



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**Hudson de Araújo Batista**

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE HIDROXIAPATITA PARA  
DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO ENDODÔNTICO COM  
CARACTERÍSTICA RADIOPACIFICADORA**

Campina Grande – PB

2020

**Hudson de Araújo Batista**

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE HIDROXIAPATITA PARA  
DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO ENDODÔNTICO COM  
CARACTERÍSTICA RADIOPACIFICADORA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2020

B333s

Batista, Hudson de Araújo.

Síntese por reação de combustão de hidroxiapatita para desenvolvimento de cimento endodôntico com característica radiopacificadora / Hudson de Araújo Batista. - Campina Grande, 2020.

119 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

Referências.

1. Cimento Endodôntico. 2. Hidroxiapatita. 3. Biomateriais. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. II. Título.

CDU 616.314.18(043)

## **Currículo vitae**

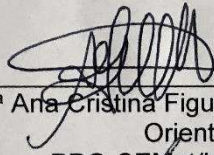
- Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFCG (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2016).
- Licenciatura Plena em Matemática (2016).

HUDSON DE ARAÚJO BATISTA

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE HIDROXIAPATITA PARA  
DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO ENDODÔNTICO COM CARACTERÍSTICA  
RADIOPACIFICADORA

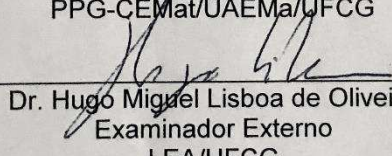
Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de **Doutor em Ciência  
e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 17/02/2020



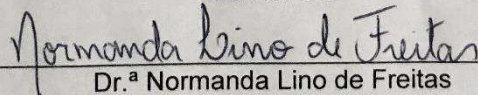
---

Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



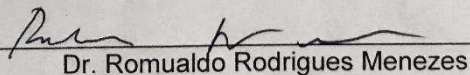
---

Dr. Hugo Miguel Lisboa de Oliveira  
Examinador Externo  
LEA/UFCG



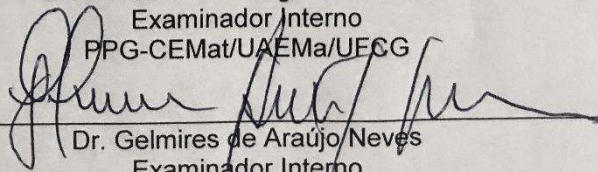
---

Dr.<sup>a</sup> Normanda Lino de Freitas  
Examinadora Externa  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

## **Agradecimentos**

A Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

À minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A professora Dra. Ana Cristina Figueiredo Melo Costa, pela oportunidade concedida de trabalhar no Laboratório LabSMaC ao longo de 04 anos, pelo seu contributo crítico e científico durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira, apresento um agradecimento especial pela imponderável colaboração científica, amizade que muito me ajudou

Aos amigos da coordenação da pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial a André, por toda a contribuição ao longo de tanto tempo.

Ao corpo técnico do Laboratório LabSMaC que de alguma forma contribuíram diretamente ou indiretamente no andamento do trabalho, em especial a Rosemary Ponciano pelas contribuições técnicas.

A Wélia Araújo, por toda companhia e apoio incondicional, dividindo bons e maus momentos.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A vocês expresso o meu maior agradecimento

## Resumo

Os cimentos odontológicos baseados em biomateriais cerâmicos são considerados uma tecnologia vantajosa em endodontia. Isso se deve ao fato dessa classe de materiais exibir biocompatibilidade, o que suprime a rejeição pelos tecidos circundantes, além de possuir propriedades antimicrobianas e de vedação. Para tal finalidade, os fosfatos de cálcio, nomeadamente a hidroxiapatita (HAp), são amplamente utilizados devido a semelhança com a fase mineralógica de ossos e dentes, sendo particularmente interessante tendo em vista a ligação entre o cimento e a dentina. Adicionalmente à essas propriedades, esse material endodôntico deve necessariamente apresentar radiopacidade, para uma correta avaliação do preenchimento dos canais radiculares por verificação radiográfica, e entrar em presa a tempo suficiente para a preparação e inserção. Como não há um único material com todas essas características, a proposta desse trabalho passa pelo desenvolvimento e avaliação de seis composições que sejam adequadas para um cimento endodôntico. Para tanto, foi empregado a hidroxiapatita, que foi sintetizada por combustão, além de um hidrogel a base de carboximetilcelulose, glicerina e água. Estes reagentes foram mixados com silicato de cálcio comercial, usado como aglomerante hidráulico e óxido de bismuto, para conferir a radiopacidade, produzindo, assim, o cimento. Cada composição foi caracterizada quanto as fases presentes, fluidez e escoamento, tempo de presa, pH, aspecto radiográfico e solubilidade, analisadas sob a perspectiva da normativa ISO 6876:2012. Os resultados indicaram que a presença de glicerina na composição compromete as propriedades de escoamento, tempo de presa e solubilidade. Por outro lado, com a presença de carboximetilcelulose, acima de 8% (%m/m), consegue-se respostas que satisfazem a norma supracitada. Os valores de pH, em torno de 11, sugerem uma característica de material com propriedades antimicrobianas. A radiopacidade mínima exigida foi alcançada mesmo para a composição 20% (%m/m) de óxido de bismuto. Com respeito a solubilidade, apenas os cimentos que apresentaram mais de 10% (%m/m) de carboximetilcelulose atenderam os valores mínimos da legislação vigente e são as composições indicadas como adequadas para a aplicação em procedimentos endodônticos.

**Palavras-chave:** Cimento endodôntico. Hidroxiapatita. Biomateriais.

## Abstract

Dental cements based on ceramic biomaterials are considered an advantageous technology in endodontics. This is due to the fact that this class of materials exhibits biocompatibility, which suppresses rejection by the surrounding tissues, in addition to having antimicrobial and sealing properties. For this purpose, calcium phosphates, namely hydroxyapatite (HAp), are widely used due to the similarity with the mineralogical phase of bones and teeth, being particularly interesting in view of the connection between cement and dentin. In addition to these properties, this endodontic material must necessarily present radiopacity, for a correct assessment of the filling of the root canals by radiographic verification and enter into prey sufficient time for preparation and insertion. As there is not a single material with all these characteristics, the purpose of this work is to develop and evaluate six compositions that are suitable for an endodontic cement. For this purpose, hydroxyapatite was used, which was synthesized by combustion, in addition to a hydrogel based on carboxymethylcellulose, glycerin and water. These reagents were mixed with commercial calcium silicate, used as a hydraulic binder and bismuth oxide, to confer radiopacity, thus producing cement. Each composition was characterized according to the phases present, fluidity and flow, setting time, pH, radiographic aspect and solubility, analyzed from the perspective of ISO 6876: 2012. The results indicated that the presence of glycerin in the composition compromises the flow properties, setting time and solubility. On the other hand, with the presence of carboxymethylcellulose, above 8% (% w / w), responses are obtained that satisfy the aforementioned standards. The pH values, around 11, suggest a material characteristic with antimicrobial properties. The minimum required radiopacity was achieved even for the composition 20% (% w / w) of bismuth oxide. With respect to solubility, only cements that presented more than 10% (% w / w) of carboxymethylcellulose met the minimum values of current legislation and are the compositions indicated as suitable for application in endodontic procedures.

**Keywords:** Endodontic sealers. Hydroxyapatite. Biomaterials.



## PUBLICAÇÕES

**BATISTA, H. A.**, SILVA, F. N., LISBOA, H. M., COSTA, A. C. F. M. Modeling and optimization of combustion synthesis for hydroxyapatite production. *Ceramics International*, 2020. doi:10.1016/j.ceramint.2020.01.194

**BATISTA, H. A.**; SANTOS, P. T. A.; OLIVEIRA, H. M. L.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and characterization of biphasic calcium phosphates for biomedical applications. In: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2018, João Pessoa. COLAOB - Desafios para o futuro, 2018.

LEITE, R. B. ; ARAUJO, P. M. A. G. ; **BATISTA, H. A.** ; SANTOS, P. T. A. ; BEZERRA, D. C. ; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da Temperatura de Aquecimento Externo na Síntese por Reação de Combustão para Obtenção da Hidroxiapatita. *REVISTA ELETRÔNICA DE MATERIAIS E PROCESSOS (UFCG)*, v. 13, p. 119-126, 2018.

**BATISTA, H. A.**; SANTOS, P. T. A. ; OLIVEIRA, H. M. L. ; LEITE, R. B. ; ARAUJO, R. M. E. ; ARAUJO, P. M. A. G. ; COSTA, A. C. F. M. . Caracterização estrutural pelo método de Rietveld da hidroxiapatita obtida por síntese por combustão da solução. In: II Congresso das Engenharias, 2017, Cabo de Santo Agostinho. II Coeng, 2017. p. 01-05.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Disciplinas que rotineiramente contribuem para a pesquisa de biomateriais.....	18
Figura 2 - Inserção de enxerto ósseo particulado.....	19
Figura 3 - Osseointegração em célula óssea humana sobre a superfície de espuma cerâmica de hidroxiapatita.....	20
Figura 4 - (a) Projeção da célula unitária do HAP de acordo com o plano (001); (b) projeção mostrando o arranjo dos octaedros [Ca (1) O <sub>6</sub> ] na estrutura HAP; (c) projeção mostrando a sequência de octaédricos [Ca (1) O <sub>6</sub> ] e tetraédricos [PO <sub>4</sub> ] na estrutura HAP; e (d) projeção mostrando a sequência de octaédricos: [Ca (1) O <sub>6</sub> ] e [Ca (2) O <sub>6</sub> ] e também tetraédrico [PO <sub>4</sub> ] na estrutura HAP.....	25
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura cristalina da hidroxiapatita monoclinica.....	26
Figura 6 - Eventos térmicos para as apatitas evidenciando as mudanças de fases, perda de grupos estruturais, decomposição ou fusão (indicado pelo círculo preto)..	27
Figura 7 - Fosfato de cálcio bifásico de composição 60% HAp e 40% β -TCP. Não é possível a distinção das fases.....	28
Figura 8 - Projeção da estrutura cristalina de β-TCP no plano (001), mostrando as colunas A e B. (a) Célula unitária do β-TCP (b) e (c) Configurações de grupos CaO <sub>n</sub> e PO <sub>4</sub> .....	32
Figura 9 - Influência da razão entre combustível e oxidante na temperatura máxima de combustão na combustão de solução do sistema nitrato de cálcio - fosfato de amônio dibásico – ureia.....	40
Figura 10 – Esboço estrutural de um elemento dentário.....	41
Figura 11 - Índice CPO aos 12 anos, de 1986 a 2010 – Brasil.....	43
Figura 12 - Fases do tratamento de canal radicular. ....	45
Figura 13 - Áreas de infiltração marginal apical (asterisco) em elemento dentário empregando cimento endodôntico comercial. ....	48
Figura 14 - Radiopacidade de uma borda padrão de alumínio para diferentes espessuras.....	52
Figura 15 - Radiografia de um elemento dentário após intervenção endodôntica e aplicação de cimento biocerâmico.....	52
Figura 16 - Espaço operacional empregado para a síntese por combustão da solução da hidroxiapatita. ....	55
Figura 17 - Ensaio de escoamento vertical aplicado aos cimentos.....	69
Figura 18 - Análise da fluidez dos cimentos desenvolvidos.....	69
Figura 19 - Anéis metálicos usados na determinação do tempo de presa.....	70
Figura 20 - Preparação das cavidades classe II de Black.....	71
Figura 21 - Dentes seccionados e com preparação das cavidades.....	71

Figura 22 - Radiografia dos cimentos endodônticos.....	72
Figura 23 - Amostra do cimento endodôntico empregado para análise da solubilidade.....	73
Figura 24 - Ensaio de solubilidade das amostras em SBF.....	74
Figura 25 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando ureia com pH 1: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min. ....	75
Figura 26 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando ureia com pH 2: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min .....	76
Figura 27 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando glicina com pH 1: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min.....	76
Figura 28 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando glicina com pH 2: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min. ....	77
Figura 29 - Tamanho médio dos cristalitos das fases presentes empregando a ureia como combustível para diferentes valores de pH.....	81
Figura 30 - Tamanho médio dos cristalitos das fases presentes empregando a glicina como combustível para diferentes valores de pH. ....	81
Figura 31 - Microestruturas dos pós obtidos a 650°C por 20 minutos (a) 100x e (b) 2000x e 30 minutos (c)100x e (d) 2000x utilizando ureia com pH=2 e a 650°C por 30 minutos utilizando glicina com pH=2 (e) 100x e (f) 2000x. ....	85
Figura 32 - Espectros na região do infravermelho com reflexão total atenuada das amostras obtidas por combustão empregando ureia com pH = 2 para as diferentes temperatura e tempo de reação.....	87
Figura 33 - Superfície de resposta: Quantidade de HAp (%) x Tempo x Temperatura.....	90
Figura 34 - Superfície de resposta: Cristalinidade (%) x Tempo x Temperatura.	91
Figura 35 - Superfície de resposta: Cristalito (nm) x Tempo x Temperatura.....	92
Figura 36 - Padrão difratométrico do silicato de cálcio.....	95
Figura 37 - Padrão difratométrico do óxido de bismuto.....	96
Figura 38 - Micrografia do pó de wollastonita (a) 2000x e (b) 4000x.....	97
Figura 39 - Padrões difratométricos dos cimentos C1-C6.....	98

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação e resposta biológica de compostos de fosfato de cálcio. .....	23
Tabela 2 - Dados estruturais do fosfato tricálcio e suas formas polimórficas.....	31
Tabela 3 - Cimentos endodônticos ofertados no mercado nacional. ....	48
Tabela 4 - Materiais empregados para o desenvolvimento do trabalho. ....	54
Tabela 5 - Reagentes empregados na preparação do fluido corporal simulado.	60
Tabela 6 - Resultados experimentais da síntese por combustão. ....	66
Tabela 7 - Composição química dos cimentos endodônticos desenvolvidos.....	67
Tabela 8 - Densidade Radiográfica dos degraus da escada de alumínio (pixel).73	
Tabela 9 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando ureia e pH=1.....	78
Tabela 10 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando ureia e pH=2.....	79
Tabela 11 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando glicina e pH=1. ....	79
Tabela 12 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando glicina e pH=2. ....	79
Tabela 13 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando ureia como combustível e pH 1.....	82
Tabela 14 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando ureia como combustível e pH 2.....	82
Tabela 15 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando glicina como combustível e pH 1. ....	83
Tabela 16 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando glicina como combustível e pH 2.....	83
Tabela 17 - Modelagem de processos e análise de variância.....	89
Tabela 18 - Critérios para a otimização da síntese por combustão. ....	93
Tabela 19 - Aparência, escoamento e fluidez dos cimentos C1 – C6.....	99
Tabela 20 - Valores dos tempos de presa e perda do brilho dos cimentos C1 – C6. .....	101
Tabela 21 - Valores de pH da água destilada, óxido de bismuto e dos cimentos C1 - C6. ....	102
Tabela 22 - Radiopacidade dos cimentos C1-C6.....	103
Tabela 23 - Solubilidade dos cimentos C1-C6. ....	105

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	14
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	17
2.1 Biomateriais .....	17
2.1.1 Biomateriais cerâmicos.....	21
2.1.1.1 Fosfatos de Cálcio .....	21
2.1.1.2 Hidroxiapatita.....	23
2.1.1.3 Fosfato tricálcico .....	30
2.1.2 Silicatos de cálcio .....	33
2.2 Reação de combustão .....	34
2.2.1 Parâmetros da síntese por combustão da solução.....	36
2.2.2 Parâmetros térmicos.....	36
2.2.3 Razão combustível-oxidante.....	38
2.3 Anatomia dos elementos dentários .....	40
2.3.1 Principais agravos em saúde bucal.....	42
2.3.2 Endodontia.....	44
2.4 Cimentos hidráulicos.....	46
2.4.1 Cimentos endodônticos .....	47
2.4.2 Adesão e propriedades antimicrobianas.....	50
2.4.3 Tempos de presa e comportamento em meio biológico.....	51
2.4.4 Radiopacidade.....	51
<b>3. Materiais e métodos</b> .....	54
3.1 Materiais .....	54
3.2 Metodologia.....	54
3.2.1 Síntese por combustão da Hidroxiapatita .....	54
3.2.2 Preparação do fluido corporal simulado.....	60
3.3 Caracterizações dos produtos obtidos por combustão.....	61
3.3.1 Difractometria de raios X.....	61
3.3.2 Refinamento de fases cristalinas pelo método de Rietveld.....	62
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	64
3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR .....	64
3.3.5 Planejamento fatorial, modelagem e otimização de processos.....	65
3.4 Desenvolvimento do cimento endodôntico .....	67

3.5 Caracterizações do cimento endodôntico .....	68
3.5.1 Difratomia de raios X .....	68
3.5.2 Fluidez e escoamento.....	68
3.5.3 Tempo de presa .....	70
3.5.4 Análise do pH.....	70
3.5.5 Análise radiográfica.....	71
3.5.6 Solubilidade.....	73
<b>4. Resultados e discussão.....</b>	<b>75</b>
4.1 Caracterização da hidroxiapatita obtida da síntese por combustão .....	75
4.1.1 Difratomia de raios X .....	75
4.1.2 Refinamento de fases cristalinas pelo método de Rietveld.....	82
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	84
4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR .....	86
4.1.5 Análise da regressão da síntese por combustão .....	89
4.1.6 Otimização da síntese por combustão .....	93
4.2 Caracterização do silicato de cálcio e do elemento radiopacificador.....	94
4.2.1 Difratomia de raios X .....	94
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	96
4.3 Caracterizações do cimento endodôntico .....	97
4.3.1 Difratomia de raios X .....	97
4.3.2 Fluidez e escoamento.....	99
4.3.3 Tempo de presa e perda de brilho.....	101
4.3.4 Análise do pH.....	102
4.3.5 Análise radiográfica.....	103
4.3.6 Solubilidade.....	105
<b>5. Conclusão.....</b>	<b>106</b>
<b>6. Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>107</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>108</b>

## 1. Introdução

Os biomateriais para intervenção terapêutica endodôntica têm sido introduzidos no mercado ao longo dos últimos anos com o objetivo de melhorar o selamento desse sistema, bem como estimular o seu reparo, em uma tentativa de proporcionar melhores propriedades físico-químicas e bioatividade.

Dentre as propriedades físicas, destacam-se o tempo de presa (ou de pega), a radiopacidade, o escoamento e a estabilidade dimensional. As referidas propriedades apresentam valores adequados, recomendados pela norma ISO 6876:2012. Em particular, a radiopacidade é uma propriedade muito importante, pois, radiograficamente, permitirá ao profissional verificar o correto preenchimento do canal radicular pelos materiais obturadores, uma vez que espaços vazios podem comprometer o sucesso da terapia endodôntica.

Quanto às propriedades químicas, destacam-se o pH e a capacidade de liberar íons cálcio e alcalinizar o meio, condição esta que pode influenciar o reparo, além de promover o processo de mineralização. As características de citotoxicidade e biocompatibilidade tecidual são importantes, pois permitem avaliar os efeitos de tais materiais em contato com diversos tipos celulares e tecidos.

Para esta finalidade, uma grande variedade de materiais vem sendo proposta através dos anos. Na medicina e na ortopedia, os materiais biocerâmicos têm sido introduzidos na Medicina e na Odontologia, uma vez que são cerâmicas especialmente desenvolvidas para aplicação biológica. Estes materiais têm em sua composição o fosfato de cálcio e/ou silicato de cálcio (Koch; Brave, 2009), que são aplicáveis para utilização biomédica e odontológica, conferindo biocompatibilidade de implantes e substituindo alguns tecidos mineralizados (Dorozhkin, 2015).

Na endodontia, os biomateriais cerâmicos se apresentam como alternativa, principalmente, como cimento reparador (Zhang *et al.*, 2009; Damas *et al.*, 2011) e como cimento endodôntico (Santos *et al.*, 2014; Ribeiras *et al.*, 2015; Xuereb *et al.*, 2016). Os materiais desta classe apresentam pH alcalino, atividade antibacteriana, radiopacidade e biocompatibilidade. Logo, as principais vantagens para a aplicação odontológica estão relacionadas com as suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Materiais biocerâmicos também são

não-tóxicos, não sofrem contração volumétrica e são quimicamente estáveis no ambiente biológico. Outra vantagem é a bioatividade, ou seja, a capacidade durante o processo de endurecimento ou presa em formar fosfatos de cálcio, que exercem influência na ligação entre a dentina e o material obturador (Bouller *et al.*, 2016).

Dentre os principais representantes da classe de biomateriais cerâmicos, a hidroxiapatita obtida por reação de combustão possui as vantagens de possuir tamanho de partícula submicrométrico, o que favorece para a homogeneidade como matéria prima em cimentos, além de exibir pureza superior aos materiais de partida.

Atuando em combinação com os materiais cerâmicos e, assim, formando uma composição para aplicação como cimento endodôntico, alguns compostos orgânicos são empregados para tornar o composto um candidato viável, sob o ponto de vista de manipulação, penetração nos canais radiculares, tempo de presa. A glicerina vem recebendo atenção nos últimos anos (Anitha, Kamarudin e Kofli, 2016) por ser um umectante, dispersante de fase inorgânica e agente regulador da viscosidade, principalmente em cimentos para regeneração óssea e em dentifrícios (Magalhães *et al.*, 2011), além de conferir características antifúngicas e bactericidas (Karam *et al.*, 2016).

Já a carboximetilcelulose (CMC) apresenta capacidade de formar soluções viscosas, oferecendo uma potencial melhora das propriedades de manipulação de outros materiais (Farooque *et al.*, 2010). Alguns estudos relatam o uso de CMC como aditivo em cimentos ósseos, além de proporcionar uma melhor coesão e maleabilidade da pasta, incrementou significativamente sua injetabilidade através de um efeito de lubrificação quando introduzida, em concentrações bastante baixas, na fase sólida (Alves, dos Santos e Bergmann, 2008).

Embora estes materiais apresentem adequadas propriedades biológicas, até o momento, existe limitada quantidade de trabalhos com propostas de produção e/ou avaliação das propriedades físico-químicas dos cimentos endodônticos a partir das biocerâmicas. Além disso, em muitos casos, as composições comerciais disponíveis para aplicações endodônticas no mercado possuem o inconveniente de apresentar elevados tempo de presa, baixa fluidez e escoamento.



Com respeito a essa problemática, a proposta desse estudo visa desenvolvimento e avaliação de composições a base de hidroxiapatita, que foi sintetizada por reação de combustão, carboximetilcelulose, glicerina, água, silicato de cálcio e óxido de bismuto com o intuito de produzir cimentos que sejam aplicáveis na endodontia. Todas as composições desenvolvidas foram caracterizadas conforme as especificações da norma ISO 6876:2012.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Biomateriais

No passado, não houve desenvolvimento de biomateriais com base em critérios científicos. Em vez disso, os dispositivos constituídos por materiais que haviam sido sintetizados e fabricados para várias necessidades industriais (por exemplo, o têxtil, aeroespacial, etc.) foram testados de uma forma de tentativa e erro nos corpos de animais e seres humanos. Essas tentativas não planejadas e esporádicas tiveram, de certa forma, um sucesso modesto (Dorozhkin, 2017).

Na maioria das vezes, os resultados eram imprevisíveis e confusos, tanto no sucesso quanto no fracasso. De fato, a gama de aplicações continua a crescer. Além dos dispositivos médicos tradicionais, produtos para diagnósticos, preparações farmacêuticas e descartáveis de uso na saúde, agora a lista de biomateriais inclui os inteligentes sistemas de liberação controlada de fármaco, culturas de tecidos, tecidos de engenharia, cimentos ósseos e órgãos híbridos (Dorozhkin, 2017).

Uma característica marcante do campo dos biomateriais tem sido sua multidisciplinaridade. Em 2011, Sharp e Langer (Sharp e Langer, 2011) propuseram que uma terceira revolução na ciência biomédica estaria se aproximando, “onde o pensamento e a análise multidisciplinar permitirão o surgimento de novos princípios científicos e onde engenheiros e cientistas físicos são parceiros iguais de biólogos e clínicos na abordagem de muitos dos novos desafios médicos”. Eles se referiam a essa revolução como “convergência”. O campo de biomateriais começou com médicos, depois abraçou engenheiros e foi energizado e legitimado pela revolução da biologia molecular. Atualmente, muitos dos praticantes da ciência e engenharia de biomateriais podem ser melhor definidos pela convergência. Esta é uma grande força do campo (Ratner, 2019). A Figura 1 ilustra a fácil integração de muitas disciplinas no campo a que hoje nos referimos como biomateriais.

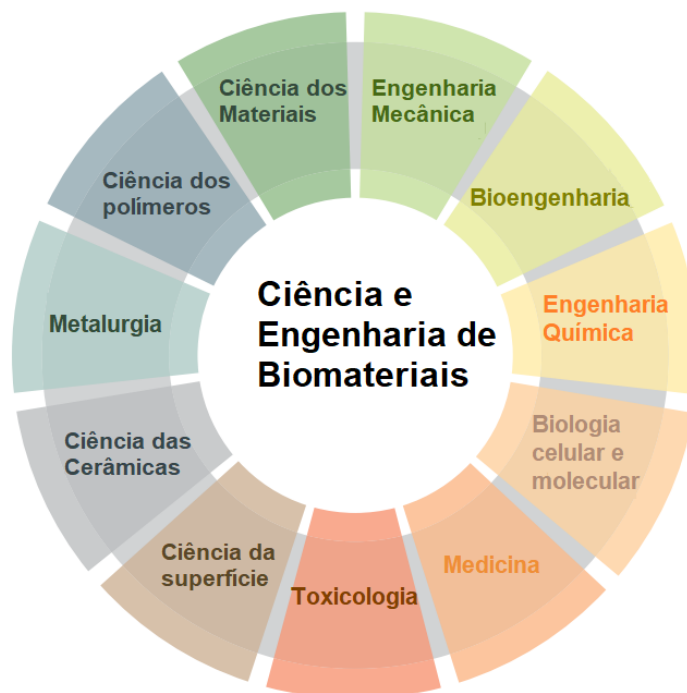


Figura 1 - Disciplinas que rotineiramente contribuem para a pesquisa de biomateriais (Ratner, 2019).

No âmbito da engenharia, sempre que produtos são projetados, fabricados e utilizados para os benefícios da sociedade, uma série de especificações para os mesmos são definidas, a fim de que funcionem da maneira mais eficaz possível, com a devida atenção aos aspectos econômicos e de segurança (Yaquub e Min-Hua, 2019).

Essas especificações são estabelecidas com relação a todas as propriedades relevantes, incluindo aquelas determinadas por condições mecânicas, físicas, químicas, de fabricação e ambientais; o projeto resultante e a seleção de materiais refletem o equilíbrio ideal.

Nas áreas de tecnologia médica, essas especificações devem se basear na funcionalidade, que determina se um dispositivo pode realmente funcionar como pretendido, e na biocompatibilidade, que determina como o dispositivo interage, de forma aguda e crônica, com o corpo (Williams, 2019). Embora tenha havido muito progresso no desenvolvimento de funcionalidades para o tratamento e diagnóstico de tantos estados de patologias/traumas, isso não é o mesmo para a biocompatibilidade, onde as especificações adotadas atualmente, de maneira geral, é que o dispositivo não deve produzir nenhum dano, que fica muito aquém do requisito ideal.

Em aplicações odontológicas, por exemplo, os materiais devem apresentar um particular conjunto de propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam desempenhar a função desejada, além de estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos, se for o caso. A Figura 2 evidencia a aplicação de um biomaterial.



Figura 2 - Inserção de enxerto ósseo particulado. Dayube *et al.*(2017).

De acordo com a resposta induzida ao meio biológico, os biomateriais podem ser classificados em bioinertes, biotoleráveis, bioativos e bioreabsorvíveis (Ebrahimi, Botelho e Dorozhkin, 2017). Outra especificação corresponde a subdivisão conforme sua origem, natural ou sintética, ou sua composição química (metálicos, cerâmicas, polímeros ou compósitos) (Vallet-Regí, José María González-Calbet e González-Calbet, 2004; Dorozhkin, 2011)

Os biomateriais cerâmicos são substitutos ósseos inorgânicos de origem sintética os quais apresentam biocompatibilidade. A composição, morfologia e topografia da superfície desta classe fornecem uma plataforma osteocondutora para promover a formação de osso ao longo da superfície do material enxertado. A Figura 3 ilustra a osteointegração de um produto a base de fosfato de cálcio.

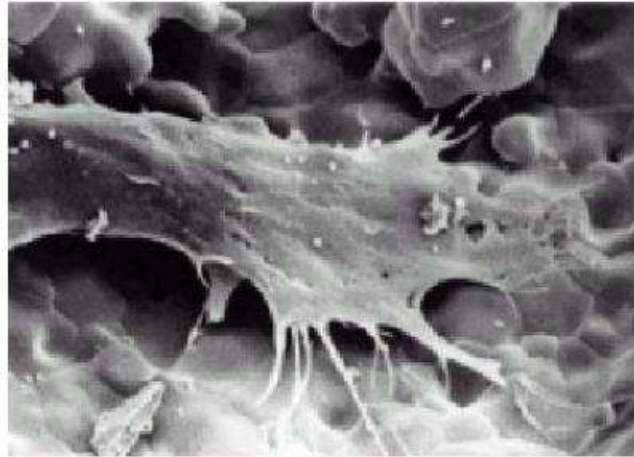


Figura 3 - Osseointegração em célula óssea humana sobre a superfície de espuma cerâmica de hidroxiapatita. Kohri *et al.* (1993).

Essas características são importantes, pois exigem que o desempenho de um biomaterial seja dependente da resposta do hospedeiro, especialmente, que essa resposta varie de uma aplicação para outra. Essa é uma excelente definição contextual, mas, na verdade, é apenas um indício de como projetar um material com boa ou mesmo apropriada biocompatibilidade (Ratner, 2019).

O comportamento biológico do produto dependerá principalmente da sua composição química, estrutura e propriedades físicas (Al-Haddad e Aziz, 2016). Essas respostas são facilitadas por listas de materiais conhecidos por terem recebido aprovação regulatória em tipos semelhantes de situações e por normas internacionais que aconselham sobre os testes que poderiam ou deveriam ser realizados (Williams, 2019).

No contexto de materiais cerâmicos, os fosfatos de cálcio (CaPs) representam uma família principal de compostos particularmente relevantes para aplicações biológicas devido à sua semelhança química com calcificações que ocorrem naturalmente, como ossos e dentes. Essa ocorrência em humanos e em todos os esqueletos de vertebrados - desde cerca de meio bilhão de anos - é o fundamento da biocompatibilidade intrínseca de compostos como apatitas e fases relacionadas ao CaP. Assim, explica seu uso extensivo em domínios como ortopedia e odontologia, mas também o uso mais recente em nanomedicina para aplicações em diagnóstico médico ou terapia celular (Pajor, Pajchel e Kolmas, 2019).

### 2.1.1 Biomateriais cerâmicos

No conceito mais amplo consideram-se materiais cerâmicos aqueles produtos constituídos por compostos inorgânicos não metálicos. Neste sentido, a definição inclui os materiais cerâmicos propriamente ditos, os vidros, os vitrocerâmicos e os cimentos. Embora todos obtidos por tratamentos térmicos a altas temperaturas, os cerâmicos são cristalinos enquanto os vidros são amorfos e os cimentos são consolidados mediante uma reação química ou hidráulica a temperatura ambiente (Jitaru *et al.*, 2016).

As biocerâmicas têm sido utilizadas nos últimos 40 anos com sucesso na reconstrução de ossos, articulações e dentes, aumento de tecidos moles e duros e fabricação de válvulas cardíacas. Também podem ser usadas no preenchimento de cavidades, como revestimento de substratos ou como fase secundária dos materiais compósitos. Geralmente, são produzidas em uma variedade de formas e fases que permitem o uso em uma variedade de aplicações clínicas (Jitaru *et al.*, 2016).

Muitas composições de cerâmica já foram testadas para possível uso no corpo, mas poucas chegaram a aplicações clínicas em humanos devido ao fato de que o sucesso clínico requer a formação de uma interface estável entre o material e o tecido conjuntivo, além de uma similaridade funcional entre o comportamento mecânico do implante e o tecido a ser substituído, sendo que poucos materiais satisfazem esta severa dupla exigência (Bouler *et al.*, 2016).

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm elevado potencial para aplicações como biomaterial devido à similaridade química e estrutural com a apatita biológica, que está presente em grandes proporções na fase mineral de ossos e dentes. Estes materiais apresentam excelente biocompatibilidade e comportamento bioativo, possibilitando osseointegração e osteocondução (Dorozhkin, 2017).

#### 2.1.1.1 Fosfatos de Cálcio

Os fosfatos de cálcio têm sido amplamente estudados e empregados em aplicações abrangendo todo o sistema esquelético, como reconstruções crânio-maxilo-facial e tratamento de defeitos ósseos. As cerâmicas porosas de fosfatos

de cálcio podem, inclusive, atuar como suportes úteis na liberação de diferentes compostos nelas incorporados, como hormônios, vacinas, antibióticos e agentes com atividade anticâncer, incluindo compostos radioativos e cisplatina. As principais limitações do uso dos fosfatos de cálcio advêm do fato dos mesmos serem muito quebradiços e apresentarem baixa resistência à fadiga. Com isto, recobrimentos densos ou porosos destas cerâmicas são frequentemente aplicados em implantes metálicos de sustentação para permitir a fixação biológica ou osseointegração (Jitaru *et al.*, 2016).

Os fosfatos de cálcio são basicamente constituídos de sais de ácido fosfórico ou ortofosfórico e podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , sob condições alcalinas ou ácidas. A razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (Ca/P) varia entre 0,5 e 2,0 e é usualmente utilizada como forma de classificação dos diferentes fosfatos de cálcio. Compostos com maior razão Ca/P apresentam menor solubilidade em condições neutras e reduzida taxa de degradação (Tõnsuaadu *et al.*, 2012).

Na prática, todos os ortofosfatos de cálcio consistem na composição majoritária de três elementos químicos: cálcio (estado de oxidação +2), fósforo (estado de oxidação +5) e oxigênio (estado redução -2), como parte de ânions ortofosfato. Há uma grande variedade de fosfatos de cálcio em existência, as quais são distinguidas pelo tipo de ânion fosfato (Dorozhkin, 2015b). Existem alguns fosfatos de cálcio que são hidratados, estes são denominados apatitas, contendo os íons  $\text{OH}^-$  em sua estrutura. O termo apatita é utilizado para descrever uma família de compostos com estrutura similar, mas não necessariamente de composições idênticas (Ratner *et al.*, 1996).

As biocerâmicas de fosfato de cálcio apresentam-se hoje como os principais materiais estudados e empregados como biomaterial para reconstituição e formação de tecidos ósseos. Isto está relacionado, principalmente, por estes biomateriais apresentarem características mineralógicas semelhantes com a dos tecidos ósseos (Šupová, 2015). Alguns dos principais fosfatos de cálcio são listados, a seguir, na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação e resposta biológica de compostos de fosfato de cálcio.

Composto	Sigla	Fórmula Química	Ca/P	Resposta Biológica
Metafosfato de cálcio	CMP	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5	Forte atividade macrofágica
Pirofosfato de cálcio	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1	Forte atividade macrofágica
Fosfato Dicálcico Anidro	D CPA	$\text{CaHPO}_4$	1	Fraca atividade macrofágica
Fosfato Dicálcico Dihidratado	D CPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Fraca atividade macrofágica
Fosfato Octacálcico Pentahidratado	O CP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,33	Absorvível
Fosfato Tricálcico	T CP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	Absorvível
Hidroxiapatita	H Ap	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	Ativo biologicamente
Fosfato tetracálcico	Te CP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2	Sem relevância clínica

Fonte: LeGeros (1991)

Entre os fosfatos de cálcio mais difundidos, destacam-se a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) e o fosfato tricálcico nas formas polimórficas  $\alpha$  e  $\beta$  ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), cujas superfícies facilitam a adsorção de proteínas e têm elevado potencial osteoindutivo (Pires, Bierhalz e Moraes, 2015).

#### 2.1.1.2 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAp) é um dos principais componentes minerais dos ossos, esmalte, dentina e também está presente em cálculos urinários e dentários (tártaros). Como biomaterial, apresenta como vantagens a rápida adaptação óssea, não formação de tecido fibroso, reduzido tempo de cicatrização e íntima adesão implante/tecido. A limitação deste composto está relacionada à sua lenta biodegradação, que ocorre por mecanismos celulares gradualmente após 4 a 5



anos de implantação. Este comportamento pode ser atribuído à razão molar Ca/P de 1,67, que torna este composto praticamente insolúvel em meios neutros (Dorozhkin, 2015).

Esta cerâmica quando produzida através de uma reação em alta temperatura é uma forma de fosfato de cálcio altamente cristalina. A principal propriedade dessa cerâmica é sua semelhança química com a fase mineral do osso. Devido a essa similaridade, ela apresenta biocompatibilidade e osteocondução (Al-Haddad e Aziz, 2016). Ela faz parte de um grupo de minerais chamados apatitas e possui a fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , sendo caracterizada pela baixa solubilidade em sistemas aquosos e bastante solúvel em soluções ácidas (Tadic e Epple, 2004).

A hidroxiapatita cristaliza-se no sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/m$  e dimensões de célula unitária  $a=b=9,42 \text{ \AA}$  e  $c=6,88 \text{ \AA}$ . A célula unitária da estrutura hexagonal da HAp é constituída por 4 íons de cálcio posicionados nos sítios I (Ca I) e 6 íons cálcio em sítios II (Ca II). Os sítios I (diâmetro de  $2 \text{ \AA}$ ) são alinhados em colunas, já os sítios II (diâmetro de  $3,5 \text{ \AA}$ ) encontram-se nos vértices de triângulos equiláteros formando um plano perpendicular a direção c. Esses diferentes sítios são formados a partir da disposição dos tetraedros dos grupos  $\text{PO}_4$  que se dispõe de tal forma que possibilitam a formação de dois canais perpendiculares ao plano basal. São nesses canais que ocorrem as distorções que diferenciam a estrutura hexagonal da monoclinica (Yacoubi *et al.*, 2017), estrutura que será discutida a seguir.

A existência de duas posições diferentes de ocupação dos íons cálcio tem consequências importantes nas propriedades e características finais da HAp, já que influenciam na aceitação de impurezas catiônicas. Os átomos de cálcio estão coordenados por 6 átomos de oxigênio de diferentes grupos de  $\text{PO}_4$  e estão também combinados com outros 3 átomos de oxigênio mais distantes (Ivankovic *et al.*, 2010).

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo de alta simetria. Os triângulos equiláteros formados pelos íons de cálcio e oxigênio formam um empilhamento ligado entre si por íons fosfato. Dois dos quatro átomos de oxigênio do grupo fosfato situam-se em planos paralelos a direção c, enquanto os outros dois alinham-se nos planos

perpendiculares a esta mesma direção (Yacoubi *et al.*, 2017). A Figura 4 apresenta uma representação esquemática da estrutura da HAp.

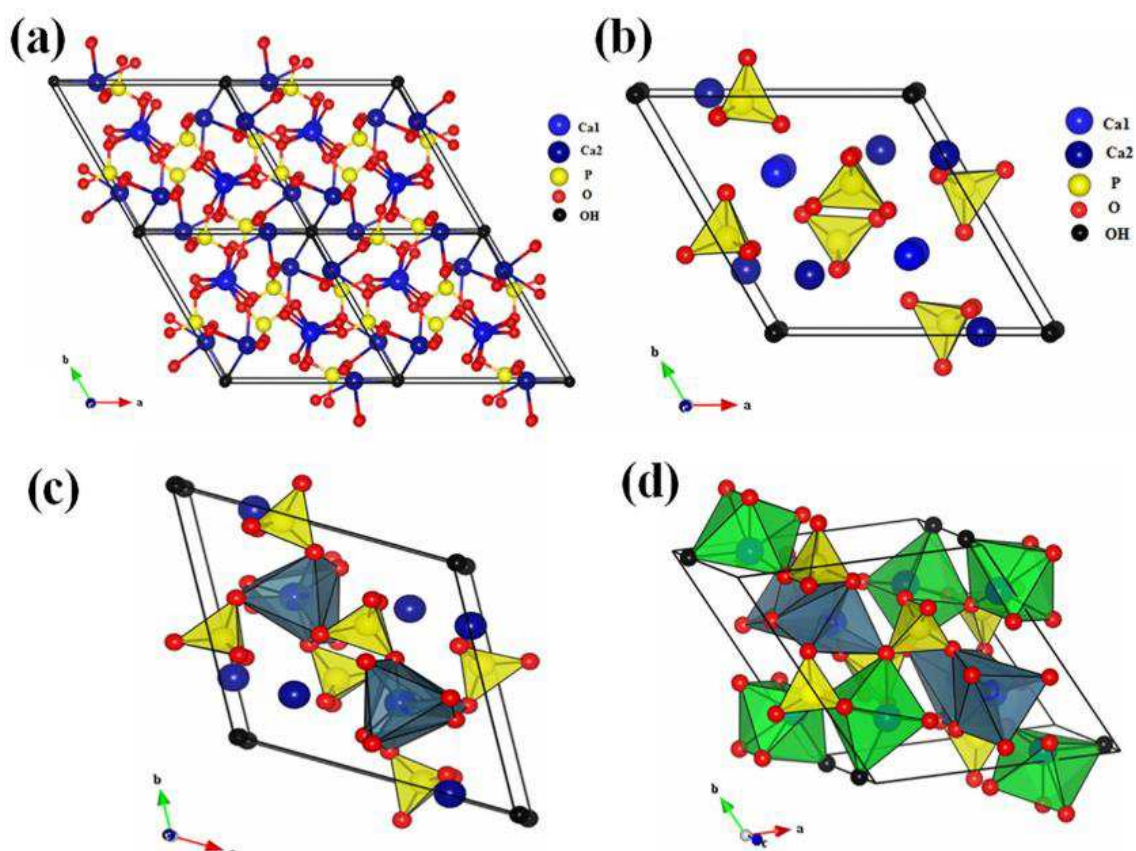


Figura 4 - (a) Projeção da célula unitária do HAP de acordo com o plano (001); (b) projeção mostrando o arranjo dos octaedros [Ca (1) O<sub>6</sub>] na estrutura HAP; (c) projeção mostrando a sequência de octaédricos [Ca (1) O<sub>6</sub>] e tetraédricos [PO<sub>4</sub>] na estrutura HAP; e (d) projeção mostrando a sequência de octaédricos: [Ca (1) O<sub>6</sub>] e [Ca (2) O<sub>6</sub>] e também tetraédrico [PO<sub>4</sub>] na estrutura HAP. Fihri *et al.* (2017).

É também conhecido que em condições particulares de síntese como índice de acidez e temperatura/pressão, cristalize-se no sistema cristalino monoclinico, de grupo espacial P2<sub>1</sub>/b. Isso pode ser verificado pelo alongamento do parâmetro de rede b ( $b \cong 2a$ ), ou seja,  $a = 9,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,92 \text{ \AA}$  e  $c = 6,92 \text{ \AA}$  (Elliott; Mackie; Young, 1973). A Figura 5 apresenta um esboço dessa configuração.

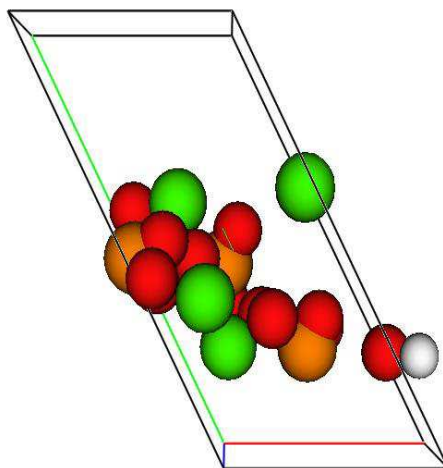


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura cristalina da hidroxiapatita monoclinica.

Onde: átomos verdes representam o cálcio, laranjas o fósforo, vermelhos o oxigênio e branco o hidrogênio. A confirmação da existência de uma fase monoclinica de hidroxiapatita tem um significativo potencial em vários campos. Por exemplo, o interesse é intensificado na exploração das propriedades dielétricas da fase monoclinica tanto em termos de propriedades fundamentais do estado sólido (provavelmente análogas às da clorapatita monoclinica) como em termos de envolvimento possível em efeitos bioelétricos, que podem ser observados no crescimento ósseo. A existência desse tipo de estrutura para esse material também remove uma inconsistência aparente entre a morfológica (razão de aspecto do tipo agulha) do desenvolvimento de cristais do esmalte dentária e sua simetria de cristal, que anteriormente se pensava ser hexagonal, desde então, é reconhecida como tendo a possibilidade de cristalizar-se no sistema monoclinico (Elliott; Mackie; Young, 1973).

O desempenho biológico de materiais sintéticos para uso biomédico depende de parâmetros fundamentais, como composição química, morfologia e biodegradabilidade. A análise para confirmação deve ser feita mediante diversas técnicas de caracterização para confirmação do produto final. Isso porque observa-se com frequência que a síntese da HAp, na verdade, é muito comum encontrarmos como resultado a hidroxiapatita deficiente em cálcio (CDHA) de fórmula química  $(Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x})$ , onde  $0 < x < 2$  (ou ainda por aproximação  $Ca_9HPO_4(PO_4)_6OH$ ) (Batista *et al.*, 2016). A cristalização do material nessa forma pode ser atribuída a propriedades como pH, temperatura e tempo de reação. A seguir, com respeito a estabilidade térmica, a Figura 6 evidencia a

repercussão desse parâmetro em função das possíveis fases cristalinas que podem ser obtidas.

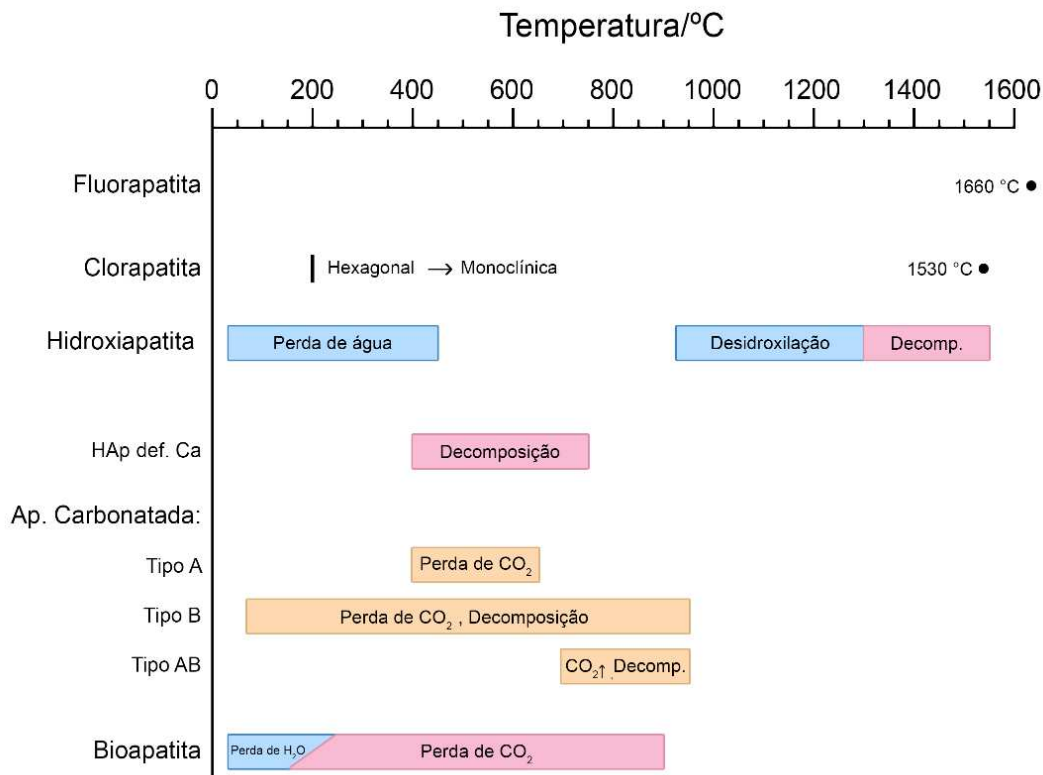


Figura 6 - Eventos térmicos para as apatitas evidenciando as mudanças de fases, perda de grupos estruturais, decomposição ou fusão (indicado pelo círculo preto). Tõnsuaadu *et al.* (2012).

A literatura propõe que, por vezes, os pós obtidos em técnicas por via úmida apresentaram bandas de absorção de OH<sup>-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no espectro de infravermelho e formação bifásica entre β-TCP e HAp e a razão entre essas duas fases aumentou com a diminuição da razão Ca/P (Cristina, Gehrke e Carbonari, 2007; Ghosh *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2014; Prakasam *et al.*, 2015). A explicação para esse fenômeno decorre de alterações de parâmetros experimentais tais como a velocidade da reação, temperatura, pH do sistema, tempo de adição dos reagentes. Como os materiais de partida raramente são puros e quimicamente homogêneos, existem dificuldades para se obter um produto final 100% estequiométrico (Kannan *et al.*, 2008). Pode-se observar um exemplo desse material bifásico a partir da Figura 7.

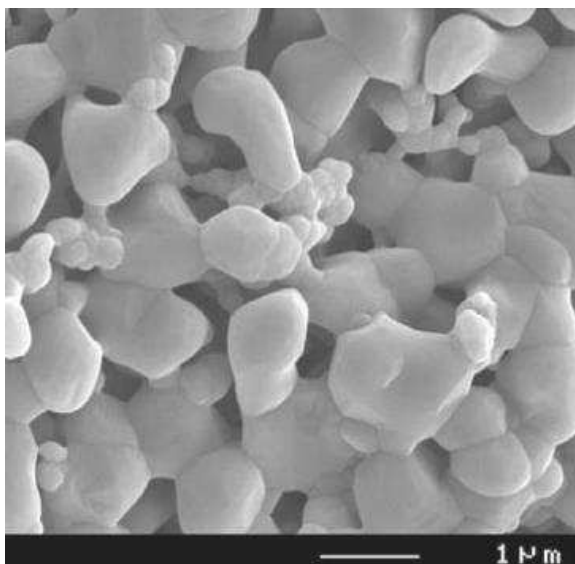


Figura 7 - Fosfato de cálcio bifásico de composição 60% HAp e 40%  $\beta$ -TCP. Não é possível a distinção das fases. Dorozhkin (2015).

Esse material sintético, com presença de carbonato na rede cristalina, sofre tensão na rede, o que explica o aumento da taxa de dissolução no sistema *in vitro* quando o  $\text{CO}_3^{2-}$  está presente. Esta associação de elementos é mais acentuada nos ossos, que também têm muitos outros elementos substituídos na estrutura (Ebrahimi, Botelho e Dorozhkin, 2017).

Do ponto de vista biológico, o flúor é uma das impurezas mais importantes da hidroxiapatita dos tecidos calcificados. Nas hidroxiapatitas de ossos e dentes, os carbonatos ocupam sítios dos íons fosfato e dos íons OH numa razão de 10:1. Nas carboapatitas sintéticas do tipo A, os íons carbonato localizam-se em canais e ocupam os mesmos sítios que os íons hidroxila. Nas carboapatitas do tipo B, os íons carbonato ocupam os sítios dos íons fosfatos. As carboapatitas do tipo B têm composição similar ao tecido ósseo e dentário. Os grupos carbonatos não alteram a cristalinidade da hidroxiapatita, mas pode acelerar os processos de dissolução da estrutura, o que é verificado nas cáries dentárias e nos processos de reabsorção óssea (Sheikh *et al.*, 2015).

Substituições de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  não causam alterações no parâmetro de rede, já o Mg além de reduzir o parâmetro de rede, também diminuí a cristalinidade. Substituições de  $\text{OH}^-$  por  $\text{Cl}^-$  alteram o parâmetro de rede, sem modificar a cristalinidade. As substituições de  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  são acompanhadas por mudanças no parâmetro de rede que diminuem a cristalinidade; e a

substituição por  $\text{HPO}_4^{2-}$  não altera a cristalinidade, mas aumenta o parâmetro de rede no sentido do eixo a (Kannan *et al.*, 2008).

O referido fosfato pode ser sintetizado por diferentes métodos: precipitação (Cristina, Gehrke e Carbonari, 2007), sol gel (Santos *et al.*, 2005), hidrotermal (Suzuki *et al.*, 2005; Batista *et al.*, 2016) emulsão (Koumoulidis *et al.*, 2003), deposição eletroquímica (Ma e Ye, 2008) etc. Os métodos comerciais de obtenção HAp são baseados em métodos de precipitação de Rathje e também no de Hayek e Newesely. O primeiro consiste em uma adição gota a gota de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) em uma suspensão sob agitação de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) em água. O precipitado formado é posteriormente filtrado, lavado, seco e então moído até ficar um pó fino de alta pureza. Este método tem como grande atrativo para a obtenção de HAp o fato de gerar como subproduto da reação somente água. Por outro lado, o método de Hayek e Newesely consiste na reação entre nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) e fosfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), com adição de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

A razão Ca/P das amostras de hidroxiapatita deve ser severamente controlada para que se evite a obtenção de pós não estequiométricos (Ca/P=1,67) promova a decomposição do material em temperaturas mais brandas durante o processo de sinterização. Essa diferença nos valores de cálcio e fósforo, além de promover a decomposição do material com conseqüente aparecimento de novas fases, pode também influenciar na cinética de crescimento de grãos e na cristalinidade das amostras sintetizadas. As amostras que possuem uma razão Ca/P final próxima de 1,67 são ditas como estequiométricas e suas propriedades, notadamente as biológicas, são bem discutidas na literatura (Kuśnieruk *et al.*, 2016).

Devido à similaridade química deste fosfato com a fase mineral dos tecidos ósseos, é um dos materiais biocompatíveis mais empregados, favorecendo o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações de natureza química com o tecido ósseo, permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre o material sintético e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial (Jang *et al.*, 2017).

A superfície permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo que moléculas de água, proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície

induzindo, assim, a regeneração tecidual. As principais aplicações da HAp são reparos de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas, aumento de rebordo alveolar, regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução bucomaxilofacial, equipamentos percutâneos, reparo e substituição de paredes orbitais e extensivamente no recobrimento de implantes metálicos (Domingues *et al.*, 2017; Kanchan, Munish e Bhagat, 2017).

A solubilidade desse material quando sintetizada é extremamente baixa quando comparada a outros fosfatos, como o  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP). Entretanto, pode apresentar-se em diferentes formas, porosidade, cristalinidade, defeitos cristalinos, entre outros, o que interfere diretamente na solubilidade e capacidade de absorção pelo organismo do material. Assim, é possível obter-se produtos desde praticamente não absorvível até totalmente absorvível em meio fisiológico em função dos diferentes métodos e condições de obtenção (Dorozhkin, 2015b; Šupová, 2015)

#### 2.1.1.3 Fosfato tricálcico

Os fosfatos tricálcicos (TCP) ( $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>, ocorrem naturalmente em calcificações patológicas, como cálculos dentários e urinários, além de ser o principal constituinte inorgânico nas lesões de cárie dentária (Sinhoreti; Vitti; Sobrinho, 2013). Possuem razão Ca/P de 1,5, não são estáveis em soluções aquosas e em presença de umidade, sendo reabsorvidos entre 6 e 15 semanas após o implante, dependendo de alguns fatores, como a porosidade, cristalinidade, pureza química e rugosidade superficial do biomaterial. As formas alotrópicas  $\alpha$  e  $\beta$ -TCP exibem a mesma habilidade de osteocondução, no entanto, a fase  $\alpha$ -TCP apresenta maior bioatividade, sendo este fato atribuído ao seu arranjo estrutural, que possibilita que maior quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  seja trocada com o meio biológico (Pires, Bierhalz e Moraes, 2015).

O polimorfo que se cristaliza na estrutura romboédrica com simetria R-3c, é estável até temperaturas próximas a 1180°C, denominada de fase beta ( $\beta$ -TCP); a fase monoclinica com simetria P2<sub>1</sub>/a, é estável na faixa de temperatura entre 1180°C e 1430°C, chamada de fase alfa ( $\alpha$ -TCP), e a fase de alta temperatura (acima de 1430°C), denominada de super-alfa ou alfa ( $\alpha'$ -TCP). A fase mais

estudada é o  $\beta$ -TCP, pois possui, dentre outras características, maior estabilidade química em comparação as suas outras formas (Carrodegua e Aza, 2011). A Tabela 2 resume as informações das estruturas polimórficas desse composto.

Tabela 2 - Dados estruturais do fosfato tricálcio e suas formas polimórficas.

Propriedades	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		
	$\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Parâmetros de rede/ Simetria	<b>Romboédrica</b>	<b>Monoclínica</b>	<b>Hexagonal</b>
a (nm)	1,04352	1,2859	0,53507
b (nm)	1,04352	2,7354	0,53507
c (nm)	3,74029	1,5222	0,7684
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	126,35	90
$\gamma$ (°)	120	90	120

Fonte: Carrodegua e Aza (2011).

A fase  $\alpha'$ -TCP carece de interesse prático uma vez que existe somente a temperaturas superiores a 1430°C e reverte a fase  $\alpha$ -TCP quando resfriado a temperaturas inferiores à temperatura de transição (Carrodegua *et al.*, 2008).

O  $\beta$ -TCP acomoda os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  em cinco sítios não equivalentes com números de coordenação que variam de 6 a 9. Três dos sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ : Ca(1), Ca(2) e Ca(3) não têm nenhum elemento de simetria. O Ca(4) está ligeiramente distorcido ao longo do eixo c. Ca(5) tem simetria octaedral, com a distância do Ca-O mais curta que o Ca(4). As esferas de coordenação dos diferentes tipos de  $\text{Ca}^{2+}$  no  $\beta$ -TCP (Yashima *et al.*, 2003) são encontradas na Figura 8.



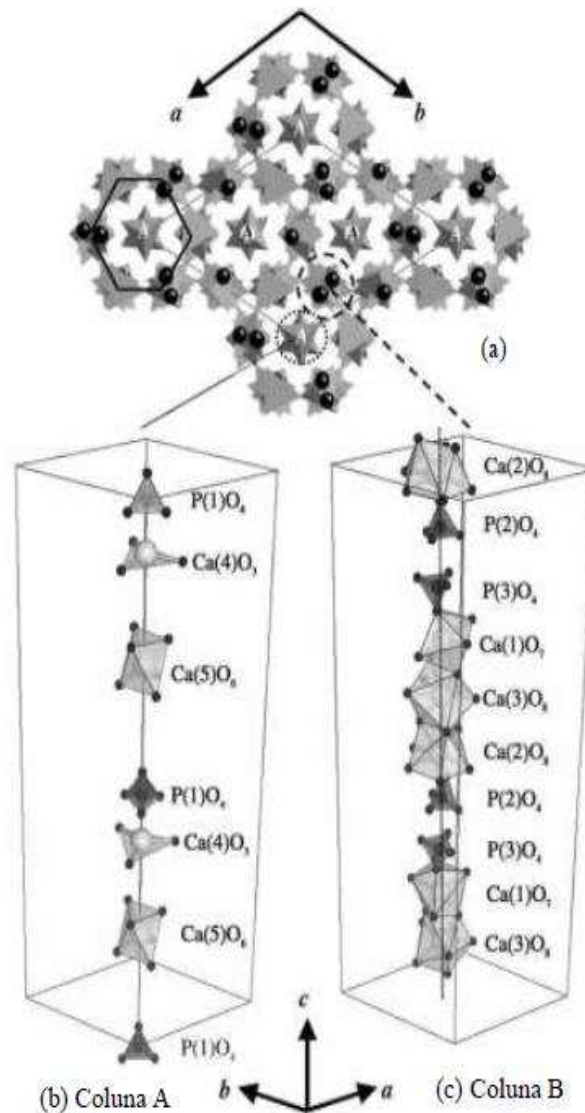
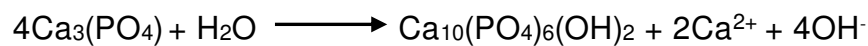


Figura 8 - Projeção da estrutura cristalina de  $\beta$ -TCP no plano (001), mostrando as colunas A e B. (a) Célula unitária do  $\beta$ -TCP (b) e (c) Configurações de grupos  $\text{CaO}_n$  e  $\text{PO}_4$ . YASHIMA *et al.* (2003).

Do ponto de vista cristalográfico, alguns pesquisadores (Kohri *et al.*, 1993; Lin *et al.*, 2001) acreditam que o beta fosfato tricálcico na presença de água é instável, podendo se converter em HAp, de acordo com a reação:



Alguns trabalhos da literatura apoiam a hipótese do TCP se converter em HAp ou formar uma camada de apatita sobre sua superfície em meio aquoso, podendo ser classificada também, como uma cerâmica de superfície ativa. Outros autores consideram o TCP com razão Ca/P de 1,5 não como TCP, mas como uma hidroxiapatita deficiente em cálcio (Lin *et al.*, 2001). Groot (Groot, 1985) sugeriu que toda cerâmica de fosfato de cálcio com razão Ca/P entre 1 e 2 teria a formação

de uma superfície de apatita depois de imersa em "serum" (solução constituída de íons sódio, potássio, cálcio e glicose). Outros pesquisadores tem observado que mesmo para cimentos de TCP, há o aparecimento de cristais de apatita depois da cura do cimento (Driessen, Klein e Groot, 1983).

Apesar de ser amplamente utilizado na formulação de cimentos ósseos o  $\beta$ -TCP pode também ser utilizado para a fabricação de compósitos cerâmicos densos e porosos a partir de sua mistura com outras cerâmicas como, por exemplo, a hidroxiapatita. Tanto para a aplicação como cimento ósseo ou para a confecção de compósitos cerâmicos a distribuição granulométrica das matérias-primas é um fator crucial para a obtenção de materiais com propriedades químicas, biológicas e, principalmente, mecânicas satisfatórias (Guha *et al.*, 2009).

### 2.1.2 Silicatos de cálcio

As fases de silicato de cálcio presentes no cimento hidráulico convencional são as seguintes:

**Alita:** é o constituinte mais importante de todos os *clinkers* (grânulos) dos cimentos Portland, correspondendo a 50-70% de sua composição. É um silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) modificado na sua composição e estrutura cristalina pela incorporação de íons externos, especialmente  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ . Reage relativamente rápido com água e em cimentos Portland normais é a fase constituinte mais importante para o desenvolvimento de resistência; para tempos de até 28 dias, é por longe o mais importante.

**Belita:** constitui de 15-30% dos grânulos do cimento Portland normal. É um silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) modificado pela introdução de íons externos, se encontra presente total ou parcialmente na forma beta polimórfica. Reage lentamente com água, assim contribui pouco na resistência nos primeiros 28 dias, mas substancialmente para o posterior aumento da resistência que acontece com os anos. Ao decorrer de um ano, as resistências obtidas da alita pura e belita pura são aproximadamente iguais em condições semelhantes (Tanizawa, Suzuki e 1995).

As biocerâmicas baseadas em silicatos de cálcio têm também recebido uma atenção significativa para aplicações como cimentos ósseos e *scaffolds*,

devido à sua excelente capacidade de formação *in vitro* de apatita superficial, provendo a capacidade de se ligar diretamente ao tecido ósseo, com outras biocerâmicas e biovidros bioativos (Wu *et al.*, 2012).

Além disso, outros estudos recentes sugerem que a adição de compostos inorgânicos de silício a biomateriais, como a hidroxiapatita, influencia o metabolismo de células como os osteoblastos envolvidos no processo de mineralização. Os materiais com essa composição sofrem hidrólise em contato com solução aquosa, dando origem a uma camada de apatita que se assemelha a apatita biológica. Essa camada é uma característica comum dos materiais bioativos e permite a ligação ao tecido ósseo, melhorando assim a reabsorção do biomaterial (Domingues *et al.*, 2017)

A adição de silicato tricálcico no cimento de apatita pode ser efetiva no aumento da osteocondutividade do cimento. Porém, poucos estudos têm sido feitos até agora sobre o efeito da adição de alita nas propriedades básicas de pega do cimento de alfa-fosfato tricálcico. Cardenas e colaboradores avaliaram os efeitos da adição de alita (0,0; 2,5; 5,0;10,0; e 20,0% em massa de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) nas propriedades dos cimentos de fosfatos de cálcio (CFC), utilizando uma solução de 0,25 mol/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Os cimentos com 2,5 e 5,0% em massa de alita foram completamente transformados em apatita para 24h e a resistência mecânica do cimento endurecido aumentou atingindo aproximadamente 15 MPa em termos da resistência à tração diametral quando comparado com o cimento sem adição de alita, o qual atingiu aproximadamente 9 MPa. Porém, a adição de 10,0 e 20,0% em massa de alita suprimiu a formação de apatita e diminuiu a resistência mecânica do cimento endurecido. Concluindo assim, que a adição de uma quantidade apropriada de alita ao fosfato de cálcio é desejada com relação às propriedades de consolidação do cimento (Cardenas *et al.*, 2008).

## 2.2 Reação de combustão

A síntese de combustão é um termo abrangente designado para reações exotérmicas auto-sustentadas que utilizam energia gerada internamente para produzir rapidamente um produto desejado. Subsequentemente, a energia necessária para fabricar o material é significativamente inferior à requerida nas

técnicas de processamento tradicionais tornando a síntese de combustão um método de fabricação economicamente atraente (Vollmer; Ayers, 2012).

Muitas formas de síntese de combustão tais como síntese de alta temperatura auto-propagante (SHS), síntese de explosão, síntese ativada em campo e síntese assistida por microondas, têm sido usadas para fabricar produtos que variam desde a cerâmica, intermetálicos e até aos metais para uma grande variedade de aplicações. Recentemente, tem havido maior interesse no uso da síntese de combustão da solução (do termo em inglês, SCS) como um método para produzir rapidamente materiais como os fosfatos de cálcio (CaP) para aplicações biomédicas (Vollmer; Ayers, 2012).

A reação de combustão em solução parte de uma mistura de reagentes que oxidam facilmente (tais como nitratos, sulfatos e carbonatos) e um combustível orgânico (tal como sacarose, ureia, carboidrazida e hidrazida maleica), que atua como um agente redutor (Sasikumar; Vijayaraghavan, 2008). A solução é aquecida até a ebulição e auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e autossustentável, resultando normalmente na obtenção de um pó fino, seco, geralmente cristalino e desaglomerado. Embora reações redutoras, tais como esta, sejam exotérmicas e geralmente conduzam à explosão se não forem controladas, a combustão de misturas de nitratos com os combustíveis orgânicos, usualmente, são reações autopropagantes e não explosivas. A grande quantidade de gás formado pode resultar na formação de chamas, que podem atingir temperaturas acima de 1000°C (Bergmann; Berutti; Alves, 2013).

No entanto, devem ser consideradas as condições em que a mesma é realizada, pois estas interferem de forma decisiva nas características finais do pó. Alguns parâmetros precisam ser controlados, como o teor de combustível, o tempo e a temperatura de combustão para garantir a obtenção de pós puros, cristalinos e com formação de aglomerados friáveis, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades (Pratihari *et al.*, 2005).

O sucesso deste processo está intimamente ligado à mistura de constituintes de um combustível ou agente complexante adequado (por exemplo, ácido cítrico, ureia e glicina) em água e uma reação redox exotérmica entre o combustível e o oxidante (por exemplo, nitratos). A obtenção de fosfatos de cálcio pelo método de combustão da solução foi relatada por (Tas, 2000), (Ghosh *et al.*,

2011), (Vollmer; Ayers, 2012)., (Saciloto; Volkmer, 2014), os quais utilizaram ureia e glicina como combustíveis.

### 2.2.1 Parâmetros da síntese por combustão da solução

O mecanismo de reação da combustão pode se apresentar de forma muito complexo. Existem vários parâmetros que influenciam a reação, como o tipo de combustível, relação combustível-oxidante, uso de excesso de oxidante, temperatura de ignição e quantidade de água contida na mistura precursora. Em geral, uma boa síntese de combustão não reage de forma violenta, produz gases não tóxicos e atua como complexante para cátions metálicos (González-Cortés; Imbert, 2013).

As características dos pós, como o tamanho do cristalito, a área superficial, a natureza da aglomeração (forte e fraca), são regidas principalmente pela temperatura de entalpia e chama gerada durante a combustão, que por sua vez depende da natureza do combustível e do tipo de combustível-oxidante usado na reação (González-Cortés; Imbert, 2013).

A geração rápida de um grande volume de gases durante a combustão dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura entre as partículas primárias. A geração de gases também ajuda a limitar o contato entre partes, resultando em um produto mais pulverulento. A seguir, os principais parâmetros de combustão que são amplamente investigados na literatura: temperatura, gases gerados, relação ar-combustível-oxidante, composição química dos reagentes precursores, etc. (Varma *et al.*, 2016).

### 2.2.2 Parâmetros térmicos

Deve notar-se que, em qualquer processo de combustão, a mistura dos reagentes (combustível e oxidante) pode ser hipergólica (ignição por contato) ou a ignição pode ser controlada por uma fonte externa. Estas condições são cruciais para gerar a chama. Existe uma dependência do tipo de chamas, ligadas ao combustível utilizado, como pode ser visto no uso da ureia, que atua mais reativo, levando à formação do brilho da chama, do que uma solução na presença de

glicina, caracterizada por ardência. A reatividade da reação de combustão é dependente dos grupos de moléculas ligantes do combustível e da relação de composição de combustível e oxidante (Mukasyan e Dinka, 2007).

Termodinamicamente, existem quatro temperaturas importantes que podem afetar o processo de reação e as propriedades finais do produto: A temperatura inicial ( $T_o$ ) é a temperatura média da solução de reagente antes da inflamação da reação; A temperatura de ignição ( $T_{ig}$ ) representa o ponto em que a reação de combustão é ativada dinamicamente sem um fornecimento adicional de calor externo; A temperatura adiabática da chama ( $T_{ad}$ ) é a temperatura máxima de combustão alcançada em condições adiabáticas; A temperatura máxima da chama ( $T_m$ ) é a temperatura máxima alcançada na configuração real, isto é, em condições que não são adiabáticas (Mukasyan; Dinka, 2007).

O cálculo da temperatura de ignição não é tão simples quanto a temperatura adiabática da chama. A temperatura de ignição é uma quantidade complexa, não apenas estritamente relacionada à termodinâmica do sistema, mas também aos detalhes do mecanismo de reação. Como regra geral, o processo de ignição é obtido com uma pequena, mas significativa quantidade de solução reagente. Quando esta solução é rapidamente aquecida acima da temperatura onde a taxa de reação química é alta o suficiente, você obtém uma taxa de liberação de calor maior do que a dissipação de calor (Varma *et al.*, 2016).

As temperaturas da chama são influenciadas por uma grande quantidade de fatores. A temperatura da chama pode ser aumentada com a adição de excesso de oxidante, como nitrato de amônio, ou o aumento do combustível-oxidante. A temperatura adiabática da chama pode ser calculada usando a capacidade calorífica dos produtos, a temperatura de ignição e o calor da combustão, assumindo que não há perda de calor no sistema. As medidas de temperatura da chama são quase sempre muito menores do que os valores adiabáticos calculados. As perdas irradiadas, a combustão incompleta e o aquecimento do ar contribuem para uma diminuição da temperatura real da chama (González-Cortés; Imbert, 2013).

### 2.2.3 Razão combustível-oxidante

Um combustível é uma substância capaz de queimar as ligações CH (aceitador de elétrons). Um oxidante é uma substância que ajuda na queima, fornecendo oxigênio (doador de elétrons). Somente quando o oxidante e o combustível estão intimamente misturados em uma proporção adequada, pode ser iniciada uma reação química exotérmica que gera calor substancial. A temperatura atingida quando a reação começa no oxidante e na solução de combustível, é chamada de temperatura de ignição. A proporção de combustível e oxidante é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades dos pós sintetizados obtidos pela combustão (Patil *et al.*, 2008).

O cálculo termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão em solução partiu das seguintes considerações: i) as reações redoxes são, em geral, de natureza exotérmica e frequentemente levam à explosão se não controladas devidamente. A combustão da mistura de nitrato metálico-glicina e nitrato metálico-ureia parecem sofrer uma autopropagação, sendo a reação exotérmica gerada não explosiva; ii) a mistura estequiométrica do combustível e do oxidante é uma, tal que a quantidade de oxidante presente é teoricamente ajustada para a ocorrência da oxidação completa; iii) a composição inicial da solução contendo o nitrato metálico e o combustível foi derivado do total das valências usando os conceitos da química propelente cujo resultado do produto das valências é zero. O conceito total das valências oxidante e redutora simplifica o procedimento de cálculo da composição estequiométrica de misturas combustível-oxidante (Jain *et al.*, 1981). Estes conceitos foram estendidos para a síntese de materiais cerâmicos por combustão em solução.

Na prática os reagentes são quantificados em acordo com a estequiometria estabelecida seguindo os conceitos da química dos propelentes e explosivos, também conhecido como o método simplificado de Jain, que leva em conta que somente elementos gasosos presentes nos produtos de reação entram no cálculo, as valências dos elementos oxidantes são positivas, as valências dos elementos redutores são negativas e são utilizadas as valências dos elementos oxidantes e redutores nos produtos de reação gasosa. Assim, a relação estequiométrica,  $\phi_e$ , é empregada e descrita como segue na Equação 1.

$$\varphi_e = \frac{\sum \text{Coeficientes dos elementos oxidantes em fórmula específica} \times \text{valência}}{\sum \text{Coeficientes dos elementos redutores na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad (1)$$

Onde:  $\varphi_e = 1$ , indica que a mistura é estequiométrica;  $\varphi_e < 1$ , indica que a mistura é rica em combustível e  $\varphi_e > 1$  indica que a mistura é pobre em combustível (Jain *et al.*, 1981).

As propriedades do produto, como o tamanho do cristalito, a área superficial, a morfologia, a fase, o grau e a natureza da aglomeração, são geralmente controladas pelo ajuste da relação combustível-oxidante. Essa relação determina a influência dos gases sobre a morfologia das partículas. O tamanho do poro depende da relação combustível-oxidante, pois quanto maior a quantidade de combustível, maior o tamanho dos poros das partículas (Patil *et al.*, 2008).

Pesquisas recentes sobre a síntese por combustão da solução investigaram o papel do combustível no controle do tamanho de partícula e da microestrutura dos produtos sob diferentes proporções combustível-oxidante. A relação combustível-oxidante, no entanto, nem sempre é calculada usando uma modelagem termodinâmica e/ou teoria dos propulsores (Varma *et al.*, 2016).

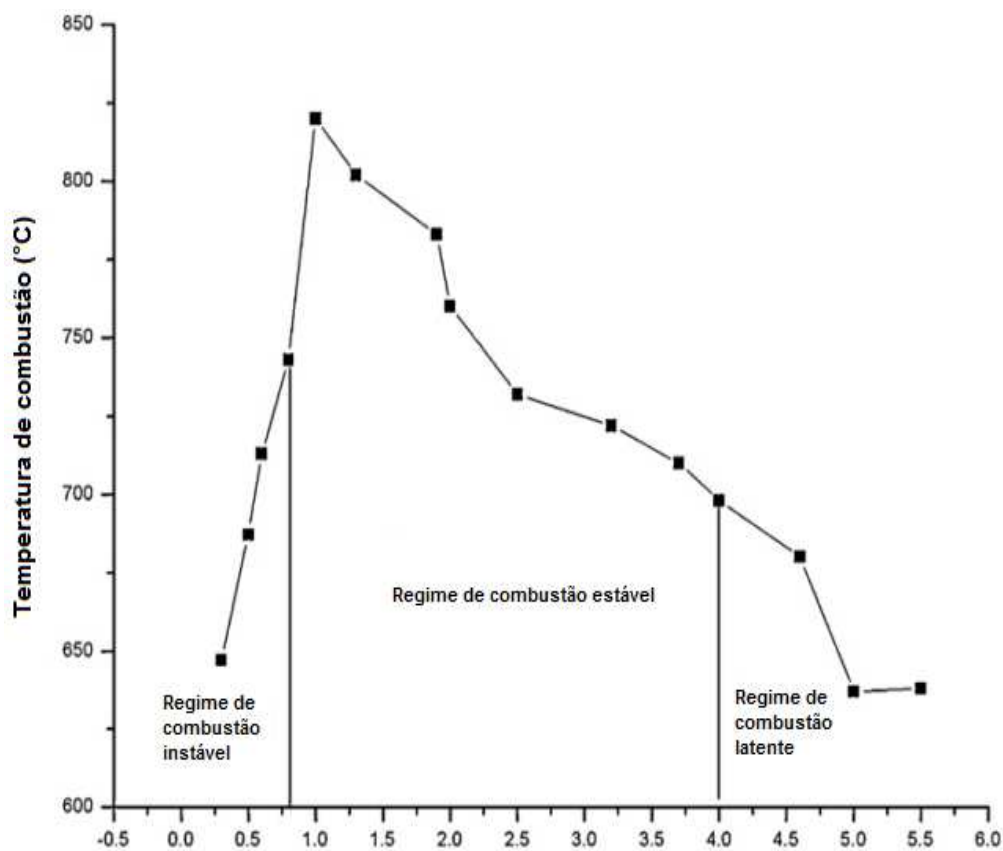
Dentre a extensa lista de combustíveis, a glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) é um dos aminoácidos mais baratos e é conhecido por atuar como agente complexante para uma grande quantidade de íons metálicos. A molécula de glicina tem um grupo ácido carboxílico localizado numa extremidade da cadeia e um grupo amino na outra. Ambos os grupos podem participar da complexação de íons metálicos. Os cátions alcalinos e alcaloides da Terra são mais efetivamente complexados pelos grupos de ácido carboxílico, enquanto muitos metais de transição são complexados de forma mais efetiva através do grupo amino (Patil *et al.*, 2008).

A alta solubilidade dos íons metálicos em questão, bem como a alta viscosidade relativa da solução precursora, tende a inibir a precipitação de compostos heterogêneos. Os aminoácidos tornam-se bipolares (ou anfóteros quando em solução aquosa apresentando cargas positivas e negativas. Este caráter bipolar da molécula de glicina em solução pode efetivamente atuar como um agente complexante para íons metálicos de vários tamanhos, o que ajuda a prevenir a precipitação seletiva e a manter a homogeneidade da composição entre



os constituintes. Na síntese de combustão, a glicina serve como combustível durante a reação, sendo oxidada por íons nitrato (González-Cortés; Imbert, 2013).

De maneira análoga a forma descrita acima, outro combustível amplamente empregado para síntese de materiais é a ureia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ), que é um combustível atraente para originar a formação de pós com tamanhos de cristalitos na faixa submicrométrica. Ele atua como agente complexante para íons metálicos porque contém dois grupos amino localizados nos extremos de sua estrutura química (González-Cortés; Imbert, 2013). A Figura 9 evidencia a relação entre a ureia e o nitrato de cálcio, que atua como agente oxidante.



**Razão entre combustível e oxidante do sistema nitrato de cálcio - fosfato de amônio dibásico - ureia**

Figura 9 - Influência da razão entre combustível e oxidante na temperatura máxima de combustão na combustão de solução do sistema nitrato de cálcio - fosfato de amônio dibásico - ureia. GHOSH *et al.* (2011).

### 2.3 Anatomia dos elementos dentários

Os humanos apresentam apenas duas dentições durante sua vida: a decídua e a permanente. A dentição decídua inicia sua formação quando o indivíduo apresenta aproximadamente seis meses. Ao final do desenvolvimento, por volta dos três anos de idade, espera-se que uma criança apresente 20 dentes

de leite. A troca dos dentes de leite para os dentes permanentes começa por volta dos seis anos de idade, iniciando-se pelos dentes da frente, também chamados de incisivos. A última troca ocorre normalmente entre 11 e 13 anos de idade. O dente do siso, no entanto, só nasce entre 16 e 21 anos (Santos, 2014).

A dentição permanente é composta por 32 dentes, que formam dois arcos dentais. Cada arco possui quatro dentes incisivos, dois caninos, quatro pré-molares e seis molares. Os dentes incisivos, caninos e pré-molares surgem em substituição aos dentes de leite, enquanto os molares surgem em novas posições. Apesar das diferenças existentes entre os dentes, todos apresentam duas partes principais: raiz e coroa. A raiz é a parte que está inserida nos ossos, enquanto a coroa é a parte exposta. Os dentes incisivos, caninos e alguns pré-molares possuem uma única raiz, diferentemente dos molares, que podem apresentar duas ou três raízes (SANTOS, 2014). A Figura 10 a seguir evidencia a estrutura de um elemento dentário.

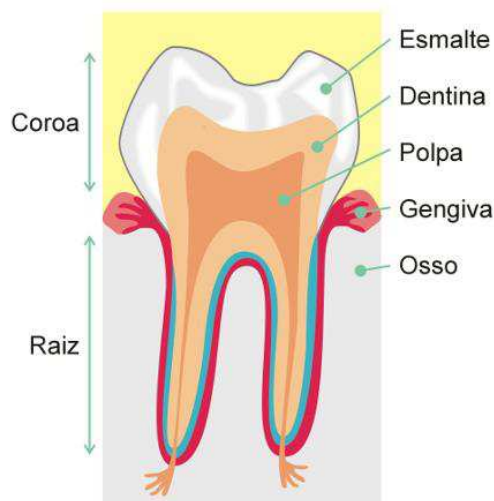


Figura 10 – Esboço estrutural de um elemento dentário. DELFINO *et al.* (2010).

Analisando-se o dente em um corte vertical, é possível observar a polpa, a dentina e o esmalte. A polpa é uma porção rica em vasos sanguíneos e nervos que é formada por tecido conjuntivo e localiza-se no centro do dente. A dentina apresenta composição semelhante ao osso e envolve a porção da polpa. Por fim, observa-se o esmalte, uma substância extremamente resistente formada principalmente por fosfato de cálcio, que envolve a dentina (Ghasemi *et al.*, 2017).

Algumas bactérias são capazes de produzir substâncias ácidas que podem destruir as camadas dos dentes. Caso não seja tratada, pode ocorrer a

formação de grandes cavidades que acabam destruindo o elemento dentário quando esse problema atinge a polpa. (Filho *et al.*, 2012). Para esse tipo de caso ou algum outro acidente que comprometa a referida porção dentária, o tratamento endodôntico, mediante o emprego de cimentos endodônticos, oferece oportunidades para manter os dentes em função e melhorar a saúde da dentição. O prognóstico a longo prazo para os dentes tratados endodonticamente é muito influenciado pela forma como o selamento coronal e apical são alcançados (Debelian e Trope, 2016).

### 2.3.1 Principais agravos em saúde bucal

Os principais agravos que acometem a saúde bucal no Brasil e que têm sido objeto de estudos epidemiológicos em virtude de sua prevalência e gravidade são: (1) cárie dentária; (2) doença periodontal – (a) gengivite e (b) periodontite; (3) edentulismo; (4) maloclusão; (5) câncer de boca; (6) fluorose dentária; e (7) traumatismos dentários (Ministério da Saúde, 2018). Outras patologias também são conhecidas.

A doença cárie é a doença mais prevalente no mundo, não-infecciosa, não-transmissível, açúcar-dependente e de caráter social. Como toda doença, possui seus sinais e sintomas. Os sinais são as denominadas lesões de cárie, resultantes da ação metabólica de microrganismos do biofilme dentário sobre as superfícies dos dentes. Os microrganismos usam diferentes açúcares como fonte de energia, produzindo ácidos como resultado da sua fermentação biológica, os quais desmineralizam as superfícies dos dentes, culminando em lesões de cárie, as chamadas manchas brancas ativas. Estas manchas são opacas e porosas e o processo pode ser inativado caso haja correta remoção do biofilme dentário e uso de produtos fluoretados (Tenuta, Chedid e Cury, 2011).

A Prevalência e incidência da cárie dentária é usualmente avaliada em estudos epidemiológicos a partir do emprego do índice CPO (sigla para dentes “cariados, perdidos e obturados”), composto pela soma dos dentes acometidos por lesões de cárie cavitadas, restaurados (“obturados”) ou extraídos (perdidos) devido à cárie dentária. Devido ao seu caráter cumulativo ao longo dos anos, o CPO é sempre referido em relação à idade, e um indicador utilizado internacionalmente é o CPO aos 12 anos de idade (Ministério da Saúde, 2012).

No enquadramento nacional, o primeiro inquérito realizado em 16 capitais no ano de 1986, mostrou um CPO aos 12 anos de 6,65, ou seja, quase sete dentes afetados pela cárie, sendo a maioria destes ainda sem tratamento. Em 2003, foi realizado o primeiro inquérito de saúde bucal que incluiu, além de todas as 27 capitais, os municípios do interior das cinco regiões, chamado de SB Brasil 2003 (Saúde Bucal). Neste estudo, o CPO aos 12 anos foi igual a 2,8, portanto, quase três dentes afetados pela cárie. Na pesquisa de 2010, ficou em 2,1, representando redução de 26% em sete anos. A Figura 11 evidencia o decréscimo do índice CPO aos 12 anos (Ministério da Saúde, 2012).

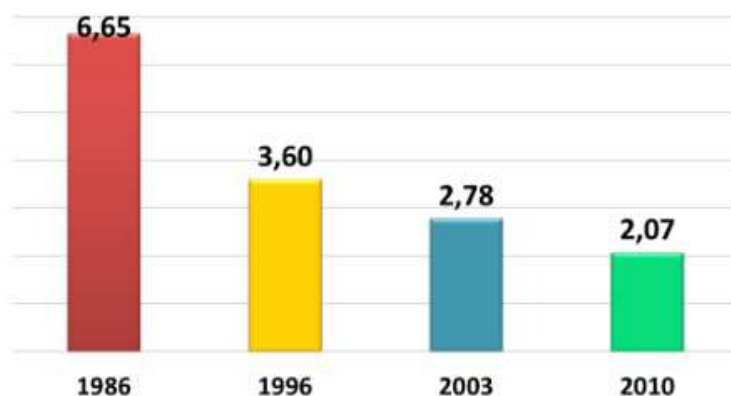


Figura 11 - Índice CPO aos 12 anos, de 1986 a 2010 – Brasil. Ministério da Saúde (2018).

Pela classificação da Organização Mundial da Saúde (OMS), o Brasil saiu de uma condição de média prevalência de cárie (CPO entre 2,7 e 4,4), em 2003, para uma condição de baixa prevalência (CPO entre 1,2 e 2,6), em 2010. Entre os adolescentes de 15 a 19 anos, a média de dentes afetados foi de 4,2, duas vezes o número médio encontrado aos 12 anos. Esta evolução do CPO entre 12 e 15-19 anos tem sido um achado comum em outros estudos no Brasil e no mundo. Comparando com 2003, contudo, a redução no componente “cariado” foi de quase 40% (de 2,8 dentes, em 2003, para 1,7, em 2010). Entre os idosos de 65 e 74 anos, por exemplo, o CPO praticamente não se alterou, ficando em 27,1 em 2010, enquanto que, em 2003, a média era de 27,8 dentes afetados, sendo a maioria deles extraída (Ministério da Saúde, 2018).

Entretanto, analisando os resultados para o grupo de 35 a 44 anos, observou-se que o CPO caiu de 20,1 para 16,3, significando, em termos relativos, queda de 19%. E, mais importante, deve ser observado que os componentes cariado e perdido caíram mais acentuadamente, enquanto o componente obturado cresceu em termos relativos. Em linhas gerais, isso significa que a

população adulta de 35 a 44 anos, ao longo dos últimos sete anos, está tendo menor ataque de cárie e também maior acesso a serviços odontológicos de caráter restaurador em detrimento dos procedimentos mutiladores (Ministério da Saúde, 2018).

### 2.3.2 Endodontia

Ainda que se tenha observado essa diminuição de CPO, as diretrizes da Política Nacional de Saúde Bucal destacam que o principal aspecto da educação em saúde bucal é fornecer instrumentos para fortalecer a autonomia dos usuários no controle do processo saúde-doença e na condução de seus hábitos. Procedimentos básicos que tendem a proteger a polpa contra a cárie incluem diminuição na permeabilidade da dentina devido à esclerose dentinária, à formação de nova dentina (dentina terciária) e à efetividade das reações inflamatórias e imunológicas do tecido pulpar. Neste em particular, o equipamento imunológico altamente eficiente explica a adoção de técnicas conservadoras do tecido pulpar (Ministério da Saúde, 2012).

Nem todas as reações inflamatórias pulpares resultam em dano permanente para a polpa. A inflamação crônica é geralmente observada como reação inflamatória, já que todos os elementos necessários à cicatrização estão presentes. Quando a lesão cariosa é eliminada ou detida antes que os micro-organismos atinjam a polpa, a inflamação pode ser resolvida. Consequentemente, a meta principal dos procedimentos restauradores dentários deveria ser remover de forma parcial o tecido cariado seguido de medicação e restauração, com o objetivo de favorecer a formação de dentina reacional, o que pode permitir a manutenção da vitalidade pulpar, na histórica médica, o Cirurgião-Dentista deve atentar-se para a história médica dos pacientes, pois em algumas condições sistêmicas, a resposta pulpar poderá não ser favorável (Leonardo e Leonardo, 2017).

A validade de manter uma polpa sadia vai além de sua capacidade de responder a estímulos. O dente despulpado é friável, uma vez que perde seu conteúdo líquido, deixando sobremaneira a capacidade de resistência às cargas mastigatórias. Estabelecido o diagnóstico endodôntico que tem por base a semiologia, tendo os conhecimentos básicos/biológicos para exercer essa

especialidade como ciência e não apenas técnica (histologia, microbiologia, patologia, imunologia, histomicrobiologia, etc.), o endodontista terá plenas condições de indicar as diferentes modalidades de tratamento de canais radiculares que ainda constituem a principal e mais extensa atividade diário de um clínico geral e naturalmente do próprio endodontista, em nosso país (Ministério da Saúde, 2012). A Figura 12 exhibe as fases do tratamento de canais radiculares fundamentas em seus respectivos princípios técnicos.

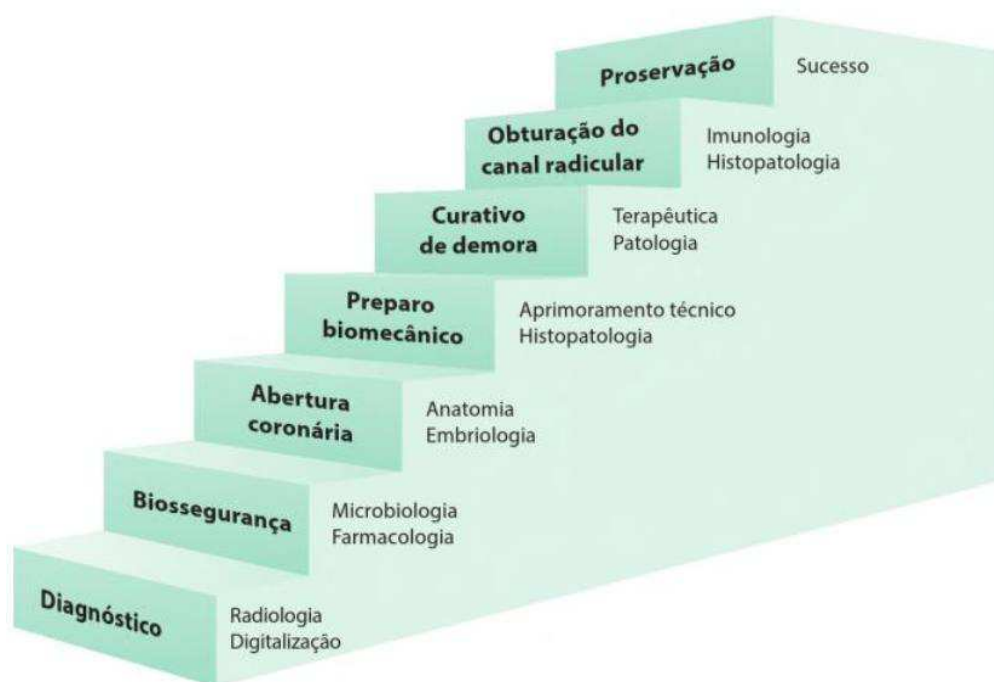


Figura 12 - Fases do tratamento de canal radicular. Leonardo e Leonardo (2017).

Dentre as principais terapias que empregam o cimento endodôntico, destacamos: cirurgias de lesões dentárias periapicais, tratamento endodôntico em dentes com polpa sem vitalidade e ápice aberto, tratamento de perfurações radiculares (Leonardo e Leonardo, 2017).

## 2.4 Cimentos hidráulicos

O aumento da longevidade da população mundial e dos acidentes com consequências traumáticas tem provocado um incremento na demanda de materiais e tecnologias destinados à substituição de alguma função ou porção do organismo humano. Neste contexto, o desenvolvimento de novos biomateriais para a ortopedia e odontologia baseados em Cimentos de Fosfatos de Cálcio (CFCs) é relevante, uma vez que estes apresentam composição química semelhante à fase mineral de ossos e dentes e uma série de vantagens derivadas do seu processo de obtenção (Alonso, 2015).

Segundo a American Society for Testing and Materials, os cimentos hidráulicos podem ser definidos como misturas de materiais inorgânicos que dão pega e desenvolvem resistência mecânica ao reagir quimicamente com água mediante a formação de hidratos (ASTM C219 - 2007, 2007).

A consolidação dos cimentos tem lugar em duas etapas chamadas de pega e endurecimento. Inicialmente, quando misturados com água, é formada uma pasta plástica que perde plasticidade com o tempo e vai aumentando sua resistência mecânica, de tal maneira que se moldado ou novamente misturado com água a plasticidade é restaurada ou restabelecida novamente. No segundo estágio tem lugar à consolidação, geralmente acompanhada da perda da permeabilidade da água, aonde o valor máximo de resistência é alcançado após várias horas, dias ou meses (KACIMI et al., 2009). O mecanismo pelo qual ocorrem estas mudanças é diferente de um sistema a outro, porém encontra-se limitado a algum destes processos:

- I. Cristalização de uma substância em forma de cristais entrecruzados a partir de uma dissolução supersaturada;
- II. Formação de um gel semi-sólido na qual o produto adquire uma estrutura coloidal;
- III. Reação química entre duas ou mais substâncias na presença de água, formando produtos cristalinos ou coloidais;
- IV. Transformação de um composto metaestável em outro mais estável.

A pega e endurecimento são resultados de uma reação química que pode ser de dissolução, precipitação ou hidrólise (Coleman, Nicholson e Awosanya, 2007).

A pega é identificada como certo estágio coloidal durante o desenvolvimento da rede cristalina, inicialmente fraca e tixotrópica, enquanto o processo de endurecimento denota o desenvolvimento de uma estrutura cristalina mais forte e irreversível. Esta teoria geral segue o princípio de Le Chatelier, que atribui o endurecimento à cristalização, mas a introdução do conceito de um estágio coloidal inicial tem o mérito de proporcionar explicações de uma variedade de fenômenos associados à medição e pega de cimentos (Kanchan, Munish e Bhagat, 2017).

O tempo durante o qual a pasta de cimento se comporta eminentemente em forma tixotrópica, denominado tempo de presa, está estritamente relacionado ao tempo de trabalho, isto é, ao tempo disponível para se preparar e fazer a colocação definitiva do cimento. O método utilizado para se medir esse tempo de pega, considerado como o tempo a partir do qual a agulha do aparelho usado não penetra completamente a massa do cimento, é realizado por um aparelho denominado Vicat (Mangin *et al.*, 2003).

#### 2.4.1 Cimentos endodônticos

A endodontia vem sofrendo um processo de evolução bastante considerável sob o ponto de vista de desenvolvimento e aplicação de novos materiais obturadores. Assim, procedimentos que outrora eram realizados de forma empírica, hoje estão alicerçados em bases científicas, procurando apoiar-se nas respostas biológicas e no conhecimento de como os materiais utilizados nos tratamentos interagem com os tecidos apicais e periapicais, reafirmando a importância das características físico-químicas dos mesmos. Todas as fases do tratamento endodôntico são muito importantes e interdependentes (Debelian e Trope, 2016).

A obturação do canal radicular, após o preparo biomecânico, é a etapa fundamental e determinante no sucesso do tratamento endodôntico convencional, por meio de materiais que não interfiram, e se possível, estimulem o processo de reparo tecidual (Vivan *et al.*, 2013). A Tabela 3 exibe um *benchmark* dos cimentos endodônticos ofertados no mercado nacional.



Tabela 3 - Cimentos endodônticos ofertados no mercado nacional.

Produto Comercial	Fabricante	Composição
<b>AH - PLUS</b>	Dentsply	Amina Epóxica
<b>Endofill</b>	Dentsply	Óxido de zinco e eugenol
<b>Fillcanal</b>	Technew	Óxido de zinco
<b>Sealer 26</b>	Dentsply	Hidróxido de cálcio
<b>MTA Fillapex</b>	Angelus	Mineral trióxido agregado
<b>Pulp fill kit</b>	Biodinâmica	Óxido de zinco e eugenol
<b>Intrafill</b>	SS White	Óxido de zinco e eugenol

Independentemente de sua composição química, os cimentos devem possuir uma série de características: não serem agentes putrefativos; terem qualidades antisépticas permanentes; serem de fácil introdução no canal; não descolorirem as estruturas dentais; serem biocompatíveis e manterem-se estáveis dimensionalmente; serem de fácil remoção do interior do canal se necessário; apresentarem radiopacidade; apresentarem adesividade as paredes do canal radicular e possibilitarem uma consistência adequada para a aplicação (Tanomaru *et al.*, 2006). A Figura 13 evidencia a aplicação de um cimento endodôntico comercial.

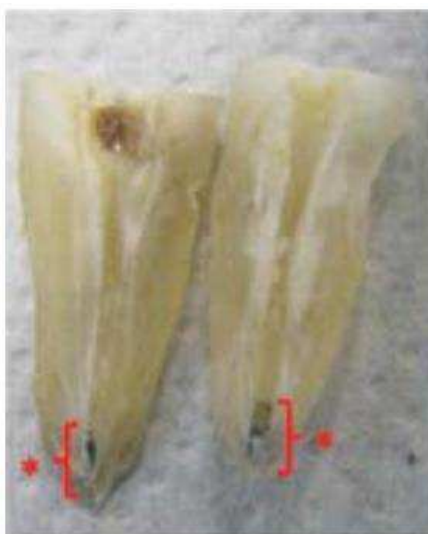


Figura 13 - Áreas de infiltração marginal apical (asterisco) em elemento dentário empregando cimento endodôntico comercial. MARQUES, RUON e LEONARDI (2011).

Na prática, tem-se observado a impossibilidade de um material preencher todas as características desejáveis para um cimento obturador dos canais radiculares. O que normalmente ocorre é a prevalência de algumas delas em detrimento de outras. Porém, apesar de não existir somente um material que possua todas essas características, os esforços dos pesquisadores são incessantes na tentativa de encontrar o material obturador ideal para a finalidade desejada (VIVAN et al., 2013).

Os cimentos de fosfato de cálcio possuem composição de fases cristalinas e resposta biológica similares às biocerâmicas de fosfato de cálcio, mas com a diferença de que estes podem ser facilmente moldados e adaptados ao local de aplicação, conforme relatado em diversos estudos (Delfino *et al.*, 2010; Sinhoreti, Vitti e Sobrinho, 2013; Šupová, 2015).

Estes materiais são biodegradáveis e multicomponentes, constituídos por uma fase sólida inorgânica e uma fase líquida, os quais, ao serem misturados, formam uma pasta que enrijece espontaneamente à temperatura ambiente ou corporal, como resultado da precipitação de um ou vários fosfatos de cálcio (Vallet-Regí, José María González-Calbet e González-Calbet, 2004). São tipicamente misturas de pó de fosfato de cálcio e fosfato de sódio em meio líquido, formando assim uma pasta que endurece espontaneamente a temperatura ambiente ou corpórea, de forma que um ou mais constituintes do pó são dissolvidos e um ou mais compostos são precipitados, tendo como resultado um ou mais formas de fosfatos de cálcio (Dorozhkin, 2015b).

Durante a reação de precipitação, os cristais de CaP crescem e entrecruzam-se, proporcionando, assim, a rigidez mecânica do cimento. A fase inorgânica pode ser composta por um ou mais fosfatos de cálcio e a fase líquida é constituída de água ou soluções aquosas. Diversas características tornam os cimentos de fosfatos de cálcio atrativos para utilização como enxertos e substitutos ósseos, tais como a facilidade de manipulação e atoxicidade; a possibilidade de serem injetados, o que torna os processos cirúrgicos menos invasivos; a capacidade de apresentar solidificação *in situ*, sem geração de calor apreciável e o bom ajuste ao local do implante, mesmo em defeitos geometricamente complexos, garantindo maior contato do tecido com o biomaterial (Xin *et al.*, 2005).

Além disso, há a possibilidade de incorporação nestes materiais de fatores de crescimento para estimular reações biológicas específicas e de fármacos para a liberação controlada em locais pré-determinados do sistema esquelético. Em procedimentos cirúrgicos onde há a necessidade de reparação óssea, muitas pesquisas vêm adicionando a HAp na composição de cimentos endodônticos na tentativa de melhorar as propriedades físico-químicas e biológicas desses materiais (Sinhoreti, Vitti e Sobrinho, 2013).

A hidroxiapatita deficiente em cálcio é a que mais se assemelha com as características mineralógicas da estrutura óssea (Paul, 2015). Comercialmente, a HAp sintética pode ser encontrada como componente principal em alguns cimentos endodônticos como *Bioseal* (Ogna Laboratori Farmaceutici, Muggiò, Itália) e *Apatite Root Sealer* I, II e III (Dentsply-Sankin, Tóquio, Japão) (Sinhoreti, Vitti e Sobrinho, 2013).

#### 2.4.2 Adesão e propriedades antimicrobianas

A adesão do cimento endodôntico pode ser simplesmente definida como a sua capacidade de aderir à dentina. Ainda não foi relatado na literatura um método padrão usado para medir a adesão de um cimento à dentina radicular; portanto, o potencial de adesão do material de enchimento é comumente testado usando microinfiltração e testes de força de ligação. A capacidade de vedação, também, está relacionada à sua solubilidade e à sua ligação aos cones de enchimento da dentina e do canal radicular (Schwartz, 2006).

Diversos estudos avaliaram as habilidades de selagem de diferentes cimentos à base de biocerâmica *in vitro*. Independentemente das diferentes metodologias utilizadas, verificou-se que a capacidade de vedação dos selantes à base de biocerâmica era satisfatória e comparável a outros selantes comercialmente disponíveis (Yang *et al.*, 2007; Weller *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2011). No entanto, até recentemente, havia uma escassez de literatura sobre a capacidade de selagem a longo prazo ou os resultados clínicos associados aos selantes à base de biocerâmica (Al-Haddad e Aziz, 2016).

A atividade antimicrobiana pode aumentar a taxa de sucesso de tratamentos endodônticos, pois eliminam infecções residuais, sejam bactérias advindas do tratamento do elemento dentário ou que se infiltraram posteriormente

(Al-Haddad e Aziz, 2016). De acordo com a literatura, as principais propriedades antimicrobianas dos cimentos estão em sua alcalinidade e liberação de íons de cálcio (Desai e Chandler, 2009) que estimulam o reparo através da deposição de tecido mineralizado. Dois métodos são comumente usados para avaliar a atividade antibacteriana de selantes de canais radicais baseados em biocerâmica: o teste de difusão de ágar (Guerreiro Tanomaru *et al.*, 2014) e o teste de contato direto (Morgental *et al.*, 2011).

#### 2.4.3 Tempos de presa e comportamento em meio biológico

Não existe um critério geral ou norma sobre o valor ótimo que deve ter este parâmetro para as diferentes aplicações clínicas. No entanto são aceitos tempos de pega iniciais entre 4-8 min e tempos finais entre 10-15 min. De maneira geral, é conveniente que os cimentos endureçam em tempos curtos, embora o cirurgião deva ter tempo suficiente para moldar e implantar o cimento no sítio cirúrgico (Driessens, Planell e Gil, 1996).

O tamanho de partícula no pó inicial desempenha um papel importante na pega e propriedades finais do cimento. Uma vez que a reação ocorre através de um mecanismo de dissolução-precipitação, quanto menores as partículas, mais rápida será a dissolução e maior será a velocidade de endurecimento devido à precipitação de uma nova fase. Um dos requisitos que deve cumprir um cimento desenhado para aplicações biomédicas é a capacidade de dar pega e endurecer em condições fisiológicas que supõem, entre outras coisas, um alto grau de umidade. Não é suficiente que o material dê pega em condições atmosféricas, e sim também em contato com o sangue e os fluidos fisiológicos sem sofrer danos estruturais. A avaliação desta propriedade mediante técnicas experimentais tem permitido o desenho de formulações de cimentos estáveis quando submersos em uma fase líquida logo depois da mistura, dando solução, assim, a alguns problemas relacionados com a aplicabilidade do material (Fernández *et al.*, 1996).

#### 2.4.4 Radiopacidade

A radiopacidade é uma propriedade muito importante, pois radiograficamente permitirá ao profissional verificar o correto preenchimento do

canal radicular pelos materiais obturadores, mostrar o correto limite apical de obturação e controles futuros com finalidade de verificação de sucesso da terapia endodôntica (Vivan *et al.*, 2013).

Essa propriedade se tornou padronizada para materiais restauradores odontológicos com o surgimento da norma ISO 6876–2012, que estabeleceu que estes materiais devem apresentar radiopacidade igual ou superior à densidade radiográfica da dentina que é equivalente a 3mm de alumínio. Quando a radiopacidade do material restaurador é menor que a da dentina, o diagnóstico diferencial por meio de imagens fica comprometido (Fonseca *et al.*, 2006). A Figura 14 exhibe a régua padrão de radiopacidade segundo a norma ISO 6876-2012.

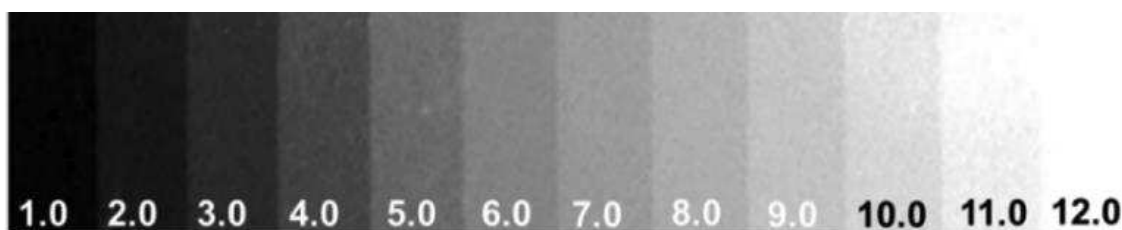


Figura 14 - Radiopacidade de uma borda padrão de alumínio para diferentes espessuras. BARBOSA *et al.* (2019).

Para efeitos comparativos, a Figura 15 exhibe a radiografia do dente 36 após intervenção endodôntica e tratamento com o cimento comercial BC Sealler, que utiliza biomateriais cerâmicos, após seis meses, evidenciando o seu comportamento radiopaco.



Figura 15 - Radiografia de um elemento dentário após intervenção endodôntica e aplicação de cimento biocerâmico. Debelian e Trope (2016).

Para a avaliação da radiopacidade, usam-se, também, as recomendações da American Dental Association (ADA) (Ada Specification nº 57, 1984). Nesse método, a radiopacidade do cimento é comparada com uma escala de alumínio com degraus de diferentes espessuras, sendo feita a equivalência da radiopacidade em milímetros de alumínio, procedimento análogo ao visto na norma ISO supracitada. Estudos mais recentes sobre radiopacidade de cimentos têm utilizado a radiografia digital ou imagens digitalizadas (Verner, Elizabeth e Nogueira, 2011; Werlang *et al.*, 2015; Pekkan, 2016), pois este método radiográfico necessita menor tempo de exposição e elimina a etapa do processamento químico, responsável pelas variações na qualidade da imagem, além de permitir melhor observação da densidade e do contraste radiográfico.

As características radiopacificadoras de um material são definidas pelas substâncias contidas em sua composição, sendo os óxidos de zinco, estrôncio, bário, nióbio e lantânio, materiais com elevado número atômico presentes nas constituições dos diversos materiais odontológicos (Salzedas, Louzada e Oliveira Filho, 2006; Pekkan, 2016). Muitos fatores como a espessura do material, a angulação do feixe de raios X, o tipo de película radiográfica ou sistema digital empregado e alterações na proporção pó/liquido durante a manipulação do material podem afetar esta resposta dos agentes cimentantes, mas a sua composição parece ser o mais importante (Dukic *et al.*, 2012; Pekkan, 2016).

Dentre os óxidos mais empregados para tal finalidade, o óxido de bismuto está presente na composição do MTA Angelus e ProRoot MTA. No entanto, diversos estudos têm mostrado que este radiopacificador pode aumentar a porosidade do MTA, conseqüentemente diminuindo a resistência a força de compressão e alterar o processo de hidratação do cimento. Esse óxido, ainda, também tem sido apontado como o provável responsável pelo escurecimento dentário verificado para o MTA em contato com as estruturas dentárias (Coomaraswamy, Lumley e Hofmann, 2007).

### 3. Materiais e métodos

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabSMaC, da Unidade Acadêmica e Engenharia de Materiais - UFCG. O trabalho foi dividido em três seções. A primeira consiste na síntese e caracterização da hidroxiapatita. Em seguida, será investigado a melhor condição de síntese para o elemento radiopacificador, ou seja, óxido de bismuto. Por fim, os produtos sintetizados foram combinados com silicato tricálcico para a produção do cimento endodôntico e avaliados por meio de caracterizações físico-química-biológica, seguindo as observações da norma ISO 6876:2012.

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento do trabalho, foram utilizados os seguintes materiais apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais empregados para o desenvolvimento do trabalho.

Composto	Fórmula química	Pureza
Fosfato de amônio dibásico	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	P.A.
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	P.A.
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	28%
Ureia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	P.A.
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	P.A.
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	65%
Glicerina anidra	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	99,5%
Carboximetilcelulose	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]_n$	P.A.
Silicato de cálcio	$\text{CaSiO}_3$	87%
Óxido de bismuto	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	P.A.

#### 3.2 Metodologia

##### 3.2.1 Síntese por combustão da Hidroxiapatita

A partir da metodologia adaptada de Ghosh e colaboradores (GHOSH et al., 2010) pós de nitrato de cálcio tetrahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e o fosfato de

amônio dibásico  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , empregados como precursores da hidroxiapatita, foram dissolvidos em água destilada com temperatura ambiente a fim de ser produzidos soluções mães a uma concentração de 1 mol/L. De maneira análoga, foi preparado uma solução mãe do combustível a 1 mol/L, ou seja, a glicina. Da solução de nitrato de cálcio foi retirado 20 mL a 1 mol/L e em seguida misturado com 20 mL da solução de glicina em um agitador magnético, a 120 rotações por minuto, em temperatura ambiente.

O pH da solução foi ajustado para 10 com uma solução de hidróxido de amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A seguir, 12 mL a 1 mol/L da solução de fosfato de amônio dibásico foi adicionado por meio de uma bureta utilizado uma razão de gotejamento de 2 mL/min sob constante agitação. Essas condições produziram uma solução com aglomerados que foram tratados com ácido nítrico P.A. ( $\text{HNO}_3$ ) 2M, até que o pH da solução atingisse o valor 1 e 2. A Figura 16 descreve o espaço operacional empregado nesse trabalho.

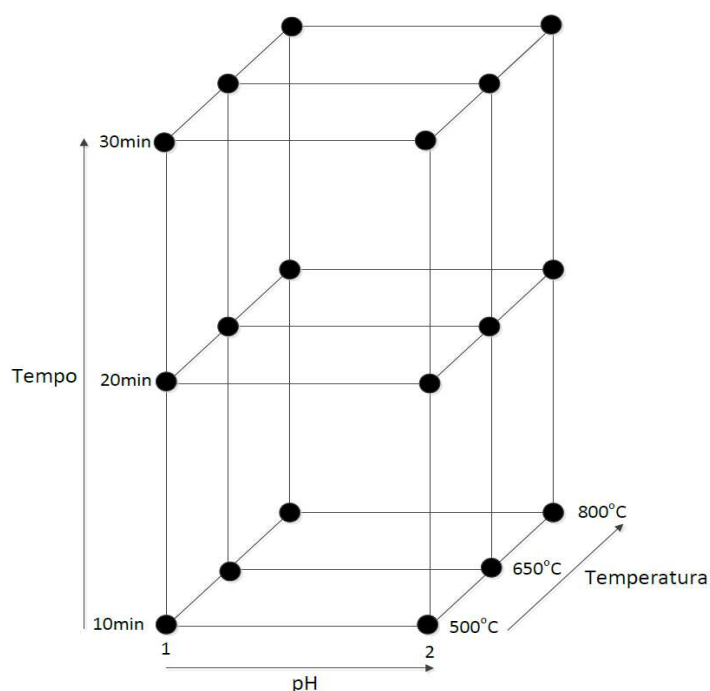


Figura 16 - Espaço operacional empregado para a síntese por combustão da solução da hidroxiapatita.

Assim, pelo método simplificado de Jain (Jain *et al.*, 1981), foi calculado a razão entre combustível/oxidante, também conhecido como coeficiente estequiométrico elementar. Conforme a descrição fornecida acima para a síntese usando uréia, temos:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : 20 mL x 1 mol/L = 0,02 mol; 0,02 mol x 164,1 g/mol = 3.282 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ :  $20 \text{ mL} \times 1 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ mol}$ ;  $0,02 \text{ mol} \times 60,1 \text{ g/mol} = 1,202 \text{ g CH}_4\text{N}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :  $12 \text{ mL} \times 1 \text{ mol/L} = 0,012 \text{ mol}$ ;  $0,012 \times 132,1 \text{ g/mol} = 1,5852 \text{ g}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Considerando que  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  é transformado em  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  devido à adição anterior de  $\text{NH}_3$  até pH 10:

$1,5852 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times (149,1 \text{ g } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4/\text{mol})/132,1 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{mol} = 1,7892 \text{ g } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

$\text{HNO}_3$ :

pH=1:  $11 \text{ mL} \times 2 \text{ mol/L} = 0,022 \text{ mol}$ ;  $0,022 \times 63,0 \text{ g/mol} = 1,386 \text{ g HNO}_3$

pH=2:  $7 \text{ mL} \times 2 \text{ mol/L} = 0,014 \text{ mol}$ ;  $0,014 \times 63,0 \text{ g/mol} = 0,882 \text{ g HNO}_3$

Calculando a porcentagem em peso de reagentes na mistura para o pH=1:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ :  $(100)(3,282)/(3,282 + 1,202 + 1,7892 + 1,386) = 42,85\%$

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ :  $(100)(1,7892)/(3,282 + 1,202 + 1,7892 + 1,386) = 23,36\%$

$\text{HNO}_3$ :  $(100)(1,386)/(3,282 + 1,202 + 1,7892 + 1,386) = 18,10\%$

$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ :  $(100)(1,202)/(3,282 + 1,202 + 1,7892 + 1,386) = 15,69\%$

Logo, as fórmulas específicas parciais na mistura reacional são:

$(1\text{Ca} \times 42,85)/164,1 * (2\text{N} \times 42,85)/164,1 * (6\text{O} \times 42,85)/164,1 = 0,2611\text{Ca} * 0,5222\text{N} * 1,5667\text{O}$

$(3\text{N} \times 23,36)/149,1 * (12\text{H} \times 23,36)/149,1 * (1\text{P} \times 23,36)/149,1 * (4\text{O} \times 23,36)/149,1 = 0,4700\text{N} * 1,8801\text{H} * 0,1567\text{P} * 0,6267\text{O}$

$(1\text{H} \times 18,10)/63,0 * (1\text{N} \times 18,10)/63,0 * (3\text{O} \times 18,10)/63,0 = 0,2873\text{H} * 0,2873\text{N} * 0,8619\text{O}$

$(1\text{C} \times 15,69)/60,1 * (4\text{H} \times 15,69)/60,1 * (2\text{N} \times 15,69)/60,1 * (1\text{O} \times 15,69)/60,1 = 0,2611\text{C} * 1,0443\text{H} * 0,5221\text{N} * 0,2611\text{O}$

Logo, a fórmula específica da mistura da reação é:

$\text{Ca}_{0,2611}\text{C}_{0,2611}\text{H}_{3,2117}\text{P}_{0,1567}\text{N}_{1,8016}\text{O}_{3,3164}$

Calculando  $\varphi_e$  para a mistura (utilizando somente os elementos relevantes: aqueles que aparecem no produtos de reação gasosa. Valores absolutos de valências dos elementos são aqueles no produtos de reação gasosa. As valências dos elementos oxidantes são usadas como números inteiros positivos; elementos redutores têm valências negativas.  $\text{N} = 0$ ;  $\text{O} = 2$ ;  $\text{C} = -4$ ;  $\text{H} = -1$ ), temos:

$$\varphi_e = \frac{(2 \times 3,3164)}{(-1)(-4 \times 0,2611) + (-1 \times 3,2117)} = \frac{6,6328}{4,2561}$$

Agora, corrigindo a quantidade de O e H que é fixada na hidroxiapatita formada: 1Ca deve produzir (1/10)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; então 0,2611Ca deve possuir  $0,2611 \times 2,6 = 0,6789\text{O}$  e  $0,2611 \times 0,2 = 0,0522$ . Logo:

$$\varphi_e = \frac{6,6328 - (2 \times 0,6789)}{4,2561 - (-1)(-1 \times 0,0522)} = \frac{5,275}{4,2039} = 1,255$$

De maneira análoga, ainda para o combustível ureia e pH 2, devemos calcular agora a porcentagem em peso de reagentes na mistura:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2: (100)(3,282)/(3,282+1,202+1,7892+0,882)=45,87\%$$

$$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4: (100)(1,7892)/(3,282+1,202+1,7892+0,882)=25,00\%$$

$$\text{HNO}_3: (100)(0,882)/(3,282+1,202+1,7892+0,882)=12,33\%$$

$$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}: (100)(1,202)/(3,282+1,202+1,7892+0,882)=16,80\%$$

Logo, as fórmulas específicas parciais na mistura reacional são:

$$(1\text{Ca} \times 45,87)/164,1 * (2\text{N} \times 45,87)/164,1 * (6\text{O} \times 45,87)/164,1 =$$

$$0,2795\text{Ca} * 0,5590\text{N} * 1,6772\text{O}$$

$$(3\text{N} \times 25,00)/149,1 * (12\text{H} \times 25,00)/149,1 * (1\text{P} \times 25,00)/149,1 * (4\text{O} \times 25,00)/149,1 =$$

$$0,5030\text{N} * 2,0121\text{H} * 0,1677\text{P} * 0,6707\text{O}$$

$$(1\text{H} \times 12,33)/63,0 * (1\text{N} \times 12,33)/63,0 * (3\text{O} \times 12,33)/63,0 = 0,1957\text{H} * 0,1957\text{N} * 0,5871\text{O}$$

$$(1\text{C} \times 16,80)/60,1 * (4\text{H} \times 16,80)/60,1 * (2\text{N} \times 16,80)/60,1 * (1\text{O} \times 16,80)/60,1 =$$

$$0,2795\text{C} * 1,1181\text{H} * 0,5591\text{N} * 0,2795\text{O}$$

Logo, a fórmula específica da mistura da reação é:



Portanto, o coeficiente estequiométrico será dado por:

$$\varphi_e = \frac{(2 \times 3,2145)}{(-1)(-4 \times 0,2795) + (-1 \times 3,3259)} = \frac{6,429}{4,4439}$$

Agora, corrigindo a quantidade de O e H na hidroxiapatita,  $0,29595\text{Ca}$  deve produzir  $0,27995 \times 2,6 = 0,7267\text{O}$  e  $0,27995 \times 0,2 = 0,0559\text{H}$ . Logo:

$$\varphi_e = \frac{6,429 - (2 \times 0,7267)}{4,439 - (-1)(-1 \times 0,0559)} = \frac{4,9756}{4,388} = 1,134$$

Como o  $\varphi_e > 1$  para misturas de reação com uréia empregando pH = 1 e pH = 2, implica dizer que as misturas de reação são deficientes em combustível ou que existe excesso de agente oxidante.

O mesmo procedimento foi usado para calcular o  $\varphi_e$  para reações usando glicina.

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 3,282 g

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 1,7892 g

HNO<sub>3</sub>:

pH=1: 11 mL x 2 mol/L = 0,022 mol; 0,022 x 63,0 g/mol = 1,386 g HNO<sub>3</sub>

pH=2: 7 mL x 2 mol/L = 0,014 mol; 0,014 x 63,0 g/mol = 0,882 g HNO<sub>3</sub>

Então, para o pH=1, a porcentagem em peso de reagentes na mistura é dada por:

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = (100)(3,282)/(3,282+1,7892+1,386+1,502) = 41,24%

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = (100)(1,7892)/(3,282+1,7892+1,386+1,502) = 22,48%

HNO<sub>3</sub> = (100)(1,386)/(3,282+1,7892+1,386+1,502) = 17,41%

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> = (100)(1,502)/(3,282+1,7892+1,386+1,502) = 18,87%

Logo, as fórmulas específicas parciais na mistura reacional são:

(1Ca x 41,24/164,1) \* (2Nx 41,24/164,1) \* (6Ox 41,24/164,1):

0,2513Ca\*0,5026N\*1,5079O

(3Nx 22,48/149,1) \* (12Hx 22,48/149,1) \* (1Px 22,48/149,1) \* (4Ox 22,48/149,1):

0,4523N\*1,8093H\*0,1508P\*0,6031O

(1Hx 17,41/63,0) \* (1Nx 17,71/63) \* (3Ox 17,41/63): 0,2763H\*0,2763N\*0,8290O

(2Cx 18,87/75,1) \* (5Hx 18,87/75,1) \* (1Nx 18,87/75,1) \* (2Ox 18,87/75,1):

0,5025C\*1,2563H\*0,2513N\*0,5025O

Logo, a fórmula específica da mistura da reação é:

Ca<sub>0,2513</sub>C<sub>0,5025</sub>H<sub>3,3419</sub>P<sub>0,1508</sub>N<sub>1,4825</sub>O<sub>3,4425</sub>

Portanto, o coeficiente estequiométrico será dado por:

$$\varphi_e = \frac{(2 \times 3,4425)}{(-1)(-4 \times 0,5025) + (-1 \times 3,3419)} = \frac{6,885}{5,3519}$$

Agora, corrigindo a quantidade de O e H na hidroxiapatita, 0,2513Ca deve produzir 0,2513x2,6 = 0,6534O e 0,2513x0,2 = 0,0503H. Logo:

$$\varphi_e = \frac{6,885 - (2 \times 0,6534)}{5,3519 - (-1)(-1 \times 0,0503)} = \frac{5,5782}{5,3016} = 1,052$$

Neste caso, a mistura de reação é deficiente em termos de quantidade de combustível. Agora para o pH = 2, a composição percentual da mistura é:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = (100)(3,282)/(3,282 + 1,7892 + 0,882 + 1,502) = 44,02\%$$

$$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = (100)(1,7892)/(3,282 + 1,7892 + 0,882 + 1,502) = 24,00\%$$

$$\text{HNO}_3 = (100)(0,882)/(3,282 + 1,7892 + 1,386 + 0,882) = 11,83\%$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 = (100)(1,502)/(3,282 + 1,7892 + 0,882 + 1,502) = 20,15\%$$

Logo, as fórmulas específicas parciais na mistura reacional são:

$$(1\text{Ca} \times 44,02/164,1) * (2\text{N} \times 44,02/164,1) * (6\text{O} \times 44,02/164,1):$$

$$0,2682\text{Ca} * 0,5365\text{N} * 1,6095\text{O}$$

$$(3\text{N} \times 24,00/149,1) * (12\text{H} \times 24,00/149,1) * (1\text{P} \times 24,00/149,1) * (4\text{O} \times 24,00/149,1):$$

$$0,4829\text{N} * 1,9316\text{H} * 0,1697\text{P} * 0,6439\text{O}$$

$$(1\text{H} \times 11,83/63,0) * (1\text{N} \times 11,83/63) * (3\text{O} \times 11,83/63): 0,1878\text{H} * 0,1878\text{N} * 0,5633\text{O}$$

$$(2\text{C} \times 20,15/75,1) * (5\text{H} \times 20,15/75,1) * (1\text{N} \times 20,15/75,1) * (2\text{O} \times 20,15/75,1):$$

$$0,5366\text{C} * 1,3415\text{H} * 0,2683\text{N} * 0,5366\text{O}$$

Logo, a fórmula específica da mistura da reação é:

$$\text{Ca}_{0,2682}\text{C}_{0,5366}\text{H}_{3,4609}\text{P}_{0,1697}\text{N}_{1,4755}\text{O}_{3,3533}$$

Portanto, o coeficiente estequiométrico será dado por:

$$\varphi_e = \frac{(2 \times 3,3533)}{(-1)(-4 \times 0,5366) + (-1 \times 3,4609)} = \frac{6,7066}{5,6073}$$

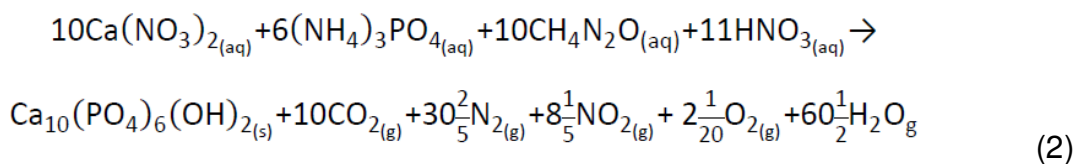
Agora, corrigindo a quantidade de O e H em hidroxiapatita,  $0,2682\text{Ca}$  deve produzir  $0,2682 \times 2,6 = 0,6973\text{O}$  e  $0,2682 \times 0,2 = 0,0536\text{H}$  na hidroxiapatita formada:

$$\varphi_e = \frac{6,7066 - (2 \times 0,6973)}{5,6073 - (-1)(-1 \times 0,0536)} = \frac{5,312}{5,5537} = 0,956$$

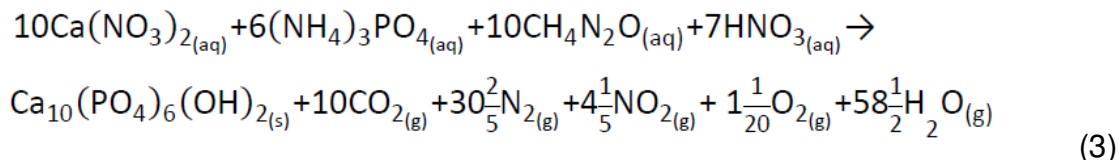
Logo, mistura de reação é rica em quantidade de combustível.

Em seguida, cotas de 30 ml dessas misturas de solução foram levadas à mufla fechada em cadinho de alumina de 50 mL e tratados termicamente para a combustão conforme previamente descrito no espaço operacional da Figura 16. As equações 2-5 de formação de produtos balanceadas de acordo com a estequiometria relatada acima:

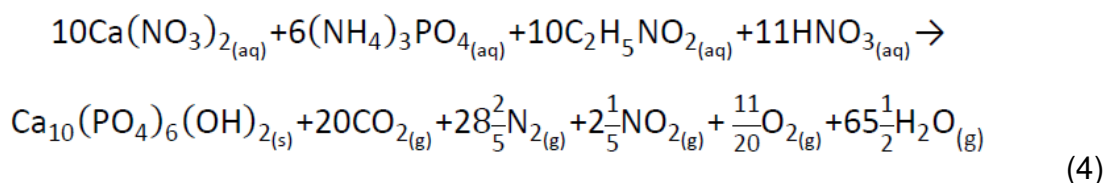
- Ureia pH = 1: Déficit em combustível



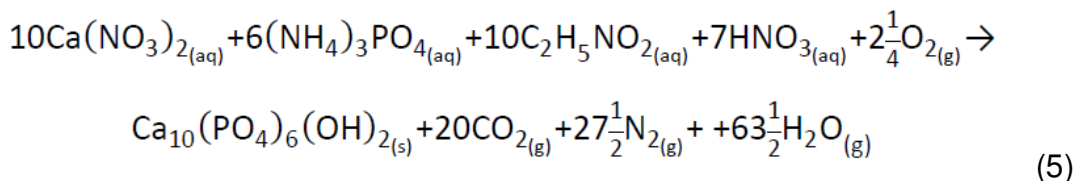
- Ureia pH = 2: Déficit em combustível



- Glicina pH = 1: Déficit em combustível



- Glicina pH = 2: Rico em combustível



### 3.2.2 Preparação do fluido corporal simulado

A produção do fluido corporal simulado, utilizado no ensaio de solubilidade, foi conduzida conforme a metodologia de Oliveira (Kokubo e Takadama, 2006). Os reagentes utilizados, suas quantidades, bem como a ordem de preparo é descrito na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Reagentes empregados na preparação do fluido corporal simulado.

Ordem	Reagentes	Quantidade	Pureza
1	Cloreto de Sódio (NaCl)	8,035 g	99,5%
2	Bicarbonato de Sódio (NaHCO <sub>3</sub> )	0,355 g	99,5%
3	Cloreto de Potássio (KCl)	0,255 g	99,5%

4	Fosfato de Potássio Dibásico (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	0,176 g	99,0%
5	Cloreto de Magnésio Hexahidratado (MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	0,311 g	98,0%
6	Ácido Clorídrico (HCl; 1M)	39 mL	-
7	Cloreto de Cálcio Dihidratado (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,387 g	95,0%
8	Sulfato de Sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,072 g	99,0%
9	TRIS (Hidroximetil) Aminometano	6,118 g	99,0%
10	Ácido Clorídrico (HCl; 1M)	0 a 5mL	-

Fonte: KOKUBO e TAKADAMA (2006).

### 3.3 Caracterizações dos produtos obtidos por combustão

#### 3.3.1 Difractometria de raios X

Os pós das matérias primas do cimento endodôntico foram caracterizados por difração de raios X para identificação das fases formadas e cálculo do tamanho de cristalito. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2 Phaser. A varredura foi realizada na região de  $10 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , empregando velocidade de  $0,016^\circ/\text{min}$  e uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente. Para a análise qualitativa das fases cristalinas foi empregado o software X'Pert High Score Plus (PANalytical, The Netherlands) utilizando o banco de dados do *Powder Diffraction File* (PDF-2).

Para determinação da cristalinidade, foi utilizada a varredura  $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$ , onde há a presença dos principais picos das fases identificadas. As Equações 6 e 7 usadas para calcular as porcentagens de fração amorfa e cristalinidade, respectivamente, foram:

$$\% \text{ Região amorfa} = \frac{\text{Área global} - \text{Área reduzida}}{\text{Área global}} \times 100 \quad (6)$$

$$\% \text{ Cristalinidade} = 100 - \% \text{ Região amorfa} \quad (7)$$

O tamanho de cristalito foi mensurado após a subtração automática da linha de base, o software DIFFRAC.SUITE estima o tamanho dos cristalitos ( $B_{\text{crystallite}}$ ) por meio da equação de Scherrer (Mccusker *et al.*, 1999), que relaciona o alargamento do pico ( $\beta$ ) ao tamanho médio do cristalito, conforme a Equação 8.

$$B_{\text{crystallite}} = \frac{k\lambda}{\beta_{\text{tam}} \cos \theta_B} \quad (8)$$

onde é o comprimento de onda  $\lambda = 0,154056$  nm, que é o comprimento de onda do cobre,  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg,  $k = 0,91$  corresponde à constante de Scherrer para materiais com hábito morfológico esférico. No entanto, para poder usar esta fórmula, é necessário conhecer o chamado alargamento por difração,  $\beta_{\text{tam}}$ , que é o efeito puro devido ao tamanho do cristalito, eliminando o aumento devido ao efeito instrumental. Assim, além da amostra de interesse, foi utilizado o cério policristalino, que possui alta cristalinidade e foi utilizado como padrão.

A ampliação de pico da amostra padrão é tomada como uma representação da ampliação instrumental e é indicada pelo símbolo ( $b$ ). O termo ( $B$ ) é referido como ampliação experimental da amostra em estudo. Para produzir resultados mais confiáveis, curvas de correção ou fórmulas aproximadas são usadas para subtrair ( $b$ ) de ( $B$ ) (Sasikumar e Vijayaraghavan, 2010). A Equação 9 empregada descreve a operação utilizada.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (9)$$

### 3.3.2 Refinamento de fases cristalinas pelo método de Rietveld

A análise quantitativa de fases cristalinas foi realizada pelo método de Rietveld (Albinati e Willis, 2004) que consiste em utilizar um programa de mínimos quadrados para encontrar os valores dos parâmetros estruturais que fazem as intensidades calculadas concordarem de forma adequada com as intensidades medidas. Para a determinação da composição quantitativa das fases presentes foi utilizado o software General System Analyzer Structure - GSAS-II (Toby e Von

Dreele, 2013) empregando o referido método. A aquisição do padrão cristalográfico de referência foi feita no *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*.

O modelo teórico usado nesse estudo para descrever as intensidades dos picos de reflexões dos dados de difração exibe o perfil de uma função pseudo Voigt, ou seja, a modelagem matemática contém uma componente referente à equação de Gauss e uma componente referente à equação de Lorentz. Essa Equação 10 é definida como segue:

$$p V(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (10)$$

onde:  $L(x)$  e  $G(x)$  são, respectivamente, as componentes Lorentziana e Gaussiana.

Considerando a intensidade dos picos de difração como função dos parâmetros estruturais, foi adotado o algoritmo de Levenberg-Marquardt para a minimização da diferença entre padrões de difração observados e calculados. A minimização foi empregada para os parâmetros que se referem ao índice de confiabilidade do refinamento, ou seja, o resíduo para o padrão ponderado  $R_{wp}$ , o resíduo padrão  $R_p$  e o fator de Bragg  $R_{Bragg}$  ou  $R_B$ .

Todos esses parâmetros foram utilizados como critérios numéricos de qualidade do ajuste de dados de difração calculados para dados experimentais e são representados pelas seguintes relações (Mccusker *et al.*, 1999), Equações 11-13, a seguir.

$$\text{Resíduo padrão ponderado - } R_{wp} = 100 \cdot \left( \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^o - y_i^c(x))^2}{\sum_i (y_i^o)^2}} \right) \quad (11)$$

$$\text{Resíduo padrão - } R_p = 100 \cdot \left( \frac{\sum_i w_i (|y_i^o - y_i^c(x)|)}{\sum_i (y_i^o)} \right) \quad (12)$$

$$\text{Fator de Bragg - } R_B = 100 \cdot \left( \frac{\sum_i (|I_i^o - I_i^c(x)|)}{\sum_i (I_i^o)} \right) \quad (13)$$

Onde: onde  $y_i^o$  representa as intensidades experimentais,  $y_i^c$  representa as intensidades calculadas,  $w_i$  é o peso experimental observado e  $I_i^o$  representa a intensidade integrada.



Além das relações supracitadas, é conveniente definir o valor que é diretamente relacionado ao  $R_{wp}$ , uma vez que corresponde ao valor estatisticamente esperado para o mesmo –  $R_{exp}$  e do valor do teste de hipóteses que se destina a encontrar o valor de dispersão entre duas variáveis nominais – GOF. Essas Equações 14 e 15, são definidas como segue.

$$\text{Valor do resíduo esperado - } R_{exp} = 100 \cdot \left( \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i (y_i^o)^2}} \right) \quad (14)$$

$$\text{Goodness of fit - GOF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (15)$$

Onde:  $N$  é o número de observações experimentais,  $P$  é o número de parâmetros de ajuste e  $C$  o número de restrições.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento VEGA3, TESCAN, operando a 30 kV usando as seguintes magnificações: 100x, 500x e 2000x. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Alimentos/Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos-LEA/CTRN.

### 3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A presença de bandas vibracionais, localizadas na região de um número de onda indica o tipo de grupos funcionais presente na estrutura de uma molécula, foi investigada por meio de espectroscopia por infravermelho. Desse modo, os espectros de infravermelho com reflexão total atenuada - ATR de amostras em pó foram coletados em um espectrômetro VERTEX 70FT-IR-BRUKER. A varredura empregada nas análises foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em 32 redundâncias, do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UFCG).

### 3.3.5 Planejamento fatorial, modelagem e otimização de processos

Os experimentos foram agrupados em quatro blocos de delineamento fatorial completo  $2^{2+1}$ . As propriedades exploradas foram a temperatura da mufla (T), o tempo de permanência (t) da mistura de reação. Os níveis utilizados para os fatores foram 500 e 800° C para T e 10 a 30 min para t. Os dois primeiros blocos correspondem a experimentos usando a uréia como combustível, de coeficientes estequiométricos de  $\varphi_e=1,255$  (pH=1) e  $\varphi_e=1,134$  (pH=2), respectivamente. Da mesma forma, os dois últimos blocos foram sínteses usando combustível de glicina de coeficientes  $\varphi_e=1,052$  (pH=1) e  $\varphi_e=0,956$  (pH=2), correspondentemente. Um ponto central com temperatura de mufla a 650°C e tempo de permanência de 20min foi utilizado para cada bloco.

O delineamento fatorial simples foi escolhido para fornecer informações valiosas de cada variável em diferentes condições de reação oxidação/redução. A Tabela 6 apresenta os pontos experimentais.

Tabela 6 - Resultados experimentais da síntese por combustão.

Temperatura	Tempo	pH	$\Phi_e$	Composição das fases (%m/m) - Ureia					Composição das fases (%m/m) - Glicina						
				HAp	$\beta$ -TCP	$R_{wp}$	GOF	Cristalinidade	Cristalito	HAp	$\beta$ -TCP	$R_{wp}$	GOF	Cristalinidade	Cristalito
500	10	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500	30	1	1,255 (Ureia)	43,78± 0,55	56,22 ± 0,55	9,5	1,5 7	76,15 ± 0,07	62,81 ± 0,06	49,64 ± 0,46	50,36 ± 0,46	9,2	1,5 2	85,82 ± 0,14	53,71 ± 0,75
650	20	1		81,45± 0,77	18,55 ± 0,77	10, 1	1,7 7	76,55 ± 0,07	63,39 ± 0,08	50,96 ± 0,51	49,04 ± 0,51	10, 5	1,7 1	85,35 ± 0,14	50,90 ± 0,11
800	10	1	1,052 (Glicina)	53,90± 0,49	46,10 ± 0,49	9,4	1,5 1	77,25 ± 0,07	62,14 ± 0,01	54,59 ± 0,27	45,41 ± 0,27	9,9	1,5 9	83,42 ± 0,14	54,87 ± 0,13
800	30	1		47,26± 0,36	52,74 ± 0,36	10, 2	1,6 0	78,65 ± 0,07	64,69 ± 0,05	50,10 ± 0,28	49,90 ± 0,28	9,2	1,4 9	85,12 ± 0,14	57,18 ± 0,28
500	10	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500	30	2	1,134 (Ureia)	58,75 ± 0,31	41,25 ± 0,31	5,9	2,5 1	78,15 ± 0,21	64,09 ± 0,18	84,43 ± 0,25	15,57 ± 0,25	9,1	1,5 1	80,75 ± 0,35	52,41 ± 0,48
650	20	2		88,84 ± 0,22	11,26 ± 0,22	12, 3	1,9 1	79,50 ± 0,14	61,39 ± 0,08	66,06 ± 0,65	33,94 ± 0,65	11, 7	1,7 9	77,98 ± 0,07	56,08 ± 0,14
800	10	2	0,956 (Glicina)	76,79 ± 0,19	23,21 ± 0,19	14, 2	2,3 2	76,45 ± 0,21	63,11 ± 0,04	71,50 ± 0,15	28,50 ± 0,15	11, 1	1,7 9	77,04 ± 0,21	57,96 ± 0,22
800	30	2		74,36 ± 0,53	25,64 ± 0,53	14, 5	2,2 1	79,05 ± 0,19	64,66 ± 0,17	65,43 ± 0,31	34,57 ± 0,31	11, 3	1,8 1	80,8 ± 0,14	53,79 ± 0,32

Os resultados foram modelados por regressão não linear, utilizando um polinômio de primeira ordem, de acordo com a Equação 16.

$$y = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.t + \beta_3.\phi + \beta_4.T.t + \beta_5.T.\phi + \beta_6.t.\phi \quad (16)$$

onde  $y$  é a variável de resposta (para HAp que corresponde a quantidade de hidroxiapatita; Cristalinidade e Tamanho de cristalito),  $\beta_n$  são os coeficientes de regressão, temperatura, tempo e razão red/ox são variáveis independentes. Os

resultados para cada combustível foram modelados separadamente. A Equação 16 foi examinada para cada variável dependente. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os valores de  $\rho$  foram calculados como estimadores de ajuste do modelo e significância estatística de cada coeficiente polinomial. O modelo examinado foi reduzido descartando-se coeficientes polinomiais não significativos com os maiores valores de  $\rho$  e os novos modelos foram reexaminados. Após a modelagem, a função de desejabilidade foi usada nos modelos preditivos para obter as condições otimizadas para o teor de hidroxiapatita. Para fins de validação, um novo conjunto de experimentos utilizando as condições ideais foi realizado. Os valores previstos pela função desejabilidade e os obtidos nas experiências de validação foram comparados diretamente.

### 3.4 Desenvolvimento do cimento endodôntico

A prospecção dos parâmetros ótimos e o desenvolvimento dos cimentos endodônticos foi conduzido em parceria com o Departamento de Odontologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. A Tabela 7, abaixo, apresenta a composição química quantitativa de cada cimento desenvolvido.

Tabela 7 - Composição química dos cimentos endodônticos desenvolvidos.

<b>Cimentos</b>	<b>Água Destilada (mL)</b>	<b>Glicerina (g)</b>	<b>CMC (g)</b>	<b>HAp (g)</b>	<b>CaSiO<sub>3</sub> (g)</b>	<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g)</b>	<b>Razão L/S</b>	<b>% Radiopacificador*</b>	<b>Peso total (g)</b>
<b>C1</b>	20,72	4,44	0,74	6,66	4,44	-	1,27	0	37
<b>C2</b>	20,72	4,44	0,74	5,55	3,33	2,22	1,27	25	37
<b>C3</b>	16,00	-	3,00	8,50	6,50	3,00	0,76	20	37
<b>C4</b>	16,00	-	4,00	7,50	6,00	3,50	0,76	26	37
<b>C5</b>	14,00	-	5,00	8,50	5,70	3,80	0,60	26	37
<b>C6</b>	14,00	-	5,50	7,00	6,50	4,00	0,60	30	37

Inicialmente, a água destilada foi mixada com a glicerina (quando houver), empregando um agitador magnético sob regime de 100 rpm e temperatura de 50°C. Em seguida, foi adicionada a carboximetilcelulose (CMC), após o período de 1h30, o resultado é a formação de um hidrogel viscoso e translúcido. A partir desse material base, foi adicionado hidroxiapatita (HAp) e silicato de cálcio

(CaSiO<sub>3</sub>) mantendo sob agitação de 100 rpm por 2h em um agitador mecânico Fisaton 712. As proporções e procedimentos foram adotados seguindo uma adaptação da metodologia dos autores (Barros, 2012;Teixeira, 2013; Farias, 2017).

Para a incorporação do agente radiopacificador, foi empregado o óxido de bismuto Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observando as recomendações da ISO 6876:2012, que estabelece o valor da radiopacidade do material endodôntico semelhante a massa de 3 mm de alumínio puro, que sugere a substituição de até 30% de peso da fase cerâmica.

### 3.5 Caracterizações do cimento endodôntico

#### 3.5.1 Difractometria de raios X

Os cimentos desenvolvidos foram caracterizados por difração de raios X para certificação das fases e controle de qualidade do produto. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2 Phaser. A varredura foi realizada na região de  $10 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , empregando velocidade de 0,016°/min e uma radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente. Para a análise qualitativa das fases cristalinas foi empregado o software X'Pert High Score Plus (PANalytical, The Netherlands) utilizando o banco de dados do *Powder Diffraction File* (PDF-2).

#### 3.5.2 Fluidez e escoamento

O teste de escoamento foi realizado conforme as especificações da norma ISO 6876-2012. Um volume total de 10 g de cimento foi espatulado e colocado no centro de uma placa de vidro. Utilizou-se um paquímetro digital para verificar a altura ou largura formada pelos cones dos cimentos. A referida norma recomenda o valor de escoamento horizontal de 20 mm. A Figura 17 ilustra o referido ensaio.



Figura 17 - Ensaio de escoamento vertical aplicado aos cimentos.

O teste de fluidez proposto por (Barros *et al.*, 2012) foi realizado a partir da tomada de 1 g do cimento, espatulado e colocado em uma seringa plástica de 3 mL. Após 5 minutos do início da espatulação, é feito o procedimento de ejetar o material pela seringa em uma placa de vidro. A Figura 18 ilustra parte do protocolo adotado.



Figura 18 - Análise da fluidez dos cimentos desenvolvidos.

### 3.5.3 Tempo de presa

Para a determinação do tempo de presa dos cimentos, o preparo das amostras e determinação do tempo de presa foi realizado seguindo as especificações nº 57 da ANSI/ADA. Os cimentos espatulados foram imediatamente vertidos em anéis metálicos de 10 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura. A Figura 19 ilustra o material empregado para a análise.



Figura 19 - Anéis metálicos usados na determinação do tempo de presa.

Foram utilizados 3 corpos de prova para cada cimento. Os corpos de prova foram mantidos em estufa a  $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  de temperatura e  $95\% \pm 5\%$  de umidade durante a realização do teste. Após 180 segundos do início da espatulação, as amostras foram submetidas a marcação com pressão vertical empregando as agulhas de Gilmore de massa 113,4g.

### 3.5.4 Análise do pH

A análise do pH dos cimentos foi realizada utilizando-se um pHmetro digital Akso® de eletrodo substituível. A calibração do equipamento foi realizada a partir de medições em triplicata de solução de fluido corporal simulado (SBF), que possui pH aproximadamente de 7,3.

Para a aferição do pH das amostras, utilizou-se a medida de 0,20g de cada cimento para 20mL de água deionizada. Após o contato dos produtos na água por 1 dia, foi aferindo o valor do pH da água que ficou em contato de cada amostra.

### 3.5.5 Análise radiográfica

Foram preparados elementos dentários, que foram cedidos pelo Banco de Dentes humanos do Departamento de Odontologia da UEPB - Campus I, os quais foram seccionados longitudinalmente. A partir disso, foram realizadas cavidades classe II de Black nos elementos dentários com broca e motor de alta rotação e, posteriormente, cada grupo recebeu um dos compósitos em suas cavidades. As Figuras 20 e 21 explicitam, respectivamente, a preparação das cavidades classe II de Black e os dentes já seccionados.



Figura 20 - Preparação das cavidades classe II de Black.



Figura 21 - Dentes seccionados e com preparação das cavidades.

Para a realização das imagens radiográficas utilizou-se um aparelho de raios X da marca Gnatus®, com angulação de 90°, tempo de exposição de 0,32



ms (milissegundos), auxiliado por um posicionador radiográfico e películas radiográficas oclusais, seguindo a normativa ISO 6876:2012.

Os valores de radiopacidade foram obtidos por meio da metodologia adaptada proposta por Viapiana (Viapiana *et al.*, 2014). Assim, foi feita leitura da densidade radiográfica (DR) na região da aplicação do cimento, com auxílio do software Image Tool 3.0. A Figura 22 evidencia as radiografias obtidas a partir do ensaio supracitado.



Figura 22 - Radiografia dos cimentos endodônticos.

Neste software, as densidades radiográficas foram limitadas entre 0 e 250 pixel. Para o valor 0, o pixel representava total radiolucidez (preto) e 250 pixel total radiopacidade (branco). A radiopacidade das amostras foram estimadas por meio da padronização das amostras radiografadas junto a uma escada padrão de alumínio, que é um procedimento empregado em odontologia forense (Aquino *et al.*, 2019). Os valores utilizados como padrão estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Densidade Radiográfica dos degraus da escada de alumínio (pixel). VIAPIANA *et al.* (2014).

Degrau da escada de alumínio (mm)	Densidade Radiográfica (pixel)
1	36,66
2	70,30
3	93,90
4	114,36
5	131,83
6	146,02
7	159,27
8	170,07
9	179,61

### 3.5.6 Solubilidade

Para a avaliação dessa propriedade, foi adotado o procedimento apresentado na norma ISO 6876-2012. As amostras de cada cimento foram produzidas em forma de discos (12x6 mm), a partir de um tempo maior do que 50% do tempo de presa, e podem ser observadas a partir da Figura 23.



Figura 23 - Amostra do cimento endodôntico empregado para análise da solubilidade.

Os corpos de prova dos cimentos foram colocados em recipientes plásticos cilíndricos, contendo 50 mL de fluido corporal simulado (SBF), que possui concentrações iônicas semelhantes às do plasma sanguíneo humano, suspensos por fios de nylon. A Figura 24 evidencia as amostras em imersão no SBF.



Figura 24 - Ensaio de solubilidade das amostras em SBF.

Os recipientes foram mantidos à temperatura ambiente durante o período de sete dias. Após esse período, foram removidos do líquido, secados em estufa a 37 graus e analisados. A solubilidade, conforme a norma supracitada, é definida como a diferença entre a massa inicial ( $M_i$ ) e a massa final ( $M_f$ ) de um dado corpo de prova, expressa em porcentagem e que o cimento endodôntico não deve perder mais que 3% da sua massa.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização da hidroxiapatita obtida da síntese por combustão

#### 4.1.1 Difratometria de raios X

As Figura 25 e 26 evidenciam, respectivamente, os padrões difratométricos das amostras obtidas pela síntese por combustão da solução empregando a ureia como combustível com variação do pH em 1 e 2, enquanto as Figura 27 e 28 evidenciam os padrões difratométricos das amostras empregando a glicina como combustível com variação do pH em 1 e 2 respectivamente.

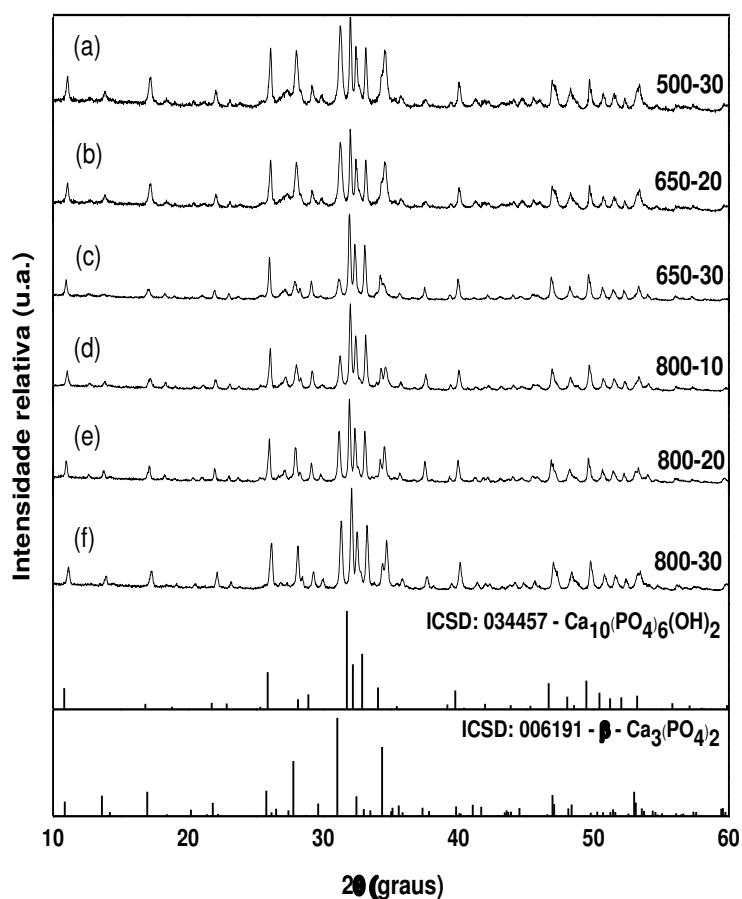


Figura 25 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando ureia com pH 1: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min.

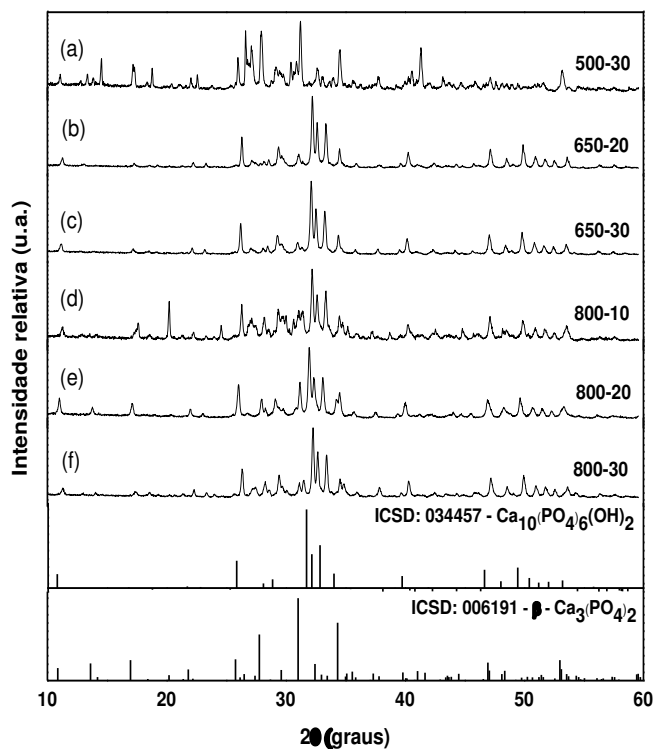


Figura 26 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando ureia com pH 2: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min

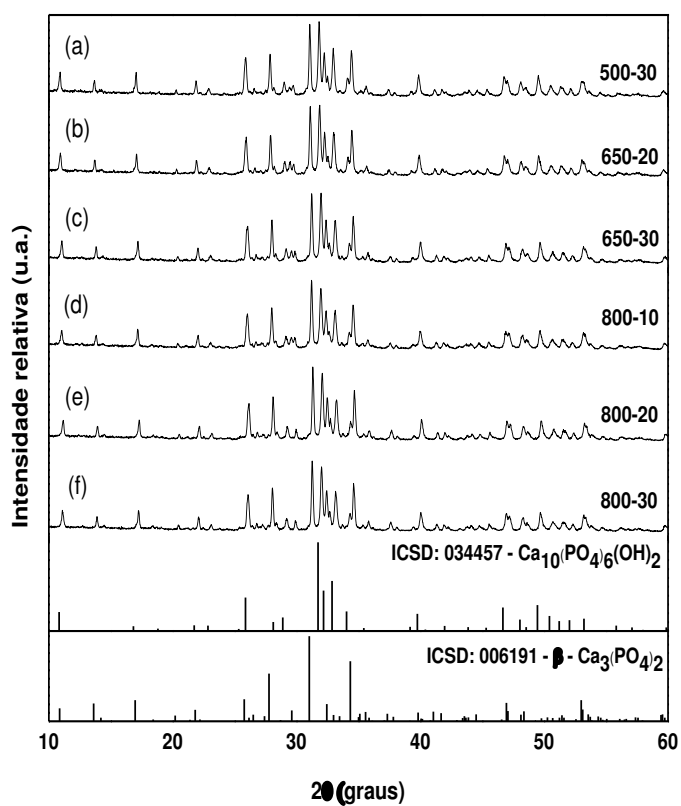


Figura 27 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando glicina com pH 1: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min.

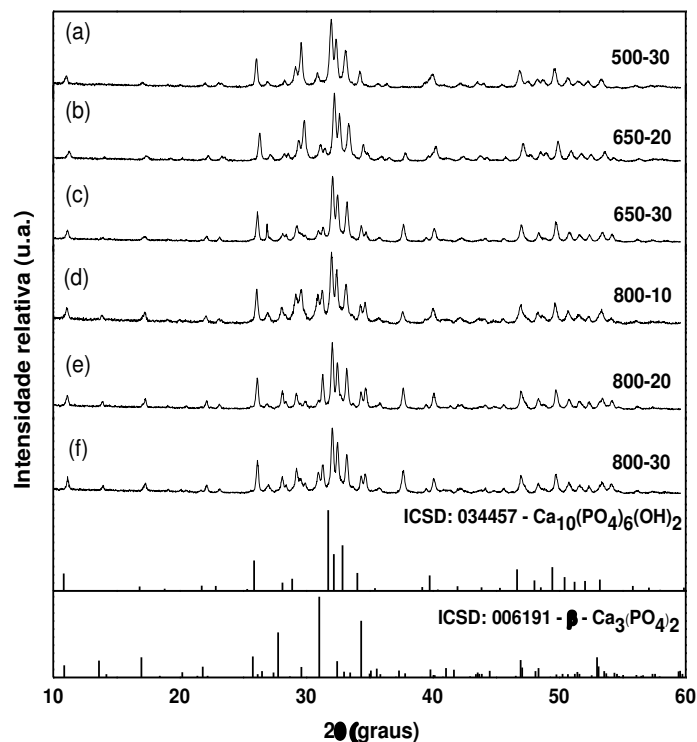


Figura 28 - Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão empregando glicina com pH 2: a) 500°C por 30 min, b) 650°C por 20 min, c) 650°C por 30 min, d) 800°C por 10 min, e) 800°C por 20 min, f) 800°C por 30 min.

Além de todas as condições acima ensaiadas e caracterizadas, as condições referentes a 500°C por 10 e 20 min; e 650°C por 10 min, também foram investigadas. No entanto, independente do pH 1 ou 2, essas condições não entraram em combustão. Os difratogramas das amostras que foram sintetizadas com o mesmo combustível apresentaram-se semelhantes. A única curva que se afastou desse comportamento foi a amostra da Figura 26-a, comparada com as da Figura 25 e as demais da Figura 26, onde os picos entre os ângulos de difração  $25^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  se apresentaram mais intensos.

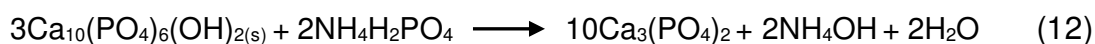
A partir da análise das curvas das Figura 25-28, é possível observar a formação da hidroxiapatita, que é atestada pelas presenças picos principais de difração nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $31,77^\circ$ ,  $32,90^\circ$  e  $33,02^\circ$  que harmonizam com os índices de Miller de (2 2 1) ( $d = 2,81 \text{ \AA}$ ), (-2 2 2) ( $d = 2,77 \text{ \AA}$ ) e (-3 6 0) ( $d = 2,71 \text{ \AA}$ ) do padrão difratométrico de referência (ICSD: 034457). Além desta, também foi identificado a presença de uma fase cristalina acompanhada da hidroxiapatita, com razão Ca/P = 1,5, o fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP). A formação dessa fase pode ser evidenciada pelos picos principais de difração nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $21,87^\circ$ ,  $27,76^\circ$  e  $31,02^\circ$  que harmonizam com os índices de Miller de (0 2 4) ( $d = 4,06 \text{ \AA}$ ),

(2 1 4) ( $d = 3,21 \text{ \AA}$ ) e (0 2 10) ( $d = 2,88 \text{ \AA}$ ) do padrão difratométrico de referência (ICSD: 006191).

O  $\beta$ -TCP associada à hidroxiapatita obtida por combustão também foi observada em outros estudos (Sasikumar e Vijayaraghavan, 2010; Canillas *et al.*, 2017). A presença de íons carbonato na atmosfera da mufla, conforme descrito nas reações de formação da HAp, reduz a estabilidade térmica do referido fosfato, resultando na sua decomposição e levando a formação do fosfato tricálcico como segunda fase, conforme relatado por Ślósarczyk em seu estudo (Ślósarczyk, Paszkiewicz e Paluszkiewicz, 2005). A reação que descreve esse fenômeno está descrita como segue na Equação 11:



Uma rota alternativa que explica o surgimento dessa segunda fase seria pela hidrólise direta da hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP em condições de síntese onde o pH é menor do que 7 (Jang *et al.*, 2015). De acordo com isso, a Equação 12 descreve a possibilidade de formação do fosfato tricálcico.



Diante do exposto, nas Tabelas 9-12, estão descritos os valores da cristalinidade dos produtos obtidos.

Tabela 9 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando ureia e pH=1.

Amostra	Cristalinidade (%)	
	Região cristalina	Região amorfa
500-30	76,1	23,9
650-20	76,6	23,4
650-30	78,2	21,8
800-10	77,3	22,7
800-20	77,2	22,8
800-30	78,7	21,3

Tabela 10 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando ureia e pH=2.

Amostra	Cristalinidade (%)	
	Região cristalina	Região amorfa
500-30	78,0	22,0
650-20	79,4	22,6
650-30	81,8	18,2
800-10	76,3	23,7
800-20	77,7	22,3
800-30	80,7	19,3

Tabela 11 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando glicina e pH=1.

Amostra	Cristalinidade (%)	
	Região cristalina	Região amorfa
500-30	85,9	14,1
650-20	85,4	14,6
650-30	84,5	15,5
800-10	83,3	16,7
800-20	85,7	14,3
800-30	85,0	15,0

Tabela 12 - Percentual de região cristalina e amorfa em função das diferentes temperaturas de processamento empregando glicina e pH=2.

Amostra	Cristalinidade (%)	
	Região cristalina	Região amorfa
500-30	80,4	19,6
650-20	77,9	22,1
650-30	82,6	17,4



800-10	77,4	22,6
800-20	82,5	17,5
800-30	80,7	19,3

O valor médio de fração cristalina das amostras obtidas utilizando a ureia como combustível com pH 1 e 2 foi de  $78 \pm 1,71\%$ . De maneira análoga, para as amostras produzidas com glicina, a fração cristalina foi de  $82,60 \pm 2,95\%$ . Esses valores são compatíveis com os reportados na literatura (Kavitha *et al.*, 2015). Em comparação com outro método de obtenção por via úmida que é preferencialmente adotado em empresas, ou seja, o método de precipitação, verifica-se que o maior valor de cristalinidade que foi obtido, mesmo após calcinação, foi de 72% (Pang e Bao, 2003).

Além da morfologia das partículas, a cristalinidade é uma propriedade que altera o índice de dissolução do biomaterial (Bandyopadhyay *et al.*, 2015). Logo, percebe-se que é uma das propriedades fundamentais para aplicações biomédicas, como cimentos odontológicos ou outras aplicações que contemplem a proposta de regeneração óssea. É desejável valores de cristalinidade acima de 80% (Conz *et al.*, 2010) para o referido propósito.

As Figuras 29 e 30 evidenciam o tamanho cristalito médio de cada fase cristalina em função do tipo de combustível e pH da solução.

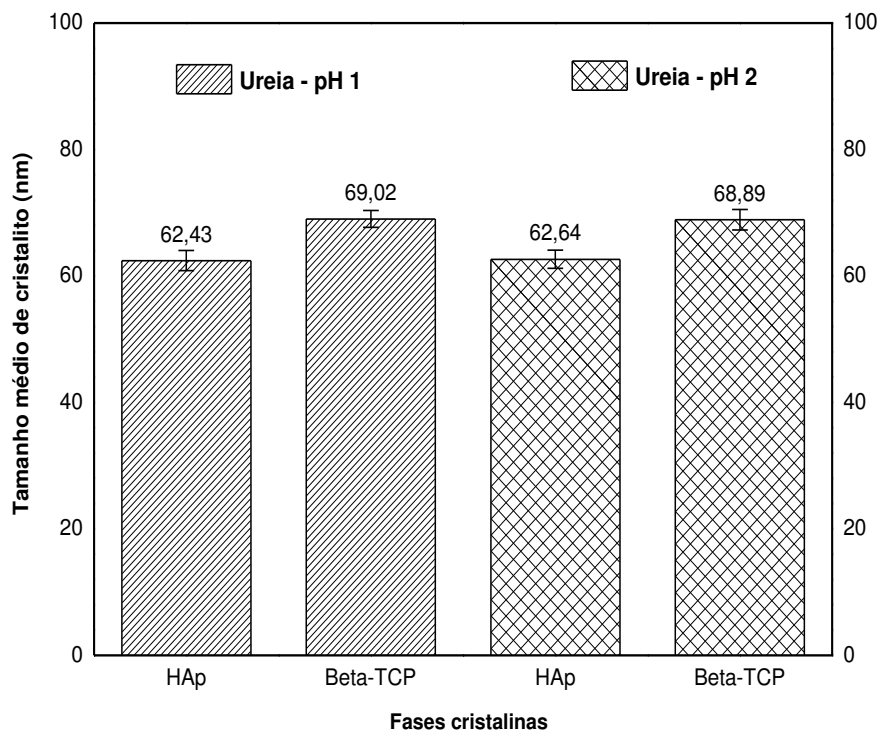


Figura 29 - Tamanho médio dos cristallitos das fases presentes empregando a ureia como combustível para diferentes valores de pH.

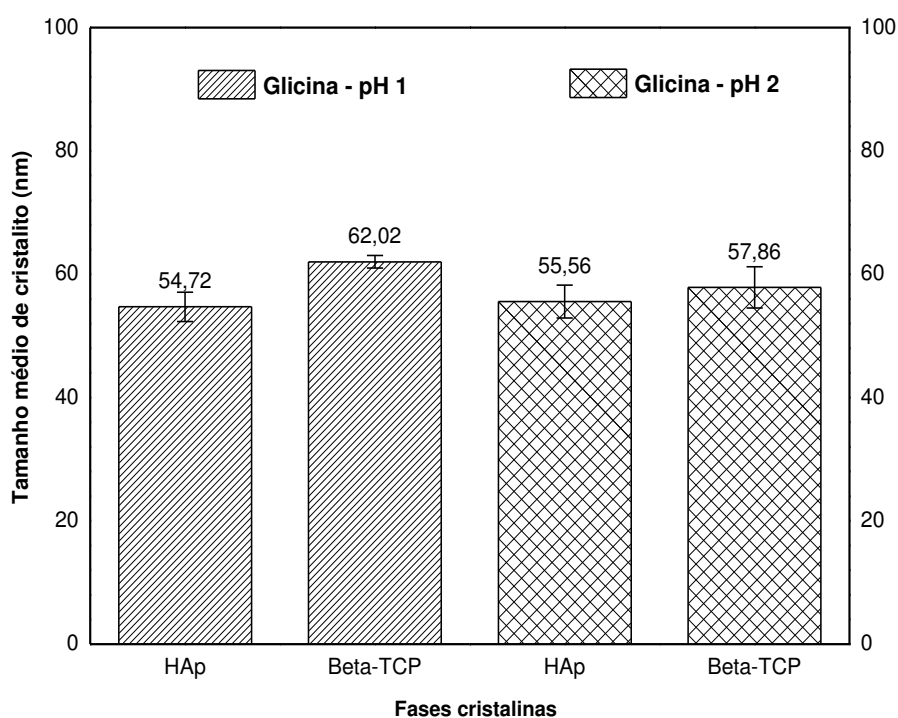


Figura 30 - Tamanho médio dos cristallitos das fases presentes empregando a glicina como combustível para diferentes valores de pH.

De maneira geral, foi observado que o uso da glicina como combustível, verificado na Figura 30, produziu menores valores de tamanho de cristalito das

fases. Semelhante comportamento também foi observado em diversos trabalhos (Ghosh *et al.*, 2008; Sasikumar e Vijayaraghavan, 2010). Essa resposta também é esperada desde que a relação Ca/P se mantenha durante a síntese, o que também foi relatado em estudos recentes (Ebrahimi e Botelho, *et al.*, 2017; Dorozhkin, 2017).

#### 4.1.2 Refinamento de fases cristalinas pelo método de Rietveld

A composição quantitativa de fases está evidenciada a seguir nas Tabelas 13-16 com os resultados extraídos do refinamento de Rietveld.

Tabela 13 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando ureia como combustível e pH 1.

Amostra	Composição das fases (% m/m)		Fatores - R				
	HAp	$\beta$ -TCP	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>b</sub>	GOF
500-30	43,78	56,22	9,52	6,05	6,58	6,36	1,57
650-20	81,45	18,55	10,05	5,66	7,46	8,06	1,77
650-30	77,30	22,70	9,41	6,27	7,01	6,38	1,50
800-10	53,90	46,10	9,43	6,22	7,01	6,86	1,51
800-20	43,18	56,82	9,67	6,25	6,89	5,99	1,61
800-30	47,26	52,74	10,23	6,38	7,90	7,70	1,60

Tabela 14 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando ureia como combustível e pH 2

Amostra	Composição das fases (% m/m)		Fatores - R				
	HAp	$\beta$ -TCP	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>b</sub>	GOF
500-30	58,75	41,25	5,88	6,05	10,98	13,01	1,51
650-20	88,84	11,26	12,33	6,43	9,36	9,40	1,91
650-30	89,25	10,75	13,93	6,48	10,72	11,55	1,70
800-10	76,79	23,21	14,21	6,12	9,48	10,33	1,55
800-20	63,78	36,22	8,63	5,82	6,69	6,57	1,48
800-30	74,36	25,64	14,47	6,54	10,93	11,00	1,61

Tabela 15 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando glicina como combustível e pH 1.

Amostra	Composição das fases (% m/m)		Fatores - R				
	HAp	$\beta$ -TCP	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>b</sub>	GOF
500-30	49,64	50,36	9,22	6,05	6,59	5,90	1,52
650-20	50,96	49,04	10,45	6,11	7,07	6,42	1,71
650-30	58,57	41,43	9,87	6,17	6,86	6,19	1,59
800-10	54,59	45,41	9,96	6,25	6,87	6,22	1,59
800-20	47,10	52,90	8,51	6,27	6,31	5,37	1,35
800-30	50,10	49,90	9,16	6,12	6,84	6,20	1,49

Tabela 16 - Composição quantitativa em massa das fases cristalinas utilizando glicina como combustível e pH 2

Amostra	Composição das fases (% m/m)		Fatores - R				
	HAp	$\beta$ -TCP	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>b</sub>	GOF
500-30	84,43	15,57	9,13	6,01	6,83	6,53	1,51
650-20	66,06	33,94	11,68	6,51	9,09	9,27	1,79
650-30	85,27	14,73	10,36	6,27	7,26	7,01	1,65
800-10	71,50	28,50	11,10	6,17	8,05	8,19	1,79
800-20	63,37	36,63	8,06	6,37	6,02	5,44	1,26
800-30	65,43	34,57	11,30	6,24	8,25	8,58	1,81

Conforme verificado nos difratogramas de todas as amostras a manifestação de uma fase cristalina acompanhada da hidroxiapatita faz com que seja necessária uma quantificação mássica de cada uma. É importante ressaltar o surgimento não programado dessa fase, não deve causar maiores problemas para a proposta que foi referida como aplicação em cimento endodôntico. Isso decorre do amplo uso do fosfato tricálcico para a utilidade supracitada, conforme relatado em vários estudos (Debelian e Trope, 2016; Oltra *et al.*, 2017). Portanto, o material com a presença desses dois fosfatos de cálcio com diferentes razões Ca/P, em proporção adequada em concomitância com os requerimentos da aplicação, pode conferir características únicas à proposta desse trabalho.

Com respeito a formação da fase proposta na metodologia, pelo exposto nas Tabelas 13-16, há uma discreta tendência de apontar que as amostras sintetizadas com temperatura de 800°C e o pH = 1 não favoreceram à formação de maior quantidade global de HAp. Como a aplicação de um cimento endodôntico requer estabilidade e menor dissolução possível em meio biológico, podemos

indicar que os melhores resultados são os que apresentam maior fração mássica do fosfato de cálcio com  $\text{Ca/P} = 1,67$ , ou seja: 650-20 e 650-30, da Tabela 14, com 88,84 e 89,25% de HAp, respectivamente, além da amostra 650-30, da Tabela 16, com 85,27% de HAp. Em outro estudo (Nery *et al.*, 1992), os autores comprovaram que a melhor resposta in vivo foi da composição 85% HAp e 15%  $\beta$ -TCP.

Os parâmetros estruturais da hidroxiapatita calculados no refinamento para as amostras da Tabela 14 foram: 650-20  $a = 9,4747 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,3601 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9054 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120,40^\circ$ , volume de célula unitária= 1092,468 e densidade = 3,319 g/cm<sup>3</sup>; 650-30:  $a = 9,4222 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,8444 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8880 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120,00^\circ$ , volume de célula unitária= 1059,173 e densidade = 3,163 g/cm<sup>3</sup>. Para a amostra 650-30 da Tabela 11:  $a = 9,5403 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,0060 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9977 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 119,80^\circ$ , volume de célula unitária= 1100,979 e densidade = 3,433 g/cm<sup>3</sup>.

Pelo alongamento do parâmetro  $b$ , é possível sugerir que esta fase cristalizou-se no sistema monoclinico  $P 2_1/b$ . Para comparação, os valores teóricos obtidos da ficha (ICSD: 034457) que foi usada para a identificação dessa fase foram:  $a = 9,4214 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,8428 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8814 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , volume de célula unitária = 1057,096 e densidade = 3,150g/cm<sup>3</sup> (Elliott, Mackie e Young, 1973).

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos pós sintetizados por combustão foi realizada para todas as amostras. No entanto, conforme citado neste trabalho, não é possível distinguir com facilidade a microestrutura quando o material sintetizado contém HAp e  $\beta$ -TCP (Dorozhkin, 2015). Dessa forma, para evitar redundâncias, serão destacadas, a seguir, as micrografias das amostras que continham maior fração mássica de HAp, ou seja, as mesmas amostras evidenciadas no item subsequente. A Figura 31 expõe as microestruturas dos pós obtidos a 650°C por 20 minutos e 30 minutos utilizando ureia com pH=2 e a 650°C por 30 minutos utilizando glicina com pH=2.

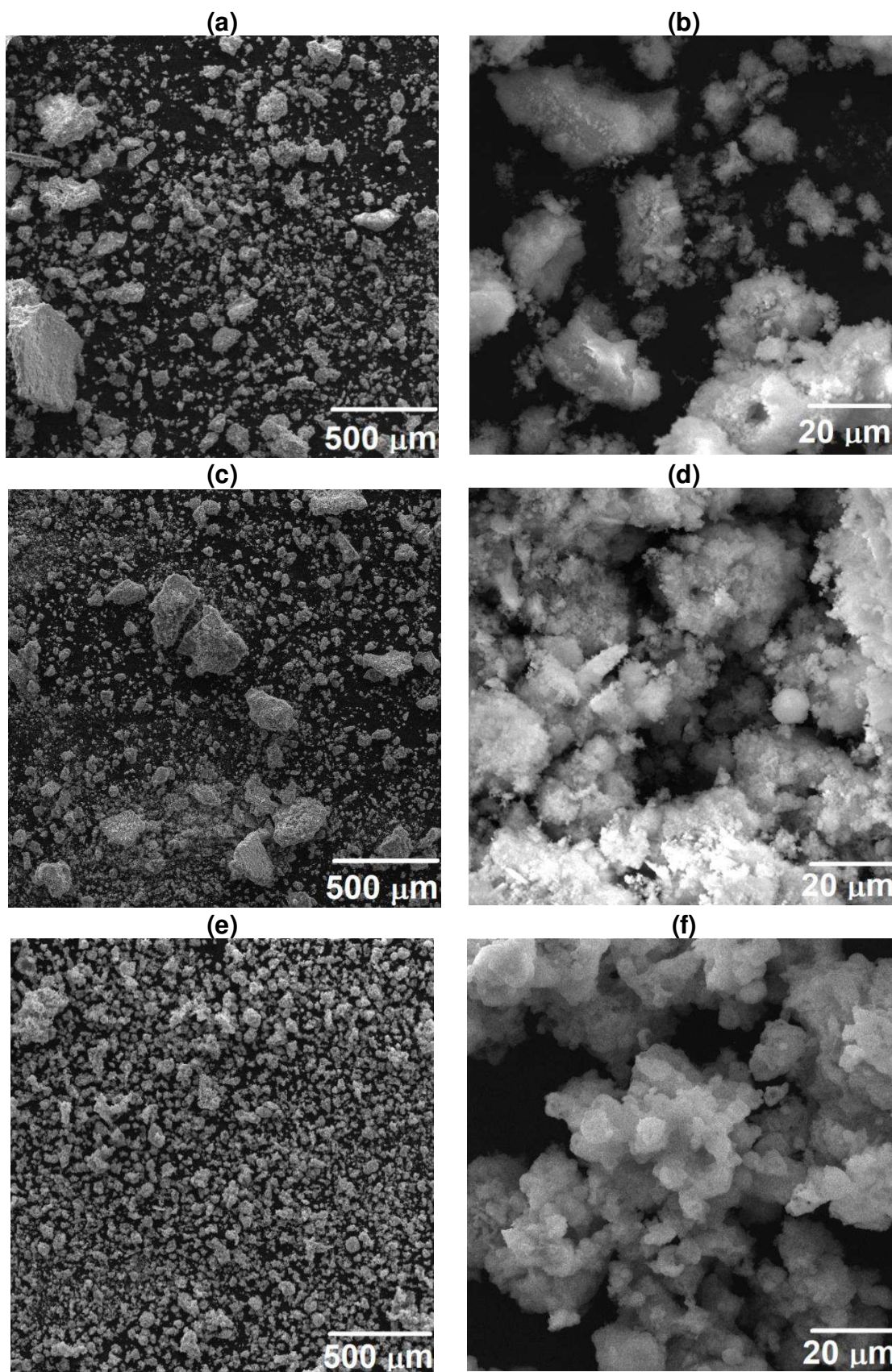


Figura 31 - Microestruturas dos pós obtidos a 650°C por 20 minutos (a) 100x e (b) 2000x e 30 minutos (c) 100x e (d) 2000x utilizando ureia com pH=2 e a 650°C por 30 minutos utilizando glicina com pH=2 (e) 100x e (f) 2000x.

Conforme exposto, não houve mudanças significativas na microestrutura, mesmo nas amostras que foram suprimidas, ainda que este trabalho tenha investigado a influência do pH, temperatura da mufla e tempo de reação. Aglomerados com diferentes tamanhos foram observados na estrutura, o que é um caso esperado, uma vez que a técnica por via úmida depende do mecanismo de nucleação-agregação-crescimento (Yelten e Yilmaz, 2017).

O tamanho submicrométrico das partículas e hábito equiaxial, compatível com a elevada cristalinidade dos produtos obtidos por combustão, também foi reportado em outros estudos (Arsad, Lee e Hung, 2011; Ramakrishnan *et al.*, 2013; Prakasam *et al.*, 2015). Em todas as amostras, também não foi possível a distinção de fases cristalinas, ou seja, a atribuição de uma morfologia para a HAp e para o  $\beta$ -TCP.

Morfologia e tamanhos das partículas de HAp sintetizadas pelo método de combustão dependem dos vários parâmetros. A temperatura máxima, ou seja, temperatura mais alta gerada na combustão, afeta diretamente as características do pó sintetizado. Demais parâmetros de reação como a natureza do combustível, a relação combustível e oxidante além da temperatura inicial do forno são fatores que afetam as propriedades do produto. Outra característica importante neste processo é a prevenção do crescimento excessivo de partículas através do resfriamento efetivo do produto através da evolução dos gases durante o processo de combustão (Yelten e Yilmaz, 2017).

É conhecido que existam alterações morfológicas das partículas de hidroxiapatita com a proporção de ureia para  $\text{HNO}_3$  (Wijesinghe *et al.*, 2017). Nesse estudo, as partículas em forma de agulhas foram formadas quando a relação entre o combustível e o ácido nítrico é próximo de 1. Isso se deve à oxidação completa do combustível, por consequência, liberando mais energia durante o processo. Além disso, a acidez da solução aumenta fortemente com o aumento da quantidade de  $\text{HNO}_3$  e a reatividade dos íons fosfato diminui.

#### 4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A seguir, estão evidenciados os espectrogramas das amostras obtidas por combustão empregando o combustível ureia e o pH = 2. Os demais resultados envolvendo o combustível glicina com pH = 1 e 2 e ureia com pH = 1 foram

suprimidos do trabalho com o propósito de evitar redundâncias, já que apenas fases com fosfato de cálcio foram identificadas e discutidas no item 4.1.1 referente a difração de raios X. Como o propósito da caracterização supracitada é identificar os grupos funcionais contidas nas amostras, o lote escolhido para a apresentação nesse trabalho compreendeu no conjunto de experimentos que continha a amostra com maior quantidade do material de interesse, ou seja, a hidroxiapatita.

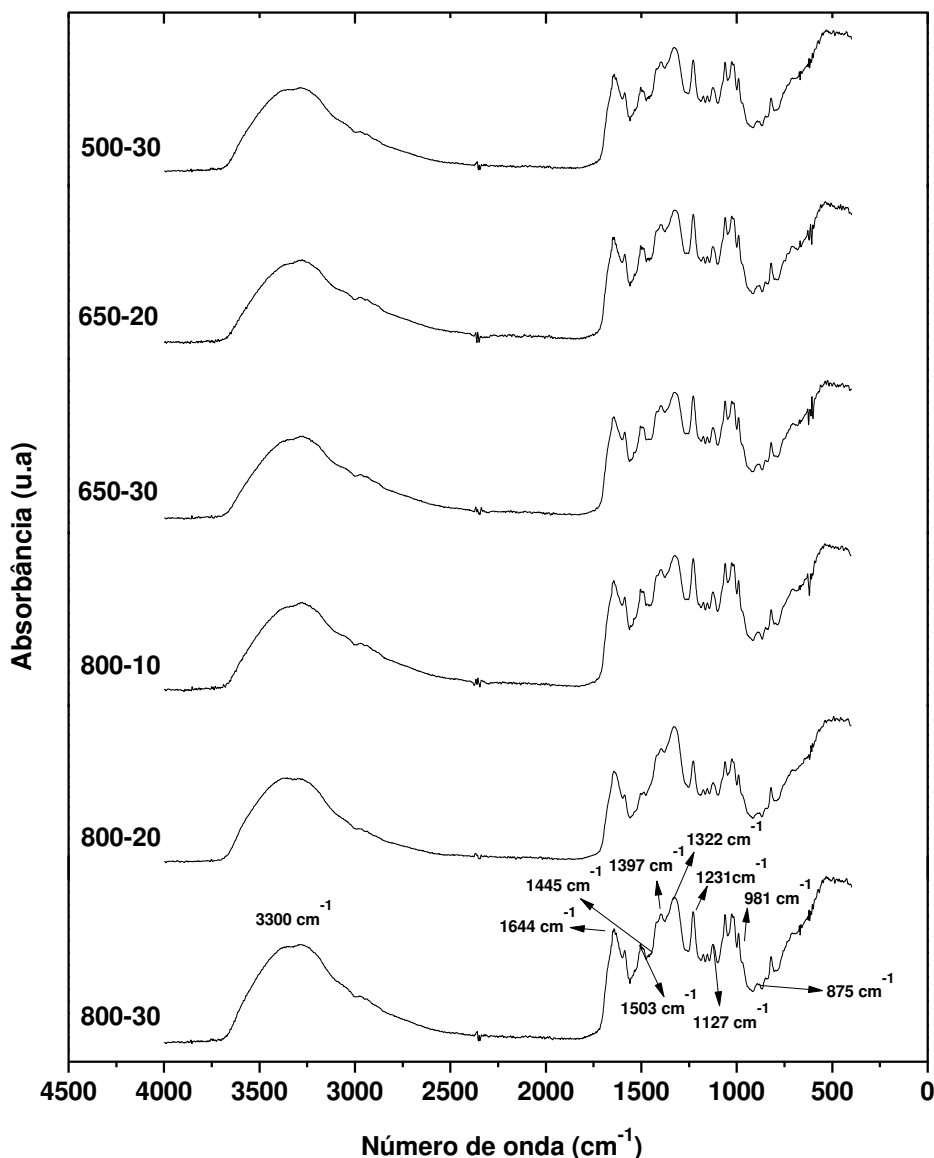


Figura 32 - Espectros na região do infravermelho com reflexão total atenuada das amostras obtidas por combustão empregando ureia com pH = 2 para as diferentes temperatura e tempo de reação.

Com respeito aos espectrogramas da Figura 32, foi possível observar que não houveram diferenças significativas entre as curvas. Foi identificado uma banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  que é característica da vibração de alongamento do grupo



estrutural OH da hidroxiapatita e outra banda na região de  $1644\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibrações de flexão do OH em água fracamente ligada (Batista *et al.*, 2016).

Vibrações de alongamento assimétricas ( $\nu_3$ ) e simétricas ( $\nu_1$ ) da ligação P-O em  $\text{PO}_4^{3-}$ , são as responsáveis pelas bandas em  $1231\text{--}1127\text{ cm}^{-1}$  e  $981\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Fowler, 1974; Cahpo, Casciani e Condrate, 1998). As bandas características de vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) e de flexão fora do plano da ligação C-O referente ao grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  na hidroxiapatita carbonatada (CHAp) são observadas em  $1503\text{--}1322\text{ cm}^{-1}$  e  $875\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Ren, Ding e Leng, 2014). A banda  $\nu_3$  a  $1445\text{ cm}^{-1}$  é também conhecida como uma impressão digital para a identificação da hidroxiapatita carbonatada do tipo B (Chanpimol *et al.*, 2017), que ocorre quando parte dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  na estrutura cristalina são substituídos por íons  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Os produtos obtidos por combustão descritos nesse trabalho podem ser descritos mais adequadamente, do ponto de vista de fases cristalinas, como um material bifásico da apatita carbonatada e  $\beta$ -fosfato tricálcico. O leitor deve notar que na maior parte desse trabalho a fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  é empregada para representar a apatita estequiométrica resultante da reação de combustão. Em trabalhos da literatura (Sasikumar e Vijayaraghavan, 2008; Ghosh *et al.*, 2010; Varma *et al.*, 2016) houveram apontamentos que a apatita carbonatada foi obtida por reação de combustão em solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , mesmo sem adição intencional de qualquer fonte de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Assim, frente a confirmação da presença desses grupos funcionais, é admissível que a fórmula química da apatita obtida por combustão possa ser escrita como segue:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ , onde:  $(0 < x < 2)$ . Nesse caso, o produto obtido torna-se particularmente interessante, visto que essa composição é mais semelhante com a apatita biológica do que com o mesmo composto estequiométrico. O fosfato de cálcio encontrado em ossos e dentes tem fórmula aproximada que é descrita como segue:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ , onde:  $(0 < x < 2)$ , incluindo os átomos ou grupos substituintes, como, por exemplo,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  substituem  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; e  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  podem substituir o grupamento  $\text{OH}^-$  (Berzina-Cimdina e Borodajenko, 2012).

No entanto, embora a composição real do material seja mais próxima à fórmula química:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ , para evitar confusões, ainda será empregado a terminologia da apatita estequiométrica, ou seja,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

#### 4.1.5 Análise da regressão da síntese por combustão

A Tabela 17 apresenta os modelos obtidos após a regressão não linear e a análise de variância.

Tabela 17 - Modelagem de processos e análise de variância.

	Quantidade HAp (Ureia)	Cristalinidade (Ureia)	Tamanho de cristalito (Ureia)	Quantidade HAp (Glicina)	Cristalinidade (Glicina)	Tamanho de cristalito (Glicina)
<b>Intercept</b>	-502,16	-206,47	-181,70	-168,53	-209,57	-126,17
<b>Temperatura (T)</b>	0,884	0,342	0,306	0,280	0,310	0,295
<b>Tempo (t)</b>	12,081	10,91	8,36	18,37	10,02	5,12
$\phi_e$	275,32	-15,79	-2,19	-27,89	-28,98	-36,96
<b>T x t</b>	-0,009	-0,13	-0,01	-0,012	-0,013	-0,009
<b>T x <math>\phi_e</math></b>	-0,480	0,033	0,005	0,051	0,092	-0,017
<b>Tempo x <math>\phi_e</math></b>	-4,056	-0,061	-0,059	-8,97	0,859	2,03
<b>R<sup>2</sup></b>	77,75	93,46	94,54	94,72	94,03	94,67
<b>AdjR<sup>2</sup></b>	65,55	90,44	92,41	92,28	91,26	92,21
<b>F<sub>calc</sub></b>	4,95	30,98	37,62	38,87	34,06	38,49
<b>F<sub>calc</sub>/F<sub>tabulado</sub><sup>1</sup></b>	1,70	10,64	12,92	13,36	11,70	13,23
<b><math>\rho</math></b>	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

<sup>1</sup>F<sub>tabulado</sub> = 2,91

Analisando a Tabela 17, percebe-se que todos os modelos apresentaram um coeficiente de correlação acima de 90%, com exceção do conteúdo de HAp utilizando uréia. Além disso, todos os modelos foram significativos ( $\rho < 0,05$ ) porque o valor F calculado é superior ao F tabulado (2,91). Assim, os resultados revelam que os modelos foram um bom ajuste para os dados experimentais e, portanto, descreva de maneira confiável os fenômenos de síntese.

Devido ao alto valor do teste de Fisher, os modelos também tendem a ser preditivos. As análises matemáticas adicionais revelaram que o termo de interação temperatura x tempo é o melhor preditor, por exibir maior valor de F, para todos os modelos. Entretanto, os termos com razão red/ox ( $\phi_e$ ) apresentaram

os maiores valores de  $\rho$  ( $\rho > 0,1$ ) e, portanto, foram excluídos dos modelos. Após exclusão dos termos de maior valor  $\rho$  dos polinômios e consequente reexame, os modelos para todas as respostas são apresentados nas Equações 13 a 18. Nesses novos modelos, todos os termos foram significativos para a ( $\rho < 0,05$ ).

$$\text{HAp (Ureia)} = -172,289 + 0,311.T + 7,237.t - 0,009T.t, R^2=61,63 \quad (13)$$

$$\text{Cristalinidade (Ureia)} = -225,32 + 0,381.T + 10,12.t - 0,013T.t, R^2=93,42 \quad (14)$$

$$\text{Cristalito (Ureia)} = -184,32 + 0,311.T + 8,289.t - 0,01T.t, R^2=94,55 \quad (15)$$

$$\text{HAp (Glicina)} = -196,53 + 0,331.T + 9,371.t - 0,011T.t, R^2=82,93 \quad (16)$$

$$\text{Cristalinidade (Glicina)} = -238,66 + 0,402.T + 10,87.t - 0,013T.t, R^2=93,48 \quad (17)$$

$$\text{Cristalito (Ureia)} = -163,10 + 0,278.T + 7,153.t - 0,009T.t, R^2=94,48 \quad (18)$$

Em geral, os pós sintetizados nas temperaturas de 500 e 650°C, independentemente do combustível e da variação do pH, exibiram maior quantidade de hidroxiapatita em termos da fração mássica. Este fato pode ser confirmado pela inspeção das superfícies de resposta das Figuras 33 (a) e (b).

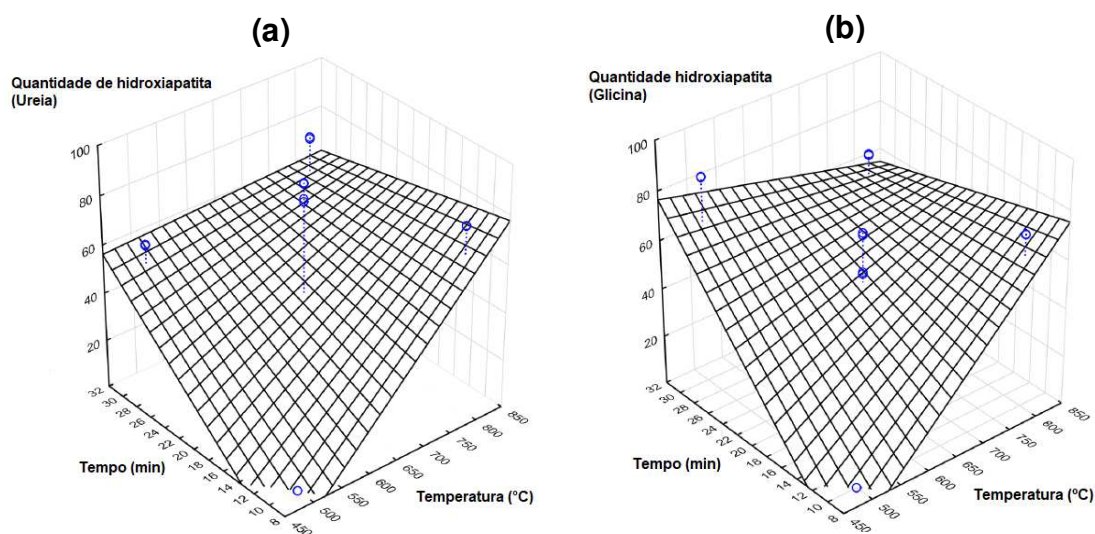


Figura 33 - Superfície de resposta: Quantidade de HAp (%) x Tempo x Temperatura.

Para a uréia como combustível, encontramos um pico do conteúdo de HAp a 650°C/20 min, enquanto que a glicina como combustível, um pico é encontrado a 500°C/30 min. O tempo que uma reação passa no nível máximo de combustão tem repercussões mais significativas no conteúdo de HAp. Esse

comportamento já foi discutido anteriormente e os resultados sugerem que a fase principal se decompõe na fase secundária, o fosfato tricálcico, reduzindo assim o conteúdo de HAp.

Nas Figura 34 (a) e (b), está evidenciado a superfície de resposta para valores de cristalinidade usando ureia e glicina, respectivamente.

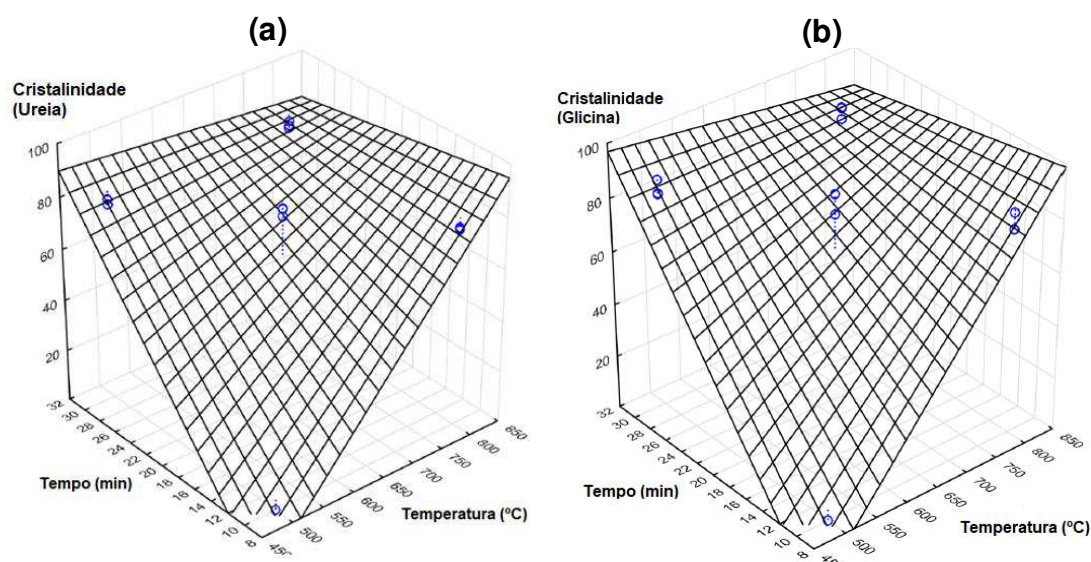


Figura 34 - Superfície de resposta: Cristalinidade (%) x Tempo x Temperatura.

Essa propriedade é crucial porque afeta diretamente a estabilidade e a solubilidade em um meio biológico que, por sua vez, altera a biodegradação e o comportamento *in vivo*. É possível verificar uma diferença sensível entre os valores de cristalinidade. A fração cristalina média das amostras obtidas usando a uréia como combustível, em ambas as razões red/ox foi de  $78 \pm 1,71\%$ . Da mesma forma, para as amostras produzidas com glicina, a fração cristalina foi de  $82,60 \pm 2,95\%$ . Ambos os valores são considerados satisfatórios, pois, em comparação com outros métodos para obter esse fosfato de cálcio, somente é possível atingir esses números após o tratamento térmico de calcinação.

Esses valores são compatíveis com os relatados na literatura (Varma *et al.*, 2016) e a diferença entre os valores pode estar associada à natureza do combustível. A cristalinidade das amostras aumentou com a redução no teor de água produzido pela síntese. Assim, a influência da temperatura é consideravelmente mais significativa que o tempo de reação.

As Figuras 35 (a) e (b) ilustram a superfície de resposta do tamanho do cristalito de HAp para ambos os combustíveis.

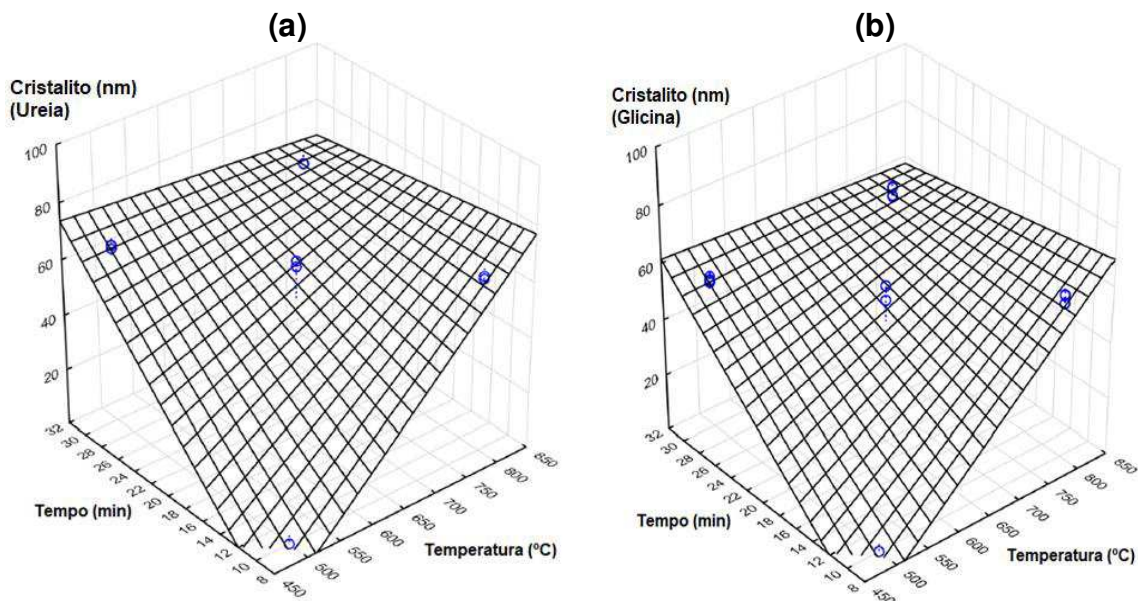


Figura 35 - Superfície de resposta: Cristalito (nm) x Tempo x Temperatura.

O tamanho do cristalito de HAp apresentou valores médios de aproximadamente 62 e 54 nm, usando uréia e glicina, respectivamente. Modelos de regressão revelam a dependência explícita dessa propriedade em relação à temperatura. Notavelmente, quanto maior a temperatura, maior o cristalito. O crescimento do cristal ocorre basicamente em dois estágios distintos de energia. Na primeira faixa de temperatura, até aproximadamente 400~700°C, o crescimento dos cristalitos é lento porque a nucleação é o mecanismo predominante. No segundo estágio, que corresponde a uma faixa de temperatura entre 700~1000°C, o crescimento dos cristais nucleados depende da difusão molecular e ocorre a uma taxa mais alta.

#### 4.1.6 Otimização da síntese por combustão

Os resultados da otimização são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Critérios para a otimização da síntese por combustão.

Fator	Limite inferior	Limite superior	Limite inferior desejável	Limite superior desejável	Fator ótimo previsto (Ureia)	Fator ótimo previsto (Glicina)	Parâmetros de validação dos experimentos
Temperatura (°C)	500	800	-	-	650	650	650
Tempo de reação	10	30	-	-	30	30	30
Razão Red/Ox (Ureia)	1,255	1,134	-	-	1,134	-	1,134
Razão Red/Ox (Glicina)	1,052	0,956	-	-	-	0,956	0,956
Respostas	Limite inferior	Limite superior	Limite inferior desejável	Limite superior desejável	Respostas previstas	Respostas previstas	Validação dos resultados
Quantidade de hidroxiapatita (Ureia)	0	100	0,0	1,0	83,29	-	89,25
Quantidade de hidroxiapatita (Glicina)	0	100	0,0	1,0	-	82,33	85,27
<i>Desirability</i>	-	-	-	-	0,84	0,82	-

Os resultados revelaram que o teor de HAp é maximizado quando o fator de temperatura é de 650°C e o tempo máximo (30 min) é usado para ambos os combustíveis. Considerando a uréia como combustível, a resposta prevista é de 83,29% do conteúdo de HAp, o que corresponde a uma pontuação de *desirability* de 0,84. Por outro lado, ao considerar a glicina como combustível, foram obtidos 82,33%. Dados experimentais revelaram que as condições de 500°C/30 min proporcionavam um conteúdo de HAp de 84,43%, superior ao previsto pela

otimização. Esses resultados revelam os pontos fracos desse método quando o coeficiente de determinação não é de aproximadamente 100%.

No entanto, novos experimentos foram conduzidos usando os fatores determinados pela função de *desirability* para validar a otimização. Foram encontrados teores de HAp de 89,25% e 85,27% para uréia e glicina, respectivamente. Embora semelhantes, os valores obtidos não correspondem aos valores modelados pela função de *desirability*, eles são mais altos e, portanto, representam as condições otimizadas sob as quais realizar a síntese de combustão.

#### 4.2 Caracterização do silicato de cálcio e do elemento radiopacificador

A caracterização dos elementos que deverão fazer parte da composição do cimento endodôntico, ou seja, o silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) e do óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) se faz necessário, prioritariamente, frente a uma questão de controle de qualidade dos materiais. Além de tudo, os resultados a seguir podem sugerir, de maneira preditiva, o comportamento desses materiais no produto final.

##### 4.2.1 Difractometria de raios X

A Figura 36 apresenta o padrão difratométrico do silicato de cálcio, uma das matérias primas para a produção do cimento.

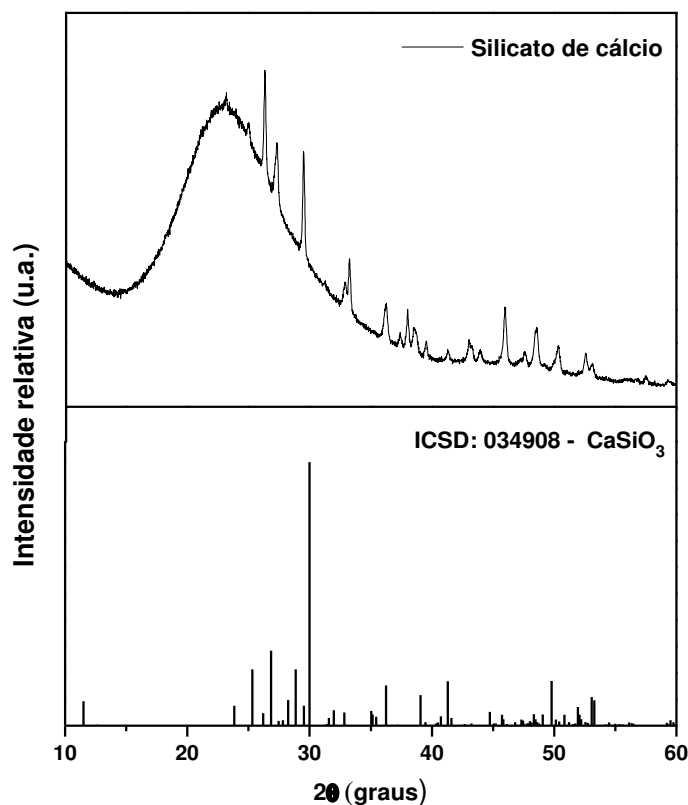


Figura 36 - Padrão difratométrico do silicato de cálcio.

É possível observar a formação do silicato de cálcio, que é atestada pelas presenças dos principais picos de difração nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $29,98^\circ$ ,  $26,84^\circ$  e  $25,30^\circ$  que harmonizam com os índices de Miller de  $(3\ 2\ 0)$  ( $d = 2,97\ \text{\AA}$ ),  $(2\ 2\ -2)$  ( $d = 3,31\ \text{\AA}$ ) e  $(0\ 0\ 2)$  ( $d = 3,51\ \text{\AA}$ ), respectivamente, do padrão difratométrico de referência (ICSD: 034908). No entanto, o silicato de cálcio supracitado é um composto reconhecidamente polimórfico (Trojer, 1968). Assim, conforme os ângulos de difração aqui apresentados, é possível afirmar que esse composto cristalizou-se no sistema monoclinico (Obeid, 2014). A partir dessa configuração, o material também é conhecido como parawollastonita ou wollastonita 2M.

A Figura 37 apresenta o padrão difratométrico do óxido de bismuto.



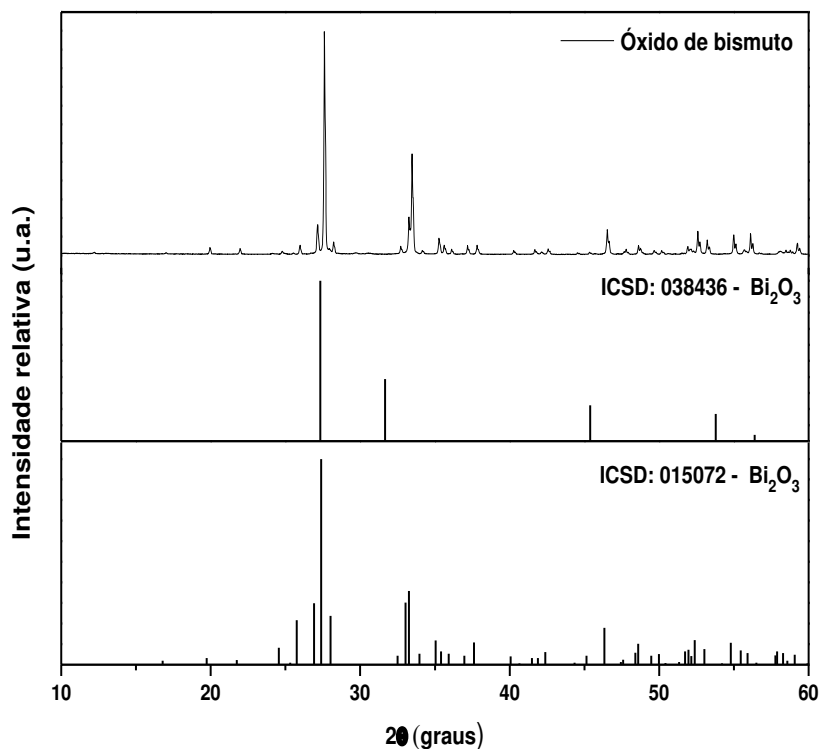


Figura 37 - Padrão difratométrico do óxido de bismuto.

De maneira análoga à análise anterior, é possível observar que esse material é composto por dois de seus polimórficos. A presença da fase cúbica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é atestada pelas presenças dos picos de difração nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $27,32^\circ$ ,  $31,65^\circ$  e  $45,38^\circ$  que harmonizam com os índices de Miller de (1 1 1) ( $d = 3,26 \text{ \AA}$ ), (2 0 0) ( $d = 2,82 \text{ \AA}$ ) e (2 2 0) ( $d = 1,99 \text{ \AA}$ ), respectivamente, do padrão difratométrico de referência (ICSD: 038436), enquanto a presença da fase monoclinica é caracterizada pelas presenças dos principais de difração nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $27,39^\circ$ ,  $33,25^\circ$  e  $33,03^\circ$  que harmonizam com os índices de Miller de (-1 2 1) ( $d = 3,25 \text{ \AA}$ ), (-2 0 2) ( $d = 2,69 \text{ \AA}$ ) e (-1 2 2) ( $d = 2,70 \text{ \AA}$ ), respectivamente, do padrão difratométrico de referência (ICSD: 015072). Esse resultado está em acordo com os reportados na literatura (Astuti *et al.*, 2016; Zulkifli *et al.*, 2018).

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do silicato de cálcio foi analisada e a sua micrografia está apresentada na Figura 35 abaixo.

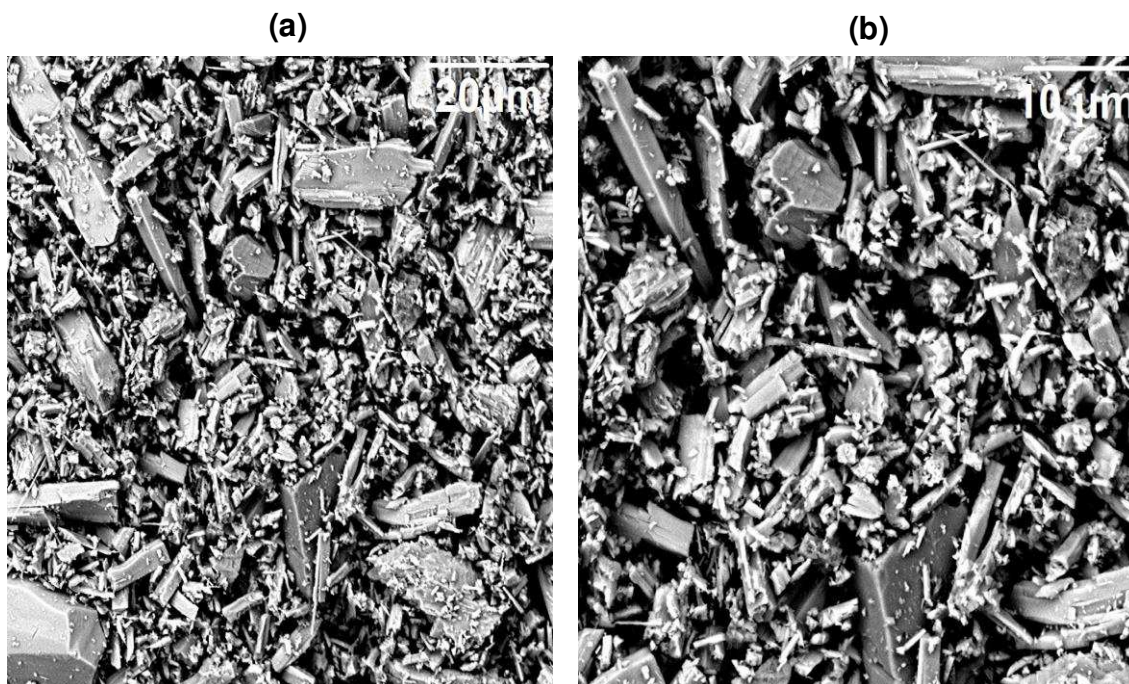


Figura 38 - Micrografia do pó de wollastonita (a) 2000x e (b) 4000x.

A partir da observação microestrutural do pó, é possível verificar que há um hábito morfológico prismático das partículas. Esse parâmetro entra em concordância com a fase cristalina do referido pó observada no item anterior, ou seja, a estrutura monoclinica.

#### 4.3 Caracterizações do cimento endodôntico

##### 4.3.1 Difratometria de raios X

A Figura 39 ilustra os padrões difratométricos dos cimentos C1 – C6.

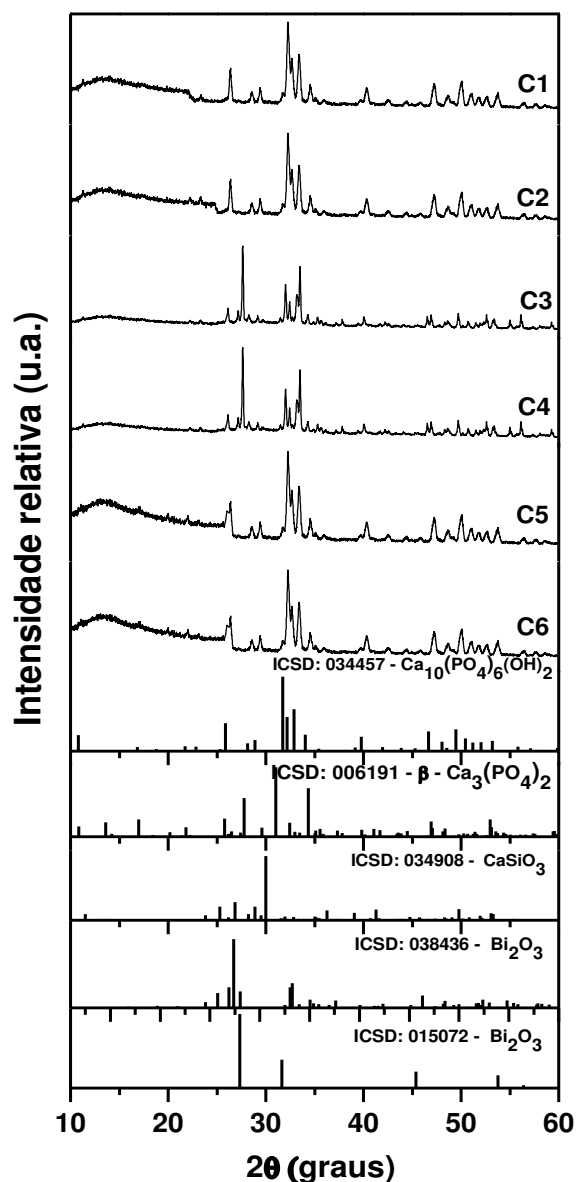


Figura 39 - Padrões difratométricos dos cimentos C1-C6.

A partir da análise das curvas, é possível observar que os cimentos possuem as fases cristalinas em concordância com a metodologia proposta. Também foi verificado deslocamentos nos picos principais das fases. Esse comportamento é típico, esperado e pode ser atribuído à presença de compostos poliméricos empregados como matéria prima, ou seja, a carboximetilcelulose e/ou glicerina. Ademais, também é responsável pela banda nos difratograma entre  $10^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ , que pode ser atribuído a natural baixa cristalinidade dos referidos compostos. Comportamento semelhante foi reportado por (Farooque *et al.*, 2010).

### 4.3.2 Fluidez e escoamento

Na Tabela 19, estão ilustradas as características observadas dos cimentos C1 – C6.

Tabela 19 - Aparência, escoamento e fluidez dos cimentos C1 – C6.

Cimento	Aparência		Escoamento (mm)		Fluidez
	Início	Fim	Horizontal	Vertical	
<b>C1</b>	Homogênea, Cor branco, opaco, brilhoso	Homogênea, Cor branco, opaco, sem brilho	38,12	5,31	Passou pela seringa sem resistência
<b>C2</b>	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, brilhoso	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, sem brilho	38,81	7,55	Passou pela seringa semelhante a um fluido
<b>C3</b>	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, brilhoso	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, sem brilho	23,36	16,41	Passou pela seringa semelhante a um fluido
<b>C4</b>	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, brilhoso	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, sem brilho	23,89	16,33	Passou pela seringa semelhante a um fluido
<b>C5</b>	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, brilhoso	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, sem brilho	24,77	20,02	Passou pela seringa semelhante a um fluido
<b>C6</b>	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, brilhoso	Homogênea, Cor amarelo claro, opaco, sem brilho	26,32	20,16	Passou pela seringa semelhante a um fluido

A partir de uma análise qualitativa das respostas dos cimentos evidenciadas na Tabela 19, todas as composições apresentaram valor mínimo exigido por norma para o escoamento. Os valores de escoamento horizontal dos cimentos C1 e C2, que ficaram bem acima dos demais, pode ser explicado a partir da presença da glicerina, que atua interferindo diretamente na viscosidade, diminuindo-a. Por um lado, é uma condição interessante, com a idéia de que o produto possa ser aplicado por métodos pouco invasivos como pontas de seringas. Outros autores já reportaram comportamento semelhante em cimentos que também continham silicato de cálcio (Leroux *et al.*, 1999). No entanto, o fluxo

excessivo aumenta o risco de extravasamento de material aos tecidos periapicais, o que pode acarretar danos ao periodonto (Gislaine *et al.*, 2014).

Os cimentos C3-6 tiveram valor de escoamento mais próximo do mínimo exigido. Além dessas composições apresentarem menor razão líquido/pó empregada, a presença da carboximetilcelulose, que atua como estabilizador de dispersão, já comprovado por (An *et al.*, 2016) e (Sa *et al.*, 2015), favorece e justifica essa tendência vista na Tabela 19.

Com respeito aos valores de escoamento vertical, não existe nenhuma especificação na legislação vigente. No entanto, ela foi tomada pois é um teste de bancada feito pelos especialistas da área para indicação da trabalhabilidade do cimento quando da espatulação e se está adequado à aplicação nos canais radiculares. Embora exista as especificações fornecidas pelo fabricantes dos cimentos endodônticos comerciais, muitas vezes, o ajuste é feito de maneira empírica através do referido teste.

O estado de agregação do sistema pode ser atribuído a uma sequência de reações. Por vezes, a água destilada é o veículo empregado na manipulação de cimentos. Durante o processo de hidratação, o silicato de cálcio sofre hidrólise produzindo hidróxido de cálcio e um hidrato de silicato de cálcio. Ao final da hidratação ocorre a formação de um gel de silicato de cálcio ( $C_3S_2H_3$ ) (Camilleri, 2007). A coloração amarela verificada no produto final é fruto do óxido de bismuto, uma vez que este óxido apresenta esta cor (Coomaraswamy, Lumley e Hofmann, 2007).

Naturalmente, um dos grandes desafios da área é a aplicação do material em meio biológico de maneira menos invasiva possível e, por isso, a consistência e fluidez desse cimento apresenta potencial para a aplicação proposta nesse trabalho.

É importante ressaltar que o cimento ao apresentar um estado de agregação mais fluido, propicia um maior grau de penetrabilidade nas irregularidades encontradas no sistema de canais radiculares, em detrimento de um maior tempo de presa. A penetração intratubular dos cimentos é importante pois protege a integridade do tratamento endodôntico concluído.

### 4.3.3 Tempo de presa e perda de brilho

A Tabela 20 evidencia os valores dos tempos de presa e perda de brilho dos cimentos C1 - C6.

Tabela 20 - Valores dos tempos de presa e perda do brilho dos cimentos C1 – C6.

Cimentos	Perda do brilho	Tempo de presa	
		Inicial	Final
C1	1h 17min	1h 29min	3h 30min
C2	1h 28min	1h 42min	4h 20min
C3	33 min	39 min	44 min
C4	30 min	36 min	40 min
C5	18 min	24 min	32 min
C6	16 min	22 min	29 min

O parâmetro referente a perda do brilho está diretamente relacionado com o tempo de presa, uma vez que também é dependente da quantidade de líquido necessário para que seja possível manusear o cimento. Adicionalmente, essa propriedade apresenta utilidade como teste de aplicabilidade, uma vez que o cimento aplicado após esse tempo pode ficar susceptível a porosidade e manchamento (ou escurecimento) (Marsiglio *et al.*, 2009), que pode ser explicado pela oxidação do óxido de bismuto, a partir, por exemplo, do contato deste com hipoclorito de sódio, resultando no bismuto metálico onde, este sim, possui coloração escura.

Comparativamente com os valores da Tabela 20, com respeito ao tempo de presa de cimentos endodônticos reportados na literatura, os tempos de presa inicial para cimentos de MTA entre 40-45 minutos e 1h20 minutos para tempo de presa final (Leoni *et al.*, 2014; Al-Haddad e Aziz, 2016). Outro cimento comercial a base de hidróxido de cálcio apresentou o tempo de presa inicial de 46 h e de 137h para o tempo de presa final (Gislaine *et al.*, 2014).

Com respeito as composições estudadas nesse trabalho, a presença da glicerina em cimentos de fosfatos de cálcio, embora atue de maneira a diminuir a sua viscosidade, visando melhorar sua trabalhabilidade, aumenta consideravelmente o tempo de presa do cimento, mesmo em pequenas proporções (%m/m). Resultado análogo foi relatado por (Leroux *et al.*, 1999) e apontou que o incremento de 7% produziu tempos de presa superiores a 24 horas.

Ainda assim, as composições C1 e C2 levaram pouco mais de 3 e 4 horas, respectivamente.

Para as demais composições, a presença da carboximetilcelulose em conjunto com o silicato de cálcio, em proporções cada vez maiores nos cimentos, diminui o tempo de presa devido a rápida reação de hidratação do silicato, formando um gel, e a capacidade de absorção de água do CMC, atuando como um agente espessante. Os resultados de (An *et al.*, 2016) corroboram com os aqui apresentados, onde evidenciaram que a incorporação de apenas 0,10% de CMC apresentou os melhores resultados na redução do tempo de presa.

#### 4.3.4 Análise do pH

A Tabela 21 evidencia os valores de pH das matérias primas e dos cimentos C1 – C6.

Tabela 21 - Valores de pH da água destilada, óxido de bismuto e dos cimentos C1 - C6.

<b>Material</b>	<b>pH</b>
<b>Água destilada</b>	7,1
<b>Óxido de bismuto</b>	10,2
<b>C1</b>	10,5
<b>C2</b>	10,4
<b>C3</b>	11,1
<b>C4</b>	11,3
<b>C5</b>	11,0
<b>C6</b>	11,6

Conforme exposto, todos os materiais e cimentos produzidos apresentaram caráter alcalino. Essa propriedade pode afetar diretamente o processo de cicatrização, pois ele está diretamente relacionado com os efeitos anti-microbianos e a deposição de tecido mineralizado. Cimentos endodônticos com pH alcalino são capazes de contribuir para a deposição de tecido duro através da ativação da fosfatase alcalina, uma enzima estritamente envolvida no processo de mineralização. Ainda, são capazes de neutralizar o ácido láctico a partir dos osteoclastos e prevenir a dissolução dos componentes mineralizados dos dentes

(Candeiro *et al.*, 2012). Por outro lado, um pH elevado pode causar danos aos tecidos periapicais, perda da viabilidade celular e danos à integridade da membrana, com respostas celulares semelhantes às observadas em queimaduras químicas. O pH alcalino, com valores acima de 11, pode ter um efeito destrutivo sobre as membranas celulares das bactérias e sua estrutura protéica, parecendo favorável, já que muitas bactérias podem permanecer nas ramificações do sistema de canais radiculares após o preparo químico mecânico e medicação intracanal (Gomes *et al.*, 2004).

Ademais, cimentos contendo silicato de cálcio são, em geral, conhecidos pelo seu elevado pH, resultado da reação de hidratação destes cimentos. No processo de hidratação, o silicato de cálcio sofre hidrólise produzindo hidróxido de cálcio e um hidrato de silicato de cálcio. A liberação de hidróxido de cálcio, na forma de íons  $\text{Ca}^{+2}$  e hidroxila  $\text{OH}^-$ , confere ao cimento hidratado um pH alcalino (Duarte *et al.*, 2003), fato que testifica o pH dos cimentos desenvolvidos neste trabalho.

#### 4.3.5 Análise radiográfica

O valor da radiopacidade dos cimentos foi determinada e está evidenciada na Tabela 22.

Tabela 22 - Radiopacidade dos cimentos C1-C6.

Cimentos	Densidade Radiográfica (pixel)	Equivalente na escala - degraus de alumínio
1	44,31	1 mm
2	116,19	4 mm
3	112,63	3 mm
4	151,22	6 mm
5	154,88	6 mm
6	162,11	7 mm

Conforme os valores apresentados, apenas o cimento C1 não exibiu o caráter radiopaco mínimo exigido por norma. Embora a hidroxiapatita, uma das



matérias primas que compõe e exibe radiopacidade, a presença do óxido de bismuto torna-se indispensável para o enquadramento desse produto na legislação vigente. A exigência pela radiopacidade do cimento endodôntico ser equivalente a, pelo menos, 3 mm de alumínio passa pela a correta identificação dos limites periapicais. Resultados abaixo desse valor podem ser facilmente confundidos com um processo carioso (Guerreiro Tanomaru *et al.*, 2014).

Mesmo o cimento que recebeu o menor percentual do elemento radiopacificador, 20%, exibiu caráter radiopaco acima da norma. Em comparação com outros estudos, cimentos que também continham silicato de cálcio, como os descritos nesse trabalho, somente exibiram radiopacidade adequada quando acrescidos mais de 30% do elemento radiopaco (Guerreiro Tanomaru *et al.*, 2014). Essa característica se faz muito importante como já discutido. No entanto, não deve ser sobreposta às outras, pois pode comprometer as demais propriedades físico químicas do material, como escoamento e, conseqüentemente, seu desempenho químico.

Conforme verificado na Tabela 19, a radiopacidade está diretamente associada a quantidade do elemento radiopacificador. No entanto, por sua vez, essa quantidade é diretamente relacionada com o elemento químico que o compõe. No estudo de (Camilleri, 2010), que empregou ZnO, foi comprovado que a necessidade de elementos químicos com alto número atômico para que se obtenha uma radiopacidade adequada. Ademais, a qualidade da radiografia fica também dependente do tipo de material que se emprega para conferir essa propriedade, como apontado no estudo de (Aquino *et al.*, 2019).

Fazendo uma correspondência dos valores estimados com respeito as observações radiológicas em consultórios, é possível afirmar que exceto o cimento C1, todas as composições exibiram um desempenho satisfatório. Essa sugestão parte do princípio da aplicação do cimento em conjunto com o cone de guta percha, que também possui radiopacidade, conferida pelo sulfato de bário (Sydney *et al.*, 2008).

#### 4.3.6 Solubilidade

Os valores de solubilidade foram calculados e os resultados constam na Tabela 20.

Tabela 23 - Solubilidade dos cimentos C1-C6.

<b>Cimento</b>	<b>Massa inicial (g)</b>	<b>Massa final (g)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
<b>C1</b>	9,253	7,864	17,66
<b>C2</b>	9,233	7,761	18,96
<b>C3</b>	9,246	8,860	4,35
<b>C4</b>	9,241	8,976	2,95
<b>C5</b>	9,243	8,994	2,76
<b>C6</b>	9,236	9,003	2,58

Segundo a norma ISO 6876-2012, a solubilidade do material não deve exceder a perda de massa em 3%. Dessa forma, apenas os cimentos C4, C5 e C6 estão em conformidade com a referida norma. Como se sabe, a alta solubilidade de um selador de canal radicular é indesejável, pois a dissolução pode causar liberação de material que pode irritar os tecidos periapicais (Mathias-Junior *et al.*, 2009).

Uma possível explicação para os cimentos C1 e C2 não apresentarem a solubilidade mínima pode vir do fato de que as características dos materiais hidrofílicos, como a glicerina, podem ser alteradas devido à umidade, como no resultado reportado pelos autores (Al-Haddad e Aziz, 2016). Essa resposta também foi reportada por (Mendes *et al.*, 2018) que apontou que a glicerina aumenta a área superficial das partículas que compõem o cimento e permitem que mais moléculas líquidas entrem em contato com o mesmo.

Além disso, as composições que apresentam a CMC na composição apresentaram os melhores resultados. Os resultados de (Grosfeld *et al.*, 2017) de cimentos de fosfatos de cálcio com adição de CMC apontaram que esse composto desacelerou o processo a degradação inicial em meio biológico. Portanto, esse resultado suporta os valores de solubilidade evidenciado na Tabela 20, uma vez que o ensaio foi executado em fluido corporal simulado (SBF).

## 5. Conclusão

A síntese por combustão da solução permitiu a obtenção de pós cristalinos constituídos por uma fase majoritária de hidroxiapatita carbonatada, confirmada pela presença do grupo funcional ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e uma segunda fase acompanhada, o fosfato tricálcico. A coexistência desse fosfato de cálcio não planejada pode ser atribuída à atmosfera rica em íons carbonato que torna instável a HAp nas temperaturas empregadas nessa metodologia.

A equação polinomial de primeira ordem foi ajustada com sucesso e descreve com precisão o fração mássica de HAp, cristalinidade e o tamanho de cristalito das amostras sintetizadas usando os dois combustíveis. A modelagem de processos também revelou que a interação tempo x temperatura é o parâmetro com o efeito mais significativo com relação a quantidade de HAp, cristalinidade e tamanho de cristalito. A otimização revelou que as condições mais favoráveis para a síntese de combustão são  $650^\circ\text{C}$  por 30 min com  $\text{pH} = 2$ .

A caracterização dos cimentos desenvolvidos revelou que a presença de glicerina, embora conceda uma melhor trabalhabilidade dos cimentos, verificado a partir dos valores de escoamento das composições que continham o referido composto orgânico, que interfere diretamente atrasando o tempo de presa. Por outro lado, as composições que receberam maior quantidade de carboximetilcelulose apresentaram valores de escoamento e solubilidade que atendem as exigências da ISO 6876-2012. Em observação as características radiopacas, todos os cimentos que receberam a quantidade mínima de óxido de bismuto atenderam a referida norma.

Assim, visando o uso das composições investigadas para aplicações em intervenções endodônticas, os cimentos que receberam teores de carboximetilcelulose acima de 10% (%m/m) apresentam potencial para aplicação como cimento endodôntico, pois foram as condições que atenderam a todas as exigências da legislação vigente.

## 6. Sugestões para trabalhos futuros

- Prospectar o comportamento da mistura com o uso do silicato tricálcico (alita) na composição;
- Determinar a quantidade mínima de óxido de mistura que atenda aos critérios de radiopacidade da legislação vigente;
- Padronizar o tamanho de partícula de cada componente do cimento;
- Investigar a possibilidade de substituição da carboximetilcelulose por polimetilmetacrilato.

## Referências bibliográficas

ADA SPECIFICATION N° 57. ANSI/ADA specification no. 57 for endodontic filling materials. **The Journal of the American Dental Association**, v. 108, n. 1, p. 88, 1984.

AKASHI, A.; MATSUYA, Y.; UNEMORI, M. Release profile of antimicrobial agents from a-tricalcium phosphate cement. **Biomaterials**, v. 22, p. 2713–2717, 2001.

AL-HADDAD, A.; AZIZ, Zeti A. Bioceramic-Based Root Canal Sealers: A Review. **International Journal of Biomaterials**, v. 2016, 2016.

ALBINATI, A.; WILLIS, B. T. M. The Rietveld method. In: PRINCE, E. (Ed.). **International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables**. Springer, 2004. p. 710–712.

ALONSO, L. M. **Cimentos ósseos de  $\alpha$ -fosfato tricálcico**. Novas Edições Acadêmicas, 2015.

ALVES, H. L. R.; DOS SANTOS, L.; BERGMANN, C. P. Injectability evaluation of tricalcium phosphate bone cement. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 2241–2246, 2008.

AN, J.; WOLKE, J.C.; JANSEN, J.A. Influence of polymeric additives on the cohesion and mechanical properties of calcium phosphate cements. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 27, n. 3, p. 1–9, 2016.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.012>>

AQUINO, D. A.; FERNANDES, A.; COUTINHO, R. Quantifying and comparing the radiopacity of five bulk fill composites in digital dental radiographs – a contribution to human identification. **Journal of Forensic Radiology and Imaging**, v. 18, p. 20–23, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jofri.2019.03.002>>

ARSAD, M. S. M.; LEE, P. M.; HUNG, L. K. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles and  $\beta$ -TCP Particles. **2nd International Conference on Biotechnology and Food Science**, v. 7, p. 184–188, 2011.

ASTM C219 - 2007. **Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement**, 2007.

ASTUTI, Y.; FAUZYAH, A.; WULANSARI, A.D.; HAKIM, A. R. Synthesis of  $\alpha$ -Bismuth oxide using solution combustion method and its photocatalytic properties. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 107, n. 1, p. 1–8, 2016.

BANDYOPADHYAY, A.; FIELDING, G.; SUSMITA, B. Preface BT - Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications. In: MUCALO, Michael (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Biomaterials**. 1 edition ed. : Woodhead Publishing, p. xvii–xix, 2015.

BARBOSA, W. T.; CARRODEGUAS, R.G.; FOOK, M.V.L.; RODRIGUEZ, M. A. New cement based on calcium and strontium aluminates for endodontics. **Ceramics International**, v. 45, n. 16, p. 19784–19792, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.233>>

BARROS, C. M. B. **ESTUDO IN VIVO DA HIDROXIAPATITA NO CIMENTO ENDODÔNTICO E SEU EFEITO OSTEOCONDUTOR EM RATOS WISTAR (*rattus norvegicus*)**. 2012. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. 2012.

BARROS, C. M. B.; OLIVEIRA, S. V.; COSTA, A.C.F.M. Caracterização de um novo cimento endodôntico MTA/HAp. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, n. 1, p. 1189–1198, 2012.

BATISTA, H.A.; CARRODEGUAS, R.G.; FOOK, M.V.L. Manufacturing of calcium phosphate scaffolds by pseudomorphic transformation of gypsum. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 3, p. 105–113, 2016.

BERGMANN, C. P.; BERUTTI, F. A.; ALVES, A. Combustion Synthesis. In: **Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials**. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, 2012.

BORTOLUZZI, E. A.; BROON, N.J.; BRAMANTE, C.M.; TANOMARU, M. The Influence of Calcium Chloride on the Setting Time, Solubility, Disintegration, and pH of Mineral Trioxide Aggregate and White Portland Cement with a Radiopacifier. **Journal of Endodontics**, v. 35, n. 4, p. 550–554, 2009.

BOULER, J. M. et al. Biphasic calcium phosphate ceramics for bone reconstruction: A review of biological response. **Acta Biomaterialia**, v. 53, p. 1–12, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2017.01.076>>

CAHPO, O.; CASCIANI, F.; CONDRATE, R. A. Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid The Vibrational Spectra of Brushite, **SPECTROSCOPY LETTERS**, v. 31, n. 8, p. 1619–1634, 1998.

CAMILLERI, J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate. **International Endodontic Journal**, v. 40, n. 6, p. 462–70, 2007.

CAMILLERI, J. Evaluation of the physical properties of an endodontic Portland cement incorporating alternative radiopacifiers used as root-end filling material. **International Endodontic Journal**, v. 43, n. 3, p. 231–240, 2010.

CANDEIRO, G. T. M.; CORREIA, F.C.; GAVINI, G. Evaluation of radiopacity, pH, release of calcium ions, and flow of a bioceramic root canal sealer. **Journal of Endodontics**, v. 38, n. 6, p. 842–845, 2012.

CANILLAS, M.; RIVERO, R.; BARBA, F. Processing of hydroxyapatite obtained by combustion synthesis. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 5, p. 237–242, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.05.002>>

CARDENAS, L. J.; TAKEUCHI, A.; MATSUYA, S. Effects of tricalcium silicate addition on basic properties of  $\alpha$ -tricalcium phosphate cement. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, p. 83–87, 2008.

CARRODEGUAS, R. G.; AZA, S.; AZA, H. New approach to the beta- $\alpha$  polymorphic transformation in magnesium-substituted tricalcium phosphate and

its practical implications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1281–1286, 2008.

CARRODEGUAS, R. G.; AZA, S.  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: synthesis, properties and biomedical applications. **Acta biomaterialia**, v. 7, n. 10, p. 3536–46, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21712105>>. Acesso em: 17 dez. 2014.

CHANPIMOL, S.; SEAMON, B.; HERNANDEZ, H.; BLACKMAN, M. Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 255, n. 7, p. 27–35, 2017.

CHEN, F. M.; LIU, X. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p. 86–168, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.02.004>>

COLEMAN, N. J.; NICHOLSON, J. W.; AWOSANYA, K. A preliminary investigation of the in vitro bioactivity of white Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1518–1523, 2007.

CONZ, M. B.; CAMPOS, C.N.; MACIEL, G. Caracterização físico-química de 12 biomateriais utilizados como enxertos ósseos na Implantodontia. **Implant News**, v. 7, n. 4, p. 541–546, 2010.

COOMARASWAMY, K. S.; LUMLEY, P. J.; HOFMANN, M. P. Effect of Bismuth Oxide Radioopacifier Content on the Material Properties of an Endodontic Portland Cement-based (MTA-like) system. **Journal of Endodontics**, v. 33, n. 3, p. 295–298, 2007.

CRISTINA, E.; GEHRKE, S.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. **Dental Press Periodontia Implantology**, p. 39–50, 2007.

DAMAS, B. A; WEATHER, M.A.; BRINGAS, J.S. Cytotoxicity comparison of mineral trioxide aggregates and EndoSequence bioceramic root repair materials. **Journal of Endodontics**, v. 37, p. 372–375, 2011.

DAYUBE, U.; FURTADO, T.; MELO, B. Preservação do rebordo alveolar com perda óssea vestibular associada a biomaterial e membrana ptfe densa intencionalmente exposta ao meio bucal EXPOSTA AO MEIO BUCAL. **ImplantNewsPerio**, v. 2, p. 433–440, 2017.

DEBELIAN, G.; TROPE, M. L'utilizzo dei materiali bioceramici premiscelati in Endodonzia. **Giornale Italiano di Endodonzia**, v. 30, n. 2, p. 70–80, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gien.2016.09.001>>

DELFINO, C. S.; RIBEIRO, C.; VIEIRA, G.F. Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (hidroxiapatita - HAp e fosfato tricálcico -  $\beta$ -TCP). **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 381–388, 2010. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132010000400011&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132010000400011&lng=pt&tlng=pt)>

DESAI, S.; CHANDLER, N. Calcium hydroxide-based root canal sealers: a review. **Journal of Endodontics**, v. 35, n. 4, p. 475–480, 2009.

DOMINGUES, J.A.; MOTISUKE, M.; BERTRAN, C. Addition of Wollastonite Fibers to Calcium Phosphate Cement Increases Cell Viability and Stimulates

Differentiation of Osteoblast-Like Cells. **The ScientificWorld Journal**, v. 2017, p. 3–8, 2017.

DOROZHKIN, Sergey. Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics. **Bio**, v. 1, n. 1, p. 1–51, 2011.

DOROZHKIN, S. V. Calcium Orthophosphate-Containing Biocomposites and Hybrid Biomaterials for Biomedical Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 6, n. 3, p. 708–832, 2015. a. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4983/6/3/708/>>

DOROZHKIN, Sergey V. Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO<sub>4</sub>) bioceramics and their biomedical applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6529–6554, 2015. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>>

DOROZHKIN, Sergey V. Calcium Orthophosphate-Based Bioceramics and Its Clinical Applications. In: KAUR, Gurbinder (Ed.). **Clinical Applications of Biomaterials: State-of-the-Art Progress, Trends and Novel Approaches**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 123–226.

DRIESSEN, A. A.; KLEIN, C. P. A. T.; GROOT, K. Preparation and some properties of sintered beta whitlockite. **Biomaterials**, v. 3, n. 1, p. 113–116, 1983.

DRIESSENS, F. M. C.; PLANELL, J. A.; GIL, F. G. Calcium phosphate bone cements. **Enciclopedic Handbook of biomaterials and bioengineering - Part B**, p. 855–877, 1996.

DUARTE, M. A. H.; DEMARCHI, A.C.C.; YAMASHITA, J. pH and calcium ion release of 2 root-end filling materials. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology and Oral Radiology**, v. 95, n. 3, p. 345–347, 2003.

DUKIC, W; DELIJA, B.; DADIC, I. Radiopacity of composite dental materials using a digital X-ray system. **Dental Materials Journal**, v. 31, p. 47–53, 2012.

EBRAHIMI, M.; BOTELHO, M. G.; DOROZHKIN, S. V. Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 1293–1312, 2017.

ELLIOTT, J. C.; MACKIE, P. E.; YOUNG, R. A. Monoclinic hydroxyapatite. **Science (New York, N.Y.)**, v. 180, n. 12, p. 1055–1057, 1973.

FARIAS, I. L. **OBTENÇÃO DE CIMENTOS BIOCERÂMICOS PARA USO EM PROCEDIMENTOS ENDODÔNTICOS DE REGENERAÇÃO DENTÁRIA**. 2017. UEPB, 2017.

FAROOQUE, K.; YEASMIN, Z.; HALIM, M. Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Properties of Ordinary Portland Cement. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 45, n. 1, p. 1–8, 2010. Disponível em: <<http://www.banglajol.info/index.php/BJSIR/article/view/5171>>

FERNÁNDEZ, E.; BOLTONG, M.; GINEBRA, M. Development of a method to measure the period of swelling of calcium phosphate cements. **Journal of Material Science Letters**, v. 15, p. 1004–1005, 1996.

FIHRI, A.; LEN, C.; VARMA, R. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**,



v. 347, p. 48–76, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>>

FILHO, J. E. G.; CINTRA, L.T.A.; OTOBONI, J.T.A.; JUNIOR, E.D. **Manual de Endodontia pré-clínica**. AraçatubaUNESP, 2012.

FONSECA, R. B.; BRANCO, C.; SOARES, P. Radiodensity of base, liner and luting dental materials. **Clinical Oral Investigations**, v. 10, n. 2, p. 114–118, 2006.

FOWLER, B. O. O. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. **Inorganic Chemistry**, v. 13, p. 194–207, 1974.

GHASEMI, N.; RAHIMI, S.; SHAHI, S. A review on root anatomy and canal configuration of the maxillary second molars. **Iranian Endodontic Journal**, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2017.

GHOSH, S. K.; PRAKASH, A.; DATTA, S. Effect of fuel characteristics on synthesis of calcium hydroxyapatite by solution combustion route. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 1, p. 7–16, 2010.

GHOSH, S. K. Solution Combustion Synthesis of Phase Designed HAp /  $\beta$ -TCP Composites using Glycine as a Fuel. **Ratio**, v. 1, n. 2, p. 130–134, 2008.

GHOSH, S. K. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 1, p. 14–21, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.08.006>>

GISLAINE, F. Avaliação comparativa do escoamento e tempo de presa do cimento MTA Fillapex®. **Revista da Faculdade de Odontologia - UPF**, v. 18, n. 2, p. 180–184, 2014.

GONZÁLEZ-CORTÉS, Sergio L.; IMBERT, Freddy E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 117–131, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.024>>

GROOT, K. Clinical usefulness of calcium phosphate ceramics. **Zahnarztl Mitteil**, v. 75, p. 1938–40, 1985.

GROSFELD, Eline Claire et al. Long-term biological performance of injectable and degradable calcium phosphate cement. **Biomedical Materials (Bristol)**, v. 12, n. 1, 2017.

GUERREIRO TANOMARU, J. M. et al. Radiopacity, pH and antimicrobial activity of Portland cement associated with micro and nanoparticles of zirconium oxide and niobium oxide. **Dental Materials Journal**, v. 33, n. 4, p. 466–470, 2014. Disponível em: <<http://jlc.jst.go.jp/DN/JST.JSTAGE/dmj/2013-328?lang=en&from=CrossRef&type=abstract>>

GUHA, A. K. Mesenchymal cell response to nanosized biphasic calcium phosphate composites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, p. 146–151, 2009.

ISO 6876:2012. **Dentistry -- Root canal sealing materials**, 2012. Disponível em: <[http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm%253Fcsnumber%253D45117](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm%253Fcsnumber%253D45117)>

IVANKOVIC, H. et al. Kinetics of Hydroxyapatite formation from cuttlefish bones.

**Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 10, p. 2711–2722, 2010.

JACQUART, Sylvaine et al. Mechanical properties of self-setting composites: influence of the carboxymethylcellulose content and hydration state. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 9, p. 4296–4305, 2016.

JAIN, S. R. et al. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and flame**, v. 40, n. C, p. 71–79, 1981.

JANG, Hae Lin et al. Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite. **J. Mater. Chem. B**, v. 3, n. 7, p. 1342–1349, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TB01793E>>

JANG, Seok Jin et al. Bone regeneration of hydroxyapatite with granular form or porous scaffold in canine alveolar sockets. **In Vivo**, v. 31, n. 3, p. 335–341, 2017.

JITARU, Stefan et al. The use of Bioceramics in Endodontics - Literature Review. **Clujul Medical**, v. 89, n. 4, p. 470, 2016. Disponível em: <<http://www.clujulmedical.umfcluj.ro/index.php/cjmed/article/view/612>>

KACIMI, Larbi et al. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 7, p. 559–565, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.004>>

KANCHAN, B.; MUNISH, G.; BHAGAT, N. Root End Filling Materials and Recent Advances: A Review. **EC Dental Science**, v. 2, p. 46–57, 2017.

KANNAN, S. et al. Ionic substitutions in biphasic hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate mixtures: Structural analysis by rietveld refinement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 1–12, 2008.

KARAM, Rafael Garcia et al. Uso da glicerina para a substituição do formaldeído na conservação de peças anatômicas. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 36, n. 7, p. 671–675, 2016.

KAVITHA, M. et al. Optimization of process parameters for solution combustion synthesis of strontium substituted hydroxyapatite nanocrystals using design of experimental approach. **Powder Technology**, v. 271, p. 167–81, 2015.

KOBAYASHI, Hideo et al. Long-term evaluation of a calcium phosphate bone cement with carboxymethyl cellulose in a vertebral defect model. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 88, n. 4, p. 880–888, 2009.

KOCH, K.; BRAVE, D. Bioceramic technology: the game changer in endodontics. **Endod Pract.**, v. 2, p. 17–21, 2009.

KOHRI, M. et al. In vitro stability of biphasic calcium phosphate ceramics. **Biomaterials**, v. 14, n. 4, p. 299–304, 1993.

KOKUBO, Tadashi; TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006.

KOUMOULIDIS, G. C. et al. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, p. 254–260, 2003.

KUŚNIERUK, Sylwia et al. Influence of hydrothermal synthesis parameters on the properties of hydroxyapatite nanoparticles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 7, n. 1, p. 1586–1601, 2016.

LEGEROS, R. Z. **Calcium phosphates in Oral Biology and Medicine**. Basel: Karger, 1991. v. 15

LEONARDO, Mário Roberto; LEONARDO, Renato de Toledo. **Tratamento de canais radiculares: avanços técnicos e biológicos de uma endodontia minimamente invasiva em nível apical e periapical**. 2a. Edição ed. São Paulo: Artes Médicas, 2017.

LEONI, G. B. et al. Physicochemical properties of epoxy resin-based root canal sealers. **Dental Materials**, v. 30, n. 57, p. 61–67, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564114003315>>

LEROUX, L. et al. Effects of various adjuvants (lactic acid, glycerol, and chitosan) on the injectability of a calcium phosphate cement. **Bone**, v. 25, n. 2 SUPPL. 1, p. 31–34, 1999.

LIN, F. H. et al. Petal-like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water. **Biomaterials**, v. 22, p. 2981–2992, 2001.

MA, W. M.; YE, X. X. W. Effect of supersaturation on the morphology of hydroxyapatite crystals deposited by electrochemical deposition on titanium. **Materials Letters**, v. 62, p. 3875–3877, 2008.

MAGALHÃES, A. C. et al. Uso racional dos dentifícios. **Revista Gaúcha Odontol.**, v. 59, n. 4, p. 615–625, 2011.

MANGIN, C. et al. The comparative sealing ability of hydroxyapatite cement, mineral trioxide aggregate, and super ethoxybenzoic acid as root-end filling materials. **Journal of endodontics**, v. 29, n. 4, p. 261–264, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12701776>>

MARQUES, K. T.; RUON, V.; LEONARDI, D. P. Selamento apical proporcionado por diferentes cimentos endodônticos. **Stomatos**, v. 17, n. 32, p. 24–32, 2011.

MARSIGLIO, A. A. et al. Erosão Dental: da Etiologia ao Tratamento. **UNOPAR Científica, Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 11, n. 1, p. 15–19, 2009.

MATHIAS-JUNIOR, Odival et al. Solubility of Epiphany Endodontic Sealer Prepared with Resinous Solvent. **Journal of Endodontics**, v. 35, n. 5, p. 715–718, 2009.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **International Union of Crystallography Journal of Applied Crystallography J. Appl. Cryst**, v. 32, p. 36–50, 1999.

MENDES, Aline Teixeira et al. Evaluation of physicochemical properties of new calcium silicate-Based sealer. **Brazilian Dental Journal**, v. 29, n. 6, p. 536–540, 2018.

MORGENTAL, R. D. et al. Antibacterial activity of two MTA-based root canal sealers. **International Endodontic Journal**, v. 44, n. 12, p. 1128–1133, 2011.

MUKASYAN, A. S.; DINKA, P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v. 16, n. 1, p. 23–35, 2007. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.3103/S1061386207010049>>

NERY, B. et al. Tissue response to biphasic calcium phosphate ceramic with different ratios of HA/  $\beta$ -TCP in periodontal osseous defects. **J. Periodontol.**, v.

63, p. 729–735, 1992.

OBEID, M. M. Crystallization of synthetic wollastonite prepared from local raw materials. **International Journal of Materials and Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 79–87, 2014.

OLIVEIRA, A. C. M. et al. Bacterial leakage in root canals filled with conventional and MTA-based sealers. **Journal of Endodontics**, v. 44, n. 4, p. 370–375, 2011.

OLTRA, Enrique et al. Retreatability of two endodontic sealers, EndoSequence BC Sealer and AH Plus: a micro-computed tomographic comparison. **Restorative Dentistry & Endodontics**, v. 42, n. 1, p. 19, 2017. Disponível em: <<https://synapse.koreamed.org/DOIx.php?id=10.5395/rde.2017.42.1.19>>

PAJOR, Kamil; PAJCHEL, Lukasz; KOLMAS, Joanna. Hydroxyapatite and fluorapatite in conservative dentistry and oral implantology-a review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019.

PANG, X. Y.; BAO, X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 10, p. 1697–1704, 2003.

PATIL, K. C. et al. **Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications**. Singapore: World Scientific, 2008.

PAUL, John. Review Article Dental Cements - A Review to Proper Selection. **Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci**, v. 4, n. 2, p. 659–669, 2015.

PEKKAN, G. Radiopacity of Dental Materials: An Overview. **Avicenna Journal of Dental Research**, 2016. Disponível em: <[http://avicennajdr.com/?page=article&article\\_id=36847](http://avicennajdr.com/?page=article&article_id=36847)>

PESQUISA NACIONAL DE SAÚDE BUCAL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Ouvidoria do SUS 136 Biblioteca Virtual em Saúde do Ministério da Saúde Resultados Principais**. Disponível em: <[www.saude.gov.br/bvsLegislaçãoemSaúdewww.saude.gov.br/saudelegiswww.saude.gov.br/bvs](http://www.saude.gov.br/bvsLegislaçãoemSaúdewww.saude.gov.br/saudelegiswww.saude.gov.br/bvs)>

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomaterials: Types, Applications and Market. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150094%255Cnhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422015000700957&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150094%255Cnhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000700957&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>

PRAKASAM, Mythili et al. Fabrication , Properties and Applications of Dense Hydroxyapatite : A Review. **J. Funct. Biomater.** v. 6, p. 1099–1140, 2015.

PRATIHAR, S. et al. Phase Evolution and Sintering Kinetics of Hydroxyapatite Synthesized by Solution Combustion Technique. **Journal of Materials: Materials in medicine**, v. 10, p. 1–24, 2005.

RAMAKRISHNAN, R. et al. A comparative study of hydroxyapatites synthesized using various fuels through aqueous and alcohol mediated combustion routes. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3519–3532, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.176>>

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. p. 497, 2004.

RATNER, Buddy D. Biomaterials: Been There, Done That, and Evolving into the Future. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 171–191, 2019.

REN, Fuzeng; DING, Yonghui; LENG, Yang. Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: A combined experimental and computational study. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 102, n. 2, p. 496–505, 2014.

RIBEIRAS, Ingrid et al. Estudo comparativo da adaptação marginal de 2 cimentos endodônticos. **Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial**, v. 56, n. 3, p. 173–181, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1646289015000618>>

ROSSI, M. et al. **Improved compression strength cement**, EP1814828A2, 2007.

SA, Yue et al. Physicochemical properties and in vitro mineralization of porous polymethylmethacrylate cement loaded with calcium phosphate particles. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 103, n. 3, p. 548–555, 2015.

SACILOTO, D.; VOLKMER, T. Obtenção de a-fosfato tricálcico via síntese de combustão em solução para uso como cimento de fosfato de cálcio. **Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas**, v. 15, p. 63–73, 2014.

SALZEDAS, Leda Maria Pescinini; LOUZADA, Mário Jefferson Quirino; OLIVEIRA FILHO, Antonio Braz De. Radiopacity of restorative materials using digital images. **Journal of Applied Oral Science**, v. 14, n. 2, p. 147–152, 2006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1678-77572006000200015&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-77572006000200015&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>

SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: Nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Ecletica Química**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 29–35, 2005.

SANTOS, Sílvia Oliveira et al. Tratamento Endodôntico Em Dentes Com Instrumentos Fraturados: Relato De Um Caso Clínico. **Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial**, v. 55, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1646289014002829>>

SANTOS, M. V. **Estrutura básica dos dentes**. BauruSalusvita, 2014.

SASIKUMAR, S.; VIJAYARAGHAVAN, R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—A comparative study. **Ceramics International**, v. 34, p. 1373–1379, 2008. a.

SASIKUMAR, S.; VIJAYARAGHAVAN, R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—A comparative study. **Ceramics International**, v. 34, n. 6, p. 1373–1379, 2008. b.

SASIKUMAR, S.; VIJAYARAGHAVAN, R. Synthesis and Characterization of Bioceramic Calcium Phosphates by Rapid Combustion Synthesis. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 1114–1118, 2010. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60010-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60010-8)>

SAÚDE, Ministério Da. **Pesquisa Nacional de Saúde Bucal – PNSB**, Brasília, Pesquisa Nacional de Saúde Bucal: resultados principais / Ministério da Saúde. , 2012.

SÁUDE, Ministério Da. **A Saúde Bucal no Sistema Único de Saúde** Departamento de Atenção Básica. Brasília, Secretaria de Atenção à Saúde, 2018.

SCHWARTZ, R. S. Adhesive Dentistry and Endodontics. Part 2: Bonding in the Root Canal System—The Promise and the Problems: A Review. **International Endodontics Journal**, v. 32, n. 6, p. 1125–1136, 2006.

SHARP, P. A.; LANGER, R. Promoting convergence in biomedical science. In: **Science**. p. 527.

SHEIKH, Zeeshan et al. Mechanisms of in vivo degradation and resorption of calcium phosphate based biomaterials. **Materials**, v. 8, n. 11, p. 7913–7925, 2015.

SINHORETI, M. A.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da Associação Paulista de Cirurgões Dentistas**, v. 67, n. 3, p. 178–186, 2013.

ŚLÓSZARCZYK, Anna; PASZKIEWICZ, Zofia; PALUSZKIEWICZ, Czesława. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 744–747, n. SPEC. ISS., p. 657–661, 2005.

ŠUPOVÁ, Monika. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9203–9231, 2015.

SUZUKI, Y. et al. Fabrication of hydroxyapatite block from gypsum block based on (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> treatment. **Dent Mater J**, v. 24, p. 515–521, 2005.

SYDNEY, Gilson Blitzkow et al. Análise da radiopacidade de cimentos endodônticos por meio de radiografia digital. **Rev. Odonto Ciênc.** v. 23, n. 4, p. 338–341, 2008.

TADIC, D.; EPPLE, M. A thorough physicochemical characterization of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. **Biomaterials**, v. 25, p. 987–994, 2004.

TANIZAWA, Y.; SUZUKI, T. Effects of silicate ions on the formation and transformation of calcium phosphates in neutral aqueous solutions. **J Chem Soc Faraday Trans**, p. 3499–3503, 1995.

TANOMARU, M. et al. Evaluation of periapical repair following retrograde filling with different root-end filling materials in dog teeth with periapical lesions. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod**, v. 102, p. 127–132, 2006.

TAS, A. Cüney. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14–15, p. 2389–2394, 2000.

TEIXEIRA, C. M. L. C. **Obtenção e caracterização de compósitos hidrogel/hidroxiapatita para uso dermatológico**. 2013. Universidade Federal de Campina Grande, 2013.

TENUTA, L. M.; CHEDID, S. J.; CURY, J. A. Uso de fluoretos em Odontopediatria: mitos e evidências. **Odontopediatria Clínica Integral**, v. 1, 2011.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 3, p. 544–549, 2013.

TÔNSUAADU, Kaia et al. A review on the thermal stability of calcium apatites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 647–659, 2012.

TROJER, F. The crystal structure of parawollastonite. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 308, n. 127, p. 291–308, 1968.

VALLET-REGÍ, María; JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ-CALBET; GONZÁLEZ-CALBET, JM. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 1–31, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678604000111>>. Acesso em: 6 jan. 2015.

VARMA, A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 23, p. 14493–14586, 2016.

VERNER, Francielle Silvestre; ELIZABETH, Maria; NOGUEIRA, Marques. Radiopacidade de diferentes cimentos resinosos utilizando imagem digital direta. **HU Revista**, v. 37, p. 139–146, 2011.

VIAPIANA, Raqueli et al. Chemical characterization and bioactivity of epoxy resin and Portland cement-based sealers with niobium and zirconium oxide radiopacifiers. **Dental Materials**, v. 30, n. 9, p. 1005–1020, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2014.05.007>>

VIVAN, Rodrigo Ricci et al. Evaluation of the physical and chemical properties of two commercial and three experimental root-end filling materials. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology**, v. 110, n. 2, p. 250–256, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tripleo.2010.04.021>>

VIVAN, Rodrigo Ricci et al. Avaliação da radiopacidade de diferentes cimentos obturadores endodônticos, acrescidos de hidróxido de cálcio. **SALUSVITA**, v. 32, n. 1, p. 25–36, 2013.

VOLLMER, N.; AYERS, R. Decomposition Combustion Synthesis of Calcium Phosphate Powders for Bone Tissue Engineering. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v. 21, n. 4, p. 189–201, 2012.

WELLER, R. N. et al. Microscopic appearance and apical seal of root canals filled with gutta-percha and ProRoot Endo Sealer after immersion in a phosphate-containing fluid. **International Endodontic Journal**, v. 41, n. 11, p. 977–986, 2008.

WERLANG, A. C. et al. Avaliação da Radiopacidade de Quatro Cimentos Endodônticos. **Journal of Oral Investigations**, v. 4, n. 2, p. 11–17, 2015. Disponível em: <<http://www.bibliotekevirtual.org/index.php/2013-02-07-03-02-35/2013-02-07-03-03-11/1973-joi/v04n02/20214-avaliacao-da-radiopacidade-de-quatro-cimentos-endodonticos.html>>

WIJESINGHE, W. P. S. L. et al. Urea-assisted synthesis of hydroxyapatite nanorods from naturally occurring impure apatite rocks for biomedical applications. **RSC Advances**, v. 7, p. 24806–24812, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7RA02166F>>

WILLIAMS, David F. Specifications for Innovative, Enabling Biomaterials Based on the Principles of Biocompatibility Mechanisms. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, n. October, p. 1–10, 2019.

WU, Chengtie et al. et al. 3D-printing of highly uniform CaSiO<sub>3</sub> ceramic scaffolds: preparation, characterization and in vivo osteogenesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 122–188, 2012.

XIN, Renlong et al. A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo. **Biomaterials**, v. 26, n. 33, p. 6477–6486, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961205003030>>

XUEREB, M. et al. Development of novel tricalcium silicate-based endodontic cements with sintered radiopacifier phase. **Clinical Oral Investigations**, v. 20, n. 5, p. 967–982, 2016.

YACOUBI, A. et al. Rietveld Refinement of the Crystal Structure of Hydroxyapatite Using X-ray Powder Diffraction. **American Journal of Materials Science and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2017. Disponível em: <<http://pubs.sciepub.com/ajmse/5/1/1/index.html>>

YANG, S. E. et al. In vitro evaluation of the sealing ability of newly developed calciumphosphate-based root canal sealer. **Journal of Endodontics**, v. 33, p. 978–981, 2007.

YAQUB, K. M.; MIN-HUA, C. A Review on role of biomaterials in biomedical field. **International Journal of Bio-Pharma Research**, v. 8, n. 9, p. 2788–2793, 2019.

YASHIMA, M. et al. Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> by neutron powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 175, p. 272–277, 2003.

YELTEN, A.; YILMAZ, S. Comparison of naturally and synthetically derived hydroxyapatite powders. **Acta Physica Polonica A**, v. 131, n. 1, p. 55–58, 2017.

ZHANG, H. et al. Antibacterial activity of endodontic sealers by modified direct contact test against *Enterococcus faecalis*. **J Endod**, v. 35, p. 1051–1055, 2009.

ZHAO, Junjie et al. Solution combustion method for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, fluorapatite and chlorapatite. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 1026–1033, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214013609>>

ZULKIFLI, Z. A. et al. Synthesis and Characterisation of Bismuth Oxide Nanoparticles using Hydrothermal Method: The Effect of Reactant Concentrations and application in radiotherapy. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1082, n. 1, p. 1–7, 2018.