



• U • C • FMUC FACULDADE DE MEDICINA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Mestrado Integrado em Medicina Dentária

Propriedades físico-químicas do MTA *versus* Cimento de Portland

Inês Martins

Orientador: Mestre Paulo Palma

Co-Orientador: Engenheiro Ângelo Oliveira

Coimbra, 2012

Propriedades físico-químicas do MTA *versus* Cimento de Portland

Inês Martins*, Paulo Palma**, Ângelo Oliveira***

*Aluna do 5º ano do Mestrado Integrado em Medicina Dentária da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra

**Assistente Convidado do Mestrado Integrado em Medicina Dentária da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra

***Engenheiro Civil, Unibetão S.A.

Endereço: Inês Raquel da Silva Martins, Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal (inesraquel8@gmail.com)

Resumo

O agregado de trióxido mineral tornou-se num material de excelência na prática clínica de Medicina Dentária, dadas as suas variadas vantagens em relação aos materiais já existentes. Tendo em conta que apresenta como componente *major* o cimento de Portland, que partilha a maioria dos seus constituintes e algumas das suas propriedades físicas, tem surgido na literatura a tentativa de utilizar como seu substituto, de forma a ultrapassar algumas das limitações que lhe estão inerentes. O objetivo deste estudo é fazer uma análise das propriedades físicas e químicas do agregado de trióxido mineral e do cimento de Portland, de acordo com a informação obtida na literatura, avaliando a possibilidade da futura utilização do cimento de Portland em Medicina Dentária. Esta revisão da literatura engloba-se num projeto que visa a purificação de cimento de Portland português, no intuito de desenvolvimento de uma base de um novo cimento para utilização em Medicina Dentária. Para tal, foi realizada uma pesquisa bibliográfica nas bases de dados primárias *PubMed* e *EBSCO* com as palavras-chave “MTA”, “mineral trioxide aggregate”, “Portland cement”, “chemical and physical properties” e “composition” e limite temporal de 2000 a 2012, recorrendo-se a critérios de inclusão e exclusão. Procedeu-se também a uma pesquisa manual na bibliografia dos artigos selecionados. De acordo com a informação obtida, concluiu-se que o cimento de Portland apresenta uma composição bastante similar ao agregado de trióxido mineral, exceto pela ausência de iões potássio e presença de óxido de bismuto neste último. Quanto às

propriedades, o cimento de Portland apresenta maior percentagem de resíduos e partículas mais heterogêneas e de maiores dimensões, bem como uma menor porosidade, microdureza e resistência à compressão.

Em conclusão, embora em diversos parâmetros físicos e químicos haja uma convergência das características dos materiais em revisão, são inequivocamente necessários mais estudos para avaliar a possibilidade da utilização do cimento de Portland purificado como base para o surgimento de um novo material.

Palavras-chave: MTA, cimento de Portland, composição, propriedades físico-químicas.

Abreviaturas

MTA: *mineral trioxide aggregate*, agregado de trióxido mineral

CP: cimento de Portland

GMTA: agregado de trióxido mineral cinzento

WMTA: agregado de trióxido mineral branco

GCP: cimento de Portland cinzento

WCP: cimento de Portland branco

1. Introdução	4
2. Materiais e Métodos:.....	5
3. Propriedades químicas	6
3.1 Métodos de fabrico.....	6
3.2 Reação de Presa	7
3.3 Composição	9
4. Propriedades físicas.....	15
4.1 Rácio pó-líquido	16
4.2 Tamanho e forma das partículas	16
4.3 Porosidade.....	21
4.4 Solubilidade	23
4.5 pH	24

4.6	Radiopacidade	25
4.7	Tempo de presa	28
4.8	Coeficiente de expansão	29
4.9	Resistência à compressão / tração / flexão	30
4.10	Microdureza	31
5.	Conclusões	32

1. Introdução

O ProRoot® MTA (agregado de trióxido mineral) surgiu em 1993, após pesquisas desenvolvidas por Mahmoud Torabinejad e seus colaboradores na Universidade de Loma Linda, Estados Unidos da América [1–3]. Desde então, ganhou uma importância crescente na Medicina Dentária contemporânea e tornou-se num material de excelência a ser usado na prática clínica, especialmente em Endodontia.

O MTA é caracterizado como sendo um “cimento hidráulico” [2,4] pois ganha presa ou endurece em meios com água, tendo sido desenvolvido a partir do cimento de Portland tipo I [5–10]. Embora exista uma miríade de marcas comerciais, a constituição base do MTA permanece idêntica, com algumas alterações em termos de composição e proporção dos seus componentes e também em algumas propriedades físico-químicas.

Na generalidade, apresenta-se sob a forma de um pó fino, ao qual é necessário adicionar uma solução aquosa, (água destilada ou soro fisiológico), mantendo as proporções recomendadas pelo fabricante, que determina um rácio pó-líquido de 3:1 [2,3,11–13]. Esta reação de hidratação permite que surjam novos compostos, transitórios ou não, e que diferem dos constituintes do pó não hidratado, condicionando o comportamento do cimento [2]. A hidratação destes materiais é fulcral para o seu comportamento futuro, sendo que uma quantidade adequada de humidade deverá estar presente, quer seja fornecida pelo utilizador ou proveniente dos próprios tecidos circundantes à estrutura dentária [2,11].

O MTA, devido às suas características químicas, físicas e biológicas, apresenta vantagens em termos de biocompatibilidade [2,9,13–18], propriedades antimicrobianas [5,9,12,18], prevenção da microinfiltração [9,12,15,18], capacidade indutora da formação de tecidos duros (dentinogénica, cementogénica e osteogénica) [2,9,14,19], sendo considerado um material de referência para várias situações, tais como proteções pulpares diretas, pulpotomias, apexificação, apexogénese, perfurações de furca e laterais e reabsorções [13,17,19]. No

entanto, e embora as suas vantagens o tornem um material de referência, o MTA apresenta-se como um cimento com um elevado custo, cuja manipulação envolve algumas dificuldades e que apresenta algumas características físicas desfavoráveis, tais como o tempo de presa elevado, baixa resistência à compressão, pigmentação da estrutura dentária e sensibilidade a meios com pH baixo [1,2,12,20–22].

Por outro lado, o Cimento de Portland (CP) utilizado em construção civil é uma combinação química de cálcio, sílica e alumínio que passa por complexos procedimentos industriais, dando origem a uma substância ligante de baixo custo e pouco purificada. Embora este cimento seja o componente *major* do MTA [1,5,7], quando não purificado, apresenta algumas características que podem condicionar o seu uso em humanos, tais como o elevado conteúdo de metais pesados [6,12,23], fraca radiopacidade [10,15,24–28], grande capacidade de expansão [4,12,15], heterogeneidade no tamanho das partículas [3,12,24,29,30], solubilidade aumentada [12,24] e composição variável [4,6,12], consoante a pedra calcária e os combustíveis/aditivos utilizados no seu fabrico. No entanto, partilha com o MTA algumas das propriedades antimicrobianas e capacidade de prevenção da microinfiltração [4,24,29] que, a par do baixo custo do CP [12,15], conduz a que vários estudos sejam efetuados no âmbito de o utilizarem como possível alternativa ao MTA.

Assim sendo, este estudo tem como principal objetivo fazer uma abordagem às propriedades químicas e físicas do agregado de trióxido mineral (ProRoot[®] MTA) e do cimento de Portland, de forma a reunir alguma da informação existente na literatura.

2. Materiais e Métodos:

Foram utilizadas as bases de dados primárias *PubMed* e *EBSCO*, fazendo-se uma pesquisa com as palavras-chave “MTA”, “mineral trioxide aggregate”, “Portland cement”, “chemical and physical properties” e “composition”, com limite temporal de 2000 a 2012. Foram encontrados 85 artigos, dos quais se selecionaram 36, de acordo com os critérios de inclusão e exclusão criados. Procedeu-se também a uma pesquisa manual na bibliografia dos artigos escolhidos, de forma a incluir artigos com relevância e que não foram identificados na pesquisa efetuada nas bases de dados primárias.

Tabela I – Critérios de inclusão e exclusão.

Critérios de inclusão	Critérios de exclusão
<ul style="list-style-type: none">• Estudos <i>in vitro</i>• Estudos em que sejam abordadas propriedades físico-químicas do MTA e/ou CP• Estudos que refiram alterações introduzidas ao MTA e/ou CP	<ul style="list-style-type: none">• Estudos <i>in vivo</i>• Estudos <i>ex vivo</i>• <i>Case reports</i>

3. Propriedades químicas

As características finais do MTA e do CP são o resultado do seu método de fabrico e da subsequente reação de hidratação. O método de fabrico destes materiais é bastante similar, embora apresente algumas diferenças que se baseiam na adição, ou não, de alguns compostos e combustíveis/aditivos [6]. O mecanismo de hidratação ocorre da mesma forma, sendo que algumas alterações advêm das diferenças de composição resultantes da sua manufatura.

3.1 Métodos de fabrico

A produção do CP envolve o aquecimento gradual de calcário, marga e argila, até temperaturas que rondam os 1400-1500°C [2,4,6,7,31], obtidas pela combustão de resíduos [6] como carvão pulverizado, “petroleum-coke”, fuelóleo, gás natural ou combustíveis secundários (pneus). O processo de fabrico inicia-se com a evaporação da água e descarbonatação da peça calcária entre os 400-600°C [7]. Com o atingir dos 800-1200°C, ocorre a calcinação e o surgimento de silicato dicálcico, vários sulfatos e a alumina existente conduz à formação de aluminato tricálcico e aluminoferrite tetracálcica [6,7]. A reação do silicato dicálcico e carbonato de cálcio livres, por volta dos 1400-1500°C, promove a formação de silicato tricálcico [7]. Forma-se assim o chamado clínquer de Portland, que é arrefecido, e ao qual se acrescenta gesso e aditivos (cinzas volantes, escórias de alto forno, folhas de calcário), de forma a permitir a moagem do material e obtenção final do CP, com um elevado conteúdo de contaminantes dado o seu método de fabrico [6].

No caso do MTA, todo este mecanismo é rigorosamente controlado, o que evita a introdução de contaminantes na mistura e permite a manutenção de uma composição

homogénea, verificando-se níveis mais baixos de silicato tricálcico e compostos aluminosos, o que reporta para a não utilização de um forno rotatório na sua manufatura, e a adição de sulfato de cálcio dihidratado aquando da fase de arrefecimento e moagem do material [2,6]. Alguns estudos referem que o sulfato de cálcio se encontra presente na sua forma não hidratada (anidrite) e não na sua fase dihidratada [2,5]. Todas estas alterações conduzem ao surgimento de um material com algumas diferenças em relação ao CP, mas cujos constituintes bases e propriedades fundamentais se mantêm similares.

3.2 Reação de Presa

A reação de hidratação tanto do MTA como do CP é exotérmica e parcialmente transitória, pois muitos componentes surgem e são consumidos quase que instantaneamente durante este processo [2]. Estes produtos efémeros funcionam como impulsionadores do advento de outros componentes que conduzem a reação [2]. A hidratação destes cimentos culmina com o aparecimento de fases cristalinas e pode ser agrupada em várias etapas [3,5]. Inicia-se com a hidrólise do composto mais abundante, o silicato tricálcico que confere resistência inicial ao cimento, levando à formação de um precipitado amorfo, designado de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) [2,3,5,7,32]. Este deposita-se em torno das partículas não reativas e embora apresente uma importância vital nestas reações, a sua transitoriedade não permite um total conhecimento das suas características [2]. Contudo, sabe-se que é uma partícula de ligação da rede cristalina que surge na fase inicial da hidratação [3,33]. Nesta fase também ocorre alguma reação do silicato dicálcico, embora a sua intervenção não seja significativa [7]. Paralelamente à formação de C-S-H, o aluminato tricálcico, na presença de sulfato de cálcio dihidratado, reage com a água e dissolve-se sendo que os iões sulfato e cálcio resultantes originam etringite (sulfoaluminato de cálcio, com alto teor de sulfato) [7]. As partículas de C-S-H que se vão depositando sobre as partículas não reativas conduzem a uma hidratação mais lenta e que se caracteriza por alguma facilidade de manipulação exibida pelo cimento [7]. Embora a hidratação ocorra de forma bastante morosa nesta fase, os iões dissolvidos na solução aumentam e permitem a ruptura da rede formada pelo precipitado de C-S-H, o que conduz a um aumento da velocidade da reação [7]. À medida que tal ocorre, os espaços vazios que se encontram entre as partículas não reativas revestidas de C-S-H vão sendo preenchidos por produtos de hidratação, normalmente hidróxido de cálcio, promovendo uma diminuição da porosidade do material [7]. O consumo progressivo dos iões sulfato provenientes do sulfato de cálcio dihidratado, que permitem um retardar da reação instantânea do aluminato tricálcico com a

água, leva à sua depleção e conduz à transformação da etringite em monossulfato [7]. A hidratação do silicato dicálcico, que interfere na resistência a longo prazo do material, inicia-se então com maior velocidade, havendo a precipitação de portlandite (hidróxido de cálcio) e a contínua formação de monossulfato [3,5,7,31]. Embora a reação de hidratação do MTA ocorra da mesma forma, os menores níveis de silicato tricálcico e da fase aluminosa, conduzem à formação de menos etringite e monossulfato [5,7]. Para além do mais, o óxido de bismuto existente no MTA influencia a reação de hidratação pois é uma partícula inativa e que altera a precipitação do hidróxido do cálcio [7,12,34].



Figura 1 – Imagem do agregado de trióxido mineral branco após a reação de presa, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio (Nikon® SMZ 1500, Tóquio, Japão), com sistema de reforço de luz por fibra ótica (Intralix® 5000 – I, Volpi, Suíça).

Estas reações de hidratação continuarão a ocorrer aquando do contacto com os fluídos orais, havendo uma hidratação gradual e expansão do material enquanto ganha presa [2]. São estas reações que determinam os compostos finais do MTA e do CP, bem como algumas das suas propriedades físico-químicas.



Figura 2 – Imagem do cimento de Portland experimental após a reação de presa, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

3.3 Composição

O MTA é um pó fino, constituído por partículas hidrofílicas, que toma presa na presença de humidade [12,28,31]. Em relação à sua composição, os estudos são controversos no que diz respeito às percentagens dos constituintes envolvidos e componentes minoritários. Contudo, são perentórios quanto aos componentes *major* e quais os mais abundantes.

O MTA surge em 1993 com a designação de ProRoot® MTA, constituído por 75% de cimento de Portland, 20% de óxido de bismuto e 5% de sulfato de cálcio dihidratado [2,10,12]. Desde então ocorreram alterações do material, que inicialmente surgiu numa versão cinzenta mas, para tentar colmatar alguns problemas estéticos, foi criada também uma versão branca, que apresenta uma redução em alguns metais pesados.

Em relação à composição base deste material, o pó não hidratado é um agregado de partículas de sílica, cálcio, oxigénio, ferro, bismuto e outros componentes residuais que resultam do fabrico do material (enxofre, magnésio, alumínio, potássio, cobre) [1,2,5,14,35]. Os elementos com eletrões em camadas facilmente estimuladas pela luz visível apresentam uma cor bastante forte, tais como o cobre, ferro, crómio e manganésio, sendo que os restantes

elementos apresentam tonalidades mais claras ou brancas, como o cálcio, potássio, titânio, silício, alumínio, magnésio e enxofre [1,3,36]. Na versão branca, reduziu-se o conteúdo de metais pesados com grande capacidade de pigmentação, como o alumínio, magnésio e, principalmente, o ferro [1,4,29,31,36], de forma a ultrapassar alguns problemas estéticos. Contudo, esta alteração na sua composição conduziu a algumas alterações nas suas propriedades físicas, como será discutido posteriormente.

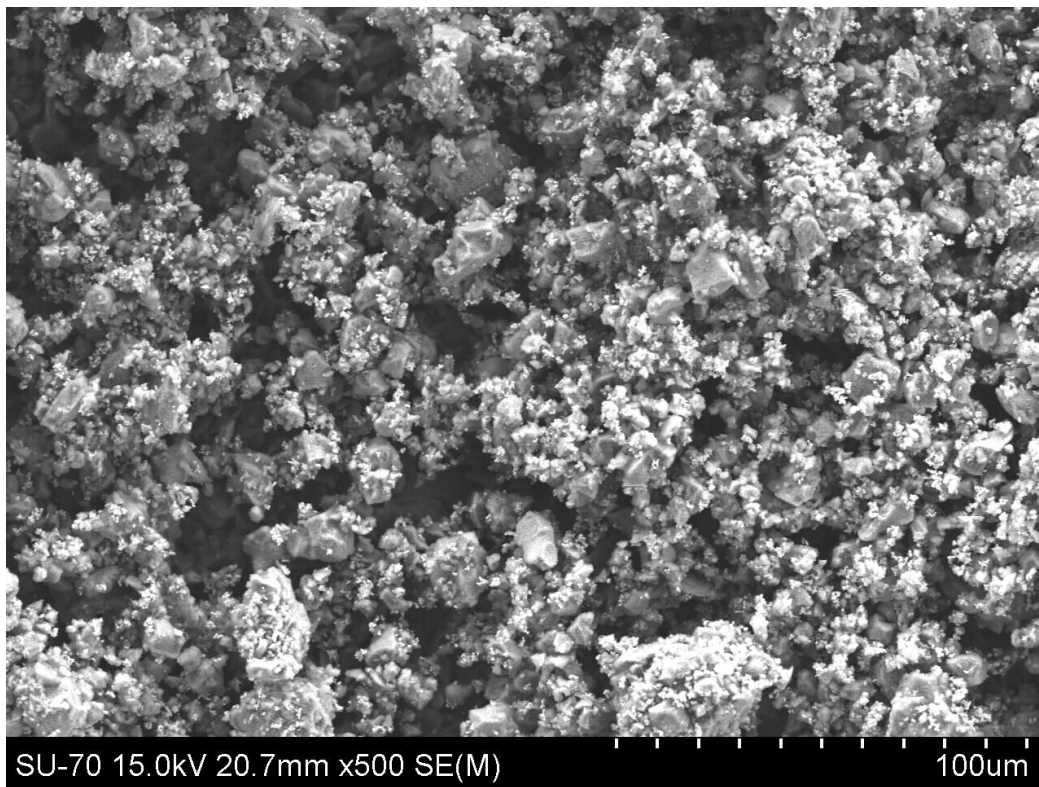


Figura 3 – Imagem do ProRoot® MTA em microscopia eletrônica de varrimento (MEV) (*imagem gentilmente cedida pelo Prof. Doutor João Carlos Ramos*).

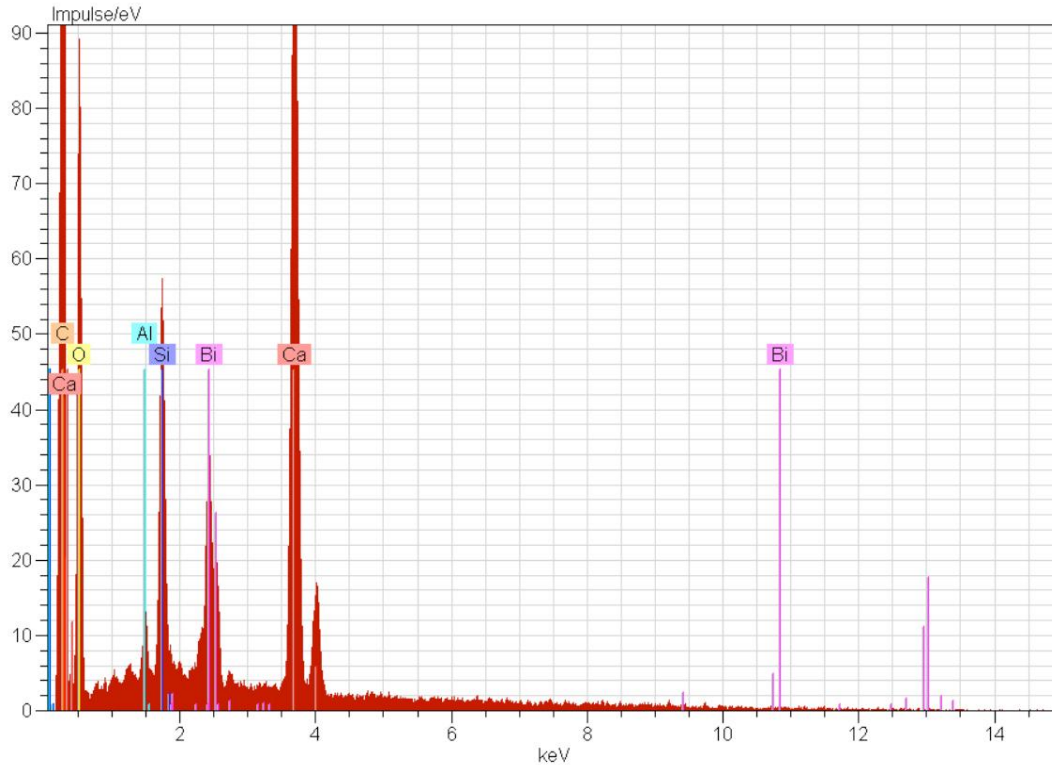


Figura 4 – Análise química elemental do ProRoot[®] MTA caracterizada em MEV por energia dispersiva de raio-X (imagem gentilmente cedida pelo Prof. Doutor João Carlos Ramos).

Tabela II – Diferenças químicas entre o ProRoot[®] MTA cinzento e branco, segundo Asgary *et al* (JOE, 2005) [36].

Compostos	GMTA (%)	WMTA (%)
SiO ₂	17,00%	21,20%
Al ₂ O ₃	4,26%	1,92%
Fe ₂ O ₃	4,39%	0,40%
CaO	40,45%	44,23%
MgO	3,1%	1,35%
SO ₃	0,51%	0,53%
Bi ₂ O ₃	15,90%	16,13%

O CP apresenta uma constituição muito similar à do MTA, à exceção da presença de bismuto, podendo também verificar-se a existência de uma versão cinzenta e outra branca. O seu pó é caracterizado como uma mistura de óxido de cálcio, óxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro e sulfato [4]. Dado o seu mecanismo de fabrico, sabe-se que a composição é variável consoante a pedra e os combustíveis/aditivos utilizados para a queima. É um material impuro e cujos componentes minoritários são extremamente diversificados [4,6,12]. Assim sendo, é referido que apresenta os mesmos constituintes bases do MTA, mas com ligeiras alterações em termos de contaminantes, não se podendo traçar um perfil exato dos seus componentes. Um dos grandes problemas referidos para a sua utilização na Medicina Dentária é a possibilidade de apresentar uma grande quantidade de metais pesados que podem ser tóxicos para a saúde humana [6,8,10,12,23], dada a imprevisibilidade da sua composição devido à não existência de um rigoroso método de fabrico que torna improvável o seu uso na atualidade [4].

Tabela III – Análise por fluorescência de raios-X e ensaio químico de um cimento de Portland 42,5 R (Secil, Lisboa, Portugal).

Compostos	Percentagem
SiO ₂	14,90%
Al ₂ O ₃	3,61%
Fe ₂ O ₃	2,43%
CaO	59,72%
MgO	1,06%
K ₂ O	0,35%
SO ₃	2,52%

Ensaio Químico	Percentagem
Perda ao Fogo	14,05%
Resíduo Insolúvel	1,62%

Tabela IV – Análise por fluorescência de raios-X e ensaio químico de um cimento de Portland experimental (ver relatório em anexo).

Compostos	Porcentagem
SiO ₂	21,05%
Al ₂ O ₃	4,91%
Fe ₂ O ₃	3,55%
CaO	66,69%
MgO	1,00%
K ₂ O	0,35%
SO ₃	1,11%

Ensaio Químico	Porcentagem
Perda ao Fogo	1,13%
Resíduo Insolúvel	0,17%

Vários são os estudos sobre a presença de metais pesados na constituição dos materiais acima descritos. Os mais referidos são o arsénio e o chumbo, embora um estudo recente tente identificar a presença de cerca de dez tipos diferentes de metais pesados nestes materiais [23]. A maior limitação destes estudos é a inexistência de uma metodologia constante, que resulta numa panóplia de resultados associados a diferentes métodos de estudo e quantificação das partículas [6,8,23,37–39]. De todos os metais encontrados, o arsénio é o que desperta mais preocupações. Existem diferentes espécies de arsénio [38] (arsénio trivalente, pentavalente e ácido dimetilarsínico), sendo a molécula trivalente a mais tóxica e mais facilmente detetável [8,9,39]. O arsénio, em níveis elevados, conduz a uma inibição enzimática e interage no metabolismo celular, é carcinogénico e genotóxico [8,37]. Embora a ideia geral com que se parte para a leitura destes estudos seja a de que o CP é mais rico em metais pesados e tóxicos do que o MTA, esta noção tem vindo a dissipar-se, começando a estabelecer-se a ideia de que os níveis destes estão abaixo dos limites máximos recomendados [8,9,37,38]. Na literatura podem ainda encontrar-se estudos que associam níveis elevados de alguns metais tóxicos, como o arsénio, ao MTA [6,8], embora a maioria afirme que o MTA apresenta níveis aceitáveis destes metais [37–39].

Num estudo proposto por Chang, foi avaliada a presença de vários metais pesados chegando-se à conclusão de que o GCP utilizado apresentava níveis mais elevados de sete dos metais, comparativamente ao GMTA, WMTA e WCP, dentro dos quais o arsénio e chumbo. Verificou ainda que o GMTA apresentava menores quantidades de arsénio [23].

Um outro estudo de De-Deus avaliou a presença de várias espécies de arsénio em diferentes materiais, chegando à conclusão de que, quer o MTA, quer o CP, apresentam níveis baixos de arsénio, compatíveis com uma baixa citotoxicidade e bom comportamento dos tecidos subcutâneos [38]. Embora todos estes resultados sejam promissores, a literatura é controversa, sendo referido num estudo de Bramante que apenas a versão branca do MTA-Angelus[®] e do CP utilizado apresentavam níveis de arsénio inferiores aos valores recomendados, contrariamente ao GMTA, MTA-Angelus[®] e CP [8]. Um outro estudo de Schembri concluiu que o ProRoot[®] MTA e o MTA-Angelus[®] contêm mais arsénio do que o recomendado [6].

Em parte, as conclusões de vários estudos são satisfatórias em relação ao CP, embora uma maior uniformização das técnicas usadas para o estudo deste tipo de partículas seja necessária. É também necessário reconhecer que uma parte do arsénio está contido na composição do material e outra parte é libertada, não se sabendo se ambas contribuem para a toxicidade deste. Para além do mais, elevadas quantidades de arsénio não significam uma grande libertação deste, pois os iões de ferro funcionam como estabilizadores destas moléculas [8]. No entanto, a maior prova para a baixa presença de metais tóxicos no cimento de Portland assenta na baixa citotoxicidade e biocompatibilidade similar à do agregado de trióxidos minerais [4,12,15,26,28,37].

Aquando da hidratação com solução aquosa, os elementos base que constituem o MTA e o CP reagem com o líquido, surgindo novos compostos [2,7,35]. A composição final do MTA hidratado pode ser resumida a silicato tricálcico (alite), silicato dicálcico (belite), aluminato tricálcico, aluminoferrite tetracálcica e outros compostos (óxido de bismuto, óxidos e sulfatos de metais alcalinos) [2,3,5,7,12–14,20,31]. O cimento de Portland difere do MTA pela ausência de iões de bismuto e presença de iões de potássio [4,14,31]. Belío-Reyes estudou as principais fases cristalinas do MTA, mostrando que este apresenta uma menor prevalência de aluminato e anidrite, quando comparado com o CP [5]. Esta conclusão é razoável, dado que a quantidade de sulfato está de acordo com a proporção de aluminato existente no clínquer e com a menor dimensão das partículas. Em vários estudos encontrados na literatura acerca da hidratação do MTA, não é feita nenhuma referência à presença de compostos contendo potássio entre os produtos finais da hidratação, embora este seja considerado um componente minoritário em alguns estudos [2,31], principalmente do MTA-Angelus[®] [2,40].

Tabela V – Análise mineralógica pelo método de Rietveld de um cimento de Portland experimental (ver relatório em anexo).

Compostos	Porcentagem
C3S	67,1%
C2S (beta)	15,5%
C3A	3,3%
C4AF	12,1%
CaO lv	0,8%
MgO lv	0,9%
Quartzo	0,2%
K ₂ SO ₄	0,0%

Embora os constituintes *major* do MTA e do CP estejam bem documentados, devem ser criados métodos de pesquisa uniformizados de forma a permitir uma correta e total identificação dos componentes minoritários [31]. Embora em menor quantidade no material, são os responsáveis por algumas variações nas propriedades físicas destes.

4. Propriedades físicas

As propriedades físicas do MTA e do CP são as responsáveis pelas excelentes propriedades biológicas destes materiais e estão intimamente relacionadas com a sua composição química, tamanho e forma das partículas [1,29,32] e fatores extrínsecos ao material, como o rácio pó-líquido, método de mistura (quantidade de ar retido na mistura), pressão usada na condensação do material, humidade e pH do meio, tipo de veículo, meio de armazenamento, tempo entre a mistura e a avaliação do material, espessura de material utilizado e temperatura [11,12].

Dentro destas propriedades serão abordadas o rácio pó-líquido, tamanho e forma das partículas, porosidade, solubilidade, pH, radiopacidade, tempo de presa, coeficiente de expansão, resistência à compressão/tração/flexão e microdureza.

4.1 Rácio pó-líquido

O endurecimento do MTA e do CP é afetado por variados fatores, como a quantidade de água usada durante a mistura, forma de mistura do material, pressão utilizada na compactação do material, humidade do ambiente e temperatura [11]. Um incorreto rácio pó-líquido pode conduzir a alterações na manipulação ou características físico-químicas destes materiais [2].

O rácio pó-líquido recomendado pelo fabricante do ProRoot® MTA é de aproximadamente 3:1, de pó para líquido, facto corroborado por diversos autores [3,11,13]. Este valor varia consoante a marca em causa, pois os fabricantes poderão recomendar diferentes rácios. Embora seja referido por Fridland que a libertação de cálcio aumenta com o rácio pó-líquido, devemos ter em conta que este aumento promove maior fluidez do material e perda de consistência, existindo mais dificuldades na sua manipulação [11]. Devido à consistência do cimento hidratado e à sua difícil manipulação, a adição de pó pode ser vista como uma vantagem [11]. Contudo, estas alterações do rácio pó-líquido aumentam a solubilidade e porosidade, levando a perturbações deletérias nas propriedades biológicas, antibacterianas e antifúngicas do material [4,12,28].

O rácio pó-líquido do CP não se encontra determinado na literatura, dado que está dependente da composição do cimento. Embora a maioria dos estudos atribua o mesmo rácio pó-líquido do MTA ao CP, dadas as suas semelhanças, este pode não corresponder à quantidade de água real que o cimento necessita para atingir a plenitude das suas características. Assim, torna-se necessário recorrer a testes de consistência standardizados, que permitam avaliar a quantidade de água necessária para um cimento específico, como o teste referido por Saliba [34].

4.2 Tamanho e forma das partículas

O tamanho e forma das partículas do MTA e CP influencia as suas propriedades [31]. Partículas mais pequenas permitem uma maior área de contacto com o líquido o que promove um aumento da hidratação dado que há uma maior facilidade na formação de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio [2,5,12]. Ocorre também um acréscimo na coesividade, resistência inicial e facilidade de manipulação [2,12,30]. As excelentes propriedades de prevenção da microinfiltração do MTA e do CP estão em parte associadas à capacidade de penetração tubular destes materiais, resultante dos mecanismos de expansão [30,32]. Para que tal ocorra, estes materiais deverão ter um tamanho e uma forma adequados. Komabayashi refere que o tamanho das partículas deverá corresponder ao dos túbulos dentinários, que é tido

como sendo de 2 a 5 μm [30,32], a par de que a forma das partículas irá influenciar a profundidade de penetração das mesmas. Outro estudo de Komabayashi [30] afirma que cerca de 65% das partículas do GMTA estão situadas entre os 6 a 10 μm .



Figura 5 – Imagem do pó do ProRoot® MTA branco, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

Quanto ao tamanho das partículas do CP, este está dependente da pedra usada e do seu método de fabrico, havendo uma grande variabilidade [29]. Também no estudo de Komabayashi [32] é referido que as partículas do MTA e do CP possuem um tamanho entre menos de 1 μm até mais de 30 μm , embora 99% esteja limitada ao intervalo entre 0,5 e 10 μm . Outros estudos afirmam que cerca de 70% das partículas do CP se encontram na faixa dos 6 a 10 μm [2,30].

Ainda quanto à dimensão das partículas, a bibliografia é unânime em afirmar que, quanto ao ProRoot® MTA, a versão cinzenta apresenta partículas de maiores dimensões e mais heterogéneas do que as da versão branca [1,2,12,30,36]. Os cristais da versão cinzenta são considerados cerca de oito vezes maiores do que os da versão branca [12]. Dentro do mesmo material, devemos sempre considerar a existência de partículas de dimensões variáveis, dados

os diferentes constituintes que o compõem [30]. Asgary refere que a versão cinzenta apresenta partículas entre os 5 e 70 μm , a par da versão branca em que estas variam entre 5 e 50 μm [1]. Camilleri refere que as partículas do pó não hidratado da versão branca têm dimensões que variam entre os 1 e 30 μm [7]. As partículas de bismuto possuem um tamanho que varia entre os 10 e 30 μm [21,32].



Figura 6 – Imagem do pó do cimento de Portland experimental, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

A forma das partículas vai depender da fase em que o material é analisado, bem como do meio em que está inserido. São variados os estudos que avaliam as diferentes reações a que os materiais vão sendo sujeitos, associando-as a alterações microscópicas na sua estrutura. Num estudo proposto por Han, o MTA imerso em água destilada apresentava a formação de cristais cúbicos após 24 horas, sendo que aos 14 dias eram visíveis estruturas estratificadas, com pequenos cristais interligados num ângulo e direção constantes formando uma rede básica [41]. Um estudo de Gandolfi analisa as diferenças entre o MTA, quer imediatamente após a mistura, quer após 24 horas em DPBS. Este concluiu que, após a mistura, partículas esféricas

minerais de silicato de cálcio com diferentes dimensões e formas, pequenos cristais de etringite em forma de agulha e porosidades são visíveis, o que difere da estrutura mais homogênea, com cristais de etringite em forma de agulha e esferulites de apatite, que é analisada após 24 horas na solução salina [33].

As partículas do CP apresentam uma maior variabilidade no seu tamanho e forma, do que as do MTA [26,30,31]. Num estudo de Komabayashi, a circularidade das partículas de diferentes marcas de MTA e CP são analisadas, estabelecendo-se que o CP não possui uma tão grande circularidade nestas, quando comparado com o ProRoot[®] MTA [30]. Dammaschke afirma que as partículas do CP apresentam uma variedade de tamanhos, enquanto o ProRoot[®] MTA, versão branca, apresenta uma imagem mais homogênea e menor variedade de tamanho [31].

De acordo com Komabayashi, existe especulação sobre a influência que o tamanho das partículas poderá exercer na formação de etringite, redução da porosidade e redução do rácio pó-líquido, bem como a manutenção das propriedades biológicas associada ao tamanho e forma das partículas [30]. Assim, torna-se premente reforçar que este parâmetro é de uma importância fulcral no estabelecimento de algumas propriedades destes cimentos [31].

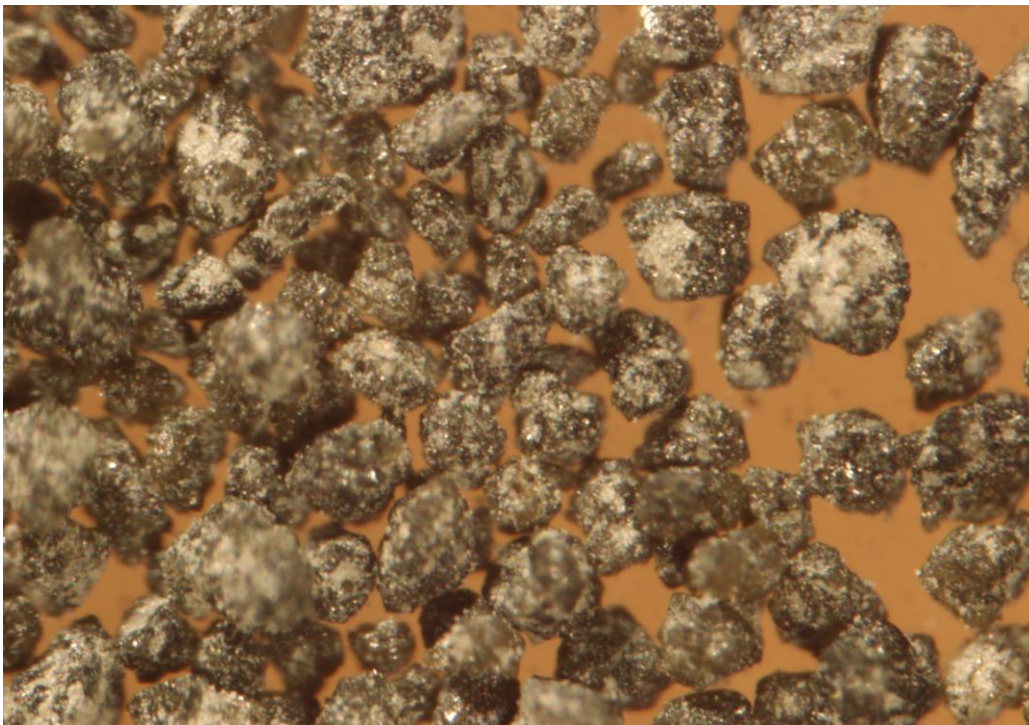


Figura 7 – Partículas de várias dimensões (predominância de 500 μ m) do cimento de Portland experimental após separação por ultrassons, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

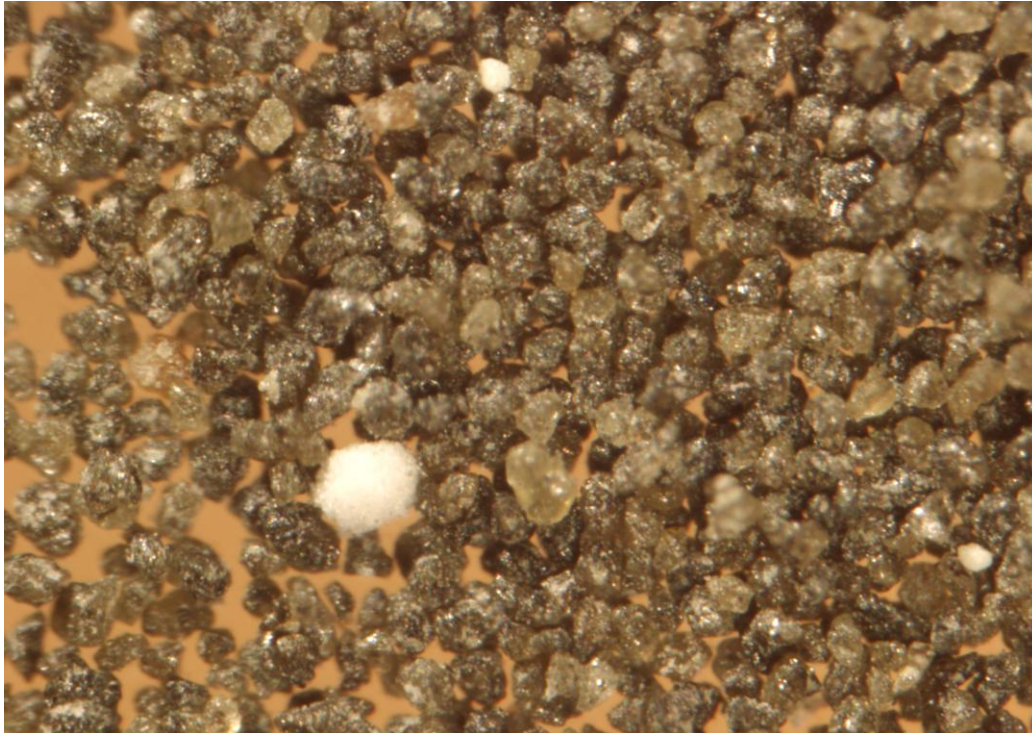


Figura 8 – Partículas de várias dimensões (predominância de 200 μ m) do cimento de Portland experimental após separação por ultrassons, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

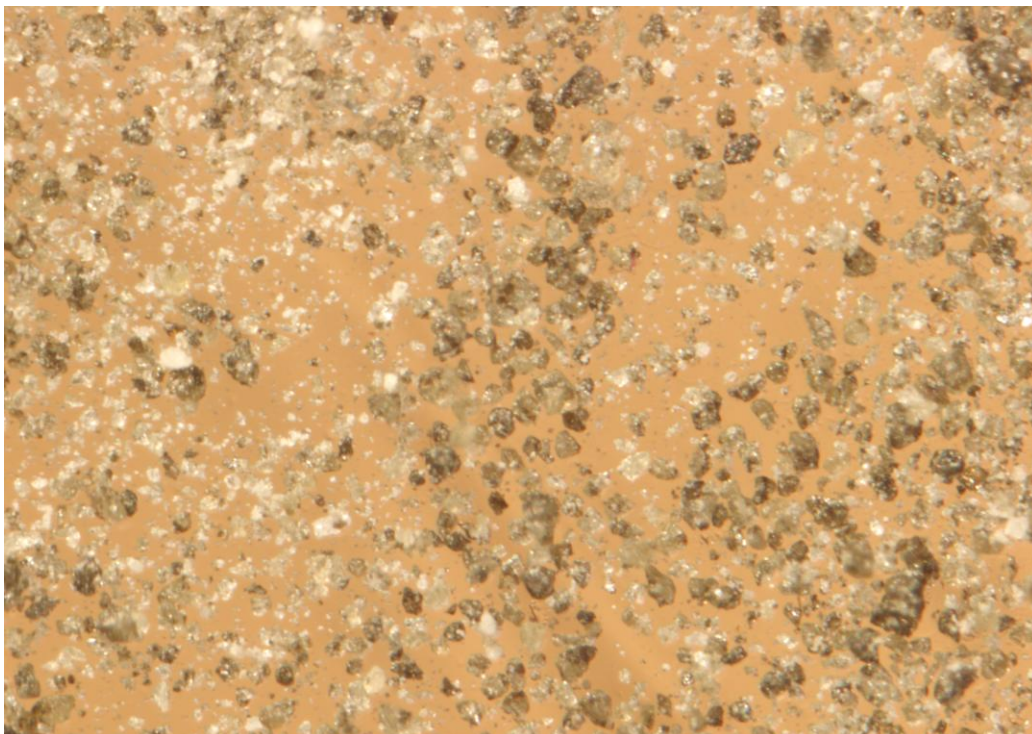


Figura 9 – Partículas de várias dimensões (predominância de 90 μ m) do cimento de Portland experimental após separação por ultrassons, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.



Figura 10 – Partículas de várias dimensões (predominância de 10 μ m) do cimento de Portland experimental após separação por ultrassons, com uma ampliação de 6 vezes e recurso ao estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

4.3 Porosidade

A porosidade do MTA e do CP está relacionada com a quantidade de água utilizada na mistura, entrada de bolhas de ar aquando da junção do pó com o líquido, quantidade de óxido de bismuto e valor de pH ácido no ambiente circundante [4,11,12,42,43].

Em relação ao CP, e segundo Fridland, este apresenta uma estrutura de microporos, canais e moléculas de água retidas aquando da sua hidratação. À medida que vai sendo adicionada água à mistura, a porosidade do cimento aumenta, sendo que parte desta água está envolvida em processos químicos, enquanto a restante parte está retida na mistura e é libertada e evaporada durante e após a reação de presa [11]. Também segundo Fridland, após o endurecimento do material, a saturação do meio com o hidróxido de cálcio promove uma contínua rede de absorção e libertação de água dos poros e canais; ou seja, este efeito osmótico permite que se estabeleça uma idiossincrasia, propriedade característica do cimento de Portland [11].

Relativamente ao MTA, também Fridland refere que aquando da sua hidratação é formada uma matriz porosa, resultante das bolhas de ar que entram na mistura e da presença de poros e canais na sua estrutura [11]. Durante a presa do material, a porosidade resultante das bolhas de ar vai diminuir devido à formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que ocupa os espaços livres e promove uma expansão do material [2].



Figura 11 – Imagem de poros na superfície do cimento de Portland experimental numa cavidade de 2 mm de diâmetro, através do estereomicroscópio com sistema de reforço de luz por fibra ótica.

Um dos fatores que mais condiciona a porosidade do material é a quantidade de água usada na mistura [2,11]. Caso o rácio pó-líquido recomendado pelo fabricante não seja seguido, poderá promover-se um aumento da porosidade, condicionando as propriedades físicas do material [2,11,12,42]. Num estudo de Fridland, o aumento do rácio pó-líquido do ProRoot[®] MTA conduziu a um aumento da sua porosidade [11]. Contudo, outros parâmetros poderão influenciar a porosidade dos materiais. Num estudo de Coomaraswamy estabelece uma correlação entre a porosidade e percentagem de óxido de bismuto no CP, concluindo que maiores percentagens de bismuto para o mesmo rácio pó-líquido promovem uma menor hidratação das partículas do material, existindo uma maior quantidade de moléculas de água

não reativas, o que aumenta a porosidade. Em relação à entrada de bolhas na mistura, Coomaraswamy refere que a difícil mistura e manipulação do MTA são responsáveis pela maior quantidade de ar em zonas secas do cimento, promovendo um acréscimo da porosidade, não sendo um ponto fundamental neste parâmetro do cimento de Portland analisado pois este apresenta fácil mistura e manipulação [42]. Neste mesmo estudo avaliou-se que para a mesma percentagem de óxido de bismuto existente no ProRoot® MTA, ou seja 20%, o CP utilizado apresenta uma menor porosidade do que este (23% de porosidade do CP face aos 31% do MTA) [42]. Camilleri afirma que o MTA é mais poroso do que o CP, o que pode ser o resultado da presença de partículas de óxido de bismuto no primeiro [44].

A porosidade dos materiais pode conduzir a alterações pouco favoráveis nas suas propriedades, como um aumento da solubilidade e degradação, afetando a sua capacidade de prevenção da microinfiltração, bem como a diminuição da sua resistência [42]. Alguns estudos são condizentes quando afirmam que o MTA é mais poroso do que o CP [42,44]. Dada a importância de uma porosidade adequada e da variabilidade de fatores que pode influenciar este parâmetro, reveste-se de extrema importância que mais estudos sejam realizados, de forma a colmatar eventuais falhas do MTA e CP.

4.4 Solubilidade

A solubilidade de um material sólido é definida como sendo a porção do material que pode ser dissolvida numa determinada quantidade de solvente [12]. Na literatura, a maioria dos estudos avalia as diferenças de peso do material antes e após o seu armazenamento num líquido, não avaliando verdadeiramente este parâmetro. A solubilidade do MTA e do CP surge como um parâmetro extremamente controverso na literatura, em parte devido aos diferentes métodos utilizados na sua determinação, sendo encontrados estudos que referenciam cada um dos materiais como sendo mais solúvel do que o outro.

Existem vários fatores que influenciam a solubilidade, tais como o tipo de pedra utilizada para o fabrico do CP [4,12], rácio pó-líquido [4,11,12,15], percentagem de óxido de bismuto [4,12,44] e tempo de imersão do material [10,12]. Fridland determinou que um aumento do rácio pó-líquido é acompanhado de um acréscimo na solubilidade do MTA [11]. Duarte avaliou os efeitos de algumas substâncias responsáveis pela radiopacidade de um WCP, concluindo que estas não alteravam a solubilidade do material [43].

Sendo a solubilidade responsável pela degradação do MTA e do CP e, como tal, por um declínio das suas propriedades físicas e biológicas, torna-se relevante perceber qual o material

mais solúvel, conquanto não se possam estabelecer conclusões. Num estudo de Camilleri, que avaliava algumas propriedades do ProRoot[®] MTA e de um cimento de Portland tipo I, ambos na sua versão branca, foi concluído que o WMTA apresentava maior solubilidade [44]. Islam avaliou a solubilidade do GMTA, WMTA, GCP e WCP, concluindo que o WMTA era o que se apresentava como sendo mais solúvel e o GMTA como o menos solúvel, estando os CP num patamar intermédio [15]. Duarte também define o WMTA como sendo mais solúvel do que o WCP [43]. Contrariamente, Danesh num estudo comparativo entre a versão branca do ProRoot[®] MTA e de um cimento de Portland (sendo que uma das amostras corresponde a um cimento tipo I e outra ao tipo II), determina que o MTA se apresenta como virtualmente insolúvel, ao contrário dos CP [12,24].

Enquanto não forem estabelecidos métodos concretos e devidamente estandardizados de forma a ser possível a comparação entre os vários estudos existentes, as conclusões que se podem obter da literatura são limitadas e insuficientes para a determinação de qual o material que é efetivamente mais solúvel.

4.5 pH

As notáveis propriedades biológicas do MTA estão associadas ao seu pH alcalino que é influenciado pela libertação de iões de cálcio e pelo tempo de presa do material [2,12,43]. Os iões de cálcio provêm da formação de hidróxido de cálcio aquando das reações de hidratação, sendo que o pH estabiliza quando a solução fica saturada com as moléculas de hidróxido de cálcio [9].

As informações fornecidas pelo fabricante do MTA indicam um pH inicial de 10,2, que vai aumentando ao longo do tempo, atingindo um pH máximo de 12,5, às três horas [4,12,13,15]. O CP, dada a sua grande variabilidade composicional, não apresenta resultados concretos para o seu pH. Todavia, a literatura apresenta alguns estudos acerca da libertação de iões de cálcio e determinação do pH de ambos os materiais, que poderão ser úteis no estabelecimento de algumas conclusões.

Gonçalves avaliou a libertação de iões de cálcio e pH de vários CP e do WMTA. As elações acerca do WCP são associadas ao cimento estrutural, pois é o que apresenta mais clínquer e sulfato de cálcio, apresentando mais semelhanças com aquele que é utilizado para confeção do MTA. Neste estudo, o MTA e os GCP e WCP libertam níveis similares de iões de cálcio, embora na fase final do estudo se verifique uma diferenciação, com o WCP a apresentar uma libertação elevada de cálcio comparativamente aos outros materiais. Dado isto, os valores de pH obtidos

refletem estas mudanças, sendo que o GCP e o MTA apresentam valores similares de pH e o WCP demonstra ter o valor mais elevado [9].

Duarte determinou que o CP libertou mais íons de cálcio do que o MTA, ambos numa versão branca. Em relação ao pH, este atingiu os valores máximos iniciais para o CP, dado o maior tempo de presa, que promove uma maior libertação de hidróxido de cálcio. Contudo, a longo prazo, o MTA apresenta valores mais altos de alcalinidade [43].

Segundo Islam, o MTA apresenta os valores de pH mais elevados aquando da mistura, sendo que ao longo do tempo se verifica uma maior alcalinidade promovida pelo CP. Verificou ainda que o WMTA revela um valor mais elevado ao longo do tempo [15].

Embora os estudos existentes na literatura demonstrem alguma disparidade acerca de qual o material que garante um maior pH no meio envolvente, todos são conclusivos acerca da capacidade de promoção de um meio alcalino altamente eficaz em termos antimicrobianos e antifúngicos, remetendo-nos para a excelência biológica destes materiais.

4.6 Radiopacidade

Uma das características fulcrais para a utilização de um material a nível canalar é a possibilidade de o distinguir das estruturas circundantes através de meios imagiológicos, o que torna necessário que apresente alguma radiopacidade, sendo o limite mínimo de 3 milímetros de alumínio de acordo com as normas ISO (ISO 6876 2002) [4,24,25].

Dado que o MTA e o CP não apresentam uma radiopacidade adequada, substâncias radiopacificadoras são adicionadas colmatando este inconveniente. Estas substâncias têm que cumprir algumas características, tais como conferirem apenas a radiopacidade adequada ao material, deve ser inerte, livre de contaminantes, não tóxica e usada em quantidades mínimas [25]. No entanto, sabe-se que a maioria dos materiais que conferem radiopacidade não é inerte e interferem nas propriedades físicas do MTA e CP.

O material mais utilizado de forma a conferir radiopacidade ao MTA é o óxido de bismuto, estando presente na percentagem de 20% [15,18,26,35]. A literatura refere que a radiopacidade deste material é o equivalente a uma espessura de 7,17 milímetros de alumínio [12,15]. Islam demonstrou ainda que existem diferenças entre o GMTA e o WMTA, sendo esta última mais radiopaca talvez devido às diminutas diferenças na composição dos materiais [12,15]. Em relação ao CP, uma das maiores desvantagens do seu uso é a pouca radiopacidade que apresenta e que varia dos 0,86 aos 2,02 milímetros de alumínio [25,26,45], sendo que a maioria dos estudos são unânimes quando afirmam que este material não apresenta a radiopacidade

mínima necessária à sua utilização [10,25,26,43,45,46]. Contudo, um estudo de Camilleri apresenta a avaliação da radiopacidade intrínseca de um cimento de Portland tipo I que está de acordo com as normas ISO recomendadas [25]. São variadas as moléculas que podem ser adicionadas, de forma a ultrapassar esta limitação, tais como o óxido de bismuto, óxido de zinco, óxido de zircônio, tungstato de cálcio, subnitrato de bismuto, carbonato de bismuto, sulfato de bário, iodofórmio [27,28,34,42,43,45] e metais com elevado peso relativo, tais como o ouro, prata e ligas de estanho [25].

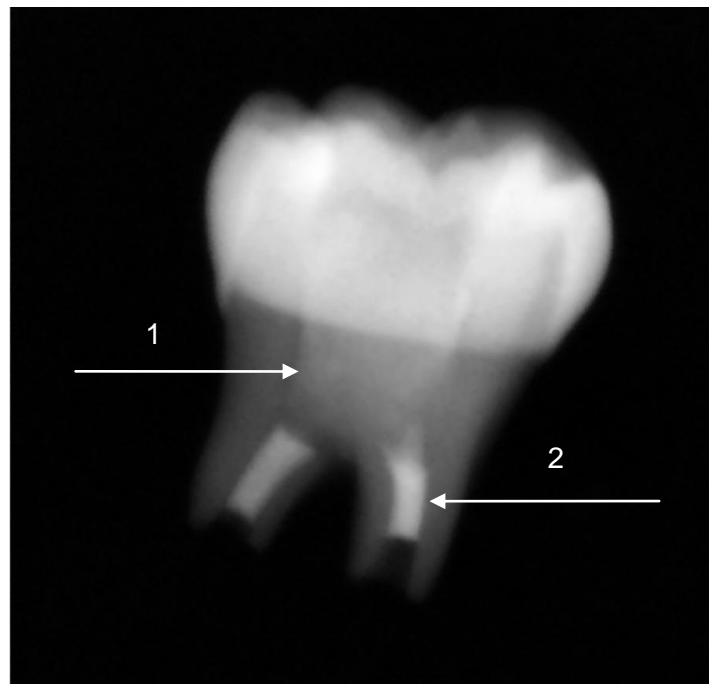


Figura 12 – Radiografia com recurso ao RVG demonstrando as diferenças de radiopacidade entre o cimento de Portland experimental e o agregado de trióxidos mineral branco (**seta 1**: cimento de Portland experimental; **seta 2**: ProRoot® MTA branco).

Alguns problemas associados ao óxido de bismuto são que este interfere nos mecanismos de hidratação do MTA e na precipitação do hidróxido de cálcio, conduzindo a alterações deletérias nas propriedades físicas do material [25,34,43]. O bário, em pequenas concentrações, reduz o tempo de presa inicial e final, havendo uma relação diretamente proporcional entre a adição deste e a redução da resistência à compressão e dureza superficial [34]. O ouro apresenta uma cor desfavorável e um custo elevado, conquanto este último fator não seja inultrapassável [25]. A prata e as ligas de estanho são desde há muito utilizadas em Medicina Dentária, embora a sua corrosão possa conduzir a alguma coloração dos tecidos moles circundantes [25]. Duarte concluiu que todas as substâncias anteriormente referidas

podem ser utilizadas para conferir radiopacidade ao CP de acordo com o mínimo recomendado pelas normas ISO, embora os maiores valores sejam obtidos para o óxido de chumbo e subnitrito de bismuto [45].

Tal como no MTA, o óxido de bismuto poderá conferir radiopacidade ao CP, tendo sempre em conta as desvantagens que lhe estão associadas. Um dos pontos fundamentais é a determinação da quantidade mínima de óxido de bismuto necessária. Num estudo de Bueno foram adicionadas várias percentagens de óxido de bismuto ao WCP, num mínimo de 0% e um máximo de 30%. As conclusões obtidas foram que o cimento de Portland *per si* não apresenta radiopacidade adequada, mas que a adição de 15% de óxido de bismuto confere-lhe radiopacidade suficiente para que este seja utilizado como material endodôntico [27].

Hwang comparou o MTA a um CP, ao qual adicionou 25% de óxido de bismuto, concluindo que a radiopacidade e biocompatibilidade deste cimento experimental eram similares às do MTA. Desta forma sugeriu que este CP com adição de bismuto poderá ser um substituto do MTA [26]. Coomaraswamy avaliou o efeito de diferentes percentagens de óxido de bismuto, de 0% a 40%, num cimento de Portland experimental, concluindo que esta molécula promovia uma diminuição na estabilidade mecânica do material e, como tal, de falhas e de uma maior porosidade. Este mesmo autor demonstrou que uma maior porosidade conduzia a uma diminuição da resistência à compressão. Concluiu-se que este cimento de Portland experimental apresentava uma grande parecença com o MTA em termos composicionais, embora novos radiopacificadores devessem ser testados dadas as alterações mecânicas do material [42].

Camilleri avaliou algumas propriedades de um CP utilizando como radiopacificadores 25% de sulfato de bário, 25% de ouro e 20% de prata/ligas de estanho, de forma a colmatar algumas das desvantagens associadas ao óxido de bismuto. A escolha destes baseou-se na ideia de que todos os metais com elevadas massas relativas são facilmente detetáveis radiograficamente, mesmo em quantidades bastante pequenas. Em termos de radiopacidade, conclui-se que todos os materiais apresentavam valores superiores a 3 milímetros de alumínio, embora o sulfato de bário tenha apresentado a menor radiopacidade. Todos os cimentos testados promoveram um pH alcalino. A adição destas moléculas promoveu um aumento do tempo de presa, devido à interferência nos mecanismos da hidratação. A resistência à compressão e a relação estresse-deformação não foram afetadas pela adição destes agentes radiopacificadores. De todos os materiais testados, a junção do CP com ouro foi a que promoveu maiores semelhanças com o MTA em termos de radiopacidade, tempo de presa e resistência à compressão. Em suma, o óxido de bismuto do MTA pode ser substituído por ouro

ou prata/ligas de estanho [25]. Duarte determinou o efeito do óxido de bismuto, óxido de zinco e tungstato de cálcio em algumas propriedades físico-químicas de um WCP. Concluiu que a libertação de iões de cálcio se encontrava afetada pela presença destes agentes radiopacificadores, sendo que o óxido de bismuto promovia uma maior libertação a longo prazo devido a um aumento da porosidade e maior degradação progressiva do material. O tungstato de cálcio possibilitava a libertação de iões de cálcio adicionais, provenientes da constituição do próprio radiopacificador. O tempo de presa aumentou, principalmente com a adição de óxido de bismuto e de zinco. Em relação à solubilidade, esta não foi alterada pelos radiopacificadores. Assim, este estudo apresentou o óxido de zinco e tungstato de cálcio como possíveis agentes radiopacificadores a serem usados juntamente com o CP [43].

Os inconvenientes da utilização do óxido de bismuto estão bem documentados e conduzem a alterações mecânicas desfavoráveis no MTA e CP. Como tal, o estudo das percentagens mínimas de bismuto passíveis de serem utilizadas e de radiopacificadores substitutos adquirem uma importância hercúlea no desenvolvimento de versões melhoradas destes materiais.

4.7 Tempo de presa

Uma das maiores desvantagens do MTA e do CP é o seu tempo de presa longo, que pode conduzir a contaminação durante o procedimento e promover um maior *wash-out* do material [29]. Este parâmetro é variável consoante o material, composição e outros elementos composicionais, tais como os radiopacificadores. Para o MTA, e caso as recomendações do fabricante para o rácio pó-líquido sejam seguidas, o tempo de presa é de 165 ± 5 minutos [2,4,12,15,29]. O CP apresenta um maior tempo de presa, embora o seu valor dependa da pedra utilizada no seu fabrico e respetiva composição.

A presa do MTA é controlada pela presença de sulfato de cálcio que coíbe uma reação imediata do aluminato tricálcico com a água, com conseqüente formação de aluminato de cálcio hidratado, impedindo a ocorrência da presa instantânea do material [29,47,48]. Isto porque ocorre a sua degradação em iões sulfato e cálcio que reagem com o aluminato tricálcico, promove o surgimento de sulfoaluminato de cálcio e posteriormente de monossulfato, retardando a reação de presa [48]. Assim que todo o sulfato de cálcio é consumido, a cascata da hidratação aumenta o seu ritmo de ocorrência [48]. O CP apresenta na sua composição o dobro da quantidade de sulfato de cálcio do MTA, o que se traduz num aumento exponencial do seu tempo de presa [5,24].

Massi concluiu que o tempo de presa inicial e final do CP é superior ao do MTA, embora o autor afirme que estas diferenças podem ser atribuídas a rácios pó-líquido que são ligeiramente diferentes entre si e à presença de óxido de bismuto [17]. Islam comparou o tempo de presa de vários materiais e determinou que a versão cinzenta do MTA e do CP apresenta maior tempo de presa do que o das respetivas versões brancas. Concluiu ainda que, embora as diferenças entre as versões do MTA sejam estatisticamente significativas e a versão cinzenta possua um tempo de presa inicial e final mais elevado, estas não afetam a sua relevância clínica [15]. De forma a avaliar o comportamento de cimentos de Portland experimentais sem sulfato de cálcio, Camilleri substituiu-o por misturas superplastificantes, ou seja, agentes dispersivos e controladores das reações de presa que reduzem a água necessária à mistura, mantêm a capacidade de manipulação e aumentam a resistência à compressão. Verificou que estes cimentos apresentam um tempo de presa muito inferior ao do CP [47].

Para ultrapassar esta desvantagem tem sido proposta a utilização de aceleradores, tais como cloreto de cálcio, nitrato de cálcio, formato de cálcio ou metilcelulose [2,12,49]. A adição da maioria destas substâncias conduz a uma redução na resistência à compressão, maior dificuldade de manipulação e a um aumento do pH, embora a estabilidade dimensional e biocompatibilidade se mantenham inalteradas [50]. Dado isto, é necessário fazer uma análise das alterações mecânicas e biológicas induzidas ao MTA e CP, de forma a avaliar as vantagens da adição de aceleradores [12].

Sendo o tempo de presa destes materiais uma das suas maiores desvantagens clínicas, é necessário serem realizados mais estudos no âmbito de ultrapassar estas limitações e melhorar as suas propriedades.

4.8 Coeficiente de expansão

A expansão é um dos fatores que mais afeta a capacidade de selamento e prevenção da microinfiltração destes materiais. Aquando das reações de hidratação e de presa existe uma ligeira expansão do material, mas que se em excesso pode conduzir a fraturas radiculares [4,15]. O parâmetro que mais influencia a capacidade de expansão do MTA e CP é a constituição destes materiais.

De forma a determinar qual o material que apresenta maior coeficiente de expansão, Islam comparou a versão cinzenta e branca do MTA e cimento de Portland, concluindo que o MTA apresenta menor expansão do que o CP e que a versão branca dos materiais apresenta maior expansão do que a cinzenta [15]. De acordo com Storm, o MTA e o CP utilizados manifestaram

capacidade de expansão, sendo que o CP obteve cerca de 80% da sua expansão nos primeiros 300 minutos de presa. Como ordem decrescente de capacidade de expansão refere GMTA, CP e WMTA [51]. Também Hawley concluiu que a versão cinzenta do MTA é a que mais expande, quando comparada com a versão branca, determinando que não existe qualquer associação entre o rácio pó-líquido e a capacidade expansiva [52]. Num estudo de Camilleri, avaliou-se que existe uma expansão inicial destes materiais, cuja estabilização ocorre aos 7 dias. Contudo, também foi determinado que o MTA, em meios com 100% de humidade, sofre uma contração superior à do CP, sendo que a explicação mais provável seja a maior porosidade associada à presença de óxido de bismuto [44].

A maioria dos estudos analisados atribui ao MTA uma maior capacidade expansiva, embora a variedade de resultados não seja conclusiva e esteja associada à variedade composicional do CP.

4.9 Resistência à compressão / tração / flexão

A versatilidade do MTA no que diz respeito às suas aplicações clínicas está dependente da resistência que o material apresenta à compressão, tração e flexão. A resistência à compressão é fulcral quando o material é usado numa técnica de apexogénese ou apexificação, sendo o valor mínimo recomendado de 50 MPa [34]. A resistência à tração reflete a sua importância quando o material é usado na reparação de perfurações e traduz o risco de deslocamento deste [4,53]. A resistência à flexão apresenta maior significado clínico do que a resistência à tração, pois simula de forma mais adequada a reparação de perfurações, isto porque se baseia na avaliação da tensão a que o material é sujeito numa das suas extremidades e forças de compressão na outra, o que ocorre a nível clínico dada a colocação de uma restauração extra-coronária após a reparação da perfuração [54].

A resistência à compressão do MTA e CP, num estudo de Hwang, foi avaliada durante 7 dias, tendo-se concluído que o MTA apresenta menor resistência no fim do estudo [29]. Islam analisou a resistência à compressão das versões cinzenta e branca do MTA e CP, sendo que o MTA apresentou valores mais elevados. Além do mais determinou-se ainda que a versão branca de ambos os materiais tem uma resistência inferior à versão cinzenta [15]. Num estudo de Nekoofar, determinou-se o efeito de diferentes valores de condensação na resistência à compressão do material, sendo que não se verificou qualquer associação entre estes parâmetros [55]. Islam avaliou a resistência à compressão do GMTA, WMTA, GCP e WCP, aos 3 e 28 dias, concluindo que aos 28 dias ambas as versões do MTA apresentavam maior

resistência à compressão do que o CP, com valores mais elevados para o GMTA (cerca de $98,62 \pm 5,74$ MPa) [15].

A resistência à tração e flexão é influenciada pela humidade e os seus valores estão intimamente relacionados com este fator. Gancedo-Caravia avaliou a importância da humidade e do tempo de presa na resistência à tração, concluindo que a presença de humidade no interior da câmara pulpar ou no sistema canalar deve ocorrer durante pelo menos 3 dias, antes que a obturação do canal seja efetuada, de forma a garantir a melhor retenção do material [53]. Walker estudou as vantagens da hidratação de uma extremidade *versus* duas extremidades do material, às 24 e 72 horas, referindo os melhores resultados foram obtidos no material humedecido em ambas as extremidades, ao primeiro dia. Conclui assim que uma bola de algodão humedecida deve ser colocada em contacto com o material previamente à realização da restauração provisória [54].

4.10 Microdureza

A microdureza do MTA e do CP depende de fatores como o pH, rácio pó-líquido, tamanho das partículas, humidade, temperatura, bolhas de ar que entram na mistura, espessura da barreira de material e pressão usada na condensação do material [4,24]. Este parâmetro pode ser influenciado negativamente pela existência de pouca humidade no meio, diminuição do pH, presença de agentes quelantes e pressão exagerada aquando da condensação [12].

Danesh avaliou a microdureza do MTA e do cimento de Portland tipo I e II concluindo que o MTA apresentava valores de microdureza cerca de 2,5 vezes superior aos do CP. Os valores baixos associados ao CP podem ser o resultado da maior quantidade de potássio neste, comparativamente ao MTA, já que este ião promove um decréscimo nas propriedades mecânicas do material. O autor refere ainda a impossibilidade para o uso clínico a longo prazo destes cimentos de Portland [24].

Nekoofar avaliou a influência de diferentes valores de pressão sobre a microdureza do MTA, tendo concluído que uma maior pressão conduz a diminuição significativa nos valores da microdureza do material. Refere ainda que em situações de pressão controlada, como a colocação do material para formação de barreira apical, em zonas de perfuração ou para proteções pulpares diretas, o material é relativamente forte. Sendo assim, sugeriu o uso de pressão controlada na preparação do MTA em estudos futuros [55].

5. Conclusões

O MTA e o CP apresentam características bastante similares em relação às suas propriedades físico-químicas. No entanto, e embora o CP manifeste cada vez mais a sua importância, a literatura não é conclusiva acerca das suas características, dada a grande variabilidade composicional e dos métodos utilizados nos diferentes estudos.

Portanto, adveniente desta necessidade de promover mais estudos e fomentar a evolução destes materiais, o presente trabalho revela-se pertinente e arrojado, tendo aportado um conhecimento aprofundado sobre as propriedades físico-químicas do MTA e do CP, servindo de ponto basilar para estudos de manipulação das suas características e obtenção de um material que se torne clinicamente eficaz e menos dispendioso.

Este estudo trata-se, assim, de um trabalho piloto que pretende, ao conhecer aprofundadamente o MTA e o CP, prosseguir para a próxima etapa científica com a produção, em Portugal, de um material purificado de base semelhante ao MTA mas com a expectativa de melhorar o desempenho clínico, tendo já sido iniciado o procedimento laboratorial (do qual pode ser visualizada alguma iconografia no decorrer do texto).

Em suma, e embora não esteja descartada a possibilidade futura da utilização do CP em humanos, a sua purificação é imperativa e mais estudos têm que ser realizados e métodos uniformizados, de forma a que se estabeleçam padrões de comparação entre o MTA e o CP.

6. Agradecimentos

Ao meu Orientador, Mestre Paulo Palma, por todo o apoio, paciência e disponibilidade que demonstrou ao longo destes meses de trabalho. Sem os seus conhecimentos científicos, este estudo não teria sido possível. Por tudo, o meu muito obrigado.

Ao meu Co-Orientador, Senhor Engenheiro Ângelo Rodrigues, pelo material fornecido.

Ao Senhor Professor Doutor João Carlos Ramos pelas imagens tão gentilmente cedidas e que enriqueceram este trabalho.

Ao Senhor Professor Doutor Fernando Guerra pelos conhecimentos científicos e apoio disponibilizados.

Ao Mestre Rui Isidro Falacho pela prontidão no fornecimento de artigos científicos, indispensáveis para a realização deste estudo.

7. Referências bibliográficas

- 1 Asgary S, Eghbal MJ, Parirokh M, *et al.* Comparison of mineral trioxide aggregate's composition with Portland cements and a new endodontic cement. *Journal of endodontics* 2009;**35**:243–50.
- 2 Darvell BW, Wu RCT. “MTA”-an Hydraulic Silicate Cement: review update and setting reaction. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2011;**27**:407–22.
- 3 Wang W-H, Wang C-Y, Shyu Y-C, *et al.* Compositional characteristics and hydration behavior of mineral trioxide aggregates. *Journal of Dental Sciences* 2010;**5**:53–9.
- 4 Goel M, Balla S, Sachdeva G, *et al.* Comparative evaluation of MTA, calcium hydroxide and Portland Cement as a root-end filling materials: a comprehensive review. *ijdsin* 2011;**3**:83–8.
- 5 Belío-Reyes IA, Bucio L, Cruz-Chavez E. Phase composition of ProRoot mineral trioxide aggregate by X-ray powder diffraction. *Journal of endodontics* 2009;**35**:875–8.
- 6 Schembri M, Peplow G, Camilleri J. Analyses of heavy metals in mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Journal of endodontics* 2010;**36**:1210–5.
- 7 Camilleri J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. *International endodontic journal* 2007;**40**:462–70.
- 8 Monteiro Bramante C, Demarchi ACCO, de Moraes IG, *et al.* Presence of arsenic in different types of MTA and white and gray Portland cement. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics* 2008;**106**:909–13.
- 9 Gonçalves JL, Viapiana R, Miranda CES, *et al.* Evaluation of physico-chemical properties of Portland cements and MTA. *Brazilian oral research* 2010;**24**:277–83.
- 10 KS R, Vanka A. Portland cement: A Building of Evidence for Clinical Use. *International Journal of Dental Clinics* 2011;**3**:52–5.

- 11 Fridland M, Rosado R. Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios. *Journal of endodontics* 2003;**29**:814–7.
- 12 Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-
-Part I: chemical, physical, and antibacterial properties. *Journal of endodontics* 2010;**36**:16–27.
- 13 Roberts HW, Toth JM, Berzins DW, *et al.* Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: a review of the literature. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2008;**24**:149–64.
- 14 Song J-S, Mante FK, Romanow WJ, *et al.* Chemical analysis of powder and set forms of Portland cement, gray ProRoot MTA, white ProRoot MTA, and gray MTA-Angelus. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics* 2006;**102**:809–15.
- 15 Islam I, Chng HK, Yap AUJ. Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and portland cement. *Journal of endodontics* 2006;**32**:193–7.
- 16 Bozeman TB, Lemon RR, Eleazer PD. Elemental analysis of crystal precipitate from gray and white MTA. *Journal of endodontics* 2006;**32**:425–8.
- 17 Massi S, Tanomaru-Filho M, Silva GF, *et al.* pH, calcium ion release, and setting time of an experimental mineral trioxide aggregate-based root canal sealer. *Journal of endodontics* 2011;**37**:844–6.
- 18 Oliveira MGD, Xavier CB, Demarco FF, *et al.* Comparative chemical study of MTA and Portland cements. *Brazilian dental journal* 2007;**18**:3–7.
- 19 Parirokh M, Torabinejad M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-
-Part III: Clinical applications, drawbacks, and mechanism of action. *Journal of endodontics* 2010;**36**:400–13.
- 20 Islam I, Chng HK, Yap a UJ. X-ray diffraction analysis of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *International endodontic journal* 2006;**39**:220–5.
- 21 Camilleri J. Evaluation of selected properties of mineral trioxide aggregate sealer cement. *Journal of endodontics* 2009;**35**:1412–7.

- 22 Santos a D, Moraes JCS, Araújo EB, *et al.* Physico-chemical properties of MTA and a novel experimental cement. *International endodontic journal* 2005;**38**:443–7.
- 23 Chang SW, Shon WJ, Lee W, *et al.* Analysis of heavy metal contents in gray and white MTA and 2 kinds of Portland cement: a preliminary study. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics* 2010;**109**:642–6.
- 24 Danesh G, Dammaschke T, Gerth HUV, *et al.* A comparative study of selected properties of ProRoot mineral trioxide aggregate and two Portland cements. *International endodontic journal* 2006;**39**:213–9.
- 25 Camilleri J. Evaluation of the physical properties of an endodontic Portland cement incorporating alternative radiopacifiers used as root-end filling material. *International endodontic journal* 2010;**43**:231–40.
- 26 Hwang Y-C, Lee S-H, Hwang I-N, *et al.* Chemical composition, radiopacity, and biocompatibility of Portland cement with bismuth oxide. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics* 2009;**107**:e96–102.
- 27 Bueno CEDS, Zeferino EG, Manhães LRC, *et al.* Study of the bismuth oxide concentration required to provide Portland cement with adequate radiopacity for endodontic use. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics* 2009;**107**:e65–9.
- 28 Viola N, Filho MT. MTA versus Portland cement: review of literature. *RSBO* 2011;**8**:446–52.
- 29 Hwang Y-C, Kim D-H, Hwang I-N, *et al.* Chemical constitution, physical properties, and biocompatibility of experimentally manufactured Portland cement. *Journal of endodontics* 2011;**37**:58–62.
- 30 Komabayashi T, Spångberg 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 analyzer. *Journal of endodontics* 2008;**34**:94–8.

- 31 Dammaschke T, Gerth HUV, Züchner H, *et al.* Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 2005;**21**:731–8.
- 32 Komabayashi T, Spångberg LSW. Particle size and shape analysis of MTA finer fractions using Portland cement. *Journal of Endodontics* 2008;**34**:709–11.
- 33 Gandolfi MG, Van Landuyt K, Taddei P, *et al.* Environmental scanning electron microscopy connected with energy dispersive x-ray analysis and Raman techniques to study ProRoot mineral trioxide aggregate and calcium silicate cements in wet conditions and in real time. *Journal of endodontics* 2010;**36**:851–7.
- 34 Saliba E, Abbassi-Ghadi S, Vowles R, *et al.* Evaluation of the strength and radiopacity of Portland cement with varying additions of bismuth oxide. *International endodontic journal* 2009;**42**:322–8.
- 35 Camilleri J, Montesin FE, Brady K, *et al.* The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dental Materials* 2005;**21**:297–303.
- 36 Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, *et al.* Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics* 2005;**31**:101–3.
- 37 Duarte MAH, De Oliveira Demarchi ACC, Yamashita JC, *et al.* Arsenic release provided by MTA and Portland cement. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics* 2005;**99**:648–50.
- 38 De-Deus G, de Souza MCB, Sergio Fidel RA, *et al.* Negligible expression of arsenic in some commercially available brands of Portland cement and mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics* 2009;**35**:887–90.
- 39 Matsunaga T, Tsujimoto M, Kawashima T, *et al.* Analysis of arsenic in gray and white mineral trioxide aggregates by using atomic absorption spectrometry. *Journal of endodontics* 2010;**36**:1988–90.

- 40 Borges RP, Sousa-Neto MD, Versiani M a, *et al.* Changes in the surface of four calcium silicate-containing endodontic materials and an epoxy resin-based sealer after a solubility test. *International endodontic journal* 2011;:1–10.
- 41 Han L, Okiji T, Okawa S. Morphological and chemical analysis of different precipitates on mineral trioxide aggregate immersed in different fluids. *Dental Materials Journal* 2010;**29**:512–7.
- 42 Coomaraswamy KS, Lumley PJ, Hofmann MP. Effect of bismuth oxide radiopacifier content on the material properties of an endodontic Portland cement-based (MTA-like) system. *Journal of endodontics* 2007;**33**:295–8.
- 43 Hungaro Duarte MA, Minotti PG, Rodrigues CT, *et al.* Effect of different radiopacifying agents on the physicochemical properties of white Portland cement and white mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics* 2012;**38**:394–7.
- 44 Camilleri J. Evaluation of the effect of intrinsic material properties and ambient conditions on the dimensional stability of white mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Journal of endodontics* 2011;**37**:239–45.
- 45 Húngaro Duarte MA, de Oliveira El Kadre GD, Vivan RR, *et al.* Radiopacity of portland cement associated with different radiopacifying agents. *Journal of endodontics* 2009;**35**:737–40.
- 46 Borges AH, Pedro FLM, Semanoff-Segundo A, *et al.* Radiopacity evaluation of Portland and MTA-based cements by digital radiographic system. *Journal of applied oral science : revista FOB* 2011;**19**:228–32.
- 47 Camilleri J. The physical properties of accelerated Portland cement for endodontic use. *International endodontic journal* 2008;**41**:151–7.
- 48 Camilleri J. Modification of mineral trioxide aggregate. Physical and mechanical properties. *International endodontic journal* 2008;**41**:843–9.
- 49 Ber BS, Hatton JF, Stewart GP. Chemical modification of proroot mta to improve handling characteristics and decrease setting time. *Journal of endodontics* 2007;**33**:1231–4.

- 50 Camilleri J. Characterization of modified calcium-silicate cements exposed to acidic environment. *Materials Characterization* 2011;**62**:70–5.
- 51 Storm B, Eichmiller FC, Tordik P a, *et al.* Setting expansion of gray and white mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Journal of endodontics* 2008;**34**:80–2.
- 52 Hawley M, Webb TD, Goodell GG. Effect of varying water-to-powder ratios on the setting expansion of white and gray mineral trioxide aggregate. *Journal of endodontics* 2010;**36**:1377–9.
- 53 Gancedo-Caravia L, Garcia-Barbero E. Influence of humidity and setting time on the push-out strength of mineral trioxide aggregate obturations. *Journal of endodontics* 2006;**32**:894–6.
- 54 Walker MP, Diliberto A, Lee C. Effect of setting conditions on mineral trioxide aggregate flexural strength. *Journal of endodontics* 2006;**32**:334–6.
- 55 Nekoofar MH, Adusei G, Sheykhrezae MS, *et al.* The effect of condensation pressure on selected physical properties of mineral trioxide aggregate. *International endodontic journal* 2007;**40**:453–61.

Anexos



Laboratório de Controlo de Qualidade do Outão
Apartado 71
2901-864 Setúbal PORTUGAL
tel. +351 212 198 100 / fax +351265234629
e-mail: lcq@secil.pt / site: www.secil.pt
Contribuinte PT 500 243 590

Relatório de Ensaio

Solicitado por:
Centro de Desenvolvimento de Aplicações de Cimento
Secil S.A.
Outão

Relatório nº 0411/2012
Data de emissão 21-03-2012

Identificação da amostra


Amostra nº 20 674
Data de amostragem 13-03-2012
Designação da amostra Clinquer-Outão
Proveniência Outão

Data de recepção 19-03-2012
Data de início dos ensaios 19-03-2012
Data de fim dos ensaios 20-03-2012

Resultado(s) do(s) ensaio(s)

Parâmetro	Resultado	Unidades	Método
Ensaio(s) químicos			
Perda ao fogo *	1,13	%	IT L 04 45 03
Resíduo insolúvel *	0,17	%	IT L 04 26 03
Cloretos *	0,022	%	NP EN 196-2:2006 (secção 14)
Análise por fluorescência de raios-X			
SiO ₂ *	21,05	%	IT L 04 54 05
Al ₂ O ₃ *	4,91	%	IT L 04 54 05
Fe ₂ O ₃ *	3,55	%	IT L 04 54 05
CaO *	66,69	%	IT L 04 54 05
MgO *	1,00	%	IT L 04 54 05
K ₂ O *	0,35	%	IT L 04 54 05
SO ₃ *	1,11	%	IT L 04 54 05
LSF *	99,5	-	IT L 04 54 05
MS *	2,49	-	IT L 04 54 05
MA *	1,39	-	IT L 04 54 05
Análise mineralógica - Método Rietveld			
C ₃ S *	67,1	%	IT L 04 54 05
C ₂ S (beta) *	15,5	%	IT L 04 54 05
C ₃ A *	3,3	%	IT L 04 54 05
C ₄ AF *	12,1	%	IT L 04 54 05
CaO lv *	0,8	%	IT L 04 54 05
MgO lv *	0,9	%	IT L 04 54 05
Quartzo *	0,2	%	IT L 04 54 05
K ₂ SO ₄ *	0,0	%	IT L 04 54 05
Loz. crystal size (C ₃ S) *	134,8	nm	IT L 04 54 05
Vol. da célula (C ₃ S) *	4338,3	Å ³	IT L 04 54 05

Responsável Técnico


Cláudia Neto

IT L - Instrução técnica
* - Ensaio não acreditado

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra.
Os resultados referem-se exclusivamente à amostra acima identificada.
A amostragem e os dados de identificação da amostra não são da responsabilidade do laboratório.

Página 1 de 1
PT L 04 07/06 E