



---

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
MESTRADO EM CIÊNCIAS ODONTOLÓGICAS INTEGRADAS**

**THATYANE CRISTINY SIMÃO**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E  
QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO, FÓSFORO E ARSÊNIO DE  
CIMENTOS A BASE DE SILICATO DE CÁLCIO**

---

**Cuiabá  
2019**

**THATYANE CRISTINY SIMÃO**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E  
QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO, FÓSFORO E ARSÊNIO DE  
CIMENTOS A BASE DE SILICATO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação  
Stricto Sensu em Ciências Odontológicas Integradas da  
Universidade de Cuiabá – UNIC como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Ciências Odontológicas  
Integradas.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Henrique Borges

Cuiabá  
2019

Nº Cutter SIMÃO, Thatyane Cristiny.

Avaliação das propriedades físicos-químicas e quantificação de íons cálcio, fósforo e arsênio de cimentos a base de silicato de cálcio / Thatyane Cristiny Simão – Cuiabá, 2019.  
69f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciências Odontológicas Integradas, Universidade de Cuiabá, 2017.  
Orientador: Prof. Dr. Álvaro Henrique Borges.

1. Assunto. 2. Assunto. 3. Assunto. I. Título.

CDD ou CDU

**THATYANE CRISTINY SIMÃO**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO, FÓSFORO E ARSÊNIO DE CIMENTOS A BASE DE SILICATO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Odontológicas Integradas da Universidade de Cuiabá – UNIC como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Odontológicas Integradas.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador Prof. Dr. Álvaro Henrique Borges  
Universidade de Cuiabá - UNIC

---

Membro Prof. Dr. Orlando Aguirre Guedes  
Universidade de Cuiabá - UNIC

---

Membro Prof. Dr. Jesus Djalma Pécora  
FORP - USP

Cuiabá, 23 de maio de 2019.

Dedico esta etapa da minha vida à minha família, em especial aos meus amados pais Célida e Márcio, meus grandes exemplos; à minha filha Mariane, que é a razão da minha vida, meu sorriso constante e minha lágrima de alegria; à minha querida e surpreendente tia Marta, que sempre me apoiou e me ajudou; às minhas irmãs, Thâmela, sempre companheira e amiga de todas as horas, e Thays, pelo amor e dedicação à nossa Mariane sempre que precisei; e ao meu esposo Leonardo, por acreditar no meu potencial, pelo incentivo de sempre e pela sua incansável boa vontade em me ajudar.

## AGRADECIMENTOS

**Aos meus Sogros, Cunhados e Sobrinhos**, Tereza, José Pizati, Rita, Patrick, Wendel, Maria Clara e Pietra. Realmente eu não sei o que faria sem o apoio de vocês. Obrigada pelo carinho, por não medirem esforços para me ajudar e pela atenção sempre que precisei. Vocês são especiais na minha vida.

**Aos meus amigos**, Jaqueline Ornaqui, Marilene Oliveira, Cleudete Silva, Simone Capelasso e Hebert Tadashi. O convívio com vocês me fez mais forte; tenho muita sorte de tê-los como amigos. Obrigada pelo companheirismo, palavras de incentivo e carinho em todos os momentos.

**Aos Colegas de Trabalho**, grata pelos momentos em que pude contar com o apoio e compreensão de vocês; é gratificante ter pessoas assim no convívio diário.

**Aos meus colegas do curso de mestrado**, na busca dos nossos ideais, formamos uma turma sempre unida. Obrigada pela ajuda e companheirismo de todos. Obrigada aos colegas Twigg Mitsue e Antonio Norbreza, pela valiosa cooperação na realização dos testes deste trabalho, a Alessandra Orro e Ana Paula Trevisan pelas demonstrações de amizade, pelas palavras de ânimo e companheirismo.

**Ao meu orientador Prof. Dr. Álvaro Henrique Borges**, obrigada pelo incentivo, por acreditar na minha capacidade e pela oportunidade e privilégio concedidos de tê-lo como orientador, um exemplo profissional e de ser humano. Pelo auxílio constante, pelos ensinamentos transmitidos, e, sobretudo pelas inúmeras contribuições que levarei para minha vida.

**Aos Professores do curso de Mestrado em Ciências Odontológicas Integradas**, obrigada pela oportunidade da convivência com pessoas tão expressivas e de tanta credibilidade, sempre com palavras de incentivo a todos, para que fosse possível esta formação didática e científica. Sou grata pela paciência e profissionalismo com que esta equipe conduz o programa de pós-graduação.

**Ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu do curso de Doutorado em Ciências Odontológicas Integradas da Universidade de Cuiabá e aos Profs. Drs. Alessandra Nogueira Porto, Alexandre Meireles Borba, Andreza Maria Aranha, Cyntia Rodrigues de Araújo Estrela, Mateus Rodrigues Tonetto, Matheus Coelho Bandeca, Orlando Aguirre Guedes.**

**À Faculdade de Odontologia da Universidade de Cuiabá (FOC-UNIC)**, na pessoa do coordenador Alessandro Tadeu Corrêa Marques.

**À Universidade de Cuiabá**, na pessoa da reitora Maria Angélica Motta da Silva Esser.

**À Diretoria de Pesquisa e Pós-graduação do Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Odontológicas Integradas da Universidade de Cuiabá**, na pessoa do diretor Hélio Hiroshi Sugimoto.

**À Coordenadoria de Pesquisa e Pós-graduação do Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Odontológicas Integradas da Universidade de Cuiabá**, na pessoa da coordenadora Lucélia de Oliveira Santos.

**Ao Centro Universitário de Várzea Grande – UNIVAG**, na pessoa do Reitor Dr. Drauzio Antônio Medeiros, do Vice Reitor Ms. Flávio Foguel, Pró Reitora Acadêmica Dr<sup>a</sup> Elisabete Aguirre, ao Diretor de Área Dr. Alessandro Lopes Santana e ao Prof. Dr. Omar Zina. Obrigado pela oportunidade concedida de ingressar como docente nesta conceituada Instituição de Ensino, pela confiança depositada em meu trabalho e por me possibilitarem a realização do Mestrado.

**Obrigada a todos que colaboraram para realização deste trabalho!**

"Cem vezes todos os dias lembro a mim mesmo que minha vida interior e exterior depende dos trabalhos de outros homens, vivos ou mortos, e que devo esforçar-me a fim de devolver na mesma medida que recebi".

Albert Einstein

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades físico-químicas de quatro cimentos endodônticos, MTA Angelus<sup>®</sup>; MTA Repair HP<sup>®</sup>; Biodentine<sup>®</sup> e ProRoot MTA<sup>®</sup>, todos contendo como base principal em sua composição o MTA (Mineral Trióxido agregado). Foram avaliadas a solubilidade, pH, condutividade elétrica e liberação de íons Cálcio, Arsênio e Fósforo. Para a realização dos testes, foram produzidos corpos de prova e estes foram introduzidos em um molde com 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno após a manipulação dos cimentos e, de acordo com as instruções dos respectivos fabricantes, aguardou-se um intervalo de tempo três vezes maior do que o tempo de presa de cada um para remoção destes dos moldes. Para o teste de solubilidade foram seguidas a especificação número 57 da ANSI/ADA. Para verificação do pH e da condutividade elétrica, procedeu-se da mesma forma que no teste de solubilidade e, quanto às leituras, estas foram realizadas em pHmetro e condutímetro digitais nos tempos 1, 3, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 540, 720, 1440, 2880, 4320, 5760, 8640, 10080, 21600 e 43200 minutos; sendo considerada a média de cinco aferições para cada cimento testado. As quantificações dos íons cálcio, arsênio e fósforo; foram realizadas em quintuplicata e utilizadas as soluções provenientes do teste de solubilidade; foi utilizado espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com limites de quantificação de 0,50 mg/L e 0,0008 mg/L para os íons cálcio e arsênio, respectivamente, e espectrofotômetro UV/Vis para quantificação de fósforo com limite de detecção de 0,006 mg/L. Todos os cimentos testados atenderam as especificações da ANSIA/ADA 57 para o teste de solubilidade, tendo o MTA Repair HP<sup>®</sup> apresentado o menor valor. Na análise da variação do pH não foram encontradas diferenças significantes ( $p < 0,05$ ) entre os materiais. Os quatro cimentos testados apresentaram capacidade de alcalinização do meio com variações de pH bastante similares no decorrer do período experimental. Após a imersão dos corpos-de-prova em meio aquoso, o pH das soluções permaneceu superior a 7,60 por todo o período do teste, sendo 12,22 o maior valor atingido. Os materiais testados apresentaram comportamentos similares com relação à variação de condutividade elétrica conforme o tempo decorrido, estando esta entre 6,05 e 4897,67  $\mu$ s. Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os materiais ( $p > 0,05$ ). No que se refere a quantificação de íons arsênio e fósforo; os cimentos testados apresentaram níveis de concentração em valores inferiores ao limite de quantificação dos testes utilizados; quanto ao cálcio, o MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou a maior concentração deste íon, 53,35mg/L. Concluiu-se que o MTA Angelus<sup>®</sup> e o ProRoot MTA<sup>®</sup> foram os menos solúveis. Todos os cimentos tiveram comportamentos semelhante nas análises do pH e da condutividade elétrica. Em todos os cimentos foram detectados níveis de arsênio abaixo do que é preconizado pelo padrão ISO 9917-1 e níveis de cálcio entre 20,21 e 53,35 mg/L. O MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou os melhores resultados frente aos testes pH, condutividade elétrica e liberação de íons cálcio.

**Palavras-chaves:** Biocerâmicos, Endodontia, Íons, Mineral Trióxido Agregado, Propriedades físico-químicas.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the physical-chemical properties of four endodontic cements, MTA Angelus<sup>®</sup>; MTA Repair HP<sup>®</sup>; Biodentine<sup>®</sup> and ProRoot MTA<sup>®</sup>, all of them containing MTA (aggregate trioxide mineral) as the main base in their composition. To perform the tests, after the handling of the cements and according to the instructions of the respective manufacturers, specimens were produced and introduced into a 1,5 mm of thickness and 7,75 mm of inner diameter mold, taking a time interval three times longer than the setting time of each before removing them from the molds. The solubility, pH, electrical conductivity and release of Calcium, Arsenic and Phosphorus ions were evaluated. For the solubility test, ANSI/ADA specification number 57 was followed. To verify the pH and electrical conductivity, we proceeded in the same way as in the solubility test and, as for the readings, they were performed in digital pHmeter and conductivity meter at times 1, 3, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 540, 720, 1440, 2880, 4320, 5760, 8640, 10080, 21600 and 43200 minutes; the mean of five measurements for each cement tested was considered. In the quantification of calcium ions, arsenic and phosphorus; solutions from the solubility test were performed in five times and used; an optical emission spectrometer with inductively coupled plasma was used with quantification limits of 0.50 mg/L and 0.0008 mg/L for calcium and arsenic ions, respectively, and a UV/Vis spectrophotometer for quantification of phosphorus with detection limit of 0.006 mg/L. All the cements tested met the specifications of ANSI/ADA 57 for the solubility test, and the MTA Repair HP<sup>®</sup> showed the lowest value. No significant differences ( $p < 0,05$ ) were found between the materials in the pH variation analysis. The four cements tested showed alkalization capacity of the medium with very similar pH variations during the experimental period. After immersion of the specimens in aqueous medium, the pH of the solutions remained higher than 7.60 throughout the test period, with 12.22 being the highest value achieved. The materials tested showed similar behaviors in relation to the variation of electrical conductivity according to the elapsed time, which was between 6.05 and 4897.67  $\mu\text{s}$ . No statistically significant differences were observed between the materials ( $p > 0,05$ ). Regarding the quantification of arsenic and phosphorus ions; the cements tested showed concentration levels lower than the limit of quantification of the tests used; as for calcium, the MTA Angelus<sup>®</sup> presented the lowest concentration of this ion, 53.35 mg/L. It was concluded that MTA Angelus<sup>®</sup> and ProRoot MTA<sup>®</sup> were the least soluble ones. All cements behaved similarly in the pH and electrical conductivity analyses. In all cements, the detection of arsenic levels were below from what is recommended by the ISO 9917-1 standard and calcium levels between 20.21 and 53.35 mg/L. MTA Angelus<sup>®</sup> presented the best results compared to the pH, electrical conductivity and calcium ion release tests.

**Keywords:** Bioceramics, Endodontics, Ions, Mineral Aggregate Trioxide, Physico-chemical properties.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% - porcentagem

® - Registro

3CaO SiO<sub>2</sub> - Silicato tricálcico

ABCP - Associação Brasileira dos Cimentos Portland

ADA - American Dental Association

ANSI - American National Standard Institute

Al - Alumínio

As - Arsênio

As<sup>(3+)</sup> - Arsenito

As<sup>(5+)</sup> - Arsenato

B - Boro

Bi - Bismuto

Bis-EMA - Bisfenol A glicil di-metacrilato etoxilado

cm - centímetro

CA - Califórnia

Ca - Cálcio

Ca<sup>++</sup> - íon cálcio

CaO - Óxido de cálcio

Ca(OH)<sub>2</sub> - Hidróxido de Cálcio

Ce - Cério

CaCl<sub>2</sub> - Cloreto de cálcio

CaSiO<sub>3</sub> - Silicato de cálcio

CaCO<sub>3</sub> - Carbonato de cálcio

CLEA - Cromatografia líquida de alta eficiência

Cu - Cobre

Cr - Cromo

°C - Graus Célsius

DMA - Ácido dimetilarsênio

dp - desvio-padrão

EUA - Estados Unidos da América

EDTA - ácido etileno diaminotetracético

FDA - Food And Drugs Administration

Fe - Ferro

g - gramas (massa)

s - segundos

h – horas

Li - Lítio

LD - Limite de detecção

LQ – limite de quantificação

ISO - International Standard Organization

K - Potássio

Kg - Quilograma

kV - kilovoltagem

M - molar (osmolaridade)

MTA - Mineral Trioxide Aggregate

MT - Mato Grosso

Mn - Manganês

mA - Miliampere

Mg - Magnésio

mg/g - Miligrama em cada grama

mg/Kg - Miligrama em cada quilograma

mL/min - Mililitros em cada minuto

mm - Milímetros

min - Minutos

mL - Mililitro

nm - Nanometros

Na - Sódio

Ni - Níquel

OH<sup>-</sup> - íons hidroxila

p - significância estatística

P - Fósforo

pH - Potencial hidrogeniônico

Pb - Chumbo

ppb - Parte por Bilhão

rpm - Rotações por minuto

Si - Silício

SP - São Paulo

Ti - Titânio

UNIC - Universidade de Cuiabá

µg - Microgramas

µL - Microlitros

µS/cm - Micro siemens por centímetro

Zn - Zinco

Zr - Zircônio

ZrO<sub>2</sub> - Óxido de zircônio

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** – Cimentos testados no estudo: (A) MTA Angelus<sup>®</sup>. (B) MTA Repair HP<sup>®</sup>. (C) Biodentine<sup>®</sup>. (D) ProRoot MTA<sup>®</sup>.....29
- FIGURA 2** – (A) Molde em teflon empregado para confecção dos corpos de prova nos testes. (B) Placa de vidro com papel celofane. (C) Molde preenchido com cimento, suspenso por fio de nylon e envolto com papel celofane entre placas de vidro.....30
- FIGURA 3** – (A) Molde preenchido com cimento, placas de vidro envoltas em papel celofane e peso de 200g. (B) Peso de 220 g. (C) Balança de precisão OHAUS. (D) Corpo de prova suspenso por fio de nylon.....31
- FIGURA 4** – Corpo de prova suspenso por fio de nylon e imerso em 7,5 mL de água destilada e deionizada.....32
- FIGURA 5** – (A) Segunda pesagem de corpo de prova (após teste de solubilidade). (B) Ilustração ampliada do material pesado .....33
- FIGURA 6** – Verificação do pH da água deionizada e destilada.....34
- FIGURA 7** – (A) Aferição do pH da amostra. (B) Medidor de pH utilizado para a aferição.....35
- FIGURA 8** – (A) Verificação da condutividade elétrica do líquido da amostra. (B) Ilustração ampliada do material testado .....37
- FIGURA 9** – Variação do pH dos materiais testados de acordo com a variação de tempo .....41
- FIGURA 10** – Variação da condutividade elétrica dos materiais testados conforme a variação de tempo .....42

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>TABELA 1</b> – Descrição dos cimentos utilizados com a respectiva composição e identificação do fabricante .....  | 28 |
| <b>TABELA 2</b> – Solubilidade dos cimentos endodônticos testados de acordo com cada material (%) .....              | 40 |
| <b>TABELA 3</b> – Quantidade de liberação de íons cálcio, fósforo e arsênio de acordo com cada material (mg/L) ..... | 43 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....                                 | 14 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA.....                       | 17 |
| 3 PROPOSIÇÕES .....                                | 26 |
| 3.1 PROPOSIÇÃO GERAL .....                         | 26 |
| 3.2 PROPOSIÇÕES ESPECÍFICAS.....                   | 26 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS.....                          | 27 |
| 4.1 GRUPOS EXPERIMENTAIS .....                     | 27 |
| 4.2 PROPRIEDADES .....                             | 29 |
| 4.2.1 SOLUBILIDADE.....                            | 29 |
| 4.2.2 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO - PH.....           | 32 |
| 4.2.3 AVALIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....    | 34 |
| 4.2.4 QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E ARSÊNIO ..... | 35 |
| 4.2.5 QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS FÓSFORO.....           | 36 |
| 4.2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....                     | 37 |
| 5 RESULTADOS.....                                  | 39 |
| 6 DISCUSSÃO .....                                  | 44 |
| 7 CONCLUSÃO .....                                  | 54 |
| REFERÊNCIAS .....                                  | 55 |

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento endodôntico tem como propósito a remoção do tecido pulpar, a eliminação da infecção no canal radicular e o adequado selamento do canal, sendo a obturação do canal radicular etapa do tratamento endodôntico que objetiva o total preenchimento do sistema de canais radiculares, a pouco descontaminados<sup>1,2</sup>, tornando-os impermeáveis, com o propósito de impedir que microrganismos e toxinas alcancem os tecidos periapicais, sendo o selamento do canal considerado principal fator para o sucesso do tratamento<sup>3</sup>. A escolha do cimento obturador é etapa crucial no tratamento endodôntico e o conhecimento de suas características é de fundamental importância. Um cimento endodôntico ideal deve possuir, entre outras propriedades, qualidades antissépticas permanentes, baixa viscosidade, bom escoamento, pH alcalino, estabilidade dimensional, tempo de trabalho adequado, radiopacidade, atividade bacteriostática, adaptação e adesividade às paredes do canal radicular, além de não alterar ou manchar as estruturas dentárias e que tenha ainda a capacidade estimular ou permitir a deposição de tecido de reparação<sup>4-9</sup>.

Na odontologia, especificamente na área de endodontia, as inovações em materiais são uma constante em busca de um material ideal, visando à melhoria das características daqueles já existentes no mercado e também lançamentos de novos produtos. Contudo, é de suma importância o conhecimento das propriedades físicas, químicas, biológicas e de estabilidade destes materiais, independente de sua composição, buscando o favorecimento e a manutenção do estado de saúde do paciente e, ainda, o sucesso do tratamento endodôntico<sup>10</sup>. Os cimentos endodônticos devem possuir propriedades físico-químicas apropriadas, seguindo os padrões de referência definidos pela especificação 57 da ANSI/ADA<sup>11</sup>. Embora na endodontia sejam utilizados diferentes tipos de cimentos, atualmente a utilização de compostos a base de silicato de cálcio têm sido muito comum, sendo este emprego atribuído ao equilíbrio entre as propriedades físicas, químicas e biológicas destes cimentos; de modo geral, agem criando um ambiente desfavorável a colonização bacteriana, devido ao seu pH elevado, e favorável para a aderência celular inicial e seu posterior desenvolvimento<sup>12</sup>.

O Mineral Trióxido Agregado (MTA) foi um dos primeiros cimentos a base de silicatos de cálcio disponibilizados para uso em odontologia no mercado, possuindo em sua composição uma combinação de silicato tricálcio, silicato dicálcio e aluminato tricálcio. Foi introduzido na odontologia por Torabinejad e White em meados da década de 1990 e lançado comercialmente em 1999 como ProRoot MTA<sup>®</sup> (Dentsply Tulsa Dental, Tulsa, OK, EUA). A partir da sua introdução e aprovação pela U.S. FDA (Food and Drugs Administration), o MTA conquistou aceitação devido a sua biocompatibilidade e capacidade de selamento<sup>13</sup>. Desde então, tem sido comercializado com o nome de ProRoot MTA<sup>®</sup> (Tulsa Dental Products, Tulsa, OK, USA)<sup>14,15</sup>, e é indicado para capeamento pulpar direto, perfurações em região de furca, pulpotomia, tratamento de dentes com ápices abertos e reabsorções radiculares<sup>16,17</sup>. Esse material foi descrito inicialmente como derivado primário do óxido de cálcio (50-75%), dióxido de silicato (15-25%) e óxido de alumínio (3-8%), que durante o processo de produção resulta em combinações de silicato tricálcio (TCS) ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), silicato dicálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e aluminato tricálcio ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )<sup>13,18</sup>. Posteriormente, foi esclarecido que este material seria um cimento Portland comum, do tipo I, de menor granulometria e com óxido de bismuto em sua composição, com função de agente radiopacificador<sup>18-22</sup>. Em 2001, a Dentsply/Tulsa revelou a composição do MTA como sendo 75% de cimento Portland, adicionado de 20% de óxido de bismuto e 5% de sulfato de cálcio dihidratado<sup>23</sup>.

Com a introdução do ProRoot MTA<sup>®</sup>, outros cimentos também surgiram no mercado, tendo em sua matriz uma composição muito próxima ao ProRoot MTA<sup>®</sup>, dentre eles o MTA Angelus<sup>®</sup>, com 80% de cimento Portland e 20% de óxido de bismuto, introduzido no mercado brasileiro na mesma época em que a Dentsply/Tulsa divulgou a composição do ProRoot MTA<sup>®</sup><sup>22,24</sup>.

A partir dos avanços da tecnologia, das necessidades de mercado e ainda com o propósito de obtenção de cimentos endodônticos com características que superassem as propriedades desfavoráveis do Mineral Trióxido Agregado (MTA), dentro da perspectiva de obtenção de melhores resultados nos tratamentos endodônticos, também foram introduzidos no mercado o MTA Repair HP<sup>®</sup>, que é composto por silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico, óxido de Cálcio e tungstato de Cálcio, diferenciando-se basicamente do MTA Angelus<sup>®</sup> pela adição de plastificante a água, em sua fase líquida; e o Biodentine<sup>®</sup> possuindo a mesma

matriz básica de composição que o MTA, ou seja, o silicato dicálcio associado a carbonato de cálcio, óxido de ferro, óxido de zircônio (como agente radio pacificador), cloreto de zircônio, polímero hidrossolúvel (em sua parte líquida), lançado no mercado pela Septodont<sup>®</sup>. Portanto, estes materiais possuem em sua composição compostos semelhantes ao do MTA e, segundo seus fabricantes, com o mesmo potencial e usos clínicos em endodontia aos do MTA, porém, sem suas deficiências e possuindo características que superam as propriedades desfavoráveis do MTA<sup>8,25,26</sup>.

Ainda que estes cimentos possuam propriedades semelhantes por terem basicamente a mesma matriz; diferenças importantes estão presentes em suas composições, as quais afetam as propriedades físico-químicas que eles apresentam<sup>27,28</sup>, podendo ainda apresentar traços de metais contaminantes, como o arsênio, que acabam por ser agregados durante o processo de produção<sup>29-31</sup>, em virtude da substituição de combustíveis primários por alternativos<sup>28,32,33</sup>. Fato este que é motivo de preocupação devido à capacidade citotóxica destes metais, capazes de promover alterações orgânicas importantes, levando o indivíduo a desenvolver doenças como neoplasias<sup>34</sup> e alteração de funções neurológicas<sup>35</sup>, hepáticas, renais, auditivas, chegando até à morte por intoxicação<sup>32</sup>. Mesmo com a variedade de cimentos disponíveis no mercado, ainda não foi verificado um único material que apresente todas as propriedades desejadas em um cimento obturador ideal; portanto mostra-se relevante o estudo e avaliação destas propriedades, uma vez que impactam diretamente na qualidade e sucesso do tratamento endodôntico<sup>36</sup>.

Diante desta ampla disponibilização de novos cimentos endodônticos no mercado, cabe ao profissional dentista à escolha deste, sendo esta embasada no conhecimento de suas características e partindo de que as propriedades biológicas e antibacterianas de um cimento endodôntico estão relacionadas a algumas de suas propriedades físico químicas, como solubilidade, pH, condutibilidade elétrica, e capacidade de liberação de íons, podendo esses serem favoráveis ao processo de reparo como os íons cálcio e fósforo ou ainda possuírem capacidade citotóxica; sendo, portanto, estas propriedades de extrema relevância para o sucesso do tratamento endodôntico, tornando-se necessária a realização desses testes para esclarecer e corroborar com os resultados proporcionados pelos mesmos nos tratamentos endodônticos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Na Odontologia, ao longo dos anos, foram desenvolvidas novas técnicas de obturação, e também vários cimentos, visto que além das indicações clínicas de caráter endodôntico, como melhor qualidade do selamento radicular, um dos desafios a ser ultrapassado era desenvolver um produto com perfeita biocompatibilidade, e propriedade capaz de tratar com eficiência o órgão pulpar, trazendo menos dano tecidual, de longa duração, e de custo acessível<sup>37-39</sup>. Deve considerar que uma vez colocado na cavidade, o material ficará em definitivo em contato com os tecidos da região apical<sup>9,40</sup>. O sucesso da terapia endodôntica está atrelado a uma sequência de procedimentos clínicos que se inter-relacionam e que são igualmente importantes como a limpeza e modelagem dos canais radiculares, preparando o leito do canal radicular para o recebimento do material obturador<sup>41,42</sup>. Bactérias normalmente encontradas na cavidade oral são capazes de invadir o espaço endodôntico, desencadeando uma inflamação no tecido pulpar, que pode resultar em necrose, gerando posteriormente, alterações na região perirradicular<sup>43-45</sup>. Portanto, o selamento endodôntico objetiva impedir que microrganismos e toxinas atinjam os tecidos apicais e periapicais, principal fator para o sucesso do tratamento<sup>3</sup>; devendo este selamento ser resistente a fluídos, impermeável a fluídos ou resistente a infiltração bacteriana<sup>46</sup>. Nas últimas décadas a ciências odontológicas têm buscado materiais que propiciem melhorar qualidade da obturação do canal radicular contribuindo para o selamento destes evitando a penetração de fluídos tissulares e micro-organismos<sup>46,47</sup>. Cimentos à base de resina epóxica, silicone, ionômero de vidro e metacrilato estão sendo cada vez mais estudados e aceitos, como alternativas aos cimentos à base de óxido de zinco e eugenol e hidróxido de cálcio, cimentos clássicos empregados nos tratamentos endodônticos<sup>48-54</sup>. Porém, vários desses cimentos obturadores propostos ao longo dos anos foram caíram em desuso devido às propriedades físico-químicas inadequadas ou incompatibilidade biológica<sup>46,55,56</sup>. As ciências de materiais odontológicos e as indústrias da área enfrentam alguns desafios ao proporem melhorias nas propriedades de um cimento ou lançar um novo no mercado; pois, para que estes sejam considerados ideais, devem ser de fácil manipulação, reabsorvível pelos tecidos perirradiculares, radiopaco, biocompatível, bioativo,

apresentar estabilidade dimensional e atividade antimicrobiana, não provocar manchamento e fornecer um selamento permanente e de alta qualidade<sup>57,58</sup>. Até o momento, nenhum material reúne todas essas qualidades<sup>14,19,59-63</sup>.

Na da década de noventa, o MTA foi introduzido na endodontia como o primeiro cimento biocerâmico utilizado no preenchimento perirradicular. A partir disso, as indicações para o uso do MTA ampliaram e outros cimentos biocerâmicos foram desenvolvidos. Mesmo os cimentos biocerâmicos sendo biocompatíveis, estes podem apresentar diferenças significativas que interferem nas propriedades mecânicas do cimento, tais como: o tempo de presa e a resistência à compressão<sup>64</sup>. Portanto novos cimentos com essas propriedades têm sido propostos<sup>13,65</sup>.

Materiais cerâmicos são definidos quimicamente como compostos inorgânicos, geralmente formados por elementos metálicos e não metálicos, cujos átomos estão unidos por ligações covalentes ou iônicas. Nestas ligações, os elétrons não estão livres como ocorre nos metais, mas localizados entre os íons/átomos. E justamente em razão disso, tendem a comportar-se como materiais de baixa condutividade elétrica e térmica; se destacando dos biomateriais metálicos e poliméricos por apresentar maior estabilidade química superficial<sup>5,66</sup>. Tais materiais consistem em vidros de silicato, porcelanas, cerâmicas vítreas ou sólidas altamente cristalinas; com propriedades químicas, mecânicas, físicas e térmicas que as distinguem dos materiais como metais, resinas acrílicas e os compósitos à base de resina<sup>67,68</sup>. As cerâmicas odontológicas são estruturas inorgânicas, constituídas primariamente por oxigênio (O) associado a um ou mais elementos metálicos ou semi metálicos como: alumínio (Al), boro (B), cálcio (Ca), cério (Ce), lítio (Li), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K), silício (Si), sódio (Na), titânio (Ti) e zircônio (Zr)<sup>66,69</sup>.

Os cimentos biocerâmicos, exibem várias características em comum, com especificidades que pode afetar suas propriedades mecânicas, como o tempo de endurecimento do material e a capacidade de resistência à compressão. Porém, tais cimentos têm em comum sua biocompatibilidade com o tecido periapical, sendo utilizados em obturações retrogradadas nas cirurgias paraendodônticas, obturações dos canais radiculares, capeamento pulpar, reparo e perfurações radiculares, tratamento de dentes com rizogênese incompleta e material de reparo em reabsorções radiculares<sup>18</sup>. Atualmente, o biocerâmico com maior evidência nas

pesquisas científicas e uso em casos clínicos odontológicos é o Mineral Trióxido Agregado, o MTA<sup>29,66</sup>, ao qual será melhor descrito no tópico a seguir.

Atualmente, diversos tipos de cimentos são empregados em clínicas odontológicas; alguns exemplos são os cimentos a base de óxido de zinco e eugenol, resina epóxica, hidróxido de cálcio, ionômero de vidro e de silicone; e em especial o conhecido Mineral Trióxido Agregado – MTA<sup>18,30,70,71</sup>. O MTA é a mistura de silicato de tricálcio hidrofílico, óxido de tricálcio e aluminado de tricálcio com outros óxidos, sendo um dos Biomateriais mais utilizados e testados; e ainda o mais estudado, em virtude as sua boa atividade antimicrobiana, baixa toxicidade e capacidade de deposição de tecidos mineralizados, por promover bom selamento marginal, sendo considerado um material próximo do ideal no quesito biocompatibilidade<sup>14,30,31,72,73</sup>.

O MTA foi o primeiro Biocerâmico utilizado na Endodontia tratando de um biomaterial idealizado e desenvolvido em meados dos anos 90, na Universidade de Loma Linda na Califórnia<sup>6,74</sup>, com a finalidade de selar as comunicações entre o sistema tridimensional de canais radiculares e a superfície externa do dente, sendo descrito pela primeira vez em 1993 e, posteriormente, aprovado pela *Food and Drug Administration* para utilização em 1998<sup>16,18,64,75</sup>. Na realidade, o MTA é uma alteração do cimento Portland (CP), em proporção de 80% deste componente, purificado e com adição de óxido de bismuto em sua fórmula<sup>14,73,76</sup>.

No entanto, apenas no ano de 1999 que o MTA foi devidamente patenteado, sendo sua fórmula inicial para comercialização foi lançada no mercado odontológico sob o nome de ProRoot MTA<sup>®</sup> <sup>77,78</sup>. Deste modo, o processo de elaboração é muito similar ao do cimento Portland. De maneira resumida, pode-se dizer que os constituintes, em bruto, são esmagados e unidos nas proporções requeridas, e então é aquecido gradualmente, entre 1400 e 1500°C. Com a elevação de temperatura, a água livre evapora, decompondo (calcinando) e, ao perder a união com o hidróxido de carbono, produz o produto denominado de clínquer na forma de nódulos esféricos (1-25 mm). Em seguida de seu arrefecimento, o sulfato de cálcio é adicionado a essa mistura, e transformada em um pó muito fino, a qual é a sua forma final para comercialização<sup>75,79</sup>.

Embora existam certas diferenças baseadas na adição, ou não, de alguns compostos e combustíveis/aditivos; o método de fabricação de ambos os materiais é

similar. Logo, o MTA exibe menor porcentagem de resíduos e partículas menos heterogêneas; menores dimensões quando comparado ao cimento Portland, bem como maior porosidade, microdureza e resistência à compressão. Além disso, as características finais dos dois materiais são resultado do seu método de fabricação e subsequente reação de hidratação<sup>38,80</sup>. Entretanto, o mecanismo de hidratação ocorre da mesma forma; desta maneira, a água destilada adicionada ao MTA como veículo, tem apresentado curto tempo de trabalho, longo tempo de endurecimento e deficiente consistência<sup>79,81</sup>. Ressalta-se, que a força compressiva do MTA pode ser influenciada por fatores, como: tipo de MTA, o líquido e proporção em que é misturado, a pressão de condensação do líquido, o valor de pH, e suas condições de armazenamento<sup>82,83</sup>.

Os primeiros produtos endodônticos desenvolvidos a base de MTA apresentavam coloração cinzenta (GMTA), sendo inclusive que a maior parte de suas pesquisas iniciais foi realizada com base nesta formulação. Com o passar do tempo, inúmeros problemas estéticos apresentados e relatados em diversos casos clínicos de dentes tratados com GMTA, em razão do óxido de bismuto existente em sua constituição. Deste modo a versão branca do MTA (WMTA), foi introduzida no mercado no ano de 2002, sob o nome de ProRoot MTA<sup>®</sup>, pela empresa Dentsply Endodontics, sediada em Tulsa, Oklahoma. A diferença entre as duas colorações deve-se principalmente a uma diminuição nas concentrações de óxidos de ferro, alumínio e magnésio no MTA de coloração branca<sup>4,27,79</sup>.

No Brasil, o MTA cinza foi lançado em 2003 pela empresa Angelus Soluções Odontológicas sediada em Londrina, Paraná; e no ano seguinte, a empresa lançou o MTA branco. Com a mudança da cor ampliou as indicações clínicas do material para áreas de maior necessidade estética, exemplos em casos de perfurações em dentes anteriores<sup>84</sup>. Outra diferença entre os MTAs cinza e branco refere ao tamanho de suas partículas, cerca de 8 vezes menores e mais homogêneas no MTA branco<sup>36,71</sup>, conferindo maior superfície de contato com o líquido utilizado na hidratação, assim como uma consistência final mais apropriada para inserção no sítio desejado<sup>86,99</sup>.

Atualmente composto vem sendo considerado um Biomaterial padrão ouro para várias aplicações endodônticas, haja vista que, em razão de seu elevado pH e sua capacidade de liberação de íons cálcio, o mesmo tem a capacidade de

estimular o reparo da região, pela deposição de tecido duro mineralizado<sup>10,12,16,30</sup>. Neste contexto, vale ressaltar que o valor de pH do MTA é de 10.2 logo após a sua mistura, portanto, altamente alcalino, sendo que este valor sobe para 12.5 após aproximadamente 3 horas após sua manipulação. Este elevado valor de pH ocorre em razão de uma constante liberação de cálcio a partir do MTA, consequente formação de hidróxido de cálcio<sup>29,73,83</sup>.

Os cimentos à base de MTA são materiais bioativos e biocompatíveis que tomam presa em contato com água, sangue e outros fluidos, formando hidróxido de cálcio, elevando o pH do meio gerando ativação da fosfatase alcalina, iniciando o processo de mineralização. Quando em contato com fluidos teciduais o hidróxido de cálcio se dissocia em íons cálcio e hidroxila<sup>87</sup>. Mas quando entram em contato com o tecido conjuntivo, os íons cálcio, define uma área de necrose formando o dióxido de carbono, em conjunto com o hidróxido de cálcio, forma cristais de calcita, que serve de núcleo de calcificação. A alcalinidade do meio induz o tecido conjuntivo a secretar fibronectina, uma glicoproteína com cristais de calcita, estimula a formação de colágeno tipo I, com o cálcio, leva à mineralização<sup>9,66</sup>.

Entretanto vários estudos comprovaram sua eficácia em várias aplicações clínicas, citando como exemplo, nos casos de pulpotomia<sup>16,88</sup>, na retro-obturação<sup>6,8</sup>, em preenchimentos e selamentos de áreas de reabsorção interna e externa dentária<sup>26</sup>, na obturação do SCR<sup>8,89</sup>, e como tampão apical em dentes permanentes com rizogênese incompleta<sup>90</sup>. Porém, sua manipulação e inserção exibem certas dificuldades, como por exemplo, o seu tempo de presa longo<sup>4,72</sup>, o que acarreta no comprometimento de sua inserção no local ideal e ainda levando ao risco de sua dissolução na região da intervenção antes da presa<sup>29</sup>.

Embora o MTA apresente boas propriedades físico-químicas e biológicas, que obviamente é importantíssimo, o material apresenta certas desvantagens, como: custo relativamente elevado<sup>29</sup>, curto tempo de trabalho (aproximadamente 4 minutos), longo tempo de presa que pode favorecer a solubilidade e/ou desintegração ou ainda seu deslocamento da cavidade retrógrada<sup>59,75</sup>; sua consistência arenosa após a manipulação assim dificultando sua inserção no retropreparo e em perfurações<sup>84,91</sup>. Mesmo assim, o MTA ainda é o material obturador de maior destaque na odontologia<sup>92</sup>.

Baseado em suas características biológicas favoráveis, buscando melhorar as desvantagens físicas da formulação do MTA convencional, novos cimentos obturadores a base deste material foram lançados no mercado odontológico<sup>93</sup>, vários materiais vêm sendo pesquisados e desenvolvidos, com o intuito de manter suas características biológicas e aprimorar suas propriedades físicas com novos estudos de materiais<sup>31,59</sup>. Assim, tentando evitar que a umidade altere as características físicas do MTA a utilização de monômeros resinosos<sup>64,94</sup>, como o HEMA-hidróxietil metacrilato; BIS-GMA bisfenol A glicil di-metacrilato; e o TEGDMA-trietileno glicil di-metacrilato HEMA; incorporados ao MTA são propostas, visando melhorar o tempo de presa e suas características de manipulação<sup>87,95,96</sup>.

Ainda considerando a similaridade entre MTA e o cimento Portland, recentes pesquisas vêm utilizando certos aditivos da construção civil agregados a estes materiais na tentativa de melhorar suas propriedades físico-químicas<sup>71,91</sup>. Há estudos que mostra à alteração da fórmula do MTA ou, ao desenvolvimento de um novo material a base de cimento Portland visando melhorar seus atributos de manipulação<sup>93,97</sup>. Estes estudos estão voltados ao MTA puro e suas associações, como silicato dicálcico e/ou tricálcico, associado a outras substâncias como metais, semimetais e outros<sup>31,98</sup>.

Espera-se que tais materiais sejam biocompatíveis, com boa estabilidade dimensional e selamento marginal, insolubilidade frente aos fluidos tissulares, exibam fácil manipulação e inserção, boa radiopacidade e tempo de presa curto, antimicrobiano e que tenha a capacidade de estimular o reparo na região<sup>6,7,66</sup>. Recentemente, o MTA foi adicionado o Bis-EMA (bisfenol A glicil di-metacrilato etoxilado), um monômero análogo do Bis-GMA; que possui alto peso molecular e não requer o uso de diluentes, resultando em um material com menos efeitos citotóxicos<sup>99</sup>, formando um material obturador (E-MTA), que quando testada sua liberação de cálcio, resulte em níveis inferiores ao MTA-Ângelus<sup>®</sup>. Porém, com a adição de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) ao MTA-E houve um favorecimento da liberação de íons cálcio<sup>96</sup>.

Inicialmente, apenas um tipo de MTA encontrava presente no mercado, partindo da sua fórmula original, diversos outros estudos surgiram com o intuito de aperfeiçoar e otimizar as qualidades primárias do MTA. Atualmente, o refinamento da sua produção oferece aos profissionais da Medicina Dentária um amplo leque de

escolhas mais abrangente e consoante o tipo de caso. Nesta perspectiva, este tópico, irá discorrer acerca das principais características dos cimentos selecionados para os testes a ser realizado no presente estudo. Desta forma, serão abordadas as principais características físico-químicas, biológicas, dos seguintes cimentos endodónticos: MTA Angelus<sup>®</sup>, MTA Repair HP<sup>®</sup>, Biodentine<sup>®</sup> e Pro Root MTA<sup>®</sup>, tecendo de uma breve contextualização sobre sua composição, desenvolvimento industrial e resultados científicos de sua eficácia.

O ProRoot MTA<sup>®</sup>, foi desenvolvido no final da década de 1990, sendo o primeiro cimento endodóntico a base de MTA, devidamente estudado e patenteado para uso. Na época, o referido cimento apresentava coloração cinza, sendo na busca de melhorias das propriedades, lançou-se no mercado o MTA branco, criado pela exclusão de compostos de ferro em vez de adição de outros elementos, não contendo partículas tão grandes como o MTA cinza, explicando deste modo, suas melhores propriedades de manuseamento clínico<sup>36</sup>. Todavia, o MTA branco colocado no mercado, ainda segue exibindo como desvantagem a capacidade de pigmentar os tecidos dentários, em especial na presença de sangue<sup>100</sup>, motivando o desenvolvimento de técnicas e produtos alternativos. Dentre esses, o emprego de adesivo dentinário, anteriormente ao emprego do material selador, e também a modificação do radiopacizante em algumas marcas comerciais levando ao desenvolvimento do MTA Repair HP<sup>®4,101</sup>.

Nesta perspectiva, ao longo dos anos, continuou com pesquisas na busca constante por um material retrobturador ideal, e diversas associações entre produtos passou a favorecer o surgimento de novos materiais<sup>1,97</sup>, desta maneira a cada dia novos cimentos a base de silicato de cálcio estão sendo introduzidos ao mercado<sup>31,71,102</sup>. Com o propósito de que a terapia endodôntica possa alcançar os mais altos índices de sucesso, como resultado do avanço científico e tecnológico, foram lançados no mercado novos biocerâmicos a base de MTA, como o MTA Repair HP<sup>®</sup> (Angelus), o MTA Angelus<sup>®</sup> (Angelus), e o Biodentine<sup>®</sup> (Septodont)<sup>36,84,96</sup>.

O MTA Repair HP<sup>®</sup> (Angelus) é um material biocerâmico à base de silicato, desenvolvido com propósito de manter as propriedades biológicas e aprimorar propriedades físicas do MTA convencional. Este cimento contém uma fase sólida em forma de pó e uma fase líquida, que deve ser manipuladas para

constituição do produto final<sup>4,75</sup>. O pó é composto basicamente por silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico, óxido de cálcio, carbonato de cálcio e como radiopacificante o tungstato de cálcio; a fase líquida é composta por água e um agente plastificante<sup>103</sup>. O material exibe alta plasticidade e propriedades físicas melhores, comparado ao MTA branco, além de reduzir a riscos de pigmentação dentária, sendo empregado para retro obturação, tratamento de perfuração radicular (canal e furca) iatrogênica ou por lesão de cárie, perfuração radicular por reabsorção interna e interna comunicantes, proteção pulpar direta, pulpotomia, apicigênese, apicificação e barreira intracoronária prévia ao clareamento dental<sup>101</sup>.

No tocante, a utilização do tungstato de cálcio como agente radiopacificante no MTA Repair HP<sup>®</sup>, mais recentemente no MTA Angelus Branco<sup>®</sup>, deve-se ao fato de que o agente radiopacificante utilizado anteriormente no MTA Angelus Branco<sup>®</sup>, o óxido de bismuto, causava pigmentação dentária. Em estudos científicos o MTA Repair HP<sup>®</sup>, apresentou melhores valores de resistência de ligação quando comparado ao MTA branco, devido à substituição do óxido de bismuto pelo tungstato de cálcio como agente radio pacificador, explicado os melhores resultados do MTA Repair HP<sup>®</sup>, em comparação com o MTA branco. Além disso, o tungstato de cálcio contribui para uma maior liberação de cálcio, conseqüentemente promovendo maior biomineralização<sup>64,76,80,101</sup>.

Com relação ao uso clínico do MTA, salienta-se que a presença de arsênico em sua fórmula é encarada como um grande problema, haja vista que esse elemento é uma impureza proveniente do calcário usado para a fabricação do cimento Portland. O arsênio é absorvido pela circulação sanguínea e rapidamente deposita-se nos tecidos, principalmente no fígado, rins e pulmões, entretanto a toxicidade deste elemento depende de sua concentração<sup>11,30,35</sup>; visto que este poderá estar presente e ser citotóxico ao organismo humano quando encontrado em valores superiores a 2ppm, segundo a Especificação nº57 ANSI/ADA<sup>91,104,105</sup>.

Diante disso, após a comercialização do MTA Branco, novamente a empresa Angelus Soluções Odontológicas, produziu o cimento MTA Angelus<sup>®</sup>, que segundo informações do fabricante, é sintetizado em laboratório sob condições altamente controladas, conforme especificações da American Chemical Society, assegurando assim, que o produto final esteja isento de substâncias contaminantes indesejadas, como chumbo, e particularmente arsênico<sup>106</sup>, e ainda com as mesmas

indicações do MTA Repair HP<sup>®</sup>, assim designando maior segurança. Assim, em razão de sua alegada alta pureza e baixa solubilidade, MTA Angelus<sup>®</sup> é reivindicado tem baixo efeito tóxico para as células pulpares, permitindo uma cicatrização mais rápida e eficaz do tecido após polpa direta tampando ou pulpotomia<sup>105</sup>.

Em contrapartida, no ano de 2010, surgiu no mercado mundial como resultado de inovações tecnológicas e da busca por materiais com propriedades físico-químicas e biológicas ideais, o cimento endodôntico Biodentine<sup>®</sup> (Septodont, Saint-Maur-France)<sup>93,102</sup>. Este Biocerâmico apresenta como principal componente uma porção sólida, que consiste em um pó, contendo silicato tricálcico ( $3\text{CaO SiO}_2$ ) altamente purificado, e pequenas quantidades de silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e como radiopacificador o óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), e uma porção líquida contendo cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>84,103</sup>.

O Biodentine<sup>®</sup> chegou ao mercado odontológico apresentando indicações semelhantes as do MTA, como um material reparador dentinário, em especial para substituição da dentina em reparos temporários e definitivos de perfurações, reparos de reabsorções, com objetivo de vedar determinadas apexificação, além de preenchimento das retrocavidades cirúrgicas, em razão de seu comportamento bioativo<sup>103,107</sup>. Atualmente o Biodentine<sup>®</sup>, é indicado como uma alternativa eficiente, considerando as propriedades físicas e biológicas, em uma variedade de aplicações clínicas em endodontia.

Nesta perspectiva, sendo grande alvo de pesquisas e inovações, os cimentos ainda apresentam poucas evidências embasar todas as possíveis indicações e benefícios destes materiais comparados as suas propriedades físico-químicas<sup>107</sup>, por serem produtos lançados recentemente no mercado odontológico, há necessidade de avaliar se as propriedades físico-químicas de cimentos como MTA Repair HP<sup>®</sup> (Angelus), MTA Angelus<sup>®</sup> (Angelus) e Biodentine<sup>®</sup> (Septodont)<sup>84</sup>, são iguais quando comparados entre si ou algum deles supera as propriedades dos demais se comparados; bem como a relação da proporção de liberação de íons cálcio e fósforo com pH e condutividade elétrica e, a proporção do íon arsênio em tais cimentos.

### 3 PROPOSIÇÕES

#### PROPOSIÇÃO GERAL

Avaliar as propriedades físico-químicas de cimentos endodônticos a base silicato de cálcio.

#### PROPOSIÇÕES ESPECÍFICAS

Para os cimentos MTA Angelus<sup>®</sup> (Angelus), MTA Repair HP<sup>®</sup> (Angelus), Biodentine<sup>®</sup> (Septodont) e ProRoot MTA<sup>®</sup> (Dentsply):

- I. Avaliar a solubilidade dos materiais testados, de acordo com as especificação 57 da ANSI/ADA;<sup>11</sup>
- II. Avaliar o pH e a condutividade elétrica dos cimentos endodônticos conforme a variação de tempo;
- III. Quantificar a liberação de íons de cálcio, arsênio e fósforo dos referidos cimentos obturadores, após imersão em água por um período de 24 horas.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### GRUPOS EXPERIMENTAIS

Para a realização deste estudo foram utilizados quatro diferentes cimentos a base de silicato de cálcio (Figura 1). A identificação e composição química, fornecida pelo fabricante, de cada um dos cimentos testados, estão listados na Tabela 1.

**TABELA 1** – Descrição dos cimentos utilizados com a respectiva composição e identificação do fabricante (continua).

| <b>Materiais</b>                 | <b>Composição*</b>  | <b>Fabricante</b>                                    |
|----------------------------------|---|--|
| <b>MTA Angelus<sup>®</sup></b>   | Pó: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico, óxido de cálcio, tungstato e cálcio<br>Líquido: água destilada   | Angelus <sup>®</sup> , Londrina, Pr, Brasil          |
| <b>MTA Repair HP<sup>®</sup></b> | Pó: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico, oxido de Cálcio, tungstato de Cálcio<br>Líquido: água e plastificante  | Angelus <sup>®</sup> , Londrina, Paraná, Brasil      |
| <b>Biodentine<sup>®</sup></b>    | Pó: silicato dicálcio, carbonato de cálcio, óxido de ferro, óxido de zircônio, cloreto de zircônio, polímero hidrossolúvel<br>Líquido: solução aquosa de cloreto de cálcio e excipientes) | Septodont <sup>®</sup> , St. Maur-des-Fossés, França |

**TABELA 1** – Descrição dos cimentos utilizados com a respectiva composição e identificação do fabricante (continuação).

| <b>Materiais</b>    | <b>Composição*</b>   | <b>Fabricante</b>                       |
|---------------------|--|---|
| <b>ProRoot MTA®</b> | Pó: silicato tricálcio, silicato dicálcio, aluminato tricálcio, óxido de bismuto, gesso<br><br>Líquido: água destilada | Dentsply®, Tulsa Dental, Tulsa, OK, EUA |

\*Informações fornecidas pelo fabricante

Para o teste de solubilidade realizado foi seguida a Especificação 57 da ANSI/ADA<sup>11</sup> e para o teste de quantificação de íons cálcio, fósforo e arsênio foram seguidas as orientações da Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd Edition<sup>2</sup>. O laboratório em que foram realizados os testes era dotado de aparelho de ar condicionado, que possibilitou o controle da temperatura em torno de  $23 \pm 2^\circ \text{C}$  e também de umidade. Ambas foram aferidas por meio de um termohigrômetro (Incoterm Ind. de Termômetros Ltda, Porto Alegre, RS, Brasil).

Todos os cimentos foram manipulados de acordo com as instruções dos respectivos fabricantes.

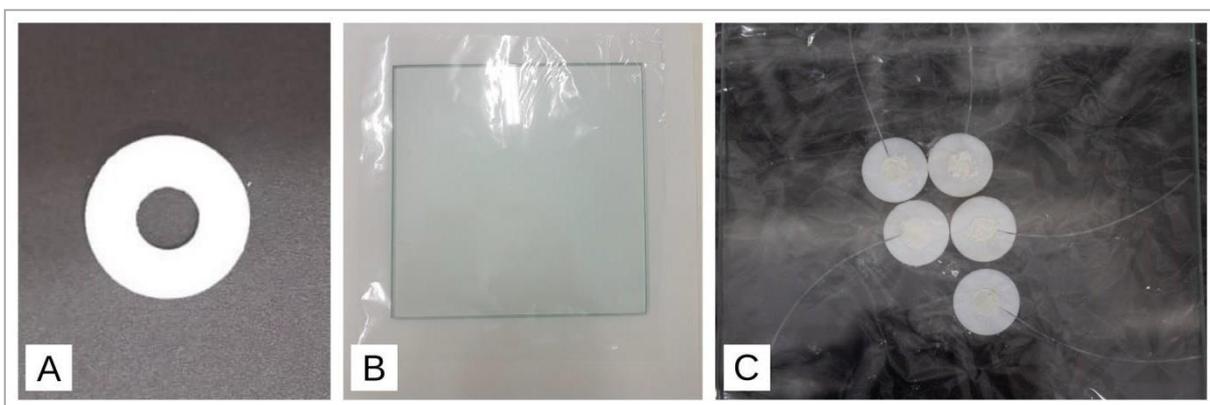


**FIGURA 1.** Cimentos testados no estudo: (A) MTA Angelus®. (B) MTA Repair HP®. (C) Biodentine®. (D) ProRoot MTA®.

## PROPRIEDADES

### Solubilidade

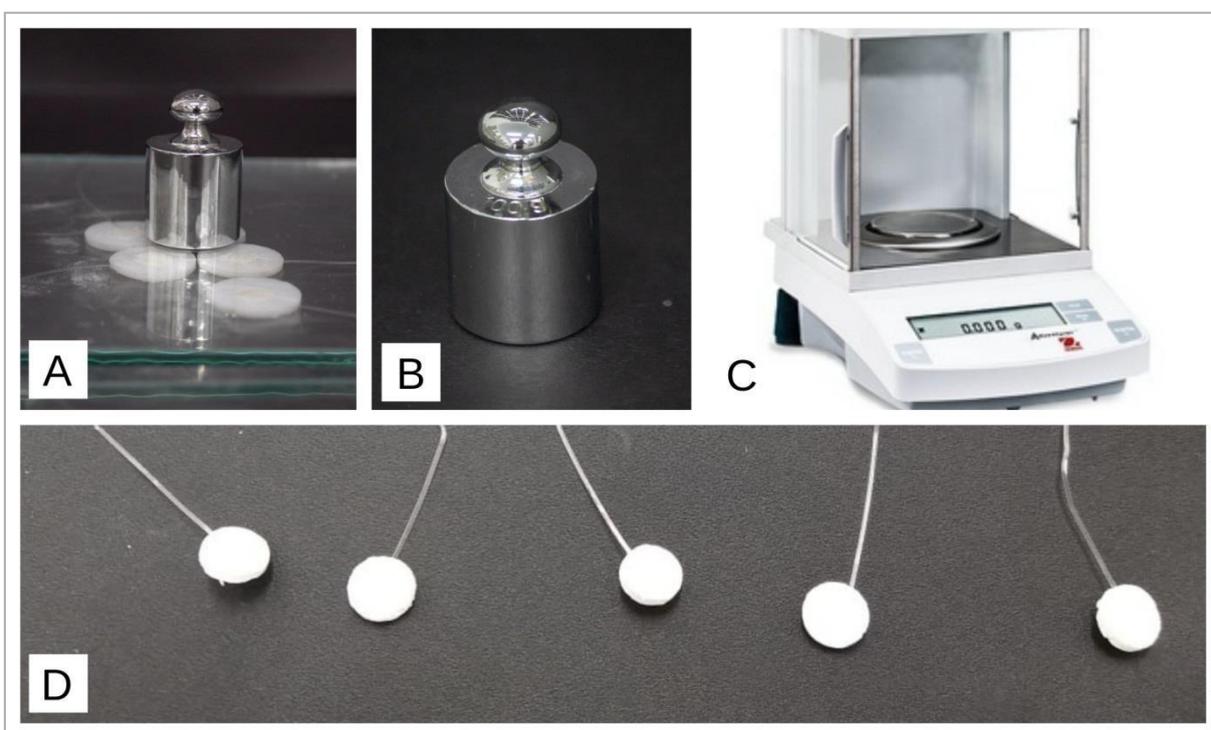
Foram confeccionados moldes circulares de teflon com 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno (Figura 2.A). Cinco destes moldes foram colocados sobre uma placa de vidro revestida por uma fina lâmina de papel celofane (Figura 2.B). O cimento, logo após sua espatulação, foi inserido no interior dos moldes e, sobre o mesmo, foi colocado, em uma das extremidades, um fio de nylon impermeável, com aproximadamente 70 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro (Figura 2.C).



**FIGURA 2.** (A) Molde em teflon empregado para confecção dos corpos de prova utilizados nos testes. (B) Placa de vidro com papel celofane. (C) Molde preenchido com cimento, suspenso por fio de nylon e envolto com papel celofane entre placas de vidro.

Sobre os moldes preenchidos com cimento e o fio de nylon foi sobreposta outra placa de vidro revestida com papel celofane. As placas foram pressionadas manualmente até que tocassem a superfície do molde uniformemente, e mantidas em posição por meio de fita adesiva. Sobre esse conjunto, colocou-se um peso de 100 g (Figura 3.B) que veio a fazer parte do sistema (Figura 3.A).

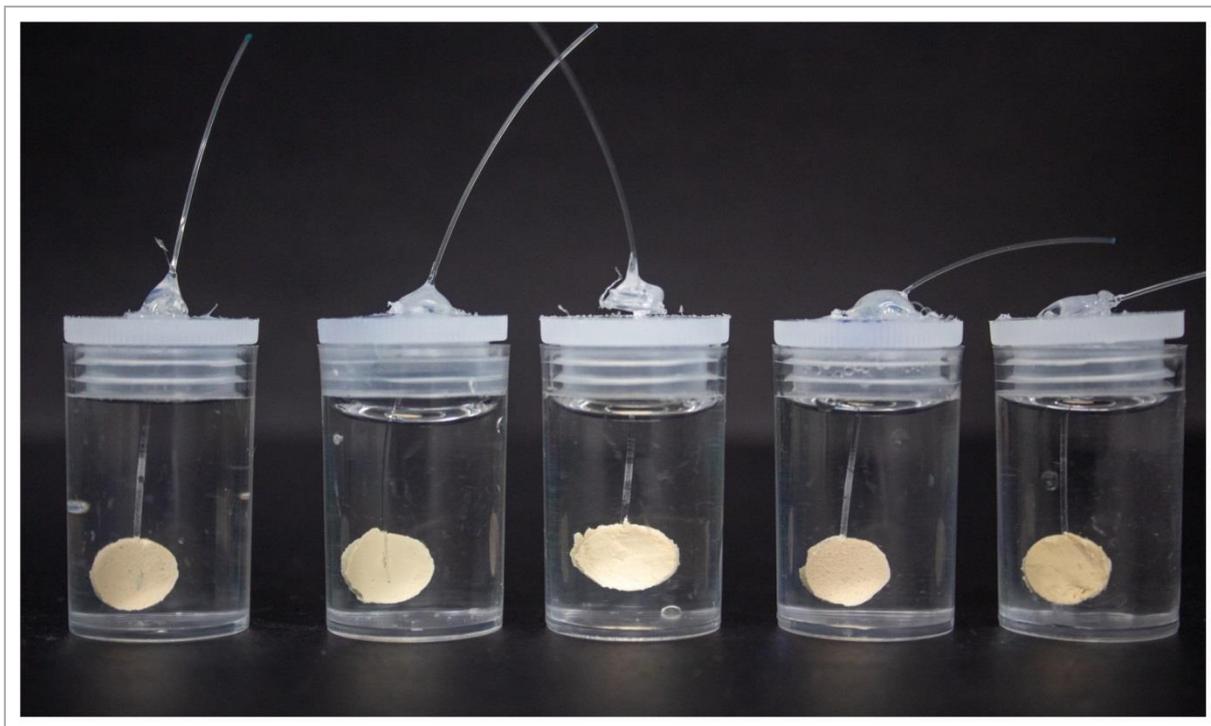
Esse conjunto foi transferido para uma câmara climatizada, com temperatura de  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $95 \pm 5\%$ . Após decorrer intervalo de tempo três vezes maior ao tempo de presa de cada cimento, previamente determinado pelo fabricante, a amostra foi removida do molde e retirada quaisquer resíduos ou partículas (Figura 3.D) e foi pesada em uma balança analítica de 4 dígitos (Ohaus Corporation, New Jersey, NJ, EUA) (Figura 3.C)



**FIGURA 3.** (A) Molde preenchido com cimento, placas de vidro envoltas em papel celofane e peso de 200g. (B) Peso de 200g. (C) Balança de precisão OHAUS. (D) Corpo de prova suspenso por fio de nylon.

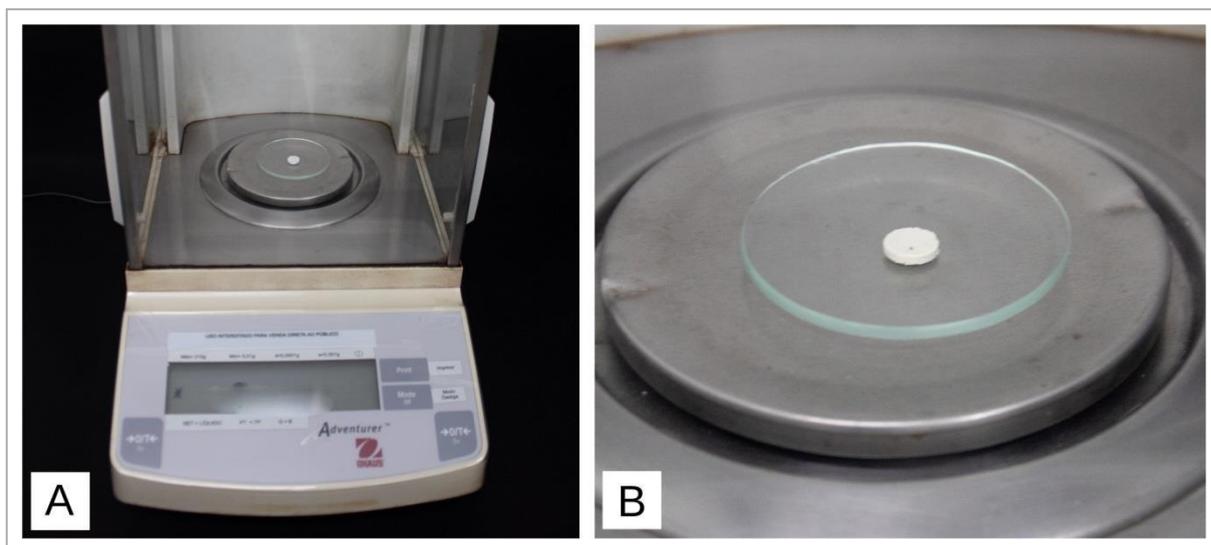
A amostra suspensa pelo fio de nylon foi colocada no interior de um frasco de acrílico com diâmetro largo e de capacidade para 10 mL e com tampa de pressão (Gp Pharma Com. de Emb. LTDA, São José do Rio Preto, SP, Brasil), contendo 7,5 mL de água deionizada e destilada, tendo o cuidado de não permitir nenhum contato entre a amostra e a superfície interna do recipiente (Figura 4). Esse

recipiente foi fechado e levado para estufa a  $37 \pm 2^\circ \text{C}$ , e  $95 \pm 5\%$  de umidade, onde permaneceu por 24 horas.



**FIGURA 4.** Corpo de prova suspenso por fio de nylon e imerso em 7,5 mL de água destilada e deionizada.

Decorrido esse tempo, cada amostra foi removida, enxaguada com água deionizada e destilada e retirada os excessos com a ajuda de lenço de papel absorvente. Foram mantidas em desumidificador por 24 horas e depois retiradas para a segunda pesagem, aproximando-se novamente para os 0,0001g mais próximos (Figura 5).



**FIGURA 5.** (A) Segunda pesagem de corpo de prova (após teste de solubilidade). (B) Ilustração ampliada do material pesado.

A perda de massa de cada amostra foi anotada e o valor da solubilidade foi determinado por meio da diferença da massa do corpo de prova antes e após a imersão em água e expresso em porcentagem, essa perda consiste na solubilidade do material testado.

A média de cinco repetições foi considerada, aproximada para os 0,01 percentuais mais próximos, como sendo a solubilidade do cimento estudado.

### **Potencial Hidrogeniônico - pH**

Foram confeccionados moldes circulares de teflon com 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno (Figura 2.A), cinco destes moldes foram colocados sobre uma placa de vidro revestida por uma fina lâmina de papel celofane (Figura 2.B). O cimento, logo após sua espatulação, foi inserido no interior dos moldes e, sobre o mesmo, foi colocado, em uma das extremidades, um fio de nylon impermeável, com aproximadamente 70 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro (Figura 2.C).

Sobre os moldes preenchidos com cimento e o fio de nylon foi sobreposta outra placa de vidro revestida com papel celofane. As placas foram pressionadas manualmente até que tocassem a superfície do molde uniformemente, e mantidas em posição por meio de fita adesiva. Sobre esse conjunto, colocou-se um peso de 100 g que veio a fazer parte do sistema (Figura 3.A). Esse conjunto foi transferido para uma câmara climatizada, com temperatura de  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $95 \pm 5\%$ . Após decorrer intervalo de tempo três vezes maior ao tempo de presa de cada cimento, previamente determinado pelo fabricante, a amostra foi removida do molde e retirada quaisquer resíduos ou partículas soltas (Figura 3.C).

Foi utilizado para este teste pHmetro digital microprocessado (Bel Equip. Anal. Ltda, Piracicaba, SP, Brasil), inicialmente calibrado em soluções tampão padronizadas com valores de pH 4,00, 7,00 e 10,00  $\pm$  0,05. O pH da água deionizada e destilada foi medido, antes da submersão dos corpos-de-prova no recipiente (Figura 6). Essa medida foi repetida por cinco vezes e obtida a média aritmética.

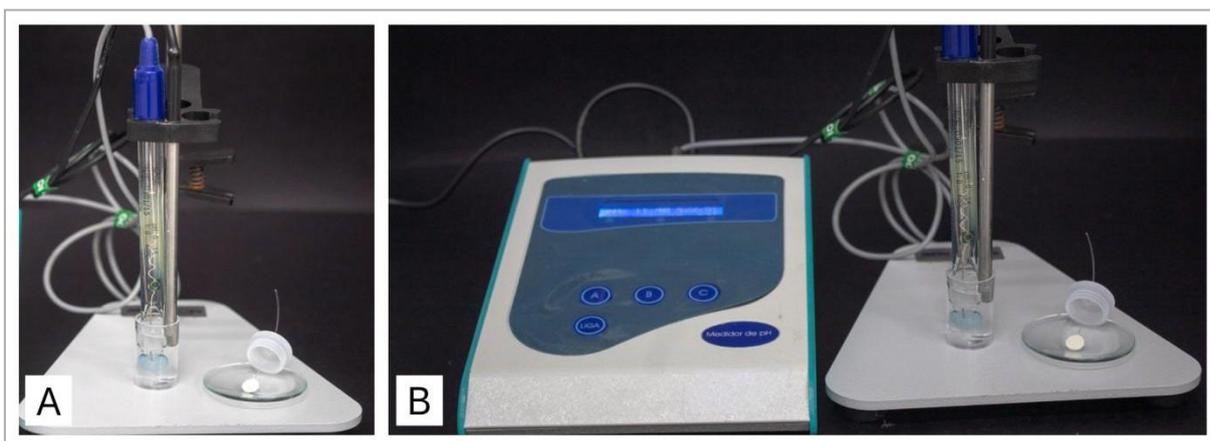


**FIGURA 6.** Verificação do pH da água deionizada e destilada.

As amostras suspensas pelo fio de nylon foram cada uma imersa no interior de um frasco de acrílico com diâmetro largo, de capacidade para 10 mL e

com tampa de pressão (Gp Pharma Com. de Emb. LTDA, São José do Rio Preto, SP, Brasil), contendo 7,5 mL de água deionizada e destilada, com pH de 5,57.

Foram realizadas aferições do pH nos intervalos de 1,3, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 540, 720, 1440, 2880, 4320, 5760, 8640, 10080, 21600, 43200 minutos. Para cada período determinado, foi realizada a leitura do pH do meio no qual foi imerso o corpo-de-prova. Portanto, foram obtidas 5 aferições para cada material, sendo estabelecida a média aritmética, ao final. Durante todo o experimento, a leitura do pH, para cada amostra, foi realizada sempre no mesmo frasco plástico, ou seja, sem que houvesse a substituição da água deionizada e destilada, ou ainda que fosse completado volume de água para 7,5 mL (Figura 7).



**FIGURA 7.** (A) Aferição do pH da amostra. (B) Medidor de pH utilizado para a aferição.

### **Avaliação de condutividade elétrica**

Foram confeccionados moldes circulares de teflon com 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno (Figura 2.A), cinco destes moldes foram colocados sobre uma placa de vidro revestida por uma fina lâmina de papel celofane (Figura 2.B). O cimento, logo após sua espatulação, foi inserido no interior dos moldes e sobre o mesmo colocou-se uma das extremidades de um fio de nylon

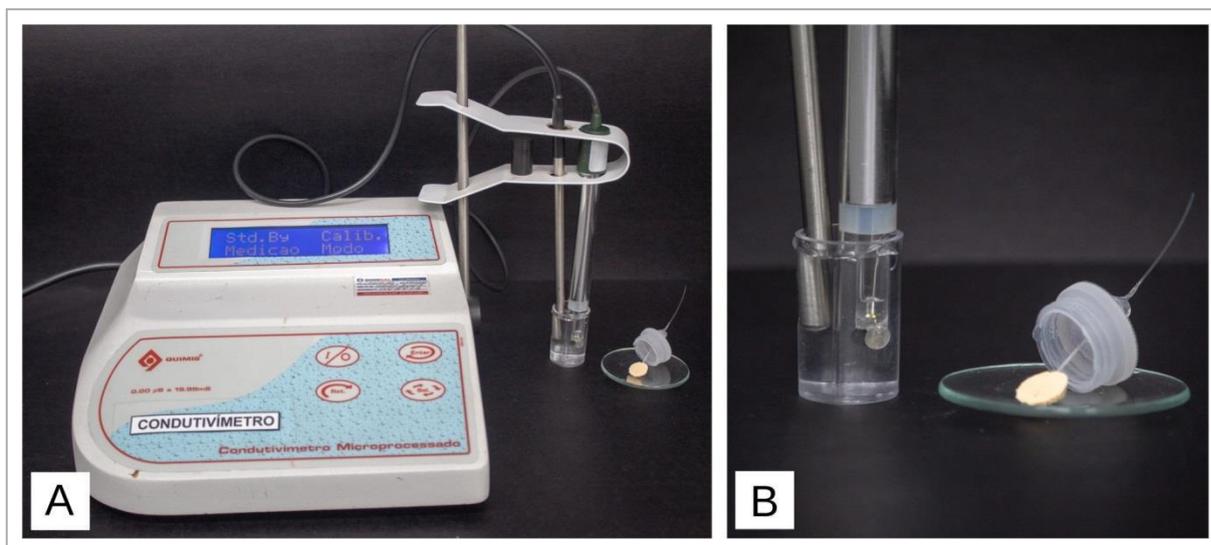
impermeável, com aproximadamente 70 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro (Figura 2.C).

Sobre os moldes preenchidos com cimento e o fio de nylon foi sobreposta outra placa de vidro revestida com papel celofane. As placas foram pressionadas manualmente até que tocassem a superfície do molde uniformemente, e mantidas em posição por meio de fita adesiva. Sobre esse conjunto, colocou-se um peso de 100 g que veio a fazer parte do sistema (Figura 3.A). Esse conjunto foi transferido para uma câmara climatizada, com temperatura de  $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $95 \pm 5\%$ . Após decorrer intervalo de tempo três vezes maior ao tempo de presa de cada cimento, previamente determinado pelo fabricante, a amostra foi removida do molde e retirada quaisquer resíduos ou partículas soltas (Figura 3.C).

Foi utilizado para este teste condutivímetro digital microprocessado de bancada (Quimis Ap. Cient.Ltda, Santo André, SP, Brasil), inicialmente calibrado em soluções padronizadas com valores condutividade  $1413,00 \pm 7,00 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ ,  $84,00 \pm 7,00 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  e  $146,90 \pm 7,00 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ .

As amostras suspensas pelo fio de nylon foram cada uma imersa no interior de um frasco de acrílico com diâmetro largo, de capacidade para 10 mL e com tampa de pressão (Gp Pharma Com. de Emb. LTDA, São José do Rio Preto, SP, Brasil), contendo 7,5 mL de água deionizada e destilada, com pH de 5,57 (Figura 4).

Foram realizadas aferições da condutividade elétrica nos intervalos de 1,3, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 540, 720, 1440, 2880, 4320, 5760, 8640, 10080, 21600, 43200 minutos (Figura 8). Para cada período determinado, foi realizada a leitura de condutividade elétrica do meio no qual foi imerso o corpo-de-prova. Portanto, foram obtidas 5 aferições para cada material, sendo estabelecida a média aritmética, ao final. Durante todo o experimento, a leitura da condutividade elétrica, para cada amostra, foi realizada sempre no mesmo frasco plástico, ou seja, sem que houvesse a substituição da água deionizada e destilada, ou ainda que fosse completado volume de água para 7,5 mL.



**FIGURA 8.** (A) Verificação da condutividade elétrica do líquido onde a amostra foi testada. (B) Ilustração ampliada do material testado.

### Quantificação de íons cálcio e arsênio

Foram confeccionados moldes circulares de teflon com 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno (Figura 2.A), cinco destes moldes foram colocados sobre uma placa de vidro revestida por uma fina lâmina de papel celofane (Figura 2.B) O cimento, logo após sua espatulação, foi inserido no interior dos moldes e sobre o mesmo colocou-se uma das extremidades de um fio de nylon impermeável, com aproximadamente 70 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro (Figura 2.C).

Sobre os moldes preenchidos com cimento e o fio de nylon foi sobreposta outra placa de vidro revestida com papel celofane. As placas foram pressionadas manualmente até que tocassem a superfície do molde uniformemente, e mantidas em posição por meio de fita adesiva. Sobre esse conjunto, colocou-se um peso de 100 g que veio a fazer parte do sistema (Figura 3.A). Esse conjunto foi transferido para uma câmara climatizada, com temperatura de  $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $95 \pm 5\%$ . Após decorrer intervalo de tempo três vezes maior ao tempo de presa de cada cimento, previamente determinado pelo fabricante, a amostra foi removida do molde e retirada quaisquer resíduos ou partículas soltas (Figura 3.C).

A amostra suspensa pelo fio de nylon foi colocada no interior de um frasco de acrílico com diâmetro largo e de capacidade para 10 mL e com tampa de pressão (Gp Pharma Com. de Emb. LTDA, São José do Rio Preto, SP, Brasil), contendo 7,5 mL de água deionizada e destilada (Figura 4). Esse recipiente foi fechado e levado para estufa a  $37 \pm 2^\circ \text{C}$ , e  $95 \pm 5\%$  de umidade, onde permaneceu por 24 horas. Decorrido esse tempo, cada amostra foi removida do frasco e o líquido submetido ao teste de quantificação de íons cálcio e arsênio.

Para quantificar a liberação de íons de cálcio e arsênio foi utilizado espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - EOS). Os limites de quantificação utilizados nas análises foram de 0,50 mg/L e 0,0008 mg/L para os íons Cálcio e Arsênio, respectivamente.

### **Quantificação de íons fósforo**

Foram confeccionados moldes circulares de teflon com 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno (Figura 2.A), cinco destes moldes foram colocados sobre uma placa de vidro revestida por uma fina lâmina de papel celofane (Figura 2.B). O cimento, logo após sua espatulação, foi inserido no interior dos moldes e sobre o mesmo colocou-se uma das extremidades de um fio de nylon impermeável, com aproximadamente 70 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro (Figura 2.C).

Sobre os moldes preenchidos com cimento e o fio de nylon foi sobreposta outra placa de vidro revestida com papel celofane. As placas foram pressionadas manualmente até que tocassem a superfície do molde uniformemente, e mantidas em posição por meio de fita adesiva. Sobre esse conjunto, colocou-se um peso de 100 g que veio a fazer parte do sistema (Figura 3.A). Esse conjunto foi transferido para uma câmara climatizada, com temperatura de  $37 \pm 2^\circ \text{C}$  e umidade relativa do ar de  $95 \pm 5\%$ . Após decorrer intervalo de tempo três vezes maior ao tempo de presa de cada cimento, previamente determinado pelo fabricante, a amostra foi removida do molde e retirada quaisquer resíduos ou partículas soltas (Figura 3.C).

A amostra suspensa pelo fio de nylon foi colocada no interior de um frasco de acrílico com diâmetro largo e de capacidade para 10 mL e com tampa de pressão (Gp Pharma Com. de Emb. LTDA, São José do Rio Preto, SP, Brasil), contendo 7,5 mL de água deionizada e destilada, (Figura 4). Esse recipiente foi fechado e levado para estufa a  $37 \pm 2^\circ \text{C}$ , e  $95 \pm 5\%$  de umidade, onde permaneceu por 24 horas. Decorrido esse tempo, cada amostra foi removida do frasco e o líquido submetido ao teste de quantificação de íons fósforo. Para quantificar a liberação de íons de fósforo foi utilizado espectrofotômetro UV/Vis e a leitura efetuada em uma cubeta de quartzo de 1 cm, com equipamento programando em comprimento de onda igual a 880 nm, num período de 10 e 30 minutos. As leituras de cada amostra foram medidas em mg/L, contra um branco. O limite de quantificação utilizado nas análises foi de 0,006 mg/L.

### **Análise estatística**

A análise de variância (ANOVA) utilizada para os dados obtidos foi baseada no modelo não paramétrico de Kruskal-Wallis, sendo considerado um nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), deste modo, realizando-se comparações entre os grupos em diferentes períodos. Ainda, para a devida comparação individual foi empregado o Teste de Dunn.

## 5 RESULTADOS

Na análise de solubilidade dos materiais, foi verificado que o cimento biocerâmico MTA Repair HP<sup>®</sup> apresentou os menores valores médios, inclusive demonstrando-se estatisticamente diferente dos demais materiais ( $p < 0,05$ ) testados. Em contrapartida, os maiores valores médios de solubilidade ( $p < 0,05$ ) foram verificados com o cimento Biodentine<sup>®</sup>. É importante ressaltar que, resultados intermediários foram encontrados com os cimentos MTA Angelus<sup>®</sup> e Pro Root MTA<sup>®</sup>, no entanto, foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre eles ( $p > 0,05$ ), Tabela 2.

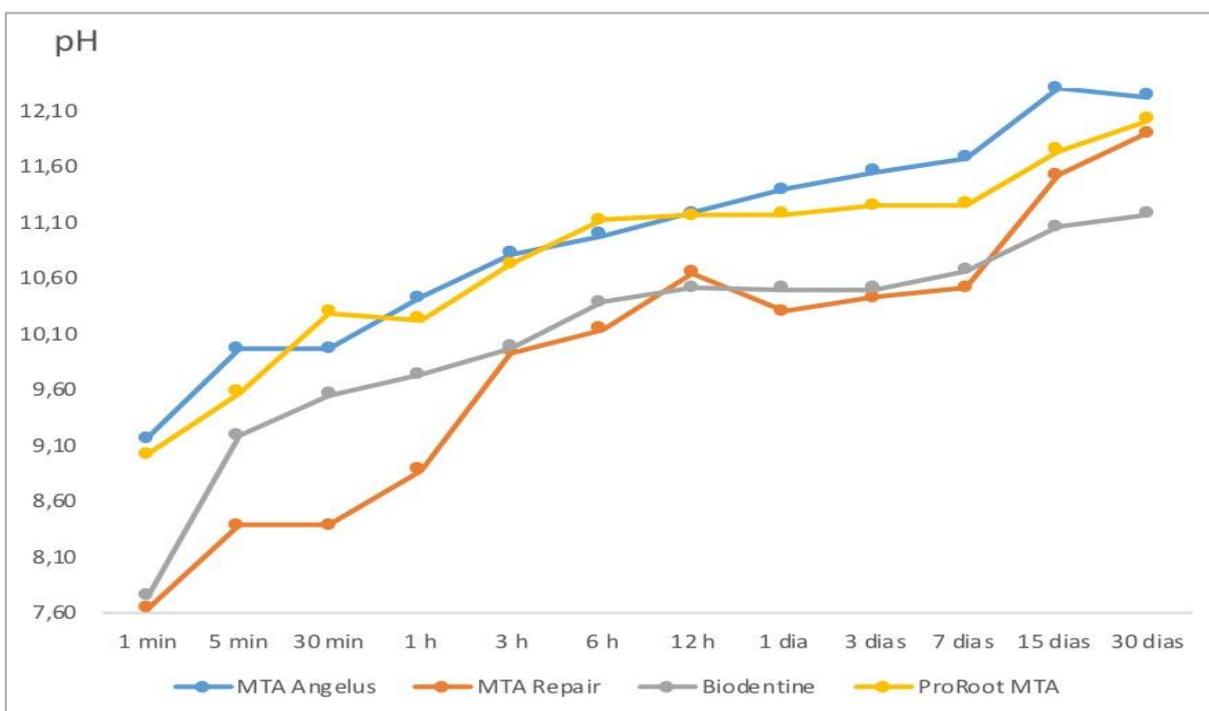
**TABELA 2:** Solubilidade dos cimentos endodônticos testados de acordo com cada material (%).

| <b>Materiais</b>           | <b>Solubilidade</b>      |
|----------------------------|--------------------------|
| MTA Angelus <sup>®</sup>   | 1,52 ± 0,10 <sup>a</sup> |
| MTA Repair HP <sup>®</sup> | 0,60 ± 0,20 <sup>b</sup> |
| Biodentine <sup>®</sup>    | 2,80 ± 0,50 <sup>c</sup> |
| Pro Root MTA <sup>®</sup>  | 1,90 ± 0,40 <sup>a</sup> |

Nas colunas, no valor de p, letras diferentes significam diferenças estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ).

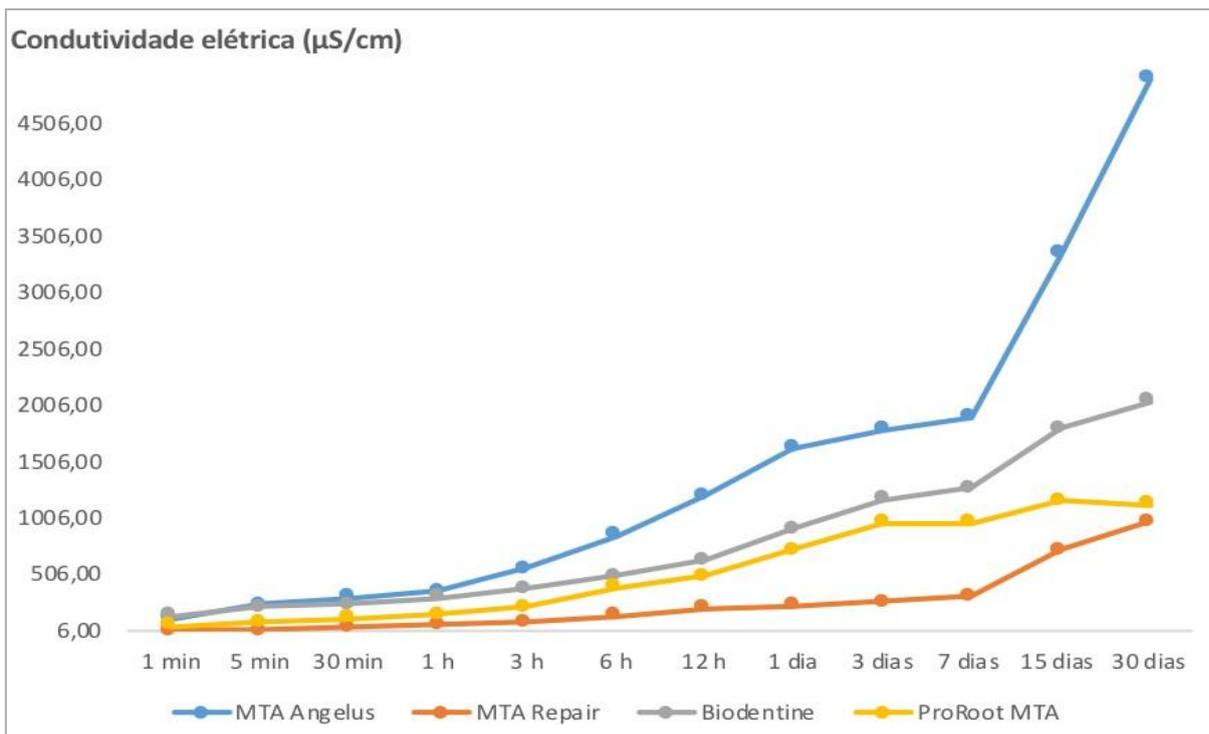
Sob o aspecto estudado, os quatro materiais testados atenderam os parâmetros exigidos pela Especificação nº 57 da American Dental Association para materiais obturadores endodônticos.

Os quatro cimentos testados apresentaram uma variação de pH entre 7,64 e 12,30, sendo tais resultados evidenciados na Figura 9. Foi verificado que os materiais biocerâmicos estudados apresentaram comportamentos de variação de pH bastante similares no decorrer do período experimental. Apesar disso, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre tais materiais ( $p > 0,05$ ).



**FIGURA 9.** Variação do pH dos materiais testados de acordo com a variação de tempo.

As variações obtidas para a condutividade elétrica em função do tempo, apresentadas pelos materiais biocerâmicos testados, foram expressas em  $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  e encontram-se representadas na Figura 10. Verificou-se que os quatro cimentos obturadores apresentaram comportamento de variação de condutividade elétrica bastante similar entre si, no decorrer do período experimental. Por outro lado, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ( $p > 0,05$ ), entre os materiais biocerâmicos testados.



**FIGURA 10.** Variação da condutividade elétrica dos materiais testados conforme a variação de tempo.

Foi observada uma variação de condutividade elétrica de 6,05 a 4897,67  $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  entre os materiais. Neste sentido, foi possível averiguar que a elevação do referido parâmetro, em todos os materiais, manteve-se de modo constante durante todo o período experimental; sendo o MTA Angelus<sup>®</sup> o material que apresentou maior valor ao final do período de teste (30 dias); enquanto que o MTA Repair HP<sup>®</sup> apresentou a menor condutividade elétrica, desde seu espatulamento até o final do período experimental.

Na análise de liberação de íons cálcio, foi possível verificar maiores valores médios para o biocerâmico MTA Angelus<sup>®</sup> ( $p < 0,05$ ); por outro lado, os menores valores médios foram verificados na análise do Pro Root MTA<sup>®</sup> ( $p < 0,05$ ). Em geral, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas no que se refere à análise dos valores médios obtidos entre os cimentos endodônticos MTA Repair HP<sup>®</sup> e Biodentine<sup>®</sup> ( $p > 0,05$ ), conforme evidenciado na Tabela 3.

**TABELA 3:** Quantidade de liberação de íons cálcio, fósforo e arsênio de acordo com cada material (mg/L).

| Materiais                  | Íons                          |                        |                         |
|----------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|
|                            | Cálcio                        | Fósforo                | Arsênio                 |
| MTA Angelus <sup>®</sup>   | 53,35 $\pm$ 3,91 <sup>a</sup> | < 0,0006 <sup>a*</sup> | < 0,0008 <sup>a**</sup> |
| MTA Repair HP <sup>®</sup> | 34,20 $\pm$ 3,25 <sup>b</sup> | < 0,0006 <sup>a</sup>  | < 0,0008 <sup>a</sup>   |
| Biodentine <sup>®</sup>    | 34,20 $\pm$ 3,25 <sup>b</sup> | < 0,0006 <sup>a</sup>  | < 0,0008 <sup>a</sup>   |
| Pro Root MTA <sup>®</sup>  | 20,21 $\pm$ 2,90 <sup>c</sup> | < 0,0006 <sup>a</sup>  | < 0,0008 <sup>a</sup>   |

Nas colunas, no valor de p, as letras diferentes significam diferenças estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ).

\* Limite de detecção quantidade mínima do aparelho <0,0006 mg/L.

\*\*Limite de detecção quantidade mínima do aparelho <0,0008 mg/L

Ainda, no que tange as análises dos íons fósforo e arsênio, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os materiais testados ( $p > 0,05$ ), os valores médios obtidos em tais testes encontraram-se abaixo do nível mínimo para detecção do aparelho; demonstrando, assim, que os respectivos cimentos testados apresentam níveis de arsênicos abaixo dos níveis preconizados pela Especificação nº 57 da ANSI/ADA.

## 6 DISCUSSÃO

Os materiais odontológicos devem ser avaliados constantemente, sendo também analisadas suas propriedades físico-químicas, para manutenção e garantia da qualidade destes e visando obtenção de sucesso nos tratamentos nos quais são utilizados<sup>108</sup>. O MTA e suas propriedades físico-químicas têm sido extensivamente estudados<sup>14,109,110</sup>, concentrando as pesquisas em modificações na formulação do MTA ou no desenvolvimento de novos materiais a base de cimento portland, dentro da perspectiva de obtenção de um material com propriedades que superem as do MTA<sup>29,57</sup>. Por essa razão, este estudo avaliou as propriedades físico-químicas de quatro cimentos endodônticos obturadores, sendo seguidas as orientações da especificação 57<sup>11</sup> para materiais obturadores na execução dos testes de solubilidade. Para quantificação dos íons cálcio, arsênio e fósforo; foram seguidas as metodologias da Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd Edition<sup>111</sup>. A proporção pó-líquido utilizada para a manipulação dos cimentos seguiu as recomendações dos fabricantes.

A solubilidade é uma característica importante em um cimento endodôntico e possui relação direta com o aumento da microinfiltração bacteriana no decorrer do tempo. Portanto, para o sucesso do tratamento endodôntico, o cimento deve apresentar baixa solubilidade<sup>112,113</sup>. Embora todos os cimentos testados atendam a especificação N° 57<sup>11</sup>; o Biodentine<sup>®</sup> foi o cimento que apresentou maiores valores médios de solubilidade. Uma vez que o Biodentine apresenta em sua composição o óxido de zircônia como agente radiopacificador, o presente resultado não está de acordo com o trabalho de Silva et al., 2014<sup>114</sup>, que afirma possuírem menor solubilidade os cimentos contendo em sua composição o óxido de zircônia como agente radiopacificador, justificando que este traria melhoria das propriedades de cimentos à base de silicato de cálcio, dentre elas a redução da solubilidade<sup>115</sup>. O Biodentine<sup>®</sup> apresentou valor de solubilidade igual a 2,80%, estando próximo do limite máximo definido, mas não fora dos parâmetros recomendados pela ANSI/ADA.

Já os cimentos ProRoot MTA<sup>®</sup> e MTA Angelus<sup>®</sup> apresentaram resultados intermediários frente ao teste de solubilidade, possivelmente pelo MTA apresentar longo tempo de presa, o que pode influenciar na solubilidade, aumentando-a<sup>116</sup>.

Ainda assim, apresentam muitas das propriedades desejadas em um cimento obturador<sup>117,118</sup>. Quando comparados os valores de solubilidade destes dois cimentos, mesmo tendo apresentado valores intermediários para o teste, não foram observadas diferenças significativas entre eles ( $p > 0,05$ ); onde o MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou menor solubilidade, a qual, de acordo com os estudos de Bortoluzzi et al., 2009<sup>119</sup> e Vivan et al., 2016<sup>120</sup>, supostamente estaria relacionada ao seu menor tempo de presa; o MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou tempos de presa que variavam de 12<sup>119</sup> a 24 minutos<sup>120</sup>, devido à ausência de sulfato de cálcio em pó<sup>16</sup>. O tempo de presa mais longo do ProRoot MTA<sup>®</sup> tem sido considerado uma desvantagem, apresentando valores superiores a 40 minutos<sup>81,121</sup>. É possível ainda que o MTA Angelus<sup>®</sup>, por ser majoritariamente composto de partículas hidrófilas, que favorecem a ação da umidade como um ativador químico da reação de presa, sendo esta mais rápida, tenha também contribuído para este resultado<sup>122</sup>.

Dentre os materiais testados, o MTA Repair HP<sup>®</sup> apresentou os menores valores médios de solubilidade, demonstrando ser estatisticamente diferente dos demais. Mesmo o MTA Repair HP<sup>®</sup> e o MTA Angelus<sup>®</sup> apresentando semelhanças em suas composições, destacam-se como principais modificações a presença de tungstato de cálcio como agente radiopacificador e do plastificante contido no líquido de mistura do MTA Repair HP<sup>®</sup>. A diferença de solubilidade entre os dois foi significativa. Sendo os menores valores de solubilidade apresentados pelo MTA Repair HP<sup>®</sup><sup>123</sup>, e estes possivelmente relacionados à sua composição, Guimarães et al., 2018<sup>124</sup> relata em seu estudo que o plastificante (incluído para facilitar sua manipulação e inserção na cavidade da raiz, de acordo com o folheto do fabricante) pareceu melhorar a manipulação do MTA Repair HP<sup>®</sup> em comparação com o MTA Angelus<sup>®</sup>, no entanto, como resultado, o material tornou-se mais solúvel. Segundo Duarte et al., 2012a<sup>108</sup>; há necessidade de ênfase quanto aos padrões para teste de solubilidade, cuja recomendação é a de imersão de materiais somente após a conclusão da configuração, o que clinicamente é impossível de ser praticado, uma vez que os materiais são imediatamente postos em contato com fluidos orais.

Segundo Ørstavik, 2014<sup>125</sup>; para que apresentem bioatividade e ação antibacteriana os cimentos devem possuir algum grau de solubilidade, portanto, os materiais necessitam ser solúveis nos meios biológicos, atendendo a especificação para o teste de solubilidade nº57 ANSI/ADA, onde a solubilidade não deve

ultrapassar 3%; dessa forma, os cimentos interferem nos processos biológicos alterando o pH, ou ainda na liberação direta de seus compostos complexos. Neste estudo todos os cimentos testados foram parcialmente solúveis, apresentando valores médios de solubilidade entre 0,60 a 2,80%, resultado favorável à alteração do pH do meio onde as amostras foram imersas. No teste de pH todas as amostras proporcionaram alcalinização da água onde foram imersas, apresentando comportamento semelhante ao observado no estudo de Borges et al., 2010<sup>126</sup>; tendo esta apresentado antes da imersão das amostras pH=5,57 e, após a imersão, foi observada uma variação de pH entre 7,74 a 12,30 em relação ao tempo, diferenças estas estatisticamente significantes entre os materiais. A alcalinização do meio no qual foram imersos os cimentos estudados pode ser explicada pela presença de óxido de cálcio em suas matrizes, exceto o Biodentine<sup>®</sup>, que ao contrário dos demais, possui carbonato de cálcio em sua composição e este quando em contato com a água converte-se em hidróxido de cálcio<sup>127</sup>. Esta reação resulta no aumento do pH através da dissociação em íons cálcio e hidroxila<sup>23</sup>. Portanto, a capacidade de liberação é de relevância clínica, pois está relacionada com a capacidade comprovada do MTA em induzir a reparação tecidual, a de induzir a formação de tecido mineralizado e com a ação antimicrobiana<sup>7,127-130</sup>.

Todos os cimentos testados apresentaram pH alcalino desde o primeiro minuto de imersão em meio aquoso, estando de acordo com os trabalhos de Regalado et al., 2002<sup>131</sup>; Bortoluzzi et al., 2006<sup>83</sup>; Wiltbank et al., 2007<sup>132</sup> e Bortoluzzi et al., 2009<sup>119,126</sup>. Todos os cimentos tiveram um aumento progressivo do valor de pH durante as primeiras 24 horas, fato comprovado por Duarte et al., 2012b<sup>133</sup>; que encontrou os maiores valores nos períodos de 3 e 24 horas. Os resultados encontrados neste estudo corroboram também com os encontrados por Duarte et al., 2003<sup>23</sup>; Santos et al., 2005<sup>134</sup>; e Vasconcelos et al., 2006<sup>135</sup>; que, utilizando metodologia semelhante, obtiveram picos de pH próximos a 9,5; sempre encontrados até as primeiras 24 horas de imersão. Os valores de pH continuaram aumentando até os 15 primeiros dias do experimento e mantiveram-se alcalinos até a última leitura, ou seja, 30 dias após a hidratação dos materiais, acorde com Fridland e Rosado, 2005<sup>136</sup>. Duarte et al., 2003<sup>23</sup>, compararam, sob as mesmas condições e nos mesmos períodos avaliados neste experimento, os cimentos ProRoot MTA<sup>®</sup> e MTA Angelus<sup>®</sup>, encontrando, em todas as avaliações, valores de

pH do segundo material sempre superiores aos do primeiro, fato também observado no presente estudo.

A alcalinização persistente demonstrada neste estudo é fator favorável ao sucesso do tratamento endodôntico, uma vez que a infecção microbiana no sistema de canais radiculares e/ou na região periapical é o maior fator associado às infecções endodônticas<sup>137</sup>. Havendo um predomínio de bactérias anaeróbias facultativas Gram positivas, as mais frequentemente encontradas são: *E. faecalis*, *Streptococcus*, *Peptostreptococcus*, *Actinomyces*, *Bacteroides* e *Candida albicans*<sup>138</sup>, sendo o *E. faecalis* o microrganismo mais comumente encontrado<sup>139</sup>. Quando o pH no interior do canal radicular se apresenta alcalino, é fator relevante para o não desenvolvimento bacteriano e, conseqüentemente, para o sucesso do tratamento endodôntico<sup>140</sup>. Fridland e Rosado, 2005<sup>136</sup> relataram que o MTA foi capaz de manter um pH elevado na faixa de 11-12 por 78 dias, liberando sua fração solúvel em meio aquoso durante um longo período de tempo e a essa propriedade do MTA é comumente atribuída a responsabilidade pelo tratamento antibacteriano, o que vem de encontro com os resultados aqui obtidos.

Gomes et al., 2003<sup>141</sup>; realizou estudo in vitro e investigou o pH necessário para matar *E. faecalis*. A conclusão foi que o intervalo de pH 10,5 a 11,0 apenas retardou o crescimento deste microrganismo, enquanto que em pH igual ou maior a 11,5 o microrganismo foi morto. Já no estudo realizado por Weckwerth et al., 2013<sup>142</sup>; foi avaliada a resistência in vitro do *E. faecalis* ao pH alcalino em diferentes períodos durante 14 dias. Concluiu-se que o *E. faecalis* pode sobreviver em pH altamente alcalino, que o crescimento de todas as cepas de *E. faecalis* ocorreu com pH entre 9,5 e 11,5 em todos os períodos e que não há crescimento bacteriano após 72 horas em pH 12,5. Embora não tenha sido observada turvação do meio no pH 12,5, houve crescimento de 13 e 2 cepas às 24 e 48 horas, respectivamente, no meio ágar M-Enterococcus. Comparando estes resultados aos resultados do presente estudo, possivelmente todos os cimentos testados terão uma atividade antimicrobiana eficaz, pois todos tiveram comportamento alcalino progressivo, sendo os valores de pH alcançados após os primeiros 15 dias de experimento e aos 30 dias, respectivamente, entre 11,6 – 12,30 e 11,17 – 12,22. É relevante ressaltar que os cimentos MTA Angelus® e ProRoot MTA® apresentaram

os maiores valores de pH durante o período de realização dos testes, chegando a manter pH 12,22 e 12,02; respectivamente, após 30 dias.

O  $\text{Ca(OH)}_2$ , proveniente da reação de dissociação do CaO na presença de água, se dissocia em um cátion ( $\text{Ca}^{++}$ ) e um ânion ( $\text{OH}^-$ ). Deste modo, o íon hidroxila é responsável por tornar o meio alcalino<sup>28,143</sup>. Menciona-se que, em várias situações clínicas, atribui-se o sucesso do tratamento de perfurações, reabsorções, proteções pulpares e apicificações ao uso do  $\text{Ca(OH)}_2$ <sup>144,145</sup>. Diante disso, os quatro cimentos obturadores testados exibiram pH alcalino, com valores variando entre 7,01 a 10,34; os quais se mantiveram alcalinos até o final do período experimental, isto é, 30 dias após a hidratação dos respectivos materiais, semelhante ao estudo de Fridland e Rosado, 2005<sup>136</sup>.

Embora os resultados obtidos no presente estudo não apresentem diferenças estatisticamente significantes, notou-se que o MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou pH mais elevado que os demais cimentos, desde o primeiro minuto da imersão em água até o final do período dos testes. Pode-se verificar, ainda, que no mesmo período de tempo, o MTA Repair HP<sup>®</sup> apresentou o menor pH dentre os demais cimentos, enquanto que o Biodentine<sup>®</sup> apresentou o menor pH ao final do período experimental. Portanto, a manutenção do pH alcalino favoreceria a ação bactericida. E também, a presença de compostos que se dissociam em hidróxido de cálcio em cimentos endodônticos pode melhorar o reparo apical em dentes tratados endodonticamente<sup>146</sup>.

Ainda no que se refere à elevação do pH dos referidos cimentos, apesar de serem mantidos de modo constante durante todo o período experimental; averiguou-se que o MTA Repair HP<sup>®</sup> apresentou ligeira queda entre a 12<sup>a</sup> e 24<sup>a</sup> hora, logo após estabilizando-se e voltando a elevar-se. O MTA Angelus<sup>®</sup>, por sua vez, apresentou uma ligeira queda de pH ao final do período experimental, entre o 15<sup>o</sup> e 30<sup>o</sup> dia de teste, no entanto, ainda permanecendo com o maior pH observado dentre os demais materiais testados, dessa forma, corroborando com os estudos de Torabinejad et al., 1994<sup>6</sup>; Fridland e Rosado, 2005<sup>136</sup>; Gonçalves et al., 2010<sup>76</sup> e Silva et al., 2013<sup>147</sup>.

De acordo com estudos, o pH alcalino desenvolvido pelo  $\text{Ca(OH)}_2$  fornece íons de cálcio, que são um potente regulador das funções celulares no tecido, e inibe o sistema enzimático microbiano, criando um ambiente desfavorável para a colonização bacteriana, apesar de favorável para a aderência celular inicial e seu

posterior desenvolvimento<sup>144</sup>. Estudos realizados por meio de um estudo *in vivo*, demonstraram que o curativo de  $\text{Ca(OH)}_2$  consegue alcalinizar a dentina nas áreas de reabsorção radicular, sendo mais alcalino conforme a proximidade com o canal, ajudando a interromper o processo de dissolução dos tecidos minerais que ocorre em áreas com pH ácido em torno de 5,0 a 5,5, onde agem os osteoclastos que liberam seus produtos, como o ácido láctico<sup>148</sup>.

Portanto, se a quantidade de cálcio e íons hidroxila liberados pelos cimentos fosse igual à liberada pelas pastas, o curativo em dentes com processo de reabsorção não seria necessário, pois os próprios cimentos fariam a função da pasta<sup>149</sup>. Logo, torna-se de grande importância compreender essa liberação de cálcio e íons hidroxila, que promovem a alcalinização do meio e ocorrem de maneira adequada nos materiais que têm compostos de cálcio em sua formulação e, deste modo saber se esse hidróxido de cálcio está realmente tendo condições para desempenhar o seu papel<sup>12</sup>.

Na natureza, as cargas elétricas estão presentes em todos os materiais e a condutividade elétrica é a facilidade com a qual o material é capaz de conduzir uma corrente elétrica<sup>150</sup>. Esta se relaciona à quantidade de íons liberados no meio, sendo diretamente proporcional à solubilidade do mesmo<sup>23,134</sup>, e à solubilidade do material, de modo que, as primeiras substâncias a liberar íons na água são as mais solúveis<sup>151</sup>. Além disso, a solubilidade de componentes individuais aumenta ao longo do tempo, à medida que o tempo de contato com o solvente aumenta<sup>152</sup>. Considerando o tempo, no presente trabalho, os quatro cimentos testados apresentaram comportamentos de variação de condutividade elétrica bastante similares, sendo possível observar um crescente aumento dos valores de condutividade elétrica à medida que o corpo-de-prova estava sendo solubilizado, o que está relacionado a liberação de íons no decorrer do período experimental. Resultados parecidos foram obtidos por Gonçalves et al., 2010<sup>75</sup>. Por outro lado, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ( $p > 0,05$ ). Os resultados aqui encontrados foram semelhantes aos também observados por Dorileo et al., 2014<sup>153</sup>; no qual, considerando a matriz de composição dos materiais testados, o cálcio é o principal elemento presente e deve ser considerado como tendo o efeito do íon comum, justificando a similaridade entre os valores de condutividade dos cimentos testados, o que possivelmente se deve ao fato de todas as amostras

interagiram de modo também similar com o solvente, resultando no aumento da condutividade em consequência da saturação da solução. Importante ressaltar que o MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou os maiores valores de condutividade elétrica, seguido do Biodentine<sup>®</sup>, o que caracteriza maior liberação de íons no meio. Durante todo o período experimental, a água não foi trocada ou removida após a imersão das amostras até o término do experimento; assim, os resultados obtidos foram diferentes daqueles observados por Santos et al., 2005<sup>134</sup>. Assim como também para Gonçalves et al., 2010<sup>75</sup>; o fator tempo é de relevante importância para este teste.

Em razão dos cimentos avaliados serem elaborados à base de MTA, um dos seus principais componentes é o óxido de cálcio<sup>6,85,143,154,155</sup>. Em razão disso, foi observada liberação de íons cálcio dentre todos os materiais testados; sendo esse fato comprovado nos experimentos de Torabinejad e White, 1995b<sup>156</sup>; Duarte et al., 2005<sup>28</sup>, Camilleri et al., 2005a<sup>18</sup>; Gandolfi et al., 2012; Gomes-Filho et al., 2008<sup>94</sup> e Gandolfi et al., 2011<sup>157</sup>. Foi possível observar os maiores valores médios para o MTA Angelus ( $p < 0,05$ ) e os menores valores médios para o ProRoot MTA ( $p < 0,05$ ). Não foram observadas diferenças estatisticamente significantes quando analisados os valores médios obtidos pelo MTA Repair e Biodentine, entre si ( $p > 0,05$ ). Vale lembrar que a presença de cálcio nestes materiais é essencial, visto que, a partir dele, ocorre a formação de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Quando o cimento é hidratado durante o processo de manipulação<sup>28,73,148</sup>, o  $\text{Ca(OH)}_2$  é o responsável pela alcalinização do meio e pelo efeito bioativo destes cimentos obturadores sobre os tecidos vivos, contribuindo no processo de cicatrização<sup>12,136,143</sup>.

Neste sentido Gordon et al., 1985<sup>158</sup>; trabalhando com polpas bovinas, observaram que o cálcio não é responsável pelas propriedades indutivas do  $\text{Ca(OH)}_2$ , parecendo ter apenas um efeito não específico em razão do seu pH alcalino. O papel do cálcio parece ser indireto, limitando a solubilidade do  $\text{Ca(OH)}_2$  e fazendo com que o pH alcalino não chegue a ser tóxico, visto que o pH de uma solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  está em função de sua solubilidade e constante de ionização, e uma alcalinidade muito grande pode prejudicar a vitalidade e viabilidade das células. Os íons de cálcio são capazes de estimular a expressão gênica relacionada ao osso em células da polpa dental humana, isso significa que o cálcio pode ter um papel

fundamental na diferenciação de células pulpares dentárias, em células formadoras de tecido mineralizado<sup>144,157</sup>.

Entretanto, ainda não está totalmente elucidado o mecanismo com o qual os íons de cálcio fazem a regulação da diferenciação de células pulpares dentárias em células formadoras de tecido mineralizado<sup>159</sup>. Na terapia endodôntica, o cálcio, favorece a mineralização, haja vista que reage com o gás carbônico residual e, assim, formando o carbonato de cálcio, o qual se encontra em forma cristalizada e serve de núcleo no processo de calcificação<sup>146,150</sup>. No entanto, existe um nível de pH e de liberação de cálcio ótimo, visto que um pH muito alto e uma elevada quantidade de cálcio liberado podem vir a prejudicar a migração fibroblástica e, deste modo, ocasionar efeitos prejudiciais ao processo de reparação<sup>160</sup>.

Os cimentos testados contêm diferentes porcentagens de enxofre e potássio em sua composição, o que explica uma maior ou menor liberação cálcio<sup>26</sup>. Esses conhecimentos têm impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de superfícies bioativas, capazes de mimetizar o microambiente encontrado in vivo e supostamente capazes de alterar o fenótipo celular, conduzindo a diferenciação das células osteoprogenitoras em osteoblastos e acelerando a neoformação óssea ao redor dos implantes e o processo de biomineralização<sup>161,162</sup>. Estudos desta natureza se baseiam na interação celular e também na interação célula-superfície e buscam compreender melhor os efeitos que superfícies bioativas exercem sobre os eventos iniciais do reparo ósseo, onde coexistem células inflamatórias como, por exemplo, monucleares do sangue periférico e células osteogênicas em diferentes estágios de diferenciação, favorecendo a diferenciação de osteoblastos e a produção de matriz, acelerando a velocidade e a qualidade da neoformação óssea<sup>71,163</sup>.

O hidróxido de cálcio pode modular o reparo tecidual dental através da capacidade de mobilizar componentes bio-ativos da matriz dentinária. A literatura ratifica que os efeitos benéficos do MTA podem ser atribuídos a um mecanismo análogo ao do hidróxido de cálcio. As células têm tolerância ao MTA, pois há diminuição e até desaparecimento da condensação fibrosa ao redor do material após sessenta dias de sua colocação<sup>100,164</sup>. Este é um sinalizador de que o material é incorporado aos tecidos como se fizesse parte dele, pois as células não o identificam como um corpo estranho. Esta compatibilidade com os tecidos dentais pode ser explicada em razão do material possuir na sua composição íons de cálcio e

fósforo, que são os principais constituintes destes tecidos. Além disso, o efeito do MTA sobre os osteoblastos não provoca alteração em sua morfologia<sup>165,166</sup>.

A presença de arsênio nos cimentos obturadores elaborados a base de MTA é um problema no que diz respeito à biocompatibilidade<sup>81</sup>. Embora haja a presença de uma quantidade significativa deste elemento nos diferentes tipos de materiais endodônticos<sup>28</sup>, a sua liberação no meio é pequena<sup>106</sup> e, sendo assim, um alto conteúdo deste elemento não significa sua maior liberação<sup>32,108</sup>. No presente estudo, os níveis de arsênio nos cimentos testados foram menores do que o limite de detecção da metodologia empregada e, conseqüentemente, níveis inferiores aos recomendados como seguros pela ISO 9917-1 (2007); o que também foi observado em estudo realizado por Dorileo et al., 2014b<sup>167</sup>; que verificou a presença de arsênio em cimentos a base de MTA e cimento Portland dentro dos níveis de segurança recomendados pela referida ISO.

O arsênio (As) é classificado como um metalóide, pois apresenta características tanto de um metal como de um ametal. É um elemento presente, naturalmente ou oriundo da atividade humana, no solo, na água, no ar e nos alimentos; podendo ser obtido, como subproduto, no tratamento de minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre e antimônio<sup>40,103</sup>. O As, tem a capacidade de inibir a respiração celular, e alterar a expressão genética de proteínas de estresse, reagindo com grupos sulfidrila inativando proteínas e enzimas. O seu mecanismo de ação tóxica está relacionado com o estado de oxidação deste elemento, sendo o  $As^{(3+)}$  que causa maiores reações<sup>168</sup>.

Neste sentido, ainda é importante destacar que, além do teor de arsênio, os cimentos à base de MTA podem conter outros metais pesados, tais como o manganês e o estrôncio, podendo induzir a reações inflamatórias ou alérgicas<sup>26</sup>. De-Deus et al., 2009<sup>33</sup> determinaram a quantidade de arsênio em algumas marcas comerciais do MTA e cimento Portland. As formas de arsênio  $As^{(3+)}$ ,  $As^{(5+)}$  e ácido dimetilarsênio (DMA) foram separados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLEA), sendo observado que somente o  $As^{(3+)}$  pode ser detectado. Ainda, uma quantidade mínima de arsênio detectada em amostras do Pro Root MTA<sup>®</sup> ( $3.3 \times 10^{-4}$ ) e o máximo em amostras do MTA Angelus<sup>®</sup> ( $8.6 \times 10^{-4}$ ).

Matsunaga et al., 2010<sup>31</sup> analisaram a liberação de arsênio pelo MTA branco e cinza por meio de espectrofotometria de absorção atômica e os valores

encontrados foram abaixo do preconizado, constatando-se que não há problema algum no que tange à saúde do paciente, em relação ao nível de  $As^{(3+)}$  liberados após a aplicação do MTA na terapia endodôntica. Conforme explicam Bramante et al., 2008<sup>32</sup>; qualquer cimento a base de MTA é utilizado em pequenas quantidades, isto é, menos de um grama em procedimentos clínicos endodônticos; considerando que a dose letal média para o  $As^{(3+)}$ , se administrado oralmente, é de 2-3mg/Kg do peso corporal, ou seja, a dose tóxica para um indivíduo com 70 Kg está em torno de 140-210 mg, sendo consideravelmente acima do presente no CP ou MTA utilizado nas retrobturações. Ainda segundo De-Deus et al., 2009<sup>33</sup>; como no corpo humano o envenenamento por arsênico inorgânico é letal para as doses orais acima de 60mg/Kg de massa corporal ou 60 ppm, os baixos valores de arsênico presentes nos cimentos testados não podem ser vistos como um empecilho para seu emprego clínico.

No que se refere à liberação de íons fósforo, no presente estudo, apesar deste íon ter sido detectado em todas as amostras, a concentração apresentada foi menor que o limite de detecção do equipamento ( 0,0006 g/L). Segundo o estudo realizado por Coelho et al., 2009<sup>162</sup>; a presença de íons cálcio, fósforo ou hidroxapatita mimetizam o microambiente celular podendo resultar no aumento da velocidade de deposição óssea, acelerando a mineralização da matriz; sendo, portanto, a presença de íons fósforo favorável ao processo de reparação tecidual; o que também é relatado em estudo realizado por Oliveira et al., 2007b<sup>161</sup>; onde este observou que a presença de íons cálcio e fósforo aceleram a neoformação óssea ao redor dos implantes e o processo de biomineralização.

## 7 CONCLUSÃO

No presente estudo, embora todos os cimentos testados tenham apresentado valores de solubilidade menores do que 3%, atendendo a especificação 57 da ANSI/ADA, o cimento que exibiu menores valores médios de solubilidade foi o MTA Repair HP<sup>®</sup>.

Para as avaliações de pH, todos os cimentos testados demonstraram capacidade de alcalinização do meio em relação ao tempo com um comportamento de variação do pH similar e apresentaram pH alcalino do período inicial ao final dos testes. Considerando o teste de condutividade elétrica, os cimentos testados apresentaram comportamento de variação da condutividade elétrica similar entre si, de acordo com o tempo. Não foram observadas diferenças estatisticamente significantes entre os materiais ( $p > 0,05$ ), para ambos os testes.

Nos testes de liberação de íons cálcio, arsênio e fósforo; todos os cimentos demonstraram capacidade de liberação destes íons após 24 h de imersão em água deionizada; porém, apenas o íon Cálcio não apresentou valores abaixo do limite de detecção dos testes empregados o que está associado à alcalinização e aos efeitos bioativos desses materiais em tecidos, contribuindo para o processo de reparação tecidual, sendo este ainda favorecido pela presença de íons fósforo. Com relação à concentração de arsênio presente nos cimentos testados, por terem sido demonstrados valores menores que 0,0008 mg/L, entende-se que o uso dos cimentos não demanda riscos a saúde humana.

Por fim, o cimento MTA Angelus<sup>®</sup> apresentou melhores propriedades físico-químicas que os demais cimentos testados; sendo superado pelo MTA Repair HP<sup>®</sup> apenas no teste de solubilidade, onde este apresentou os menores níveis.

## 8 REFERÊNCIAS

1. Ray HA, Trope M. Periapical status of endodontically treated teeth in relation to the technical quality of the root filling and the coronal restoration. *Int Endod J.* 1995;28(1):12-18.
2. Hargreaves K, Cohen S. *Caminhos da Polpa*. 10. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2011.
3. Estrela C. *Endodontic science*. São Paulo: Artes Médicas Dentistry, 2009.
4. Mota CCBO, Brasil CMV, Carvalho NR, Beatrice LCS, Teixeira HM, Nascimento ABL, et al. Propriedades e aspectos biológicos do Agregado Trióxido Mineral: revisão da literatura. *Rev Odont.* 2010;39(1):49-54.
5. Pires ALR, Bierhalz ACK, Moraes AM. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Quím Nova.* 2015;38(7):957-971.
6. Torabinejad M, Higa RK, Mckendry DJ, Pitt Ford TR. Dye leakage of four root end filling materials: effects of blood contamination. *J Endod.* 1994;20(4):159-163.
7. Torabinejad M, Chivian N. Clinical applications of mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 1999;25(3):197-205.
8. Gartner AH, Dorn SO. Advances in endodontic surgery. *Dent Clin N Am.* 1992;36(2):357-378.
9. Al-Haddad AY, Aziz ZACA. Bioceramic-based root canal sealers: a review. *Int Endod J.* 2016;2016(1):1-10.
10. Gandolfi MG, Siboni F, Prati C. Chemical: physical properties of TheraCal, a novel light – curable MTA – like material for pulp capping. *Int Endod J.* 2012;45(6):571-579.
11. ANSI - American National Standard Institute. Specification 57. EUA: ANSI-ADA, 2000.
12. Faleh T, Zeeshan S, Jake B. Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite. *Acta Biomat.* 2012;8(1):474–487.
13. Torabinejad M, Hong CU, Lee SJ, Monsef M, Pitt Ford TR. Investigation of mineral trioxide aggregate for root-end filling in dogs. *J Endod* 1995a;2(1):603-608
14. Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review - part I: chemical, physical and antibacterial properties. *J Endod.* 2010;36(1):16-27.
15. Camilleri J, Montesin FE, Brady K, Sweeney R, Curtis RV, Pitt Ford TR. The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mater* 2005a;21(4): 297-303.

16. Darvell B, Wu R. "MTA" – Na hydraulic silicate cement: review update and setting reaction. *Dent Mater.* 2011;27(1):407-422.
17. Witherspoon DE, Small JC, Regan JD, Nunn M. Retrospective analysis of open Apex teeth obturated with mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2008;34(1): 1171-1176.
18. Camilleri J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The chemical constitution and biocompatibility of accelerated portland cement for endodontic use. *Int Endod J* 2005b;38(11): 834-842.
19. Estrela C, Bammann LL, Estrela CR, Silva RS, Pécora JD. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. *Braz Dent J.* 2000;11(1):19-27
20. Funteas UR, Wallace JA, Fochtman FW. A comparative analysis of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Aust Endod J.* 2003;29(1):43-44.
21. Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, Brink F. Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2005;31(2):101-103.
22. Hwang YC, Kim DH, Hwang IN, Song SJ, Park YJ, Koh JT, et al. Chemical constitution, physical properties, and biocompatibility of experimentally manufactured Portland cement. *J Endod.* 2011;37(1):58-62
23. Duarte MAH, Demarchi ACCO, Yamashita JC, Kuga MC, Fraga SC. pH and calcium ion release of 2 root filling materials. *Oral Sug Oral Med Oral Patol Oral Radiol Endod.* 2003;95(3):345-347.
24. Song JS, Mante FK, Romanow WJ, Kim S. Chemical analysis of powder and set forms of Portland cement, gray ProRoot MTA, white ProRoot MTA, and gray MTA Angelus. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2006;102(6):806-815.
25. Conceição EN. *Dentística, Saúde e Estética.* 2. ed. Porto Alegre: Artmed; 2007.
26. Dammaschke T, Gerth HUV, Zuchner H, Schafer E. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two portland cements. *Dent Mat.* 2005;21(8):731-738.
27. Formosa LM, Mallia B, Camilleri J. The effect of curing conditions on the physical properties of tricalcium silicate cement for use as a dental biomaterial. *Int Endod J.* 2012;45(4):326-336.
28. Duarte MAH, Demarchi ACCO, Yamashita JC, Kuga MC, Fraga SC. Arsenic release provided by MTA and cement. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2005;99(5):648-650.
29. Porter ML, Bertó A, Primus CM, Watanabe I. Physical and chemical properties of new-generation endodontic materials. *J Endod.* 2010;36(3):524–528.

30. Marins FC, Ronconi CT, Saavedra FM, Lima ABM, Zaia AA, Moreira E JL, et al. Avaliação da citotoxicidade de dois cimentos à base de MTA: um estudo in vitro. *Rev Bras Odont.* 2017;74(1):27-30.
31. Matsunaga T, Tsujimoto M, Tawashima T, Tsujimoto Y, Fujiwara M, Ookubo A, et al. Analysis of arsenic in Gray and White mineral Trióxide Aggregates by Using Atomic Absorption Spectrometry. *J Endod.* 2010;36(12):1988-1990.
32. Bramante CM, Demarchi ACCO, de Moraes IG, Bernadineli N, Garcia RB, Spangberg LSW, et al. Presence of arsenic in different types of MTA and white and gray Portland cement. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2008;106(6):909-913.
33. De-Deus G, Souza MC, Fidel RAS, Fidel SR, Campos RC, Luna AS. Negligible expression of arsenic in some commercially available brands of Portland cement and mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2009;35(6):887-890.
34. Stanley ME. *Environmental Chemistry.* 7 ed. London: CRC Press, 2000.
35. Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemon JE. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.* 2 ed. London: Elsevier Academic Press, 2004.
36. Bosio CC, Felipe GS, Bortoluzzi EA. Subcutaneous connective tissue reactions to iRoot SP, mineral trioxide aggregate (MTA) Fillapex, DiaRoot BioAggregate and MTA. *Int Endod J.* 2014;47(1):667–674.
37. Baldi JV, Bernardes RA, Duarte MA, Ordinola-Zapata R, Cavenago BC, Moraes JC, et al. Variability of physicochemical properties of an epoxy resin sealer taken from different parts of the same tube. *Int Endod J.* 2012;45(10):915-920.
38. Lisboa EI, Silva Neto UX, Carneiro E, Fariniuk LF, Westphalen VPD. Capacidade de selamento e penetração intratubular do MTA Fillapex e do AH Plus em dentes humanos. *Revi Odont UNESP.* 2017;46(1):7-13.
39. Pilownic KJ, Gomes APN, Wang ZJ, Almeida LHS, Romano AR, Shen Y, et al. Physicochemical and Biological Evaluation of Endodontic Filling Materials for Primary Teeth. *Braz Dent J.* 2017;28(5):578-586.
40. Kaup M, Schäfer E, Dammaschke T. An in vitro study of different material properties of Biodentine compared to ProRoot MTA. *Head Face Med.* 2015;11(1):1-8.
41. Friedman S, Abitbol S, Lawrence HP. Treatment outcome in endodontics: the Toronto Study. Phase 1: initial treatment. *J Endod.* 2003;29(1):787-793.
42. Imura N, Pinheiro ET, Gomes BP, Zaia AA, Ferraz CC, Souza-Filho FJ. The outcome of endodontic treatment: a retrospective study of 2000 cases performed by a specialist. *J Endod* 2007;33(1):1278-1282.

43. Moller AJR, Fabricius L, Dahlén G, Ohman AE, Heyden G. Influence on periapical tissues of indigenous oral bacteria and necrotic pulp tissue in monkeys. *Scand J Dent Res*. 1981;89(1):475-484.
44. Nair PNR. On the causes of persistent apical periodontitis: a review. *International Endodontic Journal*. 2006;39(1):249–281.
45. Siqueira Júnior JF, Rôças IN. Clinical implications and microbiology of bacterial persistence after treatment procedures. *J Endod* 2008;34(1):1291-1301.
46. Johnson WT, Kulild JC. Obturação do sistema de canais radiculares limpos e modelados. In: Hargreaves KM, Cohen S (eds). *Caminhos da polpa*. Rio de Janeiro: Elsevier; 2011.
47. Siqueira JF Jr, Rôças IN, Lopes HP, Moreira E JL, Souza LC. Materiais obturadores. In: Lopes HP, Siqueira Jr JF (eds). *Endodontia: Biologia e Técnica*. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2015.
48. Weiger R, Heuchert T, Hahn R, Löst C. Adhesion of a glass ionomer cement to human radicular dentine. *Endod Dent Traumatol* 1995;11(1):214-219.
49. Fransen JN, He J, Glickman GN, Rios A, Shulman JD, Honeyman A. Comparative assessment of ActiV GP/Glass Ionomer sealer, Resilon/Epiphany, and Gutta- Percha/AH Plus obturation: a bacterial leakage study. *Journal of Endodontics*. 2008;34(1):725–727.
50. Mokeem-Saleh A, Hammad M, Silikas N, Qualtrough A, Watts DC. A laboratory evaluation of the physical and mechanical properties of selected root canal sealers. *Int Endod J*. 2010;43(1):882-888.
51. Savariz A, Gonzalez-Rodriguez MP, Ferrer-Luque CM. Long-term sealing ability of GuttaFlow versus Ah Plus using different obturation techniques. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2010;15(1):936-941.
52. Khedmat S, Momen-Heravi F, Pishvaei M. A comparison of viscoelastic properties of three root canal sealers. *J Dent (Tehran)*. 2013;10(1):147-154.
53. Khan S, Inamdar MN, Munaga S, Ali SA, Rawtiya M, Ahmad E. Evaluation of fracture resistance of endodontically treated teeth filled with gutta-percha and resilon obturating material: An In Vitro Study. *J Int Oral Health*. 2015;7(1):21-25.
54. Mohammadi Z, Jafarzadeh H, Shalavi S, Bhandi S, Kinoshita J. Resilon: Review of a New Material for Obturation of the Canal. *J Contemp Dent Pract* 2015;16(1):407-414.
55. Grossman LI. Physical properties of root canal cements. *J Endod*. 1976;2(1):166-175.
56. Zytkevitz E, Lima JL, Bley J. Tempo de presa e escoamento de alguns cimentos obturadores de canais radiculares. *Odont Mod*. 1985;12(1):32-41.

57. Hauman CH, Love RM. Biocompatibility of dental materials used in contemporary endodontic therapy: a review. Part 1. Intracanal drugs and substances. *Int Endod J.* 2003a;36(1):75-85.
58. Ørstavik D. Materials used for root canal obturation: technical, biological and clinical testing. *Endod Topics.* 2005;12(1):25-38.
59. Barbosa AVH, Cazal C, Nascimento DCA, Valverde DFS, Valverde RS, Sobral APV. Propriedades do cimento portland e sua utilização na odontologia: revisão de literatura. *Pesq Bras Odontop e Clín Integ.* 2007;7(1):89-94.
60. Branstetter J, Von Fraunhofer JA. The Physical properties and sealing action of endodontic sealer cements: a review of the literature. *J Endod.* 2006;32(5):25-28.
61. Duarte MAH, Weckwerth PH, Weckwerth ACVB, Kuga MC. Avaliação da contaminação do MTA Angelus e do cimento de Portland. *J Bras Clin Odontol Integr.* 2002;6(32):155-157.
62. Bernabé PF, Gomes-Filho JE, Rocha WC, Nery MJ, Otoboni-Filho JÁ, Dezan-Junior E. Histological evaluation of MTA as a root-end filling material. *Int Endod J.* 2007;40(10):758-765.
63. Minotti PG. Avaliação microscópica da reação tecidual em subcutâneo de rato frente a cimentos Portland contendo diferentes concentrações de arsênio. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Odontológicas Aplicadas) - Faculdade de Odontologia de Bauru. Bauru: Universidade de São Paulo, 2011.
64. Haapasalo M, Parhar M, Huang X, Wei X, Lin J, Shen Y. Clinical use of bioceramic materials. *Endod Topics.* 2015;32(1):97-117.
65. Guneser MB, Akbulut MB, Eldeniz AU. Effect of various endodontic irrigants on the push-out bond strength of biodentine and conventional root perforation repair materials. *J Endod.* 2013;39(1):380-384.
66. Sinhoreti MAC, Vitti RP, Sobrinho LC. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. *Rev APCD.* 2013;67(3):178-186.
67. Anusavice JK, Shen C, Rawls HR. *Phillips Materiais Dentários.* São Paulo: Saunders elsevier, 2013.
68. Thamaraiselvi TV, Rajeswari S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials: a review. *Trends Biomater. Artif. Organs.* 2004;18(1):9-17.
69. Hench L, Polak J. Third generation biomedical materials. *Science.* 2002;295(5557):1014-1017.
70. Chemim H, Dantas WCF, Crepaldi MV, Burger RC. Técnicas de obturação endodônticas. *Rev FAIPE.* 2013;3(2):30-58.

71. Parirokh M, Askarifard S, Mansouri S, Haghdoost AA, Raof M, Torabinejad M. Effect of phosphate buffer saline on coronal leakage of mineral trioxide aggregate. *J Oral Scien.* 2009;51(2):187-191.
72. Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate; a comprehensive literature review - part III: clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *J Endod.* 2010;36(3):400-413.
73. Holland R, Souza V, Mérida DRJ, Murata SS. Agregado Trióxido Mineral (MTA): composição, mecanismo de ação, comportamento biológico e emprego clínico. *Rev Ciên Odont.* 2002;5(5):7-21.
74. Grech L, Mallia B, Camilleri J. Investigation of the physical properties of tricalcium silicate cement-based root-end filling materials. *Dent Mater.* 2013;29(2):20-28.
75. Gonçalves JL, Viapiana R, Miranda CE, Borges AH, Cruz Filho AM. Evaluation of physico-chemical properties of portland cements and MTA. *Braz Oral Res.* 2010;24(3):277-283.
76. Silva EJ, Perez R, Valentim RM, Belladonna FG, De-Deus GA, Lima IC, et al. Dissolution, dislocation and dimensional changes of endodontic sealers after a solubility challenge: a micro-CT approach. *Int Endod J.* 2017;50(1):407-414.
77. Cintra LTA, Benetti F, Azevedo Queiroz ÍO, Araújo Lopes JM, Penha de Oliveira SH, Sivieri Araújo G, et al. Cytotoxicity, Biocompatibility, and Biomineralization of the New High-plasticity MTA Material. *J Endod.* 2017;43(5):774-778.
78. Longo BC, Paula TNP, Amorim EMP. MTA e Cimento Portland: uma revisão de literatura. *Rev Inic Cient Univ Vale do Rio Verde.* 2018;9(1):33-40.
79. Oliveira MG, Xavier CB, Demarco FF, Pinheiro ALB, Costa AT, Pozza DH. Comparative Chemical Study of MTA and Portland Cements. *Braz Dent J.* 2007a;18(1):3-7.
80. Komabayashi T, Spangberg LSW. Comparative analysis of the particle size and shape of commercially available mineral trioxide aggregates and Portland cement: a study with a flow particle image analyser. *J Endod.* 2008;34(1):94-98.
81. Islam I, Chng H, Yap A. Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and Portland cement. *J Endod.* 2006;32(3):193-197.
82. Rao A, Shenoy R. Mineral Trioxide Aggregate- A Review. *J Clin Pediat Dent.* 2009;34(1):1-8.
83. Bortoluzzi EA, Broon NJ, Duarte MAH, Demarchi ACCO, Bramante CM. The use of a setting accelerator and its effect on pH and calcium ion release of Mineral Trioxide Aggregate and White Portland Cement. *J Endod.* 2006;32(12):1194-1197.

84. Camilleri J. Evaluation of the physical properties of an endodontic Portland cement incorporating alternative radiopacifiers used as root-end filling material. *Int Endod J.* 2010;43(3):231-240.
85. Schwartz RS, Mauger M, Clement DJ, Walker WA. Mineral trioxide aggregate: a new material for endodontics. *J Am Dent Ass.* 1999;130(7):967-975.
86. Stanley HR. Pulp capping: conserving the dental pulp – Can it be done? Is it worth it? *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 1989;68(1):628–639.
87. Menezes R, Bramante CM, Garcia RB, Letra A, Carvalho VG, Carneiro E, et al. Microscopic analysis of dog dental pulp after pulpotomy and pulp protection with mineral trioxide aggregate and white Portland cement. *J Appl Oral Sci.* 2004;12(2):104-107.
88. Costa BC, Campos CN, Duarte MAH, Chaves MGAM, Grizzo LT, Tanomaru-Filho M. Análise físico-química do MTA e do cimento Portland associado a quatro diferentes radiopacificadores. *Rev Odont UNESP.* 2014;43(4):228-235.
89. Amaral M. The potential of novel primers and universal adhesives to bond to zirconia. *J. Dent.* 2014;42(1):90-98.
90. Valera MC, Anbinder AL, Leonardo MR, Parizoto NA, Kleinke MU. Cimentos endodônticos: análise morfológica imediata e após seis meses utilizando microscopia de força atômica. *Braz Oral Res.* 2000;14(3):199-204.
91. Budig CG, Eleazer PD. In vitro comparison of the setting of dry ProRoot MTA by moisture absorbed through the root. *J Endod.* 2008;34(6):712–714.
92. Oliveira IR, Pandolfelli VC. Propriedades e bioatividade de um cimento endodôntico à base de aluminato de cálcio. *Ass Bras Cer.* 2011;57(1):364-370.
93. Murugan R, Ramakrishna S. Development of nanocomposites for bone grafting. *Comp Scien Tech.* 2005;65(1):2385–2406.
94. Gomes-Filho JE, de Faria MD, Bernabé PF, Nery MJ, Otoboni-Filho JA, Dezan-Júnior E, et al. Mineral trioxide aggregate but not light-cure mineral trioxide aggregate stimulated mineralization. *J Endod.* 2008;34(1):62-65.
95. Linhares GS, Cenci MS, Knabach CB, Oliz CM, Vieira MA, Ribeiro AS, et al. Evaluation of pH and calcium ion release of a dual-cure Bis-EMA/MTA-based root-end filling material. *J Endod.* 2013;39(12):1603-1606.
96. Zanchi CH, Munchow EA, Ogliari FA, Chersoni S, Prati C, Demarco FF, et al. Development of experimental hema-free three-step adhesive system. *J Dent.* 2010;38(6):503-508.
97. Pompeu LLMF, Santos GL, Pandolfelli VC, Oliveira IR. Aluminatos de cálcio e seu potencial para aplicação em endodontia e ortopedia. *Ass Bras Cer.* 2013;59(350):216-224.

98. Priyanka SRV. A literature review of root-end filling materials. *J Dent Med Scien.* 2013;9(4):20-25.
99. Felman D, Parashos P. Coronal tooth discoloration and white mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2013;39(4):484-487.
100. ANGELUS - Industria de produtos odontológicos. Disponível em <http://www.angelus.ind.br/>.
101. Hayes M, DaMata C, Tada S, McKenna G, Cole M, Burke FM, et al. Evaluation of Biodentine™ in the restoration of root caries: a randomized controlled trial. *JDR Clin Transl Research.* 2016;1(1):51-58.
102. Felipe WT, Felipe MCS, Rocha MJC. The effect of mineral trioxide aggregate on the apexification and periapical healing of teeth with incomplete root formation. *Int Endod J.* 2006;39(1):2-9.
103. Feldmann J. An appetite for arsenic. *J Braz Chem Soc.* 2010; 37(1):31-32.
104. Lessa FCR, Aranha AMF, Hebling J, Costa CAS. Cytotoxic effects of White-MTA and MTA-Bio cements on odontoblast-like cells (MDPC-23). *Braz Dent J.* 2010;21(1):24-31.
105. De-Deus G, Reis C, Fidel S, Fidel R, Paciornik S. Dentin demineralization when subjected to BioPure MTAD: a longitudinal and quantitative assessment. *J Endod.* 2007;33(11):1364-1368.
106. Rajasekharan S, Martens LC, Cauwels RGE, Anthonappa RP, Verbeeck RMH. Biodentine™ material characteristics and clinical applications: a 3 year literature review and update. *Eur Arch Paediatr Dent.* 2018;19(1):1-22.
107. Uhrich JM, Moser JB, Heuer MA. The rheology of selected root canal sealer cements. *J Endod.* 1978;4(12):373-379.
108. Duarte MAH, Minotti PG, Rodrigues CT, Zapata RO, Bramante CM, Tanomaru Filho M, et al. Effects of radiopacifying agents on the physicochemical properties of white portland cement and white mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2012a;38(3):394-397.
109. Hungaro Duarte MA, de Oliveira El Kadre GD, Vivan RR, Guerreiro Tanomaru JM, Tanomaru Filho M, de Moraes IG. Radiopacity of Portland cement associated with different radiopacifying agents. *J Endod* 2009;35(1):737-740.
110. Gomes Cornelio AL, Salles LP, Campos da Paz M, Cirelli JA, Guerreiro Tanomaru JM, Tanomaru Filho M. Cytotoxicity of Portland cement with different radiopacifying agents: a cell death study. *J Endod* 2011;37(1):203-210.
111. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 2012,1360 pp. ISBN 978-087553-013-0 <http://www.standardmethods.org/>

112. Gandolfi MG, Siboni F, Primus CM, Prati C. Ion Release, Porosity, Solubility, and Bioactivity of MTA Plus Tricalcium Silicate. *J Endod.* 2014;40(10):1632-1637.
113. Eldeniz AU, Hadimli HH, Ataoglu H, Ørstavik D. Antibacterial Effect of Selected Root-End Filling Materials. *Journal of Endodontics.* 2006;32(4):345-349.
114. Silva GF, Bosso R, Ferino RV, Tanomaru-Filho M, Bernardi MI, Guerreiro-Tanomaru JM, et al. Microparticulated and nanoparticulated zirconium oxide added to calcium silicate cement: evaluation of physicochemical and biological properties. *J Biomed Mater Res A.* 2014;102(1):4336-4345.
115. Guerreiro JM, Spin-Neto R, Chávez Andrade GM, Berbert FLCV, Tanomaru-Filho M. Solubility and bacterial sealing ability of MTA and root-end filling materials. *J Appi Oral Sci.* 2016;24(2):121-5.
116. Lee YL, Lee BS, Lin FH, et al. Effects of physiological environments on the hydration behavior of mineral trioxide aggregate. *Biomaterials* 2004;25:787-93.
117. Torabinejad M, Watson TF, Pitt Ford TR. Sealing ability of an MTA when used as a root end filling material. *J Endod* 1993;19:591-5.
118. Keiser K, Johnson CC, Tipton DA. Cytotoxicity of mineral trioxide aggregate using human periodontal ligament fibroblasts. *J Endod* 2000;26:288-91.
119. Bortoluzzi EA, Broon NJ, Bramante CM, Fellipe WT, Tanomaru Filho M, Esberard RM. The influence of calcium chloride on the setting time, solubility, disintegration, and pH of Mineral Trioxide Aggregate and white portland cement with a radiopacifier. *J Endod.* 2009;35(4):550-4.
120. Vivian RR, Guerreiro-Tanomaru JM, Bosso-Martelo R, Costa BC, Duarte MAH, Tanomaru-Filho M, et al. Push-out Bond Strength of Root-end Filling Materials. *Braz. Dent. J.* 2016;27(3):332-335.
121. Chng HK, Islam I, Yap AU, Tong YW, Koh ET. Properties of a new root-end filling material. *J Endod.* 2005;31(9):665-668.
122. Bernabé PFE, Holland R. Cirurgia pararendodôntica: como praticá-la com embasamento científico. In Estrela C. *Ciência Endodôntica* 2. ed. São Paulo: Artes Médicas, 2004.
123. Galarça AD, Rosa WLO, Silva TM, Lima GS, Carreño NLV, Pereira TM, et al. Physical and Biological Properties of a High-Plasticity Tricalcium Silicate Cement. *BioMed Res Int.* 2018;2018(1):1-6.
124. Guimarães BM, Prati C, Duarte MAH, Bramante CM, Gand MG. Physicochemical properties of calcium silicate-based formulations MTA Repair HP and MTA Vitalcem. *J Appl Oral Sci.* 2018;26(1):1-8.
125. Ørstavik D. Endodontic filling materials. *Endodontic Topics.* 2014;31(1):53-67.

126. Borges AH, Pedro FL, Miranda CE, Semenoff-Segundo A, Pécora JD, Filho AM. Comparative study of physico-chemical Properties of MTA-Based and Portland Cements. *Acta Odontol Latinoam*. 2010;23(3):175-181.
127. Estrela C, Sousa-Neto MD, Guedes OA, Alencar AH, Duarte MA, Pécora JD. Characterization of calcium oxide in root perforation sealer materials. *Braz Dent J*. 2012b;23(5):539-546.
128. Fridland M, Rosado R. Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios. *J Endod*. 2003;29(12):814-817.
129. Sarkar NK, Caicedo R, Ritwik P, Moiseyeva R, Kawashima I. Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate. *J Endod*. 2005;31(2):97-100.
130. Reszka P, Nowicka A, Lipski M, Dura W, Drozdziak A, Wozniak K. A Comparative Chemical Study of Calcium Silicate-Containing and Epoxy Resin-Based Root Canal Sealers. *Biomed Res Int*. 2016;1(1):1-8.
131. Regalado DF, Canova GC, Menezes R, Oliveira RC, Brunini SHS, Silva TL, et al. Análise da variação de pH entre cimentos MTA e Portland em diferentes períodos de tempo. *Bras Oral Res*. 2002;16(1):229.
132. Wiltbank KB, Schwartz SA, William G, Schindler WG. Effect of selected accelerants on the physical properties of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *J Endod*. 2007;33(10):1235-1238.
133. Duarte MAH, Alves de Aguiar K, Zeferino MA, Vivian RR, Ordinola-Zapata R, Tanomaru-Filho M, et al. Evaluation of the propylene glycol association on some physical and chemical properties of mineral trioxide aggregate. *International Endodontic Journal*. 2012b;45(1):565-570.
134. Santos AD, Moraes JCS, Araújo EB, Yukimitu K, Valério Filho WV. Physico-chemical properties of MTA and a novel experimental cement. *Int Endod J*. 2005;38(7):443-447.
135. Vasconcelos BC, Bernardes RA, Cruz SM, Duarte MA, Padilha Pde M, Bernardineli N, et al. Evaluation of pH and Calcium ion release of new root-end filling materials. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*. 2009;108(1):135-139.
136. Fridland M, Rosado R. MTA solubility: a long term study. *J Endod*. 2005;31(5):376-379.
137. Siqueira JF. Aetiology of root canal treatment failure: why well-treated teeth can fail. *Int Endod J*. 2001;34(1):1-10.
138. Waltimo TM, Sen BH, Meurman JH, Ørstavik D, Haapasalo MP. Yeasts in apical periodontitis. *Crit Rev Oral Biol Med* 2003;14(2):128-137.

139. Siqueira JF, Rocas IN. Polymerase chain reaction-based analysis of microorganisms associated with failed endodontic treatment. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2004;97(1):85-94.
140. Sjögren L, Figdor D, Persson S, Sundqvist L. Influência da infecção no momento do preenchimento radicular no desfecho do tratamento endodôntico de dentes com periodontite apical. 1997;30(5):297-306.
141. Gomes BPFA, Souza SFC, Ferraz CCR, Teixeira FB, Zaia AA, Valdrighi L, et al. Effectiveness of 2% chlorhexidine gel and calcium hydroxide against *Enterococcus faecalis* in bovine root dentine in vitro. *Int Endod J.* 2003;36(1):267-275.
142. Weckwerth PH, Zapata Ro, Vivian RR, Tanomaru-Filho M, Maliza AG, Duarte MA. In Vitro Alkaline pH Resistance of *Enterococcus faecalis*. *Braz Dent J.* 2013;24(5):474-476.
143. Estrela C, Sydney GB, Bammann LL, Felipe Junior O. Estudo do efeito biológico do pH na atividade enzimática das bactérias anaeróbicas. *Rev Facul Odont Bauru.* 1994;2(4):31-38.
144. Mizuno M, Banzai Y. Calcium ion release from calcium hydroxide stimulated fibronectin gene expression in dental pulp cells and the differentiation of dental pulp cells to mineralized tissue forming cells by fibronectin. *Int Endod J.* 2008;41(11):933-938.
145. Chang SW, Lee SY, Kang SK, Kum KY, Kim EC. In vitro biocompatibility, inflammatory response, and osteogenic potential of 4 root canal sealers: Sealapex, Sankin apatite root sealer, MTA Fillapex, and iRoot SP root canal sealer. *J Endod.* 2014;40(10):1642-1648.
146. Seux D, Couble ML, Hartmann DJ, Gauthier JP, Magloire H. Odontoblast-like cytodifferentiation of human dental pulp cells in vitro in the presence of a calcium hydroxide-containing cement. *Arch Oral Biol.* 1991;36(2):117-128.
147. Silva EJNL, Rosa TP, Herrera DR, Jacinto RC, Gomes BP, Zaia AA. Evaluation of cytotoxicity and physicochemical properties of calcium silicate – based endodontic sealer MTA Fillapex. *J Endod.* 2013;39(2):274-277.
148. Tronstad L, Andreasen JO, Hasselgren G, Kristerson L, Riis I. pH changes in dental tissues after root canal filling with calcium hydroxide. *J Endod.* 1981;7(1):17-21.
149. Esberard RM, Carnes DL, Del Rio CE. pH changes at the surface of root dentin when using root canal sealers containing calcium hydroxide. *J Endod.* 1996;22(8):399-401.
150. Masterton WL, Hurley CN. *Chemistry: principles & reactions.* Saunders College Publishing, 1989.

151. Morgental RD, Vier-Pelisser FV, Oliveira SD, Antunes FC, Cogo DM, Kopper PM. Antibacterial activity of two MTA-based root canal sealers. *Int Endod J*. 2011;44(12):1128-1133.
152. Vitti RP, Prati C, Silva EJ, Sinhoreti MA, Zanchi CH, de Souza e Silva MG, et al. Physical properties of MTA Fillapex sealer. *J Endod*. 2013;39(7):915-918.
153. Dorileo MCGO, Pedro FLM, Bandeca MC, Guedes OA, Villa RD, Borges AH. Comparative Analysis of Selected Physicochemical Properties of Pozzolan Portland and MTABased Cements. *Int Sch Res Notices*. 2014a;39(3):1-7.
154. Fukunaga D, Barberini AF, Shimabuko DM, Morilhas C, Belardinelli B, Akabane CE. Utilização do agregado de trióxido mineral (MTA) no tratamento das perfurações radiculares: relato caso clínico. *Rev Odont Univ SP*. 2007;19(3):347-353.
155. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Thomson Learning,2006.
156. Torabinejad M, White DJ, inventors. Loma Linda University, assignee. Tooth filling material and method of use. US patent 5415547.1995b
157. Gandolfi MG, Taddei P, Siboni F, Modena E, Ciapetti G, Prati C. Development of the foremost light-curable calcium-silicate MTA cement as root-end in oral surgery. Chemical-physical properties, bioactivity and biological behaviour. *Dent Mat*. 2011;27(1):134-157.
158. Gordon TM, Ranly DM, Boyan BD. The effects of calcium hydroxide on bovine pulp tissue: variations in pH and calcium concentration. *J Endod*. 1985;11(4):156-160.
159. Rashid F, Shiba H, Mizuno N, Mouri Y, Fujita T, Shinohara H, et al. The effect of extracellular calcium ion on gene expression of bone-related proteins in human pulp cells. *J Endod*. 2003;29(1):104-107.
160. Lengheden, A. Influence of pH and calcium on growth and attachment of human fibroblasts in vitro. *Eur J Oral Sci*. 1994;102(2):130-136.
161. Oliveira PT, Zalzal SF, Beloti MM, Rosa AL, Nanci A. Enhancement of in vitro osteogenesis on titanium by chemically produced nanotopography. *J Biom Mat Research*. 2007b;80(1):554-564.
162. Coelho PG, Granjeiro JM, Romanos GE, Suzuki M, Silva NR, Cardaropoli G, et al. Basic research methods and current trends of dental implant surfaces. *J Biomed Mat Research*. 2009;88(2):579-596.
163. Parirokh M, Torabinejad M, Dummer PM. Agregado trióxido mineral e outros cimentos endodônticos bioativos: uma visão geral atualizada - parte I: terapia pulpar vital. *Int Endod J*. 2018;51(2):177-205.
164. Ruiz PA. Agregado de Trióxido Mineral (MTA): Uma nova perspectiva em endodontia. *Rev Bras Odont*. 2003;60(1):33-35.

165. Tomson PL, Grover LM, Lumley PJ, Sloan AJ, Smith AJ, Cooper PR. Dissolution of bio-active dentine matrix components by mineral trioxide aggregate. *J Dent*. 2007;35(8):636-642.
166. Kowalski R, Kopper PMP, Tartarotti E, Figueiredo JAP, Bier CA. Estudo comparativo da resposta histológica ao implante submucoso em ratos de cimento agregado trióxido mineral (MTA) de duas marcas comerciais. *Rev Odont Clín-Cient*. 2004;3(1):17-24.
167. Dorileo MCGO, Bandeca MC, Pedro FLM, Volpato LER, Guedes AO, Villa RD, et al. Analysis of Metal Contents in Portland Type V and MTA-Based Cements. *Sci World J*. 2014b;2014(1):1-7.
168. Azevedo FA, Chazin AAM. *Metais: Gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Atheneu, 2003.
169. Carvalho MGP, Perez WB, Matter SB, Blaya DS, Anhald AC. Apicetomia seguida de obturação retrógrada com Agregado Trióxido Mineral (MTA): relato de caso clínico. *Rev Endod Pesq Ens*. 2005;1(2):1-8.
170. Camilleri J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J*. 2007;40(6):462-470.
171. Valentim RM, Silva LMM, Silva CC, Carvalho NK, Vieira VTL, Silva EJNL. Revisão de literatura das propriedades físico-químicas e biológicas de um cimento à base de silicato de cálcio. *Rev Bras Odont*. 2016;73(3):237-241.
172. Rossi AM, Terra J, Mavropoulos E, Moreira EL. A ciência e a tecnologia das biocerâmicas. *Rev CBPF*. 2000; 1(1):54-56.
173. Lv F, Zhu L, Zhang J, Yu J, Cheng X, Peng B. Evaluation of the in vitro biocompatibility of a new fast-setting ready-to-use root filling and repair material. *Int Endod J*. 2017;50(6):540-548.
174. Amoroso-Silva PA, Guimarães BM, Marciano MA, Duarte MA, Cavenago BC, Ordinola-Zapata R, et al. Microscopic analysis of the quality of obturation and physical properties of MTA Fillapex. *Microsc. Res. Tech*. 2014;77(12):1031-1036.
175. Camilleri J, Sorrentino F, Damidot D. Investigation of the hydration and bioactivity of radiopacified tricalcium silicate cement, Biodentine and MTA Angelus. *Dent Mat*. 2013;29(5):580-593.
176. Guastaldi AC, Aparecida AH. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Quím Nov*. 2010;33(6):1352-1358.
177. Hench LL. Bioceramics. *J Am Cer Soc*. 1998;81(7):1705-1728.
178. Camargo NHA, Delima AS, Aguiar JF, Gemelli E, Tomiyama M. Synthesis and characterization of nanostructures calcium phosphates powders and calcium phosphates/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  nanocomposites. *J Adv Mater*. 2009;41(3):33-43.
179. Aitasalo KM, Peltola MJ. Bioactive glass hydroxyapatite in fronto-orbital defect reconstruction. *Plast Reconstr Surg*. 2007;120(7):1963-1972.

180. Rogers GF, Greene AK. Autogenous bone graft: basic science and clinical implications. *J Craniofac Surg.* 2012;23(1):323-327.
181. Kovarik RE, Haubenreich JE, Gore D. Glass Ionomer Cements: A Review of Composition, Chemistry and Biocompatibility as a Dental and Medical Implant Material. *J Long Term Eff Med Implants.* 2005;15(6):655–671.
182. Oréfice RL, Pereira MM, Mansur HS. *Biomateriais: fundamentos e aplicações, Cultura Médica: Rio de Janeiro, 2006.*
183. Vallet-Regí, M. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials. *Comp Rend Chim J.* 2010;13(1):174–185.
184. Hench LL, Wilson J. *An Introduction to Bioceramics.* Singapore: World Scientific Publish Co. Pte. Ltd., 1993.
185. Vallet-Regí M, González-Calbet JM. Calcium Phosphate as Substitution of Bone Tissues. *Prog Solid State Chem J.* 2004;32(1):1-31.
186. Vallet-Regí M, Salinas AJ. Bioactive ceramics: from bone grafts to tissue Engineering. *RSC Adv.* 2013;3(28):11116-11131.
187. Volkmer TM, Santos IA. Influência do tempo de indução nas propriedades de hidroxiapatita porosa obtida por gelcasting de espumas. *Assoc Bras Cer.* 2007;53(328):429-435.
188. Koch K, Brave D. Bioceramic technology- the game changer in Endodontics. *Endod Prac.* 2009;12(1):7-11.
189. Camilleri J, Kralj P, Veber M, Sinagra E. Characterization and analyses of acid: extractable and leached trace elements in dental cements. *Intern Endod J.* 2012;45(8):737-743.
190. Sousa-Neto MD, Guimarães LF, Saquy PC, Pécora JD. Effect of different grades of gum rosins and hydrogenated resins on the solubility, disintegration, and dimensional alterations of Grossman cement. *J Endod.* 1999;25(7):477-480.
191. Schafer E, Zandbiglari T. A comparison of the effectiveness of chloroform and eucalyptus oil in dissolving root canal sealers. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2002;93(1):611-616.
192. Souza RA. Análise crítica do papel da obturação no tratamento endodôntico. *J Bras Endod.* 2006;6(23):29-39.
193. Ørstavik D. Materials used for root canal obturation: technical, biological and clinical testing. *Endod Topic.* 2005;12(1):25-38.
194. Donnelly A, Sword J, Nishitani Y, Yoshiyama M, Agee K, Tay FR, et al. Water sorption and solubility of methacrylate resin-based root canal sealers. *J Endod.* 2007;33(8):990-994.
195. Wu MK, Wesselink PR, Boersma J. A 1-year follow-up study on leakage of four root canal sealers at different thicknesses. *Intern Endod J.* 1995;28(4):185-189.
196. Bin CV, Valera MC, Camargo SE, Rabelo SB, Silva GO, Balducci I, et al. Cytotoxicity and genotoxicity of root canal sealers based on mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2012;38(4):495-500.

197. INTERNATIONAL STANDARTIZATION ORGANIZATION DENTISTRY. Whater-based cement- parte 1: powder/liquid acid-base cements: ISO 9917-1. Switzerland, 2003.
198. Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Monsef M, Pitt Ford TR. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. J Endod 1995b; 21(1):349-353.
199. Camilleri J. Evaluation of selected properties of mineral trioxide aggregate sealer cement. J Endod 2009;35(1):1412–1417.