

Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos

(Synthesis optimization of calcium aluminate cement phases for biomedical applications)

T. L. Andrade¹, G. L. Santos¹, V. C. Pandolfelli², I. R. Oliveira¹

¹Universidade do Vale do Paraíba - Univap, Av. Shishima Hifumi 2911, S. José dos Campos, SP 12244-000

²DEMa, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

ivonero@univap.br

Resumo

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) tem sido estudado como um potencial material para aplicações na área da saúde tais como, endodontia e de reconstrução óssea. Tais estudos têm sido baseados em produtos comerciais compostos por uma mistura de fases. Melhorias neste sentido podem ser alcançadas pesquisando as rotas de síntese do CAC visando o adequado balanço entre as fases e o controle das impurezas que podem prejudicar a sua atuação em aplicações nas áreas da saúde. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a produção das fases de CAC por meio das misturas de Al_2O_3 - $CaCO_3$ ou Al_2O_3 - CaO , utilizando-se a difração de raios X para a caracterização. A produção isolada das fases permite que as suas propriedades possam ser estudadas a fim de determinar uma mistura mais adequada para melhor atender as necessidades do cimento endodôntico a base de CAC e outras. A rota Al_2O_3 - CaO possibilitou a produção das fases de interesse (CA , CA_2 , C_3A e $C_{12}A_7$) com maior pureza comparada aquela no sistema Al_2O_3 - $CaCO_3$. **Palavras-chave:** cimento, aluminato de cálcio, síntese.

Abstract

Calcium aluminate cement (CAC) has been studied as a potential material for applications in the areas of health such as, endodontics and bone reconstruction. These studies have been based on commercial products consisting of a mixture of phases. Improvements can be attained by investigating the synthesis routes of CAC aiming the proper balance between the phases and the control of impurities that may impair its performance for biomedical applications. Thus, the aim of this work was to study the CAC synthesis routes in the Al_2O_3 - $CaCO_3$ and Al_2O_3 - CaO systems, as well as the phase characterization attained by means of X-ray analysis. Thus the particular properties of these phases can be evaluated to define a more suitable composition that results in better properties for an endodontic cement and other applications. The Al_2O_3 - CaO route enabled the production of the target phases (CA , CA_2 , C_3A and $C_{12}A_7$) with a higher purity compared to the Al_2O_3 - $CaCO_3$ one.

Keywords: cement, calcium aluminate, synthesis.

INTRODUÇÃO

Os cimentos de aluminato de cálcio constituem os agentes ligantes mais utilizados em aplicações refratárias industriais, devido principalmente a sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica e resistência ao ataque por agentes agressivos, quando em uso [1, 2].

O cimento de aluminato de cálcio também tem sido utilizado na área da saúde. Sua aplicação iniciou-se no campo odontológico, onde em 1987, Hermansson desenvolveu um processo químico com o objetivo de criar um novo restaurador dental mais biocompatível do que a amalgama. No mesmo ano ele fundou a Doxa Certex AB, posteriormente Doxa AB, dando continuidade ao desenvolvimento do cimento aluminoso. A primeira patente foi depositada em 1990 como um material restaurador dental. Durante os anos 90 a Doxa AB finalizou a formulação do

material em uma versão comercial do cimento aluminoso chamado de Doxadent[®], recebendo o selo CE no ano de 2000 e introduzido no mercado odontológico em outubro do mesmo ano [3]. Um cimento endodôntico a base de cimento de aluminato de cálcio (ECAC) também foi desenvolvido [4, 5] visando preservar e ampliar as propriedades positivas e aplicações clínicas do material mais utilizado atualmente como um cimento reparador conhecido por MTA (mineral trioxide aggregate), além de superar as suas limitações dentre as quais se destacam a baixa resistência mecânica [6, 7], escurecimento do dente ao longo do tempo, pega lenta e alto custo [8, 9]. O aluminato de cálcio também tem sido estudado como um cimento reparador em ortopedia [10]. O material de maior destaque nessas aplicações conhecido por PMMA (polimetilmetacrilato) também apresenta limitações como rápido endurecimento e elevada temperatura decorrente da reação de polimerização, exigindo grande cuidado durante a aplicação [11]. A alta velocidade de reação

do polímero também pode ocasionar queda da resistência mecânica do material, associada à má homogeneização durante o preparo, bem como a incorporação de ar. Na fixação de próteses o cimento atua como homogeneizador e atenuador de altas tensões mecânicas, principalmente as de compressão. Falhas deste material podem ocasionar o deslocamento de próteses conduzindo inevitavelmente a novas cirurgias [12].

Algumas características que indicam vantagens da aplicação do CAC nas áreas da endodontia e ortopedia são: a sua coloração branca, o desenvolvimento de pega hidráulica não necessitando de campo seco para sua aplicação, baixa temperatura durante a pega e um tempo de reação que pode ser controlado pela adição de aditivos específicos. Além disso, os estudos envolvendo o desenvolvimento da composição do CAC para endodontia tem resultado em melhor fluidez, melhores condições de trabalhabilidade, maior resistência mecânica e reduzida porosidade, quando comparado ao MTA [4, 5]. Entretanto, os estudos envolvendo a aplicação dos CAC nas áreas da saúde têm sido baseados em produtos comerciais [5, 10]. Sendo assim, para tais aplicações faz-se necessário conhecimento sobre o seu método de produção visando à obtenção de um material com maior pureza quando comparado ao CAC disponível comercialmente. O CAC pode ser produzido pela fusão de uma mistura de Al_2O_3 e CaCO_3 , ou por meio de um processo de calcinação dessa mistura a temperaturas entre 1315 e 1425 °C, sendo esse último método o mais viável para a produção de CACs com composição definida. No método de fusão, o CaCO_3 e o Al_2O_3 são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550 °C em fornos elétricos a arco [13]. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada. De uma forma geral, a formação do CAC pode ser descrita por meio da seguinte reação química:



Apesar da simplicidade da reação química descrita acima, a formação do CAC é complexa. No início do processo de reação da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de cálcio. Com o aumento da temperatura mais CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, resultando outras fases com menores teores de cálcio [14]. Neste processo a quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre CaO e Al_2O_3 na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido. O resfriamento interfere no tipo de fase cristalina formada uma vez que, dependendo do gradiente de temperatura no material processado, a cristalização ocorre em maior ou menor grau [15]. Nas condições de produção utilizadas atualmente, obtém-se CAC de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material [2, 13, 16, 17]. Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação à

água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO , maior a reatividade e mais rápido o endurecimento do material.

As principais fases cristalinas em cimentos comerciais são [16, 18, 19]: a fase CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases C_3A e C_{12}A_7 , no entanto apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega; a fase CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) requer um longo tempo para se hidratar. A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado; a fase C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) é a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio; a fase C_{12}A_7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese do CAC, a caracterização das fases geradas visando um melhor conhecimento sobre o processamento, bem como o controle do nível de impurezas que podem limitar a sua atuação nas aplicações pretendidas. Além disso, a produção isolada das fases visa permitir que as suas propriedades possam ser estudadas a fim de determinar uma mistura mais adequada para melhor atender as necessidades do cimento endodôntico a base de CAC e outras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados foram a alumina calcinada A1000SG (99,8% Al_2O_3 , 3,95 g/cm³, Almatís-USA), carbonato de cálcio (100% CaCO_3 , 2,83 g/cm³, Vetec-Brasil) e óxido de cálcio (100% CaO , 3,35 g/cm³, Vetec-Brasil). A caracterização quanto à morfologia e tamanho de partículas desses materiais foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, EVO MA10, Zeiss), como apresentado na Fig. 1.

O cimento de aluminato de cálcio foi sintetizado por meio da calcinação de Al_2O_3 e CaCO_3 ou CaO utilizando-se um forno Lindberg BlueM (USA), em diferentes temperaturas com patamar de 1 h.

As matérias-primas foram adicionadas em um frasco de polietileno de alta densidade (HDPE) contendo esferas de alumina na proporção 5:1 (esferas:pó). O frasco foi mantido em rotação em um suporte para moinho de bolas durante 1 h para a homogeneização da mistura. As quantidades utilizadas das diferentes matérias-primas bem como as condições de queima foram avaliadas visando à produção isolada das diferentes fases de CAC: CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e C_{12}A_7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$). A determinação da proporção entre as misturas Al_2O_3 : CaCO_3 e Al_2O_3 : CaO foram efetuadas com base nas reações estequiométricas e no diagrama de equilíbrio para este sistema (Fig. 2) [8].

Os materiais sintetizados foram desaglomerados em almofariz de porcelana e caracterizados por difração de raios X para verificação das fases formadas. O equipamento

utilizado foi um difratômetro de raios X XRD-6000 Shimadzu, empregando-se radiação Cu- α ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$).

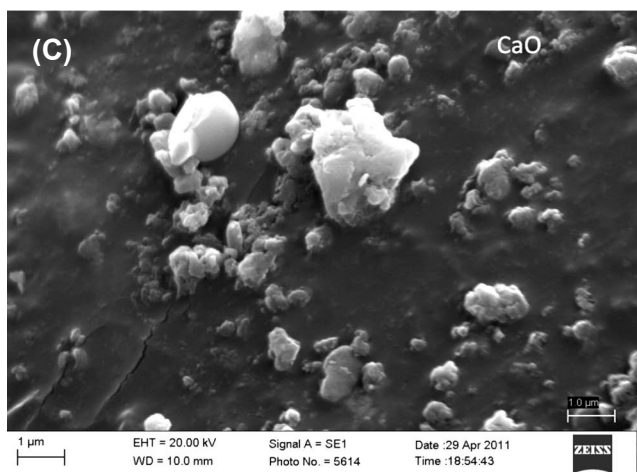
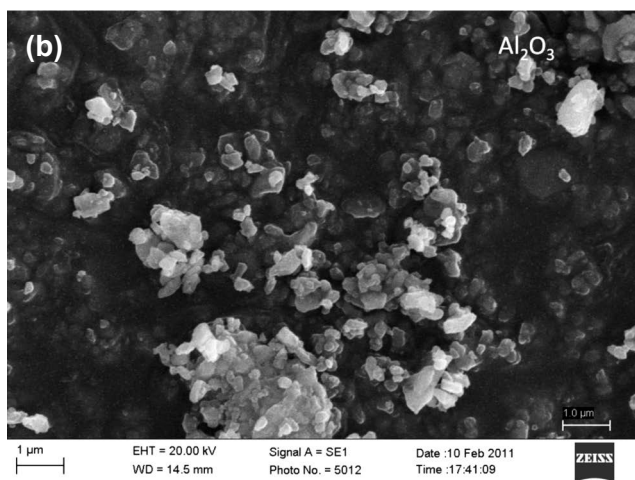
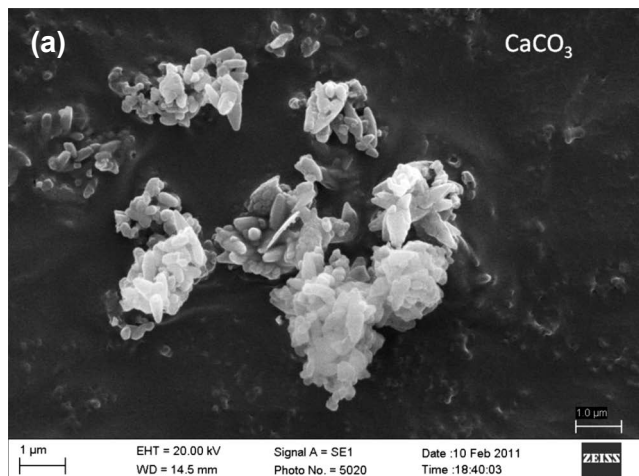


Figura 1: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura dos materiais usados para a síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio.

[Figure 1: SEM micrographs of materials used for producing calcium aluminate cement phases.]

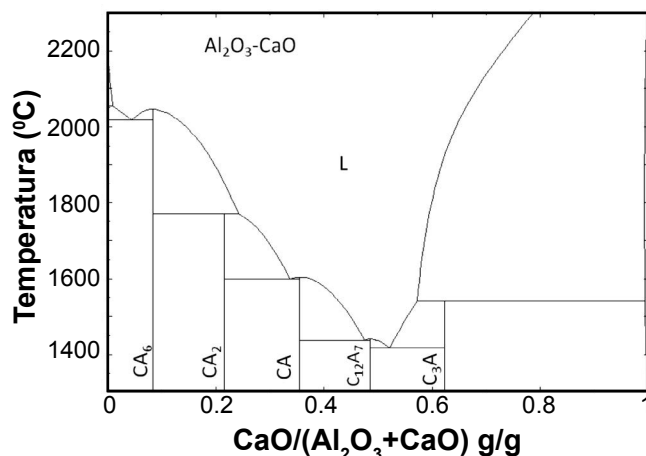


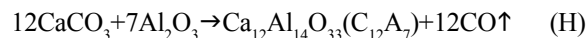
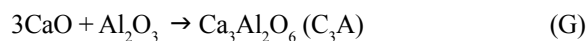
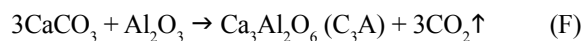
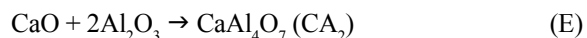
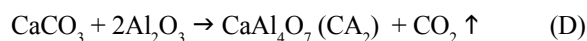
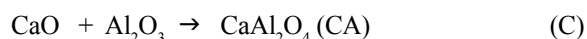
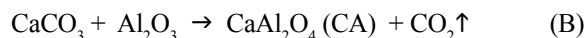
Figura 2: Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al_2O_3 -CaO construído com base em simulação computacional (FactSage versão 6.1).

[Figure 2: Phase equilibrium diagram for the Al_2O_3 -CaO system designed based on computing simulation (FactSage version 6.1).]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese das diferentes fases do cimento de aluminato de cálcio foi avaliada por meio da calcinação da mistura Al_2O_3 - CaCO_3 ou Al_2O_3 -CaO.

As reações envolvidas na síntese das fases CA, CA_2 , C_3A e C_{12}A_7 a partir da mistura Al_2O_3 - CaCO_3 ou Al_2O_3 -CaO são apresentadas nas reações B e C; D e E; F e G; H e I, respectivamente.



Os resultados de difração de raios X obtidos para a fase CA sintetizada a partir da mistura Al_2O_3 - CaCO_3 ou Al_2O_3 -CaO são apresentados na Fig. 3. Embora as misturas tenham sido calcinadas na mesma temperatura (1300 °C por 1 h), somente a partir da mistura Al_2O_3 -CaO foi possível a obtenção da fase de interesse. Por outro lado, uma mistura de fases diferentes da programada foi obtida (C_{12}A_7 , C_3A e Al_2O_3) usando carbonato de cálcio como fonte de CaO.

Resultado semelhante foi verificado para a síntese da fase CA_2 a partir da mistura Al_2O_3 - CaCO_3 , sendo verificada uma mistura das fases C_3A , CA_2 e CA. Já a partir da

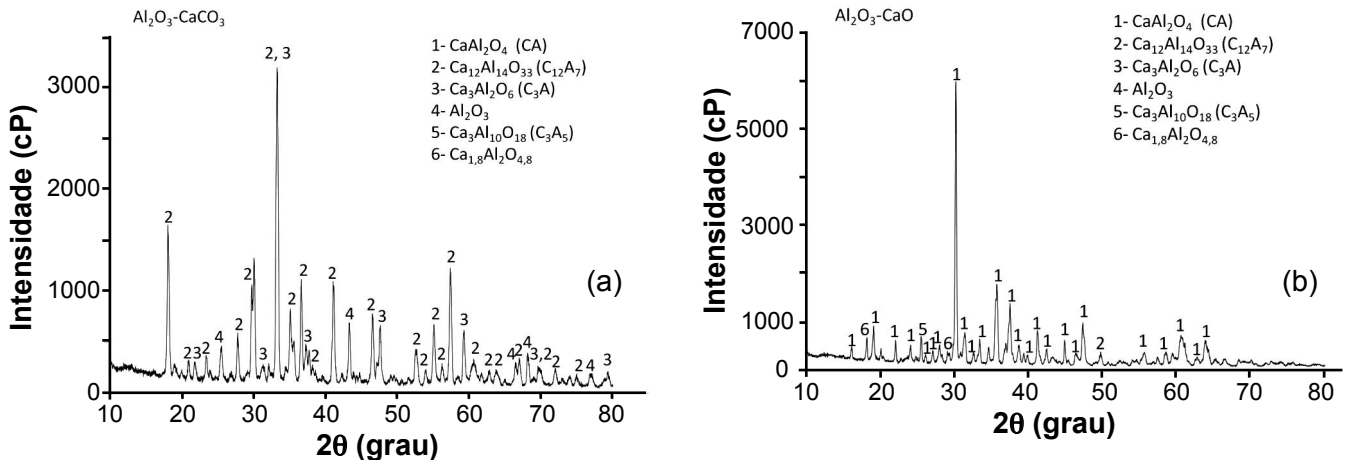


Figura 3: Difratogramas de raios X obtidos para a fase CA sintetizada a partir das misturas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$.
 [Figure 3: X ray diffraction patterns of the synthesized CA phase via $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ or $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ mixing route, at $1300\text{ }^\circ\text{C}$.]

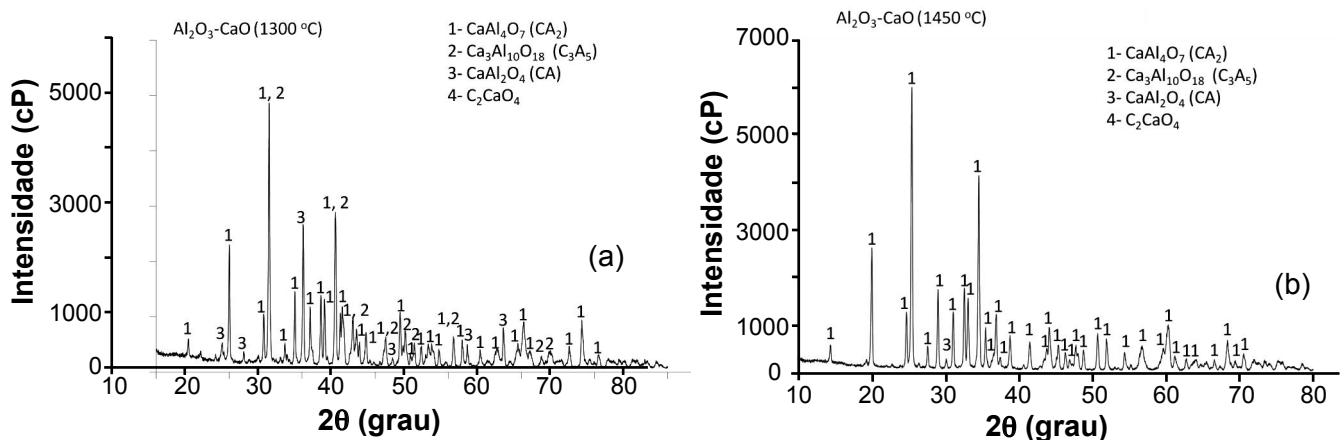


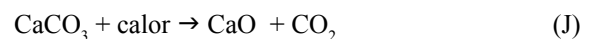
Figura 4: Difratogramas de raios X obtidos para a fase CA_2 sintetizada a partir das misturas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ em diferentes temperaturas.
 [Figure 4: X ray diffraction patterns of the synthesized CA_2 phase via $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ or $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ mixing route, at different temperatures.]

mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ a fase alvo foi obtida apresentando ainda a presença da fase CA quando a queima foi realizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto um ajuste de temperatura para $1450\text{ }^\circ\text{C}$ possibilitou a síntese da fase CA_2 isoladamente (Fig. 4).

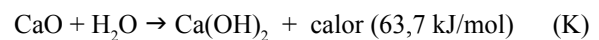
Fases diferentes das programadas também foram obtidas na tentativa de síntese das fases C_3A (C_{12}A_7 , CaO , C_3A_5 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e C_{12}A_7 (C_3A e CaO) usando carbonato de cálcio (Figs. 5 e 6). A fase C_3A foi adequadamente obtida sem a necessidade de nenhum ajuste de temperatura a partir da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Por outro lado, para a fase C_{12}A_7 foram testadas diferentes temperaturas de queima (1200 , 1250 e $1300\text{ }^\circ\text{C}$) sendo que a temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ mostrou-se a mais adequada para a síntese da fase de interesse.

Os resultados de difração de raios X obtidos para as diferentes fases sintetizadas em diferentes condições de queima, a partir da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ são resumidas nas Tabelas I e II, respectivamente.

O óxido de cálcio (conhecido como cal anidra) é uma das substâncias mais importantes para a indústria, sendo obtida por decomposição térmica de calcário (CaCO_3).



O óxido de cálcio apresenta grande reatividade com a água e sua manipulação inspira cuidados devido à liberação de grande quantidade de calor, podendo causar queimaduras, segundo a reação abaixo. Como exemplo, um quilo de CaO pode elevar a temperatura de 2,3 litros de água de 12 para $100\text{ }^\circ\text{C}$.



Dessa forma, a utilização de CaCO_3 como fonte de cálcio é preferida pela indústria de produção de cimento. Entretanto, cabe ressaltar que este estudo tem a finalidade de conhecer o processo de síntese e indicar a melhor rota visando o controle da produção de CAC e do nível de impureza presente no material e assim potencializar o uso do CAC na área da saúde.

Os difratogramas de raios X mostraram que a partir da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ utilizando-se os cálculos

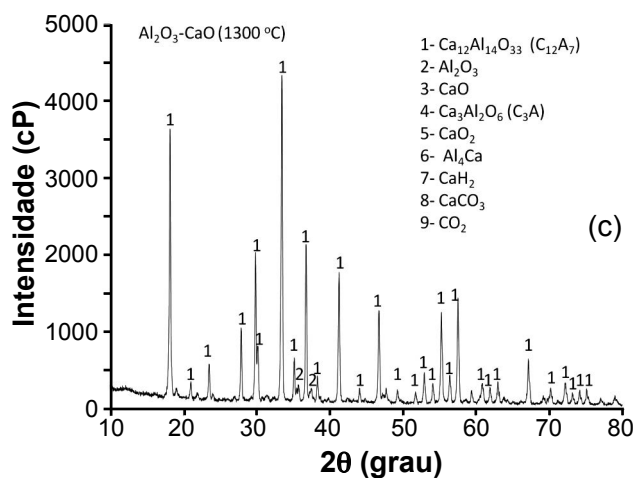
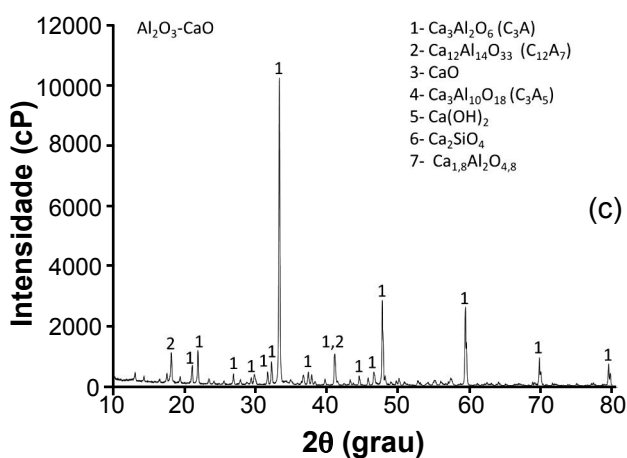
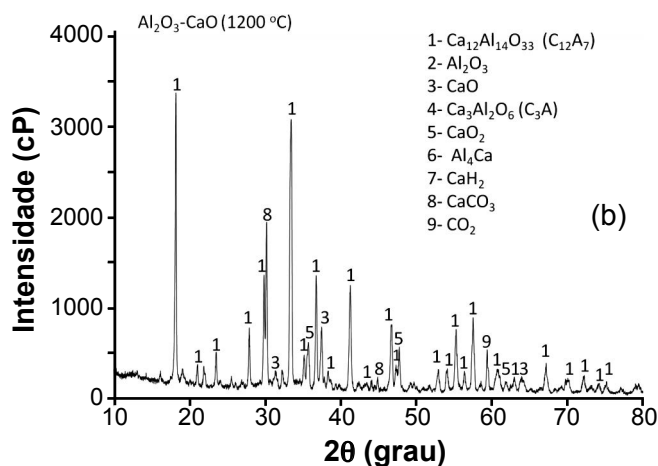
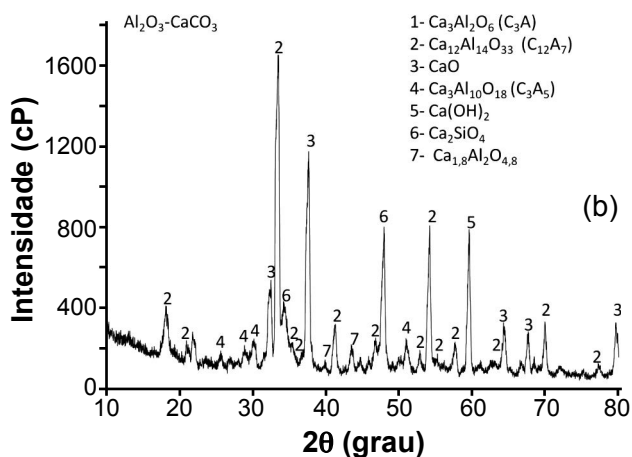
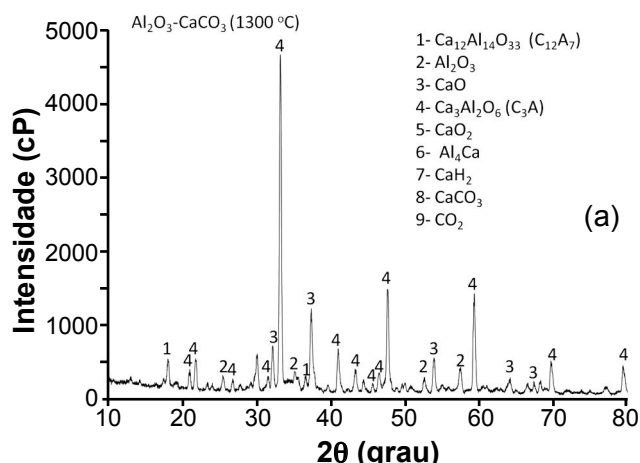
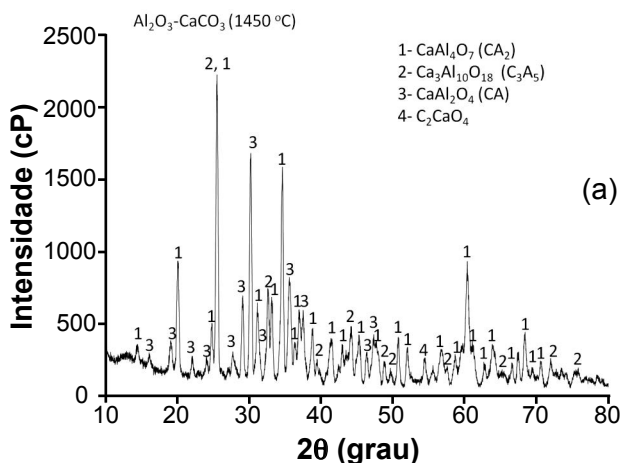


Figura 5: Difratoformas de raios X obtidos para a fase C_3A sintetizada a partir das misturas Al_2O_3 - $CaCO_3$ ou Al_2O_3 - CaO a $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

[Figure 5: X ray diffraction patterns of the synthesized C_3A phase via Al_2O_3 - $CaCO_3$ or Al_2O_3 - CaO mixing route, at $1300\text{ }^\circ\text{C}$.]

estequiométricos não foi possível obter as fases de interesse isoladamente. Por outro lado, usando-se o CaO e a proporção de materiais baseados no diagrama de equilíbrio, a síntese das fases isoladas tornou-se possível sendo necessário

Figura 6: Difratoformas de raios X obtidos para a fase $C_{12}A_7$ sintetizada a partir das misturas Al_2O_3 - $CaCO_3$ ou Al_2O_3 - CaO em diferentes temperaturas.

[Figure 6: diffraction patterns of the synthesized $C_{12}A_7$ phase via Al_2O_3 - $CaCO_3$ or Al_2O_3 - CaO mixing routes, at different temperatures.]

apenas alguns ajustes quanto a temperatura de queima. Como a síntese neste caso se dá por via seca, todos os cuidados decorrentes da alta exotermicidade da reação de CaO com água são evitados e a operação é segura.

Tabela I - Condições avaliadas na produção de cimento a partir da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$ e fases obtidas por meio de análise de difração de raios X.

[Table I - Processing conditions for the cement production based on a Al_2O_3 - $CaCO_3$ mixture and the phases attained by means of X ray analysis.]

Fase alvo	Materiais (%-p)	Temperatura (°C) patamar de 1 h	Fases obtidas
CA	Al_2O_3 : $CaCO_3$ (50:50)	1300	$C_{12}A_7$, C_3A , Al_2O_3
CA_2	Al_2O_3 : $CaCO_3$ (67:33)	1450	C_3A_5 , CA_2 , CA
C_3A	Al_2O_3 : $CaCO_3$ (25:75)	1300	$C_{12}A_7$, CaO, C_3A_5
$C_{12}A_7$	Al_2O_3 : $CaCO_3$ (37:63)	1300	C_3A , CaO, Al_2O_3

Tabela II - Condições avaliadas na produção de cimento a partir da mistura Al_2O_3 -CaO e fases obtidas por meio de análise de difração de raios X.

[Table II - Processing conditions for the cement production based on a Al_2O_3 -CaO mixture and phases attained by means of X ray analysis.]

Fase alvo	Materiais (%-p)	Temperatura (°C) patamar de 1 h	Fases obtidas
CA	Al_2O_3 :CaO (65:35)	1300	CA
CA_2	Al_2O_3 :CaO (78:22)	1300	CA, CA_2
CA_2	Al_2O_3 :CaO (78:22)	1450	CA_2
C_3A	Al_2O_3 :CaO (38:62)	1300	C_3A
$C_{12}A_7$	Al_2O_3 :CaO (51:49)	1200	$C_{12}A_7$, CaO, CaO_2 , $CaCO_3$
$C_{12}A_7$	Al_2O_3 :CaO (51:49)	1250	$C_{12}A_7$, CaO_2 , Al_2O_3
$C_{12}A_7$	Al_2O_3 :CaO (51:49)	1300	$C_{12}A_7$

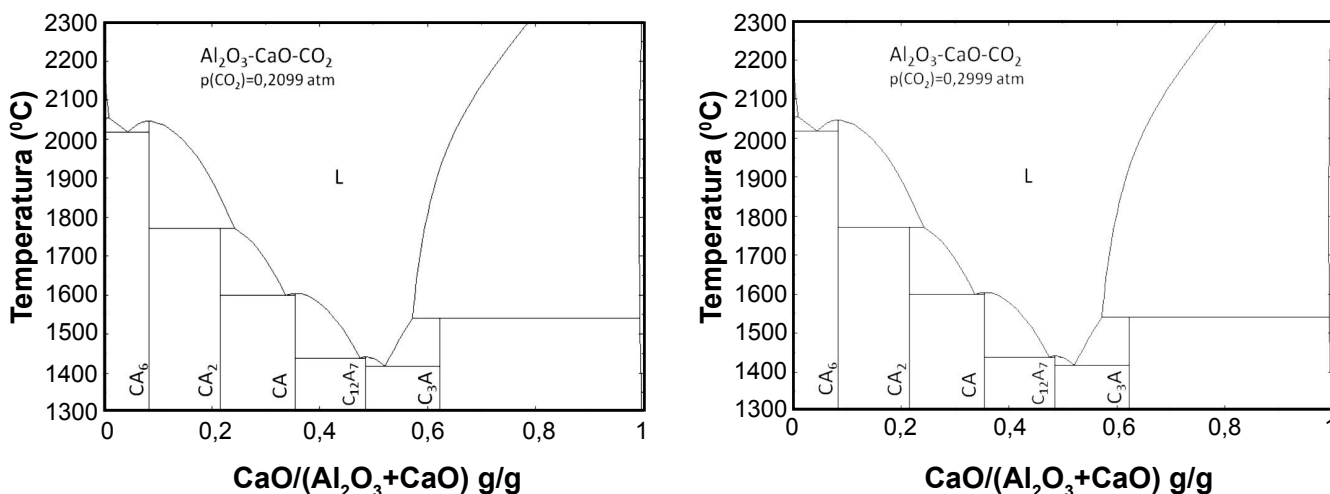


Figura 7: Simulação dos diagramas de equilíbrio de fases para o sistema Al_2O_3 -CaO na presença de gás carbônico construídos usando o programa FactSage 6.1.

[Figure 7: Simulation of phase equilibrium diagram for Al_2O_3 -CaO system in the presence of carbonic gas based on the FactSage software 6.1.]

As diferenças nas fases formadas a partir da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$ poderiam estar associadas a evolução do gás CO_2 . A fim de avaliar a influência de gases no equilíbrio das fases obtidas, foram realizadas simulações por meio do programa FactSage Version 6.1 (Thermfact CRCT, Canadá), no qual é possível elaborar diversos tipos de simulações e vários diagramas de fases, como apresentado na Fig. 7. Entretanto, não foram observadas mudanças nos diagramas obtidos.

Outro fato que poderia promover as diferenças nas fases formadas a partir da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$ comparada a mistura Al_2O_3 -CaO diz respeito as diferenças nas granulometrias iniciais dos materiais reagentes $CaCO_3$ e CaO. De fato, as análises realizadas por MEV (Fig. 1) mostraram que o $CaCO_3$ apresenta partículas menores comparado ao CaO e com formados mais irregulares. Essa irregularidade e o menor tamanho de partícula, associados

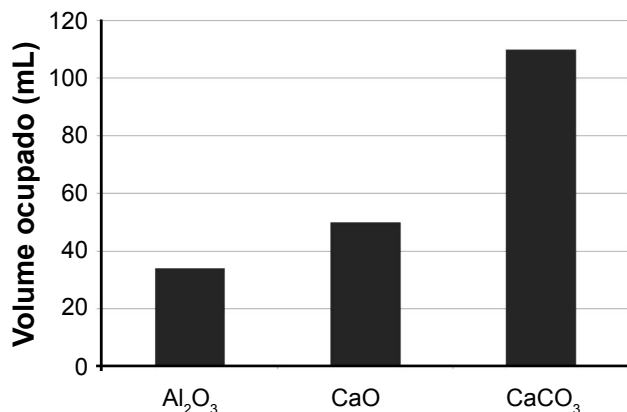


Figura 8: Volume ocupado pelos diferentes materiais (37 g) usados na síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio.

[Figure 8: Volume occupied by the different materials (37 g) used in the synthesis of calcium aluminate cement phases.]

com a menor densidade, faz com que uma mesma massa de materiais reagentes resulte em um maior volume quando se usa o CaCO₃, como ilustrado na Fig. 8. Adicionalmente, para se obter a mesma razão CaO/Al₂O₃ em busca de uma determinada fase desejada, faz-se necessário uma maior adição de CaCO₃ para resultar na quantidade de CaO planejada. Portanto, como o CaCO₃ possui um menor tamanho, o número de partículas por unidade de volume seria maior, aumentando assim a chance de formação de fases mais ricas em CaO, como confirmado na Tabela I.

Outro trabalho na literatura atesta os resultados aqui obtidos, visto que foi concluído que para misturas 1:1 de CaCO₃ e Al₂O₃ aquecidas por 3-120 h na faixa de temperatura de 1045-1405 °C, as amostras continham regiões heterogêneas que foram provavelmente causadas pela superior distância de difusão dos íons [20].

Uma consequência importante da obtenção das fases de interesse isoladas é o fato de possibilitar que as suas propriedades possam ser estudadas a fim de ser determinada uma composição ideal para as aplicações na área da saúde. A partir do conhecimento dessas propriedades, uma mistura mais adequada entre as fases pode ser proposta para melhor atender as necessidades do cimento odontológico ou ortopédico a base de CAC, visto que o produto comercial visa aplicações refratárias. Além disso, a preparação das fases por meio da mistura Al₂O₃-CaO evitou a presença de CaO livre o qual quando presente no CAC causa redução do seu tempo de pega além de elevar a sua temperatura de hidratação devido a reação do CaO com a água (reação K). Cabe ressaltar que outra importante vantagem da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio a partir de materiais selecionados diz respeito à pureza do produto obtido, tendo em vista as aplicações pretendidas.

CONCLUSÕES

Foi possível determinar a melhor rota para a produção das fases de cimento de aluminato de cálcio. A síntese das fases no sistema Al₂O₃-CaO possibilitou a produção das fases de interesse (CA, CA₂, C₃A e C₁₂A₇) com maior

pureza comparada a rota Al₂O₃-CaCO₃. Além disso, evitou a presença de CaO livre o qual promove redução do tempo de pega e aumento da temperatura de hidratação. A rota Al₂O₃-CaCO₃ favorece a produção de fases mais ricas em CaO, independente da fase planejada. Isso ocorre devido ao CaCO₃ apresentar um menor tamanho de partículas e menor densidade comparado ao CaO, fazendo com que um maior número de partículas por unidade de volume esteja disponível para reação. A síntese das fases de CAC isoladamente a partir de materiais selecionados permite que suas propriedades possam ser estudadas a fim de determinar uma mistura mais adequada entre as fases e a obtenção de um produto com maior pureza, visando atender as necessidades do cimento para aplicações na área da saúde.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo suporte financeiro e a Dra. Ana Paula Luz pela realização das simulações computacionais.

REFERÊNCIAS

- [1] T. A. Bier, N. E. Bunt, C. Parr, *Calcium aluminate bonded castables: their advantages and applications*, Proc. The Latin-American Association of Refractory Manufacturers Meeting, Buenos Aires: ALAFAR, ARGENTINA (1996) 75-84.
- [2] D. Sorrentino, F. Sorrentino, M. George, *Mechanisms of Hydration of Calcium Aluminate Cements*, Material Science of Concrete IV, Ed. J. Skalny, S. Mindess, ACS, Westerville, OH, EUA (1995) 41-90.
- [3] K. S. Gronberg, *Calcium aluminate cement as dental restorative - Mechanical properties and clinical durability*, Diss. Mestrado, Univ. Umea, **84**, Suécia (2004).
- [4] V. C. Pandolfelli, I. R. Oliveira, H. L. Rossetto, M. Jacobovitz, *Composição a base de cimento aluminoso para aplicações em endodontia e produto cimentício obtido*, Registro de patente INPI 0704502-6, Universidade Federal de S. Carlos, SP (2007).
- [5] I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli, M. Jacobovitz, *Chemical, physical and mechanical properties of a novel calcium aluminate endodontic cement*, Int. Endodontic J. **43** (2010) 1069-1076.
- [6] H. W. Roberts, J. M. Toth, D. W. Berzins, D. G. Charlton, *Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: A review of the literature*, Dental Mater. **24** (2008) 149-64.
- [7] S. Asgary, S. Shahabi, T. Jafarzadeh, S. Amini, S. Kheirieh, *The properties of a new endodontic material*, J. Endodontics **34** (2008) 990-3.
- [8] E. A. Bortoluzzi, G. S. Araújo, J. M. Guerreiro Tanomaru, M. Tanomaru-Filho, *Marginal gingiva discoloration by gray MTA: a case report*, J. Endodontics **33** (2007) 325-7.
- [9] M. Jacobovitz, R. K. P. de Lima, *Treatment of inflammatory internal root resorption with mineral trioxide aggregate: a case report*, Int. Endodontic J. **41** (2008) 905-912.
- [10] C. P. Bürger, *Cimento de Aluminato de Cálcio – Uso em defeitos ósseos induzidos em fêmures de coelhos (Oryctolagus*

cuniculus), Diss. Mestrado, UNESP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal (2010).

- [11] R. L. Oréface, M. M. Pereira, H. S. Mansur, *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*, Ed. Cultura Médica, Rio de Janeiro, RJ (2006).
- [12] S. Saha, S. Pal, *Mechanical properties of bone cement: A review*, J. Biomedical Mater. Res. **18** (2004) 435-462.
- [13] M. O'driscoll, *Alumina Cements - Lining up Against Steel and Sewage*, Ind. Minerals **399** (2000) 35-45.
- [14] K. M. Parker, J. H. Sharp, *Refractory calcium aluminate cements*, British Ceramic Transitions J. **81** (1982) 35-42.
- [15] A. Buhr, G. Büchel, J. M. Aroni, R. P. Racher, *BONITE - A New Material Alternative for Refractory Innovations*, 47th Int. Colloquium on Refractories, Aachen, Alemanha (2004) 205-209.
- [16] W. E. Lee, V. W. Vieira, S. Zhang, K. G. Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, *Castable refractory concretes*, Int. Mater. Rev. **46** (2001) 145-167.
- [17] A. Nishikama, *Technology of monolithic refractories*, Plibrico Japan Co. (1984) 598.
- [18] P. Pena, A. H. de Aza, *Cemento de Aluminatos Cálcicos, Constitución, Características y Aplicaciones*, In: C. Baudin, *Refractarios Monoliticos*, Sociedad Española de Ceramica y Vidrio (1999) 85-106.
- [19] V. K. Singh, U. K. Mandal, *Hydration and some other properties of CA and CA₂ and their mixes*, Trans. Indian Ceram. Soc. **43** (1984) 15-18.
- [20] J. Loof, *Calcium-aluminate as biomaterial – Synthesis, design and evaluation*, Tese Dr., Faculdade de Ciência e Tecnologia, 452, Uppsala, Suécia (2008).
(Rec. 20/02/2011, Rev. 01/05/2011, Ac. 10/06/2011)