

CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CIMENTO ENDODÔNTICO MTA/HAp

C. M. B. Barros¹; S. V. Oliveira¹; D. C. R. E. Dantas²; L. B. C. Fontes²; A. C. F. M. Costa¹; K. M. S. Viana³

¹Universidade Federal de Campina Grande

²Universidade Estadual da Paraíba

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Escola de Ciências e Tecnologia/UFRN, Campus Universitário s/n, Lagoa Nova, Natal-Rn, CEP: 59078-970 (kalineviana@ect.ufrn.br)

RESUMO

Materiais de preenchimento (cimentos a base de hidróxido de cálcio, amálgama, IRM e ionômero de vidro) frequentemente são usados como cimentos endodônticos. Entretanto, nenhum deles atende às características desejáveis de um material selador adequado. Este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização do novo cimento endodôntico, MTA/HAp a partir da incorporação de 5% em massa de hidroxiapatita sintética ao MTA e investigar a influência da adição da HAp sobre a característica estrutural, química e consistência do MTA. Para isto, foi utilizado MTA Angelus® e HAp sintetizada em laboratório. Foi utilizada a relação, em massa de 95%MTA/5%HAp, onde a hidroxiapatita introduz ao MTA a característica da osteocondução. Os ensaios realizados foram: DRX, FRX e consistência. Os resultados mostraram que o novo cimento apresentou tanto as mesmas fases cristalinas quanto a mesma composição química dos seus precursores, apresentando ainda consistência adequada (massa plástica) de um cimento endodôntico assim como a do MTA puro.

Palavras-chave: mineral trióxido agregado, hidroxiapatita, cimento endodôntico.

INTRODUÇÃO

Um cimento é definido como materiais constituídos por um pó e um líquido, os quais, ao serem misturados formam uma pasta que endurece espontaneamente à temperatura ambiente ou corporal e une duas superfícies. O cimento odontológico é um produto de reação química entre um ácido e uma substância básica, sendo mais comum um óxido ou hidróxido. Na odontologia o cimento presta-se não somente como um agente de cimentação, mas também, como isolante térmico, elétrico e químico na proteção pulpar⁽¹⁾.

Geralmente, cimentos odontológicos devem não ser tóxicos apresentando uma forte ligação aos tecidos dentários assim como possuir propriedades mecânicas e químicas⁽²⁾. Entretanto, estes têm apresentado muitas desvantagens, especialmente

quanto à solubilidade e desintegração sofrida no meio bucal, além do aspecto relacionado à toxicidade e baixa resistência mecânica.

Os cimentos de ionômero de vidro são compósitos de matriz polimérica contendo vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ (eventualmente com adições de CaO , P_2O_5 e/ou Na_2O) designados como vidros ionoméricos e se impuseram no mercado graças a uma boa adesividade, coeficiente de expansão térmica compatível com o dos tecidos dentários, boa resistência à tração e compressão, e estética aceitável (melhor que a dos cimentos alternativos de fosfato de zinco). A liberação lenta e prolongada de F^- por estes cimentos é considerada anticariogênica e poderá contribuir para a consolidação do tecido ósseo ou dentário circundante^(3,4).

Os cimentos de fosfato de cálcio são tipicamente misturas de pó de fosfato de cálcio e fosfato de sódio em meio líquido, formando assim uma pasta que espontaneamente endurece a temperatura ambiente ou corpórea, de forma que um ou mais constituintes do pó são dissolvidos e um ou mais compostos são precipitados, tendo como resultado um ou mais polítipos de fosfatos de cálcio⁽⁵⁾. Dependendo das fases de fosfato de cálcio que se formam ou se precipitam, quatro tipos de biocimentos de fosfato de cálcio (CFC's) podem ser identificados: bruxita, hidroxiapatita, hidroxiapatita deficiente em cálcio e fosfato de cálcio amorfo. Desses o tipo hidroxiapatita deficiente em cálcio é o que mais se assemelha com as características mineralógicas da estrutura óssea⁽⁶⁾. Além disso, os CFC's, quando comparados com os cimentos acrílicos, apresentam uma enorme vantagem: o aquecimento provocado pela sua reação de "pega" é imperceptível.

O comportamento biológico "in vivo" dos CFC's tem sido exaustivamente estudado em diversos modelos animais⁽⁷⁾. Genericamente, os CFC's comportam-se "in vivo" de maneira semelhante às biocerâmicas de fosfato tricálcico, ou seja, é reabsorvido devido à atividade osteoclástica, formando ao mesmo tempo novo tecido ósseo na interface osso-implante. Desta forma, os CFC's não atuam como substitutos permanentes do osso, apenas temporário, sendo lentamente substituídos por tecido ósseo de nova formação. Este comportamento típico tem sido denominado osteotransdutividade. A velocidade em que esse fenômeno ocorre, depende fortemente do tipo de CFC, do sítio de implantação e da idade do paciente receptor, entre outros fatores⁽⁸⁾.

Cimentos de silicato de cálcio tais como MTA (agregado trióxido mineral) e derivados de materiais portland, são cimentos hidráulicos compostos principalmente

de silicato tricálcio, aluminato tricálcio e gesso. Quando hidratado estes componentes hidrofílicos passa por uma série de reações físico-químicas, resultando na formação de um gel nano-poroso de silicato de cálcio hidratado, com uma fração solúvel de portland ou hidróxido de cálcio e aluminato de cálcio de fases hidratadas⁽⁹⁾. Uma importante propriedade é que este pode ser utilizado em ambientes úmidos e molhado, tais como água, sangue e outros fluidos, portanto sendo útil para cirurgia ortopédica e odontológica⁽¹⁰⁾.

O MTA é um derivado do cimento Portland com propriedades químicas similares e foi inicialmente desenvolvido como um material de enchimento de raiz dentário (*root-end dental filling*). Este material tem apresentado características de propriedades mecânicas, físicas e biológicas significativas quando aplicado em meio biológico; isto tem despertado grande interesse por parte das clínicas dentárias e ortopédicas. Estudos têm mostrado que MTA pode ser um material alternativo, viável em certas aplicações médicas, tal como, no capeamento (*capping*) de tecido de polpa dentária, raiz, fechamento, reparo da perfuração da raiz, bem como um material de enchimento de raiz dentário. Além de apresentar boa capacidade de vedação quando colocado em contato direto com a polpa dentária e tecidos perirradiculares (ao redor da raiz dos dentes)⁽¹¹⁾.

Baseado no contexto acima, este trabalho tem como objetivo a obtenção de um novo cimento endodôntico a partir da incorporação de 5% em massa de hidroxiapatita sintética ao MTA e investigar a influência da adição da HAp sobre a característica estrutural, química e consistência do MTA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- Mineral trióxido agregado (MTA) comercial da marca ANGELUS®;
- Água destilada;
- Hidroxiapatita (HAp) sintetizada pelo método via úmida

A HAp como sintetizada foi seca a 110°C e passado em peneira de malha 200 mesh (74 µm) e tratado termicamente a uma temperatura de 1350°C. Em seguida, 5% em massa da HAp foi incorporada ao MTA. Para tanto, inicialmente pesou-se o cimento MTA em triplicata em uma balança analítica e colocou-o em cadinho de

porcelana. Posteriormente adicionou a HAp obtida experimentalmente sobre o cimento endodôntico em percentual de 5% em massa, misturando manualmente com a espátula nº 24 e posteriormente sendo calcinado a 500°C/2 h. Em seguida, foi realizada a manipulação das amostras com água destilada, colocado em placas de Petri e levado a estufa a 37°C e umidade relativa do ar de 95% durante 24 horas. Os cimentos foram desaglomerados e passado em peneira de malha 200 mesh (74 µm).

Os cimentos foram caracterizados por: difração de raios-X (DRX) num difratometro Shimadzu (XRD-6000) a 40 kV e 30 mA, radiação $\text{CuK}\alpha = 0,154 \text{ nm}$, no intervalo de varredura de 2θ , entre 5 a 70 graus, a uma taxa de 2°/min; espectrometria por fluorescência de raios-X por energia dispersiva em um equipamento, modelo EDX-720, da marca Shimadzu e por consistência utilizando a metodologia descrita por Pécora e Sousa-Neto (2005)⁽¹²⁾, onde: numa placa de vidro foi colocado aproximadamente 0,28 mg do MTA para 1 gota de água destilada, em seguida fez-se a manipulação de acordo como recomendado pelo fabricante. Para a hidroxiapatita, esta foi manipulada com a água na proporção 2:2 em massa (0,28 mg de HAp para 2 gotas de água destilada) até obter uma consistência adequada. Já para o cimento 95%MTA/5%HAp a quantidade de água foi de 5 (0,8760 mg) gotas.

A consistência de todos os materiais estudados foi avaliada após os mesmos terem sido misturados com a água por 30 segundos obtendo-se uma massa completamente homogênea, formando um cimento de consistência arenosa, semelhante ao amálgama, porém mais úmido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios-X dos cimentos MTA, HAp e o cimento 95%MTA/5%HAp. Mediante a Figura 1 observa-se que o cimento MTA apresenta aspecto cristalino. As fases majoritárias são o silicato de cálcio $[\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}]$ (ficha cristalográfica 73-2077) e a fase alfa do óxido de bismuto $[\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3]$ (ficha cristalográfica 76-1730). Como fase secundária, foi identificado traços de óxido de alumínio (ficha cristalográfica 1-1180). As demais fases cristalinas presentes indicado na composição química pelo fabricante, em menor porcentagem, não puderam ser identificados devido o limite de detecção dos raios X que é de 5%.

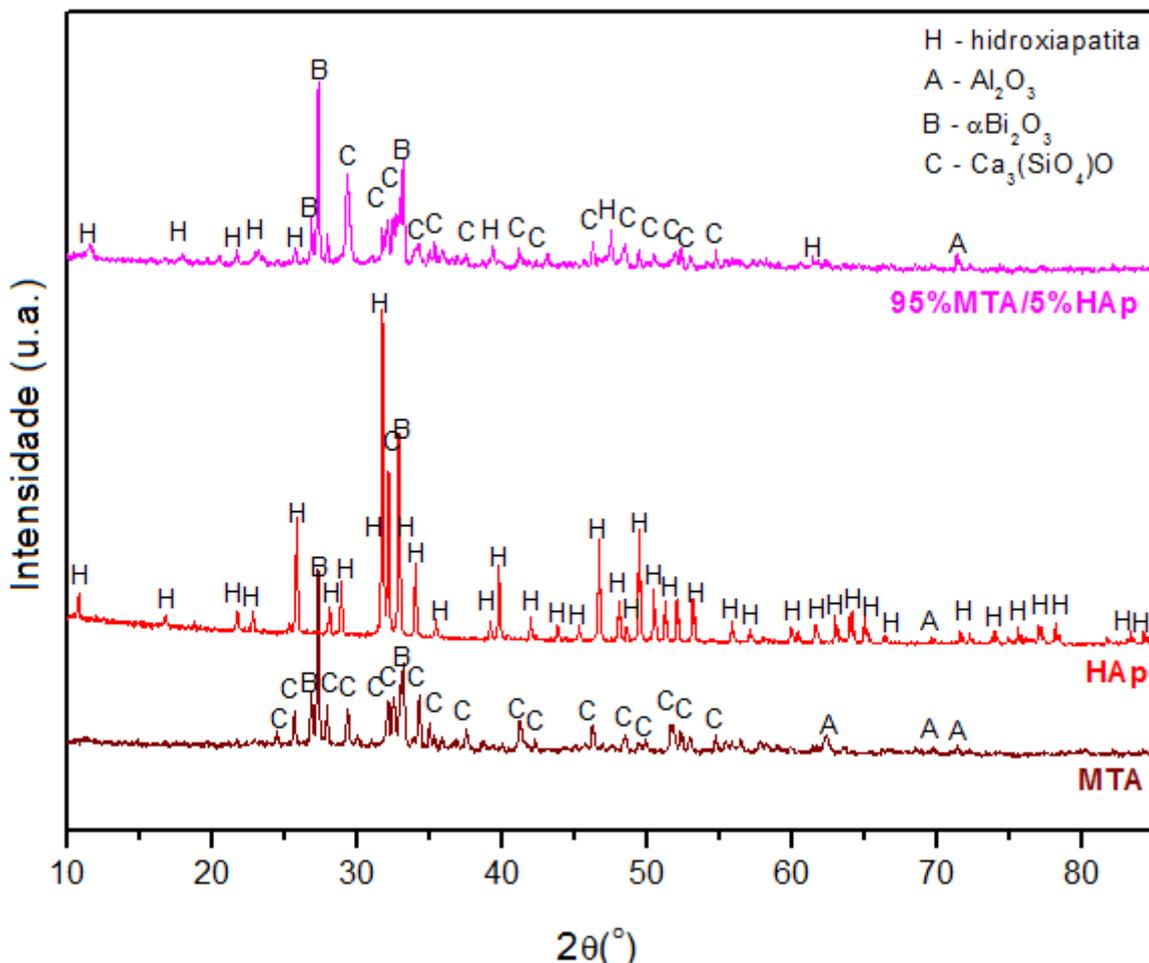


Figura 1 – Difratoograma de raios-X dos cimentos.

Comparando o difratograma de raios-X da HAp sintetizada com o da amostra padrão de acordo com a ficha cristalográfica 72-1243 do banco de dados do JCPDS, observa-se apenas a formação da fase única da hidroxiapatita. Analisando o espectro de DRX do cimento 95%MTA/5%HAp observou-se a presença das fases presentes nos materiais precursores – MTA e HAp, pois foi possível observar os mesmos picos observados nos difratogramas do MTA puro e da HAp pura, confirmando assim a obtenção de um novo cimento endodôntico composto pelas fases mineral trióxido agregado e a hidroxiapatita.

A Tabela 1 apresenta a composição química em percentual em peso dos óxidos presentes nos cimentos MTA, HAp e MTA/HAp3%, manipulado com água destilada. Para o cimento MTA observou-se que o mesmo é composto principalmente por três fases, o CaO (≈ 65%), o SiO₂ (≈ 15,8%) e o Bi₂O₃ (≈ 15,6), apresentando ainda traços de Al₂O₃ (≈ 3%) e Fe₂O₃ (≈ 0,03%), estando esta composição química de acordo com Mota et al (2010)⁽¹³⁾ quando realizou uma

revisão da literatura sobre as propriedades e aspectos biológicos do agregado trióxido mineral. Para a HAp observou-se a presença de duas fases majoritárias, o CaO ($\approx 53\%$) e o P_2O_5 ($\approx 41\%$), apresentando ainda traços de SiO_2 ($\approx 4\%$) e Fe_2O_3 ($\approx 0,04\%$), estando esta composição química de acordo com Lacerda et al (2006) (14).

Tabela 1 - Análise química por fluorescência de raios X do MTA, HAp e do 95%MTA/5%HAp, manipulado com água destilada.

Componentes encontrados	MTA	HAp	95%MTA/5%HAp
CaO	64,94 %	53,35 %	64,89%
SiO_2	15,85 %	4,03 %	14,04%
Bi_2O_3	15,64 %	---	11,18%
Al_2O_3	3,00 %	---	3,76%
P_2O_5	---	41,14 %	4,83%
Fe_2O_3	0,03 %	0,04 %	0,22%

O cimento experimental, 95%MTA/5%HAp manipulado com água destilada apresentou composição química de seis óxidos variados, sendo estes provenientes de seus materiais precursores, o MTA e a HAp, sendo o CaO ($\approx 64,89\%$), o SiO_2 ($\approx 14,04\%$) e o Fe_2O_3 ($\approx 0,22$) provenientes tanto do MTA como da HAp. O Bi_2O_3 ($\approx 11,18\%$) e o Al_2O_3 ($\approx 3,76\%$) são componentes presentes no cimento experimental devido à presença dos mesmos apenas no MTA e finalmente, o óxido de fósforo ($\approx 4,83\%$) proveniente apenas da HAp. Os resultados mostram uma boa correlação entre a composição do novo cimento e os materiais usados como precursores. Observa-se, porém que o teor de Bi_2O_3 e SiO_2 foram inferiores 28,52% e 11,42% ao do MTA puro, isto provavelmente se deve ao fato da hidroxiapatita ter a característica de adsorver metais pesados. O teor de Al_2O_3 proveniente do MTA e que foi observado no novo cimento em 20,21% superior, pode ser explicado pela presença de impurezas proveniente dos precursores usado para obtenção da HAp⁽¹⁵⁾.

A Figura 2 exibe a fotografia dos cimentos MTA, HAp e 95%MTA/5%HAp após a manipulação com água destilada fornecida pelo fabricante. Por meio da análise da Figura 2a observa-se que o MTA após a manipulação manual de 2 gotas de água destilada por 30 segundos apresentou uma consistência de uma massa homogênea

de cor creme, opaco e de aspecto brilhoso, com uma trabalhabilidade semelhante a uma massa de vidraceiro. Após 20 minutos da manipulação foi observado que o material apresentou um ressecamento, seguido de endurecimento, apresentando plasticidade aparente.

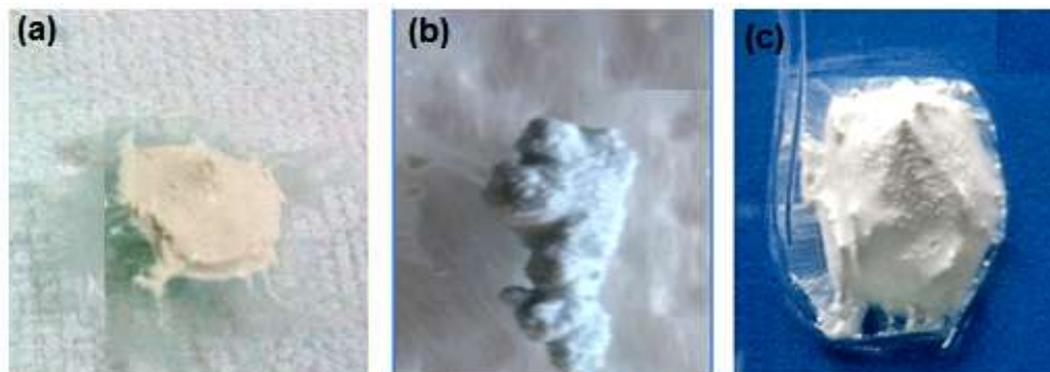


Figura 2 – Consistência dos cimentos: (a) MTA, (b) HAp (c) 95%MTA/5%HAp.

A Figura 2b mostra que a HAp após a manipulação com 2 gotas de água destilada por 30 segundos, apresentou uma consistência diferente do MTA, ou seja, a HAp apresentou uma consistência de uma massa heterogênea (não mistura facilmente), de cor branca (com tonalidade para o cinza), opaca e pouco brilhosa. Após 10 minutos da manipulação verificou-se que a HAp tomou presa, no entanto a mesma não apresentou a plasticidade observada no MTA o que não possibilitou mais a sua manipulação uma vez que a mesma desaglomerou-se.

Na Figura 2c observa-se que o cimento 95%MTA/5%HAp após a manipulação com 5 gotas de água destilada por 30 segundos, apresentou uma consistência também semelhante ao MTA, ou seja, aspecto de uma massa homogênea, de cor creme clara, aspecto fosco, com aparência de ressecamento e com maior plasticidade do que a HAp. Após 10 minutos da manipulação verificou-se que o 95%MTA/5%HAp tomou presa, com uma plasticidade semelhante à observada no MTA.

Comparando a consistência e o tempo de endurecimento observado para o MTA, a HAp e o cimento 95%MTA/5%HAp verifica-se que a mistura do MTA e da HAp na proporção estudada (95%:5%) num mesmo cimento permitiu uma maior trabalhabilidade aliada à uma redução no tempo de endurecimento (tempo de presa).

CONCLUSÃO

Os resultados comprovam que o MTA apresenta como principais constituintes: CaO, SiO₂ e Al₂O₃. O fosfato de cálcio sintetizado pelo método via direta e calcinado a 1300°C é constituído apenas da fase hidroxiapatita. O novo cimento endodôntico desenvolvido (95%MTA/5%HAp) manteve as características estruturais tanto do MTA como da hidroxiapatita, uma vez que este apresentou as mesmas fases cristalinas e composição química de seus materiais precursores. Outra característica importante apresentada para o novo cimento foi a mesma consistência do MTA, indicativo de boa manipulação, o que aumenta a eficiência do cimento endodôntico 95%MTA/5%HAp desenvolvido neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Setor de Radiologia da Clínica de Odontologia da UEPB pela realização dos testes de radiopacidade.

REFERÊNCIAS

- (1) BARROS, C. M. B. Avaliação do selamento apical em retrobturação através do MTA incorporado com diferentes veículos e materiais. 2008, 73f. Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Potiguar, Natal-RN.
- (2) RIBEIRO, C. M. B.; LOPES, M. W. F.; FARIAS, A. B. L.; CABRAL, B. L. A. L.; GUERRA, C. M. F. Cimentação em prótese: procedimentos convencionais e adesivos. *Int. J. Dent.*, v.6, n.2, p.58-62, 2007.
- (3) SILVA, R. J.; QUEIROZ, M. S.; FRANÇA, T. R. T.; SILVA, C. H. V.; BEATRICE, L. C. S. Glass ionomer cements properties: a systematic Review. *Odont. Clín. Cient.*, v.9, n.2, p.125-129, 2010.
- (4) PARADELLA, T. C. Glass-ionomer cements in modern dentistry. *Rev. Odont. UNESP*, v.33, n.4, p.157-61, 2004.
- (5) SOARES, C. Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Biomédicas. 2006, 91f. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville-SC.

- (6) CAMARGO, N. H. A.; SOARES, C.; GEMELLI, E. Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Cirúrgicas Ortopédicas-Odontológicas. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.1-14, 2006.
- (7) OLIVEIRA, T. C. Avaliação histológica do cimento de fosfato de cálcio (CFC) reforçado por fibras implantado supra-corticalmente em fêmur de ratos. 2009, 52f. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Faculdade de Odontologia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.
- (8) ALONSO, L. M. Avaliação de cimentos ósseos de fosfato de cálcio com adições de aluminato e silicato de cálcio. 2011, 175f. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.
- (9) CAMILLERI J.; Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. J. Int. Endod., v.40, p.462, 2007.
- (10) GANDOLFI, M. G.; CIAPETTIB, G.; TADDEIC, P.; PERUTB, F.; TINTI, A.; CARDOSO, M. V.; MEERBEEKD, B. V.; PRATI, C. Apatite formation on bioactive calcium-silicate cements for dentistry affects surface topography and human marrow stromal cells proliferation. Dent. Mater., v.26, p.974-992, 2010.
- (11) ABDULLAH, D.; FORD, T.R.P.; PAPAIOANNOU, S.; NICHOLSON, J; Mc DONALD, F. An evaluation of accelerated Portland cement as a restorative material. Biomat., v.23, p.4001-4010, 2002.
- (12) PÉRCORA, J. D.; SOUSA-NETO, M. D. Testes físico-químicos de materiais odontológicos. In: ESTRELA, C. Metodologia científica 2.ed. Artes Médicas. São Paulo. 2005. p. 343-372.
- (13) MOTA, C. C. B. O.; BRASIL, C. M. V.; CARVALHO, N. R.; BEATRICE, L. C. S.; TEIXEIRA, H. M.; NASCIMENTO, A. B. L.; VICENTE SILVA, C. H. Propriedades e aspectos biológicos do agregado trióxido mineral: revisão da literatura. Rev Odontol UNESP, v.30, n.1, p. 49-54, 2010.
- (14) LACERDA, K. A.; LAMEIRAS, F. S.; SILVA, V. V. Avaliação da biodegradação de matrizes porosas à base de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia. Quim. Nova, v.32, n.5, p.1216-1221, 2009.
- (15) BARROS, C. M. B.; OLIVEIRA, S. V.; MARQUES, J. B.; VIANA, K. M. S.; COSTA A. C. F. M. Analysis of the hydroxyapatite incorporate MTA dental application. (artigo submetido ao Journal Materials Science) 2012.

CHARACTERIZATION OF A NEW SEALER MTA/HAp

ABSTRACT

Filling materials (cement-based calcium hydroxide, amalgam, glass ionomer and IRM) are often used as sealers. However, none of them meets the desirable characteristics of a suitable sealing material. This study aims to characterize the new sealer, MTA/HAp from the incorporation of 5% by weight of synthetic hydroxyapatite to the MTA and to investigate the influence of the addition of HAp on the characteristic structural, chemical and consistency of the MTA. For this, we used MTA Angelus[®] and HAp synthesized in the laboratory. We used the ratio by mass 95%MTA/5%HAp, where the hydroxyapatite added the characteristic of the MTA osteoconduction. The tests were performed: XRD, XRF and consistency. The results showed that both the new cement had the same crystalline phases as the same chemical composition of its precursors, yet having suitable consistency (plastic mass) of a sealer as well as the pure MTA.

Keywords: mineral trioxide aggregate, hydroxyapatite, sealer.