



AVALIAÇÃO DA PRESA E DA FORMAÇÃO CRISTALINA DE UM CIMENTO À BASE DE SILICATO DE CÁLCIO EM CANAIS COM E SEM UMIDADE

Palavras-Chave: Silicato de cálcio. Cimentos dentários. FTIR.

Autores:

Isis Hinnebusch – FOP-UNICAMP

Thiago Bessa Marconato Antunes – FOP-UNICAMP

Ana Cristin Janini – FOP-UNICAMP

Nilvan Alves da Silva – IQ –UNICAMP

Ivo Milton Raimundo Jr – IQ-UNICAMP

Elda Xavier Souza Silveira – FEQ - UNICAMP

Profa Dra. Marina Angélica Marciano da Silva (orientadora) - FOP-UNICAMP

INTRODUÇÃO

A obturação dos canais radiculares é a etapa final do tratamento endodôntico e de grande importância para o sucesso (Schilder et al., 1967). Os cimentos obturadores ideais devem apresentar propriedades bioativas que promovam a mineralização apical e o selamento biológico do forame apical. Além disso, devem ser biocompatíveis, impermeáveis à presença de fluidos, bacteriostáticos, radiopacos e de fácil inserção nos canais (Camilleri, 2017).

Dentre as várias classificações destes materiais obturadores, os cimentos biocerâmicos foram recentemente introduzidos no mercado e adaptados para a obturação dos canais radiculares (Camilleri, 2017). Estes cimentos são à base de silicato de cálcio e foram desenvolvidos a partir do agregado trióxido mineral (MTA), permanecendo como componentes principais o silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) e dicálcico (Ca_2SiO_4). Inicialmente, os cimentos à base de silicato de cálcio foram idealizados para o selamento de perfurações, o forramento, o capeamento pulpar direto e o preenchimento em retrobturações. Tais funções aplicadas a esses materiais se devem as suas propriedades biológicas, como a biocompatibilidade com os tecidos, a bioatividade, a capacidade de diferenciação de osteoblastos e o potencial antimicrobiano, com o aumento do pH (Zoufan et al., 2011; Zhou et al., 2013, 2015; Zaki et al., 2018; Giacomino et al., 2019). Valendo-se destas excelentes propriedades biológicas, a segunda geração dos materiais de silicato de cálcio se caracterizaram por cimentos tanto reparadores, quanto obturadores, sendo nesta última categoria o cimento BioRoot como um deste exemplo, apresentado na sua formulação o pó e o líquido separadamente. Posteriormente, foi introduzido no mercado cimentos obturadores prontos para uso, em uma seringa de aplicação, excluindo a necessidade de manipulação e espatulação do pó com o líquido, que caracterizaram a terceira geração (Camilleri, 2017).

Uma das propriedades que vale ressaltar destes materiais é a bioatividade, a qual é responsável pela formação de tecido mineralizado. Tal ação se dará a partir da reação de presa, em que os silicatos tricálcico e dicálcico reagirão com a água e formarão gel de silicato tricálcico e dicálcico hidratados e hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Os íons de cálcio liberados na superfície do cimento estarão na forma catiônica (Ca^{2+}) e se ligarão com os ânions de fosfato (PO_4^{3-}), presentes nos fluidos teciduais e dentinários. Desta forma, se iniciará a formação mineral através do fosfato de cálcio produzido [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], com a completa reação e presa destes cimentos em torno de 28 dias (Chen et al., 2009; Camilleri, 2011; 2017). Portanto, para ocorrer esta reação e a formação dos subprodutos responsáveis pela bioatividade destes materiais, é necessário a presença de água, sendo por este motivo, muitas vezes denominados de cimentos hidráulicos, como pode-se observar na reação química a seguir:



Diante disso, espera-se que os cimentos apresentados na forma pó e líquido iniciem a reação imediatamente quando se mistura o silicato tricálcico e dicálcico do pó com o líquido que contém a água. Porém, nos cimentos prontos para uso, há no frasco a mistura dos componentes principais, o silicato tricálcico e dicálcico, e um agente de dispersão (polímero), sem a presença de água, a qual endureceria o cimento. Desta forma, o princípio destes cimentos prontos para uso é que os mesmos tomem a presa quando entrarem em contato com a água presente através da umidade da dentina. Tal fato gera uma incerteza quanto ao seu endurecimento dentro dos canais, necessitando de estudos que avaliem se realmente a água da umidade da dentina foi suficiente para contemplar toda a massa do cimento e reagir com as partículas de

silicato de cálcio. Se isso não ocorrer, o cimento pode ser solúvel e permitir a percolação de fluidos para dentro dos canais e nutrir as bactérias remanescentes da instrumentação, acarretando a uma proliferação e infecção perirradicular. Frente a isso, há controvérsias se os canais devem ou não ser secos ou úmidos para a aplicação dos cimentos. Vários estudos mostraram a alta solubilidade destes materiais e comprovaram que sem a água os mesmos não tomam presa (Silva et al., 2020; Antunes et al., 2021).

Em relação a essa questão da reação de presa dos cimentos prontos para uso, que necessita ser melhor elucidada, o objetivo deste estudo foi avaliar através de espectroscopia Raman e FTIR, a hidratação dos cimentos prontos para uso em comparação aos cimentos apresentados na forma pó/líquido preenchidos em canais de dentes humanos secos e úmidos, nos períodos de 1e 28 dias após a obturação e na forma fresca. Além disso, foi avaliado o tempo de presa dos cimentos nos terços cervical, médio e apical durante estes mesmos períodos, conforme a norma ISO 6876/2012. Em microscopia eletrônica de varredura foi avaliada a formação cristalina dos cimentos úmidos e secos no período de 28 dias.

METODOLOGIA:

Dentes humanos (n=24) com anatomia radicular reta e ápice fechado foram selecionados previamente. Com o auxílio de uma máquina de corte (ISOMET 1000; Buehler, Lake Bluff, IL, EUA) e de um disco diamantado de 0,3 mm, os dentes foram seccionados na junção cimento-esmalte para separar a coroa da raiz. Os canais foram instrumentados com lima K #80 (Dentsply-Maillefer, Tulsa, EUA), em toda a extensão dos mesmos, e irrigados com hipoclorito de sódio 2,5% para descontaminação e remoção de tecido orgânico. Posteriormente, uma broca de Largo Peeso nº 6 (Dentsply Maillefer, Tulsa, EUA), a qual contém 1,70 mm de diâmetro na ponta, foi utilizada para alargar o canal em mais de 2mm de diâmetro até atingir o terço apical, confirmando o comprimento com paquímetro digital (500-463; Mitutoyo Corporation, Kanagawa, Japão). Para remoção de material orgânico e de *smear layer*, foi realizado o protocolo de irrigação ultrassônica passiva (PUI), com inserto 20/01 E1-Irrisonic (Helse ultrasonic, Santa Rosa de Viterbo, SP, Brasil) acoplado ao ultrassom Newtron Booster (Mount Laurel, EUA), a 2 mm do comprimento de trabalho, em potência de 5. Neste processo, um volume de 2 mL de NaOCl 2,5% foi inserido no canal e, com a ponta ultrassônica, a solução foi ativada em 3 ciclos de 20 segundos, totalizando 6 mL e 1 min de solução durante o procedimento. Após isso, o mesmo processo foi feito com o EDTA 17%, inserindo 2 mL no canal e agitando a ponta ultrassônica por 3 ciclos de 20 segundos, totalizando 6mL e 1 min. Em seguida, o mesmo processo se repetiu para uma terceira aplicação, inserindo 2 mL de NaOCl por 3 ciclos de 20 segundos, totalizando 6 mL e 1 min. Após este protocolo, os dentes foram irrigados com água destilada e randomizados em dois grupos, de acordo com o tipo de cimento obturador:

- Cimento pronto para uso: **Bio-C Sealer** (Angelus, Londrina, PR, Brasil);
- Cimento na forma pó/líquido: **BioRoot RCS** (Septodont, Saint-Maur-des-Fosses, França).

Após a instrumentação dos dentes, os mesmos foram imersos em recipientes de acrílico com 100 mm² de base quadrangular e 30 mm de altura, contendo resina acrílica autopolimerizável (Vipi, Pirassununga, SP, Brasil) no interior. Após a polimerização da resina, as raízes incluídas foram seccionadas, através de uma máquina de corte com disco de 0,3 mm, na região correspondente aos terços cervical, médio e apical, contendo aproximadamente 2 mm de espessura para cada terço. Prismas de silicone de condensação Zetaplus Putty (Zhermack SpA, Badia Polesine, Rovigo, Itália), confeccionados a partir da moldagem dos recipientes de acrílico, serviram de suporte para alojar as amostras das raízes incluídas na resina e manter a umidade. Um corte em uma das faces do prisma de silicone foi realizado com uma navalha para funcionar como abertura e acesso às fatias correspondentes aos terços da raiz (figura 1).



Figura 1. Exemplos das amostras de raiz aderidas ao bloco de resina em moldes de silicone.

Para os canais que foram secos, cones de papel absorvente de número 80 (Dentsply Maillefer, Ballaigues, Suíça) foram inseridos no canal durante 15 segundos e renovados até que os mesmos se encontrassem secos. Para os canais que permaneceriam úmidos, apenas um cone de papel foi inserido no mesmo a fim de remover os excessos de água, mas mantendo toda a extensão do canal com umidade.

Após a divisão dos grupos, os cimentos foram inseridos isoladamente nos respectivos canais, sem a utilização de guta-percha. Para o grupo do cimento Bio-C Sealer, este foi introduzido no canal através de sua ponta aplicadora acoplada à seringa. Para o grupo do BioRoot RCS, o cimento foi aplicado em uma placa de vidro em uma proporção do pó para 5 gotas do líquido. Os componentes foram misturados durante um minuto. Logo após isso, com o auxílio de um cone de guta-percha de calibre #80 (Dentsply Maillefer, Ballaigues, Suíça), o cimento foi introduzido no canal. Posterior à obturação dos canais de ambos os grupos, um calcador de Paiva (Golgran, São Caetano do Sul, SP, BR) foi pressionado sobre a superfície do cimento para garantir que o material estivesse dimensionado em toda extensão do canal.

Obturação dos dentes - Cada grupo de cimento conteve **dois subgrupos**: canais **secos (n=6)** e canais **úmidos (n=6)**.

Tempo de Presa - O tempo de presa dos cimentos foi baseado na norma ISO 6876/2012, com uma adaptação do trabalho de Silva et al., 2021, no qual uma agulha de Gilmore com 50 g de massa e diâmetro da ponta de 1 mm, foi posicionada na superfície do cimento, dentro do canal, iniciando após a obturação e mantendo a cada 5 minutos.

MEV - Para a caracterização superficial em MEV, os dentes obturados foram seccionados nos terços cervical médio e apical, semelhante ao procedimento anterior às outras análises, com espessura aproximada de 5 mm para cada terço. Foi selecionado o terço médio para exemplificação após 28 dias da obturação. Após a confecção das amostras, estas foram levadas a temperatura de 37°C com 95% de umidade até o tempo de avaliação. Depois disso, as amostras foram revestidas com carbono. A superfície dos cimentos foi caracterizada utilizando microscópio eletrônico de varredura - MEV (JSM 5600, JEOL, Japão) no modo de retroespalhamento. Não foi possível observar os cimentos na forma fresca e nos tempos iniciais de presa, pois nesses estágios o material se expandia quando eram recobertos com carbono.

FTIR - Para análise em FTIR, os dentes foram obturados e seccionados nos terços conforme descrito para as análises anteriores, contendo um exemplar para cada subgrupo, em que cada dente correspondeu ao período de análise. As funções químicas dos componentes dos cimentos foram avaliadas frescas e nos períodos 1 e 28 dias. Depois do término de cada período, o cimento de cada terço foi retirado do canal e 50 mg do mesmo foi triturado com 100 mg de KBr (brometo de potássio). Após a trituração, o pó resultante foi transferido para um recipiente de metal de 13 mm de diâmetro. Este recipiente foi fechado e levado em uma prensa de anel RIIK, a vácuo, e submetido a 10 toneladas por 1 minuto. Após esse tempo, a prensa foi aberta para a obtenção de uma pastilha dentro do recipiente de metal. Em seguida, as pastilhas foram levadas no Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, Vertex 70v, Bruker, Billerica, Massachusetts, EUA) para a obtenção dos espectros. Estes, sob vácuo, tiveram os seguintes parâmetros: modo de transmitância normal, resolução de 4cm⁻¹ e faixa espectral de 4000 a 400cm⁻¹.

Raman - Em Raman, os grupos funcionais químicos dos cimentos foram avaliados por terços na forma fresca e nos períodos de 1 e 28 dias. Os espectros das amostras foram obtidos em tempo real em um espectrômetro Raman, produzido no laboratório do Instituto de Química da Unicamp (Paiva et al., 2020), utilizando um laser de feixe de 785 nm e potência 20mW como fonte de excitação. O espectrômetro foi equipado com monocromador de comprimento focal de 500 mm (Andor/Oxford SR-500i-C-SIL, Belfast, Northern Ireland) e com uma câmera de dispositivo de carga acoplada – CCD (Andor/Oxford SR-500i-C-SIL, Belfast, Northern Ireland) com 2000 × 256 pixels bidimensionais resfriados a -65 °C. A resolução espectral foi de 2cm⁻¹ e a faixa espectral de 100 a 1400cm⁻¹. Os espectros Raman foram adquiridos usando um tamanho de ponto de 1000 µm e um tempo de integração de 10 segundos. Os dados dos espectros foram processados utilizando um algoritmo de correção de linha de base (ALS – Asymmetric Least Squares) (Eilers, 2003).

Para os testes em Raman, FTIR e MEV, os dados tiveram análise qualitativa e semi-quantitativa. Para o tempo de presa, os dados foram avaliados através de ANOVA de medidas repetidas com post-hoc de Tukey e nível de significância de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5 A e B, mostram, respectivamente, os espectros em FTIR e Raman, referente aos grupos químicos dos cimentos na forma fresca e após 1 e 28 dias da obturação. A figura 6 mostra as micrografias de MEV das amostras correspondentes ao terço médio do Bio-C Sealer úmido (A) e seco (B) e BioRoot úmido (C) e seco (D) no tempo de 28 dias.

Tabela 1. Média e desvio padrão do tempo de presa (h) dos cimentos Bio-C Sealer e BioRoot referentes aos terços cervical, médio e apical. Letras maiúsculas diferentes significam diferença estatística entre o grupo do mesmo cimento para canais úmidos e secos. Letras minúsculas iguais significam ausência de diferença estatística entre os terços de cada subgrupo de tratamento (seco e úmido) no mesmo grupo de cimento.

Terço	Tempo de presa (h)			
	Bio-C Sealer		BioRoot RCS	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido
TC	47,45 ± 4,52 ^{Aa}	16,19 ± 8,97 ^{Ba}	7,14 ± 2,25 ^{Aa}	9,48 ± 0,47 ^{Aa}
TM	52,23 ± 3,8 ^{Aa}	28,03 ± 8,8 ^{Ba}	10,05 ± 1,97 ^{Aa}	9,81 ± 0,51 ^{Aa}
TA	51,71 ± 3,71 ^{Aa}	25,65 ± 8,62 ^{Ba}	10,00 ± 2,02 ^{Aa}	9,80 ± 0,51 ^{Aa}

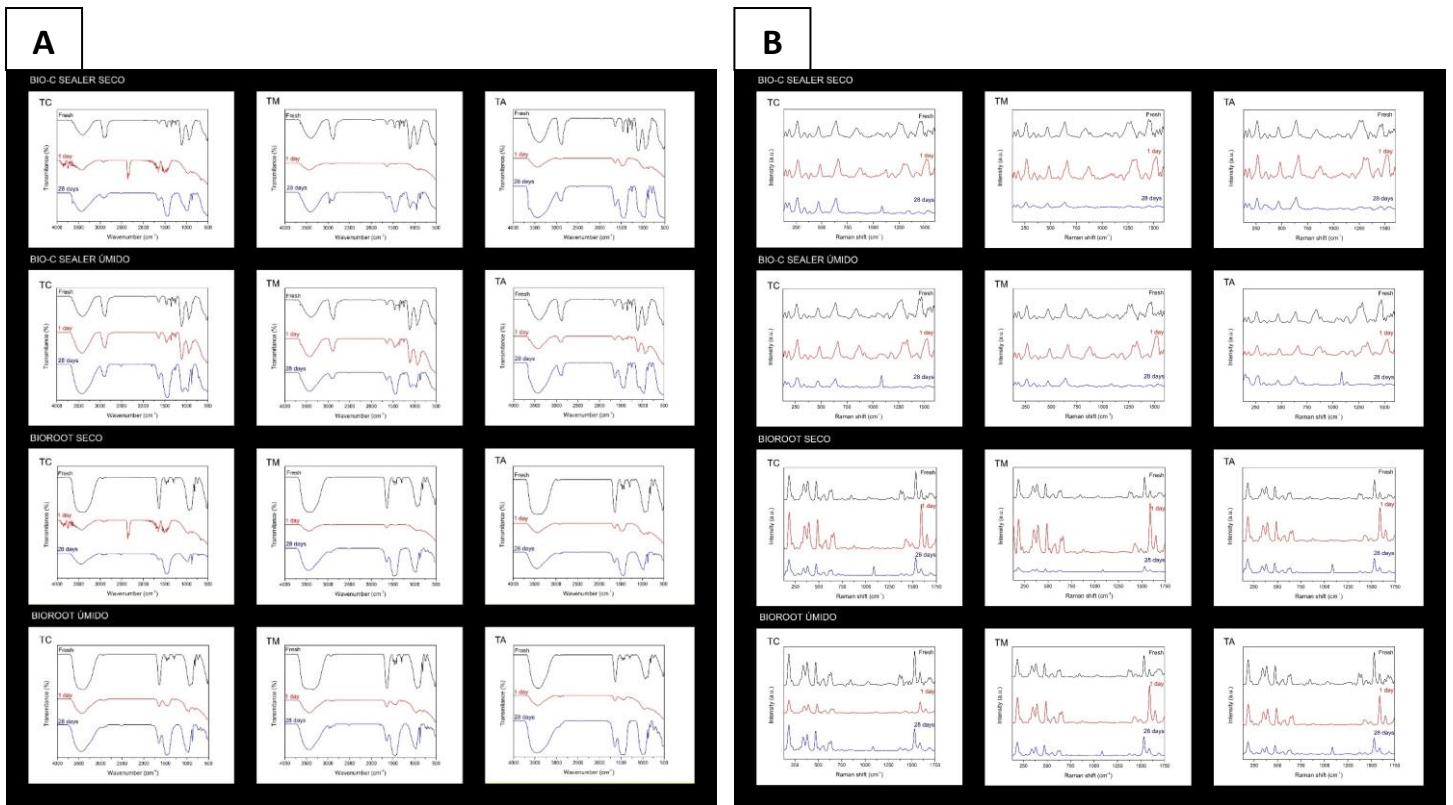


Figura 5. Espectros em FTIR referente a cada terço dos cimentos Bio-C Sealer e BioRoot na forma fresca e após 1 e 28 dias da obturação (A). Espectros em RAMAN referente a cada terço dos cimentos Bio-C Sealer e BioRoot na forma fresca e após 1 e 28 dias da obturação (B).

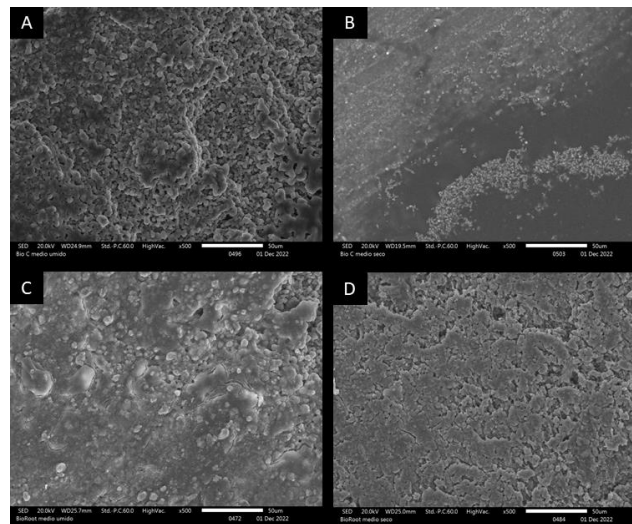


Figura 6. MEV de amostras correspondentes ao terço médio do Bio-C Sealer úmido (A) e seco (B) e BioRoot úmido (C) e seco (D) no tempo de 28 dias.

Em relação ao tempo de presa, o cimento Bio-C Sealer apresentou diferença estatística dos canais úmidos e secos para os mesmos terços ($p < 0,05$). No entanto, em relação aos terços de cada subgrupo, seco e úmido, não houve diferença ($p > 0,05$). Quanto ao cimento BioRoot, os canais úmidos e secos não apresentaram diferença estatística entre os mesmos terços ($p > 0,05$). Também, entre os terços de cada subgrupo deste cimento, não houve diferença estatística ($p > 0,05$).

Quanto os espectros, pode-se observar em FTIR mudanças no pico da água (O-H), referente ao comprimido de onda 3.400 cm^{-1} , no cimento fresco e após 28 dias, com aplainamento do pico no período de 1 dia. Em Raman, nenhuma diferença foi observada nesse sentido.

As micrografias em MEV, após 28 dias da obturação, não se observou a formação cristalina típica dos cimentos de silicato de cálcio, e nem o hidróxido de cálcio em formas de placa hexagonais, e sim uma matriz amorfa de silicato de cálcio.

A presa de um cimento obturador endodôntico é importante para o mesmo manter a estabilidade dimensional no canal radicular e não se solubilizar, garantindo o selamento e a não percolação de fluidos com conseqüente recolonização microbiana dentro dos canais. Desta forma, o estudo do tempo de presa é de grande relevância (Lin et al., 1992).

Este é o primeiro trabalho que avaliou o tempo de presa em canais com e sem umidade obturados com cimentos biocerâmicos, à base de silicato de cálcio. O questionamento da umidade dos canais é muito comum entre os endodontistas para obturação utilizando

cimentos prontos para uso. Esses cimentos necessitam da umidade da dentina para a presa ocorrer e se isso acontece é incerto, pois o material precisaria de uma quantidade de água suficiente para reagir com as partículas de silicato de cálcio (Camilleri et al., 2011; 2017; Grazziotin-Soares et al., 2019).

Com os resultados deste trabalho, pode-se observar que mantendo os canais levemente úmidos para o cimento Bio-C Sealer, a sua presa é acelerada frente aos canais em que foram secados e não tiveram umidade nas paredes da dentina. Esse resultado era esperado visto que os compostos de silicato tricálcico e dicálcico reagem com a água e formam a matriz de silicato de cálcio hidratada, que garante o enrijecimento do material (Lee et al., 2017). Já quando os canais não foram secos, esse processo não ocorreu, pois necessitaria da umidade da dentina. O tempo de presa dos canais secos, embora tardio, foi garantido devido a umidade do ambiente. Os moldes de silicone simularam os tecidos ao redor do dente que fornecem umidade à raiz.

Quanto ao cimento BioRoot, a presença de água no canal foi indiferente. Isso se deve pelo fato de que quando os componentes do pó se misturam com os do líquido, a reação de presa ocorre imediatamente, pois no líquido, além da presença de polímero, contém também água. A presença de água no canal não apresentou redução no tempo de presa.

Entre os terços dos canais úmidos e secos, não se evidenciou alteração no tempo de presa, mostrando ser igual esse processo em toda a extensão do canal, tanto no Bio-C Sealer quanto no BioRoot.

Em relação à espectroscopia, em FTIR observou-se que o pico de O-H, em 3400 cm^{-1} se manteve elevado na forma fresca e após 28 dias, para todos os cimentos, e mais aplainado no primeiro dia após a obtenção. Uma hipótese para esse ocorrido é que água vai sendo consumida no início para englobar as partículas de silicato, mostrando redução no primeiro dia, e após 28 dias, o material absorve água do ambiente úmido em que se encontra. Os espectros em FTIR foram mais sensíveis do que os de Raman, principalmente na questão da umidade do material.

As micrografias em MEV não foram elucidativas quanto a diferença da umidade nos canais, pois não se observou, tanto na forma úmida quanto na forma seca, a formação de cristais característicos da presa do silicato de cálcio, e nem as placas de hidróxido de cálcio hexagonais. A forma de favo de mel, característica da hidratação do silicato de cálcio em gel também não se observou.

CONCLUSÃO

Conclui-se que a umidade da dentina é importante para a presa dos cimentos à base de silicato de cálcio, prontos para uso, e na prática clínica manter os canais levemente úmidos antes de obturar garantirá a redução do tempo de presa desses materiais.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Haddad AY, Kutty MG, Abu Kasim NH, Che Ab Aziz ZA. The effect of moisture conditions on the constitution of two bioceramic-based root canal sealers. *J Dent Sci.* 2017 Dec;12(4):340-346.
- Antunes TBM, Janini ACP, Pelepenko LE, Abuna GF, Paiva EM, Sinhoretí MAC, Raimundo IM Jr, Gomes BPFA, de-Jesus-Soares A, Marciano MA. Heating stability, physical and chemical analysis of calcium silicate-based endodontic sealers. *Int Endod J.* 2021 Feb 12.
- Ashofteh Yazdi K, Ghabraei S, Bolhari B, Kafili M, Meraji N, Nekoofar MH, Dummer PMH. Microstructure and chemical analysis of four calcium silicate-based cements in different environmental conditions. *Clin Oral Investig.* 2019 Jan;23(1):43-52.
- Camilleri J. Characterization and hydration kinetics of tricalcium silicate cement for use as a dental biomaterial. *Dent Mater.* 2011 Aug;27(8):836-44.
- Camilleri J. Will bioceramics be the future root canal filling materials? *Curr Oral Health Rep* 2017;4:228-38.
- Chen CC, Ho CC, David Chen CH, Ding SJ. Physicochemical properties of calcium silicate cements for endodontic treatment. *J Endod.* 2009 Sep;35(9):1288-91.
- Giacomino CM, Wealleans JA, Kuhn N, Diogenes A. Comparative Biocompatibility and Osteogenic Potential of Two Bioceramic Sealers. *J Endod.* 2019 Jan;45(1):51-56.
- Grazziotin-Soares R, Nekoofar MH, Davies T, Hübler R, Meraji N, Dummer PMH. Crystalline phases involved in the hydration of calcium silicate-based cements: Semi-quantitative Rietveld X-ray diffraction analysis. *Aust Endod J.* 2019 Apr;45(1):26-32.
- Lee YL, Wang WH, Lin FH, Lin CP. Hydration behaviors of calcium silicate-based biomaterials. *J Formos Med Assoc.* 2017 Jun;116(6):424-431.
- Lin LM, Skribner JE, Gaengler P. Factors associated with endodontic treatment failures. *J Endod.* 1992 Dec;18(12):625-7.
- Okamura T, Chen L, Tsumano N, Ikeda C, Komasa S, Tominaga K, Hashimoto Y. Biocompatibility of a High-Plasticity, Calcium Silicate-Based, Ready-to-Use Material. *Materials (Basel).* 2020 Oct 26;13(21):4770.
- Schilder H. Filling root canals in three dimensions. 1967. *J Endod.* 2006 Apr;32(4):281-90.
- Silva EJNL, Ehrhardt IC, Sampaio GC, Cardoso ML, Oliveira DDS, Uzeda MJ, Calasans-Maia MD, Cavalcante DM, Zuolo ML, De-Deus G. Determining the setting of root canal sealers using an in vivo animal experimental model. *Clin Oral Investig.* 2021 Apr;25(4):1899-1906.
- Sjögren U, Figdor D, Persson S, Sundqvist G. Influence of infection at the time of root filling on the outcome of endodontic treatment of teeth with apical periodontitis. *Int Endod J.* 1997 Sep;30(5):297-306.
- Vieira AR, Siqueira JF Jr, Ricucci D, Lopes WS. Dentine tubule infection as the cause of recurrent disease and late endodontic treatment failure: a case report. *J Endod.* 2012 Feb;38(2):250-4.
- Zaki DY, Zaazou MH, Khallaf ME, Hamdy TM. In Vivo Comparative Evaluation of Periapical Healing in Response to a Calcium Silicate and Calcium Hydroxide Based Endodontic Sealers. *Open Access Maced J Med Sci.* 2018 Aug 15;6(8):1475-1479.
- Zhou HM, Shen Y, Zheng W, Li L, Zheng YF, Haapasalo M. Physical properties of 5 root canal sealers. *J Endod.* 2013 Oct;39(10):1281-6.
- Zoufan K, Jiang J, Komabayashi T, Wang YH, Safavi KE, Zhu Q. Cytotoxicity evaluation of Gutta Flow and Endo Sequence BC sealers. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2011 Nov;112(5):657-61.