



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
FACULDADE DE MEDICINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA SAÚDE**

**PATRÍCIA CORREIA DE SIQUEIRA**

---

---

**Caracterização de elementos químicos de cimentos  
biocerâmicos**

---

---

**Goiânia  
2017**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES  
ELETRÔNICAS DE TESES E  
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**     **Dissertação**     **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

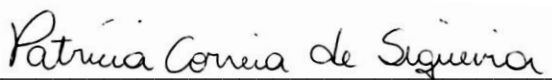
Nome completo do autor: Patrícia Correia de Siqueira

Título do trabalho: Caracterização de elementos químicos de cimentos biocerâmicos

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 26/07/2017

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

**PATRÍCIA CORREIA DE SIQUEIRA**

---

**Caracterização de elementos químicos de cimentos  
biocerâmicos**

---

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciências da Saúde da Universidade  
Federal de Goiás para obtenção do  
título de Doutor em Ciências da  
Saúde

Orientador: Prof. Dr. Carlos Estrela

**Goiânia**

**2017**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Siqueira, Patricia Correia de  
Caracterização de elementos químicos de cimentos biocerâmicos  
[manuscrito] / Patricia Correia de Siqueira. - 2017.  
77 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Estrela.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Faculdade de  
Medicina (FM), Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde,  
Goiânia, 2017.

Bibliografia. Anexos. Apêndice.  
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, tabelas, lista de figuras, lista  
de tabelas.

1. Elementos químicos. 2. Cimentos dentários. 3. Microscopia  
eletrônica de varredura. 4. Espectrometria por raios X. I. Estrela,  
Carlos, orient. II. Título.

CDU 616.314

Ata da Defesa de Tese de Doutorado realizada por **Patrícia Correia de Siqueira**. Aos vinte e seis dias do mês de julho do ano de 2017, às 08:00 horas, reuniu-se na Faculdade de Odontologia/UFG, a Comissão Julgadora infra nomeada para proceder ao julgamento da defesa de Tese intitulada: "**Caracterização de elementos químicos de cimentos biocerâmicos**", como parte de requisitos necessários à obtenção do título de Doutor, área de concentração **Patologia, Clínica e Tratamento das Doenças Humanas**. O Presidente da Comissão julgadora, **Prof. Dr. Carlos Estrela**, iniciando os trabalhos concedeu a palavra a candidata, para exposição em até 50 minutos do seu trabalho. A seguir, o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos Examinadores, os quais passaram a arguir a candidata durante o prazo máximo de 30 minutos, assegurando-se a mesma igual prazo para responder aos Senhores Examinadores. Ultimada a arguição que se desenvolveu nos termos regimentais, a Comissão, em sessão secreta, expressou seu Julgamento, considerando a candidata aprovada ou reprovada.

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Carlos Estrela - Presidente  
Profa. Dra. Ana Helena Gonçalves de Alencar - Membro  
Prof. Dr. Julio Almeida Silva - Membro  
Prof. Dr. Daniel de Almeida Decurcio - Membro  
Prof. Dr. Jesus Djalma Pécora - Membro  
Prof. Dr. Orlando Aguirre Guedes - Suplente  
Profa. Dra. Cyntia Rodrigues de Araújo Estrela - Suplente

**Aprovado(a)/Reprovado(a)**

*Aprovado*  
\_\_\_\_\_  
*APROVADO*  
\_\_\_\_\_  
*APROVADO*  
\_\_\_\_\_  
*APROVADO*  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Em face do resultado obtido, a Comissão Julgadora considerou a candidata **Patrícia Correia de Siqueira** Habilitada ( ) Não habilitada ( ). Nada mais havendo a tratar, eu **Prof. Dr. Carlos Estrela**, lavrei a presente ata que, após lida e achada conforme foi por todos assinada.

**Assinatura**

Prof. Dr. Carlos Estrela - Presidente  
Profa. Dra. Ana Helena Gonçalves de Alencar - Membro  
Prof. Dr. Julio Almeida Silva - Membro  
Prof. Dr. Daniel de Almeida Decurcio - Membro  
Prof. Dr. Jesus Djalma Pécora - Membro  
Prof. Dr. Orlando Aguirre Guedes - Suplente  
Profa. Dra. Cyntia Rodrigues de Araújo Estrela - Suplente

*[Handwritten Signatures]*  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

A banca examinadora aprovou a seguinte alteração no título da Tese:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

*Patrícia Correia de Siqueira*  
\_\_\_\_\_  
Discente: **Patrícia Correia de Siqueira**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde  
da Universidade Federal de Goiás**

**BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO**

**Aluno(a): Patrícia Correia de Siqueira**

---

**Orientador(a): Prof. Dr. Carlos Estrela**

**Membros:**

**1. Prof. Dr. Carlos Estrela (Presidente)**

**2. Prof. Dr. Jesus Djalma Pécora**

**3. Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Helena Gonçalves de Alencar**

**4. Prof. Dr. Daniel de Almeida Decurcio**

**5. Prof. Dr. Júlio Almeida Silva**

**Suplentes:**

**1. Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cyntia Rodrigues de Araújo Estrela**

**2. Prof. Dr. Orlando Aguirre Guedes**

**Data: 26/07/17**

## DEDICATÓRIA

---

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiza e Ateon, que souberam me ensinar com muita sabedoria os valores realmente importantes na vida.

E ao Filipe, meu noivo, que me incentiva incondicionalmente e me ampara em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

---

---

Meus eternos agradecimentos.

Primeiramente a Deus, por me conceder o dom da vida e a oportunidade de vivenciar momentos como este ao lado de pessoas especiais.

À minha família, alicerce que me permitiu alcançar cada degrau em minha vida. Minha fonte dos princípios morais e éticos, fundamentais para a evolução do ser humano.

Ao professor Carlos Estrela, exemplo de pessoa e de profissional, um orientador que nos ensina a ciência aliada aos princípios morais e éticos do ser humano.

À professora Ana Helena Gonçalves de Alencar, exímia educadora que se tornou uma grande inspiração para a construção da minha trajetória acadêmica e profissional.

Aos professores e amigos, Julio Almeida Silva e Daniel de Almeida Decurcio, pela amizade, pelos ensinamentos e apoio em todos os momentos.

Ao professor Jesus Djalma Pécora, pelo aceite do convite para participar da banca da defesa. É uma honra ter em minha banca um professor com tamanha experiência e sabedoria.

A todos os colegas de pós-graduação, Alexandre, Alessandra, Alessandro, Caixeta, Denise, Iury, Juliano, Keila, Giulliano, Mamede, Gabriela, Olavo, Gustavo, Lorena, Luiz Eduardo, Luma, Marcela, Marco



Antônio, Marcus Vinícius, Matheus, Paulo Otávio e Mônica, pela parceria e colaboração.

À minha colega, amiga e quase irmã Sara, que caminha ao meu lado há 12 anos e compartilha das mesmas lutas e vitórias.

Ao CRTI, na pessoa do Sérgio Paulo, pela gentileza e pelo auxílio na execução da etapa experimental da pesquisa.

À Faculdade de Odontologia da UFG, que tem sido minha segunda casa nesses anos de carreira acadêmica e profissional. Agradeço a todos os servidores e professores pela parceria e colaboração sempre que necessário.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde, junto à Faculdade de Medicina da UFG, pela oportunidade e apoio necessários para que esta etapa fosse alcançada.

À Capes, pelos recursos financeiros concedidos na forma de bolsa de estudo de Doutorado.

*“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.”*

Cora Coralina

## RESUMO

---

**Objetivo:** Avaliar os elementos químicos e as características de superfície de cimentos biocerâmicos. **Materiais e métodos:** Os cimentos Biodentine®, Bio-C Fillapex®, Cimento biocerâmico MK Life, MTA Angelus® e Cimento Portland® (CP) foram manipulados de acordo com as recomendações dos fabricantes, inseridos em tubos de polietileno padronizados e transferidos para uma estufa a 37°C com umidade relativa de 95%, onde permaneceram por 48 horas. Para análise dos elementos químicos, uma amostra de cada cimento foi avaliada por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) em baixo vácuo. A superfície das amostras foi avaliada em imagens obtidas por meio de MEV por emissão de campo (MEV-FEG), de acordo com o padrão de distribuição, forma e tamanho das partículas. Os resultados foram analisados de forma descritiva para os espectros de composição química da EDS e de forma qualitativa para as imagens do MEV-FEG. **Resultados:** Na análise por EDS, todos os cimentos avaliados apresentaram partículas ricas em cálcio e silício. O CP apresentou pontos com picos mais altos de enxofre. O MTA Angelus® apresentou ainda partículas ricas em bismuto, enquanto o Biodentine®, o Bio-C Fillapex® e o Cimento biocerâmico MK Life apresentaram partículas ricas em zircônio. Todos os materiais apresentaram padrão de distribuição uniforme das partículas na superfície, sendo que o Bio-C Fillapex® e o Cimento biocerâmico MK Life apresentaram partículas com tamanho e formato similares. **Conclusão:** A composição química dos cimentos avaliados apresentou-se semelhante, diferenciando-se o agente radiopacificador. As superfícies de todos os cimentos avaliados mostraram partículas com padrão de distribuição uniforme.

**Palavras-chave:** Elementos químicos; Cimentos dentários; Microscopia eletrônica de varredura, Espectrometria por raios-X.

## ABSTRACT

---

**Objective:** To evaluate the chemical elements and surface characteristics of bioceramic cements. **Materials and methods:** Biodentine®, Bio-C Fillapex®, Bioceramic Cement MK Life, MTA Angelus®, and Portland Cement (PC) were handled according to manufacturer's recommendations, inserted in standard polyethylene tubes positioned on a glass plate and transferred to a incubator at 37°C with relative humidity to 95% for 48 hours. For chemical elements analysis, a sample of each cement was evaluated by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) coupled to a low vacuum scanning electron microscope (SEM). The surface analysis for the uniformity of distribution pattern, shape and size of the particles was performed by images obtained in a SEM by field emission (SEM-FEG). The results were analyzed descriptively for the spectra of chemical composition of the EDS and qualitatively for the images of the MEV-FEG. **Results:** In EDS analysis, all the cements presented particles rich in calcium and silicon. The PC presented points with higher sulfur peaks. MTA-Angelus® also showed particles rich in bismuth, while Biodentine®, Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life presented particles rich in zirconium. All materials presented a uniform distribution pattern of the particles on the surface, and Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life presented particles of similar size and shape. **Conclusion:** The chemical composition of the cements evaluated was similar, having as main difference the radiopacifying agent. The surfaces of the cements showed uniform pattern distribution of the particles.

**Keywords:** Chemical Elements; Dental Cements; Scanning Electron Microscopy; Spectrometry X-Ray Emission.

## QUADRO, FIGURAS E TABELA

---

---

Quadro 1. Composição química dos cimentos de acordo com o fabricante.....	18
Figura 1. Tubo de polietileno utilizado para confecção da amostra.....	19
Figura 2. Cimentos avaliados. (A) MTA Angelus®; (B) Cimento Portland; (C) Biodentine®; (D) Bio-C Fillapex®; (E) Cimento biocerâmico MK Life.....	20
Figura 3. Microscópios eletrônicos de varredura utilizados. (A) MEV JSM - IT300 utilizado para a EDS; (B) MEV-FEG JSM-7100F utilizado para obtenção das imagens de superfície .....	22
Figura 4. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (500x) do MTA Angelus® com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.....	26
Figura 5. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (1000x) do CP com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.....	27
Figura 6. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (2000x) do Biodentine® com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.....	29
Figura 7. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (1000x) do Bio-C Fillapex® com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.....	30
Figura 8. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (5000x) do Cimento biocerâmico MK Life com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.....	31
Figura 9. Imagens obtidas por captação de elétrons secundários no MEV-FEG de cada material (5000x). (A) MTA Angelus®; (B) CP; (C) Biodentine®; (D) Bio-C Fillapex®; (E) Cimento biocerâmico MK Life.....	32
Tabela 1. Descrição dos elementos químicos identificados em cada material por EDS.....	25

## SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

---

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
Al	Alumínio
Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
CP	Cimento Portland
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
Fe	Ferro
HBSS	<i>Hank's Balanced Salt Solution</i>
K	Potássio
kV	Kilovoltagem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
mm	Milímetro
MTA	<i>Mineral Trioxide Aggregate</i>
Na	Sódio
O	Oxigênio
S	Enxofre
Si	Silício
Ti	Titânio
Zr	Zircônio

# SUMÁRIO

---

---

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1 MATERIAIS AVALIADOS.....	18
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	19
3.3 ANÁLISE DE ELEMENTOS QUÍMICOS POR EDS.....	21
3.4 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MEV-FEG.....	21
4. RESULTADOS.....	23
4.1 ANÁLISE DE ELEMENTOS QUÍMICOS POR EDS.....	23
4.2 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MEV-FEG.....	24
5. DISCUSSÃO.....	33
6. CONCLUSÃO.....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
APÊNDICE.....	46
ANEXO.....	69

# 1 INTRODUÇÃO

---

O selamento do sistema de canais radiculares, posteriormente ao processo de sanificação e modelagem, constitui um procedimento determinante do sucesso do tratamento endodôntico. Além da finalidade de eliminar espaços vazios, esta etapa é de suma importância para o processo de reparo tecidual. A guta-percha associada a um cimento endodôntico tem sido o material mais utilizado para a obturação endodôntica (FIGUEIREDO *et al.*, 2004; GOMES-FILHO, 2007; ZMENER *et al.*, 2010).

Segundo Grossman (1958), o cimento endodôntico ideal deve: ser homogêneo quando manipulado, a fim de promover boa adesividade às paredes do canal radicular; promover selamento hermético; ser radiopaco; não sofrer contração após a presa; não manchar a estrutura dentária; promover controle microbiano; tomar presa lentamente; ser insolúvel aos fluidos bucais; ser solúvel aos solventes comuns caso seja necessária a remoção da obturação do canal radicular; ser bem tolerado pelos tecidos.

Atualmente, ainda não existe um cimento endodôntico que contemple todas essas propriedades consideradas ideais. Portanto, novos materiais têm sido desenvolvidos com o intuito de se obter propriedades físico-químicas e biológicas mais favoráveis (LOUSHINE *et al.*, 2011).

O agregado trióxido mineral, mundialmente conhecido pela sigla em inglês MTA (*Mineral Trioxide Aggregate*), foi desenvolvido em 1993 (LEE *et al.*, 1993; TORABINEJAD *et al.*, 1993) e consiste em um cimento com partículas hidrofílicas à base de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcio e óxido de cálcio (CAMILLERI *et al.*, 2005). Estrela *et al.* (2000) avaliaram a composição química do MTA e observaram semelhança de composição com o cimento Portland (CP), tendo como diferença a presença de bismuto no MTA, que confere radiopacidade ao material.

O MTA apresenta propriedades físicas, químicas e biológicas satisfatórias, tendo como destaque a capacidade de selamento e a tolerância tecidual (PARIROKH & TORABINEJAD, 2010b). Sua indicação clínica envolve tratamento de perfurações e reabsorções radiculares, obturação do canal



radicular, apicificação, capeamento pulpar e pulpotomia (CAMILLERI & PITT FORD, 2006; LIU *et al.*, 2015; BOSSO-MARTELO *et al.*, 2016). Atualmente, o MTA é encontrado em duas apresentações comerciais: ProRoot® MTA (Dentsply, Tulsa, OK, EUA) e MTA Angelus® (Angelus, Londrina, PR, Brasil), nas formas branca e cinza. A tolerância tecidual e a capacidade de estimular a mineralização tem levado à sua classificação como um material bioativo (PARIROKH & TORABINEJAD, 2010a). No entanto, o MTA apresenta limitações como possibilidade de alterar a coloração dentária (KOHLI *et al.*, 2015), elevado tempo de presa e dificuldade de manuseio (PARIROKH & TORABINEJAD, 2010a; BOSSO-MARTELO *et al.*, 2016).

O cimento Portland é um material de composição química similar ao MTA. Camilleri *et al.* (2005) mostraram que tanto o MTA quanto o CP são compostos de silicato tricálcio e dicálcio, e que, quando hidratados, produzem gel hidratado de silicato de cálcio e hidróxido e cálcio. Apesar de apresentarem propriedades semelhantes, o uso clínico do CP não é indicado, por não haver controle de qualidade na sua produção e pela possível presença de substâncias tóxicas como subprodutos em sua fabricação, como arsênio e chumbo (DE DEUS *et al.*, 2007; PARIROKH & TORABINEJAD, 2010a; HWANG *et al.*, 2011; CAMILLERI *et al.* 2012).

Materiais denominados biocerâmicos foram recentemente introduzidos na endodontia (DAMAS *et al.*, 2011), e consistem em materiais cerâmicos desenvolvidos especialmente para aplicações biomédicas, resultantes da combinação entre silicatos de cálcio e fosfatos de cálcio, podendo incluir ainda partículas de alumina, zircônia e vidros bioativos (KOCH & BRAVE 2009; SHINBORI *et al.*, 2015). As cerâmicas envolvem uma extensa classe de materiais, incluindo vidros e vitro-cerâmicas, e consistem em compostos inorgânicos, não metálicos, tipicamente duros, frágeis, com altas temperaturas de fusão, baixa condutividade elétrica e térmica, boa estabilidade química, podendo apresentar estrutura atômica cristalina ou vítrea (ORÉFICE *et al.*, 2006).

As biocerâmicas podem ser classificadas de acordo com suas propriedades biológicas em bioinertes e bioativas, sendo a alumina e a zircônia consideradas cerâmicas bioinertes, por induzirem uma resposta insignificante do tecido circundante, sem efeito biológico ou fisiológico (AL HADDAD & CHE

AB AZIZ, 2016). Dentre as cerâmicas bioativas estão os vidros bioativos, as vitro-cerâmicas e os fosfatos de cálcio, como por exemplo, a hidroxiapatita, que é o componente majoritário da fase mineral dos ossos e dentes humanos (ORÉFICE *et al.*, 2006).

De acordo com estudos que avaliaram as propriedades dos materiais biocerâmicos, observou-se que os mesmos apresentam boa capacidade de selamento, radiopacidade, tolerância tecidual, não apresentam contração após a presa e são quimicamente estáveis no ambiente biológico (KOCH & BRAVE 2009; LOUSHINE *et al.*, 2011; WANEES AMIN *et al.*, 2012; CANDEIRO *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014; LIU *et al.* 2015; LV *et al.*, 2017)

Almeida *et al.* (2017) realizaram uma revisão sistemática com objetivo de comparar as propriedades físico-químicas e biológicas de cimentos endodônticos biocerâmicos pré-misturados com cimentos endodônticos convencionais. Dentre as propriedades avaliadas nos estudos estavam: resistência adesiva à dentina, radiopacidade, pH, liberação de íons, solubilidade, tempo de trabalho e de presa, alteração dimensional, escoamento, citotoxicidade, biocompatibilidade e atividade antimicrobiana. A partir dos estudos *in vitro* e *in vivo* em animais incluídos na revisão sistemática, concluíram que os cimentos biocerâmicos pré-misturados apresentaram boas propriedades físico-químicas e biológicas, e mostraram-se semelhantes ou melhores que os cimentos convencionais. Porém, ressaltaram a falta de ensaios clínicos de longo prazo e bem conduzidos avaliando estes materiais.

Diferentes apresentações comerciais de cimentos biocerâmicos estão disponíveis no mercado, tais como: Biodentine®, Endosequence® BC Sealer; iRoot SP® e Cimento biocerâmico MK Life. Recentemente, um cimento biocerâmico foi desenvolvido pela Angelus (Londrina, PR, Brasil), o Bio-C Fillapex®, apresentado de forma experimental.

O Biodentine® é um cimento recomendado para ser utilizado como substituto da dentina e com indicações endodônticas semelhantes às do MTA (ZANINI *et al.*, 2012; CAMILLERI *et al.*, 2013). De acordo com Han & Okiji (2013) este material apresenta capacidade de induzir a diferenciação de células pulpares e biomineralização *in vitro*. O Cimento biocerâmico MK Life e o Bio-C Fillapex® são apresentados comercialmente na forma de pasta pré-

misturada inserida em seringa e indicados para obturação de canais radiculares.

Apesar dos estudos presentes na literatura reportarem que os cimentos biocerâmicos apresentam propriedades físico-químicas e biológicas satisfatórias (LOUSHINE *et al.*, 2011; WANEES AMIN *et al.*, 2012; CANDEIRO *et al.*, 2012; ALMEIDA *et al.* 2017), existe uma carência de pesquisas que avaliem os elementos químicos e as características de superfície dos mesmos, particularmente comparando-os aos cimentos precursores, como o CP e o MTA.

Os elementos químicos presentes nos cimentos podem apresentar relação direta com a citotoxicidade do material e afetar a biocompatibilidade, assim como a estrutura física e a superfície, que podem influenciar na adesão e propagação celular (DAMMASCHKE *et al.*, 2005). Estudos revelam que o tamanho e formato das partículas de um cimento influenciam na área superficial, no potencial de reatividade das partículas com os tecidos humanos, e conseqüentemente, na qualidade biológica do material (KOMABAYASHI & SPANGBERG, 2008; HWANG *et al.*, 2011). De acordo com Dammaschke *et al.* (2005) a similaridade do tamanho e formato das partículas pode influenciar ainda a resistência mecânica do material.

Diante do exposto, mostra-se relevante o conhecimento das diferenças de composição química e das características de superfície dos cimentos biocerâmicos, o qual favorecerá o entendimento da correlação entre suas propriedades físico-químicas e biológicas.

## **2 OBJETIVOS**

---

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar os elementos químicos e as características de superfície dos cimentos: Biodentine®, Bio-C Fillapex®, Cimento biocerâmico MK Life, MTA Angelus® e Cimento Portland®.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar os elementos químicos presentes nos cimentos por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.
- Analisar as características de superfície dos cimentos por meio de imagens por microscopia eletrônica de varredura.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1 Materiais avaliados

Neste estudo foram avaliados os seguintes cimentos: Biodentine® (Septodont, Saint-Maur-des-Fosses, França); Cimento biocerâmico MK Life (MK Life, Porto Alegre, RS, Brasil); Bio-C Fillapex®, cimento experimental (Angelus, Londrina, PR, Brasil); MTA Angelus® (Angelus, Londrina, PR, Brasil) e cimento Portland (Cia. De Cimento Itaú, Itaú de Minas, MG, Brasil).

A composição química dos cimentos, de acordo com os fabricantes, está descrita no Quadro 1.

Quadro 1. Composição química dos cimentos de acordo com o fabricante.

Material	Fabricante	Composição química
MTA Angelus®	Angelus (Londrina, PR, Brasil)	Silicato tricálcio, silicato dicálcio, aluminato tricálcio, óxido de cálcio, óxido de bismuto.
Cimento Portland	Cia. De Cimento Itaú (Itaú de Minas, MG, Brasil)	Silicato tricálcio (20-70%); Silicato dicálcio (10-60%); Ferro-aluminato de cálcio (5-10%); Sulfato de cálcio (2-10%); Aluminato tricálcio (1-15%); Carbonato de cálcio (0-5%); Óxido de magnésio (0-4%); Óxido de cálcio (0-0,2%).
Biodentine®	Septodont (Saint-Maur-des-Fosses, França)	Silicato tricálcio, silicato dicálcio, carbonato de cálcio, óxido de cálcio, óxido de ferro e óxido de zircônio.
Bio-C Fillapex®	Angelus (Londrina, PR, Brasil)	Silicato de cálcio, óxido de cálcio, óxido de zircônio, óxido de ferro, dióxido de silício e agente de dispersão.
Cimento biocerâmico MK Life	MK Life (Porto Alegre, RS, Brasil)	Óxido de zircônio (35-45%); Silicato tricálcio (20-35%); Silicato dicálcio (7-15%); Hidróxido de cálcio (1-4%); Propilenoglicol (2-5%).

### 3.2 Preparo das amostras

O preparo das amostras foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Ciência Endodôntica da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Goiás. Tubos de polietileno padronizados (Sonda Levina nº 12, Embramed, Jurubatuba, SP, Brasil) com diâmetro interno de 3 mm e altura de 3 mm (Figura 1), foram confeccionados utilizando um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm (Mitutoyo MTI Corporation, Tóquio, Japão) e uma lâmina de bisturi nº 11 (Swann Morton, Sheffield, Reino Unido).

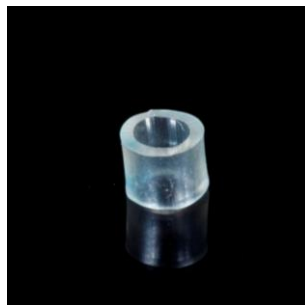


Figura 1. Tubo de polietileno utilizado para confecção da amostra

O MTA Angelus® (Figura 2A) foi manipulado de acordo com a especificação do fabricante. O cimento foi proporcionado em uma placa de vidro na medida de 1 dose de pó (pá dosadora) e 1 gota de água destilada, e manipulado por 30 segundos. Após a manipulação, o cimento foi inserido no tubo de polietileno, com auxílio de uma espátula Hollenback (Duflex - SS White, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), posicionado sobre uma placa de vidro.

O Cimento Portland (Figura 2B) foi manipulado com água destilada na proporção de água-cimento 1:3 (ESTRELA *et al.*, 2012) e posteriormente inserido no tubo de polietileno, com auxílio de uma espátula Hollenback (Duflex - SS White, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), posicionado sobre uma placa de vidro.

O pó do cimento Biodentine® apresenta-se dentro de uma cápsula (Figura 2C), a qual foi cuidadosamente aberta, sendo aplicadas 5 gotas de água destilada em seu interior. A seguir, a cápsula foi fechada, levada a um amalgamador digital (Astronmix, Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil) e agitada por 30 segundos. Posteriormente, a cápsula foi removida do aparelho e

o material do seu interior foi inserido no tubo de polietileno, com o auxílio de uma espátula Hollenback (Duflex - SS White, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), posicionado sobre uma placa de vidro.

O Bio-C Fillapex® e o Cimento biocerâmico MK Life são apresentados na forma de pasta pré-misturada pronta para uso em uma seringa (Figura 2D e 2E). Portanto, seguindo as recomendações dos fabricantes, foram colocadas as pontas aplicadoras nas bisnagas e os materiais foram inseridos diretamente nos tubos de polietileno posicionados sobre uma placa de vidro.

Após o preparo, as amostras foram transferidas para uma estufa (ECB 1.3, OdontoBrás, Ribeirão Preto, SP, Brasil), a temperatura de 37°C com umidade relativa de 95%, onde permaneceram por 48 horas. Após esse período, as amostras armazenadas em uma caixa metálica com tampa e levadas para as análises por MEV e EDS, realizadas no Centro Regional para o desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás.

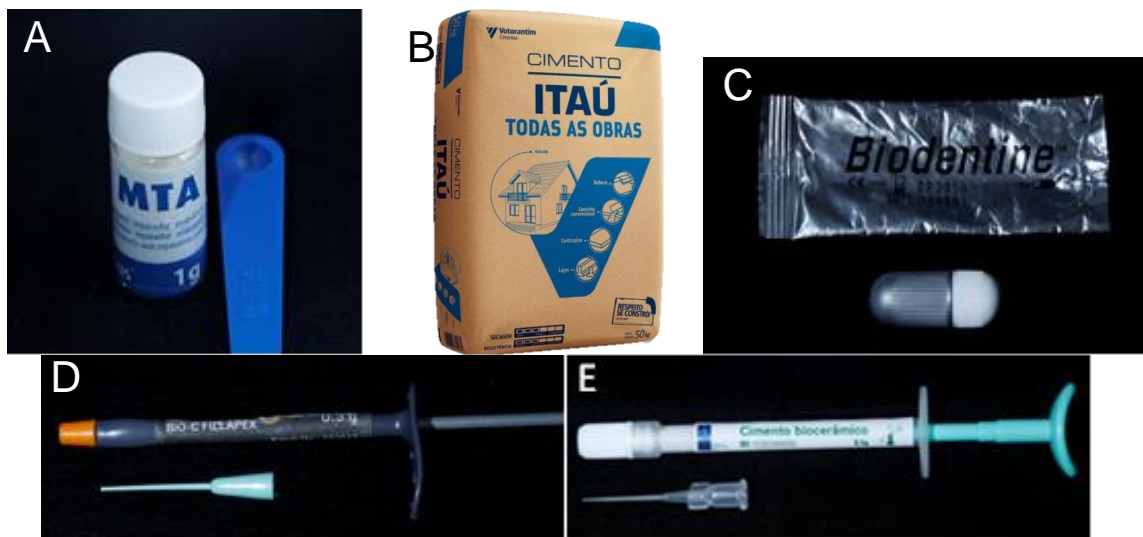


Figura 2. Cimentos avaliados. (A) MTA Angelus®; (B) Cimento Portland; (C) Biodentine®; (D) Bio-C Fillapex®; (E) Cimento biocerâmico MK Life.

### *3.3 Análise de elementos químicos por EDS*

Uma amostra de cada cimento foi fixada em um porta-amostra de alumínio e a superfície superior metalizada com carbono. As análises de elementos químicos foram realizadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com um detector de raios-X (Oxford Instruments X-MaxN), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura - MEV (JEOL JSM - IT300, Tóquio, Japão) (Figura 3A). O MEV foi operado em baixo vácuo e tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, onde foram analisados os elétrons retro espalhados. As imagens da superfície dos cimentos foram avaliadas na magnificação de 500x, e a seguir foi selecionada, de acordo com o tamanho das partículas de cada cimento, uma magnificação específica para a análise por EDS, a qual variou de 500x a 5000x.

Na área central da superfície de cada amostra foram selecionados pontos com diferenças de contraste (pontos claros e escuros) e de aspecto superficial entre as partículas, representativos de composições químicas distintas. A seguir, os pontos foram numerados e os respectivos espectros, determinados a partir do número atômico dos elementos químicos, foram apresentados na forma de gráficos.

### *3.4 Avaliação da superfície por MEV-FEG*

Para a aquisição das imagens, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo MEV-FEG (JEOL JSM-7100F, Tóquio, Japão) (Figura 3B). Uma amostra de cada cimento foi fixada em um porta-amostra de alumínio, metalizada com ouro na superfície superior e transferida ao microscópio.

Cada amostra foi avaliada, na área central, por imagens com magnificações crescentes de 25x, 500x e 5000x, em alto vácuo e detecção de elétrons secundários. Devido à fragilidade das amostras ao feixe de elétrons, as imagens foram adquiridas com energia de no máximo 3 kV. As características da superfície das amostras foram avaliadas por um examinador, de maneira descritiva, com relação à uniformidade na distribuição das



partículas (caracterização ou não de um padrão de distribuição); formato (similaridade ou não entre as formas das partículas) e tamanho (similaridade ou não entre o tamanho das partículas). Foram registradas imagens com ampliações de 5000x.



Figura 3. Microscópios eletrônicos de varredura utilizados. (A) MEV JSM - IT300 utilizado para a EDS; (B) MEV-FEG JSM-7100F utilizado para obtenção das imagens de superfície.

## 4. RESULTADOS

---

### 4.1 Análise de elementos químicos por EDS

As figuras de 4 a 8 representam as imagens e os espectros obtidos pela análise em EDS, utilizados para a determinação dos elementos químicos presentes nos cimentos. O primeiro pico que aparece em todos os materiais refere-se à presença do carbono utilizado na metalização da amostra. Na Tabela 1 estão apresentados os elementos químicos identificados em cada cimento.

A imagem do MEV em baixo vácuo (500x) do MTA Angelus® mostrou partículas com diferentes contrastes (Figura 4), sendo que as mais claras apresentaram-se dispersas entre as mais escuras. Nos espectros dos pontos 1 e 3 (partículas escuras) foram observados picos mais altos de cálcio e silício. Nos espectros dos pontos 2 e 4 (partículas claras) observou-se picos mais elevados de bismuto e cálcio. Além desses elementos, foram detectados no MTA Angelus® oxigênio, alumínio e magnésio.

O CP apresentou partículas com diferentes aspectos superficiais na imagem do MEV em baixo vácuo (1000x) (Figura 5). No espectro do ponto 1 foram identificados picos mais altos de cálcio e oxigênio, enquanto nos pontos 3, 5 e 7 observaram-se picos mais altos de cálcio, silício e oxigênio. Nos espectros dos pontos 2 e 8 foram notados picos mais altos de enxofre e cálcio, e nos pontos 4 e 6, de silício. Também foi detectada no CP presença de potássio, alumínio, magnésio, sódio e ferro.

O Biodentine® apresentou partículas com diferentes contrastes na imagem do MEV em baixo vácuo (2000x) (Figura 6). Nos espectros dos pontos 2 e 3 (partículas escuras) foram observados picos mais altos de cálcio e silício. Nos espectros dos pontos 1 e 4 (partículas claras) foram identificados picos mais elevados de zircônio e cálcio. Além desses elementos, foram detectados no Biodentine® oxigênio e alumínio.

O Bio-C Fillapex® apresentou partículas com diferentes contrastes na imagem do MEV em baixo vácuo (1000x) (Figura 7). Foram identificados

nos espectros dos pontos 1 e 3 (partículas claras) picos mais altos de zircônio, e nos espectros dos pontos 2 e 4 (partículas escuras) de cálcio, silício e oxigênio. Outro elemento identificado no Bio-C Fillapex® foi alumínio.

O Cimento biocerâmico MK Life apresentou partículas com diferentes contrastes na imagem do MEV em baixo vácuo (5000x) (Figura 8). Nos pontos 2 e 4 (partículas escuras) os espectros mostraram picos mais altos de silício, cálcio e oxigênio, enquanto que nos pontos 1 e 3 (partículas claras) os espectros apresentaram picos elevados de zircônio. Também foi identificada no Cimento biocerâmico MK Life presença de sódio, alumínio e titânio.

#### *4.2 Avaliação da superfície por MEV-FEG*

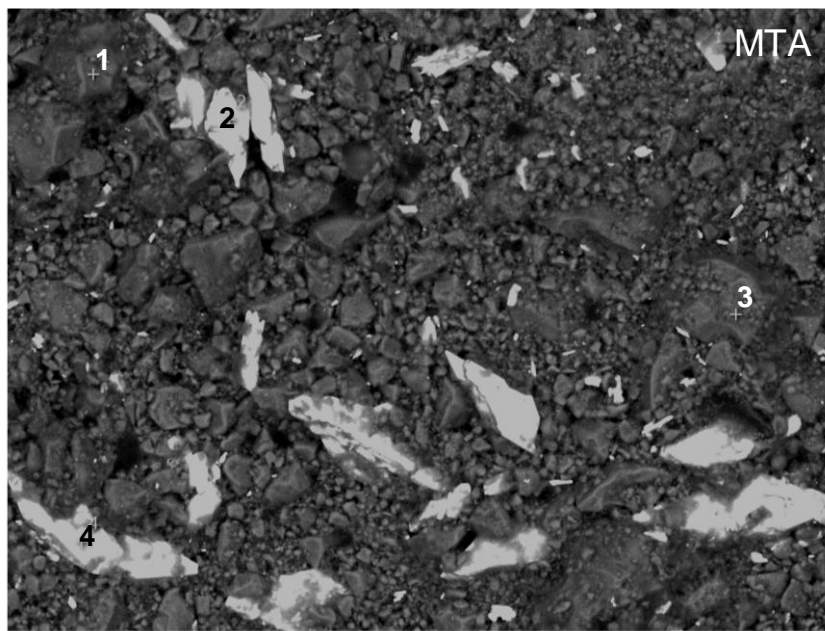
As imagens obtidas de cada cimento no MEV-FEG, utilizadas para a caracterização da superfície, estão apresentadas na Figura 9.

Todos os cimentos avaliados apresentaram padrão de distribuição uniforme das partículas na superfície. O MTA Angelus® e o CP apresentaram superfície contendo partículas de formatos e tamanhos não similares (Figura 9A e 9B). O Biodentine® apresentou superfície contendo partículas com formatos arredondados similares e tamanhos variados (Figura 9C). O Bio-C Fillapex® e o Cimento biocerâmico MK Life apresentaram uma superfície homogênea contendo partículas com formatos arredondados e tamanhos similares (Figura 9D e 9E).

Tabela 1. Descrição dos elementos químicos identificados em cada material por EDS.

<b>Materiais</b>	<b>Elementos químicos</b>
MTA Angelus®	*Ca, *Bi, *Si, O, Al, Mg
CP	*Ca, *Si, *S, O, K, Al, Mg, Na, Fe
Biodentine®	*Ca, *Zr, *Si, O, Al
Bio-C Fillapex®	*Ca, *Zr, *Si, O, Al
Cimento biocerâmico MK Life	*Ca, *Zr, *Si, O, Na, Al, Ti

\* elementos com picos mais altos nos espectros.



100μm

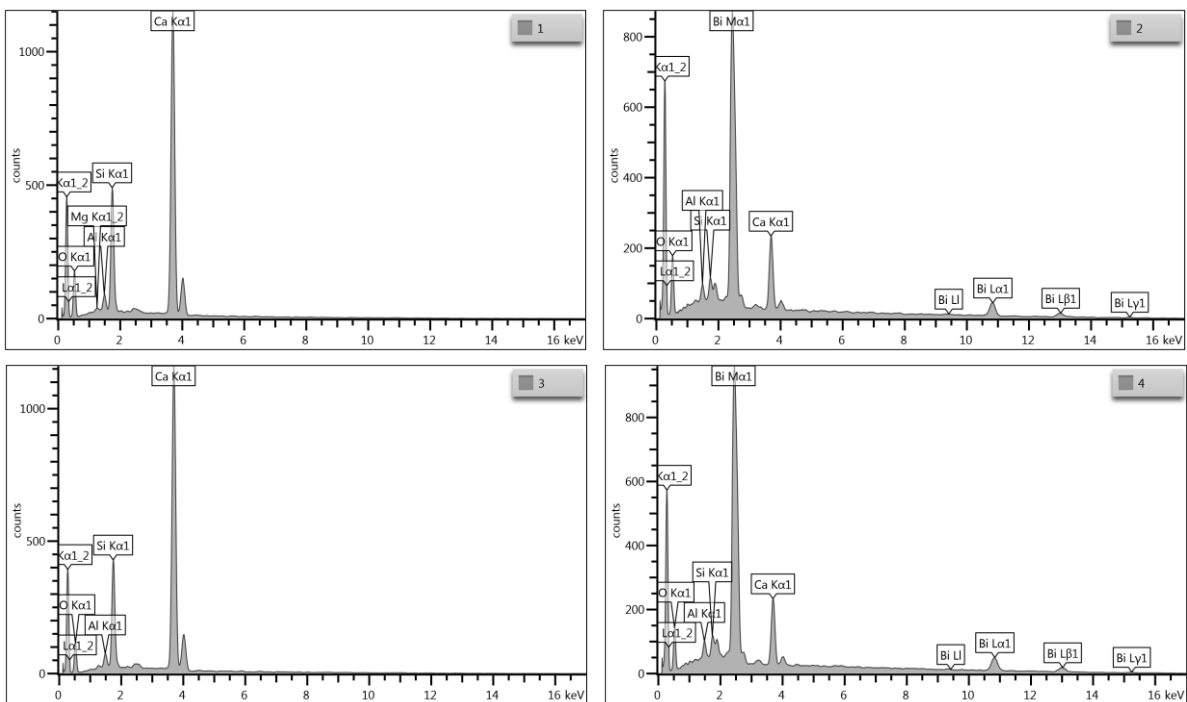
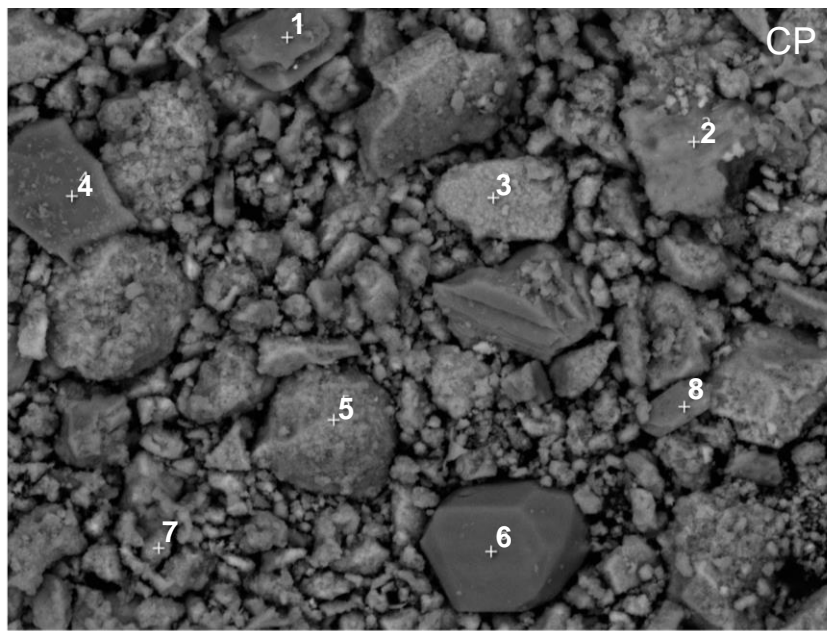


Figura 4. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (500x) do MTA Angelus® com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.



50µm

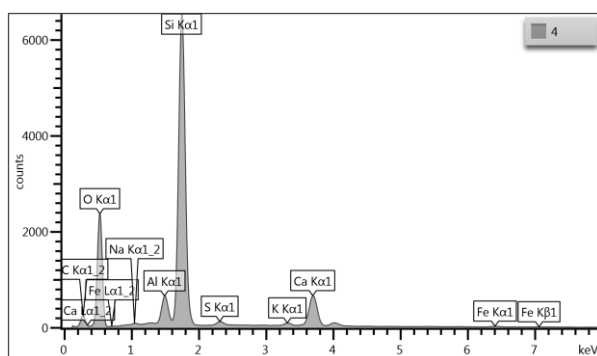
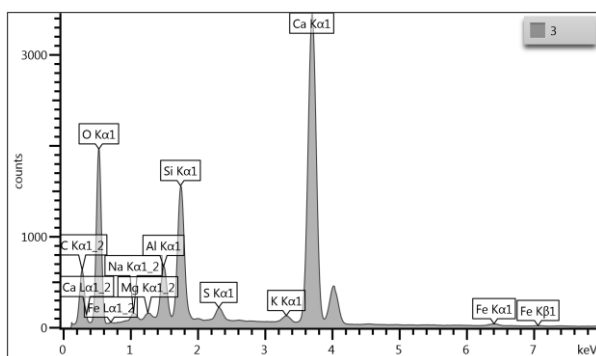
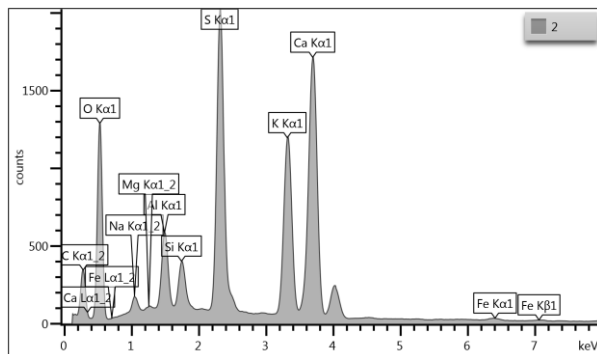
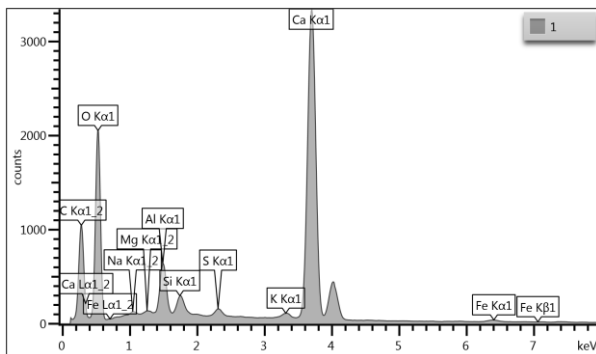


Figura 5. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (1000x) do CP com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

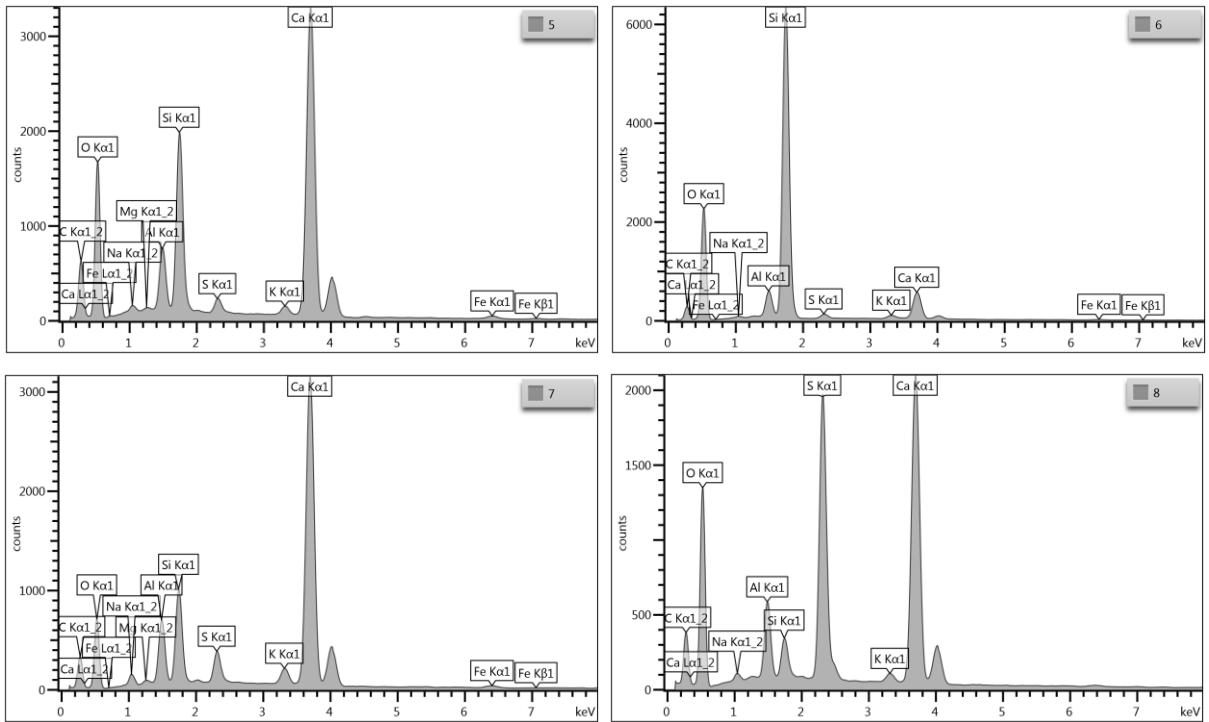


Figura 5. (continuação).

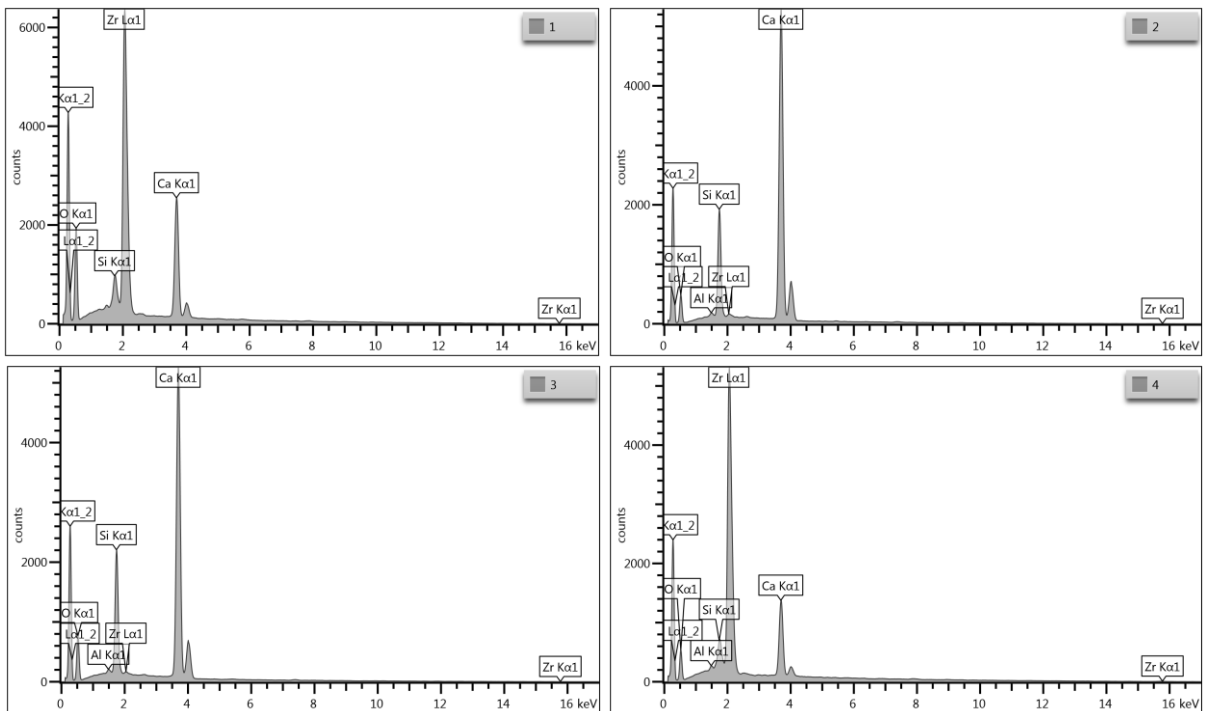
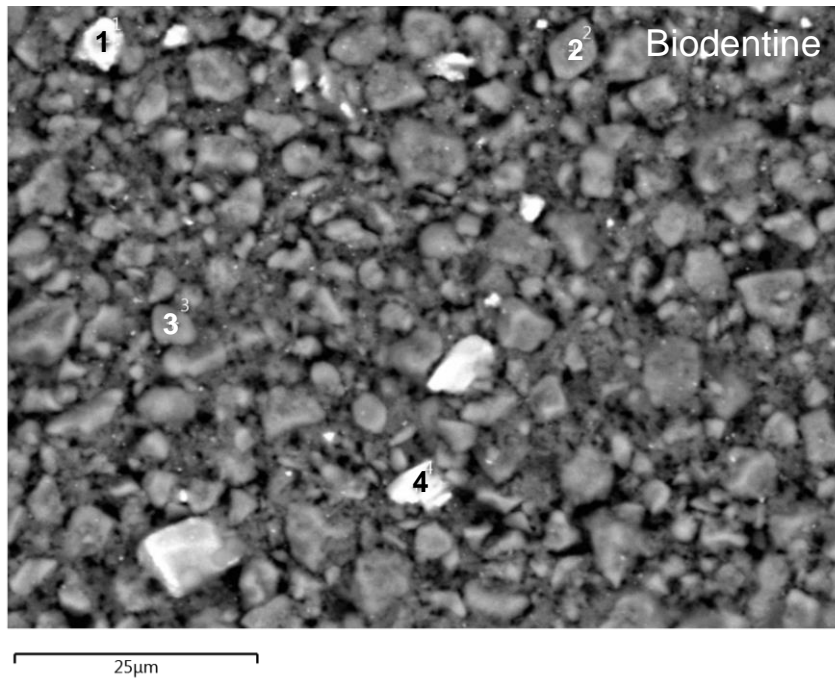


Figura 6. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (2000x) do Biodentine® com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.



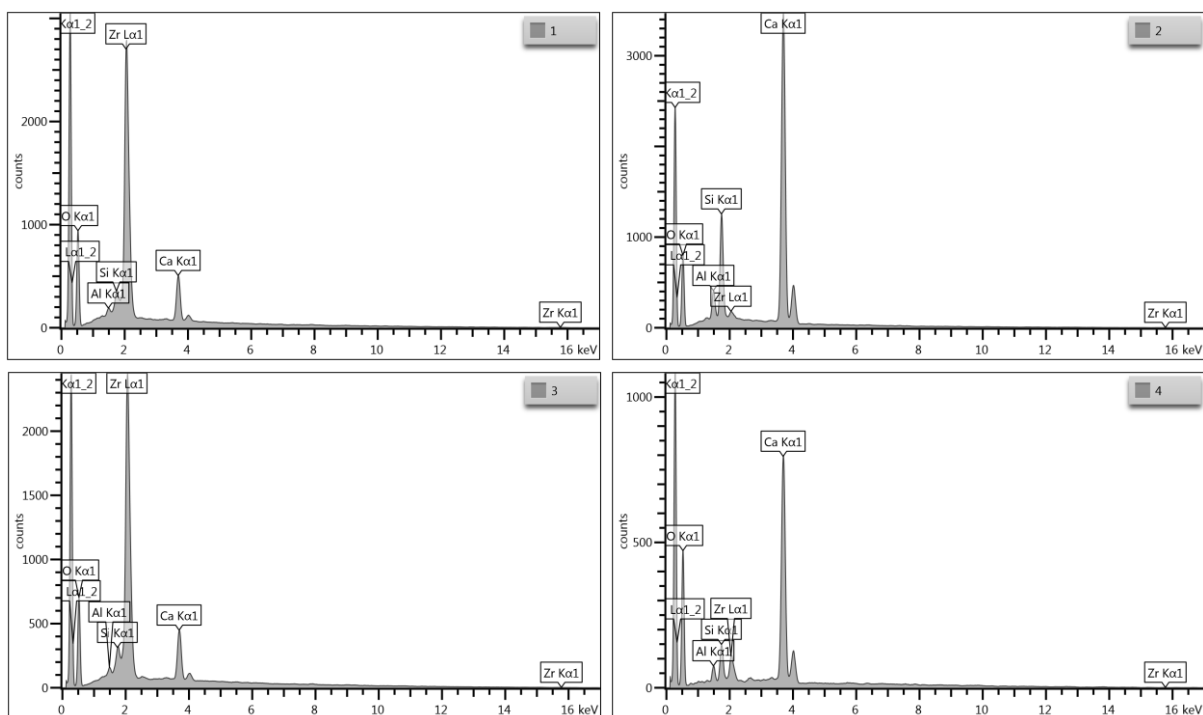
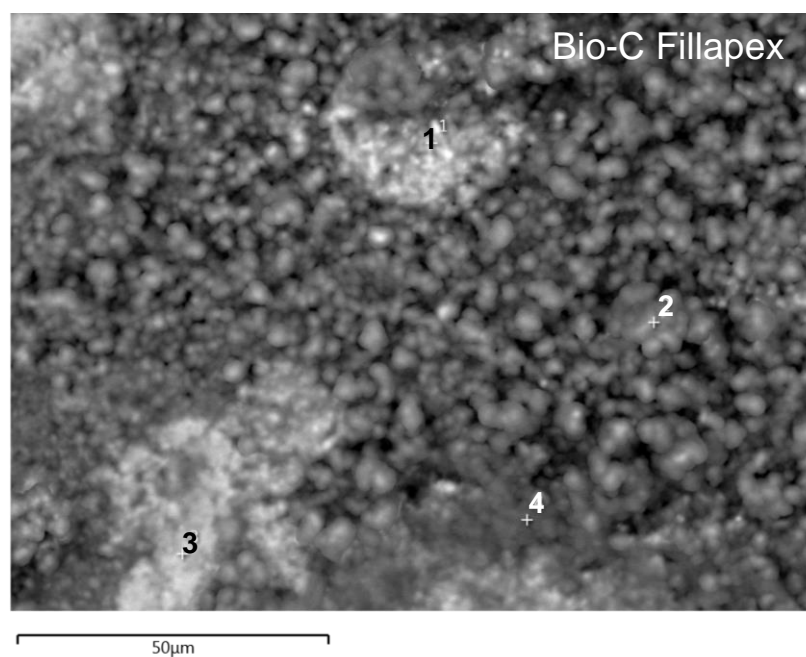


Figura 7. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (1000x) do Bio-C Fillapex® com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.

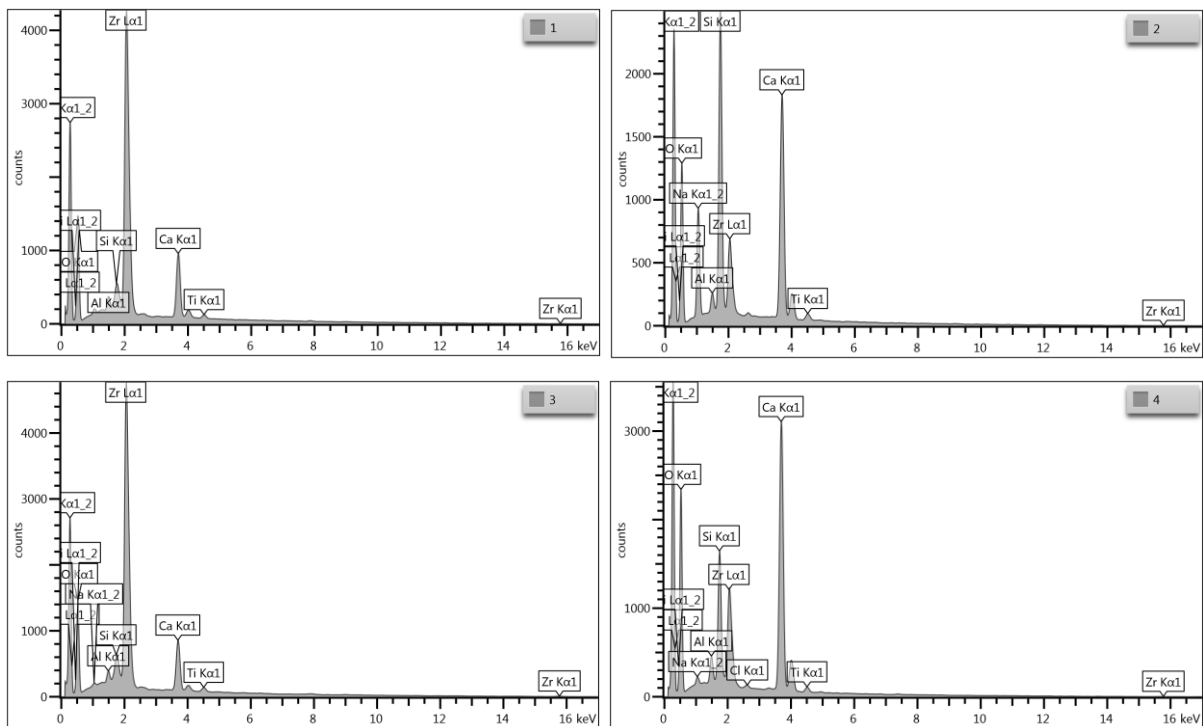
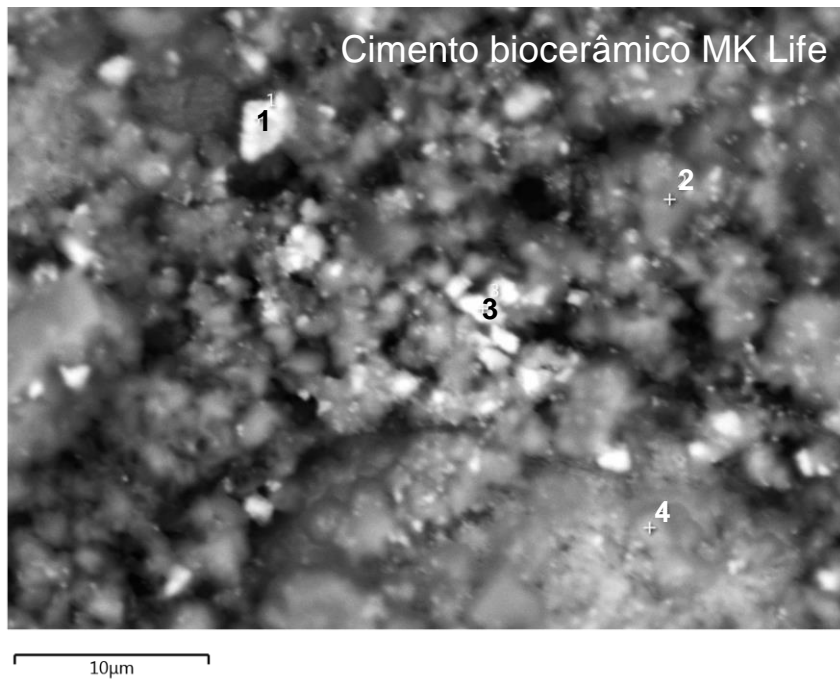


Figura 8. Imagem obtida por captação de elétrons retroespalhados no MEV (5000x) do Cimento biocerâmico MK Life com os pontos identificados e os espectros representativos dos pontos 1, 2, 3 e 4.

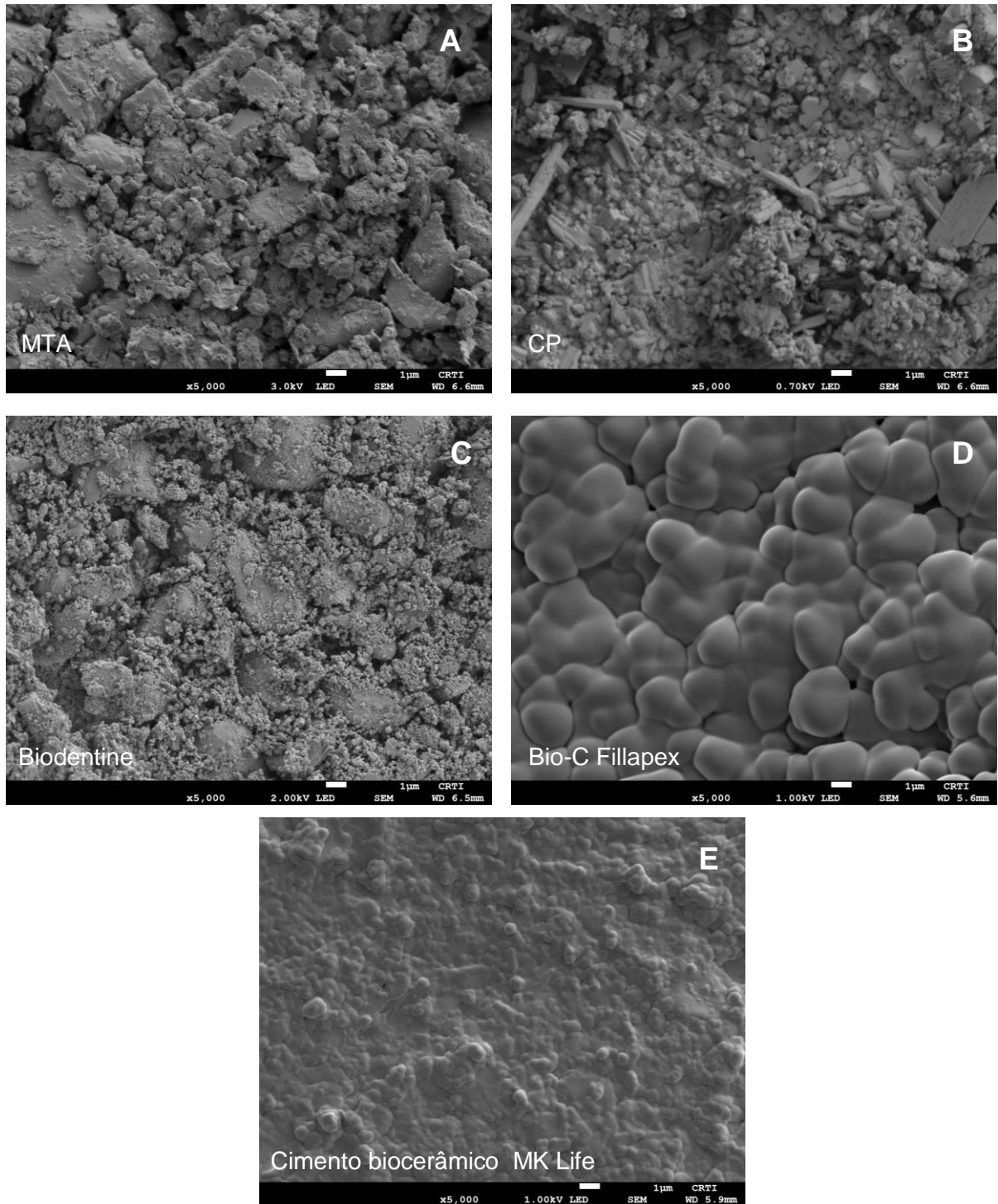


Figura 9. Imagens obtidas por captação de elétrons secundários no MEV-FEG de cada material (5000x). (A) MTA Angelus®; (B) CP; (C) Biodentine®; (D) Bio-C Fillapex®; (E) Cimento biocerâmico MK Life.

## 5. DISCUSSÃO

---

O conhecimento dos elementos químicos e das características de superfície de cimentos que mantêm íntimo contato com o tecido periapical constitui fator preditivo das propriedades físico-químicas e biológicas (DAMMASCHKE *et al.*, 2005). O interesse pela área de análise e caracterização de materiais resulta da necessidade de seleção adequada de um material, baseada fundamentalmente no seu desempenho. Sob a óptica da Engenharia e Ciências de Materiais, a caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura, considerando a relevância de uma propriedade em particular, e pode ser definida pela perturbação causada por um feixe incidente de radiação de elétrons, nêutrons ou íons, e pela avaliação da resposta do objeto ao estímulo (ORÉFICE *et al.*, 2006).

A caracterização da superfície de materiais odontológicos tem sido realizada por meio de MEV (FORMOSA *et al.*, 2012), cujo princípio consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que, concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais. Estes sinais são emitidos sob a forma de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X, que são captados por detectores apropriados, amplificados e processados em um sistema analisador específico para cada tipo de sinal. É possível, portanto, a partir da obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da superfície da amostra, realizar a análise de superfície (ORÉFICE *et al.*, 2006).

A distribuição uniforme das partículas e a similaridade do tamanho e forma influenciam na área de superfície e contribuem para a resposta biológica do material (KOMABAYASHI & SPANGBERG, 2008; HWANG *et al.*, 2011). O conceito de biocompatibilidade, até a década de 70, estava relacionado à capacidade do material ser inerte, ou seja, de não induzir nenhum tipo de resposta inflamatória ou infecciosa no local da implantação. Porém, a partir desse período um novo conceito de biocompatibilidade foi estabelecido, o de

bioatividade, que consiste na capacidade de um material provocar a formação de uma ligação interfacial com os tecidos vivos, sem a formação de uma cápsula fibrosa que separa o biomaterial do tecido (ORÉFICE *et al.*, 2006). Atualmente, existe um entendimento de que ser somente um material inerte quando colocado em contato com tecido vivo não é suficiente, espera-se que este seja capaz de induzir processos que culminem na regeneração do tecido ou substituição da estrutura dentária que foi lesada (ESTRELA *et al.*, 2000; ORÉFICE *et al.*, 2006).

No presente estudo todos os cimentos avaliados mostraram distribuição uniforme das partículas na superfície, sendo estas de formatos e tamanhos similares no Bio-C Fillapex® e no Cimento biocerâmico MK Life. O MTA Angelus® e o CP apresentaram partículas com formatos e tamanhos variados, resultados estes concordantes com os de Borges *et al.* (2012) e de Camilleri *et al.* (2013), os quais após análise da superfície do MTA Angelus® por MEV, observaram partículas com formatos arredondados e diferentes dimensões, além de cristais com formato de agulha. No entanto, estes resultados são discordantes do estudo de Hwang *et al.* (2011) quanto ao MTA, que mostrou tamanho uniforme de partículas, e concordantes quanto ao CP, que apresentou partículas com uma ampla gama de tamanhos. Estes resultados diferentes quanto ao MTA podem ser justificados pela diferença da marca comercial, pois os autores citados avaliaram o Pro Root MTA (Dentsply), e ainda, pela subjetividade durante análise das imagens. O Biodentine® avaliado no presente estudo apresentou resultados semelhantes aos de Camilleri *et al.* (2013), que também observaram partículas arredondadas de diferentes tamanhos.

Para a análise de uma superfície em alto vácuo é utilizada uma energia, que está associada à tensão de aceleração do feixe de elétrons, e quanto maior for esta energia, maior será a profundidade de penetração do feixe e maior o volume de interação. De modo geral, o aumento da energia conduz a uma maior resolução da imagem, porém contribui de forma negativa aumentando o carregamento eletrostático e os danos na superfície da amostra (ORÉFICE *et al.*, 2006). No presente estudo foi utilizada uma energia de no máximo 3 kV devido à fragilidade das amostras, a qual foi determinada a partir

da avaliação das tensões ao longo da faixa do equipamento, de modo a identificar aquela que conduzia à melhor imagem.

A caracterização dos elementos químicos de materiais endodônticos tem sido realizada por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (CAMILLERI *et al.*, 2005; HWANG *et al.*, 2011; ESTRELA *et al.*, 2012; CAMILLERI *et al.*, 2013). A EDS, a partir de um equipamento de microanálise acoplado ao MEV, permite a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrômetros. As informações sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios X característicos resultantes da interação do feixe primário de elétrons com a amostra. Essa técnica é capaz de detectar a presença de elementos químicos em materiais sólidos, principalmente os de alto peso molecular (ORÉFICE *et al.*, 2006).

A caracterização dos elementos químicos por EDS no presente estudo mostrou que os cimentos apresentam certa similaridade de composição química, com predominância de cálcio e silício, elementos provavelmente provenientes dos silicatos de cálcio, os quais são os compostos básicos dos materiais avaliados.

As principais diferenças observadas na composição química foram com relação à presença de bismuto no MTA-Angelus®; de zircônio no Biodentine®, Bio-C Fillapex® e Cimento biocerâmico MK Life e a presença de outros elementos como o S, K, Na e Fe no CP. Elementos com elevados números atômicos, como o zircônio e bismuto, identificam materiais radiopacos, enquanto elementos com número atômico baixo, como silício, resultam em materiais radiolucentes, existindo portanto uma correlação entre o número atômico do elemento e sua radiopacidade (SABBAGH *et al.*, 2004).

O óxido de bismuto e o óxido de zircônio têm sido incorporados aos materiais como agentes radiopacificadores (DUARTE *et al.*, 2009; CAMILLERI *et al.*, 2011; CANDEIRO *et al.*, 2012; CAMILLERI *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2017). De acordo com Camilleri *et al.* (2013), a zircônia ( $ZrO_2$ ) apresenta vantagens sobre o bismuto por ser inerte e não afetar as propriedades físicas do material.

A reação de hidratação do CP acrescido de óxido de zircônio foi comparada à do MTA, quando imersos em HBSS. O óxido de zircônio mostrou-se mais estável que o óxido de bismuto na matriz do cimento, e não houve

interação do zircônio com o cálcio, silício e alumínio, que são os elementos constituintes do CP. No MTA, o bismuto substituiu o silício no cimento, formando uma microestrutura complexa com o silicato de cálcio hidratado, indicando que o bismuto interfere na hidratação do cimento (CAMILLERI *et al.*, 2011). De acordo com Coomaraswamy *et al.* (2007), essa interferência pode causar efeitos negativos nas propriedades mecânicas do material.

No presente estudo o CP apresentou os mesmos elementos químicos relatados pelo fabricante. O CP é fabricado a partir da moagem de um produto denominado clínquer, obtido pela queima de uma mistura de calcário e argila e composto principalmente por óxido de cálcio, óxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro e óxido de magnésio (DUARTE *et al.*, 2005; HWANG *et al.*, 2011). Após a moagem, é adicionado o sulfato de cálcio para acelerar a reação de presa do material. A presença de sódio e potássio no CP pode estar relacionada a impurezas comuns do clínquer desse material, provenientes das matérias-primas utilizadas no seu processo de fabricação (CAMILLERI *et al.*, 2013).

Apesar de estudos afirmarem que o arsênio é uma impureza comum do calcário, usado como matéria-prima na fabricação de cimento Portland (DE DEUS *et al.*, 2007; HWANG *et al.*, 2011), Duarte *et al.* (2005) observaram, por meio de espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos, que a liberação dessa substância pelo CP é mínima, e afirmam que não há contraindicação do uso clínico do CP devido à liberação deste elemento. Estes dados foram posteriormente confirmados por De Deus *et al.* (2009), utilizando uma técnica instrumental de cromatografia líquida de alta performance acoplada a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos.

No presente estudo foi detectada a presença de magnésio no cimento MTA Angelus®, de alumínio no Biodentine® e Bio-C Fillapex®, e de alumínio, sódio e titânio no Cimento biocerâmico MK Life, os quais não estavam descritos na composição química apresentada pelos fabricantes. Camilleri *et al.* (2013) relatam que a presença de magnésio no MTA Angelus®, detectada pela EDS, indica o uso de calcário natural como fonte de carbonato de cálcio para a fabricação do clínquer, ao invés do carbonato de cálcio puro obtido por precipitação. A presença de alumínio nesses materiais pode ser considerada indesejada, pois essa substância está contraindicada para uso em

humanos devido aos maiores riscos associados ao Parkinson e Alzheimer (FORBES & GENTLEMAN, 1998). A presença de elementos químicos não relatados na bula pelos fabricantes pode ser atribuída à contaminação durante o processo de fabricação.

Ainda no presente estudo, nos cimentos Biodentine® e Bio-C Fillapex® não foi detectada a presença de ferro, que deveria estar presente, proveniente do óxido de ferro descrito pelos fabricantes. A necessidade de seleção de pontos específicos para realização da análise dos elementos químicos por EDS pode ter restringido a detecção destes elementos, que poderiam estar presentes em pequenas quantidades nesses cimentos.

A técnica de EDS apresenta limitações, como a impossibilidade de distinção entre as fases em que os elementos se encontram bem como de detecção de elementos de baixo número atômico (ORÉFICE *et al.*, 2006).

Os elementos químicos identificados no MTA Angelus® estão de acordo com os achados de estudos prévios, que utilizaram a mesma metodologia e identificaram elementos similares (HWANG *et al.*, 2011; BORGES *et al.*, 2012; CAMILLERI *et al.* 2013; MARCIANO *et al.* 2016). Estrela *et al.* (2000) utilizaram como método de caracterização química a espectroscopia de fluorescência de raios X, e por meio da qual identificaram ainda a presença de ferro e estrôncio no MTA (Dentsply) e de estrôncio, titânio e manganês no CP. Camilleri *et al.* (2013) avaliaram a composição Biodentine® por diferentes métodos e observaram, por meio de EDS, os mesmos elementos químicos identificados no presente estudo. No entanto, através de espectroscopia de fluorescência de raios-X, detectaram ainda a presença de ferro neste material.

O Cimento biocerâmico MK Life e o Bio-C Fillapex® são cimentos indicados para obturação do canal radicular e apresentados prontos para o uso em bisnagas, sendo o primeiro um material lançado recentemente no mercado nacional e o segundo um cimento ainda em desenvolvimento. Portanto, não há dados disponíveis na literatura a respeito das propriedades desses materiais. No presente estudo foi observado maior tempo de presa destes materiais, mostrando-se necessário que estudos sejam realizados avaliando esta propriedade.



De acordo com Xuereb *et al.* (2015), cimentos apresentados na forma de pasta pré-misturada em seringa possuem facilidade de manuseio, no entanto, precisam de hidratação para que ocorra a reação de presa. Pela necessidade da presença de umidade, em condições clínicas esses materiais dependeriam do fluido dentinário no interior do canal radicular para tomarem presa, já que os canais são secados após o processo de sanificação e modelagem.

A hidratação do silicato tricálcio, componente básico do CP e de seus derivados, incluindo os cimentos biocerâmicos, produz gel hidratado de silicato de cálcio e hidróxido de cálcio (CAMILLERI *et al.*, 2013; XUEREBA *et al.*, 2015). O hidróxido de cálcio produzido na reação é responsável pela bioatividade do material (XUEREBA *et al.*, 2015). A interação dos cimentos à base de silicato tricálcio com a dentina foi observada Han & Okiji (2013), em que demonstrou-se a incorporação intertubular de cálcio e silício, deposição de apatita e formação de uma estrutura semelhante a *tags* minerais. Tal capacidade pode explicar a habilidade de selamento e adesão à dentina desses materiais. A reação dos íons cálcio com os fosfatos dos tecidos resulta na formação de fosfato de cálcio (apatita), responsável pela bioatividade do material.

A participação ativa do cálcio no processo de reparo é demonstrada por diversos estudos (HOLLAND *et al.*, 1982; SEUX *et al.*, 1991; ESTRELA *et al.*, 1995). Estrela *et al.* (1995) descreveram o mecanismo pelo qual os íons cálcio do material participam diretamente na formação da barreira mineralizada, com formação de cristais de calcita. Seux *et al.* (1991) demonstraram a afinidade da fibronectina pelos cristais de calcita, o que permite adesão e diferenciação celular e uma consequente deposição de tecido mineralizado.

Os cimentos biocerâmicos têm apresentado boa capacidade seladora e tolerância tecidual em estudos *in vitro* (DE DEUS *et al.*, 2009; DAMAS *et al.*, 2011; LEAL *et al.*, 2011; ANTUNES *et al.*, 2016; CANDEIRO *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2016), porém existe uma escassez de estudos *in vivo* que comprovem a eficácia e segurança clínica em longo prazo desses materiais (AZIMI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015). Outra desvantagem apresentada por esses cimentos é com relação à capacidade de remoção desses materiais do interior do sistema de canais radiculares em casos de retratamento. Hess *et*

*al.* (2011) mostraram que as técnicas convencionais de retratamento não foram capazes de remover completamente o cimento biocerâmico do canal radicular.

A busca por um cimento endodôntico ideal persiste, pois apesar dos grandes avanços alcançados pelo desenvolvimento tecnológico na área de materiais dentários, ainda não foi desenvolvido um material que contemple todas as características consideradas ideias descritas anteriormente. Adicionalmente, mais estudos são necessários com vistas à análise das propriedades físicas, químicas e biológicas dos novos cimentos lançados no mercado.

## 6. CONCLUSÃO

---

De acordo com a metodologia utilizada, pode-se concluir que:

- Os cimentos MTA Angelus®, CP, Biodentine®, Bio-C Fillapex® e Cimento biocerâmico MK Life apresentam composições químicas semelhantes, com predominância de cálcio e silício, tendo como principal diferença a presença do agente radiopacificador.
- As superfícies dos cimentos mostraram distribuição uniforme das partículas, sendo o MTA Angelus® e CP com formatos e tamanho variados, o Biodentine® com formatos similares e tamanhos variados e o Bio-C Fillapex® e Cimento biocerâmico MK Life com formatos e tamanhos similares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. AL HADDAD, A.; CHE AB AZIZ, Z.A. Bioceramic-Based Root Canal Sealers: A Review. **Int J Biomater**, 2016.
2. ALMEIDA, L.H.S.; MORAES, R.R.; MORGENTAL, R.D.; PAPPEN, F.G. Are Premixed Calcium Silicate-based Endodontic Sealers Comparable to Conventional Materials? A Systematic Review of In Vitro Studies. **J Endod**, v. 43, n. 4, 2017.
3. ANTUNES, H.S.; GOMINHO, L.F.; ANDRADE-JUNIOR, C.V.; DESSAUNE-NETO, N.; ALVES, F.R.; RÔÇAS, I.N.; SIQUEIRA JR, J.F. Sealing ability of two root-end filling materials in a bacterial nutrient leakage model. **Int Endod J**, v.49, p.960-965, 2016.
4. AZIMI, S.; FAZLYAB, M.; SADRI, D.; SAGHIRI, M.A.; KHOSRAVANIFARD, B.; ASGARY, S. Comparison of pulp response to mineral trioxide aggregate and a bioceramic paste in partial pulpotomy of sound human premolars: a randomized controlled trial. **Int Endod J**, v.47, p.873–881, 2014.
5. BORGES, R.P.; SOUSA-NETO, M.D.; VERSIANI, M.A.; RACHED-JÚNIOR, F.A.; DE DEUS, G.; MIRANDA, C.E.S.; PÉCORÁ, J.D. Changes in the surface of four calcium silicate-containing endodontic materials and na epoxy resin-based sealer after a solubility test. **Int Endod J**, v.45, p. 419–428, 2012.
6. BOSSO-MARTELO, R.; GUERREIRO-TANOMARU, J.; VIAPIANA, R.; BERBERT, F.L.C.; DUARTE, M.A.H.; TANOMARU-FILHO, M. Physicochemical properties of calcium silicate cements associated with microparticulate and nanoparticulate radiopacifiers. **Clin Oral Invest**, v.20, p.83–90, 2016.
7. CAMILLERI, J. CUTAJAR, A.; MALLIA, B. Hydration characteristics of zirconium oxide replaced Portland cement for use as a root-end filling material. **Dent Mat**, v.27, p.845-854, 2011.
8. CAMILLERI, J.; KRALJ, P.; VEBER, M.; SINAGRA, E. Characterization and analyses of acid-extractable and leached trace elements in dental cements. **Int Endod J**, v.45, p.737-743, 2012.
9. CAMILLERI, J.; MONTESIN, F.E.; BRADY, K.; SWEENEY, R.; CURTIS, R.V.; PITT FORD, T.R. The constitution of mineral trioxide aggregate. **Dent Mat**, v.21, p.297–303, 2005.
10. CAMILLERI, J.; PITT FORD, T.R. Mineral trioxide aggregate: a review of the constituents and biological properties of the material. **Int Endod J**, v.39, p.747-754, 2006.

11. CAMILLERI, J.; SORRENTINO, F.; DAMIDOT, D. Investigation of the hydration and bioactivity of radiopacified tricalcium silicate cement, Biodentine and MTA Angelus. **Dent Mat**, v.29, p.580-593, 2013.
12. CANDEIRO, G.T.; CORREIA, F.C.; DUARTE, M.A.; *et al.* Evaluation of radiopacity, pH, release of calcium ions, and flow of a bioceramic root canal sealer. **J Endod**, v.38, p.842–5, 2012.
13. CANDEIRO, G.T.M.; MOURA-NETTO, C.; D'ALMEIDA-COUTO, R.S.; AZAMBUJA-JUNIOR, N. Cytotoxicity, genotoxicity and antibacterial effectiveness of a bioceramic endodontic sealer. **Int Endod J**, v.49, p.858-864, 2016.
14. CHEN, I.; SALHAB, I.; SETZER, F.C.; KIM, S.; NAH, H.D. A New Calcium Silicate-based Bioceramic Material Promotes Human Osteo- and Odontogenic Stem Cell Proliferation and Survival via the Extracellular Signal-regulated Kinase Signaling Pathway. **J Endod**, v.42, n.3, p.480-486, 2016.
15. 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. **J Endod**, v.33, p.295–8, 2007.
16. DAMAS, B.A.; WHEATER, M.A.; BRINGAS, J.S.; HOEN, M.M. Cytotoxicity comparison of mineral trioxide aggregates and EndoSequence bioceramic root repair materials. **J Endod**, v.37, p.372–5, 2011.
17. DAMMASCHKE, T.; GERTH, H.U.V.; ZÜCHNER, H.; SCHÄFER, E. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. **Dent Mat**, v.21, p.731-738, 2005.
18. DE DEUS, G.; CANABARRO, A.; ALVES, G.; LINHARES, A.; SENNE, M.I.; GRANJEIRO, J.M. Optimal Cytocompatibility of a Bioceramic Nanoparticulate Cement in Primary Human Mesenchymal Cells. **J Endod**, v.35, n.10, p.1387-1390, 2009.
19. DE DEUS, G.; REIS, C.; BRANDÃO, C.; FIDEL, S.; FIDEL, R.A. The ability of Portland cement, MTA, and MTA Bio to prevent through-and-through fluid movement in repaired furcal perforations. **J Endod**, v.33, n.11, p.1374-7, 2007.
20. DUARTE, M.A.H.; DE OLIVEIRA DEMARCHI, A.C.; YAMASHITA, J.C.; KUGA, M.C.; DE CAMPOS FRAGA, S. Arsenic release provided by MTA and Portland cement. **Oral Sur Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod**, v.99, p.648–50, 2005.
21. DUARTE, M.A.H.; EL KADRE, G.D.O.; VIVAN, R.R.; GUERREIRO-TANOMARU, J.M.; TANOMARU-FILHO, M.; DE MORAES, I.G. Radiopacity of Portland Cement Associated With Different Radiopacifying Agents. **J Endod**, v.35, n.5, p.737-740, 2009.

22. ESTRELA, C.; BAMMANN, L.L.; ESTRELA, C.R.; SILVA, R.S.; PÉCOR, J.D. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. **Braz Dent J**, v.11, p.3-9, 2000.
23. ESTRELA, C.; SOUSA-NETO, M.D.; GUEDES, O.A.; ALENCAR, A.H.G.; DUARTE, M.A.H.; PÉCOR, J.D. Characterization of Calcium Oxide in Root Perforation Sealer Materials. **Braz Dent J**, v.23, n.5, p. 539-546, 2012.
24. ESTRELA, C.; SYDNEY, G.B.; BAMMANN, L.L.; FELIPPE JÚNIOR, O. Mechanism of Action of Calcium and Hydroxyl Ions of Calcium Hydroxide on Tissue and Bacteria. **Braz Dent J**, v.6, p.85-90, 1995.
25. FIGUEIREDO, J.A.P.; COSTA, C.A.S.; HEBLING, J.; ESTRELA, C. Biologia Pulpar. In: ESTRELA, C. **Ciência Endodôntica**. 1.ed. São Paulo: Artes Médicas, 2004. p. 1-22.
26. FORBES, W.F.; GENTLEMAN, J.F. Risk factors, causality, and policy initiatives: the case of aluminium and mental impairment. **Experimental Gerontology**, v.33, p.141–54, 1998.
27. FORMOSA, L.M.; MALLIA, B.; BULL, T.; CAMILLERI, J. The microstructure and surface morphology of radiopaque tricalcium silicate cement exposed to different curing conditions. **Dent Mat**, v.18, p.584-595, 2012.
28. GOMES-FILHO, J.E.; GOMES, B.P.F.A.; ZAIA, A.A.; FERRAZ, C.R.; SOUZA-FILHO, F.J.; Evaluation of the Biocompatibility of Root Canal Sealers Using Subcutaneous Implants. **J Appl Oral Sci**, v. 15, n. 03, p. 186-94, 2007.
29. GROSSMAN, L.I. An improved root canal cement. **J Am Dent Assoc**, v.56, n.3, p.381-385, mar, 1958.
30. HAN, L.; OKIJI, T. Bioactivity evaluation of three calcium silicate-based endodontic materials. **Int Endod J**, v.46, p.808-814, 2013.
31. HESS, D.; SOLOMON, E.; SPEARS, R.; HE, J. Retreatability of a Bioceramic Root Canal Sealing Material. **J Endod**, v.37, n.11, p.1547-1549, 2011.
32. HOLLAND, R.; PINHEIRO, C.E.; MELLO, W.; NERY, M.J.; SOUZA, V. Histochemical analysis of the dog's dental pulp after pulp capping with calcium, barium and strontium hydroxides. **J Endod**, v.8, p.444-447, 1982.
33. HWANG, Y.C.; KIM, D.H.; HWANG, I.N.; SONG, S.J.; PARK, Y.J.; KOH, J.T.; SON, H.H.; OH, O.M. Chemical Constitution, Physical Properties and Biocompatibility of Experimentally Manufactured Portland Cement. **J Endod**, v.37, n.1, 2011.
34. KOCH, K.; BRAVE, D. Bioceramic technology - the game changer in endodontics. **Endodontic Practice**, v.2, p.17-21, 2009.

35. KOHLI, M.R.; YAMAGUCHI, M.; SETZER, F.C.; KARABUCAK, B. Spectrophotometric Analysis of Coronal Tooth Discoloration Induced by Various Bioceramic Cements and Other Endodontic Materials. **J Endod**, v.41, n.11, p.1862-1866, 2015.
36. KOMABAYASHI T.; SPANBERG, L.S. Comparative Analysis of the Particle Size and Shape of Commercially Available Mineral Trioxide Aggregates and Portland Cement: A Study with a Flow Particle Image Analyzer. **J Endod**, v.34, n.1, 2008.
37. LEAL, F., DE DEUS, G.; BRANDÃO, C.; LUNA, A.S.; FIDEL, S.R.; SOUZA, E.M. Comparison of the root-end seal provided by bioceramic repair cements and White MTA. **Int Endod J**, v.44, p.662–668, 2011.
38. LEE, S.J.; MONSEF, M.; TORABINEJAD, M. Sealing Ability of a Mineral Trioxide Aggregate for Repair of Lateral Root Perforations. **J Endod**, v.19, n.11, 1993.
39. LIU, S.; WANG, S.; DONG, Y. Evaluation of a Bioceramic as a Pulpar Capping Agent In vitro and In vivo. **J Endod**, v.41, n.5, 2015.
40. LOUSHINE, B.A.; BRYAN, T.E.; LOONEY, S.W.; et al. Setting properties and cytotoxicity evaluation of a premixed bioceramic root canal sealer. **J Endod**, v. 37, p. 673–7, 2011.
41. LV, F.; ZHU, L.; ZHANG, J.; YU, J.; CHENG, X.; PENG, B. Evaluation of the in vitro biocompatibility of a new fast-setting ready-to-use root filling and repair material. **Int Endod J**, v.50, p.540–548, 2017.
42. MARCIANO, M.M.; DUARTE, M.A.H.; CAMILLERI, J. Calcium silicate-based sealers: Assessment of physicochemical properties, porosity and hydration. **Dent Mat**, v.32, p.30-40, 2016.
43. ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSURM, H.S. Biomateriais: Fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
44. PARIROKH, M.; TORABINEJAD, M. Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review - Part I: Chemical, Physical, and Antibacterial Properties. **J Endod**, v.36, n.1, 2010a.
45. PARIROKH, M.; TORABINEJAD, M. Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review - Part II: Part II: Leakage and Biocompatibility Investigations. **J Endod**, v.36, n.1, 2010b.
46. SABBAGH, J.; VREVEN, J.; LELOUP, G. Radiopacity of resin-based materials measured in film radiographs and storage phosphor plate (Digora). **Oper Dent**, v.29, n.6, p. 677-684, 2004.
47. SEUX, D.; COUBLE, M.L.; HARTMANN, D.J.; GAUTHIER, J.P.; MAGLOIRE, H. Odontoblast-like cytodifferentiation of human dental pulp cells *in vitro* in the presence of a calcium hydroxide-containing cement. **Arch Oral Biol**, v. 36, p.117-128, 1991.

48. SHINBORI, N.; GRAMA, A.M.; PATEL, Y.; WOODMANSEY, K.; HE, J. Clinical Outcome of Endodontic Microsurgery That Uses EndoSequence BC Root Repair Material as the Root-end Filling Material. **J Endod**, v.41, n.5, 2015.
49. SILVA, G.F.; GUERREIRO-TANOMARU, J.M.; DA FONSECA, T.S.; BERNARDI, M.I.B.; SASSO-CERRI, E.; TANOMARU-FILHO, M.; CERRI, O.S. Zirconium oxide and niobium oxide used as radiopacifiers in a calcium silicate-based material stimulate fibroblast proliferation and collagen formation. **Int Endod J**, v.4, 2017.
50. TORABINEJAD, M.; WATSON, T.F.; PITT FORD, T.R. Sealing Ability of a Mineral Trioxide Aggregate When Used As a Root End Filling Material. **J Endod**, v.19, n.12, 1993.
51. WANG, Z.; SHEN, Y.; HAAPASALO, M. Dentin Extends the Antibacterial Effect of Endodontic Sealers against *Enterococcus faecalis* Biofilms. **J Endod**, v.40, n.4, 2014.
52. WANNES AMIN, S.A.W.; SEYAM, R.S.; EL-SAMMAN, M.A. The Effect of Prior Calcium Hydroxide Intracanal Placement on the Bond Strength of Two Calcium Silicate-based and an Epoxy Resin-based Endodontic Sealer. **J Endod**, v.38, n. 5, 2012.
53. XUEREBA, M.; VELLA, P.; DAMIDOT, D.; SAMMUT, C.V.; CAMILLERI, J. In Situ Assessment of the Setting of Tricalcium Silicate-based Sealers Using a Dentin Pressure Model. **J Endod**, v.41, n.1, p.111-124, 2015.
54. ZANINI, M.; SAUTIER, J.M.; BERDAL, A.; SIMON, S. Biodentine Induces Immortalized Murine Pulp Cell Differentiation into Odontoblast-like Cells and Stimulates Biomineralization. **J Endod**, v.38, n.9, 2012.
55. ZHANG, S.; YANG, X.; FAN, M. BioAggregate and iRoot BP Plus optimize the proliferation and mineralization ability of human dental pulp cells. **Int Endod J**, v.46, p.923-929, 2013.
56. ZMENER, O.; PAMEIJER, C.H.; KOKUBU, G.A.; GRANA, D.R. Subcutaneous Connective Tissue Reaction to Methacrylate Resin-based and Zinc Oxide and Eugenol Sealers. **J Endod**, v.36, n.9, set, 2010.



## APÊNDICE

---

### ARTIGO

**Title: Characterization of chemical elements of bioceramic cements**

**Patrícia Correia de Siqueira, MSc**

Department of Stomatologic Sciences, Federal University of Goiás, Goiânia, GO, Brazil

**Ana Helena Gonçalves de Alencar, PhD**

Department of Stomatologic Sciences, Federal University of Goiás, Goiânia, GO, Brazil

**Carlos Estrela, PhD**

Department of Stomatologic Sciences, Federal University of Goiás, Goiânia, GO, Brazil

Corresponding author:

Patrícia Correia de Siqueira

Federal University of Goiás, Department of Stomatologic Sciences Praça  
Universitária s/n, Setor Universitário.

CEP 74605-220, Goiânia, GO, Brazil.

Phone number: 55 62 32096254

E-mail address: [paty\\_correia@hotmail.com](mailto:paty_correia@hotmail.com)

## **Abstract**

**Objective:** To evaluate the chemical elements and surface characteristics of bioceramic cements. **Methods:** Biodentine®, Bio-C Fillapex®, Bioceramic Cement MK Life, MTA Angelus®, and Portland Cement (PC) were handled according to manufacturer's recommendations, inserted in standard polyethylene tubes positioned on a glass plate and transferred to a incubator at 37°C with relative humidity to 95% for 48 hours. For chemical elements analysis, a sample of each cement was evaluated by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) coupled to a low vacuum scanning electron microscope (SEM). The surface analysis for the uniformity of distribution pattern, shape and size of the particles was performed by images obtained in a SEM by field emission (SEM-FEG). The results were analyzed descriptively for the spectra of chemical composition of the EDS and qualitatively for the images of the MEV-FEG. **Results:** In EDS analysis, all the cements presented particles rich in calcium and silicon. The PC presented points with higher sulfur peaks. MTA-Angelus® also showed particles rich in bismuth, while Biodentine®, Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life presented particles rich in zirconium. All materials presented a uniform distribution pattern of the particles on the surface, and Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life presented particles of similar size and shape. **Conclusion:** The chemical composition of the cements evaluated was similar, having as main difference the radiopacifying agent. The surfaces of the cements showed uniform pattern distribution of the particles.

**Keywords:** Chemical Elements; Dental Cements; Scanning Electron Microscopy; Spectrometry X-Ray Emission.

## Introduction

Sealing of the root canal system, after the sanitization and modeling process, is a decisive procedure for successful endodontic treatment. In addition to the purpose of eliminating empty spaces, this step is essential for the tissue repair process. The gutta-percha associated with an endodontic cement has been the most used material for root end sealing (1,2).

According Grossman (3), the ideal endodontic sealer must be homogeneous when manipulated to promote good adhesiveness in the walls of the root canal; promote hermetic sealing; be radiopaque; do not suffer contraction after setting; does not stain the tooth structure; promote microbial control; take setting slowly; be insoluble in oral fluids; be soluble in common solvents if removal of the root canal obturation is necessary; be well tolerated by tissues.

Currently, there is no endodontic sealer that contemplates all these properties considered ideal. Therefore, new materials have been developed with the purpose of obtaining more favorable physical-chemical and biological properties (4).

Mineral aggregate trioxide (MTA) was developed in 1993 (5,6) and consists of a cement with hydrophilic particles based on tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate and calcium oxide. Estrela *et al.* (7) evaluated the chemical composition of the MTA and observed similarity of composition with the Portland cement (PC), having as difference the presence of bismuth in the MTA, which confers radiopacity to the material.

The MTA presents satisfactory physical, chemical and biological properties, highlighting sealing capacity and tissue tolerance (8). Its clinical indication involves treatment of root perforations and resorptions, root canal filling, apexification, pulp capping and pulpotomy (9-11). Currently, the MTA is found in two commercial presentations: ProRoot® MTA (Dentsply) and MTA Angelus® (Angelus) in white and gray forms. Tissue tolerance and the ability to stimulate mineralization has led to its classification as a bioactive material (12). However, MTA presents limitations as a possibility of altering dental staining (13), high setting time and difficulty of handling (11,12).

Portland cement is a material of chemical composition similar to MTA. Camilleri *et al.* (14) have shown that both MTA and PC are composed of tricalcium and dicalcium silicate, and that, when hydrated, produce hydrous silicate of calcium silicate and hydroxide and calcium. Although they have similar properties, the clinical use of PC is not indicated because there is no quality control in their production and the possible presence of toxic substances as by-products in their manufacture, such as arsenic and lead (12,15,16,17).

Bioceramics have recently been introduced in endodontics (18), and are ceramic materials specially developed for biomedical applications, resulting from the combination of calcium silicates and calcium phosphates, and may also include alumina, zirconia and bioactives glass particles (19).

According to studies that evaluated the properties of bioceramic materials, they were found to have good sealing ability, radiopacity, tissue tolerance, no contraction after setting and are chemically stable in the biological environment (4,10,19,21).

Different commercial presentations of bioceramic cements are commercially available, such as: Biodentine®, Endosequence® BC Sealer; IRoot SP® and MK Life Bioceramic Cement. Recently, a bioceramic cement was developed by Angelus (Londrina, PR, Brazil), Bio-C Fillapex®, presented experimentally.

Biodentine® is a cement recommended to be used as a substitute for dentin and with endodontic indications similar to MTA (21). According to Han & Okiji (22) this material is capable of inducing differentiation of pulp cells and biomineralization in vitro. MK Life bioceramic cement and Bio-C Fillapex® are commercially available as pre-mixed paste inserted in a syringe and indicated for root canal filling.

Despite studies in the literature report that bioceramic cements have satisfactory physicochemical and biological properties (4,19,20), there is a lack of research that evaluates the chemical elements and the surface characteristics of the cements, particularly comparing them to precursor cements such as PC and MTA.

The chemical elements present in the cements may be directly related to the cytotoxicity of the material and affect the biocompatibility, as well as the physical structure and the surface, which may influence cell adhesion

and propagation (23). Studies have shown that the size and shape of the particles of a cement influence the surface area, the reactivity potential of the particles with the human tissues and, consequently, the biological quality of the material (16,24). According Dammaschke (23), the similarity of the size and shape of the particles can still influence the mechanical resistance of the material.

Considering the above, it is relevant to know the differences in chemical composition and surface characteristics of bioceramic cements, which will favor the understanding of the correlation between their physical-chemical and biological properties. The aim of this study was to characterize the chemical elements and to evaluate the surface characteristics of bioceramic cements.

## **Methods**

The cements evaluated were: Biodentine® (Septodont, Saint-Maur-des-Fosses, France); Bioceramic cement MK Life (MK Life, Porto Alegre, RS, Brazil); Bio-C Fillapex®, experimental cement (Angelus, Londrina, PR, Brazil); MTA Angelus® (Angelus, Londrina, PR, Brazil) and Portland Cement (Cia. De Cimento Itaú, Itaú de Minas, MG, Brazil).

The cements were manipulated according to manufacturer's recommendations and inserted in standard polyethylene tubes with internal diameter of 3 mm and height of 3 mm positioned on a glass plate. MTA Angelus® and PC were manipulated with distilled water on a glass plate in the ratio of 1:1 and 1:3 respectively, and inserted in the polyethylene tube using a Hollenback spatula (Duflex - SS White, Rio de Janeiro, RJ, Brazil). The powder of Biodentine® is presented in a capsule, which was mixed with 5 drops of distilled water, taken to a digital amalgamator (Astronmix, Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brazil) and shaken for 30 seconds. Afterwards, the capsule was removed from the apparatus and the paste was inserted into the polyethylene tube using a Hollenback spatula (Duflex - SS White, Rio de Janeiro, RJ, Brazil). Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life are presented as pre-mixed pastes ready to use in a syringe and were inserted directly into the polyethylene tubes.

After preparation, the samples were transferred to an incubator (ECB 1.3, OdontoBrás, Ribeirão Preto, SP, Brazil), at 37°C with 95% relative humidity, where they remained for 48 hours.

One sample of each cement was fixed in an aluminum stub and the top surface metalized with carbon. The analysis of chemical elements were carried out by energy dispersive spectroscopy (EDS), with an X-ray detector (Oxford Instruments X-MaxN), coupled to the scanning electron microscope (SEM) (JEOL JSM-IT300, Tokyo, Japan). The SEM was operated under low vacuum and electron acceleration voltage of 20 kV, where the backscattered electrons were analyzed. The surface images of the cements were evaluated at magnification of 500x, and then a specific magnification, which varied from 500x to 5000x, was selected according to the particle size of each cement.

Points were selected in the central area of the surface of each sample with contrast differences (light and dark spots) and surface appearance between the particles, representing different chemical compositions. Next, the points were numbered and the respective spectra were presented in the form of graphs.

To the surface analysis, SEM with field emission gun (SEM-FEG) (JEOL JSM-7100F, Tokyo, Japan) was used. One sample of each cement was fixed in an aluminum stub and metalized with gold on the upper surface and transferred under a microscope. Each sample was evaluated in the central area by images with increasing magnifications of 25x, 500x and 5000x, in high vacuum and detection of secondary electrons. Due to the fragility of the samples to the electron beam, the images were acquired with energy of maximum 3 kV. The surface characteristics of the samples were evaluated by an examiner, in a descriptive way, with respect to the uniform distribution of the particles (characterization or not of a distribution pattern); shape and size of the particles (similarity or non). Images with magnifications of 5000x were recorded.

## **Results**

Figures 1 to 5 presents the images and spectra obtained by EDS analysis, used to determine the chemical elements present in the cements. The first peak appearing in all materials refers to the presence of the carbon used in

the metallization of the sample. Table 1 shows the chemical elements identified in each cement.

The low-vacuum SEM image (500x) of the MTA Angelus® showed particles with different contrasts (Figure 1), with the lightest ones being scattered among the darker ones. In spectra of points 1 and 3 (dark particles) higher peaks of calcium and silicon were observed. In spectra of points 2 and 4 (light particles) higher bismuth and calcium peaks were observed. In addition to these elements, oxygen, aluminum and magnesium were detected in the MTA Angelus®.

PC presented particles with different superficial aspects in the image of the SEM in low vacuum (1000x) (Figure 2). Higher calcium and oxygen peaks were identified in point 1, whereas in points 3, 5 and 7 higher peaks of calcium, silicon and oxygen were observed. In spectra of points 2 and 8 higher peaks of sulfur and calcium were noted, and in points 4 and 6, silicon. Potassium, aluminum, magnesium, sodium and iron were also detected in PC.

Biodentine® presented particles with different contrasts in the SEM image at low vacuum (2000x) (Figure 3). In spectra of points 2 and 3 (dark particles) higher peaks of calcium and silicon were observed. In spectra of points 1 and 4 (light particles), higher peaks of zirconium and calcium were identified. In addition to these elements, oxygen and aluminum were detected in Biodentine®.

The Bio-C Fillapex® presented particles with different contrasts in the SEM image under low vacuum (1000x) (Figure 4). Higher zirconium peaks were observed in the spectra of points 1 and 3 (light particles) and in spectra of points 2 and 4 (dark particles) of calcium, silicon and oxygen. Another element identified in Bio-C Fillapex® was aluminum.

The Bioceramic Cement MK Life presented particles with different contrasts in the SEM image at low vacuum (5000x) (Figure 5). At points 2 and 4 (dark particles) the spectra showed higher peaks of silicon, calcium and oxygen, while at points 1 and 3 (light particles) the spectra showed high peaks of zirconium. The presence of sodium, aluminum and titanium was also identified in the MK Life bioceramic cement.

The images obtained from each cement in the SEM-FEG, used for surface characterization, are presented in Figure 6. All the cements showed a

uniform distribution pattern of the particles on the surface. MTA Angelus® and PC presented surfaces containing particles of non-similar size and shape (Figure 6A and 6B). Biodentine® presented a surface containing particles with similar rounded shapes and varied sizes (Figure 6C). Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life presented a homogeneous surface containing particles with rounded shapes and similar sizes (Figure 6D and 6E).

## **Discussion**

The knowledge of the chemical elements and the surface characteristics of cements that maintains close contact with the periapical tissue is a predictive factor of the physical-chemical and biological properties (23). The interest in the area of analysis and characterization of materials results from the need for adequate selection of a material, based fundamentally on its performance. From the perspective of Engineering and Materials Science, the characterization describes the composition and structure aspects, considering the relevance of a particular property, and can be defined by the perturbation caused by an incident beam of radiation of electrons, neutrons or ions, and by the evaluation of the response of the object to the stimulus (25).

The characterization of the surface of dental materials has been carried out by SEM (26), whose principle consists in the emission of an electron beam by a tungsten filament which strikes the sample, causing a series of signal emissions. These signals are emitted as secondary electrons, backscattered electrons and X-rays, which are picked up by appropriate detectors, amplified and processed in a specific analyzer system for each type of signal. It is possible, therefore, to obtain an enlarged and three-dimensional image of the surface of the sample, perform the surface analysis (25).

The uniform distribution of the particles and the similarity of size and shape influence the surface area and contribute to the biological response of the material (16,24). The concept of biocompatibility up to the 1970s was related to the ability of the materials to be inert, that is, to induce no inflammatory or infectious response at the site of implantation. However, since that time a new concept of biocompatibility has been established, that of bioactivity, which consists in the ability of a material to cause the formation of an



interfacial bond with living tissues, without the formation of a fibrous capsule separating the biomaterial from the tissue (25). Currently, there is an understanding that being only an inert material when placed in contact with living tissue is not sufficient, it is expected that it will be able to induce processes that culminate in tissue regeneration or replacement of the damaged tooth structure (7,25).

In the present study all the cements showed uniform distribution of the particles on the surface, these being of similar shapes and sizes in the Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life. MTA Angelus® and the PC presented particles with different shapes and sizes, results consistent with those of Borges *et al.* (27) and Camilleri *et al.* (28), which after analysis of the surface of the MTA Angelus® by SEM, observed particles with rounded shapes and different dimensions, in addition to crystals with a needle shape. However, these results are discordant to Hwang *et al.* (16) for MTA, which showed uniform particle size, and concordant for PC, which presented particles with a wide range of sizes. These different results regarding the MTA can be justified by the difference of the commercial brand, since the cited authors evaluated the Pro Root MTA® (Dentsply), and also by the subjectivity during the analysis of the images. The Biodentine® in the present study presented results similar to those of Camilleri *et al.* (28), who also observed rounded particles of different sizes.

For analysis of a surface in high vacuum is used an energy, which is associated with the acceleration voltage of the electron beam, and the larger this energy, the greater the penetration depth of the beam and the larger the volume of interaction. In general, the increase of energy leads to a higher resolution of the image, but contributes negatively to increase electrostatic loading and damage to the surface of the sample (25). In the present study, an energy of at most 3 kV was used due to the fragility of the samples, which was determined from the evaluation of the tensions along the equipment band, in order to identify the one that led to the best image.

The characterization of the chemical elements of endodontic materials has been carried out by energy dispersive spectroscopy of X-rays (14,16,28). The EDS, from a microanalysis equipment coupled to the SEM, allows the obtaining of chemical information in areas of the order of

micrometers. The information about the elements present is obtained by the capture of the characteristic X-rays resulting from the interaction of the primary electron beam with the sample. This technique is able to detect the presence of chemical elements in solid materials, especially those of high molecular weight (25).

The characterization of the chemical elements by EDS in the present study showed that the cements present some similarity of chemical composition, with predominance of calcium and silicon, probably elements coming from the calcium silicates, which are the basic compounds of the evaluated materials. The main differences observed in the chemical composition were related to the presence of bismuth in MTA-Angelus®; zirconium in Biodentine®, Bio-C Fillapex® and Bioceramic Cement MK Life and the presence of other elements such as S, K, Na and Fe in PC.

Bismuth oxide and zirconium oxide have been incorporated into the materials as radiopacifying agents (20,28,29). According to Camilleri *et al.* (28), zirconia ( $ZrO_2$ ) has advantages over bismuth because it is inert and does not affect the physical properties of the material.

In the present study the PC presented the same chemical elements reported by the manufacturer. PC is made from the grinding of a product called clinker, obtained by burning a mixture of limestone and clay and composed mainly of calcium oxide, silicon oxide, aluminum oxide, iron oxide and magnesium oxide (16). After grinding, the calcium sulfate is added to accelerate the setting reaction of the material. The presence of sodium and potassium in the PC can be related to common impurities of the clinker of this material, coming from the raw materials used in its manufacturing process (28).

In the present study were detected the presence of magnesium in MTA Angelus®, aluminum in Biodentine® and Bio-C Fillapex®, and aluminum, sodium and titanium in MK Life bioceramic cement, which were not described in the chemical composition presented by the manufacturers. Camilleri *et al.* (28) report that the presence of magnesium in the MTA Angelus® indicates the use of natural limestone as a source of calcium carbonate for the manufacture of clinker, rather than the pure calcium carbonate obtained by precipitation. The presence of aluminum in these materials may be considered undesirable, since this substance is contraindicated for use in humans due to the greater risks

associated with Parkinson's and Alzheimer's (30). The presence of chemical elements not reported in the package insert by manufacturers can be attributed to contamination during the manufacturing process.

In the present study, the presence of iron, which should be present from the iron oxide described by the manufacturers was not detected in Biodentine® and Bio-C Fillapex® cements. The need to select specific points to perform the analysis of the chemical elements by EDS may have restricted the detection of these elements, which could be present in small quantities in these cements.

The chemical elements identified in the MTA Angelus® are in agreement with the findings of previous studies, which used the same methodology and identified similar elements (16,27,28). Estrela *et al.* (7) used X-ray fluorescence spectroscopy as the chemical characterization method and identified the presence of iron and strontium in the MTA (Dentsply) and strontium, titanium and manganese in the PC. Camilleri *et al.* (28) evaluated the Biodentine® composition by different methods and observed, through EDS, the same chemical elements identified in the present study. However, by X-ray fluorescence spectroscopy, they also detected the presence of iron in this material.

The Bioceramic Cement MK Life and Bio-C Fillapex® are cements indicated for root canal filling and presented ready to use in tubes, the first being a recently launched material in the national market and the second a cement still in development. Therefore, there is no data available in the literature regarding the properties of these materials. In the present study, it was observed longer setting time of these materials, showing that studies are necessary to evaluate this property.

According to Xuereb *et al.* (31), cements presented in the form of pre-mixed paste in syringe have ease of handling, however, need hydration in order for the setting reaction to occur. Due to the presence of moisture, under clinical conditions these materials would depend on the dentinal fluid inside the root canal to setting, since the canals are dried after the sanitization and modeling process.

Hydration of tricalcium silicate, a basic component of PC and its derivatives, including bioceramic cements, produces hydrated calcium silicate

gel and calcium hydroxide (28,31). The calcium hydroxide produced in the reaction is responsible for the bioactivity of the material (31). The interaction of tricalcium silicate cements with dentine was observed in Han & Okiji (22), which demonstrated the intertubular incorporation of calcium and silicon, deposition of apatite and formation of a structure similar to mineral tags. Such ability may explain the ability of dentin sealing and adhesion of these materials. The reaction of the calcium ions with the phosphates of the tissues results in the formation of calcium phosphate (apatite), responsible for the bioactivity of the material.

The active participation of calcium in the repair process is demonstrated by several studies (32-34). Estrela *et al.* (34) described the mechanism by which the calcium ions of the material participate directly in the formation of the mineralized barrier, with the formation of calcite crystals. Seux *et al.* (33) demonstrated the affinity of fibronectin for the calcite crystals, which allows cell adhesion and differentiation and a consequent deposition of mineralized tissue.

Bioceramic cements have been shown good sealing ability and tissue tolerance in studies *in vitro* (18,20,35) however there is a shortage of *in vivo* studies that demonstrate the long-term clinical efficacy and safety of these materials (10).

The search for an ideal endodontic cement persists, because despite the great advances achieved by the technological development in the area of dental materials, a material that contemplates all the characteristics considered ideas previously described has not yet been developed. In addition, further studies are needed to analyze the physical, chemical and biological properties of new cements launched on the market.

## **Conclusion**

According to the methodology used, it can be concluded that:

- MTA Angelus®, CP, Biodentine®, Bio-C Fillapex® and MK Life bio-cement present similar chemical compositions, predominantly calcium and silicon, with the main difference being the radiopacifying agent.

• The cement surfaces showed uniform distribution of the particles, with the MTA Angelus® and CP having different shapes and sizes, Biodentine® with similar shapes and varied sizes and Bio-C Fillapex® and MK Life bioceramic cement with similar shapes and sizes.

## References

1. Gomes-Filho JE, Gomes BPFA, Zaia AA, Ferraz CR, Souza-Filho FJ. Evaluation of the Biocompatibility of Root Canal Sealers Using Subcutaneous Implants. *J Appl Oral Sci* 2007; 15(3): 186-94.
2. Zmener O, Pameijer CH, Kokubu GA, Grana DR. Subcutaneous Connective Tissue Reaction to Methacrylate Resin-based and Zinc Oxide and Eugenol Sealers. *J Endod* 2010; 36(9).
3. Grossman, LI. An improved root canal cement. *J Am Dent Assoc* 1958; 56(3): 381-385.
4. Loushine BA, Bryan TE, Looney SW, *et al.* Setting properties and cytotoxicity evaluation of a premixed bioceramic root canal sealer. *J Endod* 2011; 37: 673–7.
5. Lee SJ, Monsef M, Torabinejad M. Sealing Ability of a Mineral Trioxide Aggregate for Repair of Lateral Root Perforations. *J Endod* 1993; 19(11).
6. Torabinejad M, Watson TF, Pitt-Ford TR. Sealing Ability of a Mineral Trioxide Aggregate When Used As a Root End Filling Material. *J Endod* 1993; 19(12).
7. Estrela C, Bammann LL, Estrela CR, Silva RS, Pécora JD. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. *Braz Dent J* 2000; 11: 3-9.
8. Parirokh M, Torabinejad M. Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review - Part II: Leakage and Biocompatibility Investigations. *J Endod* 2010; 36(1).
9. Camilleri J, Pitt-Ford TR. Mineral trioxide aggregate: a review of the constituents and biological properties of the material. *Int Endod J* 2006; 39: 747-754.
10. Liu, S.; Wang, S.; Dong, Y. Evaluation of a Bioceramic as a Pulpar Capping Agent In vitro and In vivo. *J Endod*, v.41, n.5, 2015.
11. Bosso-Martelo R, Guerreiro-Tanomaru J, Viapiana R, Berbert FLC, Duarte MAH, Tanomaru-Filho M. Physicochemical properties of calcium silicate cements associated with microparticulate and nanoparticulate radiopacifiers. *Clin Oral Invest* 2016; 20: 83–90.

12. Parirokh M, Torabinejad M. Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review - Part I: Chemical, Physical, and Antibacterial Properties. *J Endod* 2010; 36(1).
13. Kohli MR, Yamaguchi M, Setzer FC, Karabucak B. Spectrophotometric Analysis of Coronal Tooth Discoloration Induced by Various Bioceramic Cements and Other Endodontic Materials. *J Endod* 2015; 41(11): 1862-1866.
14. Camilleri J, Montesin FE, Brady K, Sweeney R, Curtis RV, Pitt Ford TR. The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mat* 2005; 21: 297-303.
15. De Deus G, Reis C, Brandão C, Fidel S, Fidel RA. The ability of Portland cement, MTA, and MTA Bio to prevent through-and-through fluid movement in repaired furcal perforations. *J Endod* 2007; 33(11): 1374-7.
16. Hwang YC, Kim DH, Hwang IN, Song SJ, Park YJ, Koh JT, *et al.* Chemical Constitution, Physical Properties and Biocompatibility of Experimentally Manufactured Portland Cement. *J Endod* 2011; 37(1).
17. Camilleri J, Kralj P, Veber M, Sinagra E. Characterization and analyses of acid-extractable and leached trace elements in dental cements. *Int Endod J* 2012; 45: 737-743.
18. Damas BA, Wheeler MA, Bringas JS, Hoen MM. Cytotoxicity comparison of mineral trioxide aggregates and EndoSequence bioceramic root repair materials. *J Endod* 2011; 37: 372-5.
19. Koch K, Brave D. Bioceramic technology - the game changer in endodontics. *Endodontic Practice* 2009; 2: 17-21.
20. Candeiro GT, Correia FC, Duarte MA, *et al.* Evaluation of radiopacity, pH, release of calcium ions, and flow of a bioceramic root canal sealer. *J Endod* 2012; 38: 842-5.
21. Zanini M, Sautier JM, Berdal A, Simon S. Biodentine Induces Immortalized Murine Pulp Cell Differentiation into Odontoblast-like Cells and Stimulates Biomineralization. *J Endod* 2012; 38(9).
22. Han L, Okiji T. Bioactivity evaluation of three calcium silicate-based endodontic materials. *Int Endod J* 2013; 46: 808-814.
23. Dammaschke T, Gerth HUV, Züchner H, Schäfer E. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dent Mat* 2005; 21:7 31-738.
24. Komabayashi T, Spangberg LS. Comparative Analysis of the Particle Size and Shape of Commercially Available Mineral Trioxide Aggregates and Portland Cement: A Study with a Flow Particle Image Analyzer. *J Endod* 2008; 34(1).

25. Oréface RL, Pereira MM, Mansurm HS. Biomateriais: Fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
26. Formosa LM, Mallia B, Bull T, Camilleri J. The microstructure and surface morphology of radiopaque tricalcium silicate cement exposed to different curing conditions. *Dent Mat* 2012; 18: 584-595.
27. Borges RP, Sousa-Neto MD, Versiani MA, Rached-Júnior FA, De Deus G, Miranda CES, Pécora JD. Changes in the surface of four calcium silicate-containing endodontic materials and na epoxy resin-based sealer after a solubility test. *Int Endod J* 2012; 45: 419-428.
28. Camilleri J, Sorrentino F, Damidot D. Investigation of the hydration and bioactivity of radiopacified tricalcium silicate cement, Biodentine and MTA Angelus. *Dent Mat* 2013; 29: 580-593.
29. Duarte MAH. El Kadre GDO, Vivan RR, Guerreiro-Tanomaru JM, Tanomaru-Filho M, De Moraes IG. Radiopacity of Portland Cement Associated With Different Radiopacifying Agents. *J Endod* 2009; 35(5): 737-740.
30. Forbes WF, Gentleman JF. Risk factors, causality, and policy initiatives: the case of aluminium and mental impairment. *Experimental Gerontology* 1998; 33: 141-54.
31. Xuereb M, Vella P, Damidot D, Sammut CV, Camilleri J. In Situ Assessment of the Setting of Tricalcium Silicate-based Sealers Using a Dentin Pressure Model. *J Endod* 2015; 41(1): 111-124.
32. Holland R, Pinheiro CE, Mello W, Nery MJ, Souza V. Histochemical analysis of the dog's dental pulp after pulp capping with calcium, barium and strontium hydroxides. *J Endod* 1982; 8: 444-447.
33. Seux D, Couble ML, Hartmann DJ, Gauthier JP, Magloire H. Odontoblast-like cytodifferentiation of human dental pulp cells *in vitro* in the presence of a calcium hydroxide-containing cement. *Arch Oral Biol* 1991; 36: 117-128.
34. Estrela C, Sydney GB, Bammann LL, Felipe Júnior O. Mechanism of Action of Calcium and Hydroxyl Ions of Calcium Hydroxide on Tissue and Bacteria. *Braz Dent J* 1995; 6: 85-90.
35. Antunes HS, Gominho LF, Andrade-Júnior CV, Dessaune-Neto N, Alves FR, Rôças IN, Siqueira Jr JF. Sealing ability of two root-end filling materials in a bacterial nutrient leakage model. *Int Endod J* 2016; 49: 960-965.

## Table and Figures

Table 1. Description of the chemical elements identified in each material by EDS.

<b>Materials</b>	<b>Chemical elements</b>
MTA Angelus®	*Ca, *Bi, *Si, O, Al, Mg
PC	*Ca, *Si, *S, O, K, Al, Mg, Na, Fe
Biodentine®	*Ca, *Zr, *Si, O, Al
Bio-C Fillapex®	*Ca, *Zr, *Si, O, Al
Bioceramic cement MK Life	*Ca, *Zr, *Si, O, Na, Al, Ti

\* elements with higher peaks in spectra.



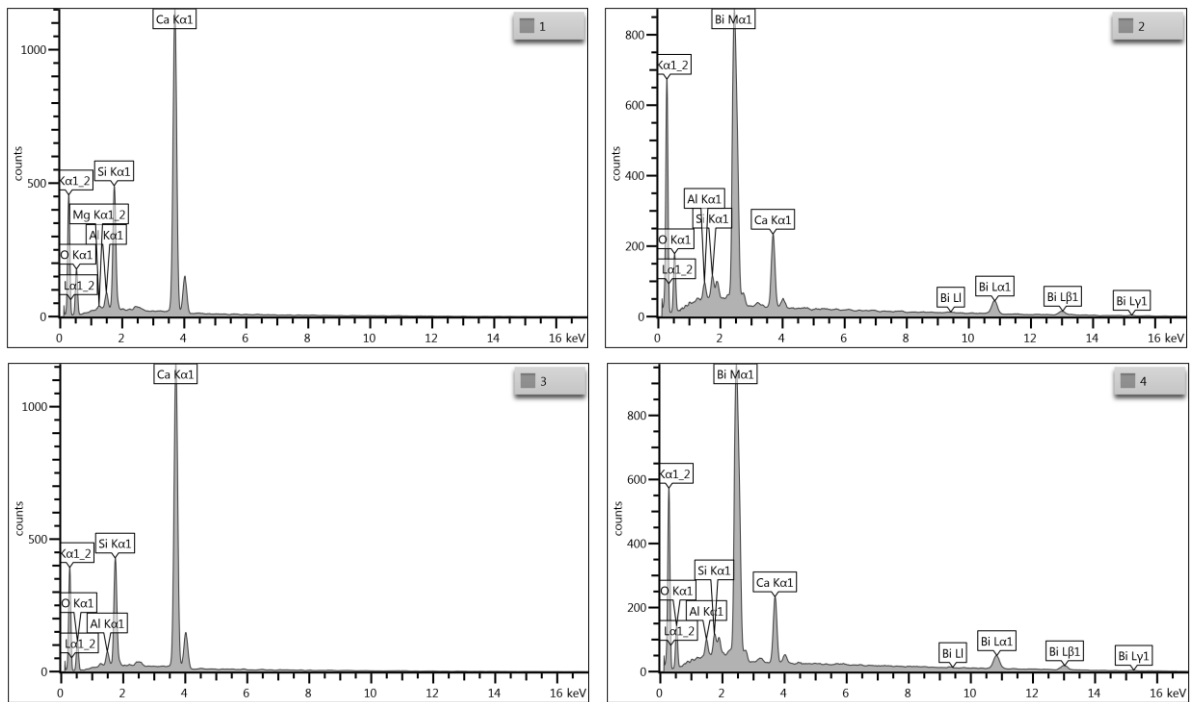
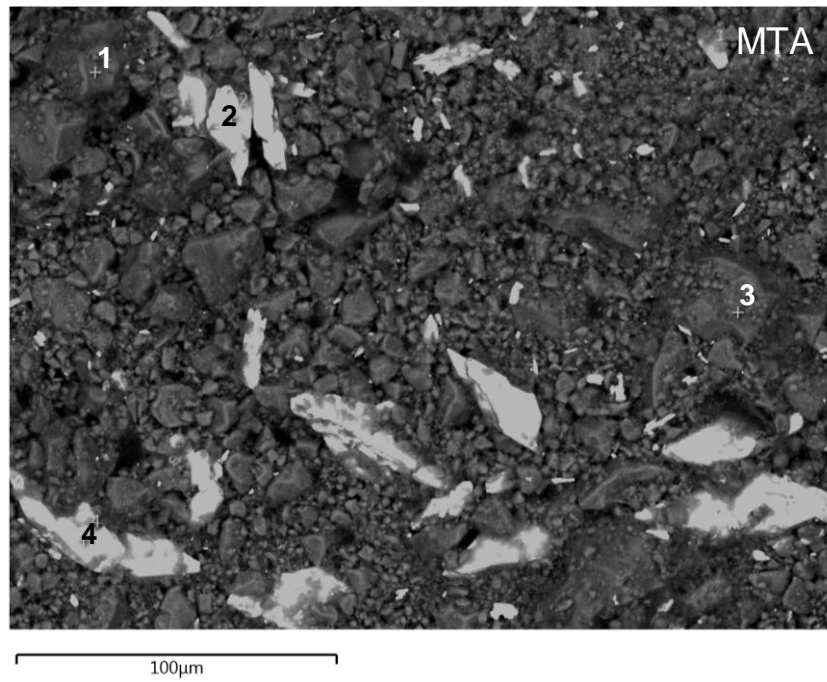


Figure 1. Image obtained by backscattered electron in the SEM (500x) of the MTA Angelus® with the points identified and the spectra representative of points 1, 2, 3 and 4.

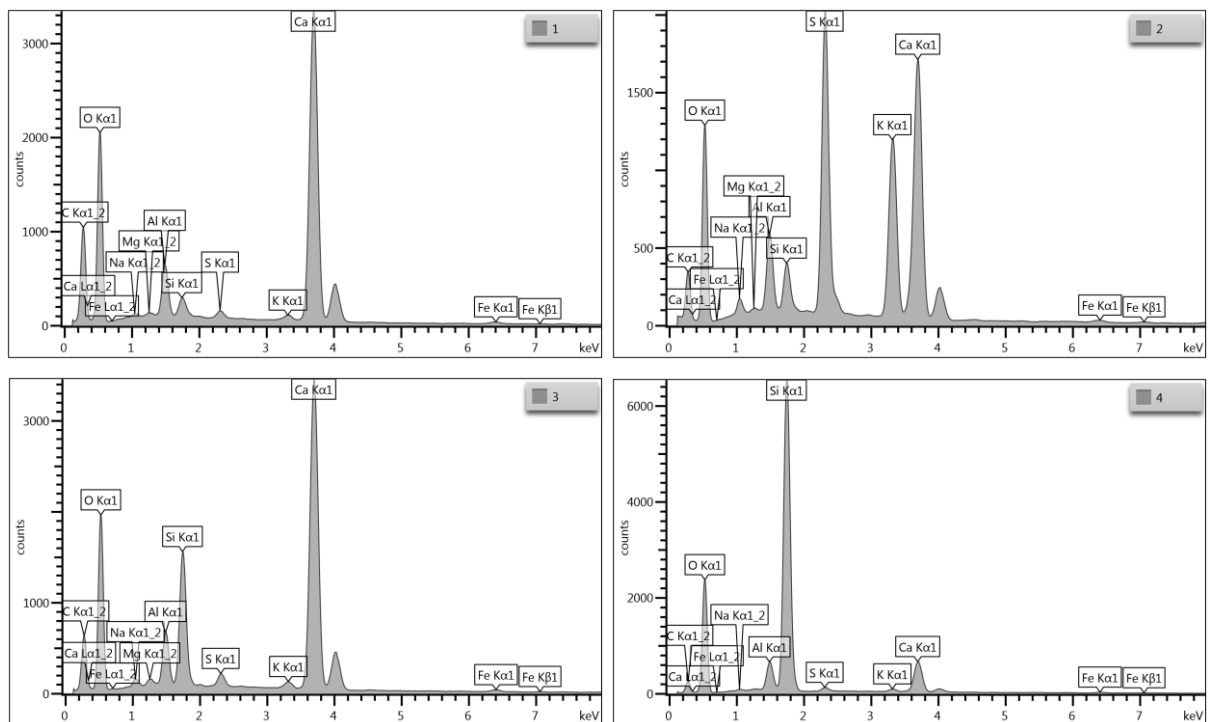
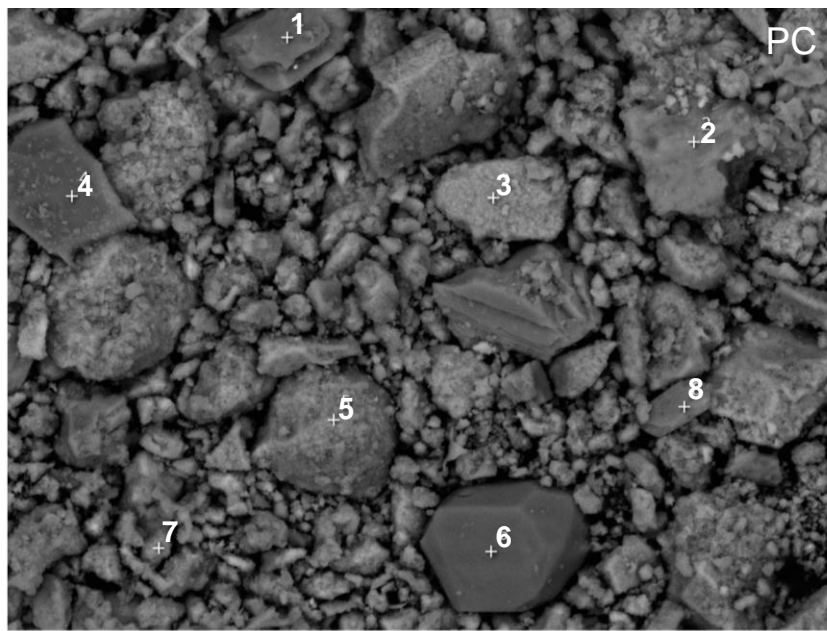


Figure 2. Image obtained by backscattered electrons in the SEM (1000x) of the PC with the points identified and the spectra representative of points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

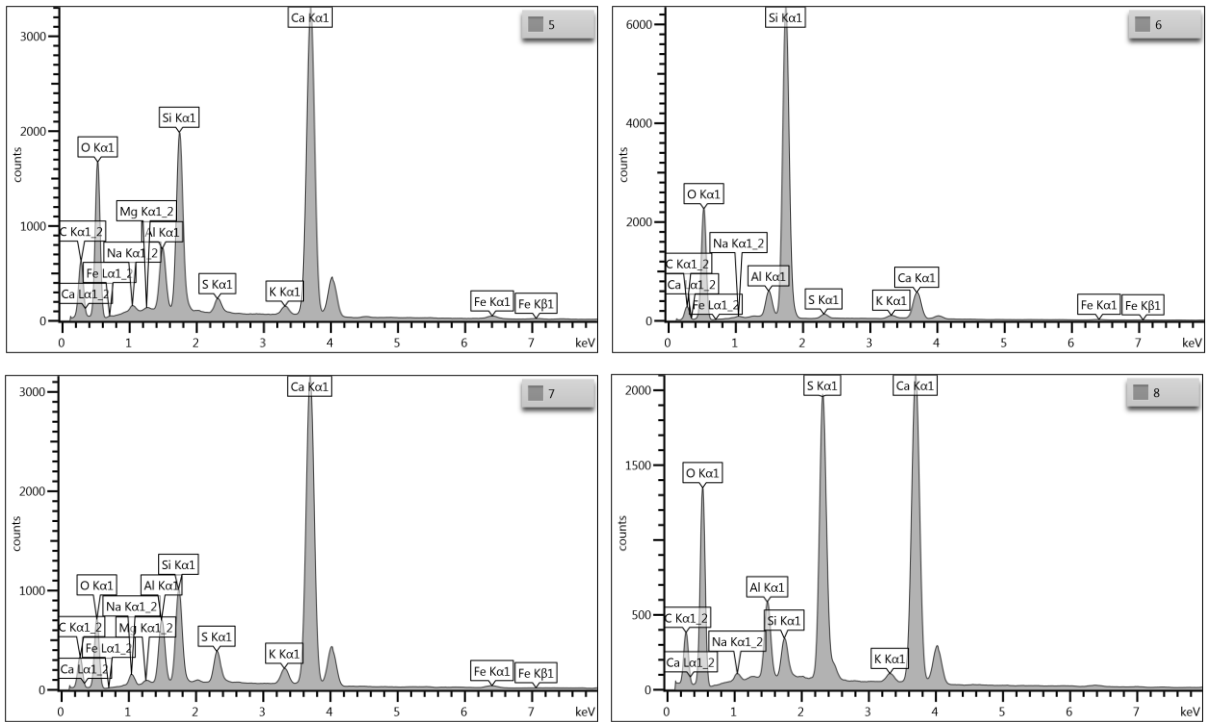


Figure 2. (continued).

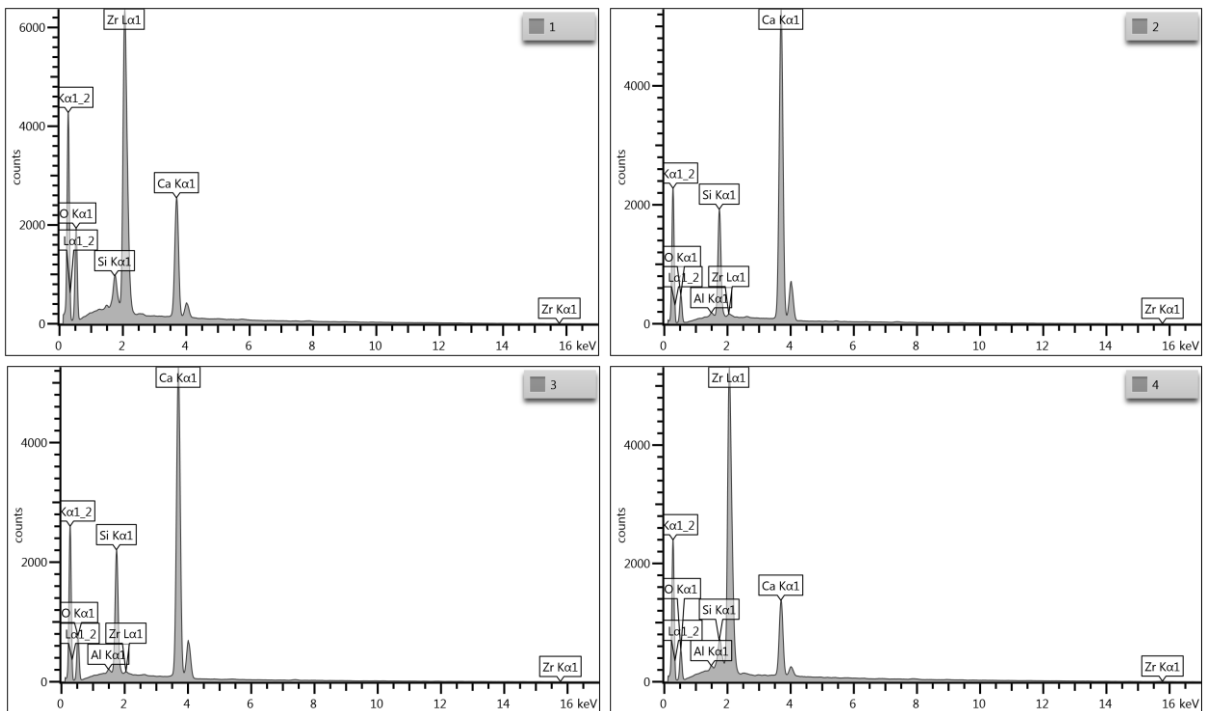
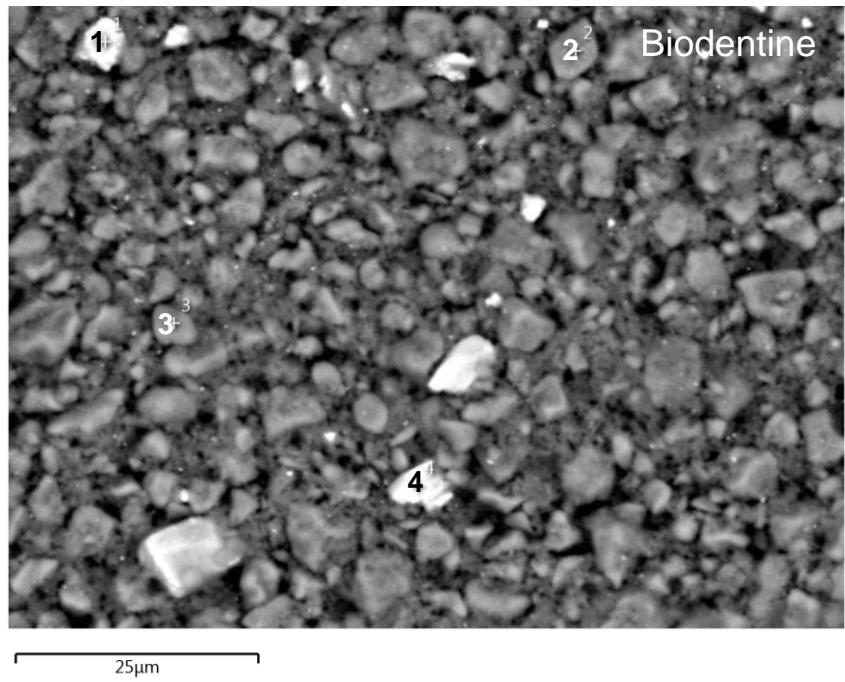


Figure 3. Image obtained by backscattered electrons in the SEM (2000x) of Biodentine® with the points identified and the spectra representative of points 1, 2, 3 and 4.

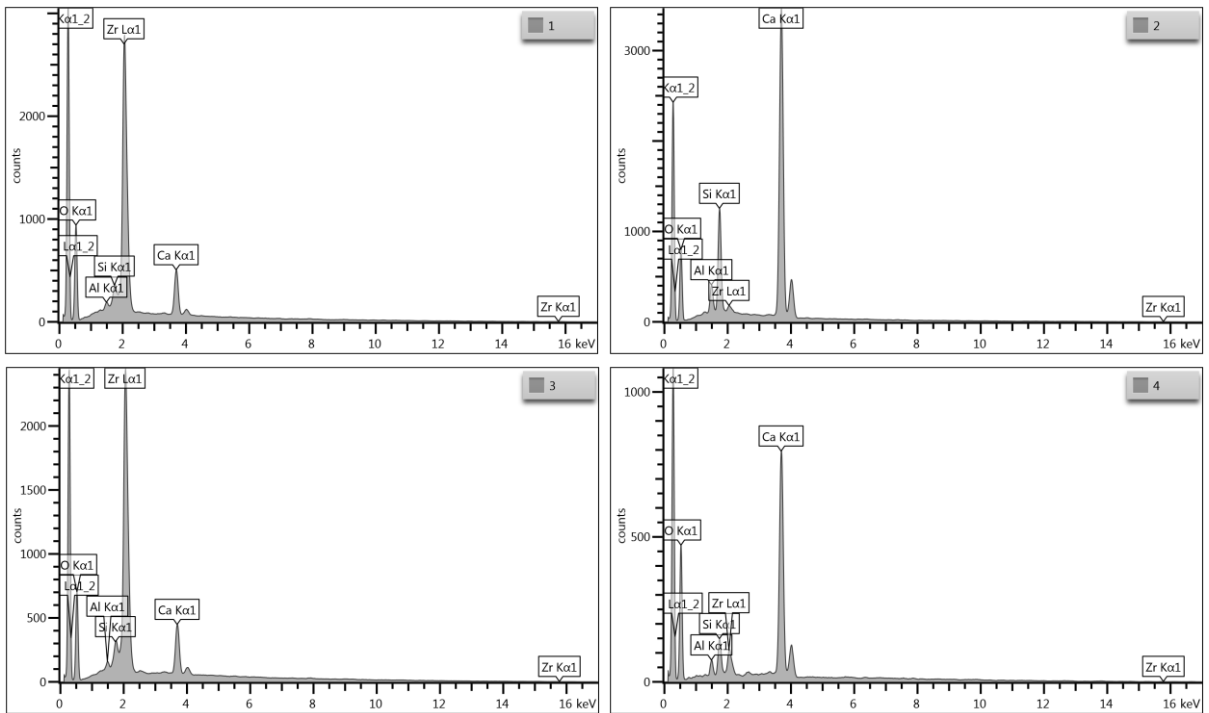
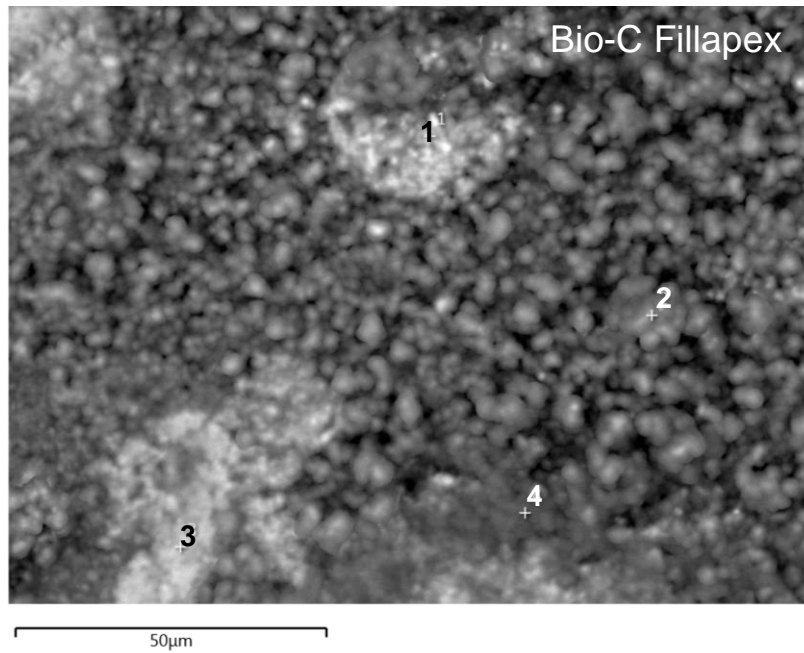


Figure 4. Image obtained by backscattered electron in SEM (1000x) of the Bio-C Fillapex® with the points identified and the spectra representative of points 1, 2, 3 and 4.

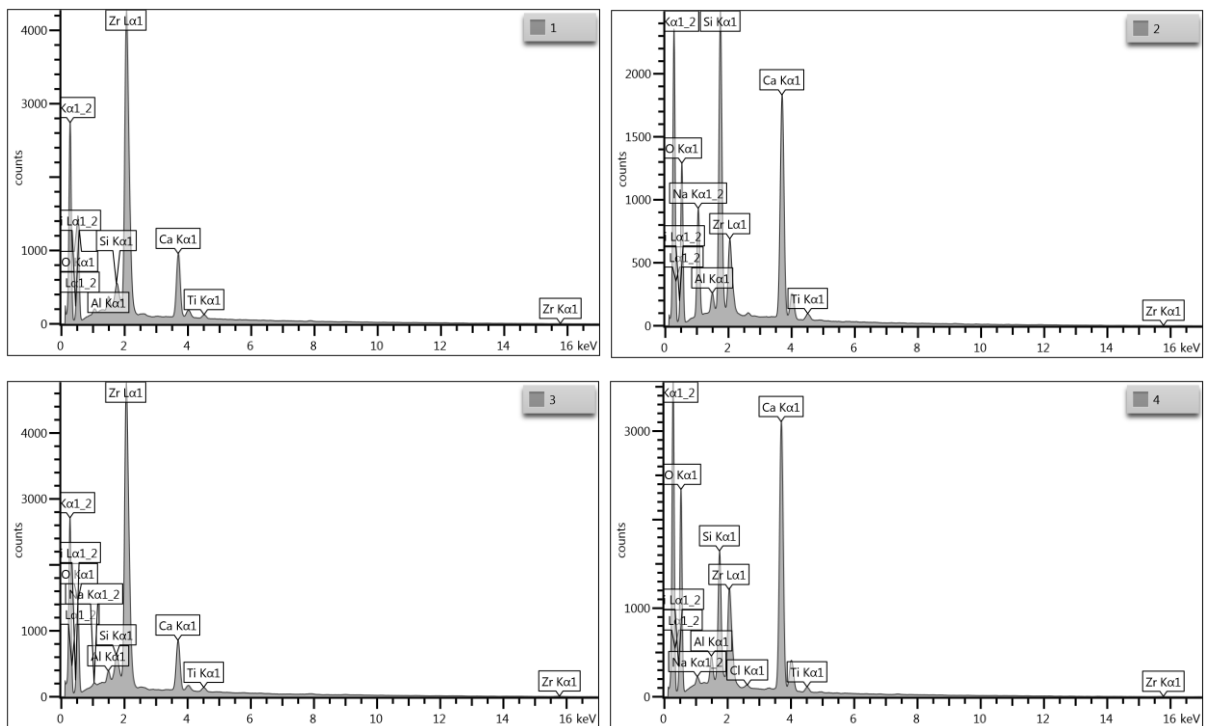
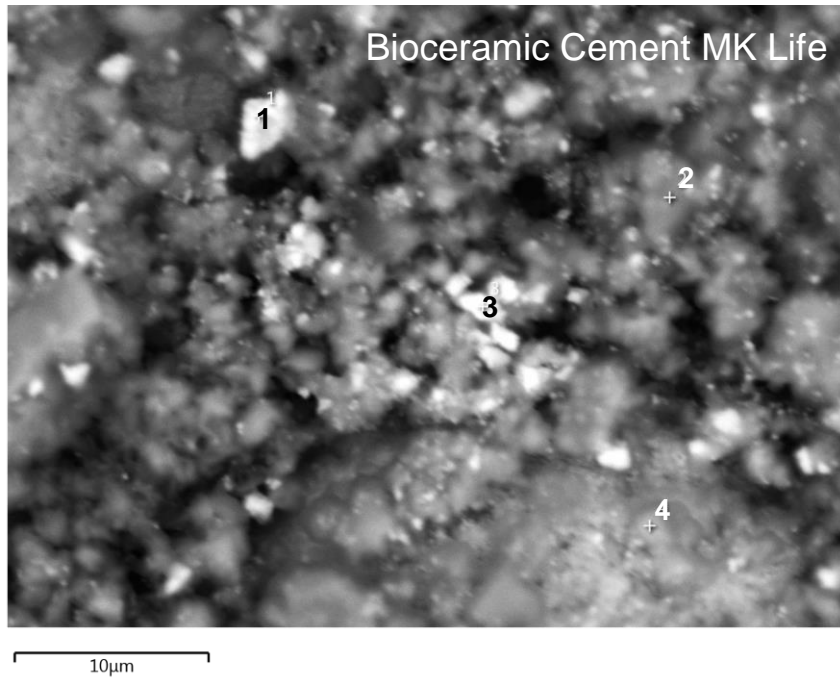


Figure 5. Image obtained by backscattered electron in the SEM (5000x) of Bioceramic Cement MK Life with the points identified and the spectra representative of points 1, 2, 3 and 4.

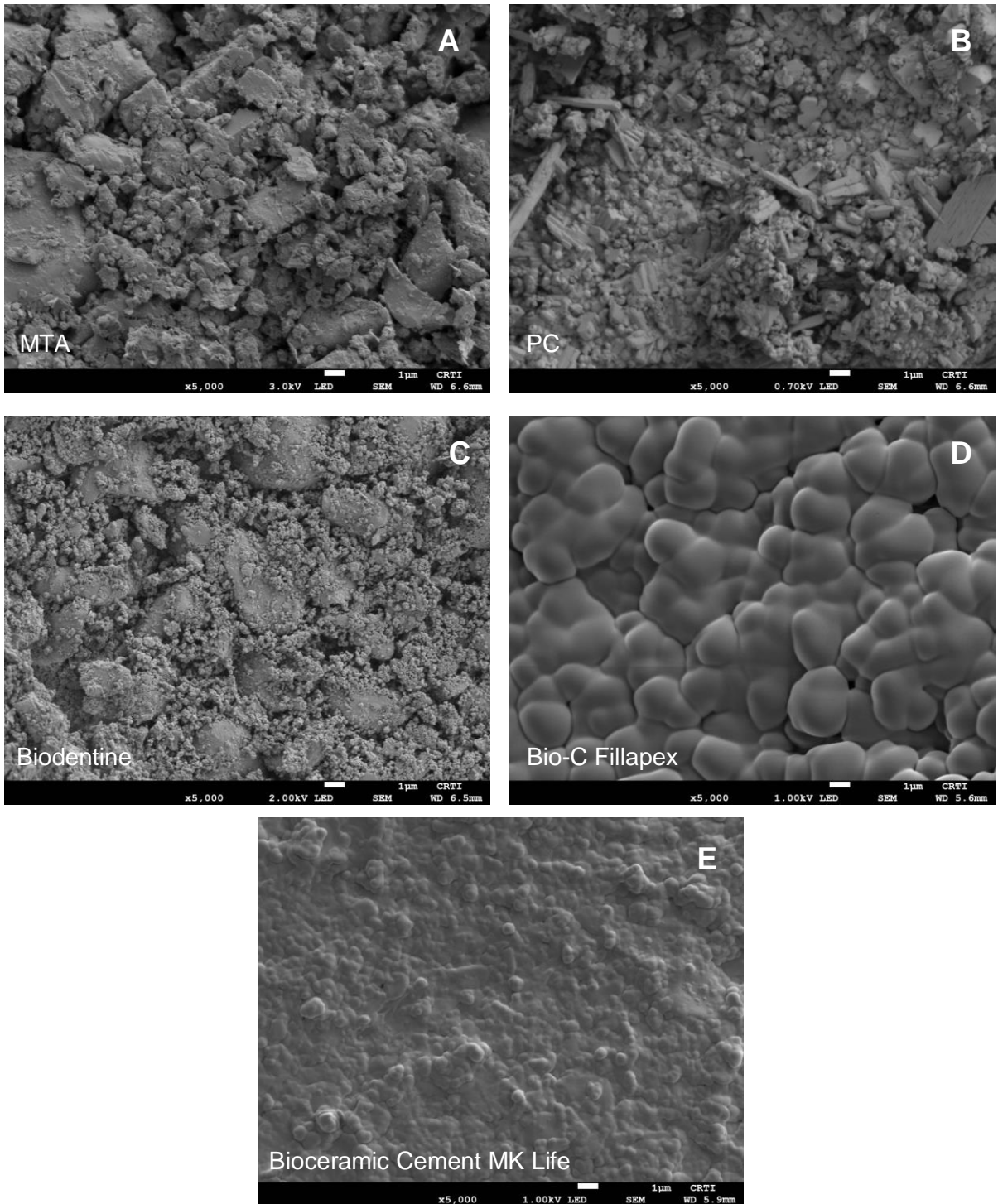


Figure 6. Images obtained by secondary electron in the SEM-FEG of each material (5000x). (A) MTA Angelus®; (B) PC; (C) Biodentine®; (D) Bio-C Fillapex®; (E) Bioceramic Cement MK Life.

## ANEXO

---

### Normas para publicação

#### EUROPEAN ENDODONTIC JOURNAL (Eur Endod J)

European Endodontic Journal (Eur Endod J) is an international, scientific, open access, online-only journal published in accordance with independent, unbiased, and double-blinded peer-review principles.

European Endodontic Journal publishes clinical and experimental studies on all aspects of endodontics, reviews on current topics, case reports, editorial comments and letters to the editor that are prepared in accordance with the ethical guidelines. The journal's publication language is English.

The editorial and publication processes of the journal are shaped in accordance with the guidelines of the International Council of Medical Journal Editors (ICMJE), the World Association of Medical Editors (WAME), the Council of Science Editors (CSE), the Committee on Publication Ethics (COPE), the European Association of Science Editors (EASE), and National Information Standards Organization (NISO). The journal conforms to the Principles of Transparency and Best Practice in Scholarly Publishing (doaj.org/bestpractice).

Originality, high scientific quality, and citation potential are the most important criteria for a manuscript to be accepted for publication. Manuscripts submitted for evaluation should not have been previously presented or already published in an electronic or printed medium. Manuscripts that have been presented in a meeting should be submitted with detailed information on the organization, including the name, date, and location of the organization.

Manuscripts submitted to European Endodontic Journal will go through a double-blind peer-review process. Each submission will be reviewed by at least two external, independent peer reviewers who are experts in their fields in order to ensure an unbiased evaluation process. The editorial board will invite an external and independent editor to manage the evaluation processes of manuscripts submitted by editors or by the editorial board members of the journal. The Editor in Chief is the final authority in the decision-making process for all submissions.

An approval of research protocols by the Ethics Committee in accordance with international agreements (World Medical Association Declaration of



Helsinki “Ethical Principles for Medical Research Involving Human Subjects,” amended in October 2013, [www.wma.net](http://www.wma.net)) is required for experimental, clinical, and drug studies and for some case reports. If required, ethics committee reports or an equivalent official document will be requested from the authors. For manuscripts concerning experimental research on humans, a statement should be included that shows that written informed consent of patients and volunteers was obtained following a detailed explanation of the procedures that they may undergo. For studies carried out on animals, the measures taken to prevent pain and suffering of the animals should be stated clearly. Information on patient consent, the name of the ethics committee, and the ethics committee approval number should also be stated in the Materials and Methods section of the manuscript. It is the authors’ responsibility to carefully protect the patients’ anonymity. For photographs that may reveal the identity of the patients, releases signed by the patient or their legal representative should be enclosed.

All submissions are screened by a similarity detection software (iThenticate by CrossCheck).

In the event of alleged or suspected research misconduct, e.g., plagiarism, citation manipulation, and data falsification/fabrication, the Editorial Board will follow and act in accordance with COPE guidelines.

Each individual listed as an author should fulfil the authorship criteria recommended by the International Committee of Medical Journal Editors

(ICMJE - [www.icmje.org](http://www.icmje.org)). The ICMJE recommends that authorship be based on the following 4 criteria:

1. Substantial contributions to the conception or design of the work; or the acquisition, analysis, or interpretation of data for the work; AND
2. Drafting the work or revising it critically for important intellectual content; AND
3. Final approval of the version to be published; AND
4. Agreement to be accountable for all aspects of the work in ensuring that questions related to the accuracy or integrity of any part of the work are appropriately investigated and resolved.

In addition to being accountable for the parts of the work he/she has done, an author should be able to identify which co-authors are responsible for specific other parts of the work. In addition, authors should have confidence in the integrity of the contributions of their co-authors.

All those designated as authors should meet all four criteria for authorship, and all who meet the four criteria should be identified as authors. Those who do not meet all four criteria should be acknowledged in the title page of the manuscript.

European Endodontic Journal requires corresponding authors to submit a signed and scanned version of the authorship contribution form (available for download through [www.eurendodj.com](http://www.eurendodj.com)) during the initial submission process

in order to act appropriately on authorship rights and to prevent ghost or honorary authorship. If the editorial board suspects a case of “gift authorship,” the submission will be rejected without further review. As part of the submission of the manuscript, the corresponding author should also send a short statement declaring that he/she accepts to undertake all the responsibility for authorship during the submission and review stages of the manuscript.

European Endodontic Journal requires and encourages the authors and the individuals involved in the evaluation process of submitted manuscripts to disclose any existing or potential conflicts of interests, including financial, consultant, and institutional, that might lead to potential bias or a conflict of interest. Any financial grants or other support received for a submitted study from individuals or institutions should be disclosed to the Editorial Board. To disclose a potential conflict of interest, the ICMJE Potential Conflict of Interest Disclosure Form should be filled in and submitted by all contributing authors. Cases of a potential conflict of interest of the editors, authors, or reviewers are resolved by the journal’s Editorial Board within the scope of COPE and ICMJE guidelines.

The Editorial Board of the journal handles all appeal and complaint cases within the scope of COPE guidelines. In such cases, authors should get in direct contact with the editorial office regarding their appeals and complaints. When needed, an ombudsperson may be assigned to resolve cases that cannot be resolved internally. The Editor in Chief is the final authority in the decision-making process for all appeals and complaints.

When submitting a manuscript to European Endodontic Journal, authors accept to assign the copyright of their manuscript to the journal. If rejected for publication, the copyright of the manuscript will be assigned back to the authors. European Endodontic Journal requires each submission to be accompanied by a Copyright Transfer Form (available for download at [www.eurendodj.com](http://www.eurendodj.com)). When using previously published content, including figures, tables, or any other material in both print and electronic formats, authors must obtain permission from the copyright holder. Legal, financial and criminal liabilities in this regard belong to the author(s).

Statements or opinions expressed in the manuscripts published in European Endodontic Journal reflect the views of the author(s) and not the opinions of the editors, the editorial board, or the publisher; the editors, the editorial board, and the publisher disclaim any responsibility or liability for such materials. The final responsibility in regard to the published content rests with the authors.

## **MANUSCRIPT PREPARATION**

The manuscripts should be prepared in accordance with ICMJE-Recommendations for the Conduct, Reporting, Editing, and Publication of Scholarly Work in Medical Journals (updated in December 2016 - <http://www.icmje.org/icmje-recommendations.pdf>). Authors are required to prepare manuscripts in accordance with the CONSORT guidelines for

randomized research studies, STROBE guidelines for observational original research studies, STARD guidelines for studies on diagnostic accuracy, PRISMA guidelines for systematic reviews and meta-analysis, ARRIVE guidelines for experimental animal studies, and TREND guidelines for non-randomized public behaviour.

Manuscripts can only be submitted through the journal's online manuscript submission and evaluation system, available at [www.eurendodj.com](http://www.eurendodj.com). Manuscripts submitted via any other medium will not be evaluated.

Manuscripts submitted to the journal will first go through a technical evaluation process where the editorial office staff will ensure that the manuscript has been prepared and submitted in accordance with the journal's guidelines. Submissions that do not conform to the journal's guidelines will be returned to the submitting author with technical correction requests.

**Authors are required to submit the following:**

- Copyright Transfer Form,
- Author Contributions Form, and
- ICMJE Potential Conflict of Interest Disclosure Form (should be filled in by all contributing authors) during the initial submission. These forms are available for download at [www.eurendodj.com](http://www.eurendodj.com).

**Preparation of the Manuscript**

**Title page:** A separate title page should be submitted with all submissions and this page should include:

- The full title of the manuscript as well as a short title (running head) of no more than 50 characters,
- Name(s), affiliations, and highest academic degree(s) of the author(s),
- Grant information and detailed information on the other sources of support,
- Name, address, telephone (including the mobile phone number) and fax numbers, and email address of the corresponding author,
- Acknowledgment of the individuals who contributed to the preparation of the manuscript but who do not fulfill the authorship criteria.

**Abstract:** An abstract should be submitted with all submissions except for Letters to the Editor. The abstract of Original Articles should be structured with subheadings (Objective, Methods, Results, and Conclusion). Please check Table 1 below for word count specifications.

**Keywords:** Each submission must be accompanied by a minimum of three to a maximum of six keywords for subject indexing at the end of the abstract. The keywords should be listed in full without abbreviations. The keywords should be selected from the National Library of Medicine, Medical Subject Headings database (<https://www.nlm.nih.gov/mesh/MBrowser.html>).

**Manuscript Types**

**Original Articles:** This is the most important type of article since it provides new information based on original research. The main text of original articles should be structured with Introduction, Methods, Results, Discussion, and Conclusion subheadings. Please check Table 1 for the limitations for Original Articles.

Statistical analysis to support conclusions is usually necessary. Statistical analyses must be conducted in accordance with international statistical reporting standards (Altman DG, Gore SM, Gardner MJ, Pocock SJ. Statistical guidelines for contributors to medical journals. Br Med J 1983; 7; 1489-93). Information on statistical analyses should be provided with a separate subheading under the Materials and Methods section and the statistical software that was used during the process must be specified.

Units should be prepared in accordance with the International System of Units (SI).

**Review Articles:** Reviews prepared by authors who have extensive knowledge on a particular field and whose scientific background has been translated into a high volume of publications with a high citation potential are welcomed. These authors may even be invited by the journal. Reviews should describe, discuss, and evaluate the current level of knowledge of a topic in clinical practice and should guide future studies. The main text should contain Introduction, Clinical and Research Consequences, and Conclusion sections. Please check Table 1 for the limitations for Review Articles.

**Case Reports, Case Series and Literature of Review:** There is limited space for case reports in the journal and reports on rare cases or conditions that constitute challenges in diagnosis and treatment, those offering new therapies or revealing knowledge not included in the literature, and interesting and educative case reports are accepted for publication. The text should include Introduction, Case Presentation, Discussion, and Conclusion subheadings. Please check Table 1 for the limitations for Case Reports.

**Letters to the Editor:** This type of manuscript discusses important parts, overlooked aspects, or lacking parts of a previously published article. Articles on subjects within the scope of the journal that might attract the readers' attention, particularly educative cases, may also be submitted in the form of a "Letter to the Editor." Readers can also present their comments on the published manuscripts in the form of a "Letter to the Editor." Abstract, Keywords, and Tables, Figures, Images, and other media should not be included. The text should be unstructured. The manuscript that is being commented on must be properly cited within this manuscript.

**Table 1.** Limitations for each manuscript type

Type of manuscript	Word limit	Abstract word limit	Reference limit	Table limit	Figure limit
Original	3500	350	30	6	5 or total of 15

Article		(Structured)			images
Review Article	5000	350	50	6	10 or total of 20 images
Case Report	1000	200	15	No tables	5 or total of 15 images
Case Series	2000	200	20	10 or total of 20 images	10 or total of 20 images
Case Report: Literature of Review	3500	200	40	10 or total of 20 images	10 or total of 20 images
Letter to the Editor	500	No abstract	5	No tables	No media

### Tables

Tables should be included in the main document, presented after the reference list, and they should be numbered consecutively in the order they are referred to within the main text. A descriptive title must be placed above the tables. Abbreviations used in the tables should be defined below the tables by footnotes (even if they are defined within the main text). Tables should be created using the “insert table” command of the word processing software and they should be arranged clearly to provide easy reading. Data presented in the tables should not be a repetition of the data presented within the main text but should be supporting the main text.

### Figures and Figure Legends

Figures, graphics, and photographs should be submitted as separate files (in TIFF or JPEG format) through the submission system. The files should not be embedded in a Word document or the main document. When there are figure subunits, the subunits should not be merged to form a single image. Each subunit should be submitted separately through the submission system. Images should not be labelled (a, b, c, etc.) to indicate figure subunits. Thick and thin arrows, arrowheads, stars, asterisks, and similar marks can be used on the images to support figure legends. Like the rest of the submission, the figures too should be blind. Any information within the images that may indicate an individual or institution should be blinded. The minimum resolution of each submitted figure should be 300 DPI. To prevent delays in the evaluation process, all submitted figures should be clear in resolution and large in size (minimum dimensions: 100 × 100 mm). Figure legends should be listed at the end of the main document.

All acronyms and abbreviations used in the manuscript should be defined at first use, both in the abstract and in the main text. The abbreviation should be provided in parentheses following the definition.

When a drug, product, hardware, or software program is mentioned within the main text, product information, including the name of the product, the producer of the product, and city and the country of the company (including

the state if in USA), should be provided in parentheses in the following format: “Discovery St PET/CT scanner (General Electric, Milwaukee, WI, USA)”

All references, tables, and figures should be referred to within the main text, and they should be numbered consecutively in the order they are referred to within the main text.

Limitations, drawbacks, and the shortcomings of original articles should be mentioned in the Discussion section before the conclusion paragraph.

Please note that British English spelling and terminology should be used in the manuscripts.

### **Highlights**

Each submission should be accompanied by 3 to 5 “highlight points” which should emphasize the most striking results of the study and highlight the message that is intended to be conveyed to the readers. As these highlights would be targeting endodontics residents, experts and residents of other fields of medicine, as well as endodontics experts, they should be kept as plain and simple as possible. These points should be constructed in a way that provides the readers with a general overview of the article and enables them to have a general idea about the article. The highlights should be listed at the end of the main text, above the reference list.

### **References**

While citing publications, preference should be given to the latest, most up-to-date publications. If an ahead-of-print publication is cited, the DOI number should be provided. Authors are responsible for the accuracy of references. Journal titles should be abbreviated in accordance with the journal abbreviations in Index Medicus/ MEDLINE/PubMed. When there are 6 or fewer authors, all authors should be listed. If there are 7 or more authors, the first 6 authors should be listed followed by “et al.” In the main text of the manuscript, references should be cited using Arabic numbers in parentheses. The reference styles for different types of publications are presented in the following examples.

#### **Journal Article:**

Author. Title. Journal Year|;Volume|(Issue)|:Pages|.

Ranković A, Rancić N, Jovanovic M, Ivanović M, Gajović O, Lazić Z, et al. Impact of imaging diagnostics on the budget – Are we spending too much? *Vojnosanit Pregl* 2013; 70(7): 709-11.

#### **Book Section:**

Author. Title. In:| Editor, `editor`.^`editors`.| Book Title|. Edition ed|. Place Published|: Publisher|; Year|. p. Pages|.

Suh KN, Keystone JS. Malaria and babesiosis In: Gorbach SL, Barlett JG, Blacklow NR, editors. *Infectious Diseases*. 3th ed . Philadelphia: Lippincott Williams; 2004. p.2290-308.

**Books with a Single Author:**

Author. Title|. Edition ed|. Place Published|: Publisher|; Year|.

Sweetman SC. Martindale the Complete Drug Reference. 34th ed. London: Pharmaceutical Press; 2005.

**Conference Proceedings:**

Author. Title. In:| Editor, `editor`.^editors`.| Conference Name|; Year of Conference| Date|; Conference Location|: Publisher|; Year of Conference|. p. Pages|.

Bengissson S. Sothemin BG. Enforcement of data protection, privacy and security in medical informatics. In: Lun KC, Degoulet P, Piemme TE, Rienhoff O, editors. MEDINFO 92. Proceedings of the 7th World Congress on Medical Informatics; 1992 Sept 6-10; Geneva, Switzerland. Amsterdam: North-Holland; 1992. pp.1561-5.

**Scientific or Technical Report:**

Author. Title|. Type|. Place Published|: Institution|; Year| Date|. Report No.: Report Number|.

Cusick M, Chew EY, Hoogwerf B, Agrón E, Wu L, Lindley A, et al. Early Treatment Diabetic Retinopathy Study Research Group. Risk factors for renal replacement therapy in the Early Treatment Diabetic Retinopathy Study (ETDRS), Early Treatment Diabetic Retinopathy Study Kidney Int: 2004. Report No: 26.

**Thesis:**

Author. Title|. Type|. Place Published|: Institution|; Year| Date|. Report No.: Report Number|.

Kaplan SI. Post-hospital home health care: elderly access and utilization (dissertation). St Louis (MO): Washington Univ; 1995.

**Epub Ahead of Print Articles:**

Author. Title. Alternate Title Year| Date Accessed. doi: DOI. [Epub ahead of print].

Cai L, Yeh BM, Westphalen AC, Roberts JP, Wang ZJ. Adult living donor liver imaging. Diagn Interv Radiol. 2016 Feb 24. doi: 10.5152/dir.2016.15323. [Epub ahead of print].

**Webpage:**

Author. Title. Available at: URL. Accessed Access Date, Access Year.

**REVISIONS**

When submitting a revised version of a paper, the author must submit a detailed "Response to the reviewers" that states point by point how each issue raised by the reviewers has been covered and where it can be found (each reviewer's comment, followed by the author's reply and line numbers where the changes have been made) as well as an annotated copy of the main document. Revised manuscripts must be submitted within 60 days from the date of the decision letter. If the revised version of the manuscript is not submitted within the allocated time, the revision option may be cancelled. If

the submitting author(s) believe that additional time is required, they should request this extension before the initial 30-day period is over.

Accepted manuscripts are copy-edited for grammar, punctuation, and format. A PDF proof of the accepted manuscript is sent to the corresponding author and their publication approval is requested within 2 days of their receipt of the proof. Once the publication process of a manuscript is completed, it is published online on the journal's webpage.

**Editor in Chief: İsmail Davut Çapar**

**Address:** Department of Endodontics, Izmir Katip Celebi University, Izmir, Turkey

**E-mail:** [capardt@hotmail.com](mailto:capardt@hotmail.com)

**Publisher: AVES**

**Address:** Büyükdere Cad. 105/9 34394 Mecidiyeköy, Şişli, İstanbul, Turkey

**Phone:** +90 212 217 17 00

**Fax:** +90 212 217 22 92

**E-mail:** [info@avesyayincilik.com](mailto:info@avesyayincilik.com)

**Web:** [www.avesyayincilik.com](http://www.avesyayincilik.com)