



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENDODONTIA**

Anarela Bernardi Vassen

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
NANOPARTICULADO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DO MTA**

Florianópolis/SC
2015

Anarela Bernardi Vassen

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
NANOPARTICULADO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DO MTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Odontologia, área de concentração: Endodontia.

Orientadora: Profa. Dra. Cleonice da Silveira Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Antunes Bortoluzzi

Florianópolis/SC
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vassen, Anarela Bernardi.

V338e Efeitos da adição de carbonato de cálcio nanoparticulado nas propriedades físico-químicas do MTA /, Anarela Bernardi Vassen; Orientadora, Cleonice da Silveira Teixeira. - Florianópolis, SC, 2015.
60p.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Inclui referências

1. Agregado Trióxido Mineral. 2. Nanopartícula de Carbonato de Cálcio. 3. Tempo de Presa. 4. Resistência à Compressão. 5. Solubilidade. 6. pH. 7. Alteração Dimensional após a Presa. I. Teixeira, Cleonice da Silveira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Odontologia. III. Título.

Anarela Bernardi Vassen

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
NANOPARTICULADO NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DO MTA**

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Odontologia”, área de concentração Endodontia, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Florianópolis, 11 de fevereiro de 2015.

Pof. Dra. Izabel Cristina Santos de Almeida
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Odontologia

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Cleonice da Silveira Teixeira
Presidente

Prof. Dra. Maria Helena Pozzobon
Membro

Prof. Dr. Wilson Tadeu Felipe
Membro

Profa. Dra. Mara Cristina Santos Felipe
Membro

*Dedico este trabalho
À minha família...
... que me incentivou sempre a estudar;
Ao meu esposo...
...que me ajudou a crescer;
E à minha orientadora...
...que me ensinou a realizar.*

AGRADECIMENTOS

À **Equipe de Endodontia!** Há cinco anos no curso de aperfeiçoamento tive certeza que havia encontrado o meu caminho (especialidade) profissional! Já estava formada há mais de cinco anos, tinha cursado outras especialidades não clínicas e não sabia que área me especializar clinicamente, sempre trabalhei muito e fazendo de tudo! Eu, bem leiga, fui buscar o aperfeiçoamento para aprender uma endodontia mais "rápida e fácil", que pensamento pequeno, hein!!! Agradeço, pois vocês fizeram o principal, eu me descobrir e amar o que faço! Favorecer e devolver saúde para o paciente, ver a biologia cumprindo seu papel é mágico, lindo e gratificante!! Não quero mais uma endodontia rápida, quero uma endodontia com qualidade, baseada em evidências e comprometida com o sucesso!!! Agradeço toda equipe pela paciência também! Acredito que não seja fácil lidar com tantos alunos, alunos com idades e fases de vida diferentes, personalidades diferentes também! Obrigada a todos!

À professora **Cleonice da Silveira Teixeira** (em especial), minha orientadora, querida amiga, ao qual admiro muito por sua inteligência e dedicação. Sempre prestativa, compreensiva e muito ativa! Somos parecidas, pensamos mil coisas ao mesmo tempo! Agradeço muito por sua paciência, incentivo e por acreditar e confiar em mim! Você me fez crescer como profissional e pessoa, seus conselhos e sua vivência me acrescentaram muito!

Ao professor **Eduardo Antunes Bortoluzzi**, meu co-orientador, amável amigo, sempre sorridente e disposto! Considero você um exemplo de determinação para buscar nossos sonhos! Agradeço por nossas conversas, sua simplicidade em dividir seu conhecimento e por seu coração enorme que transborda entusiasmo nas coisas mais simples!!!

Ao professor **Ivens Frischknecht**, por ter aceitado o convite para participar de minha banca! Um exemplo de professor na graduação, sempre dedicado, organizado, justo, inteligente e humano! Quando minha orientadora perguntou quem eu gostaria de escolher, lembrei-me de você! Gostaria que fosse alguém que fizesse parte do meu crescimento e que tenho admiração e carinho!!!

Ao professor **Wilson Tadeu Felipe**, que me fascinou com sua aula e me chamou atenção com seu olhar fixo e firme dentro dos nossos olhos (alunos)! O seu conhecimento, sua postura, oratória, domínio de público é algo fabuloso, quero ser um pouquinho igual a você "quando crescer".

À professora **Mara Cristina Santos Felipe**, você é uma inspiração de determinação e dedicação!!!! Acho você muito inteligente e forte!! Obrigada por repassar seu conhecimento!!!

À professora **Maria Helena Pozzobon**, por sua atenção, doçura e amizade!

À professora **Ana Maria Hecke Alves**, por seu zelo, amizade e lições de humanismo que, com certeza me tornaram uma pessoa melhor!

À secretária **Ana Maria Vieira Frandolozzo**, obrigada querida por sua atenção e gentilezas! Você é muito competente!

Aos funcionários, **Sérgio, Marly e Jack**, pela atenção e por sempre estarem dispostos a ajudar e contribuir!

Ao professor **Philippe J. P. Gleize** (Engenharia Civil – UFSC), ao Professor **André Ary Leonel** (Física/Nanotecnologia UFSC/UDESC), à **Eliana de Medeiros Oliveira** (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC), pela contribuição e atenção prestada!

Aos amigos, **Daniela, Bruna, Débora, Tamer, Larissa**, pela amizade, confidências, auxílio, parceria e estímulo nesses anos!!!

Às amigas doutorandas, **Josi, Luciane, Maybell e Gabriela**, pela atenção, ajuda e conhecimento!!

Aos **Amigos da Especialização**, nessa luta, tempos atrás, começamos juntos. Há, nesse processo, muito da ajuda de vocês.

À **UFSC**, pela oportunidade e a **todos os professores** do programa, pelo conhecimento repassado!

À **Keila Cristina Rausch Pereira**, pela paciência, atenção e ensinamentos repassados em bioestatística!

À **Wan Wu Shin**, companheira de estudos, agradeço demais pela transmissão de conhecimento, por sua atenção e amizade! Sou muito grata por você gastar seu tempo comigo via telefone, e-mail entre outros! Sua generosidade, amabilidade e risadas me incentivaram e

muito! Obrigada!!!

À **Lagos Indústria Química**, pelo incentivo em não medir esforços para a realização deste trabalho.

À **Angelus do Brasil**, na pessoa da **Sr^a. Lygia Madi**, pelo incentivo.

Ao meu marido, **Osni Vassen Neto**, pela compreensão nas minhas ausências, ajuda nos raciocínios lógicos e nos experimentos! Você é sempre o foco que necessito, meu porto seguro! Amo você!!

Aos **meus cachorros amados**, pela companhia em muitas horas de estudo!

À **minha família**, em especial nosso sobrinho e afilhado **Rafael** e nossa sobrinha e afilhada **Alice**, por compreender minha ausência nesses últimos anos, em virtude da falta de tempo para visitá-los devido à correria do dia-a-dia (Maracajá-Florianópolis/Florianópolis-Maracajá/consultório)! Sou grata por sempre me incentivarem a estudar e buscar meus sonhos!

A todos os amigos, em especial aos nossos compadres e nosso afilhado **Pedro Henrique**, que me entenderam e perdoaram quando eu disse que “não podia” ou “agora não dá”.

Aos meus pacientes e Secretaria de Saúde de Araranguá (**Cida e Rosane**), pela compreensão nas minhas ausências!

A **Deus**, por me dar força para não desistir, me abençoar e proteger nesses milhares de quilômetros rodados!!!

Obrigada a todos que contribuíram nesse meu processo de crescimento, não só profissional, mas também de vida.

BERNARDI, A. V. **Efeitos da adição de carbonato de cálcio nanoparticulado nas propriedades físico-químicas do MTA.** 2015. 60f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2015.

RESUMO

Introdução: O Agregado de Trióxido Mineral (MTA) é um biomaterial utilizado no selamento de comunicações existentes entre o sistema de canais radiculares e o periodonto. Aditivos vêm sendo investigados com o intuito de melhorar suas características físico-químicas. O objetivo deste estudo foi avaliar a natureza física e química das nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) e os efeitos de sua adição ao MTA nas seguintes propriedades: tempo de presa; alteração dimensional; resistência à compressão; solubilidade e pH. **Métodos:** A natureza física e química das NPCC foi verificada por microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de energia dispersa. Os cimentos foram preparados de acordo com cada grupo: G1(MTA sem aditivo); G2 (MTA + 5% de NPCC) e G3 (MTA + 10% de NPCC). A verificação do tempo de tempo de presa seguiu a especificação ISO 6768 e ADA n^o 57 para materiais que requerem umidade para presa. Nos testes de alteração dimensional e de resistência à compressão (RC) foram utilizadas 06 amostras cilíndricas/grupo (em cada período), confeccionadas a partir de moldes de teflon com dimensões de 3,58 mm de altura por 3 mm de diâmetro. As amostras foram medidas após presa e depois de 24h e 30 dias de imersão em água destilada (AD). Realizada a medição, a RC foi determinada na máquina Instron com velocidade de cruzeta de 1 mm/min. Para o teste de solubilidade foram utilizados anéis de teflon (n=06), medindo 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno. Os anéis (n=06) foram preenchidos com os cimentos, pesados após a presa e após 30 dias em água (hidratados e desidratados após 24h em dessecador). O pH foi determinado por medição da AD utilizada no teste de alteração dimensional nos períodos de 24h e 30 dias. Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística ($\alpha=5\%$) pelos testes ANOVA e Tukey, exceto para o teste de alteração dimensional no qual foi usado o teste de Kruskal Wallis. **Resultados:** Houve redução significativa no tempo de presa ($p<0,05$) das amostras dos grupos G2 e G3, com relação ao G1. A alteração dimensional observada após 24h foi similar entre os grupos e após 30 dias o G2 apresentou menor percentual de alteração do que os espécimes do G1 e G3. Também houve diferença significativa na RC ($p<0,001$) após 24h e 30 dias (G1>G2>G3). Houve diferença significativa na solubilidade dos diferentes cimentos entre os grupos, quando hidratados: G2>G1>G3; e desidratados: G3>G2>G1. Dentro de cada grupo, apenas no G3 foi observada diferença significativa entre os meios. Não houve diferença entre os grupos no pH avaliado após 24h. No período de 30 dias, cada grupo teve aumento significativo do pH em relação ao período

anterior, sendo que os grupos adicionados de NPCC (G2 e G3) tiveram médias de pH similares entre si e superiores ao G1. **Conclusão:** As NPCC têm morfologia cúbica, medem a 60 nm e apresentam poucas impurezas. A adição do NPCC ao MTA promoveu alterações nas propriedades físico-químicas do cimento: acelerou o tempo de presa; diminuiu a RC; após 30 dias resultou em menor alteração dimensional (5% de NPCC), maior solubilidade e maior pH.

Palavras-chave: Agregado Trióxido Mineral. Nanopartícula de Carbonato de Cálcio. Tempo de Presa. Alteração Dimensional após a Presa. Resistência à Compressão. Solubilidade. pH.

BERNARDI, AV. **Effects of calcium carbonate nanoparticle addition on the physical and chemical properties of MTA.** 2015. 60f. Dissertation (Master in Odontology – Endodontics) – Program of Pos-Graduation in Odontology, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis/SC.

ABSTRACT

Introduction: Mineral trioxide aggregate (MTA) is a biomaterial used in the sealing of existing communications between the system of root canals and periodontal status. Additives has been investigated in order to improve its physical and chemical characteristics. The aim of this study was to evaluate the nature physico and chemical of nanoparticles of calcium carbonate (NPCC) and the effects of its adding to the MTA: setting time (PT), dimensional change (DC), compressive strength (CS), solubility (SOL) and pH. **Methods:** The physical and chemical nature of the NPCC was verified by transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Cements were prepared according to each group: G1 (MTA - no additive); G2 (MTA + NPCC 5%) and G3 (MTA + 10% NPCC). The setting time followed the ISO 6768 specification and ADA in 57 for materials that require moisture to prey. The dimensional change and compressive strength (CS) and test using cylindrical samples 06 / group (in each period), made from Teflon mold with dimensions of 3.58 mm height by 3 mm in diameter. The samples were measured after setting and after 24h and 30 days of immersion in distilled water (DW). Conducted measurements, the CS was determined with the Instron crosshead speed of 1 mm / min. For the solubility and disintegration teflon rings were used (n = 06), measuring 1.5 mm thick and 7.75 mm internal diameter. Once filled, the rings were held for 30 days in DW. After this period, the cements were dried in a desiccator with silica for 24h. The weight of each cement hydrated and dehydrated signed up. The pH was determined by measuring the dimensional change in the test periods of 24hours and 30 days. Data were statistically analyzed by ANOVA and Tukey test, $\alpha = 5\%$); except for the dimensional change test (Kruskal Wallis, $\alpha = 5\%$). **Results:** There was significant reduction in the setting time ($p < 0.05$) of the specimens in G2 and G3, with respect to G1. The dimensional changes observed after 24h was similar between groups, and after 30 days the G2 showed lower alteration of the specimens G1 and G3. There were also significant differences in the CS ($p < 0.001$) after 24h and 30 days ($G1 > G2 > G3$). There was a significant difference in solubility between the groups, when hydrated: $G2 > G1 > G3$; and dried: $G3 > G2 > G1$. Within each group, only in G3 was no significant difference between the means. There was no difference between groups in the pH measured after 24hours. In the period of 30 days, each group had increased significativo pH compared to the previous period, and the groups added NPCC (G2 and G3) had similar mean pH with

each other and higher than the G1. **Conclusion:** NPCC have cubic morphology and measured 15 to 60 nm and demonstrate their chemical nature with few impurities. The addition of NPCC to MTA modified the physical-chemical properties of cement: accelerated the setting time; CS decreased; after 30 days resulted in less dimensional change (5% NPCC), increased solubility and higher pH.

Key-words: Mineral Trioxide Aggregate. Nanoparticulate Calcium Carbonate. Setting Time. Dimensional Change Following Setting. Compressive Strength. Solubility. pH.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Avaliação da natureza física do pó de NPCC em MET nos aumentos de 150.000 x (A) e 400.000 x (B). Observa-se que as nanopartículas possuem formato cúbico, tamanho nanométrico (entre 15 a 60 nm) e tendência à aglomeração.....39
- Figura 2** – Espectro EDS das NPCC. A análise em EDS do nanocarbonato de cálcio demonstra sua natureza química (Ca, C, O) e presença de impurezas como a Si, Ti, Al.39

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** Proporções de pó do MTA/NPCC/AD utilizados na manipulação do cimento de acordo com cada um dos grupos experimentais (G1, G2 e G3):35
- TABELA 2.** Média (\bar{X}) e desvios padrão (DP) dos valores do tempo de presa (em min), resistência à compressão (RC), alteração dimensional (ALT) e pH, observados nos diferentes grupos (G1: MTA sem aditivo; G2: MTA + 5% de NPCC; G3: MTA + 10% de NPCC).....40
- TABELA 3.** Percentual médio (\bar{X}) e desvios padrão (DP) dos valores de solubilidade, para cada grupo em 30 dias, em meio hidratado e desidratado. Valores negativos representam perda de peso. *41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

\bar{X}	-	Média
AD	-	Água Destilada
ADA	-	<i>American Dental Association</i>
ALT	-	Alteração Dimensional
ANSI	-	<i>American National Standards Institute</i>
ASTM	-	<i>American Society Tests Materials</i>
CaCO ₃	-	Carbonato de Cálcio
CP	-	Cimento Portland
D	-	Diâmetro
DP	-	Desvios Padrão
EDS	-	Espectroscopia de RX por Energia Dispersa
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mm	-	Milímetros
nm	-	Nanometro
MPa	-	Megapascal
MTA	-	Agregado de Trióxido Mineral
N	-	Newtons
NPCC	-	Nanopartículas de Carbonato de Cálcio
NPs	-	Nanopartículas
RC	-	Resistência à Compressão
SOL	-	Solubilidade
TP	-	Tempo de Presa
UFMG	-	Universidade Federal de Minas Gerais
UFSC	-	Universidade Federal Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	23
1.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	25
1.2 O USO DE NPS COMO ADITIVOS CIMENTÍCIOS	26
1.3 NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO (NPCC)	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 ARTIGO: Versão em Português	31
Efeitos da adição do carbonato de cálcio nanoparticulado no tempo de presa, alteração dimensional, resistência à compressão, solubilidade e pH do MTA.	31
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO GERAL

O Agregado de Trióxido Mineral (MTA) é um material utilizado no selamento de comunicações existentes entre a cavidade pulpar e o periodonto (TORABINEJAD; WATSON; PITT FORD, 1993; TORABINEJAD; CHIVIAN, 1999; HOLLAND *et al.*, 2001; ROBERTS *et al.*, 2008; BORTOLUZZI *et al.*, 2009). Em virtude de sua biocompatibilidade e por proporcionar condições favoráveis ao reparo (MENEZES *et al.*, 2004; RIBEIRO *et al.*, 2006; AL-HIYASAT; AL-AS'EED; DARMANI, 2012; BRAMANTE *et al.*, 2013; KATSAMAKIS *et al.*, 2013) tem sido empregado como plug apical em dentes com rizogênese incompleta (REYES-CARMONA; FELIPPE, FELIPPE, 2010), perfurações e como material retro-obturador após cirurgias apicais (PARIROKH; TORABINEJAD, 2010; SILVA *et al.*, 2011; TESIS *et al.*, 2013; WALSH *et al.*, 2014; MENTE *et al.*, 2014).

O MTA apresenta-se como um pó constituído de finas partículas hidrofílicas (LEE; MONSEF; TORABINEJAD, 1993), compostas principalmente por silicatos de cálcio e óxido de bismuto (ASGARY *et al.*, 2006; PARIROKH; TORABINEJAD, 2010). Suas propriedades variam conforme o tamanho das partículas, a presença de água durante a presa do material, a quantidade de água absorvida (TORABINEJAD *et al.*, 1993; ADAMO *et al.*, 1999), a incorporação de bolhas de ar durante a mistura, a pressão utilizada durante a condensação, o tipo de MTA, o tipo de veículo utilizado, a espessura do material, a temperatura, o tipo de meio onde será utilizado e o pH deste meio (PARIROKH; TORABINEJAD, 2010). O grau de solubilidade e a porosidade estão relacionados com a proporção pó/líquido empregada (FRIDLAND; ROSADO, 2003).

Segundo Borges *et al.* (2010) a reação de presa do cimento se baseia nas reações dos compostos anidros do cimento com a água. Os componentes individuais do cimento são atacados e reagem entre si formando compostos hidratados (CAMILLERI *et al.*, 2007). A hidratação é, principalmente, uma hidrólise dos silicatos que produz silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio (HOLLAND *et al.*, 2001; FRIDLAND; ROSADO, 2003). Após a presa, a presença do hidróxido de cálcio contido na matriz de silicato confere alta

alcalinidade ao material (CAMILLERI *et al.*, 2005; CAMILLERI, 2008).

Segundo Holland *et al.* (2001), o mecanismo de ação do MTA *in vivo* é similar ao do hidróxido de cálcio. A hidratação do pó resulta na formação de hidróxido de cálcio, seguida pela liberação de íons hidroxila e cálcio (DUARTE *et al.*, 2003). Os íons cálcio, reagindo com o dióxido de carbono dos tecidos, originam as granulações de calcita (carbonato de cálcio), as quais induzem a formação de tecido mineralizado (HOLLAND *et al.*, 2001).

Entretanto, o MTA apresenta inconvenientes como a dificuldade de inserção em cavidades apicais e em perfurações devido a sua textura arenosa (LEE *et al.*, 2004; KOGAN; HE; GLICKMAN, 2006), e o tempo de presa prolongado, o que pode favorecer a solubilidade e desintegração, ou ainda levar ao deslocamento do material da cavidade retrógrada (KOGAN; HE; GLICKMAN, 2006; BORTOLUZZI *et al.*, 2009). Esses inconvenientes levaram alguns autores a pesquisar o efeito da incorporação de outras substâncias ao MTA (ABDULLAH *et al.*, 2002; KOGAN; HE; GLICKMAN, 2006; BORTOLUZZI *et al.*, 2006; BORTOLUZZI *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2011) a fim de melhorar suas propriedades físico-químicas.

Diferentes estudos confirmaram a informação do fabricante de que a composição do MTA disponível comercialmente é semelhante a do cimento Portland (CP) (ESTRELA *et al.*, 2000). De 15 elementos químicos testados, 14 se mostraram idênticos aos do CP, em parte por milhão e peso (FUNTEAS; WALLACE; FOCHTMAN, 2003), exceto pela presença de óxido de bismuto no MTA (ESTRELA *et al.*, 2000; CAMILLERI *et al.*, 2005; BELÍO-REYES; BUCIO; CRUZ-CHAVEZ, 2009). Devido à composição semelhante, alguns aditivos utilizados no CP têm sido adicionados ao MTA, com o intuito de melhorar suas propriedades (WILTBANK *et al.*, 2007; BORTOLUZZI *et al.*, 2006; BORTOLUZZI *et al.*, 2008; BORTOLUZZI *et al.*, 2009).

A ASTM (*American Society Tests Materials*) C 150 define o CP como um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio (gesso) como um produto de adição (aditivo).

Os aditivos são matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de CP hoje disponíveis no mercado (ABCP, 2002). Dentre esses aditivos podemos citar os materiais carbonáticos obtidos a partir de rochas que apresentam

carbonato de cálcio (CaCO_3) em sua constituição.

A adição de materiais carbonáticos torna os concretos e as argamassas mais trabalháveis devido aos efeitos benéficos sobre a densidade, permeabilidade, capilaridade e exsudação. Isso porque seus grãos ou partículas, quando moídos, têm dimensões adequadas para se alojarem entre os grãos ou partículas dos demais componentes do cimento, sendo conhecidos como *filler calcário* (NEVILLE, 1995).

Mais recentemente, aditivos a base de nanopartículas (GLEIZE, 2007; NAZARI; RIAHI, 2011; AREFI; REZAEI-ZARCHI, 2012; BRÄU *et al.*, 2012; BIRGISSON *et al.*, 2012) estão sendo pesquisados a fim de melhorar as propriedades do CP.

1.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

O termo nanotecnologia foi introduzido pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi para designar uma nova tecnologia que vai além do controle de materiais e da engenharia em microescala (USKOKOVIC, 2007). A essência da nanotecnologia consiste na habilidade de se trabalhar em nível atômico, molecular e macromolecular, a fim de criar materiais, dispositivos e sistemas com propriedades e aplicações fundamentalmente novas. Os blocos de construção são os átomos e moléculas, ou um conjunto deles tais como nanopartículas, nanocamadas, nanofios ou nanotubos (FERREIRA; RANGEL, 2009).

As nanopartículas (NPs) são estruturas constituídas de diâmetros menores do que 100 nanômetros (nm), nos quais a matéria se encontra com no mínimo uma dimensão em escala nanométrica (GWINN; VALLYATHAN, 2006; MOHAMED HAMOUDA, 2012). Podem apresentar-se com morfologias variadas, tais como: esferas, tubos, bastão e prismas (MOHAMED HAMOUDA, 2012).

A menor dimensão da nanopartícula assegura significativamente uma grande área de superfície (PAL *et al.* 2007), tornando-a um ligante forte a outros materiais ou à outra nanopartícula, sendo que esses efeitos podem ser explorados em várias áreas (JANDT; SIGUSCH, 2009).

As principais propriedades dos nanomateriais são o efeito quântico e o efeito de superfície. O efeito quântico é aquele que irá determinar o comportamento dos átomos e elétrons e, quando em condições nanométricas se manifestam de maneira mais evidente. Já o efeito de superfície está relacionado com o aumento da razão do número de átomos que estão em sua superfície em relação àqueles dispersos no

seu volume, o que provoca um aumento significativo de sua reatividade (PARK, 2007; ROACH *et al.*, 2007). Essa reatividade pode ocasionar o fenômeno de aglomeração entre as NPs e a outros materiais (JANDT; SIGUSCH, 2009), podendo impedir muitos dos benefícios associados à escala nanométrica das mesmas. Neste caso, o uso de dispersantes ou tratamento de superfície por meio de encapsulamento (revestimento) está indicado para minimizar esse efeito (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003).

1.2 O USO DE NPS COMO ADITIVOS CIMENTÍCIOS

A nanociência de materiais cimentícios está em seus estágios iniciais e várias pesquisas estão sendo realizadas buscando compreender o mecanismo de hidratação dos cimentos, quando adicionados de materiais em nanoescala (LI *et al.*, 2004; SOBOLEV; GUTIERREZ, 2005a,b; SOBOLEV, 2006; GLEIZE, 2007; RAKI *et al.*, 2010, NAZARI; RIAHI, 2011; AREFI; REZAEI-ZARCHI, 2012; BRÄU *et al.*, 2012; BIRGISSON *et al.*, 2012; SINGH e DAS, 2012; CAMILETTI *et al.*, 2013).

Li *et al.* (2004) e Sobolev; Gutierrez (2005b) consideram que há efeitos positivos no acréscimo das NPs na microestrutura e propriedades de materiais cimentícios. Segundo esses autores, tais efeitos positivos nos cimentos podem ser explicados pelos seguintes fatores: a) aumento da viscosidade da fase líquida, reduzindo a segregação e aumentando a trabalhabilidade; b) efeito *filler*: preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento; c) aceleração da hidratação do cimento e favorecimento da formação de pequenos cristais de hidróxido de cálcio e aglomerados de silicato de cálcio hidratado; d) melhoria da microestrutura da zona interfacial de transição, resultando numa melhor ligação entre agregados e pasta de cimento; e) melhoria geral da microestrutura com aumento da tenacidade, resistência ao cisalhamento, tração e flexão.

1.3 NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO (NPCC)

As NPCC possuem tamanho nanométrico com larga área superficial, apresentando átomos na superfície com elevada energia de ativação, conduzindo à grande interação intermolecular. Apresenta-se como pó branco, com partículas de tamanho entre 15 a 60 nm, formato cúbico com área superficial de 40 m²/g, sendo imprescindível que se realize boa dispersão do material antes de sua utilização (LAGOS, 2013).

O mecanismo de ação das NPCC quando adicionadas a materiais cimentícios é explicado por meio de efeitos químico-físicos. O efeito químico está relacionado com a interação da NPCC e o CP, e o efeito físico está relacionado com a presença da própria nanopartícula no cimento.

Sato; Diallo (2010) demonstraram que a NPCC exerce efeito de semeadura, ou seja, atua como uma semente (sítio/ponto) que estimula o crescimento (nucleação) de silicato de cálcio hidratado ao seu redor, acelerando o processo de hidratação do CP (CAMILETTI *et al.*, 2013; SATO; BEAUDOIN, 2011). Dessa forma, a adição de NPCC ao CP favorece uma interação mais efetiva de água/cimento e induz à formação de microestrutura sólida, por meio do aumento dos pontos de contato devido a maior quantidade de cimento hidratado (CAMILETTI *et al.* 2013). Na ação física, é possível que as NPs que não reagiram quimicamente atuem preenchendo espaços dentro do cimento (CAMILETTI *et al.*, 2013), produzindo uma estrutura mais densa e promovendo aumento da resistência à compressão (LI *et al.*, 2004; MATSCHEI *et al.*, 2007).

Diversos estudos (SATO; BEAUDOIN, 2011; XU *et al.*, 2012; LIU *et al.* 2012; XIAOYAN *et al.*, 2012; CAMILETTI *et al.*, 2013; SUPIT; SHAIKH, 2014) demonstram efeitos benéficos da adição da NPCC ao CP. Segundo Sato; Beaudoin (2011), a adição de NPCC ao CP acelera a fase inicial de hidratação do cimento, melhora suas propriedades mecânicas e confere maior resistência ao material. Em outro estudo, Xu *et al.* (2012) verificaram o efeito de NPCC na resistência à compressão e microestrutura do concreto e concluíram que a concentração de 1% e 2% de NPCC melhorou a resistência do cimento. Ao avaliarem a adição de 1%, 2% e 3% de NPCC ao CP, Xiaoyan *et al.* (2012) observaram que o aumento de NPCC resultou na diminuição do escoamento e do tempo de presa do cimento. O uso do percentual de 1% de NPCC aumentou a resistência à flexão e à

compressão. Liu *et al.* (2012) também observaram melhora nas propriedades mecânicas do CP quando este foi misturado com 1 % de NPCC.

Já Camiletti *et al.* (2013) avaliaram os efeitos da adição de NPCC em doses de 0%, 2,5%, 5%, 10% e 15% em volume ao CP. Os resultados demonstraram que a adição de NPCC ao CP melhora a sua fluidez e trabalhabilidade, favorece o processo de hidratação, acelera o tempo de presa e aumenta a sua resistência à compressão, sendo recomendada a concentração de 5% à 10% de NPCC ao CP.

Recentemente, Supit; Shaikh (2014) estudaram a incorporação de NPCC ao CP nas proporções de 1%, 2%, 3% e 4%, e concluíram que a adição de 1% de NPCC seria a melhor proporção para aumentar a resistência à compressão do cimento.

Baseado nos estudos acima, supõe-se que o uso da NPCC como aditivo pode trazer efeitos benéficos a outros cimentos de composição similar ao CP, tal como o MTA. Na literatura ainda não foram encontrados relatos dos efeitos da adição de NPCC ao MTA. Diante disso, é importante avaliar a natureza física e química das NPCC que serão utilizadas neste experimento e a influência de sua adição nas propriedades físico-químicas do MTA.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a natureza física e química das NPCC e a influência da adição dessas NPs nas propriedades físico-químicas do MTA.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a natureza física e química das NPCC em microscopia eletrônica de transmissão e EDS;
- Avaliar a influência da adição de 5% e 10% de NPCC ao MTA quanto o (a): tempo de presa; resistência à compressão; alteração dimensional após presa; solubilidade; análise do potencial hidrogeniônico (pH).

3 ARTIGO: VERSÃO EM PORTUGUÊS

Efeitos da adição do carbonato de cálcio nanoparticulado no tempo de presa, alteração dimensional, resistência à compressão, solubilidade e pH do MTA.

Anarela Bernardi Vassen¹, DDS.

¹ Departamento de Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

Artigo formatado conforme normas do **Journal of Endodontics** (acessado em janeiro de 2015), exceto quanto ao limite de palavras.

Efeitos da adição do carbonato de cálcio nanoparticulado no tempo de presa, alteração dimensional, resistência à compressão, solubilidade e pH do MTA.

RESUMO

Introdução: O objetivo deste estudo foi avaliar a natureza física e química das nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) e os efeitos de sua adição ao MTA nas seguintes propriedades: tempo de presa (TP), alteração dimensional (ALT), resistência à compressão (RC), solubilidade (SOL) e pH. **Métodos:** A natureza física e química das NPCC foi verificada através de microscopia eletrônica de transmissão e em espectroscopia de energia dispersa. Os cimentos foram preparados de acordo com cada grupo: G1 (MTA - sem aditivo); G2 (MTA + pasta de NPCC a 5%) e G3 (MTA + pasta de NPCC a 10%). O teste TP seguiu a especificação ISO 6768 e ADA nº 57. Os testes de ALT e RC utilizaram 06 amostras cilíndricas/grupo/período, medidas após presa e depois de 24h e 30 dias de imersão em água destilada (AD). A RC foi determinada na Instron com velocidade de 1 mm/min. Para o teste de SOL, anéis (n=06) foram preenchidos com os cimentos, pesados após presa e após 30 dias em AD (hidratados e desidratados após 24h em dessecador). O pH foi medido após 24h e 30 dias. Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística pelos testes ANOVA e Tukey ($\alpha=5\%$); exceto para o teste de alteração dimensional (Kruskal Wallis, $\alpha=5\%$). **Resultados:** Houve redução significativa no TP ($p<0,05$) nos espécimes do G2 e G3, em relação ao G1. A ALT após 24h foi similar entre os grupos e após 30 dias o G2 apresentou menor alteração do que G1 e G3. Houve diferença significativa na RC ($p<0,001$) após 24h e 30 dias ($G1>G2>G3$). Houve diferença significativa na SOL entre os grupos, quando hidratados: $G2>G1>G3$; e desidratados: $G3>G2>G1$. Apenas no G3 foi observada diferença significativa entre os meios. Não houve diferença entre os grupos no pH após 24h. Após 30 dias, houve aumento significativo do pH em relação a 24h, sendo que as amostras dos grupos G2 e G3 tiveram médias de pH similares entre si e superiores ao G1. **Conclusões:** As NPCC apresentam morfologia cúbica e medem de 15 a 60 nm e demonstraram sua natureza química com poucas impurezas. A adição do NPCC ao MTA promoveu alterações nas propriedades físico-químicas do cimento: acelerou o tempo de presa; diminuiu a RC; após 30 dias resultou em menor alteração dimensional (5% de NPCC), maior solubilidade, e maior pH.

Palavras-chave: Agregado Trióxido Mineral, Carbonato de Cálcio Nanoparticulado, Propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

Introduction: The aim of this study was to evaluate the nature physico and chemical of nanoparticles of calcium carbonate (NPCC) and the effects of its adding to the MTA: setting time (PT), dimensional change (DC), compressive strength (CS), solubility (SOL) and pH. **Methods:** The physical and chemical nature of the NPCC was verified by transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Cements were prepared according to each group: G1 (MTA - without additives); G2 (MTA + NPCC 5% paste) and G3 (MTA + 10% NPCC paste). The TP followed the ISO 6768 and ADA n° 57 specification for materials that require moisture to prey. DC and CS tests used 06 cylindrical samples / group / period, measured after prey and after 24h and 30 days of immersion in distilled water (DW). The CS was determined on Instron at speed of 1 mm / min. For the SOL test, rings (n = 06) were filled with cement, kept in DW for 30 days and heavy when hydrated and dehydrated. The pH was measured after 24h and 30 days. Data were statistically analyzed by ANOVA and Tukey test, $\alpha=5\%$; except for the dimensional change test (Kruskal Wallis, $\alpha=5\%$). **Results:** There was a significant reduction in PT ($p<0.05$) in G2 and G3 specimens, as compared to G1. The DC after 24h was similar between groups and after 30 days the G2 showed less change than the G1 and G3. There was a significant difference in the CS ($p<0.001$) after 24h and 30 days ($G1>G2>G3$). There was a significant difference in solubility between the groups, when hydrated: $G2>G1>G3$; and dried: $G3>G2>G1$. Within each group, only in G3 was no significant difference between the means. There was no difference between groups in pH after 24h. In the period of 30 days, each group had increased signficativo pH compared to the previous period, and the groups added NPCC (G2 and G3) had similar mean pH with each other and higher than the G1.

Conclusion: NPCC have cubic morphology and measured 15 to 60 nm and demonstrate their chemical nature with few impurities. The addition of NPCC to MTA modified the physical-chemical properties of cement: accelerated the setting time; RC decreased; after 30 days resulted in less dimensional change (5% NPCC paste), increased solubility and higher pH.

Key-words: Mineral Trioxide Aggregate, Nanoparticulate Calcium Carbonate, Physicochemical Properties.

INTRODUÇÃO

O Agregado de Trióxido Mineral (MTA) é um material utilizado no selamento de comunicações existentes entre a cavidade pulpar e o periodonto (1-3). Em virtude de sua biocompatibilidade e por proporcionar condições favoráveis ao reparo (4), tem sido empregado como plug apical em dentes com rizogênese incompleta (5), no tratamento de perfurações e como material retro-obturador após cirurgias apicais (1-3).

Entretanto, o MTA apresenta inconvenientes como a dificuldade de inserção em cavidades apicais e em perfurações devido a sua textura arenosa, e o tempo de presa prolongado, o que pode favorecer a solubilidade e a desintegração, ou ainda levar ao deslocamento do material da cavidade retrógrada (6,7). Esses inconvenientes levaram alguns autores a pesquisar o efeito da incorporação de outras substâncias ao MTA (6-8) a fim de melhorar suas propriedades físico-químicas.

Diferentes estudos confirmaram a informação do fabricante de que a composição do MTA disponível comercialmente é semelhante a do cimento Portland (CP) (9). De 15 elementos químicos testados, 14 se mostraram idênticos aos do CP, em parte por milhão e peso (9), exceto pela presença de óxido de bismuto no MTA (10). Devido à essa semelhança, alguns aditivos utilizados na construção civil, como o cloreto de cálcio, têm sido adicionados ao MTA (7). Outro aditivo usado no CP é o carbonato de cálcio (CaCO_3) que proporciona efeitos positivos no processo de hidratação do cimento, acelerando sua presa (11). Esse efeito pode ser potencializado acrescentando uma maior quantidade de CaCO_3 ao cimento. No entanto, na prática, isto não é realizado pois promove a redução da resistência mecânica do cimento (11).

Pensando nisso, foram realizados vários estudos (12-16) sobre a adição do CaCO_3 em nanoescala ao CP como alternativa ao uso do CaCO_3 convencional (micro). Autores têm observado que o uso de nanopartículas (NPs) contribui na melhora da fluidez e trabalhabilidade, influencia no processo de hidratação e preenche espaços vazios (efeito *nano-filer*) (12-17). Além disso, as NPs permitem esses efeitos mesmo quando utilizadas em pequenas quantidades (11).

Estudos recentes (12-16) demonstram efeitos benéficos da adição de nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) ao CP, classificando-o

como nanoaditivo acelerador de presa (15). Supõe-se que a adição de NPCC possa trazer efeitos benéficos a outros cimentos de composição similar ao CP, tal como o MTA. Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar a natureza física e química das NPCC e o efeito de sua adição ao MTA nas seguintes propriedades: tempo de presa; alteração dimensional; resistência à compressão (RC); solubilidade e pH.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do experimento, foi utilizado o MTA branco (Angelus Soluções Odontológicas, Paraná, Brasil) incorporado com pasta de NPCC (Lagos Indústria Química, Minas Gerais, Brasil) obtida a partir da manipulação do pó de NPCC, água destilada (AD) e dispersante.

Para verificar a natureza física e química da nanopartícula utilizada no preparo da pasta de NPCC, uma amostra do pó de NPCC foi preparada e visualizada em Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e em espectroscopia de RX por energia dispersa (EDS).

Para a execução do experimento, foi utilizado o cimento MTA, manipulado conforme as orientações do fabricante (G1), ou com a adição de NPCC nos percentuais de 5% (G2) e 10% (G3) conforme consta na Tabela 1.

TABELA 1. Proporções de pó do MTA/NPCC/AD utilizados na manipulação do cimento de acordo com cada um dos grupos experimentais (G1, G2 e G3):

Grupos	MTA	Pasta de NPCC	Água destilada*
1	MTA (1,0 g)	----	0,333 mL
2	MTA (0,95 g)	0,05g NPCC + 0,05 mL AD	0,283 mL
3	MTA (0,90 g)	0,10 g NPCC + 0,10 mL AD	0,233 mL

*A soma do total de água destilada utilizada em cada grupo foi de 0,333 mL.

Depois do preparo do cimento de acordo com o determinado em cada grupo (Tabela 1), as propriedades físico-químicas foram avaliadas conforme os testes descritos a seguir:

Tempo de presa

Para o teste de tempo de presa (18, 19), foram confeccionadas matrizes de gesso com cavidades em forma de disco, com diâmetro interno de 10 mm e altura de 1 mm. Após o armazenamento das matrizes a 37°C e umidade relativa de 95% por 24h, as cavidades foram preenchidas com os cimentos manipulados de acordo com o especificado para cada grupo (n=3) (TABELA 1). Na sequência, uma agulha tipo *Gillmore*, de $100 \pm 0,5$ g e ponta cilíndrica com $2,0 \pm 0,1$ mm de diâmetro, incidiu verticalmente na superfície horizontal do cimento, marcando inicialmente uma indentação. Essa manobra foi repetida algumas vezes, em intervalos alternados e em diferentes áreas, até que a marcação não fosse mais visível. Foram realizados aferições em 3 corpos de prova para cada grupo. O tempo de presa do cimento foi considerado desde o início da mistura até o momento em que a marca da agulha não foi mais visível.

Teste da alteração dimensional após presa

Para cada grupo de cimento foram confeccionadas 6 amostras cilíndricas para o período de 24h e 6 amostras para o período de 30 dias. As amostras foram confeccionadas a partir de moldes de teflon com dimensões de 3,58 mm de altura por 3 mm de diâmetro, de acordo com Carvalho-Junior *et al.* (20). Os moldes foram colocados sobre uma lâmina de vidro medindo 1 mm de espessura por 25 mm de largura e 75 mm de comprimento, envolta em uma fina lâmina de papel celofane. Em seguida, foram preenchidos com os cimentos manipulados, de tal modo que ficasse um ligeiro excesso de material sobre a extremidade superior dos moldes. Em seguida, uma lâmina de microscópio envolvida em outra lâmina de papel celofane foi posicionada sobre a superfície superior do molde. Todo o conjunto formado pela lâmina de microscópio, lâmina de celofane e, no meio, o molde contendo o material, foi mantido unido firmemente por um grampo em forma de C. Decorridos 5 min do início da mistura, o conjunto foi transferido para uma estufa a 37 ± 1 °C, com umidade relativa de 95% por 24h. Após, a superfície dos cimentos foi regularizada com lixa d'água 600 (3M, São Paulo, SP, Brasil) sob irrigação com AD. Realizada esta etapa, as amostras de cada grupo foram removidas de seus moldes e os seus comprimentos após presa (C) medidos com um paquímetro digital

(JOMARCA® Starnieless Hardened). Logo após, foram colocadas em recipientes individuais contendo 20 mL de AD, identificadas pelo grupo e número da amostra e mantidas em estufa a 37 ± 1 °C, por 24h (G_{24h}) ou 30 dias ($G_{30\text{dias}}$) (ADA). Passado esse período, as amostras foram removidas dos recipientes, o excesso de água foi retirado com auxílio de papel absorvente e uma nova medição dos comprimentos foi realizada.

A alteração dimensional (ALT) foi calculada pela seguinte fórmula $[(C_{\text{FINAL}} - C) / C] \times 100$, onde C_{FINAL} = comprimento das amostras decorridos os períodos experimentais de 24h e 30 dias e C = comprimento inicial da amostra após presa.

Ensaio mecânico de resistência à compressão

Para cada grupo de cimento foram confeccionadas 6 amostras para o período de 24h e 6 amostras para o período de 30 dias. A confecção e dimensões das amostras foram idênticas ao realizado no teste anterior.

Após 24h e 30 dias, as amostras foram retiradas dos moldes, o excesso de água foi removido com auxílio de papel absorvente e a RC foi determinada por uma Máquina de Testes Universal (Instron, Model 4444, Instron Corp., Canton, MA), com velocidade de 1 mm/min. A carga máxima necessária para a fratura de cada amostra foi obtida e anotada. A resistência à compressão (RC) foi calculada em megapascal (MPa) de acordo com a seguinte fórmula: $C = 4P / \pi D^2$, onde “P” representa a carga máxima registrada pela máquina em Newtons (N), “D” o diâmetro da amostra em milímetros (mm) e “C” a carga máxima em Mpa (21).

Teste de solubilidade

Para cada grupo, foram utilizados 6 anéis de teflon medindo 1,5 mm de espessura e 7,75 mm de diâmetro interno, seguindo metodologia descrita por Carvalho-Júnior *et al.* (20). Em cada anel, foi realizada uma perfuração com broca esférica carbide n° 2 para passagem de um fio de nylon, que posteriormente serviu para a sua suspensão.

Após a espatulação dos cimentos, os anéis foram preenchidos e os conjuntos levados à estufa a 37 °C e umidade relativa de 95% por tempo igual a três vezes o tempo de presa de cada cimento (verificada

em teste anterior). Em seguida, foi realizada a remoção dos resíduos com uma lixa d'água 600 (3M, Brasil) e os anéis foram pesados (P_{H0}) em uma balança de precisão (AND modelo GR-202, Tokyo Japão). Decorridas 24h em dessecador com sílica, cada anel foi submetido à nova pesagem (P_{D0}).

Em seguida, cada anel foi suspenso pelo fio de nylon, colocados no interior de recipientes plásticos individualizados contendo 30 mL de AD e reconduzidos à estufa a 37 °C.

Após trinta dias, os anéis foram retirados dos recipientes plásticos e, depois da remoção do excesso de água, foram pesados (P_{H30d}). Depois, voltaram ao dessecador por 24h e, após este tempo, foram novamente pesados (P_{D30d}).

A solubilidade dos cimentos correspondeu à perda de peso de cada amostra, expressa como percentual do peso perdido em comparação ao peso original.

Análise do pH

O pH da água na qual as amostras ficaram imersas no teste de alteração dimensional foi medido no período de 24h e 30 dias. As medições foram realizadas por meio de um de pHmetro (Micronal, PH-1700, São Paulo, Brasil) calibrado de acordo com soluções tampão (pH 7,0 e 9,0) e temperatura de 25 ± 2 °C, mantida constante por ar condicionado.

Análise estatística

Para a análise dos dados obtidos foram aplicados os testes de ANOVA e TUKEY, exceto para o teste de alteração dimensional no qual foi utilizado o teste não paramétrico de Kruskal Wallis. O nível de significância estabelecido para todos os testes foi de 5% ($\alpha=0,05$).

RESULTADOS

As imagens obtidas em MET mostraram que as NPCC apresentam morfologia cúbica, medindo entre 15 a 60 nm (Fig. 1). Já a análise emEDS das NPCC demonstrou sua natureza química (Ca, C, O) e presença de impurezas como a Si, Ti, Al (Fig. 2)

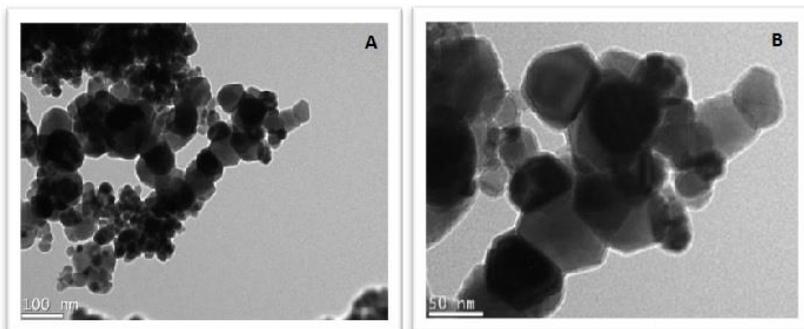


Figura 1 – Avaliação da natureza física do pó de NPCC em MET nos aumentos de 150.000 x (A) e 400.000 x (B). Observa-se que as nanopartículas possuem formato cúbico, tamanho nanométrico (entre 15 a 60 nm) e tendência à aglomeração.

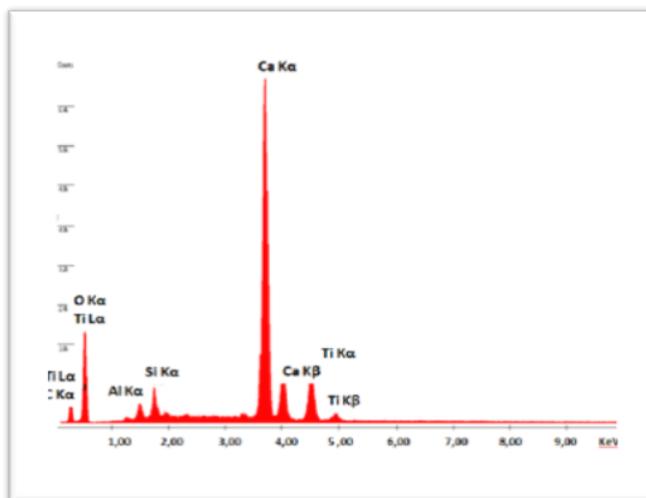


Figura 2 – Espectro EDS das NPCC. A análise em EDS do nanocarbonato de cálcio demonstra sua natureza química (Ca, C, O) e presença de impurezas como a Si, Ti, Al.

A Tabela 2 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas dos cimentos testados.

TABELA 2. Média (\bar{X}) e desvios padrão (DP) dos valores do tempo de presa (em min), resistência à compressão (RC), alteração dimensional (ALT) e pH, observados nos diferentes grupos (G1: MTA sem aditivo; G2: MTA + 5% de NPCC; G3: MTA + 10% de NPCC).

Grupos	G1		G2		G3	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
Tempo de Presa*						
Minutos	38,33	± 2,08 ^A	21,33	± 0,57 ^B	22,67	± 1,52 ^B
RC*						
24h	27,87	± 0,78 ^{Aa}	25,12	± 1,55 ^{Ba}	16,23	± 1,01 ^{Ca}
30 dias	29,28	± 4,73 ^{Aa}	19,22	± 1,13 ^{Bb}	13,21	± 0,56 ^{Cb}
Alteração Dimensional**						
24h	0,08	± 0,137 ^{Aa}	0,09	± 0,856 ^{Aa}	0,09	± 0,145 ^{Aa}
30 dias	0,28	± 0,001 ^{Ab}	0,23	± 0,112 ^{Bb}	0,27	± 0,003 ^{Ab}
pH*						
24h	11,76	± 0,03 ^{Aa}	11,72	± 0,01 ^{Aa}	11,73	± 0,03 ^{Aa}
30 dias	11,90	± 0,14 ^{Ab}	12,07	± 0,26 ^{Bb}	12,12	± 0,02 ^{Bb}

*Letras maiúsculas representam diferença estatisticamente significativa entre os grupos e letras minúsculas entre os períodos (Testes de Anova e Tukey, $\alpha=0,05$).

** Letras maiúsculas representam diferença estatisticamente significativa entre os grupos e letras minúsculas entre os períodos (Testes de Kruskal Wallis e Mann Whitney, $\alpha=0,05$).

Os resultados mostraram diferenças nas médias dos valores do tempo de presa entre os grupos acrescidos da pasta de NPCC e MTA (sem aditivo), sendo que os espécimes do G1 apresentaram maior média de tempo de presa.

Os valores de RC em ambos os períodos (24h e 30 dias) foi estatisticamente significativa entre os grupos ($p<0,001$, $G1>G2>G3$). Após 30 dias, houve diminuição significativa na média dos valores de RC nos grupos com NPCC (G2 e G3).

Na análise da alteração dimensional no tempo de 24h, todas as amostras mostraram um percentual médio de alteração dimensional semelhante. Entretanto, no tempo de 30 dias, as amostras de G1 e G3 tiveram resultados estatisticamente semelhantes e a amostra G2 apresentou menor alteração dimensional ($p<0,05$). Quando a análise foi realizada entre os períodos no mesmo grupo, todos apresentaram alteração dimensional significativa.

Não houve diferença significativa entre as médias de pH das

amostras dos grupos avaliados no período de 24h. Já em 30 dias, o pH das amostras do G1 foi menor que G2 e G3. Em cada grupo, observou-se um aumento significativo no pH de 24h para 30 dias.

A Tabela 3 apresenta as médias e desvios padrão dos percentuais de solubilidade verificados após pesagem das amostras quando hidratadas e desidratadas, após período de 30 dias, comparando com os valores iniciais.

TABELA 3. Percentual médio (\bar{X}) e desvios padrão (DP) dos valores de solubilidade, para cada grupo em 30 dias, em meio hidratado e desidratado. Valores negativos representam perda de peso. *

	G1	G2	G3
	\bar{X} DP	\bar{X} DP	\bar{X} DP
Solubilidade			
Hidratado	-0,085 ± 0,001 ^{Aa}	-0,341 ± 0,065 ^{Ba}	0,130 ± 0,050 ^{Ca}
Desidratado	-0,130 ± 0,047 ^{Aa}	-0,483 ± 0,116 ^{Ba}	-1,006 ± 0,382 ^{Cb}

* Letras maiúsculas representam diferença estatisticamente significativa entre os grupos e letras minúsculas entre os meios (Testes de Anova e Tukey $\alpha=0,05$).

Na análise da solubilidade verificou-se diferença das médias entre os grupos tanto em estado hidratado quanto em desidratado ($p<0,001$). Quando se comparou a solubilidade de acordo com o meio (hidratado e desidratado) dentro de cada grupo, não houve diferença significativa nos G1 e G2. Entretanto, foi observada diferença estatisticamente significativa no G3.

DISCUSSÃO

O presente estudo avaliou as propriedades físico-químicas do MTA quando adicionado de CaCO_3 nanoparticulado. A ideia do uso de CaCO_3 para este trabalho surgiu diante do mecanismo de ação do MTA, semelhante ao do CP, que origina granulações de calcita (CaCO_3), as quais iniciariam o processo de indução e formação de tecido mineralizado (22). Como não há estudos do MTA incorporado com partículas de CaCO_3 , buscamos artigos relacionados na área de materiais cimentícios (Engenharia Civil), já que o MTA tem composição similar ao CP (15).

A adição de CaCO_3 ao CP proporciona efeitos positivos no

processo de hidratação do cimento e acelera sua presa (11). Entretanto, a quantidade necessária de CaCO_3 para esse efeito, pode resultar na redução da resistência mecânica do cimento (11). Diante disso, a NPCC tem sido estudada como alternativa de uso ao CaCO_3 convencional, por suas propriedades peculiares devido ao pequeno tamanho da partícula, tais como: efeito quântico, efeito de superfície e efeitos de interface, que lhe permitem grande interação mesmo quando utilizada em pequenas quantidades (12-16).

As NPCC utilizadas neste trabalho apresentam-se como pó branco, tamanho de 15 a 60 nm, formato cúbico. Em teste piloto foi realizada a tentativa da manipulação direta do pó de NPCC ao MTA e água. Esta mistura não obteve êxito devido as características hidrofóbicas atribuídas ao revestimento da NPS em pó e a tendência das de aglomeração das mesmas. Este inconveniente foi resolvido através da dispersão em uma pasta de água com dispersante.

A proporção de pó/água interfere nas propriedades físico-químicas do MTA (23). Desta forma, a proporção de material foi de 1g em todos os grupos e a quantidade de água utilizada foi padronizada em 0,333 mL.

É interessante ressaltar que, no presente estudo, a manipulação do MTA adicionado de NPCC tornou-o mais trabalhável, característica também observada no estudo de Camiletti *et al.* (15) com o uso de CP.

O resultado do tempo de presa para o MTA sem aditivo (G1) foi de 38,33 min, muito próximo ao obtido no estudo de Islam *et al.* (24) que foi de 40 min. Neste estudo, foram utilizadas matrizes de gesso com cavidades em forma de discos que serviram para acomodar o material durante o teste (18,19), quantidade de 0,333 mL de AD e peso da agulha $100 \pm 0,05$ g. Entretanto, outros estudos utilizando moldes metálicos mostram variações do tempo de presa do MTA entre 12 min utilizando 0,26 mL de AD e agulha de $100 \pm 0,05$ g (7) e 104,66 min utilizando 0,333 mL de AD e agulha de 133,5 g(23). Essas divergências podem ser justificadas pelas diferentes metodologias empregadas, pois a variação na técnica de manipulação (25), a quantidade de AD utilizada (23) e a diferença no peso da agulha Gillmore (18,19) podem influenciá-los resultados.

Os grupos adicionados de NPCC tiveram tempos de presa semelhantes entre si. Nos espécimes do G2 (MTA + pasta de NPCC a 5%) foi verificada redução de 44,35% no seu tempo de presa comparado ao G1 (MTA sem aditivo), e no G3 (MTA + pasta de NPCC a 10%) a redução foi de 40,85%.

Diversos trabalhos que utilizaram o NPCC como aditivo do CP encontraram resultados semelhantes na diminuição do tempo de presa do material (12,15,26). Segundo esses estudos, o efeito acelerador de presa ocorre devido à ação de semente da nanopartícula, ou seja, ela atua como uma semente (sítio/ponto) que estimula o crescimento (nucleação) de silicato de cálcio hidratado ao seu redor, acelerando o processo de hidratação do CP. Além disso, a adição do NPCC ao CP favorece uma interação mais efetiva de cimento/água e induz a formação de uma microestrutura sólida, por meio do aumento dos pontos de contato, pela maior quantidade de cimento hidratado (15).

Analisando o ensaio de RC nos grupos, observamos que a amostra do G1 obteve 27,87 MPa após 24h e 29,28 MPa em 30 dias. Torabinejad e Chivian (27) encontraram valores de RC para o ProRoot MTA de 40,0 MPa depois de 24h, com aumento para 67,3 MPa após 21 dias. Entretanto, Kogan *et al.* (6) encontraram um valor médio de RC para o MTA de 28,4 MPa após 7 dias. Essa discrepância de valores encontrados pode ser atribuída às dimensões das amostras testadas, ao tipo de MTA utilizado (28), a técnica de manipulação (25), quantidade de pó/líquido (23,29).

Os espécimes do G2 e G3 (adicionados de NPCC) obtiveram redução da RC quando comparados ao G1, sendo que no G3 foi observada a menor resistência em 24h (16,23 Mpa) e 30 dias (13,21 Mpa). Devemos levar em consideração a quantidade de água utilizada, que pode ter contribuído na diminuição da RC. Uma menor quantidade de água na proporção pó/líquido tem sido associada a maior RC do material (23,29). Estudos pilotos prévios realizados pelos presentes autores mostram indícios de que a utilização de menor proporção de água na manipulação do MTA, adicionado de NPCC, possa ser favorável às suas características de trabalhabilidade, diminuindo o tempo de presa e aumentando a resistência do cimento. Novos estudos estão sendo desenvolvidos para avaliar esta possibilidade. Outra justificativa na queda da RC do MTA adicionado de NPCC pode estar relacionada com a possibilidade de efeito de diluição, enchimento e aglomeração quando as NPs são utilizadas em maior concentração (15). Misturas com alto teor de NPCC, como neste estudo (5% e 10%), podem gerar a substituição parcial do cimento por um material inerte resultando em menos produtos de hidratação e, conseqüentemente, uma microestrutura mais fraca (30). Além disso, as NPs tendem a se aglomerar e a força de *van der waals* torna-se mais forte entre elas do que ao cimento e cria zonas de fraqueza na microestrutura (16). A

utilização de ultrassom, no momento da manipulação do cimento com NPs, parece ser uma alternativa útil, a fim de reduzir este inconveniente (15). Outros estudos sugerem que a utilização de NPCC nas proporções de 1% a 3% seria o mais indicado para melhorar as propriedades mecânicas do CP (13,14,16).

Outra propriedade analisada foi a solubilidade. As normas da ISO (18) e ADA (19) recomendam o uso de anéis com 20 mm de diâmetro interno e 1,5 mm de espessura. Neste estudo, foram utilizados anéis com dimensões de acordo com o sugerido por Carvalho-Júnior *et al.* (20) e já empregados em outros estudos (31). A dimensão reduzida do molde possibilita o uso de menor volume de material, reduzindo custos laboratoriais.

É importante salientar que, quando os cimentos foram pesados hidratados, os espécimes do G1 (MTA sem aditivo) e do G2 (MTA + NPCC a 5%) solubilizaram, e os espécimes do G3 (MTA + NPCC a 10%) ganharam peso. Porém, quando pesados desidratados, os espécimes em G3 tiveram redução de peso. Pode-se supor que a utilização da pasta de NPCC a 10%, por ser uma proporção maior tenha gerado mais espaços vazios, pela aglomeração das NPs e consequentemente maior absorção de água, o que levou à maior perda posterior.

Apesar de ter havido diferença estatística entre os grupos, as porcentagens de solubilidade e absorção de água foram irrisórias e estão de acordo com as normas da ISO (18). Outros estudos que avaliaram a solubilidade do MTA também encontraram porcentagens mínimas (32), ou não houve solubilização (27).

O teste de alteração dimensional após a presa também seguiu a metodologia descrita por Carvalho-Júnior *et al.* (20), que utilizou amostras de dimensões menores do que as recomendadas pela ADA (19). Os autores concluíram que a redução das dimensões não alterou a credibilidade do teste e acarretou no uso de menor volume de material.

A literatura apresenta um percentual médio de expansão para o ProRoot MTA branco misturado com AD de 0,28% (24) após 24h, e de 0,30% (33) após 30 dias. No presente estudo, a alteração dimensional foi de 0,08% em 24h e 0,28% em 30 dias para G1. No período de 24h, tanto os espécimes do grupo do MTA e dos grupos adicionados com NPCC mostraram alteração dimensional semelhante, porém no período de 30 dias os G1 e G3 não apresentaram diferença significativa e o G2 apresentou menor alteração dimensional. Quando a análise foi realizada entre os períodos, dentro de cada grupo, todos apresentaram maior

proporção média de alteração dimensional em 30 dias.

Como já salientado, a adição de NPCC proporciona efeito acelerador no processo de hidratação, favorece uma interação mais efetiva de água/cimento e aumenta os pontos de contato pela maior quantidade de cimento hidratado (15) o que pode diminuir a absorção de água e, conseqüentemente, manter mais estável o seu volume. A utilização da pasta de NPCC a 5% parece ser a mais indicada, já que teores mais altos podem gerar efeito de diluição, enchimento e aglomeração (15).

Simultaneamente com o teste anterior foi determinado o pH das soluções, onde as amostras permaneceram imersas em diferentes períodos.

Diversos métodos foram descritos para a determinação do pH *in vitro*. Alguns estudos utilizam meios aquosos, onde são imersos tubos de polietileno (34), dentes artificiais (35) e anéis de teflon (7). Devido à variação da área de contato dos materiais com o líquido nas diversas pesquisas, as comparações entre os resultados podem demonstrar divergências.

Neste estudo, para a medição do pH foi utilizada a água na qual ficaram imersas as amostras para o teste de alteração dimensional após a presa, sendo que desta forma não houve a presença de nenhum material de teflon e polietileno no meio. Os espécimes do G1 apresentaram pH 11,76 em 24h e 11,90 em 30 dias. Torabinejad e Chivian (27) relatam que o pH do MTA se mantém constante após 3 h em 12,5. Bortoluzzi *et al.* (7) encontraram valores de 11,07 em 24h e 7,98 em 28 dias. Os grupos 1, 2 e 3 não apresentaram diferença estatística no período de 24h. Porém, no período de 30 dias, foi observado que a presença da pasta de NPCC a 5% ou 10 % aumentou o pH das amostras. Pode-se supor que a adição da pasta de NPCC ao MTA tenha fornecido maior concentração de íons hidroxila no meio, aumentando o pH.

Diante dos resultados apresentados, é importante que novos estudos sejam realizados para avaliar a formação de hidróxido de cálcio na presença de NPCC. Além disso, devem ser conduzidos outros experimentos utilizando menores percentuais de NPCC e de água ao MTA, a fim de observar as propriedades físico-químicas do cimento frente à essas alterações.

CONCLUSÃO

A partir dos testes realizados neste estudo, pode ser concluído que as NPCC apresentam morfologia cúbica e medem de 15 a 60 nm e demonstraram sua natureza química com poucas impurezas. A adição da pasta de NPCC ao MTA promoveu alterações nas propriedades físico-químicas do cimento: acelerou o tempo de presa; diminuiu a RC; após 30 dias resultou em maior solubilidade, menor alteração dimensional (pasta de NPCC a 5%) e maior pH.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Lagos Indústria Química, ao Laboratório de Microscopia UFMG e UFSC.

Os autores negam quaisquer conflitos de interesse relacionados com o presente estudo.

REFERÊNCIAS

1. Silva GF, Guerreiro-Tanomaru JM, Sasso-Cerri E, et al. Histological and histomorphometrical evaluation of furcation perforations filled with MTA, CPM and ZOE. *Int Endod J.* 2011 Feb;44(2):100-10. doi: 10.1111/j.1365-2591.2010.01803.x
2. Tsesis I, Rosen E, Taschieri S, et al. Outcomes of Surgical Endodontic Treatment Performed by a Modern Technique: An Updated Meta-analysis of the Literature. *J Endod.* 2013 Mar;39(3):332-9. doi: 10.1016/j.joen.2012.11.044
3. Kohout GD, He J, Primus CM, et al. Comparison of quick-set and mineral trioxide aggregate root-end fillings for the regeneration of apical tissues in dogs. *J Endod.* 2015 Feb;41(2):248-52. doi: 10.1016/j.joen.2014.10.005
4. Katsamakakis S, Slot DE, Van der Sluis LW, et al. Histological responses of the periodontium to MTA: a systematic review. *J Clin Periodontol.* 2013 Apr;40(4):334-44. doi: 10.1111/jcpe.12058
5. Reyes-Carmona JF1, Felipe MS, Felipe WT. A phosphate-

- buffered saline intracanal dressing improves the biomineralization ability of mineral trioxide aggregate apical plugs. *J Endod.* 2010 Oct;36(10):1648-52. doi: 10.1016/j.joen.2010.06.014. Epub 2010 Aug 11
6. Kogan P, He J, Glickman GN, et al. The effects of various additives on setting properties of MTA. *J Endod.* 2006 Jun;32(6):569-72.
 7. Bortoluzzi EA, Broon NJ, Bramante CM, et al. The influence of calcium chloride on the setting time, solubility, disintegration, and pH of mineral trioxide aggregate and white Portland cement with a radiopacifier. *J Endod.* 2009 Apr;35(4):550-4. doi: 10.1016/j.joen.2008.12.018
 8. Lee BN, Hwang YC, Jang JH, et al. Improvement of the Properties of Mineral Trioxide Aggregate by Mixing with Hydration Accelerators. *J Endod.* 2011 Oct;37(10):1433-6. doi: 10.1016/j.joen.2011.06.013
 9. Funteas UR, Wallace JA, Fochtman EW. A comparative analysis of Mineral Trioxide Aggregate and Portland cement. *Aust Endod J.* 2003 Apr;29(1):43-4.
 10. Camilleri J, Montesin FE, Brady, et al. The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mater.* 2005 Apr;21(4):297-303.
 11. Kakali G, Tsivilis S, Aggeli E, et al. Hydration Products of C_3A , C_3S and Portland Cement in the Presence of $CaCO_3$. *Cem Concr Res.* 2000 Jul;30(7):1073-7.
 12. Sato T, Beaudoin JJ. Effect of nano- $CaCO_3$ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. *Adv Cem Res.* 2011 Jan;23(1):33-43.
 13. Xu Q, Meng T, Huang M. Effect of nano- $CaCO_3$ on the compressive strength and microstructure of high strength concrete in different curing temperature. *Appl Mech Mater.* 2011;121-126:126-31.
 14. Liu X, Wang X, Liu A, et al. Study on the Mechanical properties of cement modified by nanoparticles. *Appl. Mech. Mater.* 2012

Feb;157-158:161-4. doi 10.4028/www.scientific.net/AMM.157-158.161

15. Camiletti J, Soliman AM, Nehdi ML. Effect of nano-calcium carbonate on early-age properties of ultra-highperformance concrete. *Mag Concr Res.* 2013 Jan;65(5):297-307.
16. Supit SWM, Shaikh FUA. Effect of Nano-CaCO₃ on compressive strength development of high. *J Adv Concr Technol.* 2014 Jun;12(6):178-86.
17. Sobolev K, Gutierrez MF. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. *Am Ceram Soc Bull.* 2005;84(11):16-19. Disponível em: <https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/SobolevP2.pdf>. Acesso em: 10 de outubro de 2013.
18. International Organization for Standardization (2012). ISO 6876: Dentistry – Root sealing materials. Geneva, Switzerland: ISO; 2012.
19. American National Standards Institute /American Dental Association (ANSI/ADA). Specification no 57 – 2000: Endodontic Sealing Materials. Reaffirmed by ANSI; 2012.
20. Carvalho-Junior JR, Correr-Sobrinho L, Correr AB, et al. Solubility and dimensional change after setting of root canal sealers: a proposal for smaller dimensions of test samples. *J Endod.* 2007 Sep;33(9):1110-6.
21. American National Standards Institute /American Dental Association (ANSI/ADA). Specification n° 96: Dental water-based cements; 1994.
22. Holland R, Souza V, Nery MJ, et al. Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tube filled with mineral trioxide aggregate, Portland cement or calcium hydroxide. *Braz Dent J.* 2001;12(1):3-8.
23. Cavenago BC, Pereira TC, Duarte MA, et al. Influence of powder-to-water ratio on radiopacity, setting time, pH, calcium ion release and a micro-CT volumetric solubility of white mineraltrioxide aggregate.

- Int Endod J. 2014 Feb;47(2):120-6. doi: 10.1111/iej.12120
24. Islam I, Chng HK, Yap AU. Comparison of the Physical and Mechanical Properties of MTA and Portland Cement. *J. Endod.* 2006 Mar;32(3):193-7.
 25. Nekoofar MH, Aseeley Z, Dummer PM. The effect of various mixing techniques on the surface microhardness of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J.* 2010 Apr;43(4):312-20. doi: 10.1111/j.1365-2591.2010.01683.x
 26. Sato T, Diallo F. Seeding effect of nano-CaCO₃ on the hydration of tricalcium silicate. *Transp Res Rec.* 2010 May;2141/2010 Nanotechnology in Cement and Concrete. v. 1, p. 61-7.
 27. Torabinejad M, Chivian M. Clinical applications of mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 1999 Mar;25(3):197-205.
 28. Asgary S, Parirokh M, Eghbal MJ, *et al.* Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2005 Feb; 31(2):101-3
 29. Basturk FB, Nekoofar MH, Gunday M, *et al.* Effect of varying water-to-powder ratios and ultrasonic placement on the compressive strength of mineral trioxide aggregate. *J Endod.* 2015 Jan 6. pii: S0099-2399(14)01041-3. doi: 1.1016/j.joen.2014.10.022.
 30. Bonavetti V, Donza H, Menéndez G, *et al.* Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. *Cem Concr Res.* 2003 Jun;33(6):865-71.
 31. Viapiana R, Flumignan DL, Guerreiro-Tanomaru JM, *et al.* Physicochemical and mechanical properties of zirconium oxide and niobium oxide modified Portland cement-based experimental endodontic sealer. *Int Endod J.* 2014 May;47(5):437-48. doi: 10.1111/iej.12167.
 32. Poggio C, Lombardini M, Alessandro C, *et al.* Solubility of root-end-filling materials: a comparative study. *J Endod.* 2007 Sep;33(9):1094-7.

33. Borges RP, Sousa-Neto MD, Versiani MA, et al. Changes in the surface of four calcium silicate-containing endodontic material and an epoxy resin-based sealer after a solubility test. *Int Endod J.* 2012 May;45(5):419-28. doi: 10.1111/j.1365-2591.2011.01992.x
34. Santos AD, Moraes JC, Araújo EB, et al. Physico-chemical properties of MTA and a novel experimental cement. *Int Endod J.* 2005 Jul;38(7):443-7.
35. Duarte MA, Alves de Aguiar K, Zeferino MA, et al. Evaluation of the propylene glycol association on some physical na chemical properties of minera trioxide aggergate. *Int Endod J.* 2012 Jun;45(6):565-70.

REFERÊNCIAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento Portland. 7. ed. São Paulo: ABCP, 2002. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/colaborativo-portal/download.php?selected=Cimento#selAnch>. Acesso em: 20 de agosto de 2013.

ABDULLAH, D.; *et al.* An evaluation of accelerated Portland cement as a restorative material. **Biomaterials**. v. 23, n. 19, p. 4001-10, Oct 2002.

ADAMO, H. L.; *et al.* A comparison of MTA, Super-EBA, composite and amalgam as rootend filling materials using a bacterial microleakage model. **Int. Endod. J.**, v. 32, n. 3, p. 197-203, May. 1999.

AL-HIYASAT, A. S.; AL-SA'EED, O. R.; DARMANI, H. Quality of cellular attachment to various root-end filling materials. **J. Appl. Oral Sci.** v. 20, n. 1, p. 82-8, Feb 2012.

ANSI/ADA (American National Standards Institute /American Dental Association). **Specification n° 96**: Dental water-based cements, 1994.

ANSI/ADA (American National Standards Institute /American Dental Association). **Specification n° 57 – 2000**: Endodontic Sealing Materials. Reaffirmed by ANSI, 2012.

AREFI, M. R.; REZAEI-ZARCHI, S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites. **Int. J. Mol. Sci.** v. 13, n. 4, p. 4340-50, Apr. 2012.

ASGARY, S.; *et al.* Chemical differences between white and gray mineral trioxide aggregate. **J. Endod.**, v. 31, n. 2, p. 101-3, Feb 2005.

BARKER, A. CORY, H. The Early Hydration of Limestone-filled cements. In: SWAMY, R. N. (Ed.). **Blended Cements in Construction**,

London: Elsevier Science, 1991. p. 107-24.

BASTURK, F.B.; *et al.* Effect of varying water-to-powder ratios and ultrasonic placement on the compressive strength of mineral trioxide aggregate. **J. Endod.** v. pii S0099-2399, n. 14, p. 01041-3, Jan 2015. doi: 10.1016/j.joen.2014.10.022.

BELÍO-REYES, I. A.; BUCIO, L.; CRUZ-CHAVEZ, E. Phase composition of proroot mineral trioxide aggregate by X-Ray powder diffraction. **J. Endod.** v. 35, n. 6, p. 875-8, Jun 2009. doi: 10.1016/j.joen.2009.03.004.

BIRGISSON, B.; *et al.* Nanotechnology in Concrete Materials: a synopsis. **Trans. Res. Circ.** n. E-C170, 43p, Dec. 2012. Disponível em: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/circulars/ec170.pdf>. Acesso em: 13 de agosto de 2013.

BONAVETTI, V.; *et al.* Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. **Cem. Concr. Res.**, v. 33, n. 6, p. 865-71, Jun. 2003.

BORGES, R. P.; *et al.* Changes in the surface of four calcium silicate-containing endodontic material and an epoxy resin-based sealer after a solubility test. **Int. Endod. J.**, v. 45, n. 5, p. 419-28, May. 2012. doi: 10.1111/j.1365-2591.2011.01992.x

BORGES, A. H.; *et al.* Comparative study of physico-chemical properties of MTA-based and Portland cements. **Acta Odontol. Latinoam.** v. 23, n. 3, p. 175-81, 2010.

BORTOLUZZI, E. A.; *et al.* Mineral trioxide aggregate with or without calcium chloride in pulpotomy. **J. Endod.**, v. 34, n. 2, p.172-5, Feb. 2008. doi: 10.1016/j.joen.2007.09.015.

BORTOLUZZI, E. A.; *et al.* Sealing ability of MTA and radiopaque Portland cement with or without calcium chloride for root-end filling. **J. Endod.** v. 32, n. 9, p. 897-900, Sep 2006.

BORTOLUZZI, E. A.; *et al.* The influence of calcium chloride on the setting time, solubility, disintegration, and pH of mineral trioxide

aggregate and white Portland cement with a radiopacifier. **J. Endod.** v. 35, n. 4, p. 550-4, Apr 2009.

BRAMANTE, C. M.; *et al.* Biocompatibility and setting time of CPM-MTA and white Portland cement clinker with or without calcium sulfate. **J. Appl. Oral Sci.** v. 21, n. 1, p. 32-6, Jan-Feb 2013.

BRÄU, M.; *et al.* Nanostructured calcium silicate hydrate seeds accelerate concrete hardening: a combined assessment of benefits and risks. **Arch. Toxicol.** v. 86, n. 7, p. 1077-87, Jul. 2012. doi: 10.1007/s00204-012-0839-x

CAMILETTI, J.; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. Effect of nano-calcium carbonate on early-age properties of ultra-highperformance concrete. **Mag. Concr. Res.**, v. 65, n. 5, p. 297-307, Jan. 2013.

CAMILLERI, J.; *et al.* The constitution of mineral trioxide aggregate. **Dent. Mater.** v. 21, n. 4, p. 297-303, Apr 2005.

CAMILLERI, J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. **Int. Endod. J.**, v. 40, n. 6, p. 462-70, Jun 2007.

CAMILLERI, J. The physical properties of accelerated Portland cement for endodontic use. **Int. Endod. J.**, v. 41, n. 2, p. 151-7, Feb 2008.

CARVALHO-JUNIOR, J. R.; *et al.* Solubility and dimensional change after setting of root canal sealers: a proposal for smaller dimensions of test samples. **J. Endod.** v. 33, n. 9, p. 1110-6, Sep. 2007.

CAVENAGO, B. C.; *et al.* Influence of powder-to-water ratio on radiopacity, setting time, pH, calcium ion release and a micro-CT volumetric solubility of white mineraltrioxide aggregate. **Int. Endod. J.**, v. 47, n. 2, p. 120-6, Feb. 2014. doi: 10.1111/iej.12120.

CHNG, H.K.; *et al.* Properties of a new root-end filling material. **J. Endod.**, v. 31, n. 9, p. 665-8, Sep. 2005.

DANESH, G.; *et al.* A comparative study of the selected properties of proroot mineral trioxide aggregate and two portland cements. **Int. Endod. J.**, v. 39, n. 3, p. 213-9, Mar. 2006.

DORILEO, M. C.; *et al.* Comparative analysis of physicochemical properties of root perforation sealer materials. **Restor. Dent. Endod.**, v. 39, n. 3, p. 201-9, Aug. 2014. doi: 10.5395/rde.2014.39.3.201

DUARTE, M. A.; DEMARCHI, A. C. O.; MORAES, I. G. Determination of pH and calcium ion release provided by pure and calcium hydroxide-containing AHPlus. **Int. Endod. J.** v. 37, n. 1, p. 42-5, Jan 2004.

DUARTE, M. A.; *et al.* Evaluation of the propylene glycol association on some physical na chemical properties of minera trioxide aggergate. **Int. Endod. J.**, v. 45, n. 6, p. 565-70, Jun. 2012.

DUARTE, M. A.; *et al.* pH and calcium ion release of 2 root-end filling materials. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.** v. 95, n. 3, p. 345-7, Mar 2003.

ESTRELA, C.; *et al.* Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. **Braz. Dent. J.**, v. 11, n. 1, p. 3-9, 2000.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quim. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-70, 2009.

FISCHER, E. J.; ARENS, D. E.; MILLER, C. H. Bacterial leakage of mineral trioxide aggregate as compared with zinc-free amalgam, intermediate restorative material, and Super-EBA as a root-end filling material. **J. Endod.** v. 24, n. 3, p. 176-9, Mar. 1998.

FRIDLAND, M.; ROSADO, R. MTA Solubility: a long term study. **J. Endod.** v. 31, n. 5, p. 376-9, May 2005.

FUNTEAS, U. R.; WALLACE, J. A.; FOCHTMAN, E. W. A comparative analysis of Mineral Trioxide Aggregate and Portland cement. **Aust. Endod. J.** v. 29, n. 1, p. 43-4, Apr. 2003.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007, v. 2, p. 1659-85.

GWINN, M. R.; VALLYATHAN, V. Nanoparticles: health effects-pros and Cons. **Environ. Health Perspect.** v. 114, n. 12, p. 1818-25, Dec 2006.

MOHAMED HAMOUDA, I. Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials. **J. Biomed. Res.** v. 26, n. 3, p. 143-51, May 2012. doi: 10.7555/JBR.26.20120027

HOLLAND, R.; *et al.* Healing process of dog dental pulp after pulpotomy and pulp covering with mineral trioxide aggregate or Portland cement. **Braz. Dent. J.** v. 2, n. 12, p.109-13, Apr. 2001.

HOLLAND, R.; *et al.* Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tubes filled with mineral trioxide aggregate or calcium hydroxide. **Braz. Dent. J.** v. 12, n.1, p. 3-8, 2001.

ISO (International Organization for Standardization). **ISO 6876:** Dentistry – Root sealing materials. Geneva, Switzerland: ISO, 2012.

ISLAM, I.; CHNG, H. K.; YAP, A.U. Comparison of the Physical and Mechanical Properties of MTA and Portland Cement. **J. Endod.** v. 32, n. 3, p.193-7, Mar. 2006.

JANDT, K. D.; SIGUSCH, B. W. Future perspectives of resin-based dental materials. **Dent. Mater.** v. 25, n. 8, p. 1001-6, 2009. doi: 10.1016/j.dental.2009.02.009

KAKALI, G.; *et al.* Hydration Products of C₃A, C₃S and Portland Cement in the Presence of CaCO₃. **Cem. Concr. Res.**, v. 30, n. 7, p. 1073-7, Jul 2000.

KATSAMAKIS, S.; *et al.* Histological responses of the periodontium to MTA: a systematic review. **J. Clin. Periodontol.** v. 40, n. 4, p. 334-44, Apr. 2013. doi: 10.1111/jcpe.12058

KHATAEE, R.; *et al.* Self-cleaning and mechanical properties of modified white cement with nanostructured TiO₂. **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 13, n. 7, p. 5109-14, Jul 2013.

KOGAN, P.; *et al.* The effects of various additives on setting properties

of MTA. **J. Endod.** v. 32, n. 6, p. 569-72, Jun. 2006.

KOHOUT, G. D.; *et al.* Comparison of quick-set and mineral trioxide aggregate root-end fillings for the regeneration of apical tissues in dogs. **J. Endod.** v. 41, n. 2, p. 248-52, Feb. 2015. doi: 10.1016/j.joen.2014.10.005

LAGOS IND. QUÍMICA LTDA. **Boletim Técnico do Nano-aditivo 602.** São Paulo (SP), 2013.

LEE, B. N.; *et al.* Improvement of the Properties of Mineral Trioxide Aggregate by Mixing with Hydration Accelerators. **J. Endodon.** v. 37, n. 10, p. 1433-6, Oct 2011.

LEE, Y. L.; *et al.* Effects of physiological environments on the hydration behavior of mineral trioxide aggregate. **Biomaterials.** v. 25, n. 5, p. 787-93, Feb 2004.

LEE, S. J.; MONSEF, M.; TORABINEJAD, M. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. **J. Endod.** v. 19, n. 11, p. 541-4, Nov. 1993.

LI, H.; *et al.* Microstructure of cement mortar with nano-particles. **Compos. Part B: Eng.** v. 35, n. 2, p. 185-9, Mar. 2004. doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0

LIU, X.; *et al.* Study on the mechanical properties of cement modified by nanoparticles. **Appl. Mech. Mater.** v. 157-158, p.161-4, Feb. 2012. Doi 10.4028/www.scientific.net/AMM.157-158.161

LIU, X.; *et al.* Effect of Nano-CaCO₃ on properties of cement paste. **Energy Procedia.** v. 16, Parte B, p. 991-6, 2012. doi: 10.1016/j.egypro.2012.01.158

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cem. Concr. Res.** v. 37, n. 4, p. 551-8, 2007.

MENEZES, R.; *et al.* Histologic evaluation of pulpotomies in dog using two types of mineral trioxide aggregate and regular and White Portland

cements as wound dressings. **Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol., Oral Radiol., Endod.** v. 98, n. 3, p. 376-9, Set 2004.

MENTE J.; *et al.* Treatment outcome of mineral trioxide aggregate: repair of root perforations-long-term results. **J. Endod.** v. 40, n. 6, p. 790-6, Jun 2014. doi: 10.1016/j.joen.2014.02.003

NAZARI, A.; RIAHI, S. The Effects of ZnO₂ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. **Mat. Res.** v. 14, n. 2, p. 178-88, Apr. 2011.

NEKOOFAR, M.H.; ASEELY, Z.; DUMMER, P.M. The effect of various mixing techniques on the surface microhardness of mineral trioxide aggregate. **Int. Endod. J.** v. 43, n. 4, p.312-20, Apr. 2010. doi: 10.1111/j.1365-2591.2010.01683.x

NEVILLE, A. M. Properties of Concrete. 4. ed. Harlow (UK): Prentice Hall, 1995.

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. **Appl. Environ. Microbiol.** v. 73, n. 6, p. 1712-20, Mar. 2007.

PARIROKH, M.; TORABINEJAD, M. Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-part III: Clinical Applications, Drawbacks, and mechanism of action. **J. Endod.** v. 36, n. 3, p. 400-13, Mar 2010. doi: 10.1016/j.joen.2009.09.009

PARK, B. Current and future applications of nanotechnology. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R.M. (Ed.). **Nanotechnology: consequences for human health and the environment.** Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007. p. 1-18. (Environmental Science and Technology, 24).

POGGIO, C.; *et al.* Solubility of root-end-filling materials: a comparative study. **J. Endod.** v. 33, n. 9, p. 1094-7, Sep. 2007.

RAKI, L.; *et al.* Review: Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. **Materials.** v. 3, n. 2, p. 918-42, 2010.

doi:10.3390/ma3020918

RIBEIRO, D. A.; *et al.* *Ex vivo* biocompatibility tests of regular and white forms of mineral trioxide aggregate. **Int. Endod. J.** v. 39, n. 1, p. 26-30, Jan 2006.

ROACH, P.; *et al.* Modern biomaterials: a review-bulk properties and implications of surface modifications. **J. Mater. Mater. Sci. Med.**, v. 18, n. 7, p.1263-77, Jul 2007.

ROBERTS, H. W.; *et al.* Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: a review of the literature. **Dent. Mater.** v. 24, n. 2, p. 149-64, Feb 2008.

SAGHIRI, M. A.; *et al.* Effect of particle size on calcium release and elevation of pH of endodontic cements. **Dent. Traumatol.** 2015 Jan 8. doi: 10.1111/edt.12160.

SANTOS, A. D.; *et al.* Physicochemical properties of MTA and a novel experimental cement. **Int. Endod. J.** v. 38, n. 7, p. 443-7, Jul. 2005.

SATO, T.; DIALLO, F. Seeding Effect of Nano-CaCO₃ on the Hydration of Tricalcium Silicate. **Transp. Res. Rec.** v. 2141/2010 Nanotechnology in Cement and Concrete. v. 1, p.61-7, May, 2010.

SATO, T.; BEAUDOIN, J. J. Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. **Adv. Cem. Res.** v. 23, n. 1, p. 33-43, Jan 2011.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS LL, *et al.* Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration. **Quim. Nova.** v. 26, n. 5, p. 726-37, 2003.

SILVA, G. F.; *et al.* Histological and histomorphometrical evaluation of furcation perforations filled with MTA, CPM and ZOE. **Int. Endod. J.** v. 44, n. 2, p. 100-10, Feb 2011. doi: 10.1111/j.1365-2591.2010.01803.x

SINGH, N. B.; DAS, S. S. Naoscience of cementitious materials. **Emerg. Mat. Res.** v. 1, n. 4, p. 221-34, Jul 2012.

- SOBOLEV, K.; *et al.* Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. In: Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives”. Nov, 2006. Disponível em: <https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/ACI/7-Sobolev-ACI-F.pdf>. Acesso em: 23 de setembro de 2013.
- SOBOLEV, K.; GUTIÉRREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 84, n. 11, p. 16-19, 2005a. Disponível em: <https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/SobolevP2.pdf>. Acesso em: 10 de outubro de 2013.
- SOBOLEV, K.; GUTIERREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 84, n. 11, p. 14-18, 2005b. Disponível em: <https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/SobolevP1.pdf>. Acesso em: 10 de outubro de 2013.
- STORM, B.; *et al.* Setting expansion of gray and white Mineral Trioxide Aggregate and Portland Cement. **J. Endod.** v. 34, n. 1, p. 80-2, Jan. 2008.
- SUPIT, S. W. M.; SHAIKH, F.U.A. Effect of Nano-CaCO₃ on compressive strength development of high. **J. Adv. Concr. Technol.** v. 12, n. 6, p. 178-86, June 2014.
- TORABINEJAD, M.; WATSON, T. F.; PITT FORD, T. R. Sealing ability of an MTA when used as a root end filling material. **J. Endod.** v. 19, n. 12, p. 591-5, Dec. 1993.
- TORABINEJAD, M.; CHIVIAN, M. Clinical applications of mineral trioxide aggregate. **J. Endod.** v. 25, n. 3, p. 197-205, Mar. 1999.
- TSESIS I.; *et al.* Outcomes of surgical endodontic treatment performed by a modern technique: an updated meta-analysis of the literature. **J. Endod.** v. 39, n. 3, p. 332-9, Mar 2013. doi: 10.1016/j.joen.2012.11.044
- USKOKOVIC, V. Nanotechnologies: what we do not know. **Technol Soc.** v. 29, n. 1, p. 43-61, Jan. 2007. doi:10.1016/j.techsoc.2006.10.005

- VIAPIANA, R.; *et al.* Physicochemical and mechanical properties of zirconium oxide and niobium oxide modified Portland cement-based experimental endodontic Sealers. **Int. Endod. J.** v. 47, n. 5, p 437-48, May 2014. doi: 10.1111/iej.12167.
- WALSH, R. M.; *et al.* Evaluation of compressive strength of hydraulic silicate-based root-end filling materials. **J. Endod.** v. 40, n. 7, p. 969-72, Jul 2014.
- WATTS, J. D.; *et al.* Effects of pH and mixing agents on the temporal setting of tooth-colored and gray mineral trioxide aggregate. **J. Endod.** v. 33, n. 8, p. 970-3, Aug. 2007.
- WILTBANK, K. B.; SCHWARTZ, S. A.; SCHINDLER, W. G. Effect of selected accelerants on the physical properties of mineral trioxide aggregate and Portland cement. **J Endod**, v. 33, n. 10, p. 1235-8, Oct. 2007.
- XU, Q.; MENG, T.; HUANG, M. Effect of nano-CaCO₃ on the compressive strength and microstructure of high strength concrete in different curing temperature. **Appl. Mech. Mater.** v. 121-126, p. 126-31, 2011.