

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Faculdade de Odontologia
Curso de Odontologia

Rafaela Cassaro Pistorello

**Desenvolvimento de cimentos endodônticos bioativos à base de resina com
salicilato de glicerol e silicato de cálcio**

Porto Alegre

2021

Rafaela Cassaro Pistorello

Desenvolvimento de cimentos endodônticos bioativos à base de resina com salicilato de glicerol e silicato de cálcio

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharela em
Odontologia da Faculdade de Odontologia da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Fabricio Mezzomo Collares

Porto Alegre

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Cassaro Pistorello, Rafaela
Desenvolvimento de cimentos endodônticos bioativos
à base de resina com salicilato de glicerol e silicato
de cálcio / Rafaela Cassaro Pistorello. -- 2021.
30 f.
Orientador: Fabricio Mezzomo Collares.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade
de Odontologia, Curso de Odontologia, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Endodontia regenerativa. 2. Cimentos dentais. 3.
Cimentos de resina. 4. Glicerol. 5. Materiais
biocompatíveis. I. Mezzomo Collares, Fabricio, orient.
II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Rafaela Cassaro Pistorello

Desenvolvimento de cimentos endodônticos bioativos à base de resina com salicilato de glicerol e silicato de cálcio

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharela em Odontologia da Faculdade de Veterinária da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Fabricio Mezzomo Collares

Aprovada em: Porto Alegre, 25 de Novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Fabricio Mezzomo Collares - Professor Associado de Materiais Dentários,
Laboratório de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

Vicente Castelo Branco Leitune – Professor Adjunto de Materiais Dentários,
Laboratório de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

Gabriela de Souza Balbinot – Aluna de doutorado, Laboratório de Materiais
Dentários, Faculdade de Odontologia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Nelson e Cátia, por todo amor e suporte que me deram ao longo da minha trajetória, sendo essenciais para que eu conquistasse meus objetivos.

Aos meus familiares e amigos próximos, que me acompanharam e me apoiaram incondicionalmente em todas as minhas decisões ao longo dos anos.

Aos meus queridos colegas de graduação, por todos os momentos de trocas que foram essenciais para uma trajetória cheia de momentos de muito carinho e alegria.

Aos professores e colegas do Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD), pelos ensinamentos e pela acolhida durante meus anos de iniciação científica.

RESUMO

Cimentos endodônticos bioativos surgem como uma alternativa para tratamentos endodônticos com necessidades regenerativas. A combinação de partículas de silicato de cálcio e resina de salicilato de glicerol pode ser uma estratégia para melhorar as propriedades físico-químicas do cimento quando comparado a materiais a base de água. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades físico-químicas de cimentos resinosos contendo salicilato de glicerol e silicato de cálcio. O cimento foi composto por um líquido e um pó, incorporados manualmente. O silicato de cálcio foi produzido pelo método sol-gel, enquanto o líquido foi obtido pela mistura de 60% de salicilato de glicerol, 30% de salicilato de metila e 10% de água destilada em peso, na qual foi incorporado 2% de cloreto de cálcio. O silicato de cálcio foi adicionado em três diferentes concentrações, sendo elas 50, 45 e 42% em peso, e em cada um dos grupos foi adicionado 15% de tungstato de cálcio como radiopacificante. Dessa forma, formaram-se três grupos com diferentes quantidades líquido:pó, sendo eles os grupos 50:50, 55:45 e 58:42.

O cimento foi testado em relação a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), tempo de presa, escoamento, radiopacidade, resistência à compressão e análise de viabilidade celular. A presença de silicato de cálcio nos cimentos foi revelada no FTIR por meio dos picos 508 cm^{-1} e 987 cm^{-1} que sinalizaram a presença das ligações Si-O-Si e Si-O-Ca, respectivamente. O grupo 50:50 apresentou tempo de presa de 7min36s, grupo 55:45 de 20min36s e grupo 58:42 apresentou um tempo de 37 min. Todos os grupos apresentaram valores de escoamento inferiores ao mínimo preconizado para cimentos obturadores. A radiopacidade em todos os grupos alcançou valores acima do preconizado. Em relação à resistência à compressão, os cimentos tiveram valores entre 30 e 50 MPa. Para viabilidade celular, grupos com menores quantidades de silicato de cálcio atingiram maiores valores, que variaram de 80 a 97% nos cimentos desenvolvidos.

A associação de resina de salicilato de glicerol e silicato de cálcio foi bem sucedida para o desenvolvimento de cimentos endodônticos bioativos. Diferenças estatísticas entre os grupos foram encontradas nos testes de tempo de presa e viabilidade celular. Menores tempo de presa, viabilidade celular aceitável e maior escoamento, radiopacidade e resistência à compressão foram encontrados no grupo 50:50. Os cimentos apresentaram resultados satisfatórios para uso como cimentos obturadores.

Palavras-chave: Endodontia regenerativa. Cimentos dentais. Cimentos de resina. Glicerol. Materiais biocompatíveis.

ABSTRACT

Bioactive endodontic cements are an alternative for regenerative endodontic treatments. Calcium silicate particles and glycerol salicylate resin were combined as a strategy to improve the physical-chemical properties of cement when compared to water-based materials. Therefore, the aim of this study was to evaluate the physical-chemical properties of resin cements containing glycerol salicylate and calcium silicate. The cement was composed of a liquid and a powder, incorporated manually. Calcium silicate was produced by the sol-gel method, while the liquid was formulated by mixing 60% glycerol salicylate, 30% methyl salicylate and 10% distilled water by weight, containing 2% calcium chloride. Calcium silicate was added in three different options, being 50, 45 and 42% by weight, and in each of the groups 15% of calcium tungstate was added as radiopacifier. Thus, three groups were formed with different amounts of liquid:powder, being the groups 50:50, 55:45 and 58:42. The cement was tested for Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), setting time, flow, radiopacity, compressive strength and cell viability analysis. The presence of calcium silicate in cements was revealed in the FTIR through peaks 508 cm^{-1} and 987 cm^{-1} that signaled the presence of Si-O-Si and Si-O-Ca bonds, respectively. The 50:50 group had a setting time of 7.6 min, the 55:45 group of 20.6 min and the 58:42 group had a 37 min. All groups below values of flow below the minimum recommended for endodontic sealers. Radiopacity reached values above recommended by ISO 6876 in all groups. Regarding compressive strength, the cements had values between 30 and 50 MPa. For cell viability, groups with smaller amounts of calcium silicate reached higher values, which ranged from 80 to 97% in the developed cements. The association of glycerol salicylate resin and calcium silicate was successful for the development of bioactive endodontic cements. Statistical differences between groups were found in tests of setting time and cell viability. Shorter setting time, acceptable cell viability and greater flow, radiopacity and compressive strength were found in the 50:50 group. The cements showed satisfactory results for use as root canal fillings.

Keywords/Palabras-clave/Mot-clés: Regenerative endodontics. Dental cements. Resin cements. Glycerol. Biocompatible materials.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
2	OBJETIVOS	7
3	MATERIAIS E MÉTODOS	8
3.1	SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE SILICATO DE CÁLCIO	8
3.2	FORMULAÇÃO DOS CIMENTOS	8
3.3	FTIR	9
3.4	TEMPO DE PRESA	9
3.5	ESCOAMENTO	9
3.6	RADIOPACIDADE	10
3.7	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	10
3.8	CULTURA DE CÉLULAS	10
3.8.1	Viabilidade Celular	11
3.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA	11
4	RESULTADOS	13
5	DISCUSSÃO	19
6	CONCLUSÃO	23
	REFERÊNCIAS	24

1 INTRODUÇÃO

Tratamentos endodônticos regenerativos tem por objetivo a melhora da cicatrização da polpa dentária e dos tecidos periapicais, sendo necessário para isso o desenvolvimento e aprimoramento de cimentos endodônticos bioativos (1). Esses cimentos são capazes de interagir com os tecidos vivos, resultando na formação de apatita, resultando em biomineralização (2). A propriedade de causar resposta biológica é a principal vantagem desses materiais e faz com que eles tenham diversas aplicações, como capeamentos pulpares, obturação radicular e perfurações radiculares (3,4).

Os cimentos endodônticos bioativos mais utilizados são os materiais de silicato de cálcio à base de água (5). Esses materiais demonstram formar tecido regenerativo em dentina e polpa por meio do estímulo de proliferação (6) e diferenciação celular (7). Partículas de silicato de cálcio produzidas por meio da rota sol-gel demonstraram promover proliferação e diferenciação celular *in vitro*. Essas propriedades que demonstram biocompatibilidade e alta reatividade das partículas, associadas a um método fácil para produzi-las (7), sugerem que o silicato de cálcio derivado de sol-gel é um material promissor para o desenvolvimento de materiais endodônticos bioativos.

Embora as partículas de silicato de cálcio tenham as propriedades biológicas desejadas para aplicação endodôntica, seu manuseio, tempo de presa e solubilidade são as principais desvantagens destes materiais (8,9). Dessa forma, uma estratégia para superar esses problemas é o desenvolvimento de materiais compósitos combinando a baixa solubilidade e facilidade de manuseio de materiais poliméricos com a bioatividade das partículas cerâmicas(7,10,11).

Cimentos endodônticos à base de resina são estudados usando resinas de metacrilato, epóxi e salicilato de glicerol (9,10). Devido à sua maior biocompatibilidade (11), as resinas de salicilato de glicerol podem ser uma alternativa a esses materiais, apresentando baixa solubilidade em estudos recentes (10,11). Os salicilatos de glicerol também podem contribuir para melhorar as características mecânicas e de presa (11) do material, quando comparadas aos materiais normalmente utilizados com água. Além disso, relatórios anteriores mostraram que esses polímeros apresentam propriedades anti-inflamatórias (12,13), que podem contribuir para o desenvolvimento de novos cimentos endodônticos. Além de todas as propriedades biológicas

favoráveis presentes nessa resina, o salicilato de glicerol surge como um material que é produzido em larga escala como subproduto do biodiesel, sendo o seu uso em cimentos odontológicos mais uma alternativa para o aproveitamento dessa resina, já explorada nos setores farmacêutico e alimentício (10).

A combinação de partículas de silicato de cálcio derivadas de sol-gel e resinas de salicilato de glicerol pode ser uma estratégia para melhorar as propriedades físico-químicas e o estudo dessas propriedades podem contribuir para o entendimento da interação entre essas partículas e a resina. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar as propriedades físico-químicas de cimentos endodônticos bioativos à base de resina formulados com resinas de salicilato de glicerol e partículas de silicato de cálcio.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi desenvolver cimentos endodônticos bioativos contendo resina de saliciliato de glicerol e silicato de cálcio e avaliar suas propriedades físico-químicas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE SILICATO DE CÁLCIO

As partículas de silicato de cálcio foram sintetizadas por meio da rota sol-gel (7). A hidrólise ácida foi usada adicionando-se 200µL de ácido nítrico (HNO_3 – Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha), como catalisador, à 15ml de água destilada. Após 5 minutos de agitação em agitador magnético, 8,48ml de Tetraetil ortossilicato (TEOS - Aldrich Chemical; St Louis, MO, EUA) foram misturados com a solução de HNO_3 como um precursor de sílica. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min e, em seguida, 26,5 g de nitrato de cálcio (CaNO_3 - Êxodo Científica, Sumaré, São Paulo, Brasil) foi adicionado ao sol como fonte de cálcio e foi agitado durante 1 h. Depois da mistura completa dos reagentes, o sol foi submetido a tratamento térmico a 60 °C, 120 °C e 700 °C por 24 h cada. O pó obtido foi colocado em uma peneira de 500mesh e diluído com etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – Quimesp Química, Guarulhos, São Paulo, Brasil), o material que passou pela peneira foi levado a uma estufa a 37°C até que houvesse a completa evaporação do etanol e se obtivesse apenas as partículas de silicato de cálcio.

3.2 FORMULAÇÃO DOS CIMENTOS

Os cimentos foram formulados a partir das partículas de silicato de cálcio sintetizadas pelo método sol-gel, misturadas com resina de salicilato de glicerol. A composição foi escolhida com base em estudos anteriores que usaram materiais semelhantes para aplicações endodônticas (10,11). A resina, que corresponde a parte líquida do cimento, foi formulada com 60% em peso de salicilato de glicerol, 30% em peso de salicilato de metila e 10% em peso de água destilada. Dos 10% de água destilada, 2% em peso correspondiam a cloreto de cálcio, usado como acelerador de presa. O pó foi composto por silicato de cálcio e tungstato de cálcio, que foi usado como radiopacificante. O tungstato de cálcio correspondeu a 15% em peso da quantidade de silicato de cálcio presente em cada grupo.

A resina formulada foi misturada com diferentes concentrações de partículas de silicato de cálcio, havendo a formação de três grupos de cimentos, sendo eles os grupos: 50:50 (50% em peso de resina de glicerol; 50% em peso de silicato de cálcio); 55:45 (55% em peso de resina de glicerol; 45% em peso de silicato de cálcio); e 58:42 (58% em peso de resina de glicerol; 42% em peso de silicato de cálcio). A mistura do

pó e do líquido foi feita manualmente em uma placa de vidro, com o auxílio de uma espátula de cimento.

3.3 FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a identificação dos grupos químicos presentes nos materiais avaliados e para posterior comparação nos diferentes grupos. Um espectrômetro (Vertex 70 - Bruker Optics, Ettlingen, Germany), equipado com um dispositivo de refletância total atenuada (Platinum ATR-QL; Bruker Optics) foi usado, e o pó de silicato de cálcio puro, a resina pura utilizada nos cimentos e as misturas dos três diferentes grupos de cimentos foram colocados na parte superior do dispositivo ATR, dentro de uma matriz medindo 4mm de diâmetro x 1mm de altura. As medições foram realizadas em uma faixa espectral de 4000 e 400 cm^{-1} e, no caso dos cimentos, iniciadas 120s após a mistura. As diferenças nos perfis químicos de cada amostra foram usadas para compreender as mudanças nas estruturas dos materiais.

3.4 TEMPO DE PRESA

O tempo de presa dos cimentos foi avaliado conforme o padrão ISO 6876:2012 (13). Cada grupo teve seus cimentos misturados ($n=3$) e após 120s do início da espaturação foram inseridos em matrizes medindo 4mm de diâmetro x 1mm de altura. Utilizando-se uma agulha de Gilmore (100g) foram feitas edentações na superfície dos cimentos ao longo do tempo, até que não se observasse mais as marcações. O tempo entre a mistura dos cimentos e a ausência de marcas de edentações em suas superfícies foi registrado como o tempo de presa. A média e o desvio padrão entre os grupos foi calculada.

3.5 ESCOAMENTO

O escoamento foi avaliado conforme o padrão ISO 6876:2012 (14). Os cimentos foram manipulados e inseridos em uma seringa graduada de insulina. A seguir, 0,05 ml dos cimentos ($n = 3$) foram dispensados no centro de uma placa de vidro (200 mm^2 e 5 mm de espessura) e após 180 segundos do início da manipulação

uma segunda placa foi colocada sobre o cimento, seguida de uma carga de 100 gramas aplicada às placas. Após 10 minutos do início da manipulação do material, o maior e o menor diâmetro dos cimentos foram medidos com um paquímetro digital e o valor médio entre os eles foram registrados. A média e o desvio padrão entre os grupos foi calculada.

3.6 RADIOPACIDADE

A radiopacidade foi avaliada conforme o padrão ISO 6876:2012 (14). Amostras (n = 5) medindo 6 mm de diâmetro x 1 mm de altura foram preparadas e submetidas a uma análise radiográfica em equipamento convencional de raios-X (modelo Dabi Atlante Spectro 70X) na intensidade de 70Kv durante 0,8s.

As amostras e uma escala de alumínio foram posicionadas em uma placa de fósforo e as imagens foram obtidas em um sistema digital (VistaScan-Durr Dental, Bissingen- Alemanha). A densidade de pixels nas amostras e na cunha foram medidas em uma área padronizada, e os valores de cinza das amostras em um software de imagem (ImageJ, NIH, Maryland, EUA). Os valores foram convertidos em mmAl de acordo com os valores encontrados nos degraus em alumínio da cunha.

3.7 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão foi avaliada conforme o padrão ISO 9917-1:2003 (15). As amostras (n = 5) foram preparadas em uma matriz metálica medindo 4 mm de diâmetro x 6 mm de altura, e armazenadas a 37 ° C por pelo menos 24 horas antes do teste. O teste foi realizado em uma máquina de ensaios (Shimadzu EZ-SX, ShimadzuCorp., Kyoto, Japão) a uma velocidade de 0,75 mm/ min até a fratura da amostra. Os resultados foram utilizados para calcular a resistência à compressão(CS), em MPa, de acordo com a fórmula

$$CS: \frac{F}{2\pi r (h + r)}$$

onde F é a força máxima, em N, r é o raio do regime e h é a altura.

3.8 CULTURA DE CÉLULAS

Os materiais desenvolvidos foram submetidos a ensaios em cultura de células para a análise do comportamento celular *in vitro*. Foram utilizadas células pré-

osteoblasticas MC3T3-E1 de linhagem comercial. Estas células foram adquiridas junto ao Banco de Células do Rio de Janeiro. As células de linhagem comercial MC3T3-E1 foram cultivadas em Meio de Cultura Essencial Mínimo (α -MEM, Gibco, Invitrogen, Carlsbad, CA), suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS), 100U/ml de penicilina e 100 mg/ml de estreptomicina, sendo as células mantidas em ambiente úmido a 37°C, e a 5% de CO₂.

Todos os procedimentos do cultivo foram realizados em capela de fluxo laminar. O crescimento celular foi monitorado diariamente em microscópio invertido de fase (Biostar, American Optical) e o meio de cultura trocado a cada 2-3 dias ou quando necessário, após a observação de mudanças no metabolismo celular. As células de linhagem comercial MC3T3-E1 foram utilizadas para os ensaios de viabilidade celular.

3.8.1 Viabilidade Celular

Os ensaios de viabilidade celular de Sulforodamina B (SRB) foram realizados para determinar a viabilidade das células em contato com o eluato dos cimentos. Foram utilizadas células MC3T3-E1 que foram semeadas numa concentração de 5×10^3 células por poço, em placas de 96 poços. Após a adesão das células, 100 μ L de eluato foi utilizado para tratar as células. Após 72 horas, as células foram fixadas com ácido tricloroacético 10%, corado com SRB 0,4% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) em 1% em ácido acético, e as placas lidas em um leitor de microplacas a 560 nm. Os resultados dos testes foram normalizados contra a densidade de plaqueamento do controle inicial. Os dados foram obtidos a partir de triplicatas de cada condição e são representativos de três experimentos independentes.

3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O cálculo amostral foi realizado com base em estudos prévios. A normalidade dos dados foi avaliada com Shapiro-Wilk. Considerando a distribuição normal dos dados obtidos, ANOVA de uma via e Tukey foram usadas para analisar os resultados de tempo de presa, escoamento, radiopacidade, resistência à compressão e

viabilidade celular. Todas as análises foram realizadas com nível de significância de 5%.

4 RESULTADOS

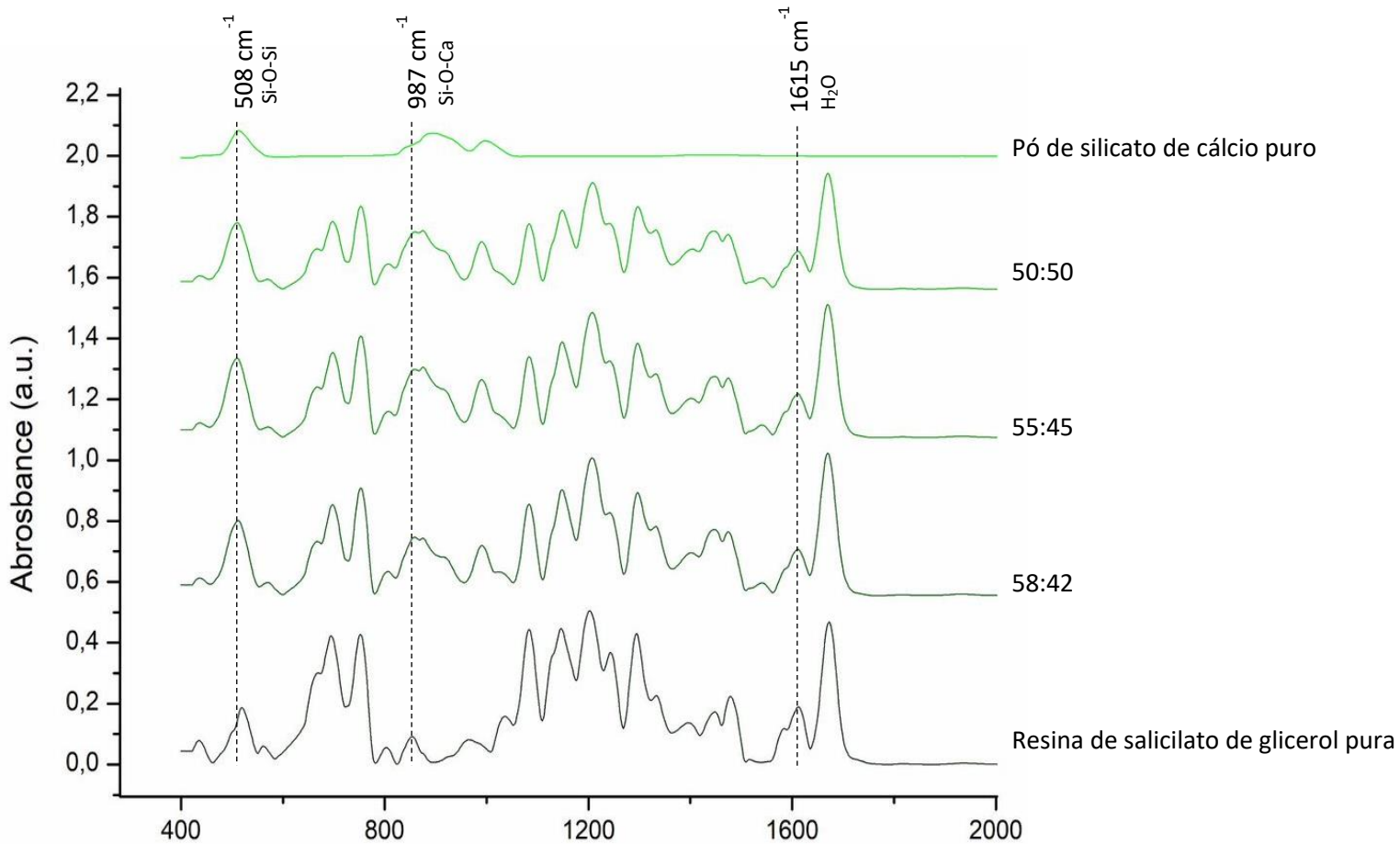


Figura 1

Na figura 1 observamos os espectros da análise do FTIR, que correspondem aos picos referentes ao pó de silicato de cálcio puro, cimento do grupo 50:50, cimento do grupo 55:45, cimento do grupo 58:42 e resina de salicilato de glicerol pura.

Na resina de salicilato de glicerol pura observamos o pico 508cm^{-1} que apresenta intensidade aumentada após a adição de silicato de cálcio, indicando deformação das ligações Si-O-Si ou uma possível sobreposição dos picos. O pico 987cm^{-1} presente na resina pura corresponde a alongamentos assimétricos de Si-O-Ca e tem aumento de intensidade nos cimentos. A diminuição de intensidade do pico 1615cm^{-1} nos cimentos, em relação a resina, indica uma menor presença de água nos materiais, sugerindo absorção de água durante a tomada de presa dos cimentos.

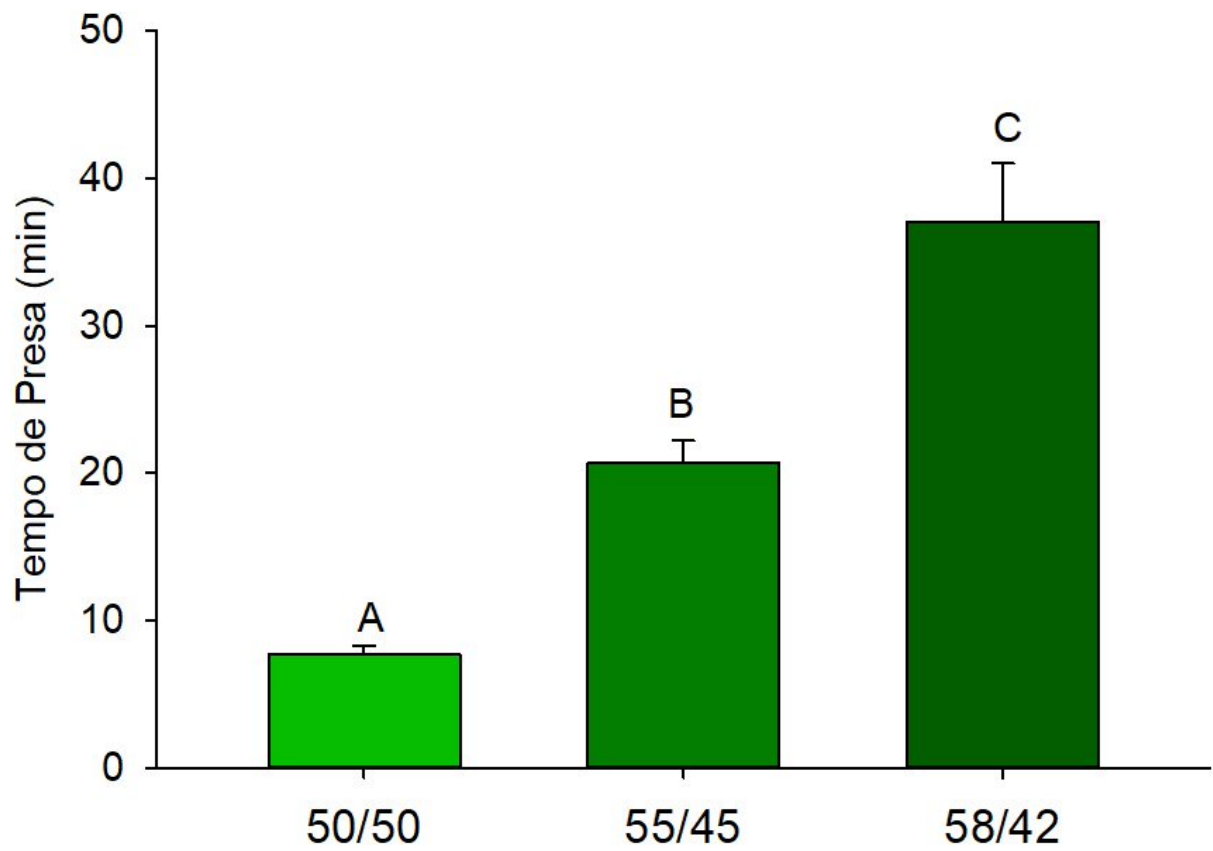


Figura 2

A figura 2 mostra diferenças estatísticas entre todos os grupos, sendo o tempo de presa maior em grupos com maiores concentrações de líquido. O grupo 50:50 apresentou média de 7min36s, o grupo 55:45 de 20min36s enquanto o grupo 58:42 teve média de 37min.

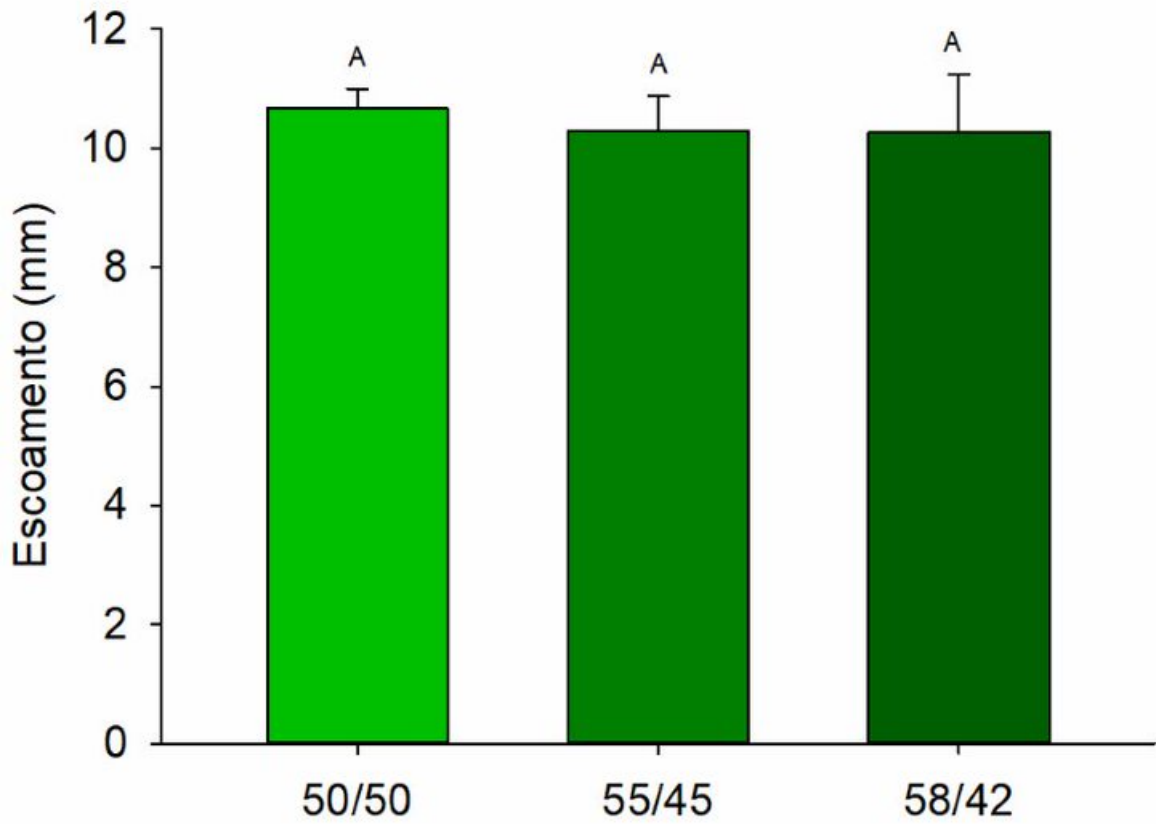


Figura 3

A figura 3 mostra os resultados para o escoamento. Todos os grupos apresentaram valores entre 10 e 12mm. Os valores preconizados pela ISO 6876 são de no mínimo 17mm.

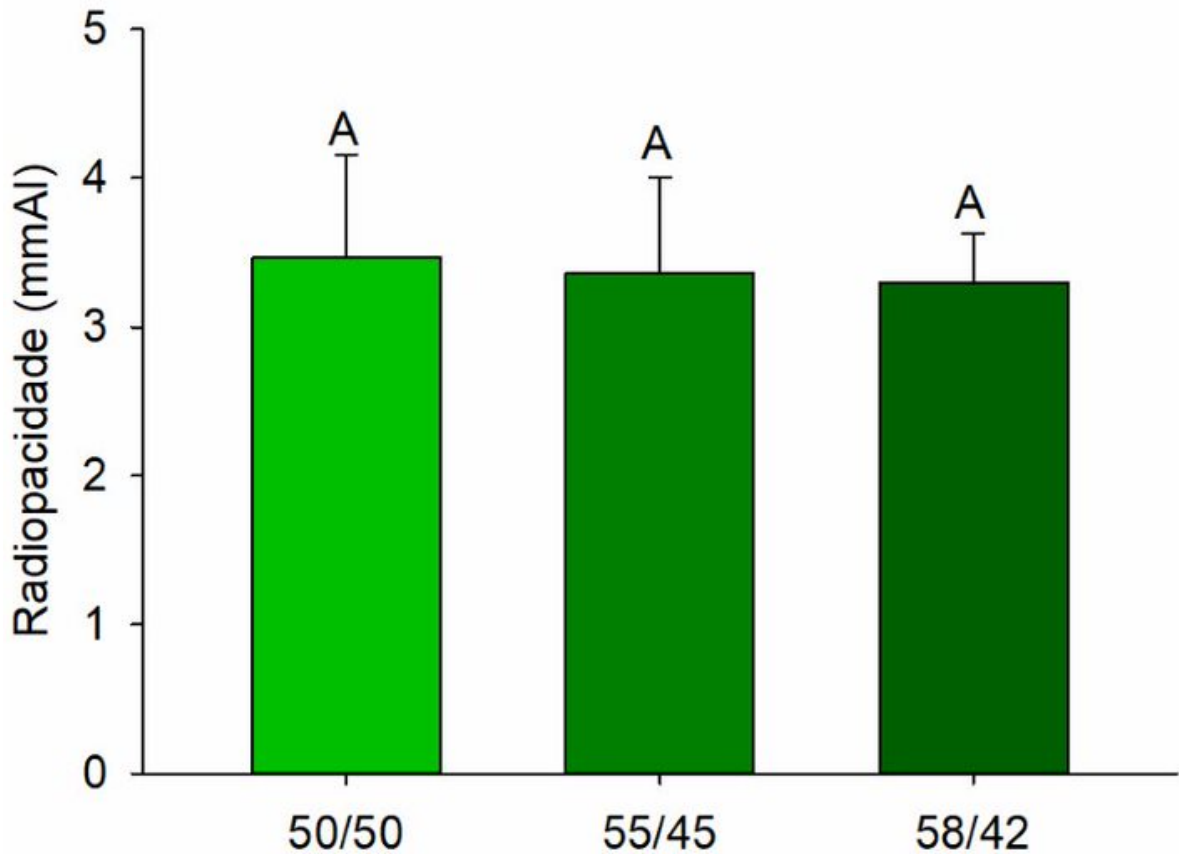


Figura 4.

Na figura 4 temos os resultados da radiopacidade. Os valores nos mostram que as modificações nas proporções de silicato de cálcio e resina de salicilato não resultaram em realce na radiopacidade dos materiais. Todos os grupos atingiram valores acima de 3mmAl, o que está de acordo com os requisitos da ISO 6876 para cimentos endodônticos.

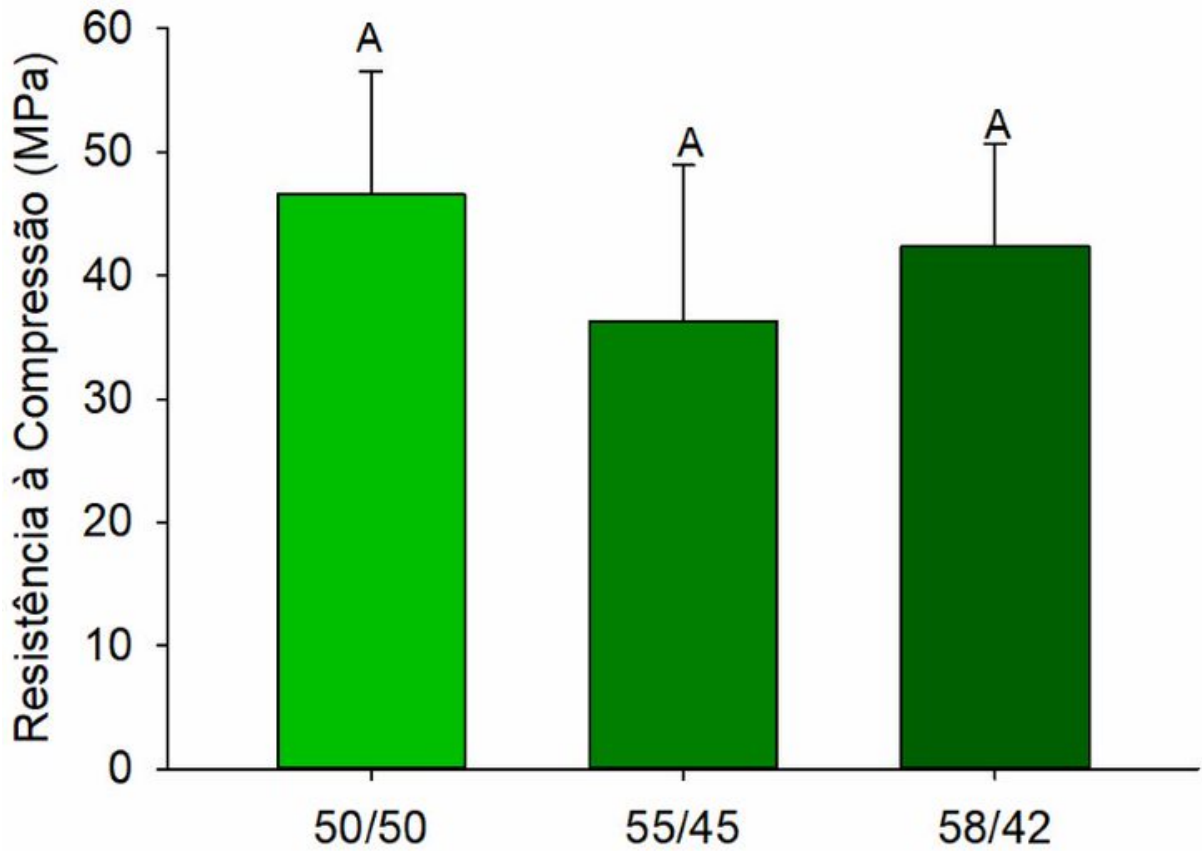


Figura 5

A figura 5 nos mostra os resultados de resistência à compressão. Todos os grupos tiveram resultados de resistência acima de 30Mpa, sendo o grupo 50/50 o que apresentou valores mais elevados, chegando próximo de 50Mpa. Não houve diferenças estatísticas entre os grupos.

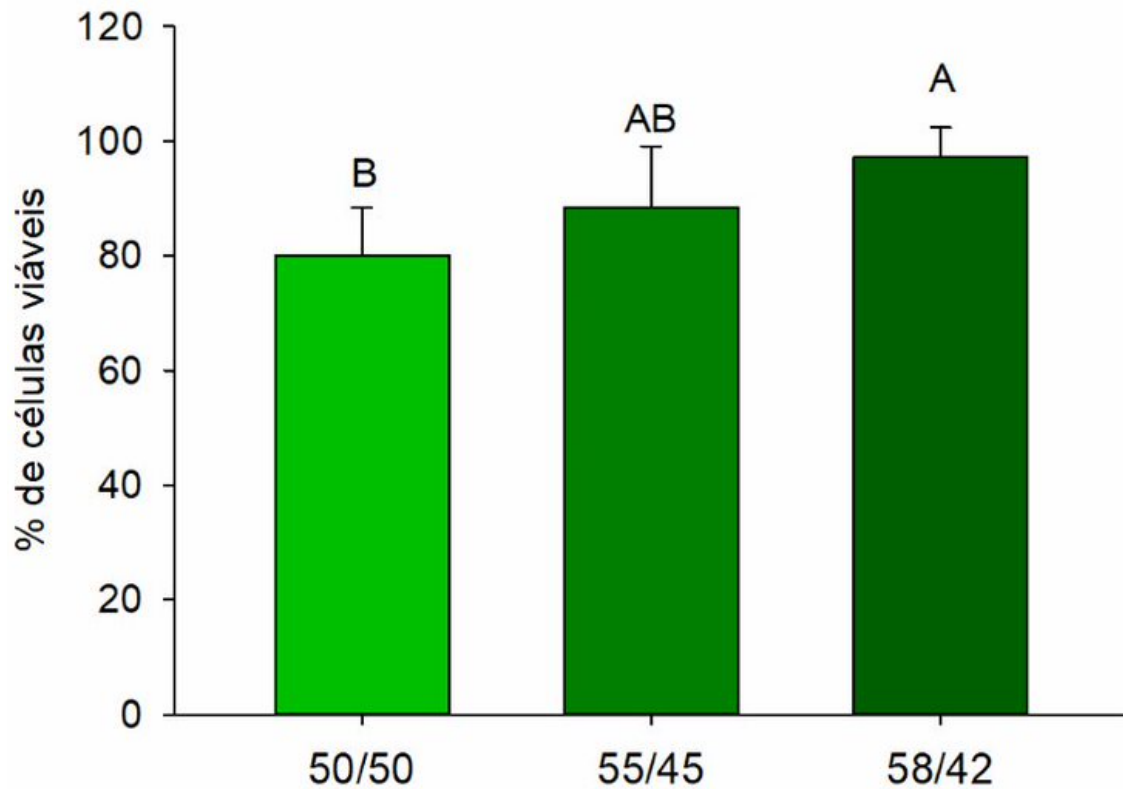


Figura 6

Na figura 6, observamos os resultados de viabilidade celular, com diferenças estatísticas entre todos os grupos. A porcentagem de células viáveis aumentou nos grupos com menor quantidade de silicato de cálcio e, conseqüentemente, maior quantidade de resina de salicilato de glicerol, chegando a uma viabilidade de 97% no grupo 58/42, 88% no grupo 55/45 e 80% no grupo 50/50.

5 DISCUSSÃO

O uso de materiais bioativos para tratamentos relacionados a manutenção da vitalidade da polpa dentária é antigo, e o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais endodônticos bioativos tem sido amplamente estudado (1). A busca por materiais com propriedades bioativas associadas com a presença de capacidade de proteção da polpa ou selamento do sistema de canais radiculares nos levou a combinação de um cimento contendo resina de salicilato de glicerol e partículas de silicato de cálcio em sua composição. Propriedades como radiopacidade e tempo de presa, que demonstraram necessidade de aprimoramento em estudo anterior (16), foram melhoradas nos cimentos do presente estudo. Além disso os materiais desenvolvidos não alteraram significativamente a viabilidade celular.

A principal vantagem de materiais à base de silicato de cálcio é a liberação de íons de Ca^{2+} após a presa do material, sendo os únicos materiais que realizam essa liberação contínua em contato com a dentia úmida e o osso (17). A facilidade de obtenção de partículas de silicato de cálcio com um método fácil, de baixo custo e que promove partículas com homogeneidade como a rota sol-gel (7) associadas as propriedades dessas partículas de promover diferenciação e proliferação celular, de estimular reparação de tecidos, osteogênese e cementogênese (18) e a presença de capacidade de vedação eficiente e durável (18) tornam esse material interessante para aplicação endodôntica. A capacidade destes materiais de sofrerem hidratação quando em contato com a água permite a liberação de íons e formação de CaOH (19), o que está relacionado à presa do material quando estas partículas são utilizadas em cimentos à base de água. A presença do silicato de cálcio nos cimentos pode ser observada na figura 1, na região dos picos 508 cm^{-1} e 987 cm^{-1} , que sinalizam a presença de Si-O-Si e Si-O-Ca nos cimentos desenvolvidos, podendo ter ocorrido sobreposição da sílica sobre os grupamentos na resina de salicilato. Além disso, observa-se uma redução da intensidade do pico 1615 cm^{-1} , relacionado à presença de água nos cimentos, o que pode ter ocorrido devido a hidratação das partículas de silicato na reação de presa.

A formação de CaOH pela hidratação do silicato de cálcio por meio da água presente na formulação da resina pode estar relacionada à presa dos cimentos do presente estudo. As partículas foram incorporadas em uma resina de salicilato de glicerol, que foi verificada como um agente carreador promissor para o estudo de

cimentos endodônticos bioativos, apresentando baixa solubilidade, boa biocompatibilidade e agentes anti-inflamatórios (10,20), além de contribuir para a melhora da manipulação e consistência do cimentos (21). No presente estudo partículas de silicato de cálcio foram misturadas com resina de salicilato de glicerol, ocorrendo tomada de presa em todos os grupos de cimentos testados. A interação do silicato de cálcio com a água presente na resina produz hidróxido de cálcio, necessário para a presa de cimentos à base de salicilato de glicerol, visto que ela ocorre pela reação entre o hidróxido de cálcio e a resina de salicilato. O cálcio é quelado pelo salicilato, formando salicilato de cálcio (20), resultando na presa dos cimentos.

Estudos sugerem que partículas de silicato de cálcio que não reagiram sejam envolvidas por camadas de gel de silicato de cálcio hidratado, que acabam por ter menor permeabilidade, o que retarda o estágio inicial da reação de presa (19,22), trazendo um dos principais problemas desse material. O cloreto de cálcio funciona como um doador de íons cálcio, importantes para a reação de presa de materiais à base de silicato de cálcio, visto que há uma maior disponibilidade desses íons para a formação de hidróxido de cálcio, funcionando como um catalisador da reação de presa. Dessa forma, para um menor tempo de presa, cloreto de cálcio foi adicionado aos cimentos, o que resultou em menores tempos de presa, corroborando com estudos anteriores (23,24). O tempo de presa dos cimentos desenvolvidos se assemelhou a tempos de presa de materiais comerciais recentes. O tempo de presa do grupo 50:50, que foi o menor tempo obtido no estudo, apresentando uma média de 7min36s, foi inferior ao tempo de 9 min apresentado por um material comercial à base de silicato de cálcio contendo cloreto de cálcio e plastificante (18).

A reação de presa dos cimentos desenvolvidos pode ter sido influenciada por diversos fatores. A redução do tamanho de partículas de silicato de cálcio produzidas pela rota sol-gel já demonstrou acelerar a reação de presa de cimentos endodônticos bioativos à base de água (19). Em estudo anterior (16) cimentos de composição semelhante contendo partículas de silicato de cálcio maiores e maiores proporções de resina em relação ao pó foi verificado tempos de presa que variaram de 15 minutos a 4 horas. A diminuição do tamanho das partículas, o aumento das proporções de silicato de cálcio em relação a resina e a adição de cloreto de cálcio como acelerador de presa foram responsáveis pela redução significativa no tempo de presa dos materiais desenvolvidos no presente estudo, que apresentou tempos que variaram de 7min36s min a 37 min, como pode ser observado na figura 3.

A capacidade de escoar é necessária em cimentos endodônticos para que ocorra a penetração nas irregularidades e canais acessórios dos sistemas de canais radiculares (25), e a utilização de base resinosa como a de salicilato de glicerol pode alterar as propriedades reológicas dos materiais (25). Na figura 3 observamos que os cimentos desenvolvidos no presente estudo apresentaram valores de escoamento menores que os recomendados pela ISO 6876:2012 (14) para obturação de canais radiculares. O salicilato de glicerol apresenta alta viscosidade, visto que suas moléculas são compostas por três salicilatos ligados a um glicerol central (20), e essa propriedade do material pode ter influenciado no menor escoamento dos cimentos. A alta carga de silicato de cálcio nos cimentos associada a alta viscosidade da resina de salicilato de glicerol pode ser responsável pelo menor escoamento dos materiais desenvolvidos. O ajuste nas quantidades de salicilato de metila, usado como um diluidor do salicilato de glicerol, podem resultar em um melhor escoamento dos cimentos. Apesar de não apresentarem escoamento suficiente para obturação de canais radiculares, uma possível aplicação dos cimentos desenvolvidos poderia ser como material de forramento ou capeamento.

A radiopacidade é uma propriedade importante em materiais endodônticos para que uma boa identificação do material seja possível nas radiografias (25). No presente estudo não foram observadas diferenças significativas nas proporções de pó e líquido para uma mudança na radiopacidade dos materiais. Isso se deve pela baixa radiopacidade do silicato de cálcio (18) e pela pouca diferença de concentração de pó entre os grupos. Apesar disso observa-se que todos os grupos tiveram valores acima do mínimo requerido, o que está relacionado a adição de 15% de tungstato de cálcio ao pó de silicato. Diversos radiopacificantes são utilizados em cimentos endodônticos, exemplos deles são o óxido de bismuto e de zircônio. O tungstato de cálcio nas proporções utilizadas teve suas propriedades verificadas por estudo anterior, apresentando resultados satisfatórios em sua aplicação em cimentos a base de silicato de cálcio, sem comprometer a reação de presa e as propriedades mecânicas dos cimentos testados (7).

As diferenças de proporções de líquido e pó dos cimentos não resultou em diferenças estatísticas significativas para a resistência à compressão nos materiais. Os materiais testados tiveram resistência à compressão variando de 30 a 50 MPa, valores muito superiores em relação a materiais comerciais à base de silicato de cálcio

e resina de salicilato testados anteriormente, que apresentaram média de 5,34 MPa (26).

Cimentos à base de silicato de cálcio e resina de salicilato apresentaram viabilidade celular fortemente afetada em estudos anteriores, não chegando a 40% (25). No presente estudo uma maior viabilidade celular foi observada em grupos com menores concentrações de silicato de cálcio e, conseqüentemente, maiores concentrações de resina de salicilato. Apesar da redução observada, todos os cimentos desenvolvidos apresentaram valores acima dos 70% requeridos pela ISO 10993-5:2009 (26). A presença maiores concentrações de silicato de cálcio pode estar relacionada com modificações no pH do meio, o que pode resultar em modificações no ambiente de cultivo celular *in vitro* (21). A elevação do pH em meio aquoso é uma característica dos cimentos à base de silicato de cálcio, e isso está relacionado a ação antimicrobiana e anti-inflamatória em cimentos testados anteriormente (17,18).

6 CONCLUSÃO

A associação de resina de salicilato de glicerol e partículas de silicato de cálcio foi bem sucedida para o desenvolvimento de cimentos endodônticos bioativos. O grupo 50:50 apresentou os resultados mais adequados para o material, resultando no menor tempo de presa e maior escoamento, radiopacidade e resistência à compressão, além de viabilidade celular aceitável. As propriedades avaliadas apresentaram resultados satisfatórios para o uso dos cimentos como obturadores radiculares.

REFERÊNCIAS

1. Donnermeyer D, Bürklein S, Dammaschke T, Schäfer E. Endodontic sealers based on calcium silicates: a systematic review. *Odontology*. outubro de 2019;107(4):421–36.
2. Hench LL, Wilson J. Surface-active biomaterials. *Science*. 9 de novembro de 1984;226(4675):630–6.
3. H B, Mh N, P A, F A, F NM, E E, et al. Human Pulp Responses to Partial Pulpotomy Treatment with TheraCal as Compared with Biodentine and ProRoot MTA: A Clinical Trial. *J Endod* [Internet]. novembro de 2017 [citado 15 de novembro de 2021];43(11). Disponível em: <https://pubmed-ncbi-nlm-nih.ez45.periodicos.capes.gov.br/28822566/>
4. J C, F S, D D. Investigation of the hydration and bioactivity of radiopacified tricalcium silicate cement, Biodentine and MTA Angelus. *Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater* [Internet]. maio de 2013 [citado 15 de novembro de 2021];29(5). Disponível em: <https://pubmed-ncbi-nlm-nih.ez45.periodicos.capes.gov.br/23537569/>
5. Lee Y-L, Wang W-H, Lin F-H, Lin C-P. Hydration behaviors of calcium silicate-based biomaterials. *J Formos Med Assoc Taiwan Yi Zhi*. junho de 2017;116(6):424–31.
6. E A, M P, A T, N K, K A, A B. Biological interactions of a calcium silicate based cement (Biodentine™) with Stem Cells from Human Exfoliated Deciduous teeth. *Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater* [Internet]. dezembro de 2018 [citado 15 de novembro de 2021];34(12). Disponível em: <https://pubmed-ncbi-nlm-nih.ez45.periodicos.capes.gov.br/30316525/>
7. Balbinot G de S, Leitune VCB, Nunes JS, Visioli F, Collares FM. Synthesis of sol-gel derived calcium silicate particles and development of a bioactive endodontic cement. *Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater*. janeiro de 2020;36(1):135–44.
8. M T, M P, Pmh D. Mineral trioxide aggregate and other bioactive endodontic cements: an updated overview - part II: other clinical applications and complications. *Int Endod J* [Internet]. março de 2018 [citado 15 de novembro de 2021];51(3). Disponível em: <https://pubmed-ncbi-nlm-nih.ez45.periodicos.capes.gov.br/28846134/>
9. Gong S-Q, Huang Z-B, Shi W, Ma B, Tay FR, Zhou B. In vitro evaluation of antibacterial effect of AH Plus incorporated with quaternary ammonium epoxy silicate against *Enterococcus faecalis*. *J Endod*. outubro de 2014;40(10):1611–5.
10. Portella FF, Santos PD, Lima GB, Leitune VCB, Petzhold CL, Collares FM, et al. Synthesis and characterization of a glycerol salicylate resin for bioactive root canal sealers. *Int Endod J*. abril de 2014;47(4):339–45.
11. Portella FF, Collares FM, Dos Santos LA, dos Santos BP, Camassola M, Leitune VCB, et al. Glycerol salicylate-based containing α -tricalcium phosphate as a bioactive root canal sealer. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. novembro de 2015;103(8):1663–9.
12. Yu P, Xia C-J, Li D-D, Wang Z, Xiao W, Zhao L-G. Structural Optimization of Caffeoyle Salicylate Scaffold as NO Production Inhibitors. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*. 2019;67(9):1006–14.
13. Zeng C, Wei J, Persson MSM, Sarmanova A, Doherty M, Xie D, et al. Relative efficacy and safety of topical non-steroidal anti-inflammatory drugs for

- osteoarthritis: a systematic review and network meta-analysis of randomised controlled trials and observational studies. *Br J Sports Med.* maio de 2018;52(10):642–50.
14. 14:00-17:00. ISO 6876:2012 [Internet]. ISO. [citado 19 de novembro de 2021]. Disponível em: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/51/45117.html>
 15. 14:00-17:00. ISO 9917-1:2003 [Internet]. ISO. [citado 19 de novembro de 2021]. Disponível em: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/03/21/32186.html>
 16. Development of resin-based bioactive endodontic cements with glycerol salicylate and calcium silicate | Pistorello | Revista da Faculdade de Odontologia de Porto Alegre [Internet]. [citado 19 de novembro de 2021]. Disponível em: <https://seer.ufrgs.br/RevistadaFaculdadeOdontologia/article/view/100413>
 17. Gandolfi MG, Siboni F, Botero T, Bossù M, Riccitiello F, Prati C. Calcium silicate and calcium hydroxide materials for pulp capping: biointeractivity, porosity, solubility and bioactivity of current formulations. *J Appl Biomater Funct Mater.* março de 2015;13(1):43–60.
 18. C P, Mg G. Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications. *Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater* [Internet]. abril de 2015 [citado 15 de novembro de 2021];31(4). Disponível em: <https://pubmed-ncbi-nlm-nih.ez45.periodicos.capes.gov.br/25662204/>
 19. Cesare FD, Balbinot G de S, Leitune VCB, Collares FM. The influence of the particle's size on the setting reaction of sol-gel derived calcium silicate particles. *Rev Fac Odontol Porto Alegre.* 9 de agosto de 2021;62(1):63–70.
 20. Portella FF, Collares FM, Santos PD, Sartori C, Wegner E, Leitune VCB, et al. Glycerol Salicylate-based Pulp-Capping Material Containing Portland Cement. *Braz Dent J.* agosto de 2015;26(4):357–62.
 21. Gomes-Cornélio AL, Rodrigues EM, Mestieri LB, Falcoski T de ORS, Soares CP, Guerreiro-Tanomaru JM, et al. Cytotoxicity and genotoxicity of calcium silicate-based cements on an osteoblast lineage. *Braz Oral Res* [Internet]. 20 de maio de 2016 [citado 16 de novembro de 2021];30. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/bor/a/XhSCT3SMD6R55mqyZSqqz9n/?lang=en>
 22. Alotaibi J, Saji S, Swain MV. FTIR characterization of the setting reaction of biodentine™. *Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater.* novembro de 2018;34(11):1645–51.
 23. Ber BS, Hatton JF, Stewart GP. Chemical modification of proroot mta to improve handling characteristics and decrease setting time. *J Endod.* outubro de 2007;33(10):1231–4.
 24. Wiltbank KB, Schwartz SA, Schindler WG. Effect of selected accelerants on the physical properties of mineral trioxide aggregate and Portland cement. *J Endod.* outubro de 2007;33(10):1235–8.
 25. Silva EJNL, Rosa TP, Herrera DR, Jacinto RC, Gomes BPFA, Zaia AA. Evaluation of cytotoxicity and physicochemical properties of calcium silicate-based endodontic sealer MTA Fillapex. *J Endod.* fevereiro de 2013;39(2):274–7.
 26. Viapiana R, Flumignan DL, Guerreiro-Tanomaru JM, Camilleri J, Tanomaru-Filho M. Physicochemical and mechanical properties of zirconium oxide and niobium oxide modified Portland cement-based experimental endodontic sealers. *Int Endod J.* 2014;47(5):437–48.

