

INFLUÊNCIA DE RADIOPACIFICADORES NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO

I. R. Oliveira^{*}, T. L. Andrade^{*}, D. C. Matsuo^{*}, V. C. Pandolfelli^{**}

^{*}Universidade do Vale do Paraíba – Univap

^{**}Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos – SP, 12244-000

ivonero@univap.br

RESUMO

Visando um adequado desempenho do cimento de aluminato de cálcio (CAC) na área de odontologia é necessário que o mesmo apresente adequada radiopacidade. As características de radiopacidade são particularmente interessantes em Endodontia, pois a radiografia tradicional ou as imagens digitalizadas são os únicos métodos disponíveis para investigar a qualidade do tratamento de canal ou na qualidade dos retro-obturadores, bem como o reparo tecidual pós-tratamento. Neste trabalho foi avaliada a influência de aditivos radiopacificadores sobre a radiopacidade do CAC por meio de medidas de densidade óptica. Também foram avaliadas as consequências sobre as propriedades do CAC como resistência mecânica e porosidade. Bi₂O₃ proporcionou melhor radiopacidade ao CAC enquanto ZnO resultou em um valor limite de radiopacidade. Entretanto, este último mostrou vantagens com relação à resistência mecânica do material devido a apresentar partículas mais finas e proporcionar um melhor empacotamento resultando em menor porosidade.

Palavras-chave: aluminato de cálcio, radiopacidade, ZnO, Bi₂O₃, resistência.

INTRODUÇÃO

Um novo biomaterial a base de cimento de aluminato de cálcio (CAC) tem sido estudado^(1,2) visando preservar as propriedades positivas e aplicações clínicas dos

materiais correntes nas áreas de endodontia, como o MTA, permitindo que suas aplicações possam ser estendidas, superando as desvantagens apresentadas por esses materiais.

O cimento de aluminato de cálcio comercial é composto principalmente pelas fases $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) e dialuminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}_2$) as quais são responsáveis pelo seu processo de endurecimento hidráulico⁽³⁾. A dissolução dessas fases em contato com a água promove a liberação dos íons Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e OH^- , o que é seguido pela precipitação de hidratos de aluminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de alumínio (AH) devido a saturação da solução⁽⁴⁾.

Algumas características que indicam vantagens da aplicação do CAC na área da endodontia são: a sua coloração branca, o desenvolvimento de pega hidráulica não necessitando de campo seco para sua aplicação, baixa temperatura durante a pega e um tempo de reação que pode ser controlado pela adição de aditivos específicos. Além disso, os estudos envolvendo o desenvolvimento da composição do CAC para endodontia tem resultado em melhor fluidez, melhores condições de trabalhabilidade, maior resistência mecânica e reduzida porosidade, quando comparado ao MTA⁽²⁾.

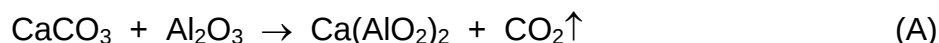
Entretanto, outra propriedade relevante do material diz respeito a sua radiopacidade. Após o tratamento dentário a obturação dos canais radiculares é realizada com o objetivo de selar, prevenir a recorrência de infiltrações e consequentemente o fracasso no tratamento. O endodontista clínico tem como avaliação de seu procedimento obturador, apenas a imagem obtida na radiografia. Com a avaliação deste diagnóstico é possível verificar falhas no preenchimento do material endodôntico⁽⁵⁾.

Estudos apontaram que o óxido de bismuto apresenta radiopacidade suficiente para permitir a diferenciação de materiais endodônticos da estrutura dental, sendo adicionado em aproximadamente 25% em peso para tornar o material radiopaco. Por outro lado, a sua utilização em relação às demais propriedades estão sendo questionadas⁽⁶⁻⁹⁾.

Outro fato a ser considerado é que os estudos envolvendo a aplicação dos CAC nas áreas da saúde têm sido baseados em produtos comerciais^(10,11). Sendo assim, para tais aplicações faz-se necessário conhecimento sobre o seu método de produção visando à obtenção de um material com maior pureza quando comparado ao CAC disponível comercialmente.

O CAC pode ser produzido pela fusão de uma mistura de Al_2O_3 e CaCO_3 , ou por meio de um processo de calcinação dessa mistura a temperaturas entre 1315 e 1425°C, sendo esse último método o mais viável para a produção de CACs com composição definida. No método de fusão, o CaCO_3 e o Al_2O_3 são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550°C em fornos elétricos a arco⁽¹²⁾. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada.

De uma forma geral, a formação do CAC pode ser descrita por meio da seguinte reação química:



Apesar da simplicidade da reação química descrita acima, a formação do CAC é complexa. No início do processo de reação da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de cálcio. Com o aumento da temperatura mais CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, resultando outras fases com menores teores de cálcio⁽¹³⁾. Neste processo a quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre CaO e Al_2O_3 na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido. O resfriamento interfere no tipo de fase cristalina formada uma vez que, dependendo do gradiente de temperatura no material processado, a cristalização ocorre em maior ou menor grau⁽¹⁴⁾.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influencia de aditivos na radiopacidade do cimento de aluminato de cálcio (comercial ou fases sintetizadas) por meio de medidas de densidade óptica. Também foi verificada a influência sobre algumas propriedades do cimento como resistência mecânica e porosidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram o cimento de aluminato de cálcio comercial (Secar 71, Kerneos), as fases de CAC sintetizadas em laboratório (CA , CA_2) e o MTA branco (Angelus). As fases foram sintetizadas por meio da calcinação de Al_2O_3 e CaO utilizando-se um forno elétrico (Lindberg Blue – USA), em diferentes temperaturas com patamar de uma hora. Os materiais usados na síntese das fases foram alumina calcinada A1000SG (99,8% Al_2O_3 , Almatiss) e óxido de cálcio (100% CaO , Vetec)⁽¹⁵⁾.

Inicialmente suspensões aquosas de CAC e das fases foram preparadas seguindo a Tabela 1 quando puro ou na presença de diferentes aditivos radiopacos (ZnO , BaSO_4 , ZrO_2 , Bi_2O_3) com teor de 25%-p. Tais suspensões foram usadas na preparação amostras (10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura). O MTA foi avaliado apenas como recebido e usado como material de referência.

Tabela 1: Preparação das suspensões aquosas dos materiais estudados.

Material	Composição %-p
CAC	75
CA	63
CA_2	67
MTA	65

As amostras foram mantidas em ambiente saturado durante sete dias a temperatura ambiente. Após esse tempo, as amostras foram secas a temperatura ambiente durante 24 horas sendo em seguida colocadas sobre um filme oclusal grupo E (Kodak; Insight). Ainda sobre esse mesmo filme, colocou-se uma escada de alumínio 99 % (liga 1100), cuja espessura varia de 1 a 10 mm, aumentando em incrementos uniformes de 1 mm por degrau com o objetivo de permitir a comparação entre os degraus da escada e as respectivas amostras. Para analisar a radiopacidade do CAC utilizou-se o aparelho de Raios X (Procion, ION 70X) que foi regulado para emitir radiação com 70 KVp e 8 mA. À distância foco-objeto, que o separa das amostras a serem radiografadas, foi de 20 cm, sendo o tempo de exposição de 0.25 segundo. Depois de radiografados, os filmes foram revelados em uma sala escura seguindo recomendações do fabricante. Com a obtenção das radiografias (Figura 1) procedeu-se então a leitura das densidades ópticas (D.O) das amostras e de cada degrau da escada de alumínio, com a ajuda de um fotodensitômetro (MRA; Indústria de Equipamentos Eletrônicos Ltda).



Figura 1: Exemplo de radiografia utilizada para as medidas de densidade óptica.

Suspensões aquosas de CAC (82%-p de sólidos) foram também preparadas na presença dos aditivos dispersante (poliglicol, 0,6%-p), plastificante (CaCl_2 , 2,8%-p) e radiopacificadores (Bi_2O_3 e ZnO , 25%-p) e coladas em moldes cilíndricos (16 mm diâmetro x 18 mm altura) para medidas de resistência mecânica e porosidade aparente. As amostras foram curadas a 37°C em ambiente saturado por 12 horas. Após, as amostras foram desmoldadas e colocadas em contato com solução SBF Rigo⁽¹⁶⁾ e mantidas a 37°C. Amostras úmidas foram submetidas a medidas de resistência mecânica em função do tempo (3, 6, 15 e 30 dias), enquanto outras foram secas a 110°C por 48 horas e usadas para medidas de porosidade aparente.

A resistência à compressão uniaxial foi avaliada usando uma máquina de ensaios EMIC (modelo DL10000) com taxa de deslocamento de 0.15 mm/min. A tensão é calculada por:

$$\sigma_R = \left[\frac{4 P}{\pi D^2} \right] \quad (\text{B})$$

onde, σ_R é a tensão de ruptura (MPa); P é a carga máxima (N); e D (mm) é o diâmetro da amostra.

A porosidade aparente foi avaliada usando o método de Archimedes (ASTM C830). As amostras são inicialmente pesadas quando secas (W_d). Depois de 1 hora de imersão no líquido sob vácuo as amostras são pesadas quando imersas no líquido (W_i) e úmidas (W_h). Assim, a porosidade aparente (A.P) das amostras é calculada por meio da massa de líquido retida em seus poros abertos:

$$A.P. = \left(\frac{(W_h - W_d)}{(W_h - W_i)} \right) \times 100 \quad (C)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente são apresentados os valores de densidades ópticas obtidos para cada degrau da escada de alumínio correspondentes aos ensaios realizados com diferentes radiografias (Figura 2). As leituras apresentaram um comportamento muito similar indicando que o método possibilita resultados suficientemente reprodutíveis.

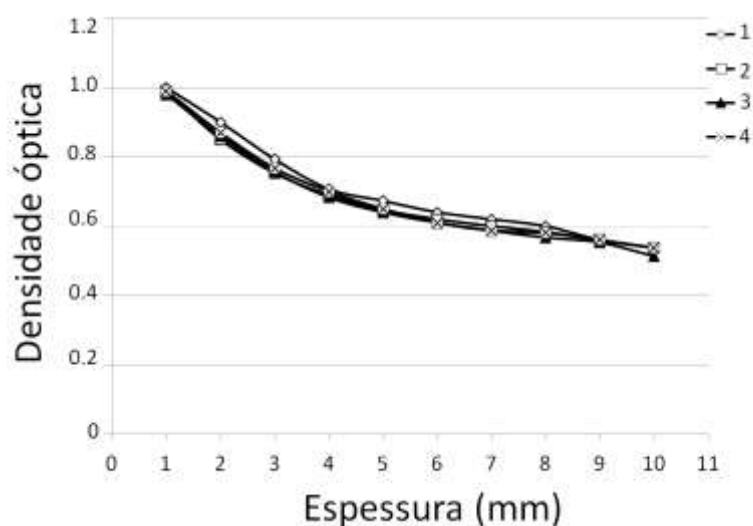


Figura 2: Densidades ópticas da escala de alumínio medidas a partir de quatro radiografias.

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de densidades ópticas do CAC comercial e das fases CA e CA₂ quando puro e na presença dos aditivos radiopacos.

Tabela 2: Valores médios de densidades ópticas para o CAC comercial e fases CA e CA₂ quando puro ou na presença de diferentes aditivos radiopacos.

Material	Puro	BaSO ₄	ZnO	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃
MTA	0.72				
CAC	1.07	0.91	0.86	0.77	0.64
CA	1.31	0.96	1.01	0.91	0.72

CA ₂	1.4	0.99	1.05	1.03	0.74
-----------------	-----	------	------	------	------

Por meio dos resultados apresentados observa-se que os aditivos radiopacos proporcionaram valores diferentes de radiopacidade quando misturados com diferentes materiais. De todos os aditivos radiopacos testados o que proporcionou uma melhor radiopacidade (menor valor de densidade óptica) foi o Bi₂O₃.

Para os demais aditivos radiopacos foram encontrados valores superiores quando comparado ao valor obtido com Bi₂O₃, com isto, estes aditivos radiopacos podem não promover radiopacidade suficiente para que o material apresente uma identificação clara e seja bem visualizado na radiografia^(7,17).

As características de radiopacidade são particularmente interessantes em Endodontia, pois a radiografia tradicional ou as imagens digitalizadas são os únicos métodos disponíveis para investigar a qualidade do tratamento de canal ou a qualidade dos retroobturadores, bem como o reparo tecidual pós-tratamento^(18,19).

Na presença de Bi₂O₃ os materiais apresentaram valores de radiopacidade comparáveis ao do material comercial MTA. Segundo a literatura, o MTA apresenta uma excelente radiopacidade e em sua composição é encontrado o Bi₂O₃ num teor de 25% em peso⁽¹⁸⁾.

Resultados de resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente em função do tempo de cura, para amostras de cimento de aluminato de cálcio contendo aditivos (dispersante, plastificante e radiopacificadores) são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3: Resistência mecânica à compressão uniaxial para cimento de aluminato de cálcio contendo aditivos dispersante (D), plastificante (P) e radiopacificadores (ZnO e Bi₂O₃).

Resistência mecânica (MPa)				
Tempo de cura (dias)				
Amostra	3	7	15	30
CAC-DP	54,5	75,5	63,65	78,13
CAC-DP-ZnO	108,47	102,6	96,85	100,8
CAC-DP-Bi ₂ O ₃	73,1	72,85	73,54	77,52

Tabela 4: Porosidade aparente para cimento de aluminato de cálcio contendo aditivos dispersante (D), plastificante (P) e radiopacificadores (ZnO e Bi₂O₃).

Porosidade aparente (%)				
Tempo de cura (dias)				
Amostra	3	7	15	30
CAC-DP	4,09	3,69	1,73	0,93
CAC-DP-ZnO	1,91	0,75	0,92	1,05
CAC-DP-Bi ₂ O ₃	5,25	4,04	2,09	1,34

Cimentos de aluminato de cálcio contendo apenas aditivos dispersante e plastificante apresentaram resistência média de 68±10MPa, considerando todos os tempos de cura. Com a incorporação do agente radiopacificador ZnO a resistência mecânica alcançou 102±5MPa, enquanto na presença de Bi₂O₃ a resistência permaneceu próxima a 74±2MPa. A adição de ZnO também permitiu decréscimo na porosidade aparente do cimento.

Outra característica que deve ser considerada na escolha de um aditivo radiopacificador é a resistência mecânica da composição resultante. Resistência à compressão é um importante quando o material de preenchimento é colocado na cavidade que sofrerá pressão oclusal, tais como preenchimento de canal radicular ou até mesmo em base cavitária⁽²⁰⁾. A adição de ZnO aumentou a resistência mecânica do CAC quando comparado ao Bi₂O₃. ZnO é composto por partículas mais finas comparado ao Bi₂O₃ (Figure 3) cuja ação deve estar relacionada ao efeito de máximo empacotamento de partículas, resultando em redução de porosidade e consequentemente no aumento da resistência mecânica.

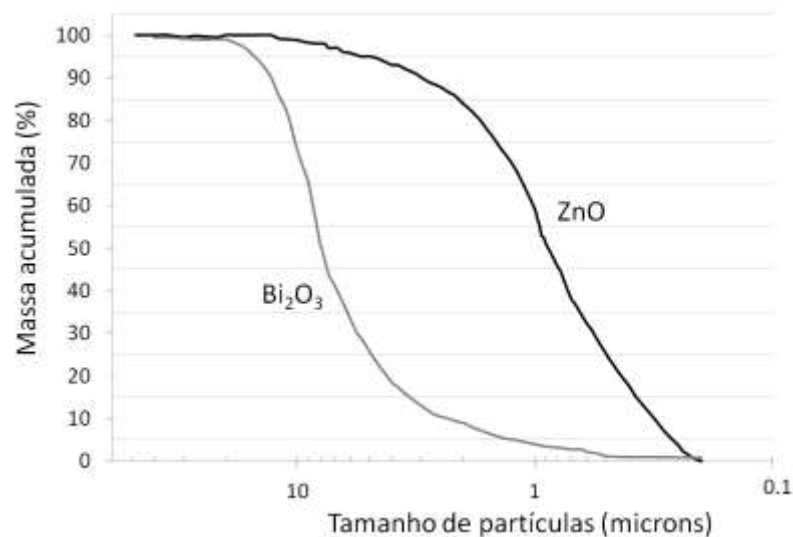


Figura 3: Distribuição de tamanho de partículas para os aditivos radiopacificadores ZnO e Bi₂O₃.

CONCLUSÕES

O Bi₂O₃ fornece a radiopacidade necessária para o cimento de aluminato de cálcio e suas fases CA e CA₂. Entretanto, seu uso tem sido questionado na literatura. Por outro lado, ZnO resulta em menor valor de radiopacidade necessário para permitir a diferenciação radiográfica entre o cimento e a estrutura dental. No entanto, apresenta a vantagem de aumentar a resistência mecânica do cimento devido ao seu reduzido tamanho de partículas que possibilita melhor empacotamento de partículas resultando na redução de porosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro e as empresas Kerneos e Almatiss pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

(1) Pandolfelli, V.C., Oliveira, I.R., Rossetto, H.L., Jacobovitz, M. Composição a base de cimento aluminoso para aplicações em endodontia e produto cimentício obtido. Registro de patente INPI 0704502-6. Universidade Federal de São Carlos, (2007).

- (2) Oliveira, I.R., Pandolfelli, V.C., Jacobovitz, M. Chemical, physical and mechanical properties of a novel calcium aluminate endodontic cement. *International Endodontic Journal* 43 (2010) 1069-1076.
- (3) Parker, K.M., Sharp, J.H. Refractory calcium aluminate cements. *British Ceramic Transitions Journal* 81 (1982) 35-42.
- (4) Alt, C., Wong, L., Parr, C. Measuring castable rheology by exothermic profile. *Refractories Applications and News* 8 (2003) 15-18.
- (5) Youngson, C.C., et al., In vitro radiographic representation of the extent of voids within obturated root canals. *Int. Endod.* 28 (1995) 77-81.
- (6) Camilleri, J., Montesin, F.E., Brady, K., Sweeney, R., Curtis, R.V., Ford, T.R. The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mater.* 21 (2005) 297-303.
- (7) Dammaschke, T., Gerth, H.U., Züchner, H., Schäfer, E. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dent Mater* 21 (2005) 731-738.
- (8) Deb, S., Abdulghani, S., Behiri, J.C. Radiopacity in bone cements using an organo-bismuth compound. *Biomaterials* 23 (2002) 3387-3393.
- (9) Duarte, M.A., Demarchi, A.C., Yamashita, J.C., Kuga, M.C., Fraga, S.C. pH and calcium ion release of 2 root-filling materials. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 95 (2003) 345-347.
- (10) Jacobovitz M., Vianna M.E., Pandolfelli V.C., Oliveira I.R., Rossetto H.L., Gomes B.P.F.A. Root canal filling with cements based on mineral aggregates: An “*in vitro*” analysis of bacterial microleakage. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 108 (2009) 140-144.
- (11) Aguilar F.G., Roberti Garcia L.F., Panzeri Pires-de-Souza F.C. Biocompatibility of new calcium aluminate cement (EndoBinder). *J Endod* 38 (2012) 367-71.
- (12) O’driscoll M. Alumina cements - lining up against steel and sewage, industrial minerals 399 (2000) 35-45.
- (13) Garcia, J.R., Oliveira, I.R., Pandolfelli, V.C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. *Cerâmica* 53 (2007) 42-56.
- (14) Buhr, A., Büchel, G., Aroni, J.M., Racher, R.P. BONITE - A new material alternative for refractory innovations, 47th International Colloquium on Refractories, Aachen (2004) 205-209.

- (15) Andrade T.L., Santos G.L., Pandolfelli V.C., Oliveira I.R. Synthesis optimization of calcium aluminate cement phases for biomedical applications (in Portuguese). Cerâmica (2013).
- (16). Rigo, E.C.S., Boschi, A.O., Yoshimoto, M. Evaluation in vitro and in vivo of biomimetic hydroxyapatite coated on titanium dental implants. Materials Science and Engineering 24 (2004) 647-651.
- (17) Sarkar N.K., Caicedo R., Ritwik P., Moiseyeva R., Kawashima I. Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate. J Endod 31 (2005) 97-100.
- (18) Tay F.R., Pashley D.H., Rueggeberg F.A., Loushine R.J., Weller R.N. Calcium phosphate phase transformation produced by the interaction of the portland cement component of white mineral trioxide aggregate with a phosphate-containing fluid. J Endod 33 (2007) 1347-1351.
- (19) Tanomaru-Filho, M., Jorge, E.G., Tanomaru, J.M.G. Radiopacity Evaluation of new root canal filling materials by digitalization of images 33 (2007) 249-251.
- (20) Torabinejad, M., Hong, C.U., McDonald, F., Pitt Ford, T.R. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. Journal of Endodontics 21 (1995) 349-353.

INFLUENCE OF RADIOPACIFYING ADDITIVES ON PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT

ABSTRACT

In this work was evaluated the influence of additives on radiopacity of calcium aluminate cement (CAC) and its phases as well as the consequence upon some of its physical properties. Measurements of optical density (OD) were carried out on materials with and without various additives radiopacifiers (Bi_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , BaSO_4). It was also verified the consequence of radiopacifying additive addition on some physical properties of CAC as compressive strength and apparent porosity. The mean OD value for CAC- Bi_2O_3 was lower than all the radiopacifying agents even those obtained for commercial material (MTA) which present bismuth oxide in its composition, indicating higher radiopacity. On the other hand, ZnO impart lower radiopacity to calcium aluminate cement. However, presents the advantage of

increasing the mechanical strength of CAC due to its very fine particles that enables maximum particle packing, resulting in porosity reduction.

Key-words: calcium aluminate, radiopacity, ZnO, Bi₂O₃, mechanical strength.