MTA e CE

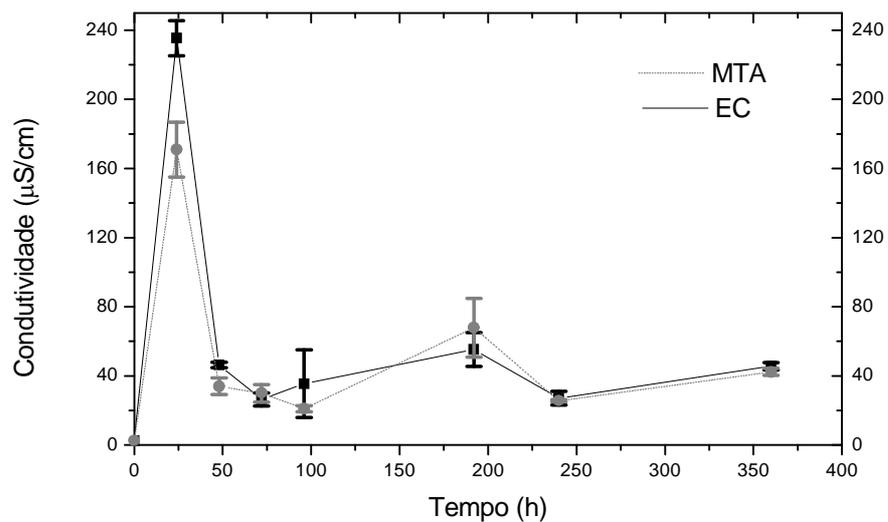


Figura 22: Variação da condutividade elétrica da solução aquosa em função do tempo de imersão das amostras MTA e CE.

Nas primeiras horas, os resultados mostram que o selador CE libera muito mais Ca^{2+} do que o MTA ($p < 0,01$), aumentando a condutividade elétrica rapidamente e também o pH da solução aquosa devido a liberação de íons OH^- . Ambos os cimentos comportam-se da mesma forma, liberando grande quantidade de íons nas primeiras horas, e tendendo a liberar cada vez menos, como pode ser observado no intervalo entre 24 e 96h. O aumento observado entre 96h e 192h ocorreu devido ao maior tempo de imersão. Antes das 96h, os cimentos foram

mantidos na mesma solução em períodos de 24h, o mesmo não ocorrendo após as 96h. Se o período fosse mantido com certeza observaria tendência de diminuição nas três grandezas medidas.

As medidas indicam ainda que ambos os cimentos continuam liberando íons Ca^{2+} e OH^- , até pelo menos 360h após a primeira imersão. Se os tubos preenchidos com os cimentos tivessem sido mantidos na mesma solução, a tendência seria atingir a saturação ou regime de equilíbrio e, nesta condição o material não liberaria mais íons mesmo tendo potencial para tal.

Recentemente, Duarte et al.⁵⁹ reportaram resultados de medidas de pH e concentração de íons em solução aquosa de dois cimentos seladores, MTA-Ângelus e Pro-Root MTA, com tempos de imersão de 3, 24, 72 e 168h. Com relação as medidas de pH, pode-se afirmar que os valores reportados aqui são semelhantes aqueles apresentados por Duarte. Por outro lado, não é possível fazer qualquer comparação entre os valores obtidos nas medidas de concentração de íons cálcio pelo fato dos valores obtidos por Duarte terem um desvio padrão muito alto.

4.3. EXPANSÃO TÉRMICA:

Os resultados obtidos no estudo de expansão térmica estão resumidos na Tabela 3, onde se reporta o coeficiente de expansão térmica de vários ciclos para os dois cimentos estudados. Foram considerados somente os ciclos onde a expansão térmica apresentou uma dependência linear com a temperatura. Os valores dos coeficientes da tabela correspondem à expansão térmica da amostra menos a do quartzo (eq. 5). Na Tabela 4 apresenta-se o valor a médio obtido e respectivo erro do coeficiente de expansão térmica dos cimentos estudados, do quartzo e da dentina. Como coeficiente médio para os dois cimentos possui erro de ± 1 , não há necessidade de considerar o coeficiente do quartzo na correção do coeficiente médio uma vez que o seu valor é menor que o erro. Para a dentina e quartzo o valor foi obtido na literatura. O

selador CE apresentou um coeficiente de expansão térmica 37,5% maior que o valor obtido para o MTA. Considerando o valor do coeficiente de expansão térmica da dentina (12 ± 2 $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, obtido por Xu et al.⁵², e $11 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, por Henschang et al⁶⁰), observa-se que CE possui propriedade de expansão térmica igual ao da dentina, podendo desta forma proporcionar melhores resultados quanto ao selamento marginal e estabilidade dimensional, quando comparado ao MTA. O anexo 2 apresenta todas as medidas realizadas com os dois cimentos.

Tabela 3: Coeficientes de expansão térmica obtidos em cada ciclo

CE	10,6	11,0	11,7	11,8	11,02
	13,0	12,71	12,92	12,89	11,2
	10,0	10,3	10,2	10,9	-----
<hr/>					
MTA	8,93	8,76	8,61	8,42	8,80
	8,29	8,52	7,89	8,87	9,65
	6,34	6,77	6,65	-----	-----

Tabela 4: Coeficiente de expansão térmica

Material	α ($\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$)
Quartzo	0,55
CE	11 ± 1
MTA	8 ± 1
Dentina	11 a 12

Observa-se ainda que a maioria os valores obtidos para o coeficiente de expansão térmico em cada ciclo apresentam um erro na segunda casa decimal, que de certa forma demonstra a precisão da técnica de extensometria. Na figura 23 mostra dois exemplos, e nestes casos os respectivos coeficientes foram corrigidos devido à expansão do quartzo.

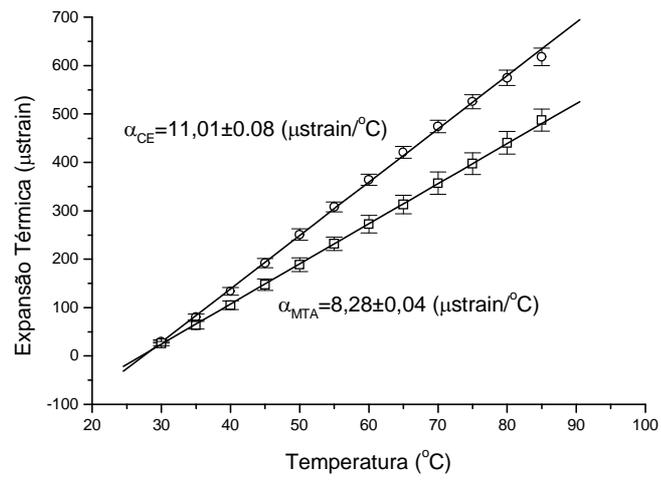


Figura 23: Expansão térmica em função da temperatura dos cimentos MTA e CE.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se o tempo de presa, expansão térmica e, liberação de íons cálcio e hidroxila dos cimentos seladores MTA e CE.

Os resultados comparativos demonstram que o cimento selador experimental apresenta um tempo de presa menor e habilidade para liberar íons cálcio e hidroxila compatível com níveis observados no selador MTA-Ângelus. Nas primeiras horas, em contato com solução aquosa, o CE apresentou maior habilidade em liberar íons cálcio do que o MTA. Este fato é importante quando se considera a reparação tecidual em ocorrências endodônticas. Além disso, o CE possui um coeficiente de expansão térmica mais adequado para ser aplicado como selador de comunicações entre os meios interno e externo do dente, por apresentar um coeficiente igual ao da dentina.

Por fim, uma análise comparativa entre medidas realizadas com os materiais EC e MTA mostra que elas são compatíveis, indicando que o cimento experimental tem potencial para ser aplicado na endodontia. Os resultados por si só encorajam a continuidade dos estudos com este cimento, tendo como meta transformá-lo num material viável para uso na endodontia.

6. REFERÊNCIAS

-
- ¹ TAGGER, M.; TAGGER, E.; KFIR. A. Release of calcium and hydroxyl ions from set endodontic sealers containing calcium hydroxide. *Journal of Endodontics*, Baltimore, v. 14, n. 12, p. 588-591, 1988.
- ² ABEDI, H.R.; INGLE, J.I. Mineral Trioxide Aggregate: A review of a new cement. *CDA Journal*, v. 26, n. 12, p.36-39, 1995.
- ³ TORABINEJAD, M.; HONG, C.U.; MCDONALD, F.; FORD, T.R.P. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *Journal of Endodontics*, Baltimore, v. 21, n. 7, p.349-353, 1995.
- ⁴ OWADALLY, I.D.; PITT FORD, T.R; Effect of addition of hydroxyapatite on the physical properties of IRM. *International Endodontic Journal*, v. 27, p.227-232, 1994.
- ⁵ CHONG, B.S.; FORD, T.R.P.; WATSON, T.F. The adaptation and sealing ability of light-cured glass ionomer retrograde root fillings. *International Endodontic Journal*, Oxford, v. 24, n. 5, p. 223-232, 1991.
- ⁶ LEE, S.J.; MONSEF, M.; TORABINEJAD, M. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. *Journal of Endodontics*, Baltimore, v. 19, n. 11, p.541-544, 1993.
- ⁷ WUCHERPFENING, A.L.; GRENN D. B. Mineral trioxide vs Portland cement, *Journal of endodontics*, Baltimore, v. 25, n. 4, p. 308, 1999.
- ⁸ ESTRELA, C.; ET AL. Antimicrobial and chemical study of MTA, portland cement, calcium hydroxide paste and dycal. *Brazilian Dental journal*, Rib. Preto, v.11, n.1, p.3-9, 2000.
- ⁹ HOLLAND, R. ET AL. Healing process of dog dental pulp after pulpotomy and pulp covering with mineral trioxide aggregate or Portland cement. *Brazilian Dental journal*, Rib. Preto, v. 12, n. 2, p. 109-113, 2000.
- ¹⁰ HOLLAND, R. ET AL. Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tube filled with mineral trioxide aggregate, Portland cement or calcium hydroxide. *Brazilian Dental journal*, Rib. Preto, v. 12, n. 1, p. 3-8, 2000.
- ¹¹ TORABINEJAD, M.; WATSON, T.F.; FORD T.R.P. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material. *Journal of Endodontics*, Baltimore, v. 19, n. 12, p.591-595, 1993.

-
- ¹² ANDREASEN, J.O.; MUNKSGAARD, E.C.; FREDEBO, L., RUD. J. Periodontal tissue regeneration including cementogenesis adjacente to detin-bonded retrograde composite fillings in humans. *Journal of Endodontics*, Baltimore, v. 19, n. 3, p. 151-153, 1993.
- ¹³ KETTERING, J.D.; TORABINEJAD, M. Investigation of mutagenicity of mineral trioxide aggregate and other commonly used root-end filling materials. *Journal of Endodontics*, v. 21, n. 11, p. 537-539, 1995.
- ¹⁴ FAVA, L. R. G.; SAUNDERS, W. P.; Calcium hydroxide pastes: classification and clinical indication, *International Endodontic Journal*, Oxford, v. 32, n. 4, p. 257-282, 1999.
- ¹⁵ CVEK, M.; Calcium Hydroxide in the Treatment of Traumatized Teeth Stockholm:EastmanInstitute. 1989.
- ¹⁶ HERMANN, B. W. Calciumhydroxyd als Mittel zum Behandeln und Füllen von Wuzelkanälen. Diss., Würzburg, 1920 apud CASTAGNOLA, L. Conservación de la vitalidad de la pulpa en la operatoria dental. Buenos Aires : Mundi, 1956.
- ¹⁷ HERMANN, B.W. Dentinobliteration der wurzelkanale nach der behandlung mit kalcium. *Zahnaerzt. Rundsh.*, v. 39, p. 888-889, 1930.
- ¹⁸ HERMANN, B.W. Biologische Wurzelbehandlung. Frankfurt am Main: W. Kramer. 1936.
- ¹⁹ NYGREN, J. Radgivare Angaende Basta Sattet Att Varda Ah Bevara Tandernas Fuskhet, Osv. Stockholm, 1838.
- ²⁰ CODMAN, W. W Ossification of the pulp of a tooth. *Newsletter IV*, 90 (printed in Malo PRT, Kessler Nieto F, Vadillo MVM (1987) Hidroxido de calcio y apicoformación. *Revista Espa· Ola de Endodoncia*, v. 5, p. 41-61, 1851.
- ²¹ TEUSCHER, G. W.; ZANDER, H. A. A preliminary report on pulpotomy. *Northwestern Univ Dent Bull*, v. 39, p. 4-8, 1938.
- ²² ZANDER, H. A. Reaction of the dental pulp to calcium hydroxide. *Journal of Dental Research*, v. 181, p. 373-379, 1939.
- ²³ GARCIA, G.H. Bosquejo historico sobre Endodoncia. *Revista Espa· Ola de Endodoncia*, v. 1, p. 123-33. 1983.
- ²⁴ TAMBURIC, S. D., VULETA, G.M., OGNJANOVIC, J.M. Invitro release of calcium and hydroxyl ions from 2 types of calcium hydroxide preparation. *International Endodontic Journal*, v. 26, n. 2, p. 125-130, 1993.

-
- ²⁵ ESTRELA, C. ET AL. Mechanism of action of Calcium and hydroxyl ions of Calcium hydroxide on tissue and bacteria. *Braz Dent J*. v-6, n-2, p. 85-90, 1995.
- ²⁶ SIQUEIRA Jr, J F.; UZEDA, M. Influence of different vehicles on the antibacterial effects of calcium hydroxide. *Journal of Endodontics*, v. 24, n. 10, p. 663-677, 1988.
- ²⁷ 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*, v. 11, n. 1, p. 3-9, 2000.
- ²⁸ FISHER, E. J. The effect of a calcium hydroxide/water paste on micro-organism in carious dentine. *British Dent. J*. v. 133, p. 19-21, 1972.
- ²⁹ DiFORE, P. M.; PETERS, D. D.; SETERSTRON, J. A. The antibacterial effects of calcium hydroxide apexification pastes on streptococcus sanguis. *Oral S, Oral M and Oral P*. v.55, p. 91-94, 1983.
- ³⁰ FORSTEN, L.; SODERLING, E. The alkaline and antibacterial effects of seven Ca(OH)₂ liners in vitro. *Acta odontológica Scandinávica*. v.42, p.93-98. 1984.
- ³¹ LADO, E. A. et al. In vitro antimicrobial activity of six pulp-capping agents. *Oral S, Oral M and Oral P*. v. 61, p. 197-200, 1986.
- ³² MACCOMB, D.; ERICSON, D.; Antimicrobial action of new, proprietary lining cements. *Journal of Dental Research*. v. 66, p. 1025-1028, 1987.
- ³³ DA SILVA, B. L. A.; LEONARDO, M. R.; DA SILVA, R. S.; ASSED, R. S.; GUIMARÃES, L. F. L. Calcium hydroxide root canal sealers: evaluation of pH, calcium ion concentration and conductivity. *Int. End. J*. v. 30, p. 205-209, 1997.
- ³⁴ HOLLAND, R.; SOUZA, V.; BERNABÉ, P. F. E.; NERY, M. J.; OTOBONI F^o, J. A.; DEZAN Jr, E. Apostila de Endodontia UNESP Araçatuba, p 51-65.
- ³⁵ HOLLAND, R.; SOUZA, V.; BERNABÉ, P.F.E.; NERY, M.J.; OTOBONI Fo, J. A.; DEZAN Jr, E. Reaction of rat connective tissue implanted dentin tubes filled with mineral trioxide aggregate or calcium hydroxide. *End. Journal, London*, v.25, p.161-166, 1999.
- ³⁶ HOLLAND, R.; SOUZA, V.; BERNABÉ, P.F.E.; NERY, M.J.; OTOBONI Fo, J. A.; DEZAN Jr, E.; MURATA, S. S. Calcium salts deposit in rat connective tissue after the implantation of calcium hydroxide-containing sealers. *End. journal. London*, v. 28, n.3, p.173-176. 2002.
- ³⁷ SOUZA, V. et al. Reaction of rat connective tissue to the implant of calcium hydroxide pastes. *Rev. Fac. Odont. Araçatuba- UNESP, Araçatuba*, v.6, 1977, p.69-79.

-
- ³⁸ R. HOLLAND ET AL. Histochemical response amputated pulps to calcium hidroxide.. Bras. Pesq. Med. Bio, Rib. Preto, v.4, n.1-2, p.83-95, 1971.
- ³⁹ HOLLAND, R. et al. Histochemical analyses of the dogs dental pulp capping with calcium, barium and strontium hydroxide. J. endod, Baltimore, v.8, 1982, p. 444-447.
- ⁴⁰ HOLLAND, R. et al. Reaction of human periapical tissue tpo pulp extirpation and immediate root canal filling with calcium hydroxide. J. endod. Baltimore, v.3, p. 63-67, 1977.
- ⁴¹ AEINEHCHI, M.; ESLAMI, B.; GHANBARILHA, M.; SAFFAR, A. S. Mineral Trioxide aggregate (MTA), and calcim hydroxide as pulp-capping agents human teeth: a preliminary report, Int. End. Joural, Oxford, v.36, p.225-231, 2003.
- ⁴² ESTRELA, C. ET AL. Mechanism of action of Calcium and hidroxyl ions of Calcium hidrxide on tissue and bacteria. Braz Dent J. v. 6, n. 2, p. 85-90, 1995.
- ⁴³ ESTRELA, C. 20⁰ Congresso paulista de odontologia, [S.I.: s.n.], v.12, p. 229, p246.
- ⁴⁴ SEAUX, D. ET AL. Odontoblast-like cytodifferentiation of human dental pulp cells in vitro in the presence of a calcium-containing cement. Arch Oral Biol, v.36, n.2, p.117-128, 1991.
- ⁴⁵ BERNABÉ, P.F.E.; HOLLAND, R.. 21⁰ Congresso Paulista de Odontologia, [S.I.: s.n.] v.11, p.237.
- ⁴⁶ TORABINEJAD, M. et al. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material, J Endod, v.19, n.12, p.591-5, 1993.
- ⁴⁷ GROSSMAN, L.I. Physical properties of root canal cements. J Endod, Baltimore, v.2, n.6, p.167-75, 1976.
- ⁴⁸ LEE, Y. L. ; LEE, B. S.; LIN, F.; LIN, A. Y.; LAN, W. Effects of phisyological environments on the hydration behavior of mineral trioxide aggregate. Biomaterial, v.25, p.787-793, 2004.
- ⁴⁹ BULLARD, R.H.; LEINFELDER, K.F.; RUSSEL, C.M, Effect of thermal expansion on microleakage. J. Am. Dent. Ass, Chicago, v.116, n.7, p.871-874, 1988.
- ⁵⁰ SPIERING, T.A.M. et al. Verification of theoretical modeling of heat transmission in teeth by in vivo experiments. J. Dent. Res. Alexandria, v.66, p.1336-1339, 1987.
- ⁵¹ PALMER, D.S.; BARCO, M.T.; BILLY, E.J. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. J Proshet Dent. St. Louis, v.67, p.325-327, 1992.
- ⁵² XU, H.C.; LIU, W.I.; WANG, T. Measurement of thermal expansion coefficient of human teeth. Aust Dent J. St. Leonards, v.34, n.6, p.530-535, 1989.

-
- ⁵³ BARRETO Jr. E, Conhecendo o extensômetro elétrico de resistência. [S.I.: s.n.], p.3.
- ⁵⁴ VERSLUIS, A. DOUGLAS, W.H, SAKAGUSHI, R.L. Thermal expansion coefficient of dental composites measured with strain gauges. *Dent Mater*, Dallas, v.12, p.290-294, 1996.
- ⁵⁵ SAKAGUSHI, R.L.; SASIK, C.T.; BUNCZACK, M. A. DOUGLAS, W.H. Strain gauges method for polýmerization contraction of composite restoratives. *J Dent*. Bristol, v.19, n.5, p.312-316, 1991.
- ⁵⁶ BRANDÃO, C.G. Propriedades físico-químicas dos cimentos endodônticos resinosos SEALER 26, e dos experimentais, SEALER PLUS E MBP, comparadas às do óxido de zinco e eugenol, Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo. Bauru, p. 150 1999
- ⁵⁷ GROSSAMAN, I.; ABU EL NAAG, A.; PELED, M. Root-end filling material in apicoectomy: a review. *Refuat Hapeh Vehashinayim*. Tel Aviv, n. 20, v. 2, 49-54, 2003.
- ⁵⁸ LEE, Y.L.; LEE, B.S.; LIN, F.H.,; LIN, A.Y.; LAN, W.H.; LIN, C.P. Effects of physiological environments on the hydration behavior of mineral trioxide aggregate. *Biomaterials*, n.25, p.787-793, 2004.
- ⁵⁹ DUARTE, M. A.H.; DEMARCH, A.C.O.; YAMASHITA, J.C.; KUGA, M.C, FRAGA, S.C. pH and calcium release of 2 root-end filling materials. *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology*, St. Louis, v. 95, n. 3, p.345-347, 2003.
- ⁶⁰ HENCHANG, X.; WENGI, L.; TONG, W.; Measurements of thermal expansion coefficient of human teeth. *Aust. Dent. J.* v. 34, p.530-535, 1989.

7. ANEXO1: DADOS DE pH, CONDUTIVIDADE, CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ca E EXPANSÃO TÉRMICA

pH – Cimento Experimental

TEMPO (h)	AMOSTRAS					
	1	2	3	4	5	MÉDIA
0	6	6	6	6	6	6
24	10,64	10,65	10,66	10,59	10,64	10,59±0,06
48	9,74	9,84	9,75	9,74	9,72	9,75±0,05
72	9,8	9,78	9,72	8,85	9,03	9,4±0,5
96	7,18	7,63	7,36	7,37	7,7	7,4±0,2
192	9,92	10,01	8,59	10,06	8,39	9,4±0,8
240	7,63	7,71	7,67	7,81	7,67	7,70±0,07
360	7,6	7,81	7,75	7,75	7,93	7,8±0,1

pH – MTA

TEMPO (h)	AMOSTRAS					
	1	2	3	4	5	MÉDIA
0	6	6	6	6	6	6
24	10,9	10,4	10,11	10,35	10,6	10,4±0,2
48	9,4	9,33	8,87	9,63	9,81	9,4±0,4
72	9,49	9,66	8,96	9,89	9,93	9,6±0,4
96	7,37	7,38	7,29	7,35	7,35	7,35±0,03
192	9,98	8,5	8,36	10,18	10,09	9,4±0,9
240	7,65	7,7	7,34	7,6	7,76	7,6±0,2
360	7,59	7,66	7,9	7,66	7,79	7,7±0,1

Conductividade – Cimento Experimental

TEMPO (h)	AMOSTRAS					
	1	2	3	4	5	MÉDIA $\times 10^{-1}$
0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	0,25
24	242	237	218	243	237	24 \pm 1
48	46,5	48,3	45,7	47	44	4,6 \pm 0,2
72	26,5	28,8	31,4	23,2	22,4	2,6 \pm 0,4
96	21,8	54,4	23,8	18,5	59	4 \pm 2
192	61,3	60,5	47,3	64,7	42,4	6 \pm 1
240	22,8	33	25,2	25,2	29,3	2,7 \pm 0,4
360	48,2	43,6	44,2	47,5	44,2	4,5 \pm 0,2

Conductividade – MTA

TEMPO (h)	AMOSTRAS					
	1	2	3	4	5	MÉDIA $\times 10^{-1}$
0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	0,25
24	171,3	153,7	163	170,2	196,3	17 \pm 2
48	32	34,2	26,9	37,8	38,9	3,4 \pm 0,5
72	24,3	30,8	25,2	33,3	36	3,0 \pm 0,5
96	23,6	21,6	19,4	21,5	19,3	2,1 \pm 0,2
192	76,8	56,2	44,5	86,1	75,9	7 \pm 2
240	25,9	25,5	26,2	24,4	25,9	2,56 \pm 0,07
360	42,1	40,4	45,7	42,3	41,1	4,2 \pm 0,2

Concentração de íons Ca – Cimento Experimental

TEMPO (h)	AMOSTRAS (ppm)					
	1	2	3	4	5	MÉDIA
0	0	0	0	0	0	0
24	11,2	10,8	9,6	13,4	11,8	11±1
48	3,8	4,6	3	4	3,6	3,8±0,6
72	2,8	1,6	2	2	1,8	2,0±0,5
96	0,3	0,44	0,38	1,3	1,28	0,7±0,5
192	6	5,6	5,8	6	6,2	5,9±0,2
240	4,4	5,4	3,4	4	4	4,2±0,7
360	6,8	6,8	6,4	8,8	6,4	7±1

Concentração de íons Ca – MTA

TEMPO (h)	AMOSTRAS (ppm)					
	1	2	3	4	5	MÉDIA
0	0	0	0	0	0	0
24	7	6,2	8,6	6,4	8,4	7±1
48	3,8	3,8	3	3,6	3	3,4±0,4
72	2	2,8	2,2	2	2,2	2,2±0,3
96	0,46	0,36	0,4	0,36	0,42	0,40±0,04
192	8,2	9	6,8	8,4	7,2	7,9±0,9
240	3	3,8	4,6	3,8	5,8	4±1
360	8,6	7,6	1108	8,2	6,6	9±2

Expansão térmica – Cimento Experimental

TEMPERATURA °C	CICLOS				
	1	2	3	4	5
Amostra 1					
30	28	32	30	26	34
35	74	86	78	76	88
40	126	142	130	128	142
45	182	200	188	186	204
50	236	262	246	246	264
55	294	316	304	306	320
60	350	374	358	362	378
65	406	430	414	418	436
70	460	482	466	472	492
75	508	538	516	524	542
80	556	586	562	576	594
85	596	628	602	624	640

Amostra 2					
30	32	42	42	38	24
35	90	104	102	96	70
40	150	164	166	160	124
45	216	228	232	220	180
50	282	292	298	288	240
55	352	356	366	356	302
60	420	424	430	420	362
65	488	488	498	488	422
70	552	554	562	556	478
75	616	614	624	616	530
80	676	676	684	678	576
85	728	732	744	734	618

Amostra 3					
30	14	18	14	20	
35	44	48	46	50	
40	80	86	82	88	
45	118	128	120	130	
50	160	170	164	176	
55	202	218	210	224	
60	248	264	258	274	
65	296	316	310	328	
70	346	368	360	382	
75	398	422	414	438	
80	450	476	468	496	
85	504	532	524	556	

TEMPERATURA °C	CICLOS				
	1	2	3	4	5
Amostra 4					
30	14	10	10	14	
35	46	40	38	56	
40	82	76	74	100	
45	122	116	112	152	
50	166	158	156	202	
55	210	206	202	256	
60	256	252	250	312	
65	306	302	298	368	
70	356	352	350	426	
75	408	404	402	480	
80	456	456	452	538	
85	502	510	504	592	

Amostra 5					
30	22	24	26	18	
35	66	64	80	74	
40	112	122	138	126	
45	164	182	194	180	
50	216	238	250	234	
55	274	292	304	298	
60	316	346	360	350	
65	368	394	410	402	
70	408	450	460	464	
75	458	492	504	516	
80	516	534	546	550	
85	578	576	586	--	

Expansão térmica – MTA

TEMPERATURA °C	CICLOS				
	1	2	3	4	5
Amostra 1					
30	24	30	36	16	
35	70	86	74	56	
40	118	126	114	96	
45	162	170	154	150	
50	204	212	196	194	
55	248	252	244	228	
60	292	302	290	266	
65	338	342	334	316	
70	376	388	374	352	
75	420	432	416	394	
80	470	474	--	438	
85	528	518	506	480	

Amostra 2					
30	22	16	24		
35	50	44	54		
40	82	76	84		
45	114	106	118		
50	146	142	150		
55	180	176	184		
60	212	210	218		
65	244	244	252		
70	276	280	286		
75	304	312	318		
80	334	344	352		
85	370	390	388		

Amostra 3					
30	26	28	30	20	
35	66	66	70	52	
40	108	108	112	92	
45	152	152	156	130	
50	192	194	200	168	
55	238	234	244	212	
60	282	276	286	246	
65	324	314	328	286	
70	378	354	370	326	
75	416	396	412	366	
80	462	440	452	408	
85	508	488	498	456	

TEMPERATURA °C	CICLOS				
	1	2	3	4	5
Amostra 4					
30	18	18			
35	60	62			
40	102	104			
45	148	152			
50	192	202			
55	240	250			
60	284	302			
65	332	350			
70	376	398			
75	18	18			
80	60	62			
85	102	104			

Observação: não foram apresentados nas tabelas de expansão térmica dados dos ciclos cujos valores não mostraram dependência linear com a temperatura.

8. ANEXO 2: PUBLICAÇÕES

Publicações

1. A. D. Santos, J.C.S. Moraes, N. Araújo, F. Salles. Materiais seladores dentários: pH, condutividade e liberação de Ca^{++} , CBECIMAT 2002.
2. J.C.S. Moraes, A.D. Santos, N. Araújo. Novo material dentário: pH, condutividade e liberação de íons cálcio, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 718-724, 2003.
3. A.D. Santos, J.C.S. Moraes, E.B. Araújo, K. Yukimitu, W.V. Valério Filho. A new sealercement: measurements of release of Ca ions, pH and conductivity, submetido a International Endodontic Journal.