

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

FACULDADE DE ODONTOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

MESTRADO EM CLÍNICA ODONTOLÓGICA

MATERIAIS DENTÁRIOS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM CIMENTO ENDODÔNTICO  
EXPERIMENTAL A BASE DE RESINA EPÓXICA COM ADIÇÃO DE SAIS DE  
BISMUTO.

CD. Eduardo Schwartzer

Trabalho de dissertação  
apresentado como parte dos requisitos  
obrigatórios para obtenção do título de  
Mestre em Clínica Odontológica/Materiais  
Dentários na Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Susana Maria Werner Samuel

Porto Alegre

2011

Acredito que ao morrer apodrecerei e nada do meu eu sobreviverá. Não sou jovem e amo a vida. Mas desdenho tremer de terror à idéia do aniquilamento. A felicidade não se torna menos verdadeira por ter que chegar ao fim, e o pensamento e o amor não perdem o seu valor por não durarem para sempre. Muitos homens já se portaram orgulhosamente no cadafalso; certamente o mesmo orgulho deveria nos ensinar a pensar verdadeiramente sobre o posto do homem no mundo. Mesmo se inicialmente as janelas abertas da ciência fazem-nos tremer após o quente aconchego dos mitos antropomórficos tradicionais, no final o ar fresco revigora, e os grandes espaços têm o seu próprio esplendor.

Bertrand Russell, trecho de "No que acredito".

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço ao Programa de Pós-graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGODO/UFRGS e ao Laboratório de Materiais Dentários – LAMAD pela oportunidade e aprendizado.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER pela execução do ensaio de granulometria.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nance Beyer Nardi pela execução do ensaio de citotoxicidade.

Ao Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari pelo fornecimento do material e apoio ao estudo.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Gráfico 1.** Granulometria do subnitrato de bismuto.

**Gráfico 2.** Granulometria do subsalicilato de bismuto.

**Gráfico 3.** Granulometria do subcarbonato de bismuto.

**Gráfico 4.** Tempo de presa (h) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Gráfico 5.** Sorção ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Gráfico 6.** Solubilidade ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Gráfico 7.** Radiopacidade, (mmAl) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Gráfico 8.** Citotoxicidade do cimento experimental a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa do sal de subnitrato de bismuto (SN)

**Gráfico 9.** Citotoxicidade do cimento experimental a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa do sal de subcarbonato de bismuto (SC)

**Gráfico 10.** Citotoxicidade do cimento experimental a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa do sal de subsalicilato de bismuto (SS).

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Escoamento (mm) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

Tabela 2. Tempo de trabalho (min) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Tabela 3.** Tempo de presa (h) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Tabela 4.** Espessura de película ( $\mu\text{m}$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Tabela 5.** Alteração dimensional (%) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Tabela 6.** Sorção ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em

massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

**Tabela 7.** Solubilidade ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

mm = milímetros

Al = alumínio

ISO = International Organization for Standardization

g = gramas

ml = mililitros

°C = grau Célsius

mm<sup>2</sup> = milímetro quadrado

N = newton

µm = micrometro

s = segundo

min = minuto

m = massa

mg = miligrama

W<sub>sp</sub> = sorção

W<sub>sl</sub> = solubilidade

V = volume

µg/mm<sup>3</sup> = micrograma por milímetro cúbico

kV = quilovolt



mA = miliampere

s = segundo

TIFF = *Tagged Image File Format* (format de imagem)

MTT = (3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5- brometo de *difenil tetrazolium*)

h = hora

nm = nanometro

ANOVA = análise de variância

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um cimento endodôntico experimental a base de resina epóxica com a adição de diferentes proporções de três sais de bismuto, seguindo os requisitos das normas ISO 6876 e ISO 4049 em busca da composição que atendesse estas normas. Para isto, foram formulados dezoito grupos com resina epóxica e adição de 20%; 40%; 60%; 80%; 100% e 120% em massa de três diferentes sais de bismuto. Foram realizados ensaios de escoamento, tempo de trabalho, tempo de presa, espessura de película, alteração dimensional, sorção e solubilidade, radiopacidade e citotoxicidade. Os resultados foram comparados com requisitos das normas ISO 6876 e 4049 e submetidos a ANOVA de duas vias (tipo de carga e concentração) e teste de Tukey com nível de significância de 5%. Os cimentos com subnitrato e subcarbonato de bismuto demonstram-se promissores, com especial destaque às formulações contendo subnitrato de bismuto por apresentarem resultados superiores. A adição de carga a partir de 80% conferiu radiopacidade satisfatória para os cimentos com subnitrato e subcarbonato de bismuto. Para os cimentos com subsalicilato de bismuto a única concentração que atendeu à norma foi de 120%. No ensaio de citotoxicidade nenhuma das formulações apresentou diferença estatística significativa quando comparado ao controle. Conclui-se que o subnitrato de bismuto e subcarbonato de bismuto apresentam características para utilização como carga e radiopacificante em cimentos endodônticos a base de resina epóxica.

Palavras chave: Cimento endodôntico. ISO 6876. ISO 4049. Subnitrato de bismuto. Subsalicilato de bismuto. Subcarbonato de bismuto.

### **ABSTRACT**

The aim of this study was the development and evaluating of an experimental endodontic sealer epoxy based after addition of different bismuth salts, according to the requirements of ISO 6876 4049 searching for the composition with better performance. Eighteen groups were formulated with the inclusion of 20%, 40%, 60%, 80%, 100% and 120% of three different bismuth salts, by weight, on epoxy resin. Then, flow tests, working time, setting time, film thickness, dimensional change, sorption and solubility, radiopacity and cytotoxicity were performed. Data were analyzed by two-way ANOVA (type of filler and concentration) and Tukey at a level of significance of 5%. The formulations with bismuth subsalicylate did not show suitable properties. However, cements with bismuth subnitrate and subcarbonate shown to be promising, particularly with regard to formulations containing bismuth subnitrate, which presented superior results. The addition of 80% salt generated satisfactory radiopacity to subcarbonate and bismuth subnitrate sealers, bismuth subsalicylate had only reached satisfactory radiopacity at 120%. In the cytotoxicity assay none of the formulations showed statistical significance when compared to control. It is concluded that the formulations containing bismuth subnitrate and bismuth subcarbonate have potential use as filler in endodontic sealers. Keywords: Endodontic Sealer. ISO 6876. ISO 4049. Subnitrate of bismuth. Bismuth subsalicylate. Subcarbonate bismuth.

## SUMÁRIO

<b>1. ANTECEDENTES E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>17</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
3.1 GRANULOMETRIA.....	18
3.2 SÍNTESE DO CIMENTO EXPERIMENTAL .....	18
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	19
3.3.1 ESCOAMENTO (ISO 6876) .....	19
3.3.2 TEMPO DE TRABALHO (ISO 6876).....	19
3.3.3 TEMPO DE PRESA (ISO 6876).....	20
3.3.4 ESPESSURA DE PELÍCULA (ISO 6876) .....	20
3.3.5 ALTERAÇÃO DIMENSIONAL (ISO 6876) .....	21
3.3.6 SORÇÃO E SOLUBILIDADE (ISO 4049) .....	22
3.3.7 RADIOPACIDADE (ISO 6876).....	24
3.4 CITOTOXICIDADE .....	25
3.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
4.1 GRANULOMETRIA DOS SAIS DE BISMUTO .....	27
4.2 ESCOAMENTO .....	28
4.3 TEMPO DE TRABALHO .....	30
4.4 TEMPO DE PRESA .....	32
4.5 ESPESSURA DE PELÍCULA.....	34
4.6 ALTERAÇÃO DIMENSIONAL.....	35
4.7 SORÇÃO E SOLUBILIDADE .....	36
4.8 RADIOPACIDADE .....	40
4.9 CITOTOXICIDADE .....	41
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>44</b>
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>45</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

## 1 ANTECEDENTES E JUSTIFICATIVA

Na tentativa de estabelecer um selamento mais efetivo às paredes do canal radicular, materiais resinosos têm sido adaptados para uso como cimentos endodônticos<sup>1,2</sup>. A adesividade do cimento resinoso de uso endodôntico é determinante para minimizar a percolação de fluidos entre os espaços da obturação e para a estabilização da massa obturadora<sup>3</sup>.

A correlação entre a resistência de união e a capacidade de selamento dos cimentos resinosos é relacionada à tensão de contração gerada pela polimerização, grau de conversão e interação entre cimento e dentina<sup>4</sup>.

Os cimentos resinosos, a base de resina epóxica e amina, utilizados em combinação com cones de guta-percha, apresentam propriedades como selamento de longa duração, grande estabilidade dimensional, e radiopacidade, quando comparados aos cimentos endodônticos convencionais<sup>3,5</sup>. Há também cimentos endodônticos resinosos cuja composição contém hidróxido de cálcio que interfere nas propriedades mecânicas do cimento<sup>6</sup>.

O material ideal é aquele cuja composição confere as melhores propriedades físico-químicas e biológicas<sup>7</sup>. Esta premissa tem sido utilizada como cerne da pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Para a avaliação e aprovação de uso dos materiais desenvolvidos, foram criadas normas a fim de estabelecer critérios mínimos de qualidade. O presente estudo adotou como parâmetro principal a norma ISO 6876:2001 – Dental Root Canal Sealing Materials<sup>8</sup>, que estabelece os requisitos para obtenção das principais propriedades físico-mecânicas dos cimentos

endodônticos. Dessas propriedades, dependem a eficácia, estabilidade e longevidade do tratamento endodôntico.

Os cimentos endodônticos de base epóxica têm sido cada vez mais utilizados na última década devido às suas propriedades mecânicas melhoradas, promovendo bom selamento, sendo considerados materiais de vanguarda. Já os óxidos de bismuto, têm sua utilização há longa data, estando na composição de cimentos Portland, Agregado Trióxido Mineral (MTA), conferindo boa radiopacidade e sendo promissores devido a sua interação biológica. Porém, não se dispõe de cimentos que possuam base de resina epóxica com a adição de sais de bismuto. De acordo com a literatura, o subnitrato de bismuto é utilizado na medicina desde o tratamento de úlceras estomacais até como antidiarreico <sup>9</sup>. É muito comum a utilização deste sal de bismuto no tratamento de afecções causadas por *Helicobacter-pylori* <sup>10, 11</sup>.

O escoamento e a espessura de película são de suma importância nos materiais obturadores endodônticos. É atribuída a eles a capacidade de preenchimento das diminutas dimensões dos canais estreitos ou acessórios muitas vezes inacessíveis ao preparo químico-mecânico <sup>4,6</sup>, promovendo interação entre o material obturador e as paredes dentinárias. Após a realização do tratamento endodôntico, é esperado do material obturador estabilidade dimensional a fim de prolongar o tempo de vida útil do tratamento. Para tanto, é necessário que propriedades como alteração dimensional, sorção e solubilidade sejam atendidas para não comprometer o sucesso do tratamento, evitando a criação de espaços na interface cimento-dentina e a consequente percolação de fluidos que possam levar a contaminação do periápice <sup>1,4,5</sup>. Por fim, o cimento deve

ser de fácil aplicação e uso pelo clínico, permitindo uma manipulação em tempo compatível com os procedimentos adequados à técnica endodôntica <sup>1,4</sup>. Portanto, o tempo de trabalho e a presa inicial dos cimentos devem ser investigados.

Além das propriedades mecânicas, os cimentos endodônticos têm como pressuposto a perfeita identificação radiográfica de seus limites. A baixa radiopacidade deste material é um problema, pois pode gerar interpretação errônea dos seus limites, causando a falsa impressão da necessidade de retratamento. Os cimentos endodônticos devem ser facilmente distinguíveis do osso e dentina adjacentes à obturação e para isso, materiais com um valor de radiopacidade inferior a 3 mm de Al não seriam satisfatórios, pois são indistinguíveis da dentina <sup>7</sup>. A norma para cimentos endodônticos ISO 6876 <sup>8</sup>, preconiza uma radiopacidade mínima equivalente a 3 mm de espessura de Al para permitir a diferenciação de materiais endodônticos, dos tecidos adjacentes e de outros materiais.

A interação dos Raios-X com a matéria causa absorção e retroespalhamento em nível atômico, o que permite a formação da imagem radiográfica<sup>9</sup>. O grau de radiopacidade do material é dependente da densidade, tamanho e número atômico dos componentes do agente radiopacificante <sup>12,13</sup>. Para tornar radiopacos os materiais de uso endodôntico, partículas inorgânicas compostas de elementos como bismuto e bário, são utilizadas como carga e radiopacificante. Os cimentos endodônticos que contêm óxido de bismuto <sup>14</sup> como radiopacificante apresentam radiopacidade superior aos outros materiais devido ao alto número atômico e densidade dos bismutos. Os cimentos a base de Agregado Trióxido Mineral (MTAs) apresentam concentração de 20% de

óxido de bismuto <sup>12</sup>, atendendo aos requisitos da ISO 6876 quanto à radiopacidade. Segundo Bueno e colaboradores <sup>15</sup>, em se tratando de cimento Portland com adição de 15% e 20% de óxidos de bismuto, não há diferença significativa na radiopacidade em relação à obtida com 4 mm de espessura de alumínio, mostrando que a adição de pelo menos 15% de óxido de bismuto já confere radiopacidade maior do que a mínima exigida para um material a ser utilizado como cimento endodôntico <sup>14</sup>.

Quanto às propriedades mecânicas, a ISO 6876 <sup>8</sup> não especifica o limite mínimo de resistência à compressão dos cimentos endodônticos. Sabe-se que a adição de óxido de bismuto parece não afetar a resistência à compressão do cimento Portland, de base aquosa, gerando radiopacidade satisfatória sem afetar as suas propriedades mecânicas <sup>14</sup>.

Igualmente importante ao desempenho e estabilidade físico-químicos do material são os efeitos que são desencadeados após a sua utilização *in vivo*. Portanto, é primordial a execução de ensaios que avaliem a biocompatibilidade do produto com organismos vivos. Com este propósito, o ensaio de citotoxicidade é o primeiro a ser realizado, pois se mostrar incompatibilidade, por meio da morte ou mutação celular, o material terá seu uso restrito na área da saúde. Como pouco se sabe sobre o efeito da adição de compostos com bismuto nas propriedades dos cimentos endodônticos de base resinosa, justifica-se um estudo para avaliar o efeito de tal composição.



## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar cimentos endodônticos experimentais a base de resina epóxica com adição de diferentes concentrações de sais de bismuto (subnitrito, subsalicilato ou subcarbonato), em busca das composições que atendam os requisitos das normas ISO: 4049, 6876, 10993 e 7405.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este estudo foi realizado no Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD) da Faculdade de Odontologia e no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia, ambos da UFRGS. Foi um estudo experimental *in vitro*.

Trata-se de um trabalho de desenvolvimento e caracterização de um cimento endodôntico experimental cujos ensaios foram baseados na norma ISO 6876:2001<sup>8</sup>, específica para cimentos endodônticos. Ensaios complementares foram realizados com base nas normas ISO 4049:2000<sup>19</sup>, para materiais restauradores e cimentos poliméricos e ISO 10993-1<sup>28</sup> e ISO 7405:2008<sup>29</sup> para avaliação da biocompatibilidade.

#### **3.1 Granulometria dos sais de bismuto.**

A granulometria das partículas dos sais de subnitrito, subsalicilato e subcarbonato de bismuto foi determinada por meio do método de difração de raios laser utilizando o aparelho CILAS. Como meio de dispersão das partículas foi utilizado álcool isopropílico. O processo consiste na medida óptica da difração de raios laser, nas intensidades de 10%, 50% e 90%. A partir da combinação entre a difração de raios laser e a concentração e tamanho de partículas, calcula-se o valor médio do tamanho das partículas.

#### **3.2 Síntese do cimento endodôntico experimental**

Os cimentos endodônticos experimentais foram compostos por resina epóxica na proporção de 2:1 - base:catalisador (base: Araldite LY 1564 e catalisador: Aradur 2963, Fiberglass – Porto Alegre, Brasil), com adição de diferentes cargas radiopacificantes (subsalicilato de bismuto,

subcarbonato de bismuto ou subnitrito de bismuto) nas proporções 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa. Foram constituídos dezoito grupos, combinando os três tipos de sais de bismuto nas proporções supracitadas. Foi acrescentada sílica coloidal, na proporção de 0,05% (pré-estabelecida em estudos pilotos), para adequar estes cimentos ao requisito de viscosidade estabelecido na norma ISO 6876 – Dental Root Canal Sealing Materials<sup>8</sup>.

### **3.3 Caracterização dos cimentos experimentais**

#### **3.3.1. Escoamento (ISO 6876)**

Para a realização do ensaio de escoamento foram utilizadas duas placas de vidro de 40x40mm, com aproximadamente 5mm de espessura, uma carga padrão de 100g e seringa graduada de  $0,05 \pm 0,005$ ml.

Após a mistura da base e catalizador e incorporação da carga nas proporções adequadas, o cimento foi gotejado ( $0,05 \pm 0,005$ )ml no centro de uma das placas de vidro usando a seringa graduada, a seguir foi colocada uma segunda placa sobre a primeira e sobre essas a carga com 100g. Após dez minutos do início da manipulação do cimento, retirou-se a carga e mediu-se o diâmetro máximo e mínimo do disco de cimento formado. Se a diferença entre os diâmetros fosse inferior a 1mm, registrava-se a média dessas duas medidas, se fosse maior que 1mm repetia-se o ensaio. O ensaio foi repetido três vezes e o valor do escoamento que foi atribuído para cada cimento foi a média obtida nos três ensaios.

#### **3.3.2. Tempo de trabalho (ISO 6876)**

Definido como o período de tempo a partir da mistura dos componentes, em que é possível manipular o material de forma que apresente características de viscosidade e escoamento adequadas para seu uso. O ensaio para averiguar o tempo de trabalho foi executado seguindo o mesmo protocolo do teste de escoamento, porém repetido em intervalos de tempo maiores entre a manipulação e o tempo de presa. Quando o diâmetro do corpo de prova fosse 10% menor que o do cimento recém manipulado o tempo de trabalho estava estabelecido. O valor atribuído ao tempo de trabalho foi calculado pela média dos valores obtidos nas três repetições do teste.

### **3.3.3 Tempo de presa (ISO 6876)**

Para a determinação do tempo de presa foram necessários: estufa, com temperatura constante de  $(37\pm 1)$  °C e umidade relativa não inferior a 95%; endentador, de formato cilíndrico com massa de  $(100\pm 0,5)$  g com a ponteira medindo no mínimo 5mm e uma terminação plana de diâmetro  $(2\pm 0,1)$  mm; matriz de silicona de adição, com um diâmetro de 10mm e 1mm de espessura; bloco metálico, com dimensões mínimas de 8mm x 20mm x 10mm acondicionado a  $(37\pm 1)$  °C por, pelo menos, uma hora e laje de vidro plana, com aproximadamente 1mm de espessura. A matriz de silicona de adição foi mantida em temperatura constante de 37°C e umidade relativa de 95%, por 24 horas.

A matriz de silicona foi preenchida com o cimento endodôntico recém espatulado. Foram feitas endentações perpendicularmente à superfície do cimento (medindo 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) a cada 5 minutos, tomando o cuidado de limpar a ponta a cada

endentação, até que não se pudesse perceber marcas no corpo de prova. O tempo até que isto acontecesse, desde o final do tempo de mistura, determina o tempo de presa.

#### **3.3.4. Espessura de película (ISO 6876)**

Foram necessários para realização do ensaio de espessura de película: duas placas de vidro quadradas, com espessura de 5mm e área de contato de aproximadamente  $(200\pm 10)\text{mm}^2$ ; dispositivo de carga de  $(150\pm 3)\text{N}$  e micrômetro com acurácia de  $1\mu\text{m}$ .

O cimento foi manipulado e 1g foi dispensado no centro da placa de vidro. Após a colocação do cimento sobre a placa, este foi recoberto com outra placa com as mesmas dimensões. Após  $(180\pm 10)$  s do início da mistura do cimento, foi aplicada uma carga de  $(150\pm 3)$  N sobre a placa superior.

Certificando-se de que o cimento recobriu a placa completamente, após 10 minutos do início da mistura do cimento, foi medida a espessura do conjunto formado pelas duas placas e o filme de cimento, usando um micrômetro com acurácia de  $1\mu\text{m}$ . A espessura de cimento foi definida pela diferença de espessura das placas com e sem o cimento, ou seja, foi medida a espessura do conjunto placas antes de colocar o cimento e após e, por subtração, obteve-se a espessura de película do cimento. Foram feitas três repetições. A ISO 6876 <sup>8</sup> exige uma espessura de filme não superior a  $50\mu\text{m}$ .

### 3.3.5. Alteração dimensional (ISO 6876)

Foram necessários para realização do ensaio de alteração dimensional: três matrizes cilíndricas de aço inoxidável de diâmetro interno 6mm e comprimento 12mm; seis placas de vidro de 25x75x1mm; lâminas de polietileno de 50±30mm; três grampos em “c” de 25mm; estufa, com temperatura constante de (37±1) °C e umidade relativa não inferior a 95% e micrômetro com acurácia de 1µm.

Foi colocada uma lâmina de polietileno sobre uma placa de vidro e sobre esse conjunto, a matriz, que foi preenchida com 2g do cimento. A seguir a parte superior da matriz foi pressionada com uma placa de vidro revestida com lâmina de polietileno. O conjunto foi mantido em posição utilizando-se um grampo em formato de “c” e após 5min do início da mistura transferiu-se o conjunto para um ambiente com umidade relativa superior a 95% e uma temperatura de 37°C, por um período três vezes maior que o tempo de presa definido para o material. Em seguida, o corpo de prova foi removido da matriz, sendo submetido ao acabamento e polimento com lixa para acabamento sem corte e, sua altura, aferida com micrômetro.

A seguir, os corpos de prova foram armazenados em água destilada a (37±1) °C, por 30 dias. Após este período de tempo, foi feita uma nova leitura da altura com um instrumento de medição com acurácia de 1 µm, que não promovesse uma força maior do que 0,1N.

A variação do comprimento do corpo de prova, antes e depois da armazenagem, expressa em porcentagem, foi calculada. Os testes foram repetidos três vezes e a média das três repetições foi considerada a

alteração dimensional (%), que, de acordo com a ISO 6876<sup>8</sup>, não deve exceder 1,0% de contração ou 0,1% de expansão.

### **3.3.6. Sorção e Solubilidade (ISO 4049)**

O ensaio de sorção e solubilidade foi realizado conforme a norma ISO 4049 – Polymer-based filling, restorative and luting materials<sup>19</sup>, para materiais resinosos de uso restaurador, uma vez que o material em questão é resinoso.

Foram confeccionados cinco corpos de prova medindo  $(10\pm 0,1)$  mm de diâmetro e  $(1,0\pm 0,1)$  mm de espessura com o auxílio de uma matriz de silicona de adição. Após o acabamento e regularização dos corpos de prova, estes foram levados a um dessecador e mantidos em estufa a uma temperatura constante de  $(37\pm 1)$  °C. Após 22 horas os corpos de prova foram removidos e levados a um segundo dessecador e foram mantidos a  $(23\pm 1)$  °C, por 2 horas. A seguir foi determinada a massa destes em balança de precisão de  $\pm 0,1$  mg. Este ciclo foi repetido até que o corpo de prova apresentasse uma massa constante,  $m_1$ , com uma variação não maior do que 0,1 mg em um período de 24 horas. Após a obtenção da massa seca ( $m_1$ ), foram feitas duas medições de diâmetro perpendiculares entre si e cinco medições de espessura, sendo uma no centro e quatro em intervalos equidistantes da circunferência. A área dos corpos de prova foi calculada em milímetros quadrado utilizando a média dos diâmetros, a espessura média também foi aferida, para então ser calculado o volume de cada corpo de prova, em milímetros cúbico.

Frascos identificados com a concentração e o tipo de sal de bismuto foram utilizados para armazenagem dos corpos de prova. Cada corpo de

prova foi imerso em 10 ml de água destilada e mantido a uma temperatura constante de  $(37\pm 1)$  °C, por 7 dias. Após 7 dias, cada corpo de prova foi removido e lavado, agitado ao ar por 15 segundos e após 1 minuto da sua remoção da água, foi determinada a sua massa. Este valor foi tido como massa úmida,  $m_2$ .

Após a obtenção da  $m_2$ , os corpos de prova passaram pelos mesmos procedimentos para obtenção da massa constante ( $m_1$ ). A massa obtida assim foi determinada como  $m_3$ .

Para o cálculo da sorção foi utilizada a fórmula:

$$W_{sp} = [(m_2 - m_3)/V]$$

E para o cálculo da solubilidade a fórmula:

$$W_{sl} = [(m_1 - m_3)/V]$$

Os valores de sorção não devem exceder  $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ , e de solubilidade  $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$  para aprovação pela ISO 4049<sup>19</sup>.

### **3.3.7. Radiopacidade (ISO 6876)**

Para a realização do ensaio de radiopacidade foram utilizados: matriz de aço inoxidável em formato de anel com um diâmetro interno de  $(10\pm 0,1)$  mm e altura  $(1\pm 0,01)$  mm; aparelho radiográfico com  $(65\pm 5)$  kV; placas de fósforo de Sistema Digital (VistaScan, Dürr Dental GmbH & CO. KG, Bietigheim-Bissingen, Germany); escala de alumínio graduada de 0,5mm a 9,0mm, com intervalos de 0,5mm medindo 50mm de comprimento x 20mm de espessura e com uma pureza de 98% de alumínio, podendo conter no máximo 0,1% de cobre e 1% de ferro e um



medidor de densidade óptica (PhotoShop, Adobe Systems Incorporated, CA, USA).

A matriz em aço inoxidável com formato de anel foi preenchida com o cimento endodôntico experimental e em seguida pressionada, com uma carga padrão de 100g, com o objetivo de obter-se um corpo de prova de 1mm de espessura. O corpo de prova foi posicionado no centro da placa de fósforo adjacente à escala de alumínio graduada e irradiado com o aparelho emissor de raios-X a 70kV e 8 mA, por 0,6s de exposição e com uma distância focal de 400mm. As imagens foram salvas em formato TIFF para maior compressão de dados e conseqüentemente melhor resolução para então serem analisadas com o software PhotoShop por meio da ferramenta “histograma”, onde estabeleceram-se os níveis de cinza em uma escala de 0-256. As médias e desvio padrão dos níveis de cinza (densidade de pixels) entre os corpos de prova e a escala de alumínio foram obtidas de uma área padrão de 2mm<sup>2</sup>.

O ensaio foi realizado em cinco corpos de prova e a radiopacidade equivalente foi expressada em milímetros de alumínio. A radiopacidade do cimento endodôntico deve ser superior a 3mm de alumínio para ser aprovado pela ISO 6876<sup>8</sup>.

### **3.4 Citotoxicidade (ISO 10993-1 e ISO 7405:2008)**

O ensaio de citotoxicidade foi baseado no trabalho de Rubinstein et al, 1990<sup>17</sup> com algumas modificações. A análise da viabilidade celular foi realizada de acordo com a ISO 10993-5 utilizando células mononucleares obtidas a partir de sangue periférico humano. Para cada cimento experimental foram usadas  $5 \times 10^5$  células em 150 µl de Dulbecco's

Modified Eagle's Medium (DMEM) (Sigma) com HEPES (Sigma) (free acid, 2.5–3.7 g/l) - HDMEM suplementado com 10% de soro fetal bovino (Cultilab, Sao Paulo, Brazil). As células foram colocadas em contato com os corpos de prova e mantidas a 37 °C com umidade atmosférica de 5% de CO<sub>2</sub> por 72 horas. Como controle negativo foi usado apenas HDMEM com a mesma quantidade de células nos grupos teste. A taxa de células viáveis foi quantificada com o teste de (3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5- brometo de difenil tetrazolium) MTT após 24h e 48h de contato das células com os corpos de prova. A análise foi mensurada por colorimetria utilizando o espectrofotômetro Multiskan EX Microplate Reader (Labsystems, USA) em absorbância de 540 nm.

### **3.5 Análise dos resultados**

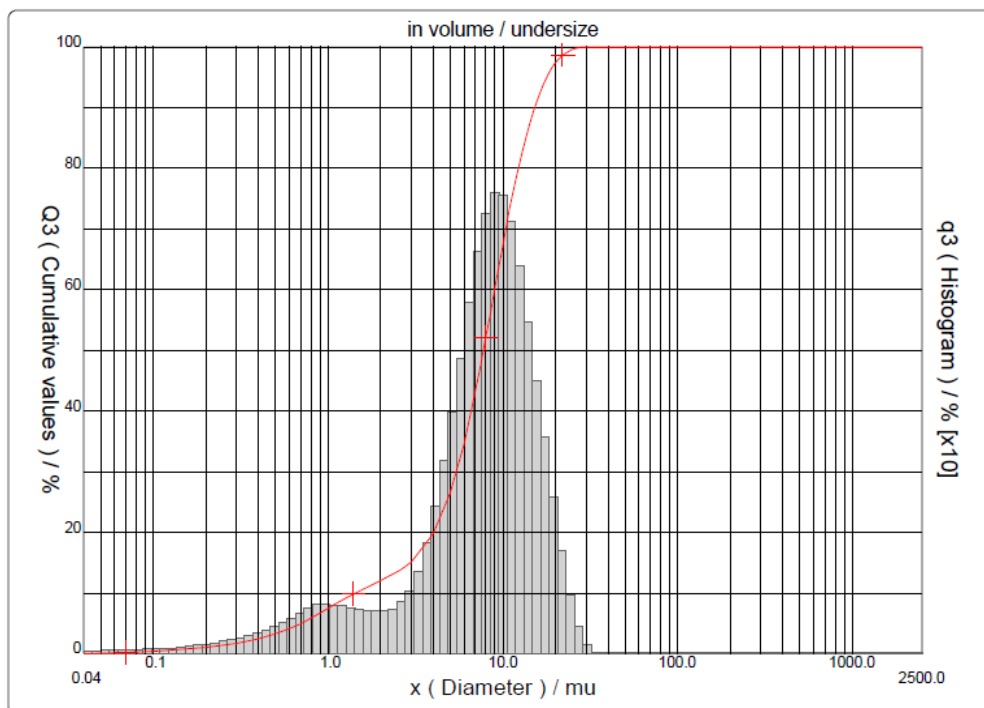
Inicialmente os resultados foram comparados com os valores requeridos pelas normas. Complementarmente os resultados também foram submetidos à análise estatística. A normalidade dos valores foi verificada com o teste Kolmogorof-Smirnov. O teste demonstrou que a distribuição dos dados era normal. Por consequência, o teste estatístico escolhido foi ANOVA de duas vias (tipo e proporção de sais de bismuto). Após, foi aplicado o teste de comparações múltiplas de Tukey. O nível de significância foi de 5% para todos os testes.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

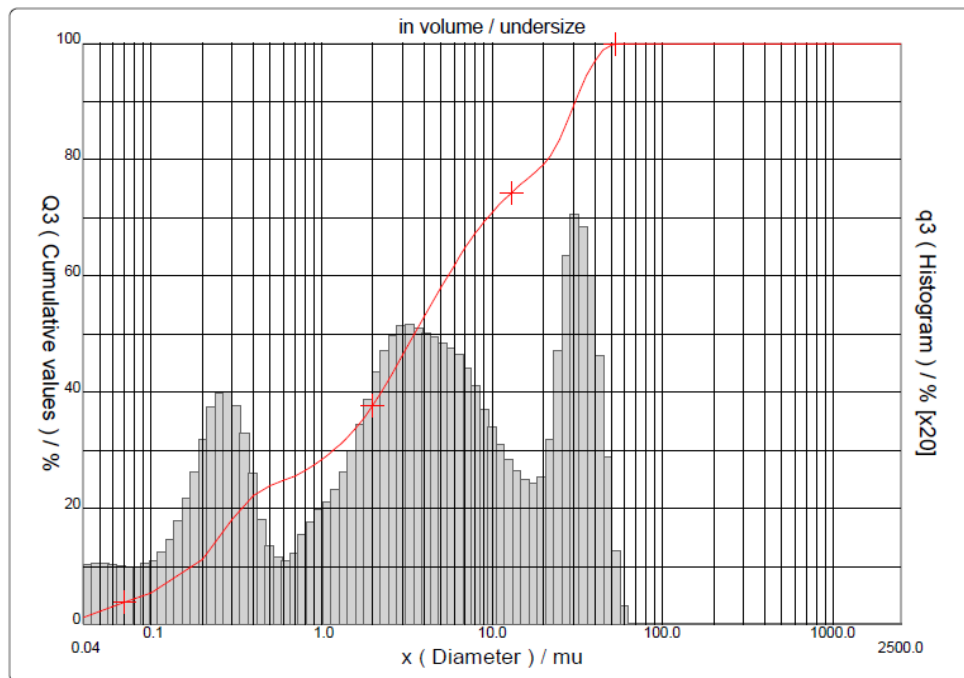
### 4.1 Granulometria dos sais de bismuto.

Os gráficos 1, 2 e 3 apresentam a granulometria das partículas dos sais de bismuto (SN, SS, SC). O subcarbonato de bismuto (SC) apresenta um tamanho médio de partícula de 18,72  $\mu\text{m}$ , contrastando com os grupos de subnitrito (SN) e subsalicilato de bismuto (SS), que apresentam um tamanho médio de partícula com valor 8,33  $\mu\text{m}$  e 9,61  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

**Gráfico 1. Granulometria do subnitrito de bismuto (SN).**

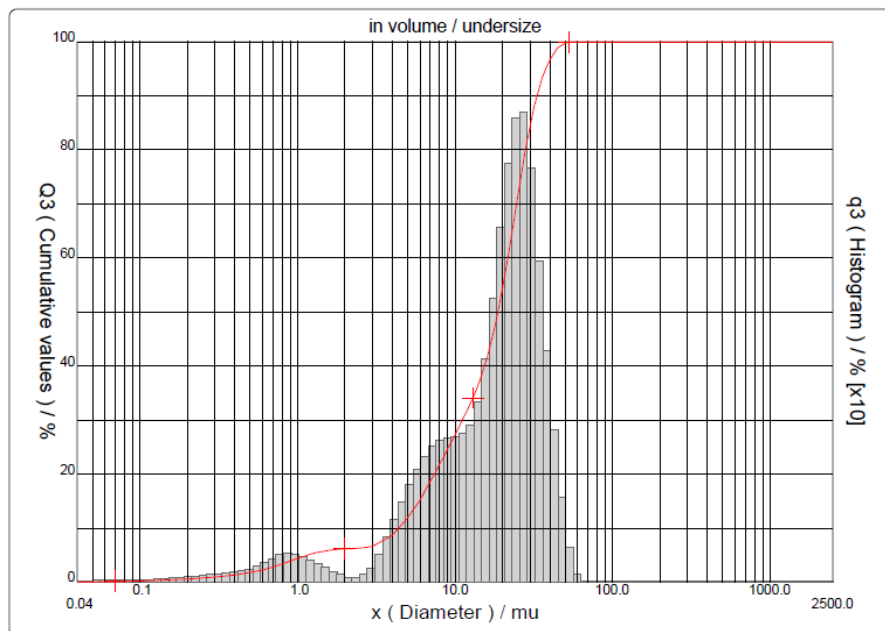


**Gráfico 2.** Granulometria do subsalicilato de bismuto (SS).



Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 187	
Diameter at 10%	: 0.17	mu
Diameter at 50%	: 3.50	mu
Diameter at 90%	: 30.96	mu
Mean diameter	: 9.61	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/4	
SOP	: Padrão Acil	

**Gráfico 3.** Granulometria do subcarbonato de bismuto (SC).



Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 119	
Diameter at 10%	: 4.38	mu
Diameter at 50%	: 18.77	mu
Diameter at 90%	: 33.42	mu
Mean diameter	: 18.72	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/4	
SOP	: Padrão Acil	

## 4.2 Escoamento

A tabela 1 apresenta os resultados do escoamento dos diferentes grupos de cimento experimental. Analisando genericamente os dados da Tabela 1, observa-se um comportamento de redução numérica, nem sempre estatisticamente significativa, dos valores de escoamento conforme aumenta a incorporação de carga na matriz resinosa, independentemente do tipo de sal de bismuto adicionado.

**Tabela 1.** Escoamento (mm) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

	20%	40%	60%	80%	100%	120%
<b>SN</b>	31,55 (1,41) Aa	24,78(1,32) Ab	23,89(0,71) Ac	23,40(0,41) Ac	22,15(0,13) Ad	20,39(0,03) Ae
<b>SS</b>	21,72(0,36) Ca	20,90(0,84) Ba	18,69(0,54) Bb	17,16(0,43) Bbc	16,30(0,55) Bc	15,13(0,37) Ccd
<b>SC</b>	23,25(0,37) Ba	22,15(1,07) Ba	18,52(0,13) Bbc	17,19(0,37) Bbc	17,08(0,26) Bcd	16,77(0,13) Bde

(P<0.05)

\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas.

A ISO 6876 <sup>8</sup> exige uma medida mínima de 20mm no diâmetro do disco utilizado no teste de escoamento. Os grupos com adição de subnitrato, independentemente da concentração de carga, atenderam à norma. Os grupos com adição de subsalicilato e subcarbonato com concentração de carga até 40%, em massa, atenderam à norma.

De acordo com a tabela 1, comparando os grupos SN, SS e SC, tanto na concentração de 20% como 40%, mesmo atendendo a norma, o grupo SN sempre apresentou escoamento estatisticamente superior aos demais.

Ao analisar os dados de escoamento e os valores de tamanho médio das partículas, não é possível identificar uma relação entre o tamanho de partícula e o escoamento diferindo dos achados de Branstetter e Von Frahofer <sup>21</sup> que encontraram que o tamanho de partícula da carga

inorgânica influencia de forma inversamente proporcional o valor do escoamento encontrado nos cimentos endodônticos. Porém, no presente estudo, o escoamento dos grupos com adição de subcarbonato de bismuto, sal com maior tamanho médio de partículas, possui valor de escoamento maior do que os grupos com a adição de subsalicilato de bismuto nas concentrações de 20% e 120%, nas outras concentrações não há diferença significativa. Todavia, a relação de proporcionalidade entre o tamanho médio de partículas e o escoamento <sup>19</sup> se mantém quando comparados os grupos com adição de subnitrato (8,33 MICROMETROmu) e subcarbonato de bismuto (18,72 mu). Baseado nos dados obtidos infere-se que as características físicas do subsalicilato de bismuto não são suficientes para explicar a interação do sal com a matriz resinosa. Possivelmente, há uma interação química entre a resina epóxica e o radical hidróxi do sal, que poderia explicar a formação de uma mistura mais viscosa, interferindo nas propriedades físicas do material e gerando a discrepância dos resultados quando comparado aos demais grupos.

#### **4.3 Tempo de trabalho**

Os resultados do tempo de trabalho seguem comportamento semelhante aos resultados do escoamento.

Tabela 2. Tempo de trabalho (min) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

	20%	40%	60%	80%	100%	120%
SN	55,33(2,08) Ba	56,67(4,04) Ab	51,33(2,89) Ab	40,33(2,52) Bc	34,67(1,15) Bd	32,67(2,31) Bd
SS	53,33(1,15) Ba	48,33(1,15) Ba	48,67(1,15) Ba	40,33(1,15) Bb	32,00(1,73) Bc	25,67(1,15) Cd
SC	64,33(1,15) Aa	56,67(2,08) Ab	51,33(1,53) Ac	51,67(3,21) Ac	48,33(3,06) Ac	44,67(2,08) Ad

(P<0.05)

\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas.

A ISO 6876<sup>8</sup> não possui critério definido de avaliação para o ensaio de tempo de trabalho, porém explicita que o presente ensaio é utilizado para cimentos em que o fabricante informa um tempo de trabalho menor do que 30 minutos. Nestes casos, o tempo de trabalho não deve ser inferior a 90% do que foi informado pelo fabricante. Com exceção da formulação com 120% de subsalicilato de bismuto, todas as formulações ultrapassaram o tempo de 30 minutos, indicando um tempo de trabalho adequado à prática clínica. O maior tempo de trabalho foi de 64,33 min (SC 20%) que se mostrou estatisticamente superior ao SS e SN nas mesmas concentrações.

#### 4.4 Tempo de presa.

A tabela 3 apresenta os valores em horas do tempo de presa dos cimentos experimentais.

**Tabela 3.** Tempo de presa (h) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em



massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

	20%	40%	60%	80%	100%	120%
SN	06:58(0:40) Aa	06:55(0:24) Aa	06:51(0:26) Aa	06:40(0:25) Aa	06:33(0:20) Aa	05:57(0:15) Aab
SS	06:35(0:27) Aa	06:31(0:15) Aa	06:15(0:18) Aa	05:25(0:20) Bb	04:17(0:17) Bc	03:51(0:12) Bc
SC	07:05(0:55) Aa	06:57(0:47) Aab	06:45(0:30) Aab	06:31(0:23) Aab	06:12(0:25) Ab	05:59(0:18) Ab

(P<0.05)

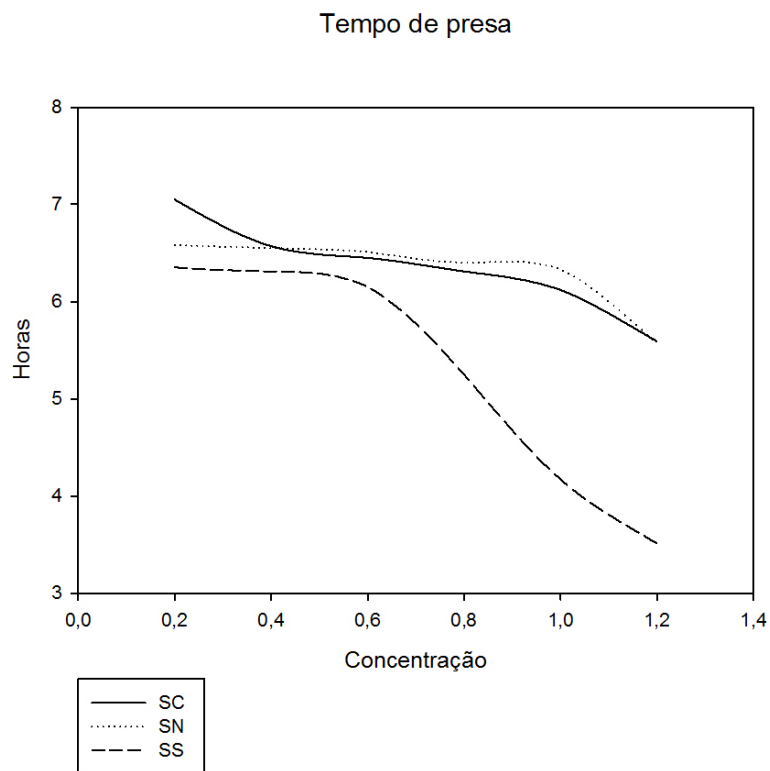
\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas.

A ISO 6876<sup>8</sup> determina que para os cimentos com presa até 30 minutos, quando executado o teste conforme a norma, o tempo não deverá ultrapassar 110% do tempo informado. Conforme os dados descritos na tabela 3, pode-se perceber que este caso não se aplica a nenhuma formulação dos cimentos deste estudo, pois tem tempo de presa maior do que 30 min.

Para os cimentos que não se enquadram neste tempo de presa, não há um critério estabelecido. Conforme a ISO 6876<sup>8</sup>, “para cimentos com tempo de presa maior do que 30 minutos, e acima de 72 horas, para os quais o fabricante estabelece um tempo determinado, o tempo de presa mensurado deve ser acerca do estabelecido pelo fabricante”. Comparando o tempo de presa dos cimentos experimentais deste trabalho aos cimentos comerciais de base epóxica mais comumente utilizados, percebe-se um tempo de presa menor em relação aos comerciais que variam desde 955 (15h55min) minutos<sup>23</sup> até 500 minutos (8h20min)<sup>24,25</sup>.

**Gráfico 4.** Tempo de presa (h) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em

massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).



O gráfico 4 ilustra que os cimentos com SN e SC tem um comportamento semelhante, conforme dados da tabela 3 que mostra que não há diferença entre os dois grupos quando na mesma concentração. O mesmo acontece em relação ao SS até a concentração de 60%. A partir da adição de 80% de subsalicilato de bismuto percebe-se uma redução estatisticamente significativa no tempo de presa, em relação aos grupos SC e SN, quando são comparadas as mesmas concentrações.

#### 4.5 Espessura de película

A tabela 4 apresenta a espessura de película em  $\mu\text{m}$  dos cimentos experimentais.

**Tabela 4.** Espessura de película ( $\mu\text{m}$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

	20%	40%	60%	80%	100%	120%
<b>SN</b>	13,3(5,8) Ca	23,3(5,8) Ca	23,3(5,8) Ca	40(10) Cab	60(10) Cb	63,3(5,8) Cb
<b>SS</b>	113(20,8) Aa	173(15,3) Ab	223(20,8) Ac	333(11,5) Ad	400(20) Ae	483(20,8) Af
<b>SC</b>	43,3(11,5) Ba	50(10) Ba	63,3(5,8) Bab	70(10) Bb	93,3(11,5) Bbc	113,3(15,3) Bc

(P<0.05)

\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas.

A espessura de película é fator mandatário para que o cimento promova um bom molhamento da superfície dentinária no canal e preencha as zonas onde eventualmente o tratamento químico-mecânico não foi tão eficaz. Não é à toa que a ISO 6876<sup>8</sup> determina que o valor da espessura de película não deve exceder 50  $\mu\text{m}$ . Na tabela 4, observa-se que nos cimentos com adição de subnitrato de bismuto a espessura de película atendeu à norma até a adição de 80% do sal na proporção, em massa. Nos cimentos com adição de subcarbonato de bismuto percebe-se a adequação à norma somente dos grupos com 20 e 40% de adição. Porém, nenhuma formulação dos grupos com adição de subsalicilato de bismuto, atendeu à especificação da ISO 6876<sup>8</sup>. É válido ressaltar que a ISO 6876<sup>8</sup> apresenta requisitos para espessura de película de cimentos de base aquosa. Cimentos de base aquosa têm naturalmente um escoamento e molhamento maior devido à sua viscosidade diminuída<sup>23</sup>, o que lhes proporciona consequentemente uma espessura de película menor.

#### 4.6 Alteração dimensional

A tabela 5 apresenta os dados de alteração dimensional expressos em porcentagem da variação de altura.

**Tabela 5.** Alteração dimensional (%) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%;40%;60%;80%;100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

	20%	40%	60%	80%	100%	120%
<b>SN</b>	-0,14(0,02) Aa	-0,31(0,02) Ab	-0,34(0,04) Bb	-0,32(0,05) Cb	-0,25(0,07) Bb	#
<b>SS</b>	-0,14(0,02) Aa	-0,31(0,14) Ab	-0,57(0,06) Ac	-0,75(0,04) Ad	#	#
<b>SC</b>	-0,20(0,02) Aa	-0,30(0,08) Aab	-0,39(0,06) Bbc	-0,46(0,04) Bc	-0,57(0,06) Ac	#

. (P<0.05)

\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas. Células com a representação # indicam a impossibilidade de execução do teste.

A alteração dimensional é fator fundamental para que a massa obturadora não sofra distorções severas após sua inserção no canal dentinário. A estabilidade dimensional contribui para a redução da percolação de fluidos no canal, aumentando a probabilidade do sucesso clínico da obturação. Foram encontrados poucos estudos recentes avaliando a alteração dimensional, devido à grande quantidade de cimento dispendido no ensaio <sup>24</sup>, o que dificulta uma comparação dos resultados deste trabalho com os valores de marcas comerciais. A ISO 6876 <sup>8</sup> determina que o cimento endodôntico não deve contrair mais de 1% nem expandir mais do que 0,1%, a fim de evitar a criação de lacunas entre o cimento e as paredes do canal. Analisando a tabela 5, percebe-se

que não foi possível avaliar os três grupos com 120% e o grupo SS com 100% de agente de carga devido à desintegração dos corpos de prova. Quanto aos demais grupos, todos mostraram contração e foram aprovados nos critérios da ISO 6876 <sup>8</sup>, fator este que provavelmente se deve ao fato de se tratar de cimentos resinosos.

No grupo SN somente a concentração de 20% foi estatisticamente diferente das demais concentrações. No grupo SS todas as concentrações diferiram entre si. Já nos grupos SC a concentração de 20% não foi diferente de 40% que não foi diferente de 60%, que por sua vez não foi diferente de 80% e 100% ( $p < 0,05$ ).

#### 4.7 Sorção e solubilidade.

As tabelas 6 e 7 representam os valores de sorção e solubilidade, respectivamente, em  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ .

**Tabela 6.** Sorção ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrito de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto

	20%	40%	60%	80%	100%	120%
<b>SN</b>	35,67(7,43) Aa	42,02(5,37) Aa	64,64(7,83) Ab	81,76(9,74) Ac	68,05(2,88) Ac	53,14(3,25) Ad
<b>SS</b>	33,85(4,81) Aa	44,02(6,42) Aa	59,12(9,67) Ab	69,55(5,36) Bb	123,17(7,36) Bc	177,90(15,22) Bd
<b>SC</b>	34,85(3,48) Aa	37,66(4,29) Aa	45,14(11,62) Bab	56,04(3,12) Cb	88,76(4,70) Cc	109,85(14,04) Cd

(SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

( $P < 0.05$ )

\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas.

**Tabela 7.** Solubilidade ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

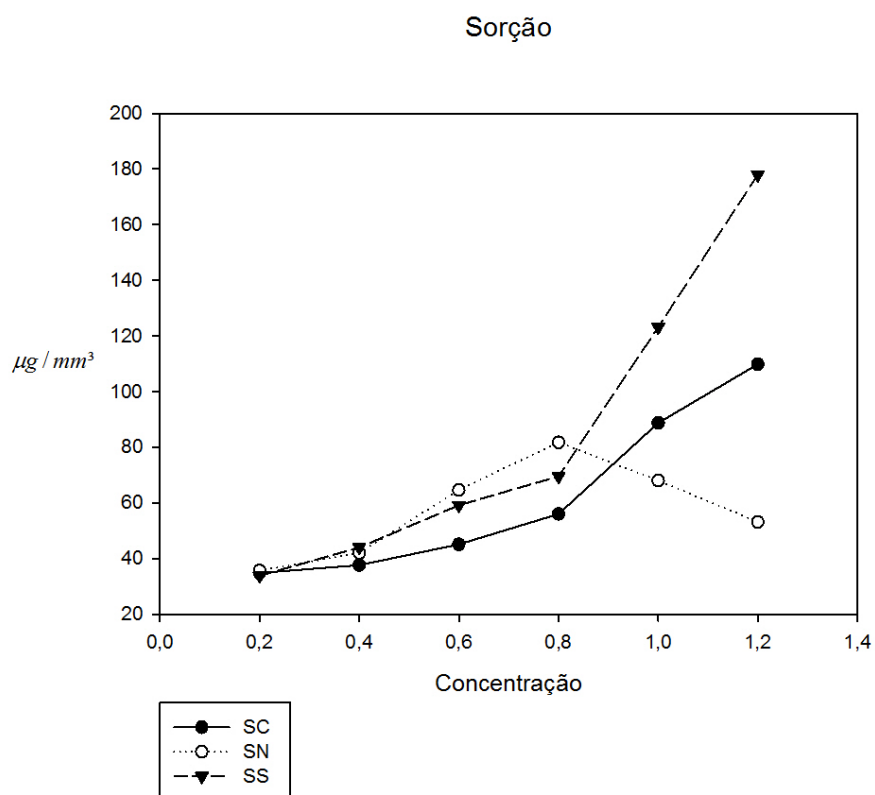
	20%	40%	60%	80%	100%	120%
<b>SN</b>	16,50 (4,37) Aa	16,23(4,75) Aa	13,09(6,26) Bab	7,84(5,49) Ab	3,04(0,67) Bb	3,21(1,57) Ab
<b>SS</b>	13,19(6,33) Aa	18,40(5,05) Aab	22,96(1,15) Ab	23,62(6,01) Bb	21,47(2,83) Ab	39,45(3,23) Bc
<b>SC</b>	13,78 (2,15) Aa	11,02(1,80) BCa	11,23(4,87) Ba	11,42(2,58)Aa	15,67(5,24) Aab	21,53(6,20) Cb

(P<0.05)

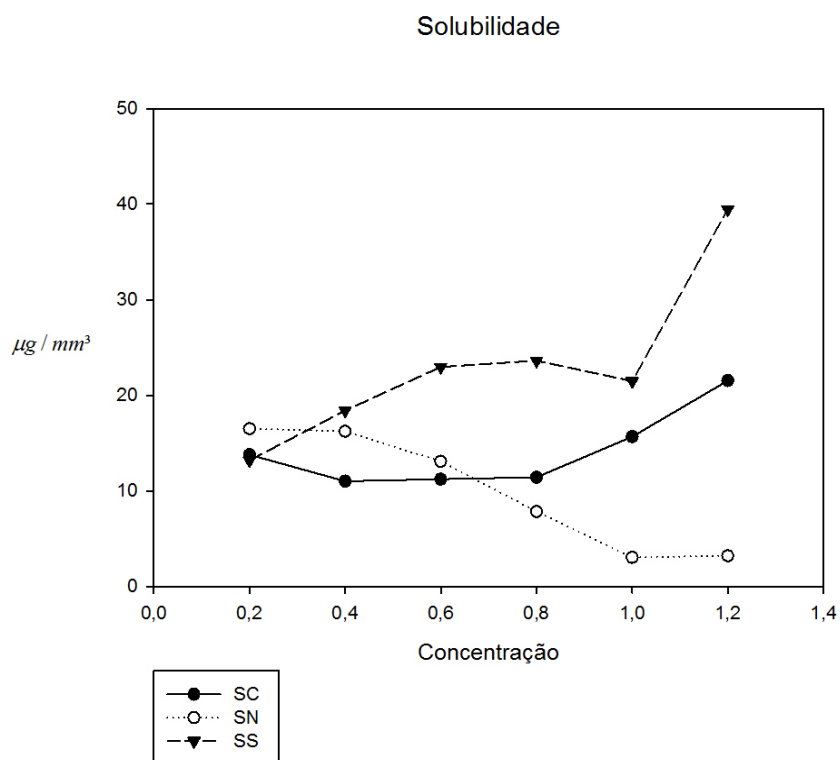
\*Letras maiúsculas diferentes representam diferença estatística nas colunas. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística nas linhas.

Os ensaios de sorção e solubilidade foram executados conforme as normas ISO 4049<sup>19</sup>, para resinas com finalidades restauradoras. Isto devido à limitação já discutida de a ISO 6876<sup>8</sup> ter sido redigida visando cimentos de base aquosa. A ISO 4049<sup>19</sup> determina que para ser aprovado, o material resinoso não pode ter sorção maior do que  $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ , nem solubilidade superior a  $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ . Recorrendo à literatura, observam-se estudos com resultados divergentes<sup>22,25</sup>, não parecendo haver uma convergência para algum valor de sorção e solubilidade ideal e muito menos para um método específico. Materiais de base aquosa apresentam menor estabilidade do que materiais resinosos<sup>11, 13</sup>, fazendo com que a norma para estes materiais tenha parâmetros mais tolerantes para a sorção e solubilidade. Através dos gráficos 5 e 6 é possível visualizar o comportamento dos grupos quanto à sorção e solubilidade.

**Gráfico 5.** Sorção ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).



**Gráfico 6.** Solubilidade ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).



É importante destacar que mesmo não atendendo os requisitos de sorção e solubilidade da ISO 4049<sup>19</sup>, os grupos com a adição de subnitrato de bismuto apresentam um comportamento diferente dos demais grupos que, a partir de 80% aumentaram significativamente a sorção. Quanto à solubilidade observa-se comportamento semelhante. Esta particularidade pode ser devido à estruturação química do subnitrato de bismuto e sua interação com a matriz resinosa. Desde a adição das concentrações mais baixas pode-se perceber que o sal se dissolve com maior facilidade na

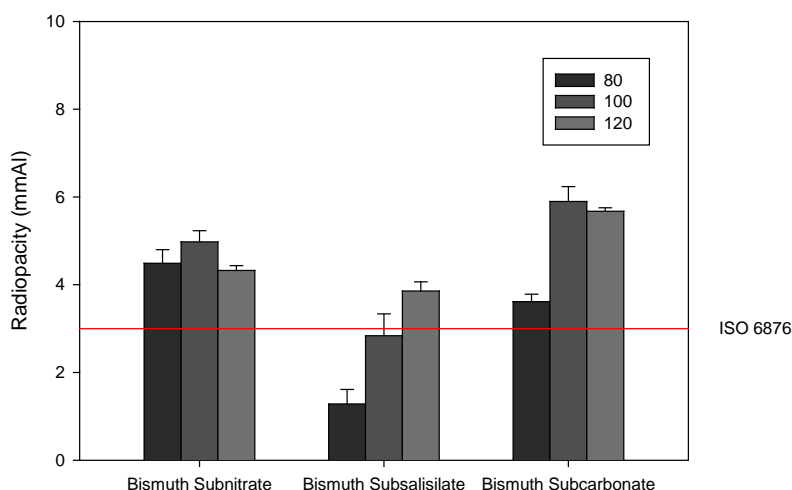


matriz, formando uma mistura com menos dispersão de fases do que as misturas com subcarbonato e subsalicilato de bismuto. Quando comparados os três sais de bismuto, o subnitrato tende a ter suas propriedades de alteração dimensional, sorção e solubilidade melhoradas, talvez devido à melhor dispersão observada da carga na matriz epóxica, aumentando a resistência à degradação em água.

#### 4.8 Radiopacidade.

O gráfico 7 apresenta a radiopacidade dos cimentos experimentais.

**Gráfico 7.** Radiopacidade, (mmAl) dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição 80%, 100% e 120% em massa dos sais de subnitrato de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).



5

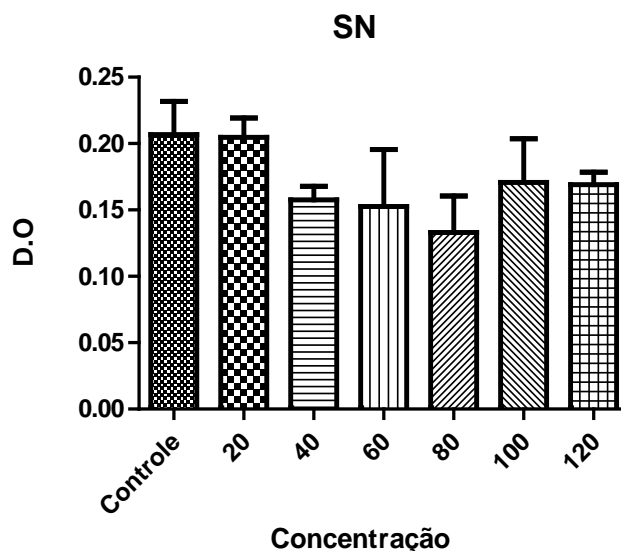
Segundo a ISO 6876<sup>8</sup>, para um cimento ter radiopacidade adequada, é necessário que apresente uma radiopacidade equivalente à no mínimo 3 milímetros de alumínio. Os grupos com concentrações de 20%, 40% e 60%

não apresentaram radiopacidade adequada em nenhum dos grupos, motivo pelo qual não foram apresentados no gráfico. Nas concentrações a partir de 80%, o subnitrito e o subcarbonato preencheram o requisito da norma.

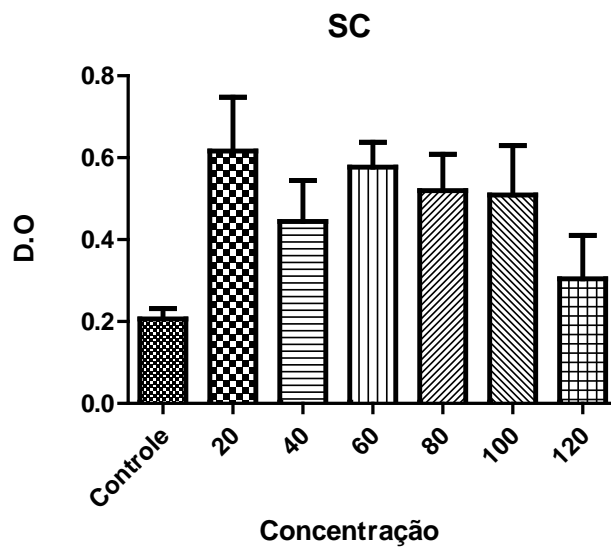
#### 4.9 Citotoxicidade

Os gráficos 8, 9 e 10 apresentam os resultados de citotoxicidade dos cimentos experimentais a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120%, em massa, dos sais de subnitrito de bismuto (SN), subsalicilato de bismuto (SS) e subcarbonato de bismuto (SC).

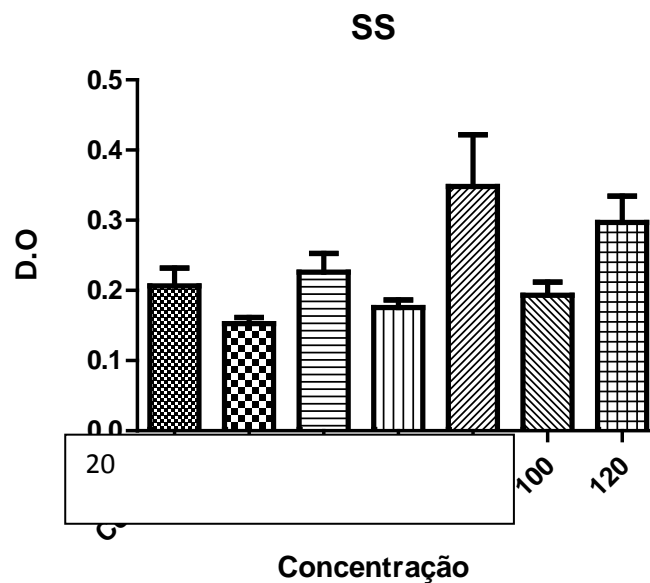
**Gráfico 8.** Citotoxicidade do cimento experimental a base de resina epóxica com adição de 20%, 40%, 60%, 80%, 100% e 120% em massa do sal de subnitrito de bismuto (SN).



**Gráfico 9.** Citotoxicidade do cimento experimental a base de resina epóxica com adição de 20%;40%;60%;80%;100% e 120% em massa do sal de subcarbonato de bismuto (SC).



**Gráfico 10.** Citotoxicidade do cimento experimental a base de resina epóxica com adição de 20%;40%;60%;80%;100% e 120% em massa do sal de subsalicilato de bismuto (SS).



Os três gráficos mostram a comparação do potencial citotóxico das diferentes concentrações de sais de bismutos com o grupo controle. Não há diferença estatística entre estes grupos e o grupo controle. Portanto, os cimentos com adição de carga não induziram gênese e nem necrose nas células do meio, quando comparados ao controle, que foi o meio sem a adição dos cimentos endodônticos.

O risco biológico da inserção de um material estranho em organismos vivos é critério decisório na escolha de materiais para uso em humanos<sup>27</sup>. Eles devem estar adequados às normas técnicas ISO 10993-1<sup>28</sup> e 7405<sup>29</sup>. A agência reguladora de vigilância sanitária brasileira (ANVISA) adota como critérios de classificação de risco a íntima interação que o material inserido fará com o organismo. Pelos critérios da resolução emitida pela própria agência, a RDC 185/01 de 2001<sup>30</sup>, o cimento endodôntico em estudo é classificado como de médio risco devido à sua permanência no organismo permanentemente. A interação do cimento, em sua maior proporção, é com a matéria inorgânica das paredes do

canal. Porém, ele também terá íntimo contato com os tecidos periapicais e está sujeito a extravasamento <sup>31</sup>, justificando um controle rigoroso das alterações citotóxicas que poderia causar. Por se tratar de um metal pesado, o bismuto, assim como outros metais pesados, pode causar intoxicação em altas doses, reforçando assim a preocupação quanto ao potencial citotóxico da sua adição ao cimento endodôntico <sup>32</sup>.

Considerando o rigor da ISO 6876 - Dental Root Canal Sealing Materials <sup>8</sup> a única formulação que atende plenamente a todos os requisitos (escoamento, tempo de trabalho, tempo de presa, espessura de película, alteração dimensional e radiopacidade) é a formulação de resina epóxica com 80% de adição de subnitrato de bismuto, em massa. Cabe ressaltar que a norma para cimentos endodônticos vigente <sup>8</sup>, é de 2001, quando a maioria dos cimentos comercializados eram verdadeiros cimentos, ou seja, de base aquosa. A crescente utilização de cimentos a base de resina, talvez faça com que a referida norma seja revisada e adequada às inovações apresentadas, sofrendo flexibilização. Mesmo que só um grupo tenha se enquadrado completamente à norma, foi realizada a análise estatística para permitir comparação entre os grupos para aumentar a vida útil deste trabalho, considerando uma eventual atualização da norma. Sendo assim, é possível que outras combinações além dos cimentos com 80% de subnitrato de bismuto tenham potencialidade inovadora no desenvolvimento de cimentos endodônticos.

## **CONCLUSÃO**

Com base nos resultados deste trabalho é lícito concluir que os cimentos a base de resina epóxica com adição de subnitrato e subcarbonato de bismuto mostraram-se promissores ao uso clínico-odontológico com a vantagem de que o subnitrato de bismuto já é usado na área médica, devido à sua capacidade antimicrobiana.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

As formulações de cimentos endodônticos experimentais que apresentaram potencialidade para uso clínico devem ser mais profundamente estudadas. A realização de análises de união mecânica do cimento com as paredes dentinárias poderia fornecer informações sobre o desempenho do material quando em boca. Uma análise biológica aprofundada poderia ser feita por meio de um ensaio de genotoxicidade, que permitiria avaliar não só quantitativamente o efeito do material sobre organismos vivos, mas também qualitativamente, demonstrando se o cimento é capaz de afetar geneticamente os organismos com os quais foi posto em contato.

Outra análise pertinente também seria a de espectroscopia Raman ou de infravermelho a fim de analisar as possíveis reações químicas dos sais de bismutos com a matriz resinosa. O processo de polimerização da resina epóxica pode ocorrer por duas vias, simultaneamente, a não catalisada e a autocatalisada. Todavia, em termos gerais, quando aminas primárias são utilizadas, a reação consiste na abertura dos anéis epóxicos pelo grupo reativo amina, gerando aminas secundárias e hidroxilas. Subsequentemente, as aminas secundárias podem reagir com os anéis epóxicos ao mesmo tempo das primárias e gerar aminas terciárias e mais hidroxilas. Dessa forma, na medida em que o processo de polimerização vai ocorrendo há um incremento de hidroxilas às expensas de grupos epóxi e a concentração de aminas primárias continuará decrescendo. Estas alterações podem ser detectadas pela espectroscopia através dos picos conhecidos de cada grupamento químicos<sup>36</sup>. Feitas estas análises

mais aprofundadas, a expectativa é de que o cimento possa alcançar o mercado de produtos odontológicos.

O presente trabalho deverá ser convertido em artigo e submetido à publicação.



## REFERÊNCIAS

1. Schwartz, R.S., *Adhesive dentistry and endodontics. Part 2: bonding in the root canal system-the promise and the problems: a review*. J Endod, 2006. **32**(12): p. 1125-34.
2. Kim, Y.K., Grandini, S., Ames, J. M., Gu, L., Kim, S. K., Pashley, D. H., et al., *Critical review on methacrylate resin-based root canal sealers*. J Endod, 2010. **36**(3): p. 383-99.
3. Ungor, M., E.O. Onay, and H. Orucoglu, *Push-out bond strengths: the Epiphany-Resilon endodontic obturation system compared with different pairings of Epiphany, Resilon, AH Plus and gutta-percha*. Int Endod J, 2006. **39**(8): p. 643-7.
4. Zicari, F., Couthino, E., Munck, J.D., Poitevin, A., Scotti, R., Naert, I., et al., *Bonding effectiveness and sealing ability of fiber-post bonding*. Dent Mater, 2008. **24**(7): p. 967-77.
5. Gettleman, B.H., H.H. Messer, and M.E. ElDeeb, *Adhesion of sealer cements to dentin with and without the smear layer*. J Endod, 1991. **17**(1): p. 15-20.
6. Duarte, M.A., Ordinola-Zapata, R., Bernardes, R.A., Bramante, C.M., Bernardineli, N., Garcia, R.B., et al., *Influence of calcium hydroxide association on the physical properties of AH Plus*. J Endod, 2010. **36**(6): p. 1048-51.
7. Shah, P.M., Chong, B.S., Sidhu, S.K., Ford, T.R., *Radiopacity of potential root-end filling materials*. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 1996. **81**(4): p. 476-9.
8. Organization, International Standardization, *ISO 6876:2001 - Dental Root Canal Sealing Materials*. 2001.
9. Kondo, Y., *Citrate enhances the protective effect of orally administered bismuth subnitrate against the nephrotoxicity of cis -diamminedichloroplatinum*. Cancer Chemother Pharmacol 2004; **53**: 33–38.
10. Hopkins J. 1997. *Current FDA-approved treatments for Helicobacter pylori and the FDA approval process*. Gastroenterology **113**: S126–S130.
11. Malfertheiner P, Mégraud, F., O'Morain, C., Hungin, A.P., Jones, R., Axon, A., et al., *Current concepts in the management of Helicobacter pylori infection: the Maastricht 2000 Consensus Report*. Aliment. Pharmacol. Ther. 2002; **16**: 167–180.
12. Bowen, R.L. and G.W. Cleek, *X-ray-opaque reinforcing fillers for composite materials*. J Dent Res, 1969. **48**(1): p. 79-82.

13. Bowen, R.L. and G.W. Cleek, *A new series of x-ray-opaque reinforcing fillers for composite materials*. J Dent Res, 1972. **51**(1): p. 177-82.
14. Hungaro Duarte, M.A., de Oliveira El Kadre, G.D., 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, 2009. **35**(5): p. 737-40.
15. Bueno, C.E., Zeferino, E.G., Manhães, L.R.C., Rocha, D.G.P., Cunha, R.S., De Martin, A.S., *Study of the bismuth oxide concentration required to provide Portland cement with adequate radiopacity for endodontic use*. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 2009. **107**(1): p. e65-9.
16. Hwang, Y.C., Lee, S.H., Hwang, I.N., Kang, I.C., Kim, M.S., Kim, S.H., Son, H.H., Oh, W.M., *Chemical composition, radiopacity, and biocompatibility of Portland cement with bismuth oxide*. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 2009. **107**(3): p. e96-102.
17. Saliba, E., Abbassi-Ghadi, S., Vowles, R., Camilleri, J., Hooper, S., Camilleri, J., *Evaluation of the strength and radiopacity of Portland cement with varying additions of bismuth oxide*. Int Endod J, 2009. **42**(4): p. 322-8.
18. Collares, F.M., Ogliari, F.A., Lima, G.S., Fontanella, V.R., Piva, E., Samuel, S.M., *Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements*. Int Endod J. 2010 Sep;**43**(9):792-7.
19. Organization, International Standardization, *ISO/4049:2000 - Dental materials -- Polymer-based filling, restorative and luting materials.2000*.
20. Rubinstein, L.V., Shoemaker, R.H., Paull, K.D., Simon, R.M., Tosini, S., Skehan, P., et al., *Comparison of in vitro anticancer-drug-screening data generated with a tetrazolium assay versus a protein assay against a diverse panel of human tumor cell lines*. J Natl Cancer Inst. 1990 Jul 4;**82**(13):1113-8.
21. Branstetter, J., von Fraunhofer, J.A., *The physical properties and sealing action of endodontic sealer cements: a review of the literature*. J Endod. 1982; **8** (7): 312-6.
22. Weissman, M.I., *A study of the flow rate of ten root canal sealers*. Oral Surg Oral Med Oral Pathol. 1970; **29**(2): 255-61.
23. Duarte, M.A.H., *Avaliação de algumas propriedades físico-químicas do cimento AH Plus puro e acrescido de hidróxido de cálcio[tese]*. Bauru - SP: Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo; 1999.

24. McMichen, F.R., Pearson, G., Rahbaran, S., Gulabivala K., *A comparative study of selected physical properties of five root-canal sealers*. Int Endod L. 2003;**36** (9):629-35
25. Versiani, M.A., Carvalho-Junior, J.R., Padilha, M.I., Lacey, S., Pascon, E.A., Sousa-Neto, M.D., *A comparative study of physicochemical properties of AH Plus and Epiphany root canal sealants*. Int Endod J. 2006;**39** (6):464-71.
26. Siqueira, J.F., Favieri, A., Gahyva, S.M., Moraes, S.R., Lima, K.C., Lopes, H.P., *Antimicrobial activity and flow rate of newer and established root canal sealers*. J Endod 2000 May;**26**(5):274-7.
27. Carvalho-Junior, J.R., Correr-Sobrinho, L., Correr, A.B., Sinhorette, M.A., Consani, S., Sousa-Neto, M.D., *Solubility and dimensional change after setting of root canal sealers: a proposal for smaller dimensions of test samples*. J Endod. 2007 Sep;**33**(9): 1110-6.
28. Torabinejad, M., Hong, C.U., McDonald, F., Pitt Ford, T.R., *Physical and chemical properties of a new root-end filling material*. J Endod. 1995;**21**(7): 349-53.
29. Sousa, C.J.A., Montes, C.R., Pascon, E.A., Loyola, A.M., Versiani, M.A., *Comparison of the intraosseous biocompatibility of AH Plus, EndoREZ and Epiphany root canal sealers*. J Endod. 2006; **32**(7): 656-662.
30. Coomaraswamy, K.S., Lumley, P.J., Hofmann, M.P., *Effect of bismuth oxide radiopacifier content on the material properties of an endodontic Portland cement-based (MTA-like) system*. J Endod 2007;**33**:295–8.
31. Organization, I.S., *ISO 10993-1 Biological evaluation of medical devices —Part 1: Evaluation and testing*. 2003.
32. Organization, International Standardization, *ISO 7405:2008 Dentistry -- Evaluation of biocompatibility of medical devices used in dentistry*. 2008.
33. Brasil. Resolução - RDC nº 185, de 22 de outubro de 2001. Republicada no Diário Oficial da União de 06/11/2001.
34. Ribeiro, D.A., Duarte, M.A., Matsumoto, M.A., Marques, M.E., Salvadori, D.M., *Biocompatibility in vitro tests of mineral trioxide aggregate and regular and white portland cement*. J Endod 2005;**31**:605–7.
35. Cornelio, A. L. G., Salles, L.P., Campos da Paz, M., Cirelli, J.A., Guerreiro-Tanomaru, J.M., Tanomaru Filho, M., *Cytotoxicity of Portland Cement With Different Radiopacifying Agents*. JOE 2011; **37**:203-210.

36. González-Benito, J., *The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging* J Colloid Interface Science **267** (2003) 326–332.