

# Salicilato de Metila e Óleo de Silicone como Plastificantes Alternativos para Cimentos à Base de Resina de Salicilato

## Methyl Salicylate and Silicon Oil as an Alternative Plasticizer to Salicylate Resin-Based Cements

Fernando Freitas Portella<sup>1</sup>, Fabrício Mezzomo Collares<sup>1</sup>, Paula Dapper Santos<sup>1</sup>, Vicente Castelo Branco Leitune<sup>1</sup>, Susana Maria Werner Samuel<sup>1</sup>

### Abstract

**Aim:** The purpose of this study was to evaluate the effect of methyl salicylate and silicon oil addition on setting time, flow and film thickness of a salicylate resin-based cement. **Materials and Methods:** A experimental cement based on 70% of a glycerol salicylate resin and 30% of calcium hydroxide had its viscosity adjusted by methyl salicylate (MS) and silicon oil (SO). SM and SO were added on the following concentrations: 10% MS, 15% MS, 20% MS, 10% SO, 15% SO, 20% SO, 5% MS + 15%SO, 10% MS + 10% SO e 15% MS + 5% SO. Setting time, flow and film thickness were assessed as described by ISO 6876. **Results:** Setting time ranged from 1.33h (20% MS) to 14.42h (10% SO), increasing with methyl salicylate concentration and decreasing with silicon oil addition. The highest flow values were found to 15% MS, 5% MS + 15% SO e 10% MS + 10% SO, reaching to 29.29±12.86mm. Film thickness ranged from 70.00±26.46 to 216.67±80.21mm, with the lowest value measured for 5% SM + 15% group. **Conclusion:** Setting time, flow and film thickness of glycerol salicylate based cement were influenced by methyl salicylate and silicon oil concentration.

**Keywords:** Calcium hydroxide. Root canal obturation. Silicone oils. Viscosity.

### Resumo

**Objetivo:** O objetivo desse estudo é avaliar o efeito a adição de salicilato de metila e óleo de silicone no tempo de presa, escoamento e espessura de película de um cimento a base de resina de salicilato e hidróxido de cálcio. **Materiais e Métodos:** Um cimento experimental base constituído de 70% de uma resina de glicerol salicilato e 30% de hidróxido de cálcio teve sua viscosidade ajustada a partir da adição de salicilato de metila (SM) e/ou óleo de silicone (OS) em diferentes concentrações: 10% SM, 15% SM, 20% SM, 10% OS, 15% OS, 20% OS, 5% SM + 15% OS, 10% SM + 10%OS e 15% SM + 5% OS. Tempo de presa, escoamento e espessura de película dos cimentos foram aferidos conforme a ISO 6876. **Resultados:** O tempo de presa variou de 1,33h (20% SM) a 14,42h (10% OS), observando-se que a adição de salicilato de metila acelera a reação de presa e o acréscimo de óleo de silicone leva a um maior tempo de presa. Os maiores valores de escoamento e que atenderam aos 20mm mínimos requeridos pela ISO 6876, foram encontrados para os grupos 15% SM, 5% SM + 15% OS e 10% SM + 10% OS, chegando a 29,29±12,86mm. A espessura de película variou de 70,00±26,46 a 216,67±80,21µm, sendo o menor valor verificado para o grupo 5% SM + 15%. **Conclusão:** Tempo de presa, escoamento e espessura de película do cimento a base de resina de glicerol salicilato e hidróxido de cálcio são influenciados pela incorporação de salicilato de metila e óleo de silicone.

**Descritores:** Hidróxido de cálcio. Obturação do canal radicular. Óleos de silicone. Viscosidade.

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

**Correspondência:** Fabrício Mezzomo Collares

**Endereço:** Rua Ramiro Barcelos, 2492, Porto Alegre, RS, Brasil, 90035-003

**E-mail:** fabricio.collares@ufrgs.br

### Introdução

Um dos principais requisitos dos biomateriais é que esses não sejam tóxicos aos tecidos (GATEWOOD, 2007). Da mesma forma, no desenvolvimento dos materiais odontológicos, busca-se empregar reagentes biocompatíveis, e que, preferencialmente, estimulem reparo tecidual. Esse reparo pode ser observado quando cimentos contendo hidróxido de cálcio são utilizados para obturação de canais radiculares ou capeamento pulpar (WALTIMO et al., 2001).

Para tornar possível a aplicação de determinados materiais e aproveitar seu potencial máximo, em muitas vezes é incorporado um componente bioativo em uma matriz resinosa, que o carregue até o sítio onde desempenhará sua ação. Isso acontece para os cimentos à base de hidróxido de cálcio e, mais recentemente, à base de agregado trióxido mineral, que são compostos de uma matriz de resina de salicilato (MTA Fillapex - Scientific Profile; VIAPIANA et al., 2014), com capacidade de interagir com íons cálcio e dessa forma obter-se um cimento de cura química (PORTELLA et al., 2014). Contudo, para tornar possível a aplicação desses cimentos para os fins propostos, como obturação de canais radiculares e capeamento pulpar, aditivos devem ser adicionados para se adequar o tempo de presa, radiopacidade e propriedades reológicas.

Os cimentos contendo resinas de salicilato apresentam-se na forma de pasta-pasta, estando a resina de salicilato em uma das pastas e o composto contendo cálcio na outra (VIAPIANA et al., 2014). Quando misturadas as pastas dá-se início a reação entre a resina de salicilato e os íons cálcio. Para que se obtenha a pasta contendo o hidróxido de cálcio, que puro apresenta-se em forma de pó, é necessário que este seja solubilizado em um veículo. Geralmente, utiliza-se como veículo uma tolueno sulfonamida (MTA Fillapex - Scientific Profile; VIAPIANA et al., 2014), um plastificante utilizado na indústria de plásticos (DE GROOTE et al., 2002), que influencia na viscosidade dos cimentos. No entanto, o emprego da tolueno sulfonamida em produtos cosméticos já mostrou efeito alergênico (YOKOTA et al., 2007), expressado em 18% dos sujeitos com suspeita de sensibilidade ao esmalte para unhas, os quais geralmente apresentam a tolueno sulfonamida em sua composição (FUCHS et al., 1996). Esse efeito alergênico também poderia manifestar-se nos tecidos periapicais, quando cimentos contendo a sulfonamida forem utilizados para obturação do sistema de canais radiculares. A possível toxicidade das sulfonamidas utilizadas em cimentos à base de resina de salicilato encoraja a busca por novos aditivos para ajuste das propriedades reológicas desses cimentos.

Diferentes aditivos são utilizados na formulação de cimentos comerciais para ajuste das propriedades reológicas (GUIOTTI et al.

2014; TANOMARU-FILHO et al. 2013). Alguns deles não interagem com os demais componentes, não participando das reações de presa, como o óleo de silicone, um composto pouco reativo; enquanto outros podem reagir, influenciando propriedades como tempo de presa e escoamento, como o salicilato de metila adicionado em cimentos a base de resina de salicilato. Assim, o objetivo desse estudo é avaliar o efeito a adição de salicilato de metila e óleo de silicone no tempo de presa, escoamento e espessura de película de um cimento à base de resina de salicilato e hidróxido de cálcio.

## Materiais e Métodos

Um cimento experimental base constituído de 70% em peso de uma resina de glicerol salicilato, sintetizada de acordo com Portella et al. (PORTELLA et al., 2014), e 30% em peso de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  p.a., Biodinâmica, Ibiporã, PR, Brasil), foi formulado e teve sua viscosidade ajustada a partir da adição de salicilato de metila (Vetec Química Fina Ltda, Duque de Caxias, RJ, Brazil) e/ou óleo de silicone (Vetec Química Fina Ltda, Duque de Caxias, RJ, Brazil). Salicilato de metila (SM) e óleo de silicone (OS) foram adicionados nas concentrações de 10, 15 e 20% em relação à massa de cimento, ainda, outros três grupos foram formulados adicionando-se ao cimento uma mistura de 5% SM e 15% OS, 10% SM e 10% OS, 15% SM e 5% OS, e um grupo controle sem a adição de nenhum dos reagentes.

Os reagentes foram proporcionados sobre uma placa de vidro em uma balança analítica de precisão e misturados manualmente por 60s. Os cimentos foram caracterizados quanto ao tempo de presa, escoamento e espessura de película, de acordo com a ISO 6876, conforme descrito a seguir.

### Tempo de presa

Os cimentos foram manipulados e inseridos em matrizes cilíndricas de 6mm de diâmetro e 2mm de profundidade. Após 120s do início da manipulação, indentações foram realizadas periodicamente na superfície dos materiais até que não pudessem mais ser observadas marcações na superfície do espécime. Utilizou-se um indentador de 100±0,5g e 2±0,1mm de diâmetro. O teste foi realizado em triplicata.

### Escoamento

Utilizando-se uma seringa graduada, 0,05ml do cimento foi dispensado sobre uma placa de vidro de 40x40mm e uma massa de 20±2g. Uma placa com as mesmas dimensões foi colocada sobre o cimento, e sobre o conjunto foi aplicada uma carga de 100g. A carga foi mantida até completar 10min do início da manipulação dos materiais e então o maior e o menor diâmetro formados pelo cimento foram aferidos com paquímetro digital (Digimess 100.174BL, Digimess Instrumentos de Precisão Ltda, São Paulo, SP, Brazil). O diâmetro médio foi determinado para cada amostra. O teste foi repetido três vezes, sendo o valor médio o escoamento para cada grupo (COLLARES et al., 2013).

### Espessura de película

Imediatamente após a manipulação, 0,05ml do cimento foi dispensado no centro de uma placa de vidro de 200±10mm<sup>2</sup> de área de superfície e uma segunda placa colocada sobre o cimento. Sobre o conjunto foi aplicada uma carga de 150N. Após 10min do início da manipulação do cimento, a carga foi removida e aferiu-se a espessura do conjunto placa-cimento-placa com paquímetro digital (Digimess 100.174BL, Digimess Instrumentos de Precisão Ltda, São Paulo, SP, Brazil). Subtraindo-se a espessura do conjunto da espessura das placas obteve-se a espessura de película para cada

amostra. A espessura de película de cada material foi dada pela média de três amostras (COLLARES et al., 2013).

### Análise dos dados

Os valores aferidos foram comparados com os parâmetros definidos na norma ISO 6876 (escoamento mínimo de 20mm; espessura de película máxima de 50µm), e as diferenças entre o escoamento e a espessura de película para os diferentes grupos foram verificadas utilizando-se ANOVA de uma via e teste de comparações múltiplas de Tukey. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um nível de significância de 5%.

## Resultados

A tabela 1 apresenta os valores médios para o tempo de presa, escoamento e espessura de película dos cimentos experimentais. O tempo de presa variou de 1,33h (20% SM) a 14,42h (10% OS). Os maiores valores de escoamento, e que atenderam aos 20mm mínimos requeridos pela ISO 6876, foram encontrados para os grupos 15% SM, 5% SM + 15% OS e 10% SM + 10% OS. A espessura de película variou de 70,00±26,46 a 216,67±80,21µm.

**Tabela 1.** Média ± desvio padrão do tempo de presa, escoamento e espessura de película dos cimentos experimentais.

Grupo	Tempo de presa (h)	Escoamento (mm)	Espessura de película (µm)
Controle	7,5	*	*
10% SM	8,75	17,39±0,15 <sup>AB</sup>	183,33±32,15 <sup>AB</sup>
15% SM	6,25	24,67±2,82 <sup>A¥</sup>	216,67±80,21 <sup>A</sup>
20% SM	1,33	**	**
10% OS	14,42	17,83±0,26 <sup>AB</sup>	86,67±15,28 <sup>BC</sup>
15% OS	14,00	18,89±0,82 <sup>AB</sup>	96,67±15,28 <sup>BC</sup>
20% OS	13,83	18,49±0,23 <sup>AB</sup>	96,67±25,17 <sup>BC</sup>
5% SM + 15% OS	10,82	29,29±12,86 <sup>A¥</sup>	70,00±26,46 <sup>C</sup>
10% SM + 10% OS	6,8	25,97±0,66 <sup>A¥</sup>	116,67±35,12 <sup>AB</sup>
15% SM + 5% OS	4,83	9,68±0,65 <sup>B</sup>	73,33±5,74 <sup>C</sup>

SM: salicilato de metila. OS: óleo de silicone. \*Cimento apresentou escoamento muito baixo, não permitindo a sua inserção na seringa e execução do ensaio. \*\*Cimentos apresentaram presa inicial dentro da seringa, não sendo possível executar o ensaio de escoamento e espessura de película. ¥: indica que o os valores estão de acordo com o requerido pela ISO 6876 (um mínimo de 20mm para o escoamento e uma espessura de película de no máximo 50µm). Médias seguidas de letras diferentes indicam diferença estatística entre os grupos (p<0,05).

## Discussão

Os cimentos obturadores têm a finalidade de preencher os espaços deixados pelos materiais de corpo e as regiões anatômicas pequenas, tais como canais acessórios, incapazes de serem preenchidas pelos materiais sólidos de corpo (TYAGI et al., 2013). Para isso, os cimentos devem apresentar uma viscosidade adequada que permita o seu escoamento até regiões anatômicas de difícil acesso, bem como formar películas finas (GATEWOOD, 2007). Ainda, devem apresentar um tempo de presa mínimo, que permita a inserção e condensação dos materiais obturadores nos condutos radiculares, mas que não seja tão longo, que impeça a realização dos procedimentos restauradores, como o preparo/desobturação do

conduto previamente a cimentação de um retentor radicular, sem deslocar a massa obturadora e comprometer o selamento (PAPPEN et al., 2005). Nesse estudo foi comparado o efeito da adição de salicilato de metila e óleo de silicone, em diferentes concentrações, nas propriedades reológicas de um cimento endodôntico à base de resina de salicilato e hidróxido de cálcio. Verificou-se que com a adição de ambos os reagentes é possível ajustar o tempo de presa, escoamento e espessura de película para obtenção de um cimento obturador.

O salicilato de metila, que pode participar da reação de presa do cimento, e o óleo de silicone, que é inerte, foram adicionados em até 20% em relação à massa do cimento, com o intuito de ajustar a viscosidade. Ambos os componentes podem ser utilizados para reduzir o conteúdo de tolueno sulfonamida, utilizado na composição dos cimentos a base de resina de salicilato (TANOMARU-FILHO et al. 2013). Diversos tipos de tolueno sulfonamida estão presentes nos cimentos comerciais contendo resinas de salicilato, tais como os isômeros orto e para da tolueno sulfonamida, etil tolueno sulfonamida e butil bezeno sulfonamida, contudo muitas vezes os fabricantes não informam precisamente qual a estrutura química do plastificante empregado. As tolueno sulfonamidas são utilizadas em produtos cosméticos, como esmalte para unhas, e estudos apontam um potencial efeito alergênico para a substância, que pode variar desde uma dermatite de contato (YOKOTA et al., 2007) até uma gengivite descamativa (STAINES et al., 1998). Essa resposta dos tecidos quando em contato com o material contendo a tolueno sulfonamida pode contribuir para a maior citotoxicidade apresentada pelos cimentos endodônticos a base de resina de salicilato em comparação com os materiais de base aquosa, ou mesmo os resinosos à base de monômeros acrílicos e resina epóxi (SILVA et al., 2013; SILVA et al., 2013; YOSHINO et al., 2013). Até o momento, os autores apontam as resinas de salicilato como responsáveis pela redução da viabilidade celular nos estudos *in vitro* de cimentos contendo salicilatos (SILVA et al., 2013; SILVA et al., 2013). No entanto, esse fato pode ter como coadjuvante, ou mesmo causa principal, a o plastificante adicionado.

A adição de salicilato de metila promoveu uma redução do tempo de presa dos cimentos, enquanto a adição de óleo de silicone elevou o tempo necessário para que a presa ocorresse. O salicilato de metila possui o mesmo grupamento salicilato presente nas moléculas da resina de glicerol salicilato utilizada, podendo dessa forma reagir com o cálcio proveniente do hidróxido de cálcio, por meio de uma quelação do cálcio livre. Teoricamente, para o ajuste estequiométrico da reação de presa seria necessária uma relação de 5:1, em peso, da resina de glicerol salicilato em relação ao conteúdo de hidróxido de cálcio (PORTELLA et al., 2014). Os cimentos experimentais avaliados apresentavam uma relação de 7:3, e dessa forma espera-se que mesmo com a adição de salicilato de metila, ainda existam íons cálcio disponíveis para atuar nos tecidos periapicais, quando aplicado clinicamente. O óleo de silicone, que é inerte, age diluindo o cimento, reduzindo o cálcio livre capaz de reagir com os grupamentos salicilato. Contudo, a adição de 20% de salicilato de metila acelerou a reação de presa, de forma que durante a manipulação do cimento se observou a formação de grumos no interior da massa de cimento, que quando inserido na seringa para a execução dos ensaios de escoamento e espessura de película, já não apresentava escoamento adequado para ser expelido da seringa. A rápida reação de presa do grupo contendo 15% de salicilato de metila acompanhada da formação de grumos já no início da manipulação faz com que a película formada seja mais espessa que a dos escoamento superior a 20mm, que é o valor mínimo estabelecido cimentos contendo óleo de silicone.

Os cimentos contendo 15% de salicilato de metila e as combinações de 5% de salicilato de metila e 15% de óleo de silicone e 10% de salicilato de metila e 10% de óleo de silicone, apresentaram

pela ISO 6876 e está de acordo com materiais comerciais (ALMEIDA et al., 2007). Já para a espessura de película, nenhum dos grupos atingiu a espessura máxima de 50µm, preconizada pela norma. No entanto, deve-se considerar que os parâmetros utilizados como referência são destinados a cimentos obturadores de base aquosa, não havendo, até o momento, uma atualização ou mesmo novas diretrizes, que encampem as propriedades desejadas para cimentos de base resinosa.

O cimento em que foram combinados 5% de salicilato de metila e 15% de óleo de silicone apresentou o maior valor de escoamento e a menor espessura de película, valores esses comparáveis a cimentos comerciais (MARCIANO et al., 2011). O maior valor (29,29±12,86mm) de escoamento obtido para os cimentos experimentais foi superior ao dos cimentos comercial Sealapex (19mm) (ALMEIDA et al., 2007) e MTA Fillapex (24,90±0,54mm) (ZHOU et al., 2013), ambos materiais à base de resina de salicilato, e testados de acordo com os métodos descritos na ISO 6876, como o presente estudo. Essa diferença pode ser explicada pelo emprego do óleo de silicone em combinação com o salicilato de metila, ao invés da tolueno sulfonamida dos materiais comerciais.

A adição de uma mistura de 5% de salicilato de metila e 15% de óleo de silicone produziu um cimento com tempo de presa, escoamento e espessura de película adequados para obtenção de canais radiculares. Assim, uma combinação de óleo de silicone e salicilato de metila pode ser utilizada para o desenvolvimento de novos cimentos obturadores. No entanto, não foram incorporadas aos cimentos testados cargas radiopacas. Dessa forma, ainda é necessária uma avaliação da concentração adequada de agente radiopacificante, que confira a radiopacidade requerida e não influencie negativamente a viscosidade do cimento.

## Conclusões

Tempo de presa, escoamento e espessura de película do cimento a base de resina de glicerol salicilato e hidróxido de cálcio são influenciados pela incorporação de salicilato de metila e óleo de silicone.

## Referências

- ALMEIDA, J. F. et al. Filling of artificial lateral canals and microleakage and flow of five endodontic sealers. **Int Endod J**, v. 40, no. 9, p. 692-699, Setp. 2007.
- MTA Fillapex - Scientific Profile. Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A. 2014. Disponível em: [http://www.angelus.ind.br/en/endodontic\\_sealer/mta\\_fillapex/download.asp](http://www.angelus.ind.br/en/endodontic_sealer/mta_fillapex/download.asp)
- Collares, F. M. et al. Influence of radiopaque fillers on physicochemical properties of a model epoxy resin-based root canal sealer. **J Appl Oral Sci**, v. 21, no. 6, p. 533-539, Nov./Dez. 2013.
- DE GROOTE, P.; DEVAUX J.; GODARD, P. The effect of benzenesulfonamide plasticizers on the glass transition temperature of an amorphous aliphatic polyamide. **Polymer International**, v. 51, no. 1, p. 40-49, Jan. 2002.
- FUCHS T.; GUTGESELL C. Is contact allergy to toluene sulphonamide-formaldehyde resin common? **Br J Dermatol**, v. 135, no. 6, p. 1013-1014, Dez. 1996.
- GATEWOOD, R. S. Endodontic materials. **Dent Clin North Am**, v. 51, no. 3, p. 695-712, July 2007.

GUIOTTI, F. A. et al. Effect of calcium hydroxide dressing on push-out bond strength of endodontic sealers to root canal dentin. **Braz Oral Res**, v. 28, no.1, p. 1-6, Jan. 2014.

ISO 6876. Dental root canal sealing materials, 2 ed. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization. 2001.

MARCIANO, M. A. et al. Physical properties and interfacial adaptation of three epoxy resin-based sealers. **J Endod**, v. 37, p. 10, p. 1417-1421, Oct 2011.

PAPPEN, A. F. et al. An in vitro study of coronal leakage after intraradicular preparation of cast-dowel space. **J Prosthet Dent**, v. 94, no. 3, p. 214-218. Sept. 2005.

PORTELLA, F. F. et al. Synthesis and characterization of a glycerol salicylate resin for bioactive root canal sealers. **Int Endod J**, v. 47, no. 4, p. 339-345, Apr. 2014.

SILVA, E. J. et al. Evaluation of cytotoxicity and physicochemical properties of calcium silicate-based endodontic sealer MTA Fillapex. **J Endod**, v. 39, no. 2, p. 274-247, Feb. 2013.

SILVA, E. J. et al. Long-term cytotoxic effects of contemporary root canal sealers. **J Appl Oral Sci**, v. 21, no. 1, p. 43-47, Jan./Feb. 2013.

STAINES, K. S. et al. Desquamative gingivitis, sole manifestation of tosylamide/formaldehyde resin allergy. **Contact Dermatitis**, v. 39, no. 2, p. 90, Aug. 1998.

TANOMARU-FILHO, M. et al. Radiopacity and flow of different endodontic sealers. **Acta Odontol Latinoam**, v. 26 no. 2, p. 121-125, 2013.

TYAGI, S., P. MISHRA e P. TYAGI. Evolution of root canal sealers: An insight story. **Eur J Gen Dent**, v. 2, no. 3, p. 199-218, 2013.

VIAPIANA, R. et al. Physicochemical and mechanical properties of zirconium oxide and niobium oxide modified Portland cement-based experimental endodontic sealers. **Int Endod J**, v. 47, no. 5, p. 437-448, May 2014.

WALTIMO, T. M. et al. Clinical performance of 3 endodontic sealers. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod**, v. 92, no. 1, p. 89-92, July 2001.

YOKOTA, M. et al. Allergic contact dermatitis caused by tosylamide formaldehyde resin in nail varnish: an old allergen that has not disappeared. **Contact Dermatitis**, v. 57, no. 4, p. 277, Oct. 2007.

YOSHINO, P. et al. In vitro cytotoxicity of white MTA, MTA Fillapex(R) and Portland cement on human periodontal ligament fibroblasts. **Braz Dent J**, v. 24, no. 2, p. 111-116, 2013.

ZHOU H. et al. Physical Properties of 5 Root Canal Sealers. **J Endod**, v. 39, no. 10, p. 1281-1286, Out 2013.