

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E
EXTENSÃO – PROPIEX
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

GIOVANE AUGUSTO DE ABREU BETINELLI

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO ENDODÔNTICO NANOESTRUTURADO
À BASE DE SILICATO TRICÁLCICO E ÓXIDO DE ZINCO**

Criciúma, julho de 2023

GIOVANE AUGUSTO DE ABREU BETINELLI

**DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO ENDODÔNTICO NANOESTRUTURADO
À BASE DE SILICATO TRICÁLCICO E ÓXIDO DE ZINCO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof^a Dra. Sabrina Arcaro

Co-orientador(a): Prof^a Dra Ketner Bendo
Demétrio

Criciúma, julho de 2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B563d Betinelli, Giovane Augusto de Abreu.

Desenvolvimento de cimento endodôntico
nanoestruturado à base de silicato tricálcico e óxido
de zinco / Giovane Augusto de Abreu Betinelli. -
2023.

126 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo
Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Sabrina Arcaro.

Coorientação: Ketner Bendo Demétrio.

1. Cimento endodôntico. 2. Materiais dentários. 3.
Cimento de silicato. 4. Silicato de cálcio. 6.
Materiais biomédicos. I. Título.

CDD 23. ed. 617.695

FOLHA DE ASSINATURA

Desenvolvimento de cimento endodôntico nanoestruturado à base de silicato tricálcico e óxido de zinco.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 03 de julho de 2023.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Anarela Bernardi Vassen

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Marcelo Tramontin Souza

Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a Deus pela oportunidade e força durante esta jornada, e por conseguir concluir este trabalho. Aos meus pais, Jair José Betinelli e Rosilda Peluzio de Abreu Betinelli, pelo constante apoio e pelas palavras de incentivo que me ajudaram a enfrentar todos os desafios.

A etapa do meu mestrado é um marco significativo no meu crescimento acadêmico e pessoal, e não teria sido possível sem a inestimável ajuda e incentivos fornecidos por todas as pessoas que dedicaram tempo para me auxiliar e orientar.

Em especial, a minha orientadora, Prof^ª. Dra. Sabrina Arcaro, e sua dedicação, experiência e compromisso com a excelência desempenharam um papel fundamental no direcionamento da minha pesquisa e na promoção do meu desenvolvimento intelectual. Sou profundamente grato pelo tempo que você investiu em me orientar e pelo apoio inabalável que ofereceu durante os momentos turbulentos dessa jornada. Seus feedbacks construtivos e discussões instigantes enriqueceram imensamente minha compreensão do assunto e me inspiraram a expandir ainda mais os limites do conhecimento.

Além disso, gostaria de expressar minha gratidão pelas oportunidades que me foram apresentadas e, sem dúvida, pelos seus esforços em me conectar com outros pesquisadores, profissionais e recursos dentro e fora da instituição, o que ampliou meu horizonte e facilitou meu crescimento profissional. Sinto-me privilegiado por ter tido a oportunidade de trabalhar com você e com os estimados membros do nosso grupo de pesquisa em biomateriais e materiais nanoestruturados.

Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/Brasil) que fomentou e possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Quero transmitir meus sinceros agradecimentos a todo o corpo docente e funcionários do PPGCEM e do Iparque da UNESC por suas contribuições na criação de um ambiente de aprendizado propício e na promoção de uma cultura de excelência acadêmica. Seria negligente não mencionar as incríveis amizades e colaborações que surgiram durante meu tempo aqui, tornando esta jornada ainda mais significativa e agradável. Posso citar, entre

eles, a Vivian (secretária do PPGCEM), o Prof. Mateus Milanez, o Maikon, o Alisson, a Natália Morelli Possolli, a Prof^a. Dra. Anarela Vassen Bernardi, a Prof^a. Dra. Ketner Bendo Demétrio e os Prof. Dr. Elídio Angioletto, o Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira e o Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo.

Por fim, o conhecimento, as habilidades e as experiências que adquiri durante este período, sem dúvida, moldarão meu crescimento futuro, tanto dentro quanto fora da academia.

RESUMO

Os cimentos endodônticos biocerâmicos à base de silicato de cálcio são materiais bioativos amplamente utilizados na área da Endodontia. A síntese desses materiais ainda é um grande desafio, uma vez que a produção tradicional de C_3S , como via de clínquerização, dificulta a obtenção de alta pureza e presença dos polimorfos monoclinicos. Neste trabalho, foi avaliada a obtenção de um cimento endodôntico nanoestruturado à base de C_3S , por um método alternativo de síntese via combustão, utilizando-se como combustível o ácido cítrico e como precursor de sílica o tetraetilortossilicato. Dois precursores de cálcio foram avaliados: carbonato e nitrato ($Ca(NO_3)_2$). Além disso, a temperatura de combustão (400 e 600 °C), a razão molar do combustível (3, 5 e 7 mols) e a temperatura de tratamento térmico (800, 1000 e 1200 °C) foram investigadas. A síntese foi conduzida sob agitação constante por 28 h, seguida de descanso de 48 h para a gelificação e secagem por 8 h a 100 °C. A combustão ocorreu em forno mufla, seguida dos tratamentos térmicos para formação e estabilização das fases. Os pós obtidos foram caracterizados termicamente e quanto à sua estrutura cristalina e área superficial. Os resultados mostraram que é possível obter C_3S para ambas as condições propostas. Contudo, quando realizada a síntese com $Ca(NO_3)_2$, na temperatura de combustão em 600 °C, com a razão molar em 7 mols e os tratamentos térmicos de 800, 1000 e 1200 °C, obtém-se um biocimento formado pelas fases de C_3S do polimorfo monoclinico, com um tamanho médio de cristalito nanométrico (23,62 nm). As características físico-químicas mostram que os polimorfos da fase de C_3S possuem forte influência no tempo de presa. O polimorfo monoclinico se formou durante a síntese até 1000 °C e promoveu o menor tempo de presa de 7,5 min. Os valores de escoamentos endodônticos ficaram inferiores ao prescrito pela norma, e resistência mecânica de até 0,228 MPa foi obtida para tempos de até 3 dias de hidratação. A adição de ZnO modificou diretamente o nível de radiopacidade. Com 20% de ZnO, atingiu-se uma radiopacidade de 3,83 mm de Al, enquanto em 25% e 30%, proporcionaram 3,83 e 4,03 mm de Al, respectivamente. A presença de ZnO propiciou uma maior fluidez e os valores de escoamento endodôntico estão dentro do preestabelecido por norma. A resistência mecânica aumentou com a adição de radiopacificador, chegando a 0,485 MPa aos 3 dias. Ocorreu a formação das fases hidratadas de C_3S , e a presença de ZnO não interferiu na hidratação. Os biocimentos com até 25% de ZnO não apresentam citotoxicidade e promovem atividade antibacteriana frente à cepa *Enterococcus faecalis*. Por fim, os resultados mostraram que foi possível desenvolver um cimento nanoestruturado de C_3S por síntese a combustão e com a adição de 20% ZnO, que possui elevado potencial para o desenvolvimento de um cimento endodôntico ideal, podendo atuar como material reparador e contribuindo para o avanço da Odontologia.

Palavras-chave – Cimento endodôntico; síntese combustão; C_3S ; Radiopacidade.

ABSTRACT

Bioceramic endodontic cements based on calcium silicate are bioactive materials widely used in Endodontics. The synthesis of these materials remains a significant challenge, as traditional production of C_3S via clinkerization hinders the attainment of high purity and presence of monoclinic polymorphs. In this study, the obtention of a nanostructured endodontic cement based on C_3S was evaluated using an alternative combustion synthesis method, employing citric acid as fuel and tetraethyl orthosilicate as silica precursor. Two calcium precursors were assessed: carbonate and nitrate ($Ca(NO_3)_2$). Additionally, combustion temperature (400 and 600 °C), molar fuel ratio (3, 5, and 7 mols), and heat treatment temperature (800, 1000, and 1200 °C) were investigated. The synthesis was conducted under constant stirring for 28 h, followed by 48 h of gelation and drying at 100 °C for 8 h. Combustion took place in a muffle furnace, followed by thermal treatments for phase formation and stabilization. The obtained powders were thermally characterized and evaluated for their crystalline structure and surface area. The results demonstrated the feasibility of obtaining C_3S under both proposed conditions. However, when synthesizing with $Ca(NO_3)_2$ at a combustion temperature of 600 °C, a molar ratio of 7 mols, and thermal treatments at 800, 1000, and 1200 °C, a biocement formed by C_3S phases of the monoclinic polymorph with an average nanometric crystal size of 23.62 nm was achieved. Physicochemical characteristics revealed that polymorphs of the C_3S phase strongly influenced the setting time, with the monoclinic polymorph forming during synthesis up to 1000 °C, resulting in the shortest setting time of 7.5 min. Endodontic flow values were below the normative requirements, and a mechanical strength of up to 0.228 MPa was obtained for hydration times of up to 3 days. The addition of ZnO directly altered the radiopacity level, with 20% ZnO achieving a radiopacity of 3.83 mm of Al, while 25% and 30% provided 3.83 and 4.03 mm of Al, respectively. The presence of ZnO also increased fluidity, and endodontic flow values were within the established norm. Mechanical strength increased with the addition of radiopacifier, reaching 0.485 MPa at 3 days. The formation of hydrated C_3S phases occurred, and the presence of ZnO did not interfere with hydration. Biocements with up to 25% ZnO showed no cytotoxicity and promoted antibacterial activity against *Enterococcus faecalis* strain. Overall, the results demonstrated the successful development of a nanostructured C_3S cement through combustion synthesis with the addition of 20% ZnO, showcasing significant potential for the development of an ideal endodontic cement, serving as a restorative material and contributing to the advancement of Dentistry.

Keywords - Endodontic cement; synthesis by combustion; C_3S ; Radiopacity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Disciplinas que rotineiramente contribuem para a pesquisa de biomateriais.	24
Figura 2 - Anatomia interna do dente.	26
Figura 3 – Faixa de temperatura de cada polimorfo presente no C_3S	32
Figura 4 – Padrões difratométricos de raios X do C_3S dos polimorfos triclínicos (T), monoclínico (M) e romboédrico (R).	33
Figura 5 – Gráfico calorimétrico da taxa de evolução de calor ao longo do tempo para os cinco estágios do mecanismo de velocidade da reação de hidratação.	37
Figura 6 – Fluxograma das etapas que foram executadas da síntese até a caracterização do produto final.	45
Figura 7 - Análise térmica diferencial e termogravimetria das amostras de xerogel de 3 mol de combustível, para análise do melhor oxidante de cálcio, o $CaCO_3$ e o $Ca(NO_3)_2$, representados por A) e B) respectivamente.	58
Figura 8 - Análise térmica diferencial e termogravimetria das amostras após combustão a 400 °C com 3 mol de combustível, para análise do melhor oxidante de cálcio, em que tem se o $CaCO_3$ e o $Ca(NO_3)_2$, representadas em A e B, respectivamente.	60
Figura 9 - Difratogramas de raios X das amostras após a combustão a 400 °C, para análise do melhor oxidante de cálcio, em que tem se o $CaCO_3$ e de $Ca(NO_3)_2$, respectivamente.	62
Figura 10 - Difratogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 800 e 1200 °C, para verificar a ocorrência da formação das fases de interesse do C_3S . As amostras possuem a razão molar de 3 mol do combustível e o oxidante de $CaCO_3$	63
Figura 11 - Difratogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 800, 1000 e 1200 °C. Da qual, ambas as amostras possuem a razão molar de 3 mol do combustível e o oxidante de $Ca(NO_3)_2$	66
Figura 12 - Análise térmica diferencial e termogravimetria das amostras após a combustão para verificar qual temperatura de combustão é a mais adequada, com razão molar de 3 mol de combustível e oxidante de o $Ca(NO_3)_2$, para análise da temperatura de combustão em 400 e 600 °C, respectivamente.	69
Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras após a combustão, de 3 mol de combustível e oxidante de $Ca(NO_3)_2$, para análise da melhor temperatura de combustão em 400 ou 600 °C, respectivamente.	71
Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras após a combustão em 600 °C com 3 mol de combustível e oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e tratamentos térmicos a 800, 1000 e 1200 °C, para análise da temperatura de combustão em 400 e 600 °C.	72
Figura 15 - Análise térmica diferencial e termogravimetria das amostras de xerogel, para verificação de qual razão molar apresenta as fases de interesse do C_3S , com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e a temperatura de combustão de 600 °C, de razão molar de ácido cítrico de 3, 5 e 7 mol, respectivamente.	76

Figura 16 - Análise térmica diferencial e termogravimetria das amostras após a combustão, para verificação de qual razão molar apresenta as fases de interesse do C_3S , com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e a temperatura de combustão de 600 °C, de razão molar do ácido cítrico de 3, 5 e 7 mol, respectivamente.	78
Figura 17 – Difrátogramas de raios X das amostras com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mol, respectivamente.	79
Figura 18 - Difrátogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 800 °C. Em que o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mol, respectivamente.	80
Figura 19 - Difrátogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 1000 °C. Em que o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mol, respectivamente.	82
Figura 20 - Difrátogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 1200 °C. Em que o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mol, respectivamente.	83
Figura 21 - Difrátogramas de raios X das amostras e o detalhamento das principais	87
Figura 22 – Ensaio de fluxo para os biocimentos tratados termicamente a 800, 1000 e 1200 °C, para a verificar se as amostras se enquadram na normativa e qual possui a maior fluidez.	88
Figura 23 – Ensaio de tempo de presa para os biocimentos após os tratamentos térmicos de 800, 1000 e 1200 °C, para verificação do menor tempo de presa.	90
Figura 24 – Ensaio de resistência mecânica para os biocimentos após o tratamento termico em 800, 1000 e 1200 °C, e com a hidratação em 1 e 3 dias, para verificação do aumento de resistência ao longo do tempo e qual material apresenta a maior resistência mecânica.	92
Figura 25 – Difrátogramas de raios X do ZnO Lysandra.	94
Figura 26 – Espectro de FT-IR da amostra de ZnO.	95
Figura 27 – Distribuição granulométrica da amostra de ZnO.	97
Figura 28: Fotografia radiográfica do ensaio de radiopacidade para o biocimento puro e com a adição do radiopacificador de ZnO Lysandra, além dos controles Bioroot e Biodentine	98
Figura 29 –Radiopacidade para o biocimento puro e com a adição do radiopacificador de ZnO Lysandra em 20%, 25% e 30%, além dos controles Bioroot e Biodentine.	99
Figura 30 – Ensaio de fluxo para os biocimentos com 20%, 25% e 30% do radiopacificador de ZnO.	102
Figura 31 – Tempo de presa para o biocimento puro e com a adição do radiopacificador de ZnO em 20%, 25% e 30%.	104
Figura 32 – Difrátogramas de raios X das amostras anidra e com tempo de hidratação em 1 e 3 dias das amostras com 20% de ZnO e do biocimento puro.	105

Figura 33 – Resistência mecânica para os biocimentos com 20%, 25% e 30% de radiopacificador de ZnO, após a hidratação em 1 e 3 dias.	108
Figura 34 – Viabilidade celular dos biocimentos desenvolvidos, o grupo 1 representado pelo biocimento sem a adição de ZnO, o grupo 2 com 20% de ZnO, o grupo 3 com 25% de ZnO e o grupo 4 com 30% de ZnO.....	110
Figura 35 – Atividade antibacteriana para as diferentes concentrações de cada amostra, sendo o C ₃ S puro, sem adição de radiopacificador, e o C ₃ S com adição de 20, 25 e 30% de ZnO, com intuito de verificar a quantidade mínima de material capaz de promover a concentração mínima inibitória do microrganismo.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição e detalhamento dos cinco estágios dos mecanismos de velocidade das reações de hidratação.	36
Tabela 2 – Dados técnicos dos reagentes utilizados.	46
Tabela 3 – Planejamento experimental estatístico para obtenção do biocimento de silicato tricálcico com radiopacificador de ZnO.....	48
Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de CaCO_3 (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800 e 1200 °C.....	65
Tabela 5 – Resumo das fases formadas para as amostras de CaCO_3 (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800 e 1200 °C.	65
Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.	67
Tabela 7 – Resumo das fases formadas para as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.	68
Tabela 8 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol), de combustão a 400 e 600 °C, para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.....	73
Tabela 9 – Resumo das fases formadas para as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol), de combustão a 400 e 600 °C para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.	74
Tabela 10 – Temperatura dos eventos exotérmicos de combustão e seus valores de perda de massa total após o término da reação das amostras de distintas razões molares de 3, 5 e 7 mol de ácido cítrico.	77
Tabela 11 – Resumo das fases cristalinas formadas para as diferentes razões molares de 3, 5 e 7 mol e os tratamento térmicos em 800, 1000 e 1200 °C. ...	84
Tabela 12 – Atividade antibacteriana para as diferentes concentrações de cada amostra.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ADA – American Dental Association

ANOVA – Análise de variância

ANSI – American National Standards Institute

Al – Alumínio

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

ATD - Análise termodiferencial

ATCC – American type culture collection

BET – *Braunauer, Emmet e Teller*

BHI – *Brain heart infusion*

BaSO_4 – Sulfato de bário

C – Carbono carbono (C)

CP – Cimento Portland

C_3S – Silitaco tricálcico

C_2S – Silicato dicálcico

C_3A – Aluminato tricálcico

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico

CaO – Óxido de cálcio

CaCO_3 – Carbonato de cálcio

CaOH_2 – Hidróxido de cálcio

CaWO_4 – Tungstato de cálcio

Ca_3PO_4 – Fosfatos de cálcio

Cm – Centímetro

Bi_2O_3 – Óxido de bismuto

De – Número de Deborah

DRX – Difração de raio X

DCF – 2'7'-Diclorofluoresceína

DSC – Calorimetria de varredura diferencial

DMEM – Dulbecco's eagle modificado

DMSO – Dimeltisulfóxido ou sulfóxido de dimetilo

ERO – Espécies reativas de oxigênio celular

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

G - Gramas

h – Horas

H – Hidrogênio

HA – Hidroxiapatita

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

M – Unidade mols do sistema internacional da quantidade de substância

MTA – Agregado trióxido mineral

MTT – Brometo de 3 – (4,5-dimetiltiazol-2-il- 2,5-difeniltetrazólio)

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Mm – Milímetros

Min - Minutos

ML – Mililitros

Mg - Miligrama

Nm – Nanômetro

O – Oxigênio

NBR – Norma brasileira

PEAD – Polietileno de alta densidade

Poli – Ácido láctico

SHS – Síntese de alta temperatura auto-propagante

SCS – Síntese por combustão em solução

SBF – Fluido corporal simulado

SiO₂ – Dióxido de silício

S – Segundos

T – Tensão de cisalhamento

TCP – Fosfato tricálcico

TEOS – Tetraetoxisilano

TG – Termogravimétrica

TiO₂ – Dióxido de titânio

to – Tempo de experimento

To – Temperatura inicial

Tig – Temperatura de ignição

Tad – Temperatura adiabática

Tm – Temperatura máxima

Tr – Tempo de relaxação

μ – Viscosidade plástica

UFC – Unidades formadoras de colônia

μm – Micrograma

μL – Microlitro

ZnO – Óxido de zinco

ZrO₂ – Óxido de zircônio

$\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1 BIOMATERIAIS	23
3.1.1 Definição e classificação	23
3.1.2 Biomateriais cerâmicos na Odontologia	25
3.2 AGREGADO TRIÓXIDO MINERAL (DO INGLÊS <i>MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE</i> , MTA)	29
3.3 RADIOPACIDADE	38
3.4 SÍNTESE À COMBUSTÃO	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 MATERIAIS	46
4.2 MÉTODOS	46
4.2.1 Metodologia para obtenção do cimento de C₃S	46
4.2.1.1 <i>Influência do precursor de cálcio na solução de cálcio</i>	47
4.2.1.2 <i>Influência da razão do combustível</i>	47
4.2.1.3 <i>Influência da temperatura</i>	48
4.2.2 Caracterização do pó de biocimento	49
4.2.2.1 <i>Análise térmica diferencial termogravimétrica (ATD/ TG)</i>	49
4.2.2.2 <i>Análise estrutural: Difração de raio X</i>	49
4.2.2.3 <i>Análise da área superficial específica: Brunauer-Emmet-Teller (BET)</i>	49
4.2.3 Caracterização físico-química do biocimento hidratado	50
4.2.3.1 <i>Determinação relação pó/ líquido</i>	50
4.2.3.2 <i>Tempo de presa</i>	51
4.2.3.3 <i>Escoamento endodôntico</i>	51
4.2.3.4 <i>Resistência mecânica a compressão</i>	51
4.2.3.5 <i>Análise estrutural: Difração de raio X</i>	52
4.2.4 Inserção do radiopacificador	52
4.2.5 Caracterização <i>in vitro</i> do produto final	53

4.2.5.1 <i>Análise de viabilidade celular</i>	54
4.2.5.2 <i>Ensaio antimicrobiano</i>	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE BIOCIMENTO	57
5.1.1 Influência do precursor de cálcio	57
5.1.1.1 <i>Caracterização térmica da influência do precursor de cálcio por DSC</i>	57
5.1.1.2 <i>Caracterização mineralógica da influência do precursor de cálcio por DRX</i>	61
5.1.2 Influência da temperatura de combustão	68
5.1.2.1 <i>Caracterização térmica da influência da temperatura de combustão por DSC</i>	69
5.1.2.2 <i>Caracterização mineralógica da influência da temperatura de combustão por DRX</i>	71
5.1.3 Influência do número de mols do combustível	75
5.1.3.1 <i>Caracterização térmica da influência do número de mols do combustível por DSC</i>	75
5.1.3.2 <i>Caracterização mineralógica da influência do número de mols do combustível por DRX</i>	78
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO/ QUÍMICA DO BIOCIMENTO HIDRATADO	86
5.2.1 Determinação da relação pó/ líquido do biocimento hidratado	86
5.2.2 Escoamento endodôntico do biocimento hidratado	87
5.2.3 Tempo de presa do biocimento hidratado	89
5.2.4 Resistência mecânica do biocimento hidratado	91
5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO/ QUÍMICA DO BIOCIMENTO COM A INSERÇÃO DO RADIOPAIFICADOR DE ZNO	94
5.3.1 Caracterização do ZnO	94
5.3.2 Radiopacidade do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO	98
5.3.3 Escoamento endodôntico do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO	101
5.3.4 Tempo de presa do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO	103
5.3.5 Análise estrutural do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO	105

5.3.6 Resistência mecânica do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO	106
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO/ QUÍMICA <i>IN VITRO</i> DO BIOCIMENTO ENDODÔNTICO DESENVOLVIDO	110
5.4.1 Viabilidade celular do biocimento endodôntico	110
5.4.2 Avaliação do potencial antimicrobiano do biocimento endodôntico	112
6 CONCLUSÃO	115
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS	118

1. INTRODUÇÃO

A constituição básica de um dente se dá por três tecidos mineralizados: o esmalte, a dentina e o cimento. Além disso, o dente é composto por um tecido não mineralizado denominado polpa dental (LIMA, 2013a). Quando se trata de um tratamento endodôntico, também conhecido como tratamento de canal, realiza-se a retirada completa da polpa dental, seguida pelo preparo químico-mecânico e, posteriormente, a modelagem e a obturação desse espaço (AMARAL *et al.*, 2020; AZNAR *et al.*, 2010; BERNARDI *et al.*, 2022; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017; LIMA, 2013a; MARQUES DA CUNHA *et al.*, 2008).

Para observação de sucesso, é necessário eliminar ou mitigar as bactérias e toxinas bacterianas que podem permanecer em áreas inacessíveis do sistema de canais radiculares, mesmo após a irrigação, instrumentação e utilização de medicação (SCHILDER, 2006; TORABINEJAD, M.; WATSON; PITT FORD, 1993). Portanto, é de suma importância que a obturação do canal radicular seja realizada com o completo preenchimento de toda sua extensão tridimensional, permitindo a estimulação da recuperação do substrato dentário (ALMEIDA, 2017; AMARAL *et al.*, 2020; AZNAR *et al.*, 2010; CONSTANTE *et al.*, 2007; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017; LIMA, 2013a; MARQUES DA CUNHA *et al.*, 2008; TORABINEJAD, M.; WATSON; PITT FORD, 1993).

O material de preenchimento deve possuir características físico-químicas e biológicas adequadas, incluindo adequada adesividade, estabilidade dimensional e ser insolúvel em fluidos teciduais, além de apresentar um escoamento endodôntico adequado para preencher todas as irregularidades do sistema de canais (BERNARDES *et al.*, 2010).

Os cimentos endodônticos são materiais utilizados como reparadores ou obturadores na Odontologia, no tratamento de canal, para reparo de perfurações e obturações radiculares (PARIROKH; TORABINEJAD; DUMMER, 2018). Podem ser à base de resinas, óxido de zinco-eugenol, hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou ainda à base de agregado trióxido mineral (MTA) (BERNARDI *et al.*, 2022).

O MTA é um cimento endodôntico com amplas aplicações na Endodontia, composto por aproximadamente 50% de silicato tricálcico (C_3S / alita), 20% de silicato dicálcico (C_2S / belita), 20% de óxido de bismuto (Bi_2O_3), alguns traços de sulfato de

cálcio e outros óxidos minerais (BARBOSA, 2016; CAMILLERI, 2011; NASCIMENTO, 2021; SAGHIRI *et al.*, 2017; TORABINEJAD, M.; WATSON; PITT FORD, 1993). A primeira patente do MTA foi introduzida no mercado por volta do final da década de 1990 com o nome comercial de ProRoot MTA, com composição de 80% de cimento Portland (CP) e 20% de Bi_2O_3 como radiopacificador (CAMILLERI, 2011). Em linhas gerais, existe uma semelhança muito grande entre o cimento à base de silicato de cálcio MTA e o CP, mas o CP pode conter traços de metais pesados como chumbo e cromo, que são prejudiciais ao organismo humano (BARBOSA, 2016; BARBOSA *et al.*, 2019; BERNARDI *et al.*, 2022; CAMILLERI, 2011; ČOLOVIĆ; JOKANOVIĆ; JOVIĆ, 2013; MENDONÇA *et al.*, 2020; SAGHIRI *et al.*, 2017).

A maioria dos cimentos endodônticos disponíveis comercialmente é baseada na formulação do MTA, mas teve modificações ao longo do tempo (CAMILLERI, 2011). Podem ser citados o Biodentine, Bioaggregate, BioRoot RCS, Bio-C Sealer, Neo MTA Plus, iRoot SP, TotalFill BC Sealer, Agregado de Trióxido Mineral Branco – WMTA, MTA Ângelus, ProRoot MTA e MTA Repair HP (BARBOSA, 2016; ČOLOVIĆ; JOKANOVIĆ; JOVIĆ, 2013; MENDONÇA *et al.*, 2020; PARIROKH; TORABINEJAD; DUMMER, 2018; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Esses cimentos endodônticos apresentam como principais características a bioatividade e biocompatibilidade, sendo materiais com potencial imenso para emprego no reparo e regeneração de tecidos duros. São resultados da liberação de íons de cálcio (Ca) e hidróxido de cálcio. Os cimentos de silicato de cálcio apresentam elevada liberação de Ca, além disso, um efeito sinérgico entre a sílica, como nucleador de apatita, e o Ca, como acelerador de precipitação da apatita, promovendo a precipitação de apatita sobre a superfície desse material (CAVENAGO, 2015; CHEN *et al.*, 2015; HO *et al.*, 2016).

Estudos *in vitro* relatam a bioatividade desses materiais, que promovem excelente fixação, proliferação e diferenciação de células-tronco mesenquimais ósseas humanas, células da polpa humana e células semelhantes aos osteoblastos. Destaca-se o novo tecido ósseo formado, que cresce nesse meio à base de silicato de cálcio, juntamente com a deposição da camada de apatita, muito semelhante ao encontrado na estrutura óssea humana (CAVENAGO, 2015; CHEN *et al.*, 2015; HO *et al.*, 2016).

Além disso, esses cimentos demonstram produzir algum grau de ação bacteriostática contra várias cepas bacterianas devido à alcalinização do ambiente,

resultante de seu pH alcalino (ALSHWAIMI *et al.*, 2016; KAPRALOS *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2020).

A radiopacidade desses materiais é uma característica importante para os materiais intraorais e fundamental na análise da obturação e preenchimento do sistema de canais radiculares, permitindo a distinção deles das estruturas circundantes por meio do exame radiográfico (AZNAR *et al.*, 2010; CONSTANCE *et al.*, 2007; TEIXEIRA, 2018; WERLANG *et al.*, 2015). O agente radiopacificador deve fornecer a radiopacidade necessária ao cimento sem interferir em suas características. O Bi_2O_3 usado como radiopacificador no MTA pode escurecer o dente, inibir a proliferação celular e apresentar maior toxicidade em culturas de células pulpares humanas (BARBOSA, 2016; BERNARDI *et al.*, 2022; LIMA, 2013a; MENDONÇA *et al.*, 2020; RIBEIRO, 2018). O óxido de zircônio (ZrO_2) também é utilizado em algumas versões de cimentos à base de C_3S , mas a adição de um radiopacificador deve ocorrer em quantidades mínimas, pois o ZrO_2 precisa de quantidades maiores que 30% para alcançar a bioatividade desejável, o que pode alterar dramaticamente a cinética de hidratação do cimento e, conseqüentemente, piorar as propriedades mecânicas (CAMILLERI, 2011). Por esses motivos, a busca por materiais radiopacificadores segue crescendo. Entre eles, estão o sulfato de bário (BaSO_4), óxido de chumbo (PbO_2), dióxido de titânio (TiO_2), tungstato de cálcio (CaWO_4) e o óxido de zinco (ZnO) (TEIXEIRA, 2018; WERLANG *et al.*, 2015).

O ZnO possui elevada atividade antibacteriana, inibindo os microrganismos e proporcionando um maior controle patológico, além de apresentar boa radiopacidade (COELHO *et al.*, 2018; SAMIEI *et al.*, 2016). Estudos mostram que menores concentrações de ZnO possibilitam a radiopacidade superior ao mínimo exigido por normas (COELHO *et al.*, 2018). Sua atividade antibacteriana tem se mostrado eficiente em vários estudos frente às mais diversas bactérias presentes nos canais radiculares, proporcionando excelentes níveis de inibição da recolonização bacteriana nos canais radiculares (COELHO *et al.*, 2018; SAMIEI *et al.*, 2016; WERLANG *et al.*, 2015). Além disso, proporciona uma melhora na capacidade antibacteriana dos cimentos endodônticos (SAMIEI *et al.*, 2016). As propriedades mecânicas do cimento final ao utilizar o ZnO também têm se mostrado superiores em relação ao radiopacificador Bi_2O_3 (OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, 2011).

A produção convencional de cimentos ou das fases hidráulicas puras que os constituem (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) é realizada por meio da clinquerização, por

reações no estado sólido, com a sinterização de misturas estequiométricas de óxidos ou carbonatos - de altíssima pureza no caso das fases puras - a altas temperaturas por longos períodos e diversos ciclos (BARBOSA, 2021; SILVA, 2019). No entanto, por essa rota de síntese, a obtenção da fase de interesse C_3S pura pode ser difícil, uma vez que, mesmo utilizando misturas estequiométricas, é comum resultar em soluções sólidas secundárias compostas por óxido de cálcio e C_2S , além do C_3S . Alternativamente, estudos mostram que rotas de síntese alternativas, como o método à combustão, apresentam algumas vantagens em relação ao método convencional. Tais vantagens incluem a obtenção de produtos de maior pureza, elevada área superficial e estruturas nanométricas a temperaturas de síntese mais baixas (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BATISTA, 2020; VOLKMER, 2011). A adoção de pós nanométricos ou nanoestruturados traz vantagens significativas, pois possibilita a obtenção de materiais com novas e melhores propriedades quando comparados aos materiais sintetizados com tamanhos de partículas maiores (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; CARVALHO, 2020; VOLKMER, 2011).

Dentro deste contexto, este trabalho visa avaliar a obtenção de um cimento endodôntico nanoestruturado à base de silicato tricálcico utilizando ZnO como radiopacificador. Para isso, será utilizada a síntese à combustão e serão avaliadas as variáveis de síntese e processamento, bem como as características de radiopacidade e antimicrobianas após a adição do radiopacificador.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um cimento de silicato tricálcico nanoestruturado com radiopacificador de óxido de zinco com características adequadas para aplicação em Endodontia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar variáveis de síntese de C_3S como a razão estequiométrica dos reagentes para formação da fase de interesse monoclinico, a temperatura de autoignição e de tratamento térmico.
- Avaliar as características físico-química (tempo de presa, escoamento endodôntico e resistência mecânica) no biocimento desenvolvido.
- Investigar os efeitos da adição de ZnO nas características físico-química (radiopacidade, tempo de presa, escoamento endodôntico e resistência mecânica) no biocimento desenvolvido.
- Investigar os efeitos da adição de ZnO na atividade antimicrobiana dos biocimentos sobre a principal cepa de micro-organismos presente nos canais radiculares e tecidos periapicais (*Enterococcus faecalis*).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIOMATERIAIS

3.1.1 Definição e classificação

O uso de materiais que podem substituir partes do corpo humano é uma prática antiga; sua origem é datada por volta da década de 40 (RATNER, 2019). Nessa época, os biomateriais não eram desenvolvidos para sua finalidade final, mas sim eram produtos desenvolvidos para as mais diversas necessidades da indústria e testados ao acaso no corpo de animais e seres humanos (BATISTA, 2020).

A definição mais atual de biomaterial de Biomaterials and Biomedical Materials (2019, p. 22 tradução nossa) é “biomaterial é um material projetado para assumir uma forma que pode direcionar, por meio de interações com sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico”.

Os biomateriais se destacam pela sinergia e compartilhamento de várias áreas para o desenvolvimento de produtos. Na Figura 1, ilustra-se a multidisciplinaridade das áreas que atuam diretamente com os biomateriais: médicos, que entendem a necessidade do paciente; engenheiros, que melhor entendem as propriedades dos materiais; biólogos, bioquímicos, que analisam os efeitos do material em contato com o corpo humano, dentre outros pontos de convergência entre as áreas para promover o desenvolvimento da grande área da ciência e engenharia de biomateriais (BATISTA, 2020; RATNER, 2019).

sintéticos, como o polietileno de alta densidade (PEAD), e uma grande gama de metais, como os aços e suas ligas e os aços inoxidáveis (VOLKMER, 2011).

Os biomateriais bioativos possuem a habilidade de interagir e estimular uma resposta biológica específica no ambiente em que são implantados. Em outras palavras, um biomaterial bioativo é capaz de desencadear uma interação favorável com os tecidos vivos, promovendo ligações químicas com tecidos mineralizados, adesão celular, a formação de tecido novo e a regeneração, proporcionando a osseointegração e osteocondução (BATISTA, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2020; VOLKMER, 2011). A bioatividade em biomateriais geralmente está associada à capacidade de formação de uma camada de hidroxiapatita (HA) na superfície do material quando em contato com fluidos biológicos, como o plasma sanguíneo. A hidroxiapatita é um composto mineral semelhante ao encontrado nos ossos naturais e é responsável pela osteocondução, ou seja, pela capacidade do material de servir como suporte para o crescimento de tecido ósseo. Os materiais mais utilizados são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfato de cálcio, HA, compostos de fosfato de cálcio e os silicatos de cálcio, que são a base de inúmeros cimentos endodônticos (BATISTA, 2020; VOLKMER, 2011).

Os materiais denominados de bioabsorvíveis têm essa classificação porque, após um tempo em contato com o organismo vivo, apresentam a capacidade de se degradar e serem reabsorvidos pelo organismo após cumprir sua função terapêutica ou de suporte, sendo solubilizados ou fagocitados pelo hospedeiro. Esses materiais são projetados para serem temporários, sendo gradualmente absorvidos pelo corpo, eliminando a necessidade de remoção cirúrgica. Alguns exemplos de materiais bioabsorvíveis são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli (ácido láctico) (VOLKMER, 2011).

3.1.2 Biomateriais cerâmicos na Odontologia

As biocerâmicas aplicadas na Odontologia são constituídas principalmente de fosfatos de cálcio (Ca_3PO_4), como a HA e o β -TCP, mas também de alumina, zircônia e vidros e vitrocerâmicos bioativos (AMARAL *et al.*, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2020).

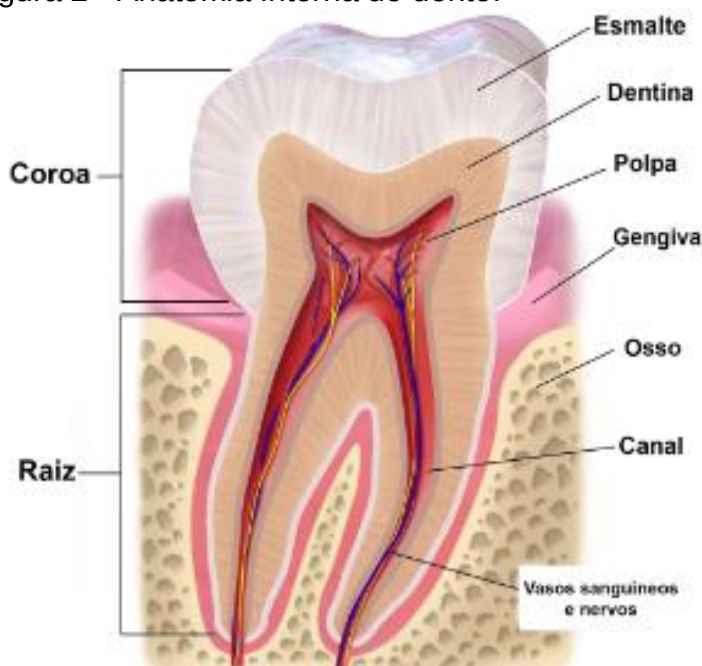
Foram desenvolvidas para inúmeras aplicações específicas que necessitam de substituição ou reparo decorrente da perda da funcionalidade. Pode-

se citar desde o desgaste natural de diversos tecidos, associado a uma expectativa de vida cada vez maior, até o aumento do número de acidentes e perdas ósseas por doenças, entre outras (LIMA, 2013a).

Os biomateriais nesta área são empregados como substitutos ósseos, implantes, cimentos e revestimentos de próteses metálicas. Com relação ao revestimento de próteses metálicas, podem ser realizados com Ca_3PO_4 ou alguns compósitos usando SiO_2 e óxido de cálcio (CaO), por exemplo, para que se atinja uma maior aderência e bioatividade no material (NOZAKI *et al.*, 2011). Podem ainda ser utilizados compósitos de materiais bioativos e bioabsorvíveis a fim de melhorar propriedades mecânicas e a interação biológica com o tecido ósseo, principalmente com Mg, Zn, HA e fibras de C (NOZAKI *et al.*, 2011).

Quando se aborda os materiais usados na Odontologia, é importante mencionar primeiramente o dente. A composição do dente é de três principais tecidos mineralizados: o esmalte, a dentina e o cemento. Além disso, é composto também por um tecido não mineralizado, que é a polpa dental, que ocupa a parte interna do membro dentário denominada de cavidade pulpar. Tal cavidade é constituída por vasos, nervos e células. A Figura 2 ilustra a anatomia interna de um dente (BLAUSEN, 2014; LIMA, 2013a).

Figura 2 - Anatomia interna do dente.



Fonte: (BLAUSEN, 2014, p. 66)

Quando um paciente precisa realizar um tratamento de canal, isso significa que é necessário realizar a remoção, o preparo químico-mecânico, a modelagem e a obturação do espaço anteriormente preenchido pela polpa dental (AMARAL *et al.*, 2020; BERNARDI *et al.*, 2022; DUARTE DA COSTA AZNAR *et al.*, 2010; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017; LIMA, 2013a; MARQUES DA CUNHA *et al.*, 2008). Todavia, para o sucesso do tratamento de canal, todas as etapas devem ser realizadas criteriosamente para garantir que não ocorra nenhum problema e seja evitada a necessidade de retratamento (AMARAL *et al.*, 2020; BERNARDI *et al.*, 2022; DUARTE DA COSTA AZNAR *et al.*, 2010; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017; LIMA, 2013a; MARQUES DA CUNHA *et al.*, 2008).

A etapa de limpeza do canal é responsável pela remoção de matéria orgânica presente no canal radicular, possibilitando que as paredes fiquem livres de quaisquer sujidades. Isso é feito por meio de preparo do canal utilizando-se instrumentos e substâncias químicas e, em seguida, ocorre a obturação. Dentre as substâncias químicas de maior empregabilidade estão os compostos halogenados, o hipoclorito de sódio e as soluções tensas ativas, como as aniônicas, catiônicas e neutras, os quelantes, como o ácido etilenodiaminotetracético, além das associações, como hidróxido de cálcio e água destilada, hidróxido de cálcio e detergente, e clorexidina (ARRUDA *et al.*, 2018). No caso de polpas vivas, realiza-se a pulpectomia, enquanto nos casos de polpa necrosada, realiza-se a necropulpectomia (BARAS *et al.*, 2019a; GAVINI, 2018; SHIN; LEE; LEE, 2018).

A cavidade bucal apresenta mais de 500 espécies microbianas. Algumas delas têm maior persistência em infecções residuais decorrente da sua elevada capacidade de penetrar nos túbulos dentinários, mantendo-se ativas no processo infeccioso. Por exemplo, a *Enterococcus faecalis* (ALSHWAIMI *et al.*, 2016; AMARAL *et al.*, 2020; BARAS *et al.*, 2019b, 2019c).

Para que seja alcançada a sanitização, é de suma importância que os processos mecânicos e físico-químicos sejam realizados de maneira concomitante, em que os procedimentos mecânicos resultam das interações dos instrumentos endodônticos com as substâncias químicas e com a irrigação-aspiração complementar (BENETTI; PANHO; RAFAGNIN, 2018; BRITO; MORETI, 2022). Nos casos em que se apresenta polpas necrosadas, é necessário reduzir ao máximo a carga microbiana presente nos canais radiculares, enquanto para os casos de polpa viva, é imprescindível que ocorra a assepsia, para se impedir a contaminação da

cavidade pulpar (SIQUEIRA JR *et al.*, 2011; SIQUEIRA JR, 2012). Todavia, esse processo é dependente da quantidade e da virulência de microrganismos presentes no interior dos sistemas de canais radiculares (GAVINI, 2018; SAMIEI *et al.*, 2016; SHIN; LEE; LEE, 2018).

A execução do tratamento endodôntico possui como objetivos principais a resolução e/ou prevenção de quadros de inflamação pulpar e periapical, a fim de promover a maior redução possível de micro-organismos do canal radicular nos casos de necrose pulpar, e quando a polpa viva, a manutenção das cadeias assépticas (GAVINI, 2018).

De forma geral, os canais são limpos, desinfestados e preenchidos com um material obturador, como o cone de guta-percha e cimento endodôntico (MENCHIK, 2021; ROCHA *et al.*, [s. d.]). Os cimentos endodônticos já possuem alguma atividade antimicrobiana, referente ao controle dos microrganismos mediante a sua inibição, derivada do alto pH quando inserido em meio líquido (ALSHWAIMI *et al.*, 2016; KAPRALOS *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2020). Decorrente das principais doenças endodônticas serem relacionadas aos biofilmes, que consistem em uma mistura de espécies aeróbicas e anaeróbicas presentes na cavidade oral, existem comunidades polimicrobianas de bactérias, fungos e leveduras que resultam em infecções das gengivas e dentes (AMARAL *et al.*, 2020; BAPAT *et al.*, 2018; ISO 6876, 2012).

Outra característica de suma importância para esses materiais é referente à sua propriedade de escoamento endodôntico, sendo fundamental que o material selador preencha completamente todas as áreas, incluindo os locais mais estreitos e com muitas irregularidades (AMARAL *et al.*, 2020; ISO 6876, 2012).

Especificamente na Endodontia, os cimentos podem ser resinosos, à base de óxido de zinco-eugenol, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e à base de agregado trióxido mineral (MTA) (BERNARDI *et al.*, 2022). A menor parte dos cimentos endodônticos comerciais disponíveis se baseia na formulação do MTA, que possui em sua composição o C3S como o principal constituinte (CAMILLERI, 2011). No mercado atualmente, estão disponíveis inúmeros cimentos endodônticos baseados em C3S, que incluem o Biodentine, Bioaggregate, BioRoot RCS, Bio-C Sealer, Neo MTA Plus, iRoot SP, TotalFill BC Sealer, Agregado de Trióxido Mineral Branco – WMTA, MTA Ângelus, ProRoot MTA e MTA Repair HP, que possuem características como a capacidade de promover o reparo pulpar (BARBOSA, 2016; ČOLOVIĆ; JOKANOVIĆ; JOVIĆ, 2013; KOUBI *et al.*, 2012; LAURENT; CAMPS; ABOUT, 2012; MENDONÇA *et al.*, 2020;

PARIROKH; TORABINEJAD; DUMMER, 2018; SAGHIRI *et al.*, 2017; ZANINI *et al.*, 2012).

3.2 AGREGADO TRIÓXIDO MINERAL (do inglês *Mineral Trioxide Aggregate*, MTA)

O MTA é um cimento hidráulico à base de silicato de cálcio. Os cimentos hidráulicos são ligantes hidráulicos, que apresentam como característica misturas de materiais inorgânicos que dão presa e desenvolvem resistência mecânica, em uma reação química com água (em que se forma hidratos) (ALONSO, 2011). Tal reação pode ser dividida em duas principais etapas, a presa e o endurecimento (ALONSO, 2011; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Primordialmente a presa é obtida ao inserir a água na mistura (DUDA; LOSSO, [s. d.]; SOUSA, 2014). Forma-se uma pasta plástica que vai perdendo sua plasticidade com o decorrer do tempo e proporcionalmente aumentando sua resistência mecânica. Contudo ao adicionar-se água novamente à mistura a plasticidade é retomada, sendo completamente restabelecida (ALONSO, 2011; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Em um segundo momento dar-se lugar para a consolidação completa, denominado de endurecimento, em que ocorre a perda da permeabilidade a água e os valores máximos de resistência são alcançados, após um determinado período, podendo ser de horas, dias ou meses (ALONSO, 2011; SAGHIRI *et al.*, 2017).

O MTA é classificado como um biomaterial bioativo, com vasta aplicação na medicina regenerativa e pioneiro como um cimento a base de silicato de cálcio empregado na prática endodôntica. Tem sido utilizado tanto como cimento reparador quanto como cimento obturador, buscando aprimorar suas propriedades ao longo dos anos (LEE; MONSEF; TORABINEJAD, 1993; MENDONÇA *et al.*, 2020; RÔÇAS *et al.*, 2023; SAGHIRI *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2023; TERAUCHI *et al.*, 2023; TORABINEJAD, M; WATSON; PITT FORD, 1993).

Possui uma composição de aproximadamente de 50% de C_3S (alita), 20% de C_2S (belita), 20% de Bi_2O_3 , alguns traços de sulfato de cálcio e outros óxidos minerais. Essa combinação confere ao MTA propriedades únicas, como biocompatibilidade, bioatividade e capacidade de selar o sistema de canais radiculares (CAMILLERI, 2011; LEE; MONSEF; TORABINEJAD, 1993; NASCIMENTO, 2021; RÔÇAS *et al.*, 2023; SAGHIRI *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2023;

TERAUCHI *et al.*, 2023; TORABINEJAD, M; WATSON; PITT FORD, 1993; TORABINEJAD, M.; WATSON; PITT FORD, 1993).

Apesar das propriedades interessantes do MTA, ele apresenta limitações para o uso clínico, como dificuldades de manipulação, consistência arenosa e tempo de presa prolongado. Essas dificuldades levaram a modificações em sua composição ao longo do tempo (BERNARDI *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2017).

A formulação baseada em silicato tricálcico (C_3S) desempenha um papel importante nos processos biológicos de bioatividade. O C_3S é o composto mais reativo dos silicatos de cálcio e desencadeia a reação de hidratação quando em contato com a água, resultando na formação de compostos hidratados de silicato de cálcio e hidróxido de cálcio. Após a presa, o material apresenta alta alcalinidade devido à presença de hidróxido de cálcio (ALONSO, 2011; BARBOSA, 2021).

Além disso, inúmeros trabalhos sobre interações entre células e tecidos com o MTA e comparações de sua biocompatibilidade com outros materiais, como Diaket, amálgama e super EBA, mostram que o MTA foi o único material não neurotóxico. Observa-se que o MTA, em contato com os tecidos perirradiculares, estimulou a proliferação celular em sua superfície, promovendo uma resposta tecidual favorável e excelentes condições para o reparo tecidual, resultando na neoformação de tecido ósseo e cementário, bem como na proliferação de fibroblastos e na recuperação do ligamento periodontal. Além disso, induziu a diferenciação de osteoblastos e estimulou a mineralização em células da polpa dentária (DUDA; LOSSO, [s. d.]; HOLANDA; GOUVEIA; GOMES, 2018; OLIVEIRA, I.R.; PANDOLFELLI, 2011; SOUSA, 2014).

Todavia, um aspecto muito importante e relevante do MTA é a sua elevada bioatividade. Assim, o potencial de formação e precipitação de minerais, como hidroxiapatita ou apatita carbonatada, sobre a superfície do material quando em contato com soluções como tampão-fosfato e fluido corporal simulado (SBF) (DUDA; LOSSO, [s. d.]; HOLANDA; GOUVEIA; GOMES, 2018).

O C_3S desempenha um papel crucial como componente em cimentos endodônticos. Suas propriedades bioativas estimulam a regeneração e a formação de tecido mineralizado, enquanto sua capacidade de solidificação e liberação de íons cálcio contribui para a resistência mecânica e a ação antimicrobiana do cimento radicular (SAGHIRI *et al.*, 2017).

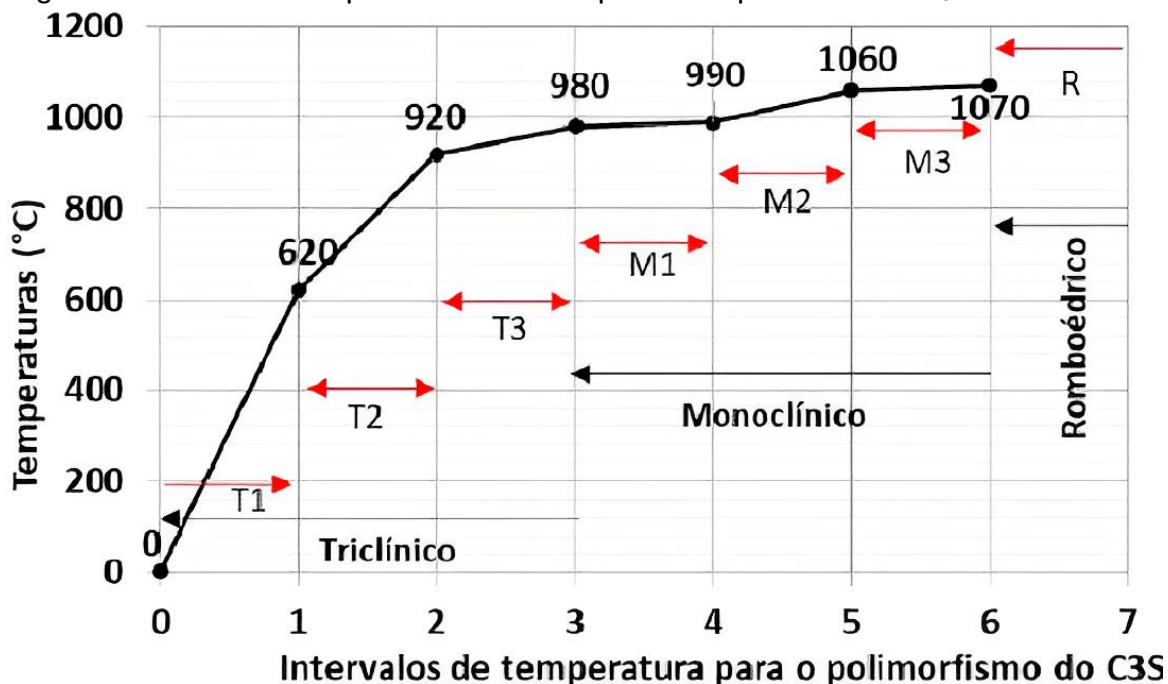
Portanto, as análises da hidratação nas primeiras horas afetam diretamente a reologia da pasta de cimento. A cinética de dissolução e formação de hidratados altera a consistência do material, afetando sua fluidez e modificando os parâmetros reológicos, como tensão de escoamento e viscosidade ao longo do tempo (BARBOSA, 2021). O uso de cimentos contendo C_3S como materiais endodônticos é uma abordagem eficaz no tratamento de canal, proporcionando um ambiente favorável à cicatrização e à saúde bucal, com aplicações em materiais reparadores posteriores e em materiais para obturação radicular (SAGHIRI *et al.*, 2017).

A obtenção de uma fase pura de C_3S ocorre a partir da interação entre uma fonte de cálcio e uma de silício, combinadas a elevadas temperaturas, normalmente através do processo de clinquerização. Basicamente, as matérias-primas puras são homogeneizadas à temperatura de $\sim 1430^\circ\text{C}$ e submetidas a tempos de queima de até 18 horas, podendo ter mais de dois ciclos de queima (BARBOSA, 2021; SILVA, 2019).

A fase cristalina do C_3S possui uma estrutura tetraédrica, com o átomo de silício no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio nos vértices, conectando-se ao poliedro de Ca-O (SILVA, 2019). Devido às distorções dessa estrutura, o C_3S contém sete possíveis polimorfos para os três sistemas cristalinos, sendo eles três triclinicos (T) e três monoclinicos (M), além do romboédrico (R). Os polimorfos de maior reatividade são os monoclinicos (M1, M2 e M3) e são de maior interesse. Portanto, obter C_3S com a presença majoritária de um dos polimorfos monoclinicos M1, M2 ou M3 no composto, sem apresentar a presença de uma segunda fase, é algo complexo de ser alcançado (BARBOSA; PORTELLA, 2019).

A estabilidade dos polimorfos do C_3S ocorre em temperaturas e condições diferentes. Os polimorfos triclinicos são estáveis até a temperatura próxima a 980°C , com o T1 estável até 620°C , o T2 entre 620 e 920°C e o T3 entre 920 e 980°C . Já os polimorfos monoclinicos são estáveis entre 980 e 1070°C , com o M1 estável entre 980 e 990°C , o M2 entre 990 e 1060°C e o M3 entre 1060 e 1070°C . Por outro lado, o polimorfo romboédrico é estável em temperaturas acima de 1070°C , podendo-se visualizar a faixa de temperatura de estabilidade de cada um dos polimorfos na Figura 3 (BARBOSA, 2021; LI *et al.*, 2013; SILVA, 2019).

Figura 3 – Faixa de temperatura de cada polimorfo presente no C_3S .



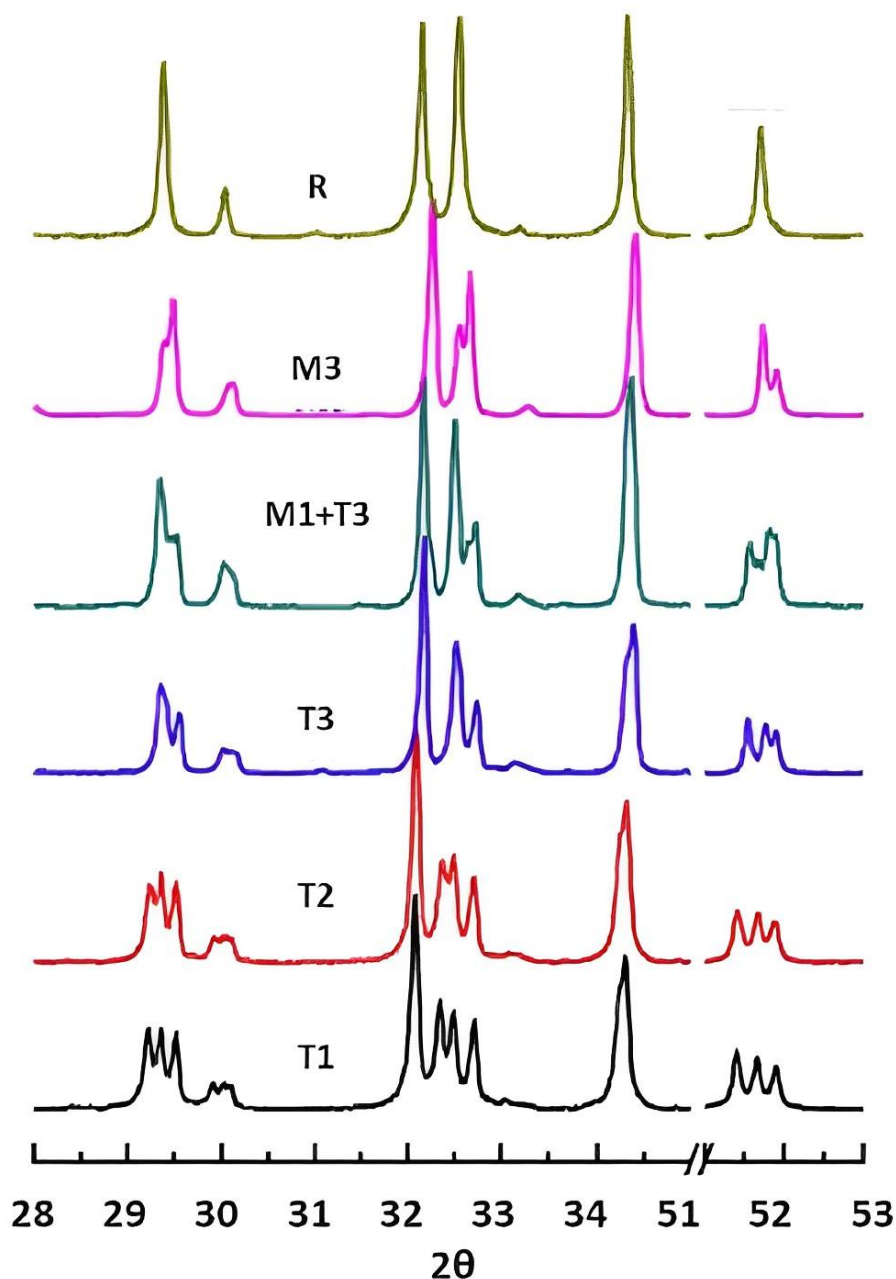
Fonte: (BARBOSA, 2021, p. 7)

Todavia, na produção tradicional do cimento, é comum empregar a execução de moagem intermediária para obter estruturas polimórficas específicas ou reduzir o óxido de cálcio livre. Além disso, é amplamente utilizado um controle do resfriamento para garantir a estabilidade do polimorfo desejado na produção via clínquerização das fases de C_3S (BARBOSA; PORTELLA, 2019; BERNARDI *et al.*, 2022). Para analisar os polimorfos de C_3S , os resultados de caracterização por difração de raios X devem ser detalhadamente analisados. Reflexões apresentadas nos intervalos 2θ em 29 a 31,5 °, 32 a 33 ° e entre 51 e 52 ° em radiação de $CuK\alpha$ são excelentes indicadores das simetrias para os polimorfos de C_3S , conforme pode ser observado na Figura 4 (BARBOSA, 2021; BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994; LE SAOÛT *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2013; SILVA, 2019).

Para a identificação do polimorfo romboédrico, busca-se a presença de uma reflexão sem divisão entre cada intervalo anteriormente mencionado. Para os demais polimorfos, a análise parte do polimorfo R como base. No entanto, os polimorfos monoclínicos ocorrem uma distorção desse polimorfo R, ocasionando a formação de uma subcélula monoclínica, e as reflexões nessas faixas se dividem em dupletos. Por fim, a identificação dos polimorfos triclínicos ocorre em uma subcélula

que ocasiona tripletos nesses intervalos, como pode ser visualizado em detalhes na Figura 4 (BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994; LE SAOÛT *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2013).

Figura 4 – Padrões difratométricos de raios X do C_3S dos polimorfos triclinicos (T), monoclinicos (M) e romboédrico (R).



Fonte: (BARBOSA, 2021, p. 8)

Alguns métodos de síntese do silicato tricálcico nanoestruturado foram desenvolvidos ao longo dos anos. A síntese sol-gel (BALBINOT *et al.*, 2020), por combustão (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014) ou ainda por plasma (SAGHIRI

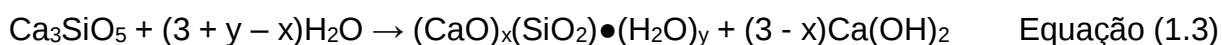
et al., 2017) com matérias-primas puras, como CaO e SiO₂, para obtenção de C₃S (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BALBINOT *et al.*, 2020; SAGHIRI *et al.*, 2017).

A hidratação do C₃S exerce enorme influência direta em sua fixação e no desenvolvimento das resistências iniciais. O primeiro estágio, denominado de hidrólise inicial, é controlado quimicamente. Nesse estágio, ocorre o contato dos grãos de silicato de cálcio com a água, e imediatamente é iniciada a liberação de íons de cálcio e hidróxido de cada uma das superfícies desses grãos. A produção dos íons de hidróxido ocasiona um aumento do pH da solução nos poros, alcançando valores acima do pH 12 nos primeiros minutos. Nesse meio, os silicatos de cálcio se hidratam e formam-se os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio, conforme pode ser observado nas Equações 1.1 e 1.2 (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).



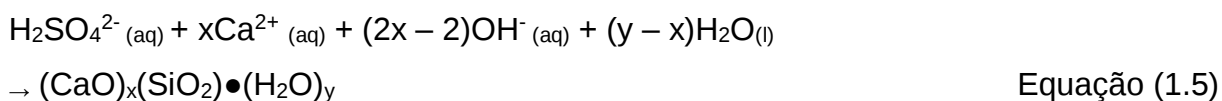
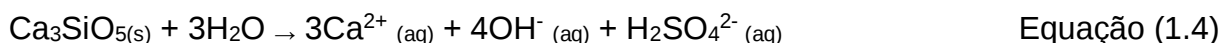
Posteriormente, no segundo estágio, chamado de indução, a hidratação é controlada pela nucleação. A composição do C-S-H é variável e depende da proporção entre C:S, que por sua vez sofre variação de acordo com a concentração de íons de hidróxido liberados. Além disso, o número de moléculas de água ligadas ao gel de hidrato formado também varia. Portanto, é consenso que grande parte do hidróxido de cálcio é cristalino e de composição fixa, mas já houve relatos na literatura de que pode ser encontrado no sistema cimentício o hidróxido de cálcio amorfo (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).

A equação geral da hidratação do silicato de cálcio com suas várias etapas é apresentada na Equação 1.3 e é classificada como o terceiro estágio, pelo qual é controlada quimicamente (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).



Onde temos que o "x" determina a razão Ca para Si do C-S-H, enquanto o "y" representa a soma dos íons de hidroxila e moléculas de água ligadas cuja incorporação é realizada na estrutura C-S-H. Todavia, o "x" e o "y" podem acabar sofrendo alterações ao longo da equação, sendo um mecanismo pelo qual o C-S-H pode variar a sua composição. Entretanto, a composição do gel de C-S-H é muito importante, pois levanta-se a hipótese de que ele seja o responsável pela resistência da pasta após a cura (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).

A Equação 1.4 aborda a dissolução exotérmica irreversível do C_3S . Já a Equação 1.5 mostra o detalhamento da formação do gel de C-S-H, referindo-se à penúltima etapa, denominada de desaceleração da taxa de reação, que é controlada tanto quimicamente quanto pela difusão (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).



Nessa analogia, a relação entre o Ca/ Si do C-S-H possui uma variação em decorrência do tempo de hidratação e da temperatura. Contudo, essa proporção varia em aproximadamente uma a duas vezes, jamais sendo superior a três vezes. Ao fim, chegando ao resultado de que se trata de uma reação rica em Ca^{2+} (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).

O último estágio representado pela Equação (1.6) pertence à precipitação do $Ca(OH)_2$, cuja resultante ao atingir-se a concentração crítica de Ca^{2+} , denominado de curso estável, ocorre de forma extremamente lenta e é controlado pela difusão



De forma generalizada, a formação de produtos oriundos do cimento hidráulico possui inúmeras publicações e divergências entre si nas literaturas da área. Não obstante, há uma concordância com relação aos mecanismos de velocidade que controlam essas reações de hidratação, dos quais são classificados em cinco estágios. Ainda assim, existem inúmeras contradições referentes à sobreposição de

estágios concorrentes e o ponto exato de sua ocorrência e de sua interdependência. Nesse cenário, uma maneira mais simplista considera-se os estágios como não concorrentes, apresentando apenas uma breve referência àqueles que são interdependentes (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).

A Tabela 1 ilustra todos os cinco estágios com o detalhamento para cada estágio e suas características (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).

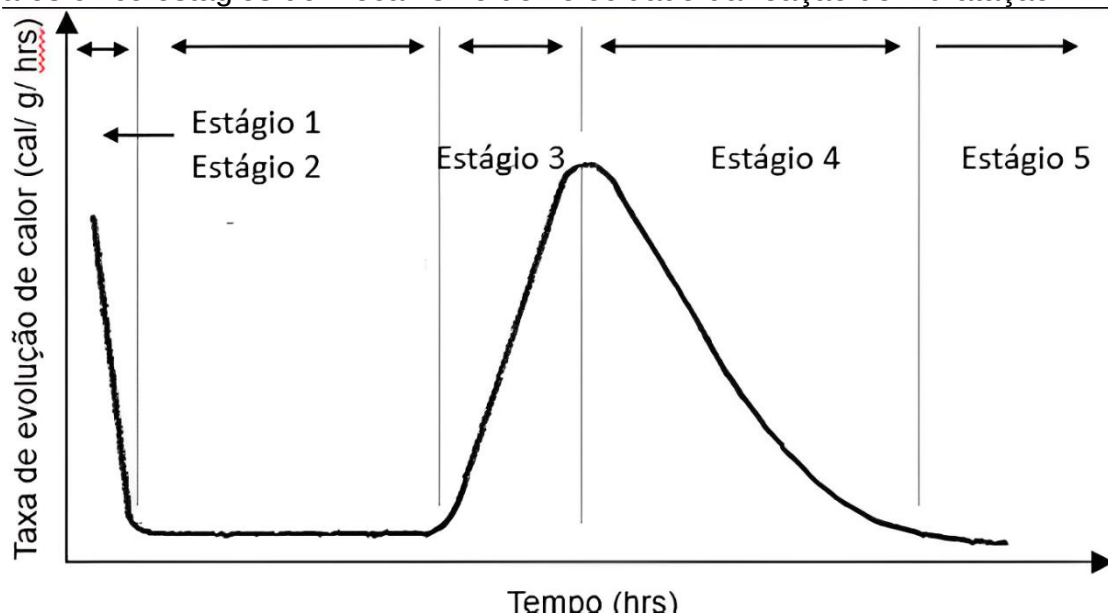
Tabela 1 – Descrição e detalhamento dos cinco estágios dos mecanismos de velocidade das reações de hidratação.

Estágios de reações	Descrição	Mecanismo de controle de taxa	Tipo de taxa
1	Hidrólise inicial	Quimicamente	Rápido
2	Período de indução	Nucleação	Lento
3	Aceleração	Quimicamente	Rápido
4	Desaceleração	Quimicamente e Difusão	Moderado
5	Curso estável	Difusão	Lento

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 5 fica representado o gráfico calorimétrico da taxa de evolução de calor ao longo do tempo para cada um dos estágios da reação de hidratação (JOKANOVIĆ *et al.*, 2015; PETERSON, 2003; TAN *et al.*, 2020).

Figura 5 – Gráfico calorimétrico da taxa de evolução de calor ao longo do tempo para os cinco estágios do mecanismo de velocidade da reação de hidratação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns dos fatores que influenciam diretamente no tempo de presa dos cimentos endodônticos podem ser descritos como: temperatura, relação entre pó/líquido, meio ambiente, pH (GISLAINE *et al.*, 2014), presença das fases de C_3S , do polimorfo monoclinico, tamanho médio do cristalito (menor tamanho é equivalente ao menor tempo), diâmetro médio das partículas (quanto menor o tamanho da partícula e maior a área superficial, menor o tempo de presa). Tais fatores levam a uma maior reatividade no material e consequentemente uma maior disponibilidade de sítios de hidratação, dissolução e recristalização durante a reação, portanto, um tempo de presa menor (BALBINOT *et al.*, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2020).

O tempo de presa resume-se ao período no qual a pasta de cimento possui um comportamento em forma tixotrópica, ou seja, um período reversível, que possibilita a sua trabalhabilidade. Esse tempo compreende o intervalo desde o momento em que o pó e o líquido entram em contato até o seu endurecimento, que é a faixa de tempo disponível para o profissional realizar a sua aplicação definitiva. Assim, o processo de endurecimento está associado e relacionado ao desenvolvimento da estrutura cristalina do material, sendo uma etapa irreversível (BATISTA, 2020).

3.3 RADIOPACIDADE

A grande maioria dos cimentos endodônticos bioativos que possuem composição de C_3S e C_2S , apresentam diferentes componentes que são responsáveis pela propriedade de radiopacidade do material (BALBINOT *et al.*, 2020). A radiopacidade é de suma importância, pois possibilita a distinção desses materiais das estruturas circundantes por meio do exame radiográfico (CONSTANTE *et al.*, 2007; DUARTE DA COSTA AZNAR *et al.*, 2010; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017; TEIXEIRA, 2018; WERLANG *et al.*, 2015).

A fim de se determinar a propriedade de radiopacidade de um determinado material, faz-se necessário a determinação da quantidade que esse material tem em absorver ou espelhar os fótons de raios X. Nesse contexto, ao expor um material à irradiação de feixes paralelos de fótons de raios X, pode-se ocorrer dois distintos efeitos: um deles é que ocorra a penetração desses feixes no material e que sejam absorvidos; o outro é que esses feixes podem acabar sendo espalhados pelo material. Logo, pode-se observar que distintos tecidos e materiais possuem atenuações diferentes conforme o seu comportamento frente à exposição dos feixes de raios X (MONTAZERIAN *et al.*, 2022).

Nesse cenário, para que um material seja considerado radiopaco, é necessário que ele possua uma elevada atenuação de raios X, a fim de produzir um contraste positivo na radiografia de imagem e assim possibilitar a diferenciação do material entre os demais tecidos ou materiais que o circundam (MONTAZERIAN *et al.*, 2022).

A fim de realizar a mensuração da radiopacidade de um material, utiliza-se uma medida em termos de valor de escala de cinza, sendo calculada a partir de uma imagem digital que contempla inúmeros pixels (unidades digitais contáveis de uma determinada imagem). Cada pixel é correlacionado a um determinado brilho característico da propriedade de atenuação e para cada imagem existem tons de cinza. O pixel é formado por 8 bits, em que uma imagem contém ao total 28 bits, totalizando assim 256 tons de cinza, em que o branco é localizado no ponto 0 e o preto no 256 (MONTAZERIAN *et al.*, 2022).

Segundo a ISO 6876:2012, o valor mínimo de radiopacidade para os cimentos endodônticos deve ser igual ou superior a 3 mm de alumínio (3 mm de escala de Al). Todavia, o nível ideal de radiopacidade em um cimento endodôntico é uma

questão que gera inúmeras controvérsias. Os materiais que possuem uma elevadíssima radiopacidade podem interferir no contraste, na acuidade visual e, por isso, acabam prejudicando a percepção dos detalhes. Entretanto, materiais que possuem uma baixa radiopacidade (ou até mesmo no limite inferior da norma) geram dificuldade na visualização do selamento ou até mesmo de extravasamento do material. Nesse contexto, a radiopacidade deve ser suficiente para permitir a distinção entre o material obturador e as estruturas anatômicas adjacentes, permitindo assim a correta análise da obturação (COELHO *et al.*, 2018; ISO 6876, 2012; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017).

Inúmeras pesquisas tiveram como objetivo a determinação da radiopacidade dos materiais obturadores, predominantemente a utilização do método de fotodensitômetro, onde são utilizadas escalas de Al para uma equivalência da radiopacidade em milímetros de Al (CONSTANTE *et al.*, 2007; DUARTE DA COSTA AZNAR *et al.*, 2010; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017).

Por outro lado, as radiografias digitais apresentam um menor tempo de exposição, maior sensibilidade e reprodutividade, não sendo necessário uma etapa do processo químico responsável por variações de qualidade das imagens, promovendo assim uma visualização da densidade e contraste radiográficos superiores. Nesse sentido, esse método proporciona a comparação direta por meio de testes estatísticos, não necessitando expressar a radiopacidade dos materiais em uma escala em milímetros de Al. 3 mm de Al equivalem a uma faixa entre 70 e 90 pixels (CONSTANTE *et al.*, 2007; DUARTE DA COSTA AZNAR *et al.*, 2010; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017).

Existem na literatura uma imensa quantidade de cimentos endodônticos com uma enorme variabilidade na radiopacidade apresentada por cada um deles devido às diferentes composições químicas e concentrações distintas dos radiopacificadores, além de distintos radiopacificadores que são empregados (CONSTANTE *et al.*, 2007; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017).

Estudos apontam que a concentração de Bi_2O_3 para atingir a radiopacidade adequada fica em torno de 20% aos cimentos de silicato de cálcio, conforme apresentado no MTA. A relação entre a quantidade de Bi_2O_3 e as propriedades físicas do cimento final é questionada, pois uma maior quantidade de Bi_2O_3 está correlacionada a uma redução na resistência mecânica e aumento na porosidade do cimento. Estudos também mostram que o Bi_2O_3 presente no MTA pode causar o

escurecimento do dente, afetar a cinética de hidratação do cimento, reduzir a precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e inibir a proliferação celular, mostrando maior toxicidade em culturas de células pulpares humanas (MELO *et al.*, 2021; SILVA, 2011; SILVA *et al.*, 2017)(BARBOSA, 2016; BARBOSA *et al.*, 2019; BERNARDI *et al.*, 2022; LIMA, 2013a; MENDONÇA *et al.*, 2020; RIBEIRO, 2018).

Por esses motivos, outras substâncias químicas que proporcionam radiopacidade passaram a ser analisadas e investigadas. Entre elas estão o ZrO_2 , ZnO , BaSO_4 , PbO_2 , TiO_2 e CaWO_4 (TEIXEIRA, 2018; WERLANG *et al.*, 2015).

O ZnO é um composto químico inorgânico que apresenta características favoráveis para ser usado como radiopacificador em materiais odontológicos. Ele possui alta densidade atômica de elétrons, o que confere um elevado número de elétrons de alta energia passíveis de interação com radiações ionizantes, como os raios X. Essa interação resulta em uma absorção significativa de radiação e, consequentemente, em uma radiopacidade aumentada do material contendo ZnO (COELHO *et al.*, 2018).

Além da sua capacidade radiopacificadora, o ZnO apresenta outras propriedades vantajosas. É um material biocompatível, ou seja, não causa reações adversas nos tecidos e células próximas ao local de aplicação. Isso é fundamental para a segurança e eficácia do material em contato com os tecidos orais. A utilização de cimentos usando radiopacificadores como BaSO_4 , TiO_2 , ZnO , ouro em pó e liga de prata/ estanho em pó mostraram radiopacidade acima do mínimo exigido pela ISO 6876 (COELHO *et al.*, 2018; ISO 6876, 2012; SYDNEY *et al.*, 2008; WERLANG *et al.*, 2015).

Outra vantagem do ZnO é a sua capacidade antimicrobiana. Estudos têm demonstrado que o ZnO possui atividade antimicrobiana contra diversos patógenos orais, contribuindo para a prevenção e controle de infecções no local de aplicação do material radiopacificador. Mais especificamente, é considerado bacteriostático e fungistático, ou seja, possui eficiência antimicrobiana em inibir a recolonização de microrganismos nos canais radiculares (SAMIEI *et al.*, 2016). Relata-se que a resistência mecânica dos cimentos endodônticos quando em sua composição possuem ZnO como radiopacificador é superior às aquelas que contêm Bi_2O_3 . Fato esse devido ao ZnO ser um composto com partículas mais finas comparado ao Bi_2O_3 , assim relacionando-se ao máximo empacotamento de partículas e a uma redução da porosidade, consequentemente, um aumento da resistência mecânica. Dessa

maneira, pode-se concluir que o emprego de ZnO como radiopacificador possui inúmeras características interessantes e vem apresentando ótimos resultados em vários estudos empregando-o aos cimentos de silicato de cálcio, sendo muito promissor (OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, 2011).

3.4 SÍNTESE À COMBUSTÃO

Um dos métodos de síntese antigos, mas que tem ganhado destaque nos últimos tempos, é a síntese por combustão. Por meio dela, é possível obter óxidos com elevada cristalinidade, alta pureza, homogêneos e com tamanho de cristalito e partículas nanométricas, sem apresentar etapas de decomposição ou calcinação intermediárias (ALONSO, 2011; BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; SANTOS, 2011).

A sua primeira empregabilidade deu-se na obtenção de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (óxido de alumínio) por Kinsley & Pati. A síntese a combustão consistiu em um processo de reação redox entre um oxidante forte e um combustível orgânico sem etapas intermediárias. Onde comumente são utilizadas nos métodos de síntese tradicionais, como a utilização de decomposição e a calcinação. No caso do combustível orgânico, foram utilizadas amidas e hidrazidas. Quando atingida a temperatura de ebulição ocorreu a ignição do oxidante, comumente nitratos metálicos, em que ocorre uma ligeira reação de combustão autossustentada, resultando em pós finos e secos dos óxidos almejados (ALONSO, 2011; BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; SANTOS, 2011).

As reações de oxidação-redução durante o processo de combustão são exotérmicas. As chamas geradas podem ser superiores a 1000 °C e juntamente com elas ocorre a liberação de gases (ALONSO, 2011; BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; SANTOS, 2011). A reação exotérmica inicia-se na temperatura de ignição e é gerada determinada quantidade de calor em que se manifesta na temperatura máxima ou temperatura de combustão (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; TONIOLO, 2009).

Existem muitos tipos de síntese de combustão, tais como síntese de alta temperatura auto-propagante (SHS), síntese de citrato-nitrato, síntese ativada em campo, síntese assistida por micro-ondas e síntese por combustão em solução (SCS) (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BATISTA, 2020).

A síntese a combustão, independentemente do tipo, é muito eficaz para a obtenção de materiais nanoestruturados e com elevada área superficial, utilizando-se para fabricar diversos produtos, desde cerâmicas, intermetálicos e até os metais para uma grande gama de aplicações (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BATISTA, 2020; VOLKMER, 2011).

Utiliza como precursores sais como nitratos, sulfatos e carbonatos como reagentes oxidantes. Também são usados reagentes redutores, que são os combustíveis para a reação, dentre eles a glicina, sacarose e ureia (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; TONIOLO, 2009).

Esse método de síntese pode ser considerado muito simples por não envolver um número elevado de etapas ao comparar-se com os métodos de síntese tradicionais como os de síntese em estado sólido, comumente empregados na produção dos materiais cimentícios. Além disso, resulta em um material com composição e estrutura cristalina almejada, com as principais vantagens do produto resultante é um pó fino, homogêneo e geralmente cristalino (ALONSO, 2011; BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; TONIOLO, 2009).

Nessa analogia, trata-se de uma técnica segura e rápida no desenvolvimento de pós cerâmicos e requer uma quantidade de energia reduzida comparada a outros métodos de sínteses convencionais. Além disso, apresenta-se um tempo de processamento muito reduzido e promove-se produtos com elevada pureza decorrente das altas temperaturas da chama de combustão que favorecem a eliminação de substâncias voláteis (SANTOS, 2011).

As propriedades dos pós preparados por combustão das misturas redutoras são dependentes de incontáveis variáveis como o tipo de combustível, a relação entre combustível-oxidante, o emprego excessivo de oxidante, a temperatura de ignição e a temperatura da chama influenciam de forma direta as propriedades do pó final. Por tratar-se de um processo exotérmico e autopropagante, a atenção deve ser sempre máxima, pois ocorre uma grande liberação de calor, podendo até ser explosiva (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; TONIOLO, 2009).

Nesse contexto, as elevadas temperaturas favorecem a cristalização do pó, enquanto a maior quantidade disponível de gás dissipa o calor e limita o aumento da temperatura, diminuindo a possibilidade de uma sinterização prematura entre partículas e ajudando a limitar o contato entre as partes, dessa forma proporcionando

um pó mais pulverulento e nanoestruturado (BATISTA, 2020; ČOLOVIĆ; JOKANOVIĆ; JOVIĆ, 2013; VOLKMER, 2011).

A base da técnica da síntese por combustão provém dos conceitos termodinâmicos empregados no campo dos propelentes e explosivos, e sua extrapolação para a síntese combustão de óxidos cerâmicos e a interpretação termodinâmica é amplamente discutida por vários pesquisadores. O processo é intimamente ligado à mistura de constituintes, como combustível ou agente complexante em um meio aquoso, e uma reação redox exotérmica, entre o combustível e um oxidante. Diferentes quantidades de combustível e oxidante levam a diferentes temperaturas de formação, e conseqüentemente a diferentes produtos finais. Portanto, é de suma importância o estudo de diferentes razões estequiométricas para formação das fases de interesse (TONIOLO, 2009).

Os principais parâmetros de combustão que são analisados e investigados de forma mais recorrente na literatura apresentam-se como a temperatura de ignição, os gases gerados, a relação ar-combustível-oxidante, o emprego de oxidante em excesso e a composição química dos reagentes precursores (BATISTA, 2020; TONIOLO, 2009). Todavia, uma síntese de combustão corretamente executada não reage de forma violenta e leva a uma produção de gases não tóxicos (BATISTA, 2020; VOLKMER, 2011).

A origem da chama na síntese de combustão se dá pela liberação de calor que deriva da transformação química das substâncias, podendo gerar dois tipos de chamas: a incandescente e a *smoldering* (SANTOS, 2011; TONIOLO, 2009).

Quando se trata da chama incandescente, é característica por levar um tempo de chama maior, que pode ser de alguns segundos até alguns minutos. Enquanto a chama *smoldering* possui característica em que se extingue de forma quase instantânea e em alguns casos ela nem surge. Ambas as chamas possuem uma dependência do tipo de combustível e da razão entre esse combustível e o oxidante empregados (SANTOS, 2011; TONIOLO, 2009). A reatividade na reação de combustão é dependente dos grupos ligantes de moléculas do combustível e da razão composicional entre combustível e oxidante. Para cada combustível tem características singulares, como por exemplo, a utilização da ureia ocasiona uma reação mais reativa, proporcionando a formação do brilho da chama (BATISTA, 2020; SANTOS, 2011).

Em todos os processos de combustão, a mistura dos reagentes, entre o combustível e o oxidante, pode ser de forma hipergólica, o que representa a ignição por contato, ou ainda pela ignição controlada por fontes externas (BATISTA, 2020; SANTOS, 2011). As temperaturas das chamas possuem inúmeros fatores que possam vir a influenciar, como a adição em excesso de um oxidante ou o aumento da relação combustível-oxidante, podem aumentar a temperatura da chama (BATISTA, 2020; TONIOLO, 2009).

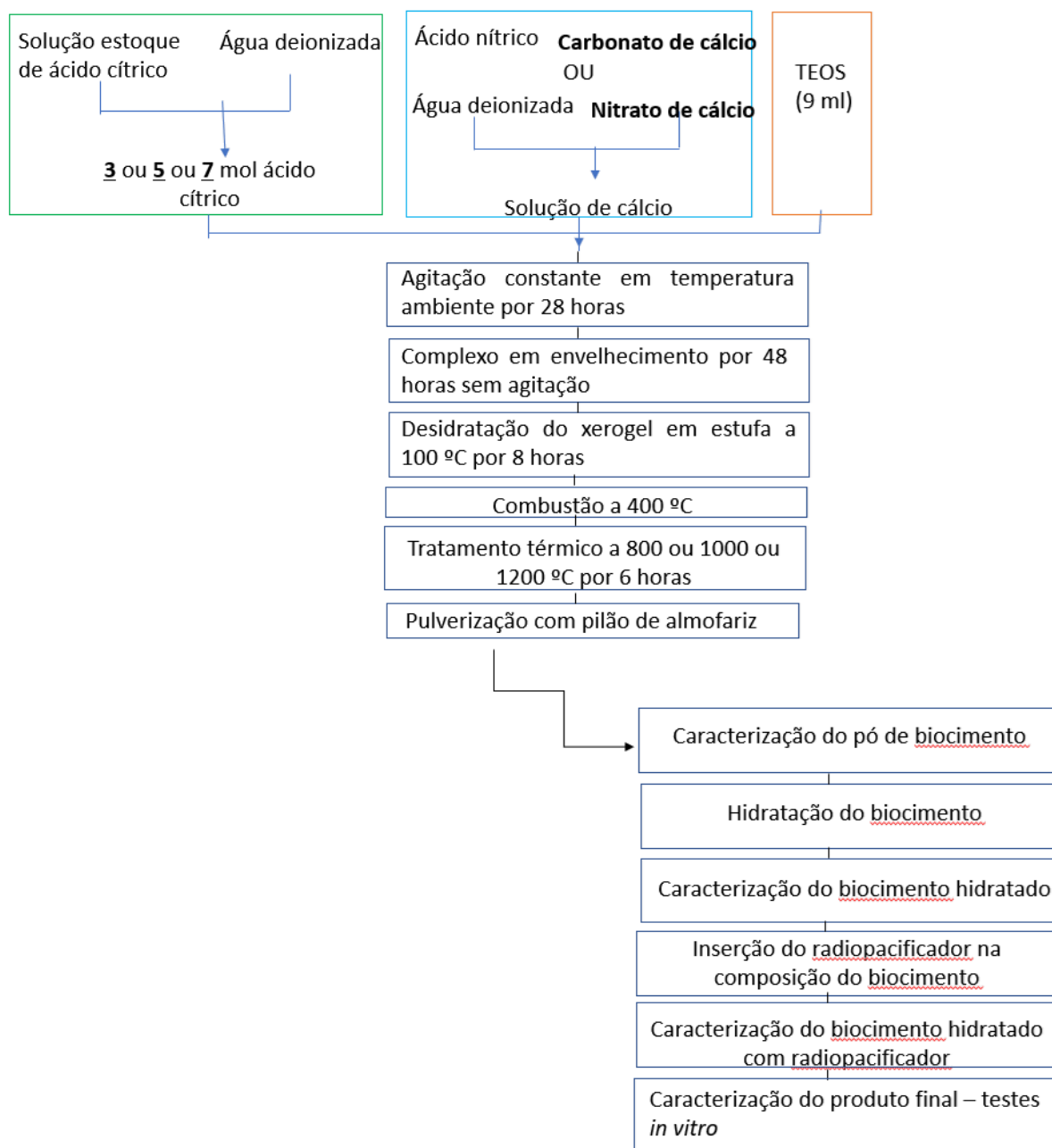
O combustível trata-se da substância com a capacidade de queimar as ligações de carbono e hidrogênio (H). Enquanto o oxidante é a substância que proporciona a queima, fornecendo o oxigênio (O) para o sistema. Quando a mistura entre combustível e oxidante é realizada de forma muito bem executada e em proporções adequadas, inicia-se a reação química exotérmica de extremo calor, denominada *Tig* (BATISTA, 2020; SANTOS, 2011; TONIOLO, 2009).

A razão combustível e oxidante é um dos parâmetros primordiais para determinar as propriedades obtidas no produto final via síntese a combustão. Algumas dessas propriedades, como pode-se citar o tamanho médio do cristalito, a área superficial, a morfologia, as fases formadas, o grau e a natureza da aglomeração desse material. Além disso, quanto maior for a quantidade presente de combustível, maior será o tamanho dos poros entre as partículas (BATISTA, 2020; TONIOLO, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia empregada para a obtenção de um biocimento biocerâmico de silicato tricálcico nanoestruturado com radiopacificador de ZnO. O desenvolvimento da pesquisa dividiu-se nas etapas apresentadas no fluxograma da Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma das etapas que foram executadas da síntese até a caracterização do produto final.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a síntese do cimento endodôntico nanoestruturado, utilizou-se como base o trabalho desenvolvido por Choudhary; Koppala; Swamiappan (2015). Em tal trabalho os autores sintetizaram um silicato de cálcio (C_3S) e magnésio por síntese a combustão a partir de resíduo de casca de ovo, em que a bioatividade desse material foi investigada *in vitro* imergindo em SBF.

4.1 MATERIAIS

Nessa seção são apresentadas as matérias-primas, reagentes e a metodologia utilizada para a obtenção do biocimento de C_3S com radiopacificador de ZnO. Os materiais utilizados estão listados na Tabela 2.

Os materiais para a obtenção do cimento de C_3S , seus reagentes utilizados para a síntese estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados técnicos dos reagentes utilizados.

Reagentes	Marca	Pureza	Peso molecular (g/ mol)	Forma de apresentação
Tetraetoxisilano (TEOS)	Sigma Aldrich	98%	208,33	Solução
Ácido nítrico	Sigma Aldrich	90%	63,01	Solução
Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$)	Sigma Aldrich	99,95%	100,09	Pó
Ácido cítrico	Êxodo Científica	99%	192,3	Pó
Nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$)	Êxodo Científica	98%	164,08	Pó
Óxido de Zinco (ZnO)	Lysandra	99%	81,38	Pó

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Metodologia para obtenção do cimento de C_3S

Inicialmente foi desenvolvida uma solução 3 mol de ácido cítrico em água deionizada, utilizando-se 28,85 g de ácido cítrico. Em seguida foi desenvolvida uma

solução de cálcio via CaCO_3 , utilizando 25 mL de ácido nítrico e 20 g de CaCO_3 em um béquer com agitação constante; para a solução de cálcio via $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, foram utilizados de 20 mL de água deionizada e 32,80 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em um béquer com agitação constante. Por fim, em um béquer, foram misturados 9 mL de TEOS, 20 mL da solução de cálcio (carbonato ou nitrato) e 30 mL de ácido cítrico. A reação permaneceu em temperatura ambiente e em constante agitação magnética (Fisatom 753A) e velocidade de 300 rpm em uma capela de exaustão por 28 h. Neste período a solução passou de transparente para opaca, com um aumento da viscosidade.

Após esse período a solução foi mantida por 48 h sem agitação para que ocorresse o envelhecimento e formação de um gel. O gel obtido foi seco em estufa (Cienlab-Modelo CE-220/ 100) a 100 °C por 8 h, obtendo-se um xerogel.

Posteriormente o xerogel foi aquecido em uma mufla (Fortelab-Série 1600) a temperatura de 400 ou 600 °C para a combustão. A combustão inicia com reação redox exotérmica entre o combustível e os íons de nitrato (oxidante). O aumento de calor promove o aumento da temperatura interna da mistura e a reação atinge a formação de fases cristalinas. O precursor de cor marrom formado foi finamente desagregado com pilão de almofariz e tratados termicamente em diferentes temperaturas (800, 1000 e 1200 °C) por 6 h.

4.2.1.1 Influência do precursor de cálcio na solução de cálcio

O precursor de Ca pode influenciar diretamente na solução para obtenção da fase C_3S . O carbonato de cálcio (CaCO_3) e nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) foram utilizados com o objetivo de investigar o precursor com maior potencial para reagir completamente com o combustível ácido cítrico.

4.2.1.2 Influência da razão do combustível

A quantidade de combustível exerce uma forte influência nas condições de combustão e foi otimizada a partir de um planejamento experimental estatístico detalhado, conforme mostrado na Tabela 4. Foram utilizadas as razões molares de combustível de 3, 5 ou 7 mols.

Para o desenvolvimento de uma solução de 5 mol de ácido cítrico, foram utilizados 48,075 g de ácido cítrico em 50 ml de água deionizada. Já para a solução de 7 mol, empregou-se 67,305 g de ácido cítrico em 70 ml de água deionizada.

Devido às maiores quantidades de água necessárias para solubilizar os precursores, um tempo maior de envelhecimento também foi necessário para a completa gelificação, além de um tempo maior em estufa para a evaporação da água: 72 h para a completa gelificação e 48 h em estufa foram utilizados para a solução de 7 mol de ácido cítrico.

4.2.1.3 Influência da temperatura

As temperaturas de tratamento térmico têm um impacto direto nas características finais do produto. A temperatura de combustão é especialmente relevante, pois é responsável pela autoignição do sistema. Se a temperatura for inferior à mínima necessária para uma combustão completa, pode ocorrer que uma parcela da amostra não entre em combustão. Por esse motivo, duas temperaturas de combustão foram analisadas: 400 °C e 600 °C.

Para a formação da fase C_3S , diferentes temperaturas de tratamento térmico foram utilizadas: 800 °C, 1000 °C e 1200 °C. Essas temperaturas foram otimizadas por meio de um planejamento experimental detalhado, conforme apresentado na Tabela 3. A metodologia utilizada foi um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 , com ponto central duplicado, levando em consideração a variável de resposta, que é a quantidade de fases C_3S formadas e o tamanho de cristalito. Os fatores considerados foram a quantidade de combustível e a temperatura

Tabela 3 – Planejamento experimental estatístico para obtenção do biocimento de silicato tricálcico com radiopacificador de ZnO.

Experimentos	Fatores	
	Combustível	Temperatura
1	- (3 mol)	- (800 °C)
2	+ (7 mol)	- (800 °C)
3	- (3 mol)	+ (1200 °C)
4	+ (7 mol)	+ (1200 °C)
5	0 (5 mol)	0 (1000 °C)
6	0 (5 mol)	0 (1000 °C)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Caracterização do pó de biocimento

4.2.2.1 *Análise térmica diferencial termogravimétrica (ATD/ TG)*

Realizou-se a ATD com auxílio do equipamento de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG) foi realizada para avaliar a reação de combustão, bem como a análise térmica dos pós obtidos após a combustão em função de um programa de aquecimento sob atmosfera controlada. Com um intuito de uma análise qualitativa da ocorrência dos eventos térmicos, endotérmicos e/ ou exotérmicos, das amostras. Foi utilizado um equipamento (SDT-Q600, TA Instruments), com cadinho de alumina. O ensaio ocorreu com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min e a temperatura de até 1500 °C, utilizando-se ar sintético (100 mL/ min).

4.2.2.2 *Análise estrutural: Difração de raio X*

Para identificar as fases cristalinas formadas e o tamanho de cristalito dos biocimentos após a combustão e os tratamentos térmicos foi utilizada a difração de raio X em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 (com tubo de raio X com radiação Cu K α). A análise foi realizada no intervalo de 5-75 °, com passo de 0,05 ° e velocidade de 1 s. Já para a determinação do tamanho médio de cristalito foi utilizando a Equação 2 de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta}$$

Equação (2)

Onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β_L a largura da meia altura do pico de difração, k constante que depende da forma das partículas e θ ângulo de difração.

4.2.2.3 *Análise da área superficial específica: Brunauer-Emmet-Teller (BET)*

A área superficial específica das amostras dos biocimentos foram determinadas por meio da aplicação do modelo BET sobre a isoterma de adsorção de

N₂, utilizando um analisador de área superficial (Quantachrome Instruments version 11.03) por adsorção de N₂ a 77,3 K. As amostras foram desgaseificadas com vácuo antes da medição.

4.2.3 Caracterização físico-química do biocimento hidratado

Os pós dos biocimentos sintetizados, que apresentam as fases cristalinas C₃S de interesse, passaram por avaliação quanto à sua hidratação. Para isso, foram preparados corpos de prova com diferentes relações pó/ líquido: 1:1, 1:0,75 e 1:0,55, conforme mostrado na Figura 21. Em seguida, foram realizadas as seguintes análises: determinação da relação pó/ líquido ideal, tempo de presa, escoamento endodôntico e resistência mecânica. Os detalhes desses ensaios estão descritos nos capítulos subsequentes.

4.2.3.1 Determinação relação pó/ líquido

Para a determinação de uma correta relação entre o pó e o líquido, um ensaio de consistência baseado de acordo com o estipulado por Grossman (1974) foi utilizado.

Primeiramente foram pesados 3 g do pó de cimento e inserido sobre uma placa de vidro, lisa e limpa. Com auxílio de uma pipeta foi coletado 0,20 mL de água deionizada e inseriu-se ao centro da placa. Na sequência, com ajuda de uma espátula flexível foi iniciada a espatulação do cimento. O pó deve ser incorporado ao líquido muito lentamente. A consistência desejada de um cimento obturador ou reparador é preconizada por Grossman (1974). Quando a espatulação for realizada de forma correta, a consistência do cimento deve ser tal que, ao levantar a espátula, o cimento a ela aderido demore de 10 a 15 segundos para cair; ainda mais, quando a superfície plana da espátula for colocada sobre a mistura e levantada lentamente da placa de vidro, deverá formar um fio de cimento de pelo menos uma polegada, que une a espátula à massa de cimento que está sobre essa placa.

Por fim, após atingir a consistência adequada realiza-se a pesagem do pó remanescente na placa e calcula-se a quantidade de pós utilizada para obtenção da consistência adequada. 5 réplicas foram produzidas e o valor médio utilizado.

4.2.3.2 Tempo de presa

O tempo de presa do cimento foi determinado utilizando um aparelho de Vicat, seguindo a norma ABNT NBR 12128 (2019). Nessa análise, a mistura recém-homogeneizada foi colocada em um recipiente com uma placa na base do aparelho de Vicat modificado, posicionado abaixo do tronco cônico. O tempo foi anotado a partir do momento em que o líquido e o pó entraram em contato. O tronco cônico foi abaixado suavemente até atingir a superfície da pasta no molde. Em seguida, o tronco cônico foi solto em intervalos de tempo decrescentes. O tempo inicial de pega foi registrado quando a ponta do tronco cônico não conseguiu mais penetrar na pasta (ABNT NBR 12128, 2019). Foram avaliadas 9 amostras para cada condição ensaiada.

4.2.3.3 Escoamento endodôntico

A análise do escoamento endodôntico do cimento foi realizada em triplicata de acordo com as especificações da ISO 6876 (2012). Inicialmente os cimentos foram manipulados de acordo com a razão de pó/ líquido de 1:1, 1:0,75 e 1:0,55 (Tabela 12). O volume de 0,5 mL de pasta, foi depositado no centro de uma placa de vidro, limpa e lisa, com as dimensões de 10 x 10 cm. Após o tempo de 180 s do início da manipulação foi inserido o cimento cuidadosamente no centro da placa, com auxílio de uma seringa de 3,0 mL, e sobre o cimento foi colocado uma segunda placa de vidro e só então que foi adicionada um peso, totalizando uma carga de 120 g. Ao término de 10 min da incidência da carga sobre a superfície foi dado início as aferições, sendo realizadas inicialmente por um registro fotográfico para posteriormente obter-se as medidas do maior e menor diâmetro da amostra. As imagens geradas foram gravadas em um computador e analisadas por software (Image J). Foram realizadas três aferições para cada amostra afim de obter-se a média respectiva, para os casos em que as análises não apresentaram formato final circular e uniforme foram descartadas e realizadas novas repetições da respectiva amostra (ISO 6876, 2012).

4.2.3.4 Resistência mecânica a compressão

Para a determinação da resistência mecânica à compressão, foram preparadas três réplicas de acordo com o método estabelecido na norma ISO 9917

(2007). Os corpos de prova foram submetidos a uma análise visual direta para verificar sua integridade e acabamento superficial após a remoção dos moldes. Aqueles corpos de prova que apresentaram defeitos visíveis, como quebras, bolhas ou falta de preenchimento, foram descartados de acordo com critérios pré-estabelecidos.

Os corpos de prova tinham o formato cilíndrico, com 8 mm de diâmetro e 3 mm de altura, e foram ensaiados após 1 e 3 dias de cura.

Para a avaliação da resistência mecânica à compressão, utilizou-se uma máquina universal de ensaios ATS, MODELO 1105 C, com uma célula de carga de 5 kN e uma velocidade de deslocamento de 1 mm/ min.

O ensaio de resistência mecânica permitiu determinar a carga máxima necessária para calcular a resistência mecânica dos corpos de prova. A resistência mecânica à compressão é calculada pela tensão de ruptura última do corpo de prova, que depende da força aplicada na área efetiva da seção transversal do corpo de prova, a resistência mecânica foi calculada utilizando a Equação 3.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Equação (3)

4.2.3.5 Análise estrutural: Difração de raio X

No intuito de se identificar as fases cristalinas formadas durante a hidratação foi utilizada a difração de raio X em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6100 (com tubo de raio X com radiação Cu K α). A análise foi realizada no intervalo de 5-75 °, com passo de 0,05 ° e velocidade de 1 s.

4.2.4 Inserção do radiopacificador

Nos pós de biocimento que apresentaram maiores concentrações da fase cristalina C₃S de interesse, utilizando a condição otimizada da relação pó/ líquido, foi inserido o radiopacificador ZnO.

Antes da inserção do ZnO, o pó foi caracterizado quanto aos grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), utilizando pastilhas de KBr (na proporção 1:100 massa/massa do material em

relação ao KBr) e um equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige. Além disso, foi realizado o estudo do comportamento térmico por DSC/ TG, a análise das estruturas cristalinas por difração de raios X, a distribuição de tamanho de partículas por laser (CILAS 1064, usando água deionizada como solvente) e a medição da área superficial específica por adsorção de N₂ utilizando o modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET).

O efeito da adição do radiopacificador ZnO foi avaliado por meio da radiopacidade e dos ensaios já descritos, o tempo de presa, o escoamento endodôntico, a resistência mecânica e as análises estruturais por DRX em intervalos de 1 e 3 dias, para avaliar as fases formadas durante a hidratação. Foram inseridos teores de 20%, 25% e 30% de ZnO nos pós de C₃S.

O teste de radiopacidade foi realizado em triplicatas segundo a norma ISO 6876 (2012) e o método proposto por Cavenago (CAVENAGO *et al.*, 2014). Para cada grupo experimental, foram confeccionados corpos-de-prova que foram inseridos em moldes com medidas de 1 mm de altura por 10 mm de diâmetro interno. Esses moldes foram colocados em estufa a 37 °C por 24 h com 90% de umidade para a completa solidificação do material. Para a obtenção das radiografias de cada grupo, foi utilizado um filme de radiografia digital juntamente com um scanner CR (Computed Radiography) modelo Air Techniques/ Scan-X Duo. Cada corpo-de-prova de cada grupo foi colocado junto com um penetrômetro de alumínio, que tinha espessura variando de 1 a 7 mm em degraus uniformes de 1 mm. Em seguida, os corpos-de-prova foram irradiados com o aparelho de raios X modelo Spectro 70x da marca Dabi Atlante, com uma distância foco-objeto de 30 cm e tempo de exposição de 0,2 s. As imagens radiográficas geradas foram gravadas em um computador e analisadas por meio de software (Image J). Na análise, toda a região do corpo-de-prova foi selecionada, e obteve-se uma média dos valores de tons de cinza da imagem, representando a densidade radiográfica. Esse valor foi comparado com a imagem da escala de alumínio, e por meio de regressão linear, foi possível determinar a radiopacidade do material em milímetros de Al (ISO 6876, 2012). O ensaio foi repetido três vezes para cada grupo experimental, garantindo maior precisão dos resultados obtidos.

4.2.5 Caracterização *in vitro* do produto final

Somente avançaram para esta etapa os pós de cimento que obtiveram os melhores resultados de radiopacidade, utilizando a menor quantidade possível de radiopacificador, para que não interfira nas demais características do material. Com o objetivo de analisar o comportamento do produto final sintetizado, foram realizados os seguintes estudos *in vitro*: citotoxicidade, para avaliar a viabilidade celular, e o comportamento microbiológico frente à cepa bacteriana de *Enterococcus faecalis*.

4.2.5.1 Análise de viabilidade celular

A viabilidade celular dos biocimentos foi avaliada em linhagem celular de fibroblasto (NIH3T3) murino. As células foram cultivadas em meio Dulbecco's Eagle Modificado (DMEM), suplementadas com 10% de soro fetal bovino, Penicilina (100 unidades/ mL), Estreptomicina (100 mg/ mL) e 4 mM/ L de Glutamina a 37 °C, em garrafas de cultura celular de 25 mL e mantidas em uma estufa a 37 °C, com 5% de CO₂. Todos os reagentes foram obtidos pela Sigma Aldrich. Para propósitos experimentais, as células foram tripsinizadas e ajustadas para a concentração de 10⁴ células/ poço e plaqueadas em uma placa de cultura de fundo plano de 96 poços. Após o tempo de incubação (24 h), as células foram tratadas com meio DMEM contendo diferentes concentrações dos compostos.

Para este estudo, foram utilizadas as seguintes concentrações: 10, 20 e 40 µg/ mL dos compostos. As células tratadas com os diferentes compostos foram novamente incubadas por 24 h em estufa, a 37 °C, com 5% de CO₂. Após o tempo de incubação (24 h), o sobrenadante celular foi retirado e 100 µL do Brometo de 3- (4,5-dimetiltiazol-2-il -2,5-difeniltetrazólio) (MTT) (Sigma, MO, EUA) foram adicionados para avaliar a viabilidade celular (KUMAR et al., 2018).

Para avaliar a viabilidade celular, o ensaio de MTT foi realizado. O teste MTT é um teste colorimétrico muito usado para avaliar a viabilidade celular. Esse tipo de ensaio se baseia na medida do dano induzido por composto em estudo no metabolismo celular, que ocorre usualmente por meio da avaliação da atividade de desidrogenase mitocondrial presente apenas em células metabolicamente viáveis. A viabilidade mitocondrial e, conseqüentemente, a viabilidade celular serão quantificadas pela redução do MTT (um sal de coloração amarela e solúvel em água) a formazan (sal de coloração roxo e insolúvel em água). Dessa forma, a redução do

MTT a formazan é diretamente proporcional à atividade mitocondrial e à viabilidade celular.

Pra isso, foi retirado o sobrenadante celular após o período de incubação dos tratamentos, sequencialmente 100 µL da solução de MTT (0,5 mg/ mL) foi adicionada em cada um dos poços. Na sequência, a placa foi novamente incubada por três horas em estufa a 37 °C e 5% de CO₂ para permitir a reação de formação do formazan. Após o período de incubação, o meio contendo a solução de MTT foi removido e os cristais de formazan foram dissolvidos em 100 µL de álcool isopropílico. A absorbância foi medida em 570 nm, utilizando-se um leitor de microplacas Infinite 200 TECAN. Os resultados foram apresentados como porcentagem de sobrevivência (100%).

4.2.5.2 Ensaio antimicrobiano

Para avaliar o potencial antimicrobiano do biocimento, com ou sem a adição do radiopacificador de ZnO, utilizou-se a cepa padrão American Type Culture Collection (ATCC) da bactéria *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212). A sobrevivência dos microrganismos foi observada em diferentes concentrações dos materiais testados por meio do ensaio qualitativo de concentração mínima de inibição do crescimento do microrganismo, avaliado por contato direto com os biocimentos.

O crescimento bacteriano foi realizado utilizando o meio de cultura Brain Heart Infusion (BHI, Difco, BC, Sparks, MD, EUA). A partir dos microrganismos congelados, realizou-se o esgotamento em meio de cultura sólida previamente preparado e adicionou-se às placas de Petri para garantir a pureza da amostra. Todos os materiais utilizados foram esterilizados em autoclave a 121 °C por 15 min. Os materiais em estudo, o C₃S puro e o C₃S com adição de ZnO em concentrações de 20%, 25% e 30%, foram testados em duplicatas nas concentrações de 0,125, 0,0625, 0,0312 e 0,0156 g.

Após 24 h, uma unidade formadora de colônia identificada visualmente como pura foi retirada com o auxílio de uma alça de platina e inserida em um tubo de vidro esterilizado contendo 5 ml de meio de cultura líquido. O tubo esterilizado foi incubado por 24 h em estufa de cultura (Fanem, modelo Orion 502) a 37 °C. Em seguida, utilizando tubos de vidro esterilizados contendo 9 ml de salina 0,9%, realizou-se a diluição seriada até 10⁻³ do microrganismo. Com a massa de material previamente pesada conforme mencionado anteriormente, foram inseridos 5 ml de meio líquido em

5 tubos de vidro esterilizados contendo os grupos de amostras. Um dos tubos era o controle positivo, contendo apenas o inóculo, para confirmar a presença da bactéria no meio. Os outros 4 tubos continham as amostras de C₃S puro, C₃S com 20%, 25% e 30% de ZnO, que receberam o inóculo, todas realizadas em duplicatas. Posteriormente, uma alíquota de 100 µL do microrganismo diluído em 10⁻³ foi inoculada em todas as amostras, que foram agitadas no vórtex (Biomixer, modelo QL-901). Os tubos foram incubados por 24 h em estufa a 37 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados e a discussão dos materiais obtidos durante a síntese e caracterizações dos biocimentos. Além disso, são discutidas as implicações dos resultados para o enquadramento do material em aplicações clínicas na Endodontia.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE BIOCIMENTO

5.1.1 Influência do precursor de cálcio

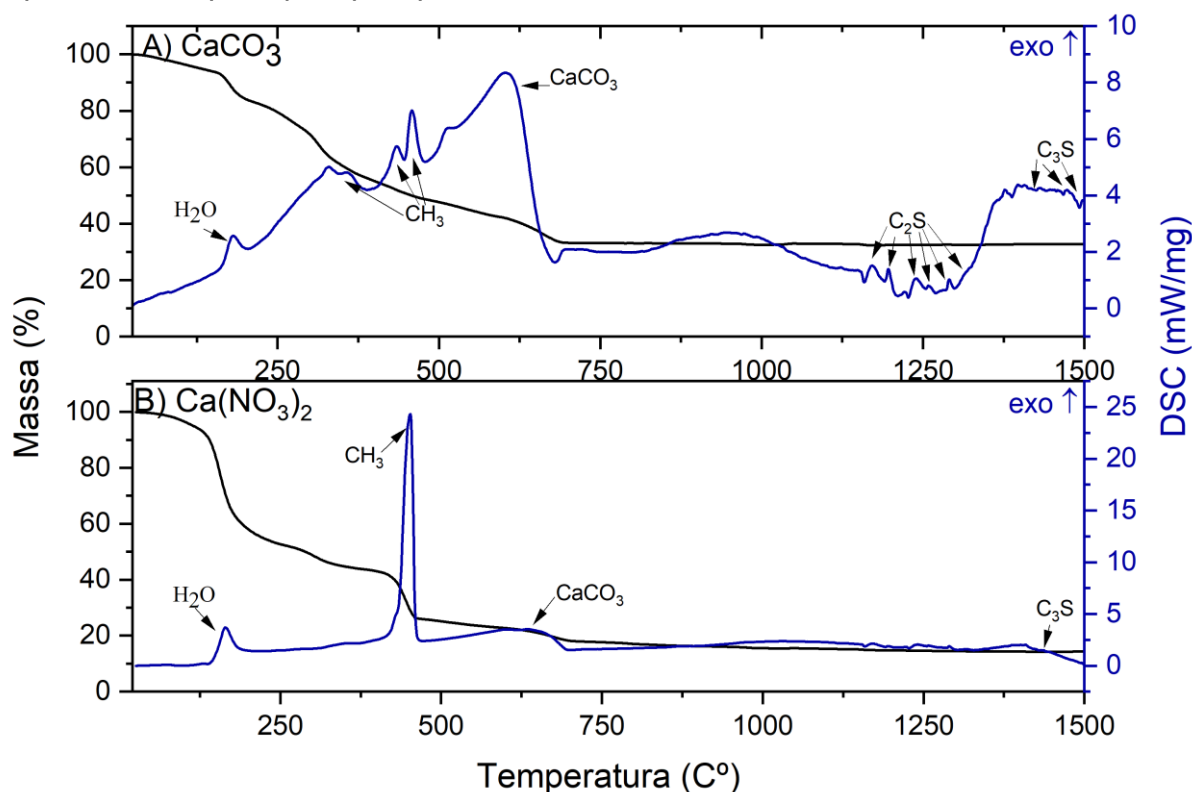
Entre os fatores que mais propiciam alterações nos materiais em função da síntese por combustão, estão a temperatura, os gases gerados, a relação entre combustível-oxidante e a composição química dos reagentes precursores (BARBOSA, 2021; BARBOSA *et al.*, 2019; BERNARDI *et al.*, 2022; SILVA, 2019; TONIOLO, 2009).

Com o intuito de averiguar qual o oxidante de cálcio (nitrato ou carbonato) fornece as melhores condições para a formação das fases de interesse de C3S puro, realizou-se, nas amostras de xerogel e após tratamento térmico a 400 °C, a caracterização térmica (DSC/ TG), e nas amostras após a combustão a 400 °C e os tratamentos térmicos a 800, 1000 e 1200 °C, a caracterização mineralógica (DRX).

5.1.1.1 Caracterização térmica da influência do precursor de cálcio por DSC

A Figura 7 apresenta a análise térmica por DSC e TG nas amostras antes da combustão. Neste caso, foi analisado apenas o gel de proporção 3 mol após a evaporação da água, também denominado de xerogel, e a mesma razão estequiométrica entre os oxidantes de cálcio, o CaCO_3 e o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, representados por A) e B), respectivamente

Figura 7 – Análise térmica de DSC/ TG das amostras de xerogel de 3 mol de combustível, para análise do melhor oxidante de cálcio, o CaCO_3 e o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, representados por A) e B) respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela TG, observa-se inicialmente na Figura 7 A) (CaCO_3) que houve uma perda de massa perceptível no primeiro evento exotérmico, observado no DSC, em torno de 200 °C, referente à evaporação das moléculas de água do material. Na faixa de temperatura de 350 a 450 °C, ocorre um evento exotérmico acompanhado de uma perda de massa, nessa faixa de temperatura, referente à decomposição térmica dos grupos orgânicos (CH_3) (ALMEIDA *et al.*, 2021; COSTA *et al.*, 2014; GARCIA, 2011; NASCIMENTO; ALBUQUERQUER; COSTA, 2005; NUNES; CORATTO; DALT, 2014; VIEIRA *et al.*, 2008), presentes no xerogel. Além disso, pode-se visualizar um evento exotérmico intenso da descarbonatação, iniciando em ~ 650 °C a 800 °C, o que acarreta uma perda significativa de massa da amostra (BERNARDI *et al.*, 2022; HILONGA *et al.*, 2009; ROMANO *et al.*, 2016b).

Logo, na faixa que compreende de ~ 1170 até 1370 °C, são representados pelos eventos exotérmicos da formação das fases de C_2S , inicialmente com o $\alpha'\text{HC}_2\text{S}$ em 1170 °C. Dando sequência ao aumento suscetível de temperatura e a uma maior nucleação de CaO livre com a sílica, possibilitam a formação da fase de $\alpha'\text{C}_2\text{S}$ em

meados de 1370 °C. Enquanto os efeitos endotérmicos nas faixas de temperaturas maiores que as supracitadas são correlacionados à aceleração da difusão dos íons de Ca^{2+} em direção ao C_2S , promovendo assim a formação da fase de C_3S . Assim, a nucleação, o desenvolvimento dos cristais e a formação da fase C_3S iniciam em patamares de temperatura acima dos 1400 °C (BERNARDI *et al.*, 2022; SIMÃO *et al.*, 2017; STANĚK; SULOVSKÝ, 2009).

Por fim, após o ciclo térmico, percebe-se que restou em torno de 30% desta amostra.

Utilizou-se como precursor de Ca também o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Observa-se pela análise térmica por DSC/ TG na Figura 7 B) uma perda de massa no primeiro evento exotérmico, visualizado no DSC, por volta dos 200 °C, referente à evaporação da água. Sequencialmente, próximo aos 450 °C, ocorre um evento exotérmico muito intenso e com perda de massa, característico da reação entre citrato-nitrato. Na faixa de 650 °C, observa-se uma pequena perda de massa e um evento levemente exotérmico, característico da descarbonatação.

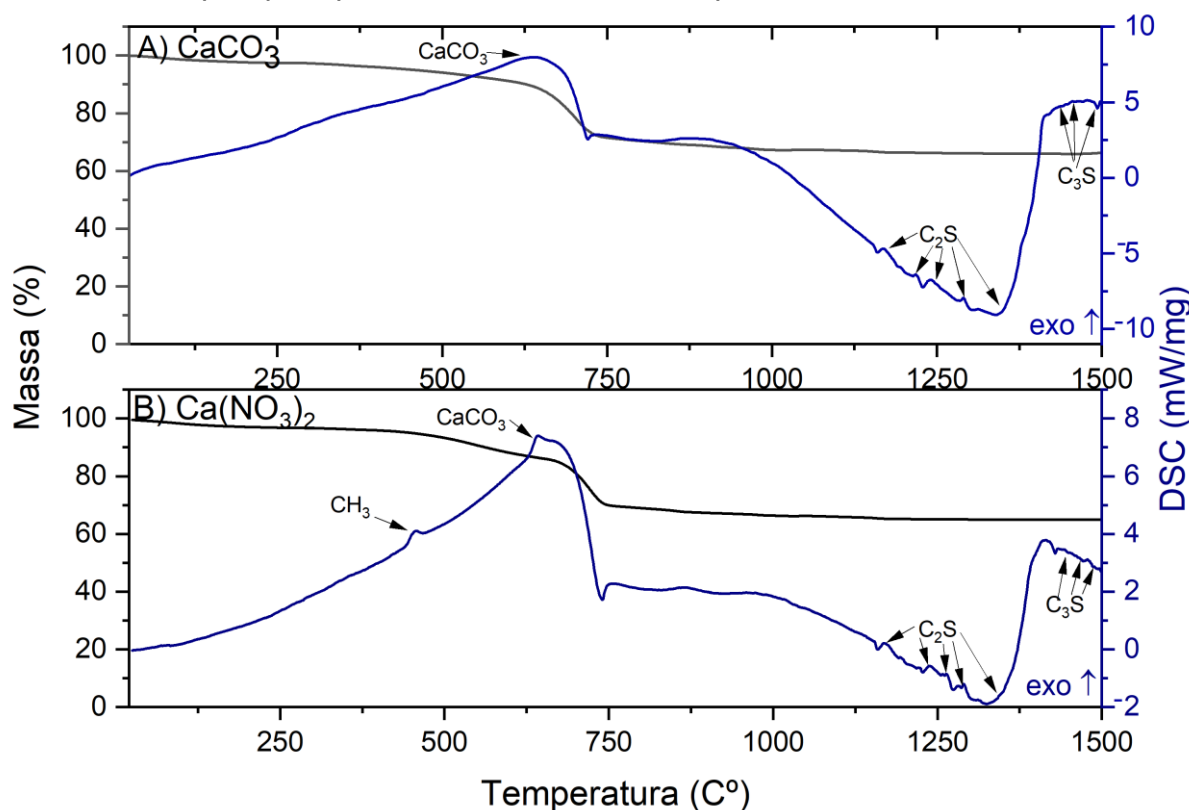
Finalmente, o evento endotérmico da formação das fases de C_3S se inicia em patamares acima dos 1400 °C, conforme já relatado (BARBOSA, 2021; BERNARDI *et al.*, 2022; HILONGA *et al.*, 2009; PAULETTI, 2009; ROMANO *et al.*, 2016a).

Ao final do ciclo térmico, é possível perceber que restou em torno de 15% do material desta amostra.

Nesse contexto, mostra-se perceptível uma melhora significativa da síntese ao realizar-se a troca do oxidante de cálcio de CaCO_3 para o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Pois ele tende a reagir diretamente com o combustível, entrando em autoignição, sanando os desafios encontrados nessa etapa pelo CaCO_3 (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BERNARDI *et al.*, 2022; ROMANO *et al.*, 2016b; TONIOLO, 2009).

A Figura 8 apresenta a análise térmica por DSC/ TG realizada nas amostras após o tratamento térmico para que ocorresse a combustão das amostras na temperatura de 400 °C. As amostras sintetizadas com o CaCO_3 e o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ são representadas pela Figura 8 A) e B), respectivamente

Figura 8 - Análise térmica de DSC/ TG das amostras após combustão a 400 °C com 3 mol de combustível, para análise do melhor oxidante de cálcio, em que tem se o CaCO_3 e o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, representadas em A e B, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar por meio da análise térmica por DSC/ TG em que a Figura 8 A), o primeiro evento exotérmico entre 650 e 750 °C, referente à descarbonatação, ocorre conforme esperado (PAULETTI, 2009; PESSUTTO, 2020; RIGO, 2019).

Observa-se claramente as reações exotérmicas associadas à formação das fases do C_2S , inicialmente com o $\alpha'\text{HC}_2\text{S}$, seguido da formação da fase de $\alpha'\text{C}_2\text{S}$ nas faixas de temperaturas similares encontradas na amostra do xerogel de CaCO_3 . Enquanto os efeitos endotérmicos são correlacionados à nucleação, ao desenvolvimento dos cristais e à formação da fase C_3S , que se inicia em patamares acima dos 1400 °C. Todas as reações estão dentro da faixa de temperatura esperada para as reações mencionadas (BERNARDI *et al.*, 2022; SIMÃO *et al.*, 2017; STANĚK; SULOVSKÝ, 2009). O percentual restante é em torno de 65% desta amostra.

Na Figura 8 B), para a amostra sintetizada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, a análise térmica após o tratamento térmico a 400 °C mostra-se muito similar à amostra obtida com CaCO_3 , exceto pela quantidade residual de CH_3 , evidenciada pelo evento exotérmico

encontrado em torno dos 450 °C. Com relação ao percentual restante, é em torno de 60%, referente ao rendimento desta síntese.

As amostras de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ apresentaram eventos exotérmicos e endotérmicos semelhantes em faixas de temperaturas específicas, concordando com a literatura. O uso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante resultou em uma síntese melhorada, com eventos térmicos mais definidos em comparação ao uso de CaCO_3 como oxidante. A formação das fases de C_2S e C_3S ocorreu com eventos exotérmicos e endotérmicos característicos. O uso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ reduziu a presença residual de CaCO_3 e facilitou a reação entre o oxidante e o combustível.

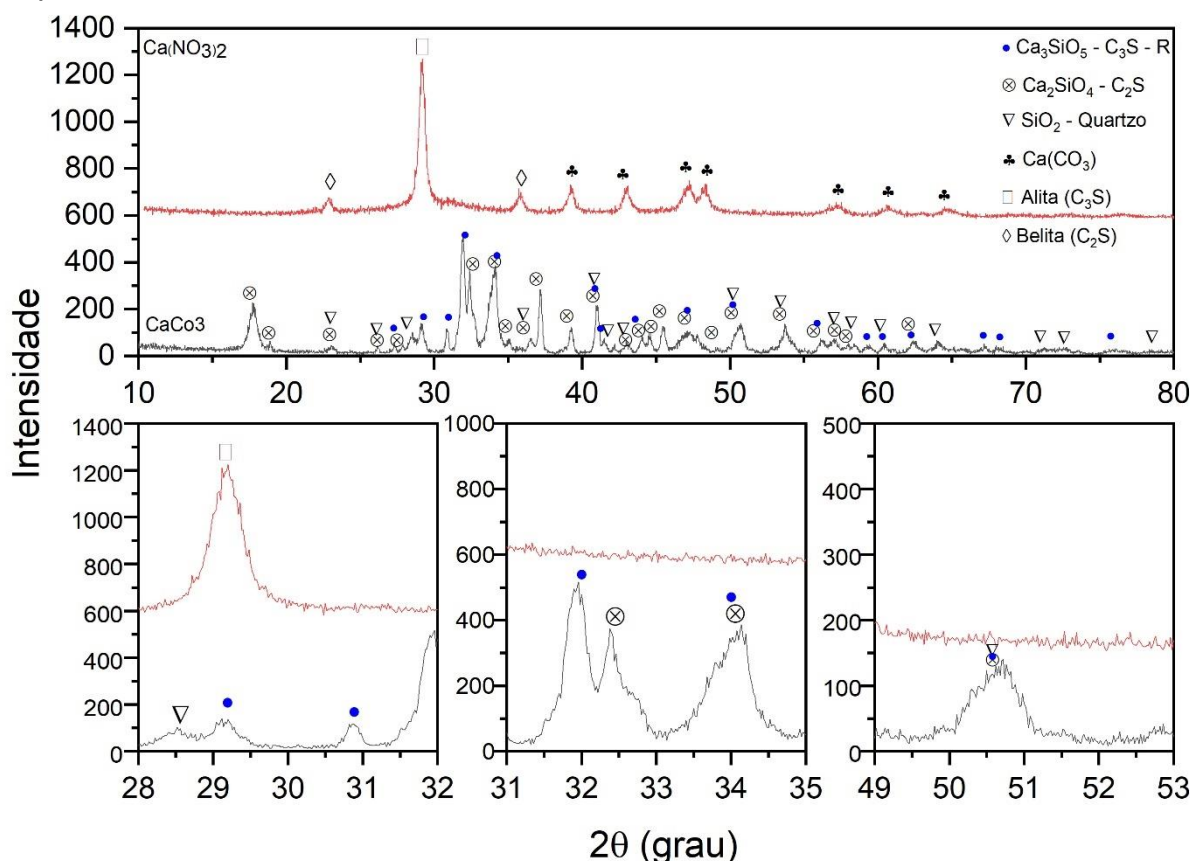
5.1.1.2 Caracterização mineralógica da influência do precursor de cálcio por DRX

Com o intuito de verificar as fases cristalinas formadas e o tamanho médio do cristalito dos biocimentos após a combustão a 400 °C e os tratamentos térmicos em 800, 1000 e 1200 °C, foram realizadas a caracterização mineralógica por difrações de raios X.

Devido à imensa dificuldade em distinguir os polimorfos de C_3S entre si, faz-se necessário um detalhamento das reflexões consideradas de maior importância, que são 2θ em 29 a 31,5 °, 32 a 33 ° e entre 51 e 52 °. Por meio dessas ampliações, permite-se a visualização mais bem definida das características nos intervalos dessas reflexões para melhor distinção entre as fases de C_3S (BERNARDI *et al.*, 2022; HILONGA *et al.*, 2009; LE SAOÛT *et al.*, 2007; NOGUEIRA; SILVA FILHO, 2010).

A Figura 9 apresenta as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S das amostras após a combustão a 400 °C. Ambas as amostras possuem a razão molar de 3 mol do combustível e a mesma razão estequiométrica entre os oxidantes de cálcio, o CaCO_3 e o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente.

Figura 9 - Difratomogramas de raios X das amostras após a combustão a 400 °C, para análise do melhor oxidante de cálcio, em que tem se o CaCO_3 e de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, na Figura 9, da amostra de CaCO_3 , podem ser observadas a formação das fases de C_3S do polimorfo R, da fase de C_2S e quartzo. Confirma-se a presença da fase CaCO_3 . (PAULETTI, 2009; PESSUTTO, 2020; RIGO, 2019).

Na Figura 9, para a amostra sintetizada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pode-se visualizar pelas difrações de raios X a formação da fase de CaCO_3 e das fases de alita (C_3S) e belita (C_2S). A formação da fase de CaCO_3 se deve ao fato de que o CaO , nessa temperatura, não é estável, e a difusão do CO_2 ocorrerá para que se atinja a fase estável e de menor energia possível do CaO (PAULETTI, 2009; PESSUTTO, 2020; RIGO, 2019).

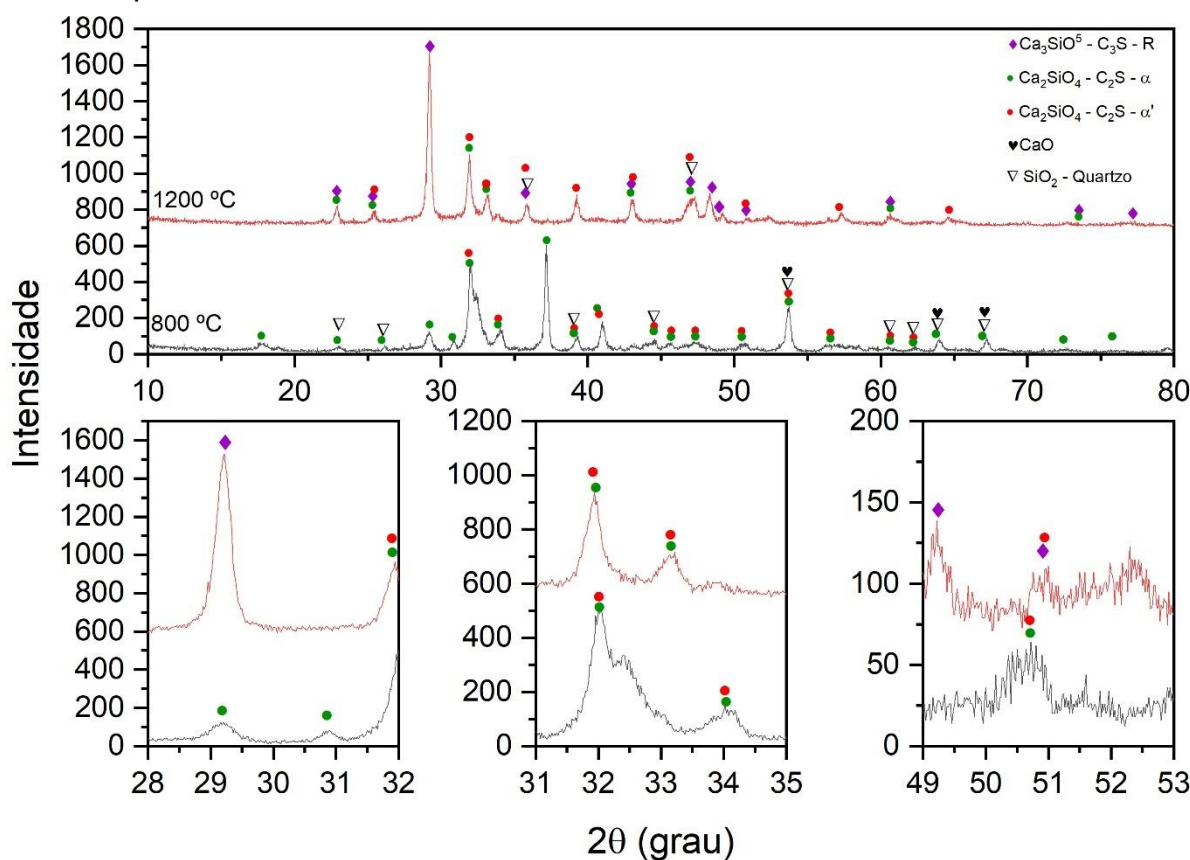
Além disso, como pode ser percebido na faixa de reflexão presente no DRX, há um arqueamento/alargamento no ângulo 2θ próximo aos 30 °, que compreende os ângulos 2θ de 15 a 35 °, referente à existência da sílica amorfa. Pois, grandes quantidades de material amorfo proporcionam um arqueamento na linha base

horizontal dos difratogramas, também conhecido como halo de amorfismo (ALMEIDA, 2015; FERNANDES, 2018; GOBBO, 2009; MARTINS, 2018).

Portanto, por meio da análise do DRX, pode-se verificar que a utilização do oxidante $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ propicia a presença do CaO na forma da fase de CaCO_3 e da SiO_2 , expressa em sua forma amorfa, para a formação das fases almejadas de C_3S . Contudo, o real interesse é a obtenção da fase exclusivamente pura do C_3S dos polimorfos monoclinicos, para a qual necessita-se de uma dada energia, em forma de calor, superior à atualmente fornecida para a obtenção dessas fases almejadas.

A Figura 10 mostra os difratogramas e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S das amostras sintetizadas com CaCO_3 (combustível e o oxidante 3 mol), tratadas termicamente a 400 °C, seguido de novos tratamentos térmicos a 800 ou 1200 °C, com o intuito de verificar a ocorrência da formação de C_3S puro dos polimorfos monoclinicos.

Figura 10 - Difratogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 800 e 1200 °C, para verificar a ocorrência da formação das fases de interesse do C_3S . As amostras possuem a razão molar de 3 mol do combustível e o oxidante de CaCO_3 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na temperatura de 800 °C, observa-se a formação das fases de C_2S dos polimorfos α' e α , quartzo e CaO livre, de acordo com o indicado nas análises térmicas. A ocorrência do C_2S no material é algo indesejável, pois trata-se de uma fase com menor potencial reativo e características inferiores às alcançadas pelas fases C_3S , como um tempo de presa mais lento (BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA, 2021; LE SAOÛT *et al.*, 2007; LIMA, 2013b).

Além disso, a presença do CaO livre e quartzo remete a porções da amostra que não conseguiram reagir. Possivelmente, isso tem uma correlação com o oxidante $CaCO_3$ e sua estequiometria inadequada, promovendo uma ineficiente dissolução da solução de cálcio, da qual não se apresentou completamente disponível para as reações entre CaO e SiO_2 . Todavia, não realizando por completo as reações químicas para a formação das fases almeçadas de C_3S e acabando por permitir material residual na amostra sem reagir (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BARBOSA, 2021; BARBOSA *et al.*, 2019; TONIOLO, 2009; VOLKMER, 2011).

De maneira geral, a formação das fases se dá por patamares térmicos, ao passo que em cada intervalo de temperatura ocorre a formação de um determinado polimorfo. O polimorfo de C_2S mais comum a ser formado nos cimentos tradicionais é o β , formado entre 500 e 690 °C. Entretanto, para elevadas temperaturas, tem-se a formação dos polimorfos α' e α , os quais apresentam-se entre 1060 e 1425 °C e para temperaturas acima de 1425 °C, respectivamente. Logo, de forma sucinta, a formação das fases de C_2S ocorre normalmente em temperaturas mais baixas e com uma menor concentração de $CaCO_3$. No entanto, é totalmente plausível a ocorrência das fases de C_2S em temperaturas mais elevadas, principalmente daqueles polimorfos α (BARBOSA, 2021).

Na Figura 10, para o tratamento térmico em 1200 °C, observa-se pelas difrações de raios X a formação da fase de C_3S do polimorfo R, as fases de C_2S do polimorfo α' e α , além de quartzo.

Apesar de conter fases de C_3S , o polimorfo em questão não apresenta as características adequadas para os materiais empregados na Endodontia. O polimorfo R não apresenta uma reatividade elevada, resultando em um tempo de presa demasiadamente longo quando comparado aos polimorfos monoclinicos do C_3S (BARBOSA, 2021; BARBOSA *et al.*, 2019).

Observa-se para todas as amostras um alargamento das reflexões e, por meio da Equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho médio de cristalito. Na

Tabela 4, os valores calculados para as amostras em cada temperatura de tratamento térmico são apresentados.

Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de CaCO_3 (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800 e 1200 °C.

Material	Tratamento térmico	
Combustível razão de 3 mol, oxidante de CaCO_3, tratadas termicamente a 400 °C.	800 °C	1200 °C
	Tamanho médio de cristalito	
	47,09 nm	52,80 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as amostras sintetizadas a partir do CaCO_3 , após os tratamentos térmicos em 400, 800 e 1200 °C, pode-se notar as similaridades nos reflexos do posicionamento de suas fases, em conformidade com a literatura, e utilizaram-se para análise os JPCDS Card: 42-0551, 1-083-0460, 43-1022 e 46-1045. A Tabela 5 apresenta um resumo das fases formadas para cada tratamento térmico (BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA, 2021; GOBBO, 2003; KATYAL *et al.*, 1999; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017).

Tabela 5 – Resumo das fases formadas para as amostras de CaCO_3 (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800 e 1200 °C.

Material	Tratamento térmico	
Razão Molar	800 °C	1200 °C
3 mol	$\text{C}_2\text{S}-\alpha$	$\text{C}_3\text{S}-\text{R}$
	$\text{C}_2\text{S}-\alpha'$	$\text{C}_2\text{S}-\alpha$
	CaO	$\text{C}_2\text{S}-\alpha'$
		SiO_2

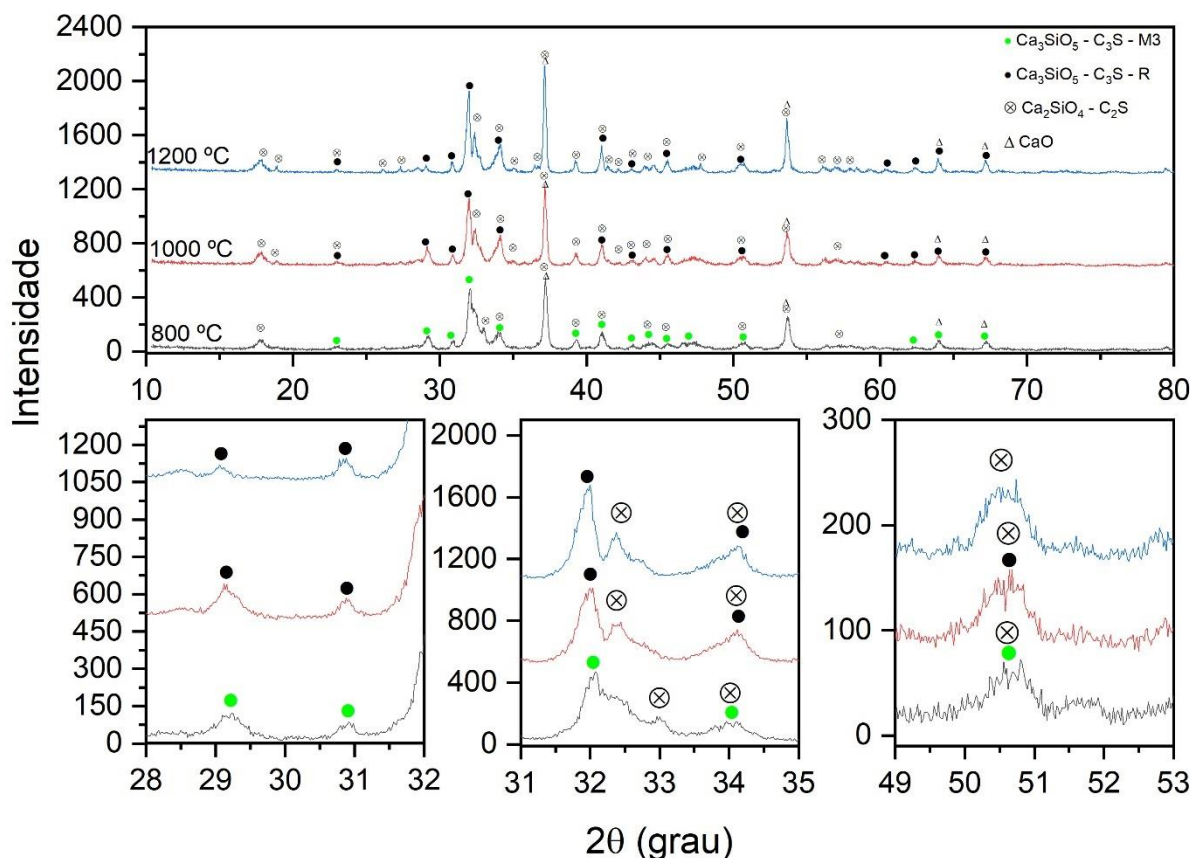
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, nota-se que, apesar da formação de C_3S na amostra, não é o polimorfo de interesse para o uso nos produtos da Endodontia, devido às características anteriormente abordadas. Todavia, a presença de uma segunda fase e elementos sem reagir são altamente inconvenientes para o produto final, em que se busca apenas obter um C_3S puro dos polimorfos monoclinicos, os mais reativos.

Para obter os polimorfos de C_3S almejados (monoclínicos), é possível alterar fatores como a temperatura e/ou o tempo de sinterização (BARBOSA, 2021; BARBOSA *et al.*, 2019). Por esse motivo, tratamentos térmicos em 800, 1000 e 1200 °C foram realizados nas amostras.

A Figura 11 apresenta as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S das amostras sintetizadas com $Ca(NO_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol), tratadas termicamente a 400 °C, seguido de novos tratamentos térmicos a 800, 1000 ou 1200 °C, com o intuito de verificar a ocorrência da formação de C_3S puro dos polimorfos monoclínicos.

Figura 11 - Difrátogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 800, 1000 e 1200 °C. Da qual, ambas as amostras possuem a razão molar de 3 mol do combustível e o oxidante de $Ca(NO_3)_2$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, na Figura 11, para o tratamento térmico realizado em 800°C, observa-se a presença das fases de C_3S do polimorfo M3, de C_2S e CaO livre. O polimorfo M3 do C_3S é o polimorfo de interesse, pois possui alta reatividade. (BARROS *et al.*, 2011; BERNARDI *et al.*, 2022; VIANA; GOUVÊA; PILEGGI, 2010). A

presença de uma segunda fase ou de impurezas no material não é desejada, pois culmina na alteração das propriedades finais requeridas (BARBOSA *et al.*, 2019; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Logo, na Figura 11, com o aumento da temperatura para os tratamentos térmicos a 1000 °C e 1200 °C, percebe-se que, para ambas as temperaturas, ocorre a formação de fases de C_2S , CaO livre e da fase de C_3S do polimorfo R.

Observa-se para todas as amostras um alargamento das reflexões e, por meio da Equação de *Scherrer*, foi possível calcular o tamanho médio de cristalito. Os valores calculados para as amostras em cada temperatura de tratamento térmico estão expressos na Tabela 6

Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de $Ca(NO_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.

Material	Tratamento térmico		
Combustível razão de 3 mol, oxidante de $Ca(NO_3)_2$, tratadas termicamente a 400 °C.	800 °C	1000 °C	1200 °C
	Tamanho médio de cristalito	Tamanho médio de cristalito	Tamanho médio de cristalito
	27,14 nm	33,34 nm	45,20 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ambas as amostras de $Ca(NO_3)_2$, após o tratamento térmico em 400, 800, 1000 e 1200 °C, todas têm equivalência em suas similaridades nos reflexos do posicionamento de suas fases, em conformidade com a literatura, e utilizaram-se para análise os JPCDS Card: 42-0551, 1-083-0460, 43-1022 e 46-1045. A Tabela 7 apresenta um resumo das fases formadas para cada tratamento térmico (BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA, 2021; GOBBO, 2003; KATYAL *et al.*, 1999; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017).

Tabela 7 – Resumo das fases formadas para as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol) para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.

Material	Tratamento térmico		
Razão Molar	800 °C	1000 °C	1200 °C
3 mol	$\text{C}_3\text{S-M3}$	$\text{C}_3\text{S-R}$	$\text{C}_3\text{S-R}$
	C_2S	C_2S	C_2S
	CaO	CaO	CaO

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse cenário, a escolha do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante de cálcio, ao invés do emprego de CaCO_3 , se deu pelos resultados apresentados nas análises tanto de DSC/ TG quanto na análise por DRX. Inicialmente, nas análises térmicas, os eventos térmicos se mostraram melhor definidos nas amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Além disso, nas análises estruturais, em todas as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, obteve-se um tamanho médio de cristalito inferior quando comparado às amostras de CaCO_3 . Com isso, possibilitou-se comprovar qual das amostras possui uma reatividade maior, pois a relação do tamanho do cristalito está diretamente conectada ao seu nível de reatividade. No entanto, os pós quanto mais nanométricos tendem a possibilitar a obtenção de materiais novos e com propriedades superiores (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BARBOSA; PORTELLA, 2019; VOLKMER, 2011).

O uso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante resultou em uma síntese melhorada, com eventos térmicos mais definidos em comparação ao uso de CaCO_3 como oxidante. A formação das fases de C_2S e C_3S ocorreu com eventos exotérmicos e endotérmicos característicos. O uso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ reduziu a presença residual de CaCO_3 e facilitou a reação entre o oxidante e o combustível.

5.1.2 Influência da temperatura de combustão

Determinar a temperatura adequada para a síntese por combustão é crucial para maximizar a eficiência, a seletividade de produtos, o controle de processos e a segurança. A maioria das reações ocorre mais rapidamente em temperaturas mais altas, devido ao aumento da energia cinética das moléculas, o que leva a colisões mais frequentes e efetivas entre os reagentes. Tem-se relatado em inúmeros artigos a utilização do combustível de ácido cítrico em temperaturas de combustão entre 350 e 700 °C (ALMEIDA *et al.*, 2021; COSTA *et al.*, 2014; GARCIA, 2011; NASCIMENTO;

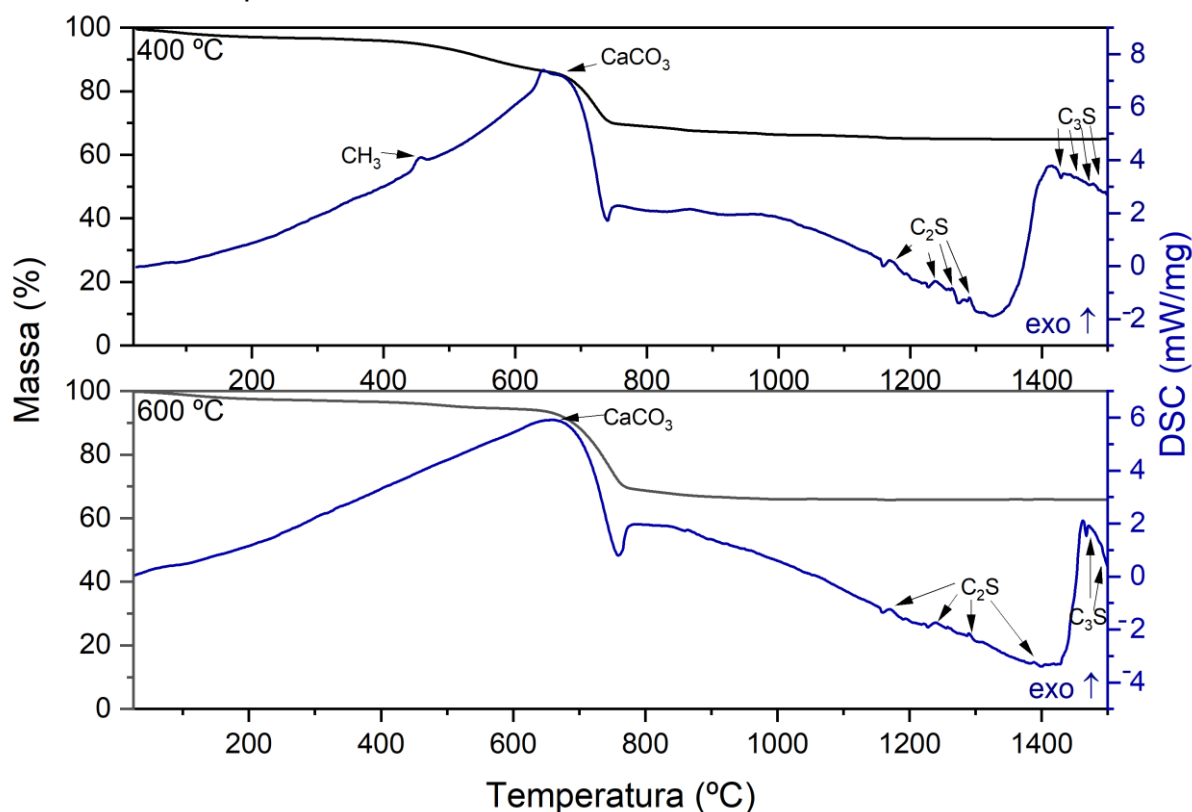
ALBUQUERQUER; COSTA, 2005; NUNES; CORATTO; DALT, 2014; VIEIRA *et al.*, 2008).

Neste sentido, permite-se otimizar a taxa de reação, resultando em uma síntese mais rápida e eficiente. Pós foram obtidos utilizando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante (razão molar de 3 mol) em temperaturas de 400 a 600 °C e avaliados quanto ao seu comportamento térmico e estrutural, a fim de determinar a temperatura mais adequada de tratamento térmico.

5.1.2.1 Caracterização térmica da influência da temperatura de combustão por DSC

Na Figura 12 mostra-se a os resultados de DSC/ TG executada nas amostras após a combustão em 400 e em 600 °C para verificar qual temperatura de combustão é a mais adequada.

Figura 12 - Análise térmica de DSC/ TG das amostras após a combustão para verificar qual temperatura de combustão é a mais adequada, com razão molar de 3 mol de combustível e oxidante de o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para análise da temperatura de combustão em 400 e 600 °C, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 12, observa-se pela análise térmica via DSC/ TG que para a amostra com tratamento de combustão a 400 °C, ocorre um evento exotérmico de perda de massa do CH_3 . Esse evento demonstra que ainda havia material para reagir na combustão dos reagentes, e a reação de combustão pode ter sido incompleta.

Posteriormente, entre 600 e 750 °C, um evento exotérmico acompanhado por perda de massa corresponde à descarbonatação do CaCO_3 presente no material. Por fim, os eventos exotérmicos iniciados em cerca de 1160 °C referem-se à formação das fases de C_2S , e os eventos endotérmicos da formação da fase C_3S iniciam-se após 1400 °C.

Já na Figura 12, na amostra com temperatura de combustão empregada de 600 °C, há somente o evento exotérmico característico de descarbonatação correspondente ao CaCO_3 presente no material entre 600 e 750 °C. Em seguida, ocorrem os eventos exotérmicos da formação das fases de C_2S por volta de 1160 °C e, posteriormente, com o aumento da temperatura acima dos 1400 °C, ocorre a formação da fase C_3S em eventos endotérmicos.

O percentual restante de amostra após as perdas em massa foi em torno de 65%.

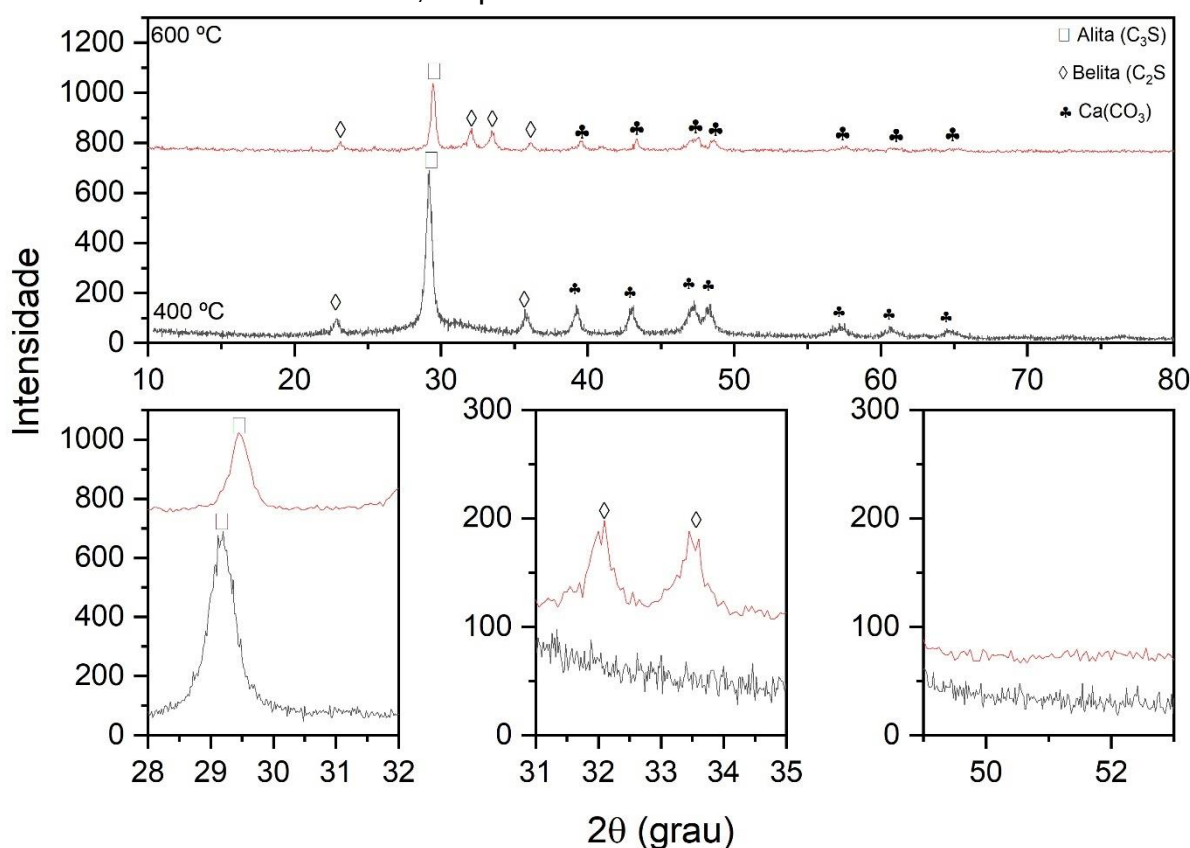
Para ambas as amostras de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, as amostras apresentam conformidade em seus eventos exotérmicos e endotérmicos observados em suas determinadas faixas de temperaturas, assim apresentando-se em concordância com a literatura e as pesquisas na área (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BERNARDI *et al.*, 2022; ROMANO *et al.*, 2016a; SIMÃO *et al.*, 2017; STANĚK; SULOVSÝ, 2009; TONIOLO, 2009).

Nesse contexto, foi adotada a temperatura de tratamento térmico para combustão de 600 °C. Esse valor foi escolhido principalmente pelo fato de a reação de combustão estar completa, aproximando as moléculas de reagente e resolvendo o problema relacionado ao material residual de CH_3 . Além disso, todas as reações endotérmicas e exotérmicas características da formação das fases estão presente (PAULETTI, 2009; PESSUTTO, 2020; RIGO, 2019).

5.1.2.2 Caracterização mineralógica da influência da temperatura de combustão por DRX

Com o intuito de verificar as fases cristalinas formadas, bem como calcular o tamanho médio do cristalito dos biocimentos após a combustão e os tratamentos térmicos em 800, 1000 e 1200 °C, foram realizadas difrações de raios X. A Figura 13 apresenta as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S das amostras após a combustão com 3 mol de combustível e oxidante de $Ca(NO_3)_2$, para análise da melhor temperatura de combustão em 400 ou 600 °C, respectivamente

Figura 13 - Difratomogramas de raios X das amostras após a combustão, de 3 mol de combustível e oxidante de $Ca(NO_3)_2$, para análise da melhor temperatura de combustão em 400 ou 600 °C, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

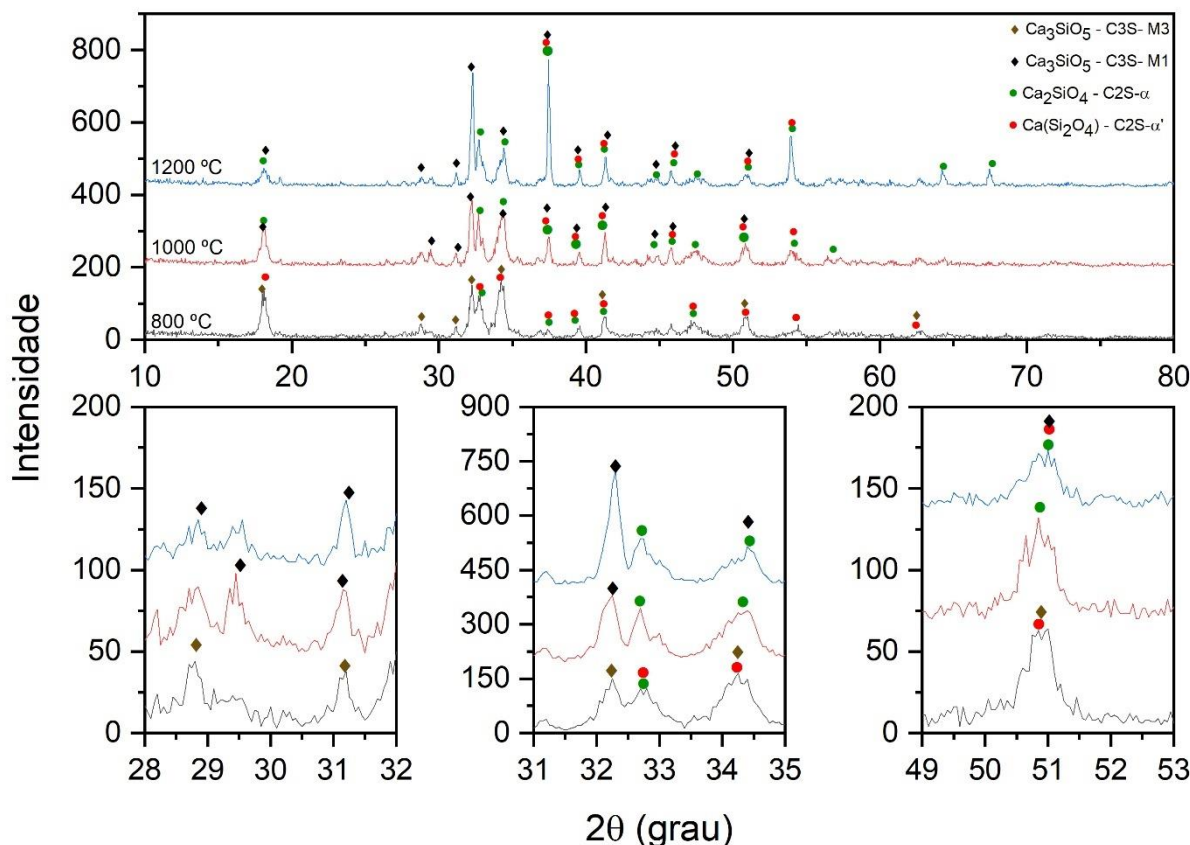
De forma geral, observa-se na Figura 13 que para ambas as amostras - tanto a de tratamento térmico para combustão em 400 °C quanto em 600 °C - percebeu-se a formação das fases de alita e belita, além da presença da fase $CaCO_3$.

A formação da fase de C_2S ocorre a partir da etapa de descarbonatação de parte da fase de $CaCO_3$, já que ocorre a liberação do CO_2 e, conseqüentemente, a disponibilidade do CaO ao sistema. Como a SiO_2 proveniente do TEOS encontra-se amorfa, reage com o CaO formando o C_2S (ALMEIDA, 2015; BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA, 2021; FERNANDES, 2018; GOBBO, 2003, 2009; KATYAL *et al.*, 1999; MARTINS, 2018; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017).

A obtenção das fases C_2S já a temperaturas mais baixas, como no caso da combustão a 600 °C, pode favorecer a obtenção de C_3S durante o tratamento térmico. Para confirmar tal hipótese, os pós foram tratados termicamente nas temperaturas 800, 1000 e 1200 °C após a combustão e avaliados por difração de raio X.

A Figura 14 apresenta as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S das amostras após a combustão em 600 °C com 3 mol de combustível e oxidante de $Ca(NO_3)_2$, a fim de verificar qual temperatura de combustão, 400 ou 600 °C, propicia os melhores resultados.

Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras após a combustão em 600 °C com 3 mol de combustível e oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e tratamentos térmicos a 800, 1000 e 1200 °C, para análise da temperatura de combustão em 400 e 600 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 14, observa-se que para o tratamento térmico a 800 °C ocorre a formação das fases de C_2S dos polimorfos α e α' , bem como um dos polimorfos mais almejados da fase C_3S , o polimorfo M3. No entanto, ainda é perceptível a formação de fases de C_2S (BARBOSA, 2021; BARBOSA *et al.*, 2019; HA *et al.*, 2016; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Por fim, na Figura 14, nos tratamentos térmicos realizados a 1000 e 1200 °C, as difrações de raios X mostram similaridades com a formação de um dos polimorfos almejados da fase de C_3S , o polimorfo M1 (com características muito similares ao polimorfo M3), além das fases de C_2S do polimorfo α e α' .

Os polimorfos M1 e M3 possuem alta reatividade e são indicados para compor os materiais utilizados na Endodontia. No entanto, a formação da segunda fase pode prejudicar tal reatividade e atribuir características não desejáveis ao produto final (BARBOSA *et al.*, 2019; SAGHIRI *et al.*, 2017).

De forma geral, observa-se um alargamento das reflexões principais de raios X, e por meio da Equação de *Sherrer*, foi possível calcular o tamanho do cristalito. Os valores calculados para as amostras em suas respectivas temperaturas de tratamento térmico, bem como o comparativo entre as amostras com a temperatura de combustão de 400 e 600 °C, estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de $Ca(NO_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol), de combustão a 400 e 600 °C, para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.

Material	Tratamento térmico		
Combustão a 400 °C.	800 °C	1000 °C	1200 °C
Tamanho médio de cristalito	27,14 nm	33,34 nm	45,20 nm
Combustão a 600 °C.	800 °C	1000 °C	1200 °C
Tamanho médio de cristalito	22,76 nm	28,12 nm	72,83 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ambas as amostras de $Ca(NO_3)_2$ após a combustão a 400 e 600 °C, assim como nos tratamentos térmicos em 800, 1000 e 1200 °C, foi possível observar uma concordância com as reflexões características de suas fases conforme a literatura, utilizando-se para análise os JPCDS Card: 42-0551, 1-083-0460, 43-1022 e 46-1045. A Tabela 9 apresenta um resumo das fases formadas para cada amostra nos respectivos tratamentos térmicos (BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA,

2021; GOBBO, 2003; KATYAL *et al.*, 1999; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017).

Nessa análise, fica evidente que aumentar a temperatura de combustão de 400 para 600 °C traz vantagens para a síntese. A temperatura de 400 °C resulta em um maior número de elementos sem reagir e na presença de uma segunda fase de C_2S , não alcançando o objetivo de obter C_3S puro, mesmo com a ocorrência ocasional de polimorfos de C_3S em alguns tratamentos térmicos (BARBOSA, 2021; BARBOSA *et al.*, 2019; HA *et al.*, 2016; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Por outro lado, nas amostras submetidas à combustão a 600 °C, foi possível obter os polimorfos desejados de C_3S , os monoclinicos, propiciando um material final mais adequado.

Tabela 9 – Resumo das fases formadas para as amostras de $Ca(NO_3)_2$ (combustível e o oxidante 3 mol), de combustão a 400 e 600 °C para os tratamentos térmico a 800, 1000 e 1200 °C.

Material		Tratamento térmico		
Combustão a		800 °C	1000 °C	1200 °C
400 °C		C_3S -M3	C_3S -R	C_2S
		C_2S	C_2S	CaO
		CaO	CaO	
Combustão a		800 °C	1000 °C	1200 °C
600 °C		C_3S -M3	C_3S -M1	C_3S -M1
		C_2S - α	C_2S - α	C_2S - α
		C_2S - α'	C_2S - α'	C_2S - α'

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse cenário, outras variáveis ainda podem alterar o comportamento termodinâmico geral do sistema. Em uma síntese por combustão, a relação entre o combustível e o oxidante pode ser modificada, o que normalmente leva a alterações na formação das fases cristalinas. Surge a hipótese de que o aumento do número de mols do combustível de ácido cítrico possa influenciar a formação das fases de C_3S .

5.1.3 Influência do número de mols do combustível

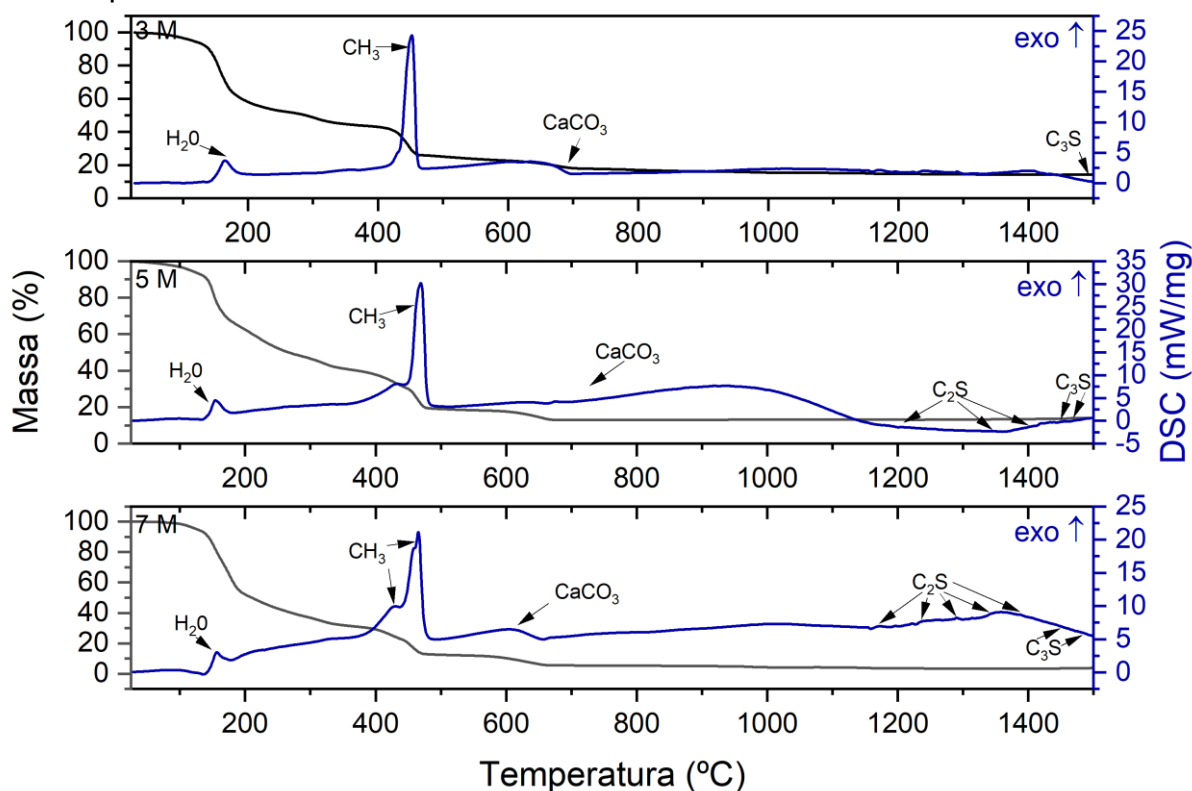
Um dos parâmetros de maior relevância e importância para determinar as propriedades finais do material desenvolvido pela síntese por combustão é a razão entre o combustível e o oxidante (BATISTA, 2020; TONIOLO, 2009; VOLKMER, 2011). Com o objetivo de avaliar o comportamento térmico ao utilizar diferentes variações da razão molar de ácido cítrico, sendo de 3, 5 e 7 mols, com o oxidante de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e a temperatura de combustão em 600 °C, foi realizado um estudo para verificar qual das razões molares proporciona as melhores condições para a formação das fases de interesse de C_3S puro. Para isso, foram realizadas caracterizações térmicas por DSC/ TG e caracterização mineralógica por DRX.

5.1.3.1 Caracterização térmica da influência do número de mols do combustível por DSC

A caracterização térmica por DSC/ TG foi realizada antes e depois dos tratamentos térmicos das sínteses com o objetivo de detectar os eventos exotérmicos e endotérmicos para compará-los com estudos na área.

A Figura 15 apresenta a análise térmica de DSC/ TG executada nas amostras de xerogel. O objetivo era verificar qual razão molar do combustível apresenta as fases de interesse de C_3S . Para isso, foram utilizadas amostras com o oxidante de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e com a temperatura de combustão de 600 °C, nas razões molares de ácido cítrico de 3, 5 e 7 mol, respectivamente.

Figura 15 - Análise térmica de DSC/ TG das amostras de xerogel, para verificação de qual razão molar apresenta as fases de interesse do C_3S , com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e a temperatura de combustão de 600 °C, de razão molar de ácido cítrico de 3, 5 e 7 mol, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 15, o padrão de comportamento térmico das amostras com diferentes razões molares de oxidante/ combustível seguiu o mesmo padrão já observado, ou seja, houve uma região onde ocorre a combustão propriamente dita, por volta de 450 a 500 °C, seguida de uma descarbonatação residual entre 650 e 800 °C. Posteriormente, em temperaturas acima de 1100 °C, pode-se perceber a formação das fases de C_2S e a formação da fase C_3S .

O aumento da razão molar provocou duas mudanças principais no padrão: aumento da temperatura característica da combustão, ou seja, a temperatura em que ocorre a reação citrato-nitrato, e consequentemente aumento da perda de massa total da reação. Esses detalhes podem ser visualizados com maior precisão na Tabela 10, que apresenta a temperatura do evento exotérmico de combustão e os valores de perda de massa total após a conclusão da reação para as amostras com as distintas razões molares de 3, 5 e 7 mols de ácido cítrico.

Tabela 10 – Temperatura dos eventos exotérmicos de combustão e seus valores de perda de massa total após o término da reação das amostras de distintas razões molares de 3, 5 e 7 mol de ácido cítrico.

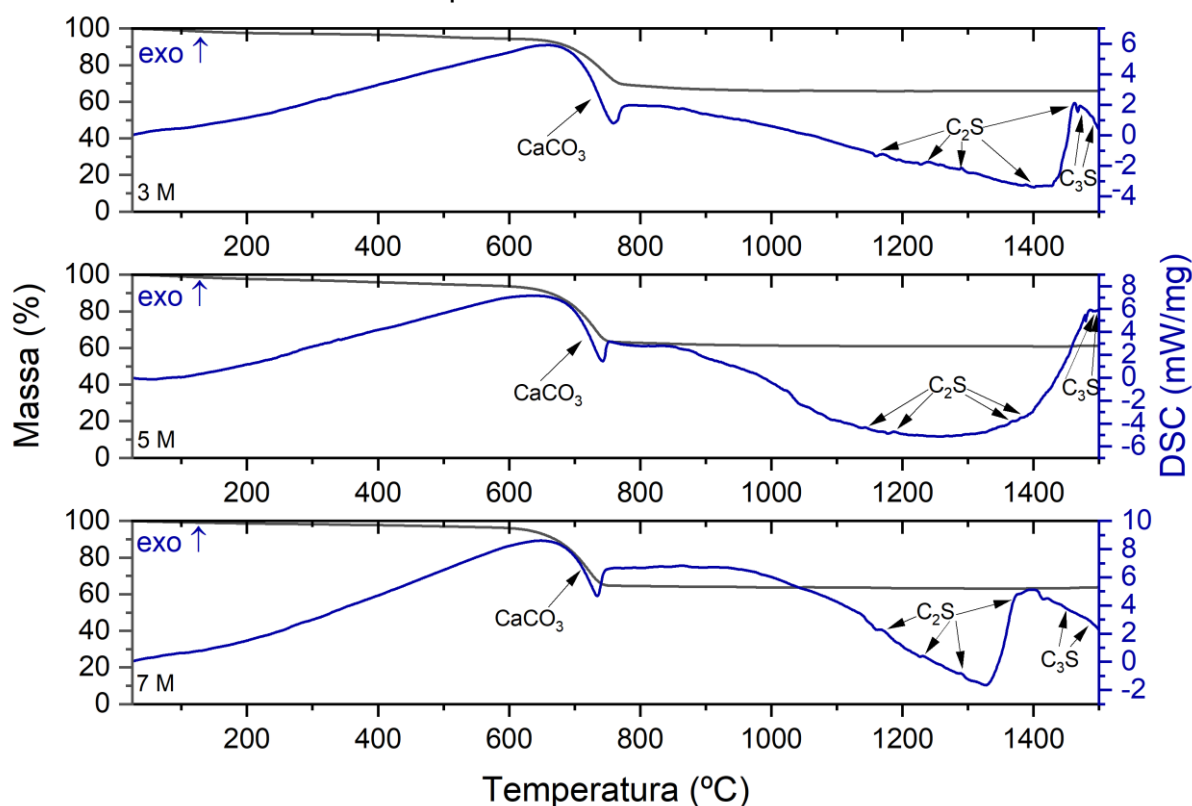
Material	Temperatura do evento exotérmico de combustão	Perda de massa total após a reação
3 mol	453 °C	14,26%
5 mol	465 °C	13,60%
7 mol	466 °C	3,70%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse contexto, as reações se mostraram completas e bem definidas, ao ponto que se percebe que a quantidade final de material residual em 7 mol é infinitamente menor do que o apresentado em 3 ou 5 mol. Isso demonstra que essa proporção entre combustível e oxidante está melhor equilibrada, proporcionando, ao final, um pó com extrema ausência de impurezas ou elementos sem reagir (BATISTA, 2020; TONIOLO, 2009; VOLKMER, 2011).

A Figura 16 apresenta a análise térmica de DSC/ TG realizada nas amostras após a combustão em 600 °C, com o objetivo de analisar qual a razão molar do combustível apresenta as fases de interesse do C_3S . As amostras foram preparadas com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$, utilizando a razão molar de ácido cítrico de 3, 5 e 7 mol, respectivamente.

Figura 16 - Análise térmica de DSC/ TG das amostras após a combustão, para verificação de qual razão molar apresenta as fases de interesse do C_3S , com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e a temperatura de combustão de 600 °C, de razão molar do ácido cítrico de 3, 5 e 7 mol, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

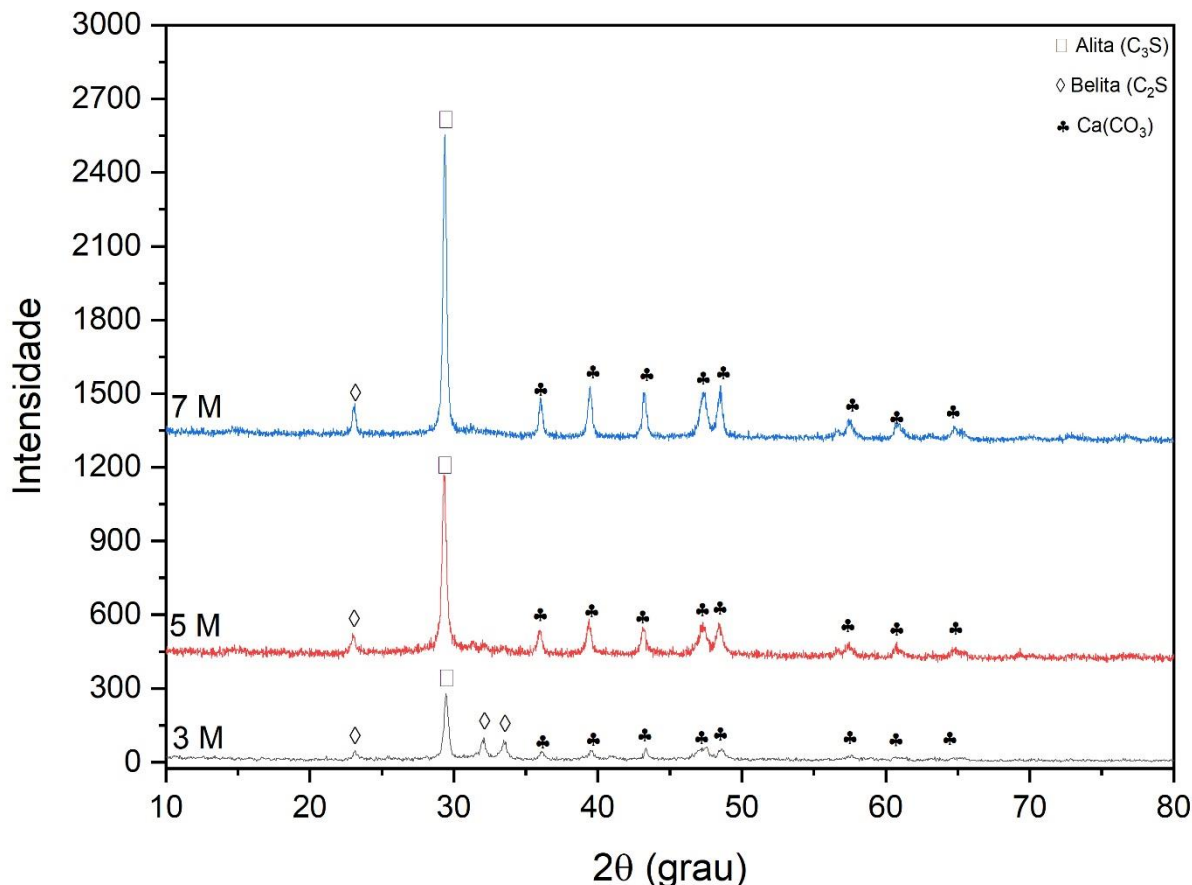
Nesse enquadramento, a amostra com a maior razão molar de 7 mol do combustível de ácido cítrico proporcionou de forma mais concisa os eventos exotérmicos de decarbonatação e a formação das fases de C_2S , além da formação da fase C_3S nos eventos endotérmicos, sendo esses comportamentos bem peculiares nessas faixas de temperaturas apresentadas.

5.1.3.2 Caracterização mineralógica da influência do número de mols do combustível por DRX

Na Figura 17, apresentam-se as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S das amostras com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, com o objetivo de verificar as fases cristalinas formadas e calcular o tamanho médio do cristalito dos biocimentos após os tratamentos térmicos em 800, 1000 e 1200 °C. Nesse contexto, busca-se analisar qual

a melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols para a formação das fases de interesse de C_3S .

Figura 17 – Difratomogramas de raios X das amostras com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

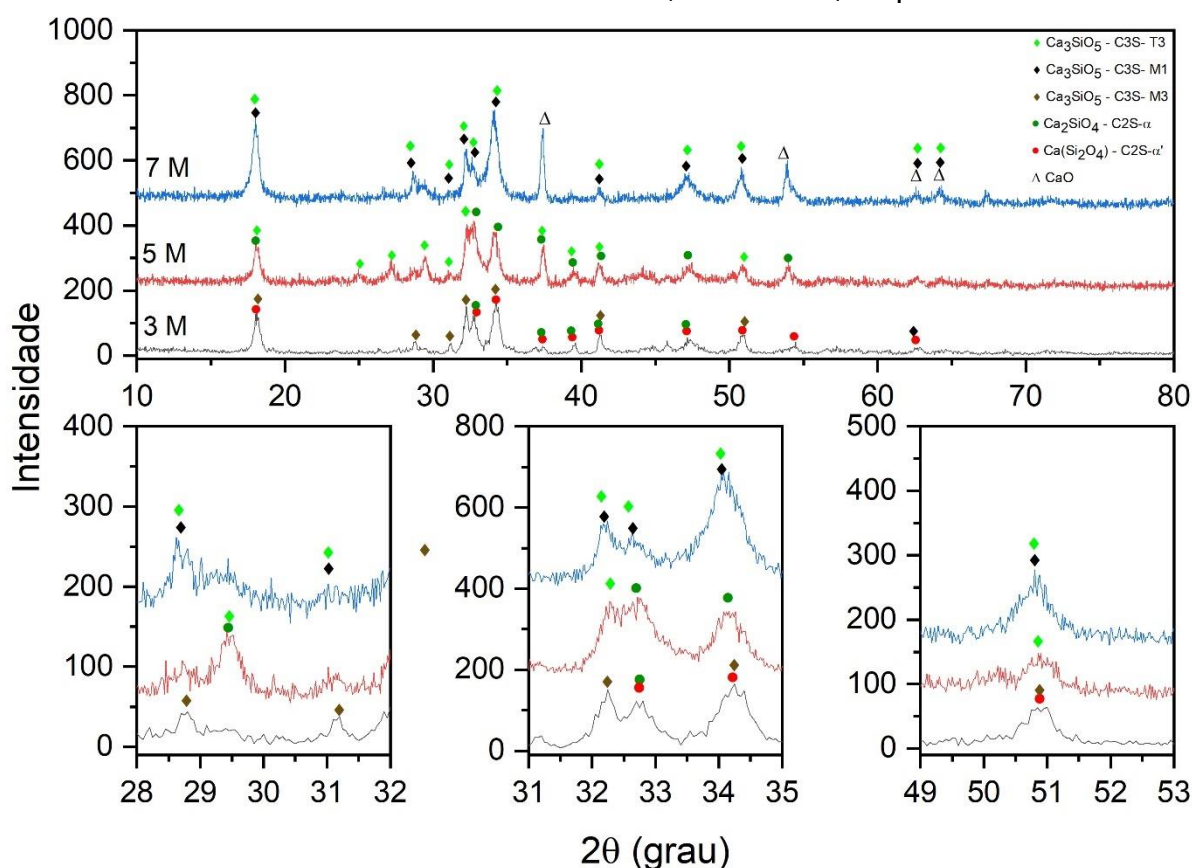
Na Figura 17, pode-se verificar que na amostra com 3 mol de combustível há a formação das fases de alita, belita e da fase $CaCO_3$, enquanto nas amostras com 5 e 7 mol também são encontradas as mesmas fases, incluindo a presença de sílica amorfa, identificada pelo halo amorfo na análise de difração entre 15 e 30 ° (ALMEIDA, 2015; FERNANDES, 2018; GOBBO, 2009; MARTINS, 2018; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017; VALOIS *et al.*, 2021).

A razão molar de 3 mol apresenta um menor halo amorfo, o que pode indicar uma menor quantidade de sílica amorfa, já que parte dela reagiu com o CaO , formando uma maior quantidade da fase de C_2S (ALMEIDA, 2015; BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA, 2021; FERNANDES, 2018; GOBBO, 2003, 2009;

KATYAL *et al.*, 1999; MARTINS, 2018; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017).

A obtenção de C_2S em temperaturas mais baixas sugere que a formação de C_3S pode ocorrer posteriormente nos tratamentos térmicos. Dessa forma, a Figura 18 apresenta as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S após o tratamento térmico a 800 °C, para as amostras com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, com o objetivo de verificar a formação de C_3S puro dos polimorfos monoclônicos e analisar a melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols.

Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 800 °C. Em que o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 18, pode-se observar que para a razão molar de 3 mol, há a formação da fase de C_3S do polimorfo M3 e da fase de C_2S dos polimorfos α' e α , corroborando com as informações obtidas anteriormente nas difrações de raios X da Figura 11 a 800 °C sobre essas fases.

Para a razão molar de 5 mol, são obtidas as fases de C_3S do polimorfo T3 e da fase de C_2S do polimorfo α . No entanto, o polimorfo T3 não é o mais desejável para ser utilizado em materiais odontológicos devido à sua baixa reatividade e bioatividade, além da presença de uma segunda fase, o que interfere nas propriedades finais do material, como já mencionado anteriormente e referenciado na literatura (BARROS *et al.*, 2011; BERNARDI *et al.*, 2022; GOBBO, 2003; KATYAL *et al.*, 1999).

Para a razão molar de 7 mol, são obtidas as fases de C_3S dos polimorfos T3 e M1, além de CaO livre. É importante destacar que todos os polimorfos de C_3S têm o polimorfo R como base, sendo os demais polimorfos uma distorção dele. Quando ocorre a presença de dois polimorfos da mesma fase no material, um deles irá prevalecer sobre o outro, e neste caso, o polimorfo majoritário é o M3, enquanto o polimorfo R exerce uma influência menos significativa nas características finais do produto (LIMA, 2013b).

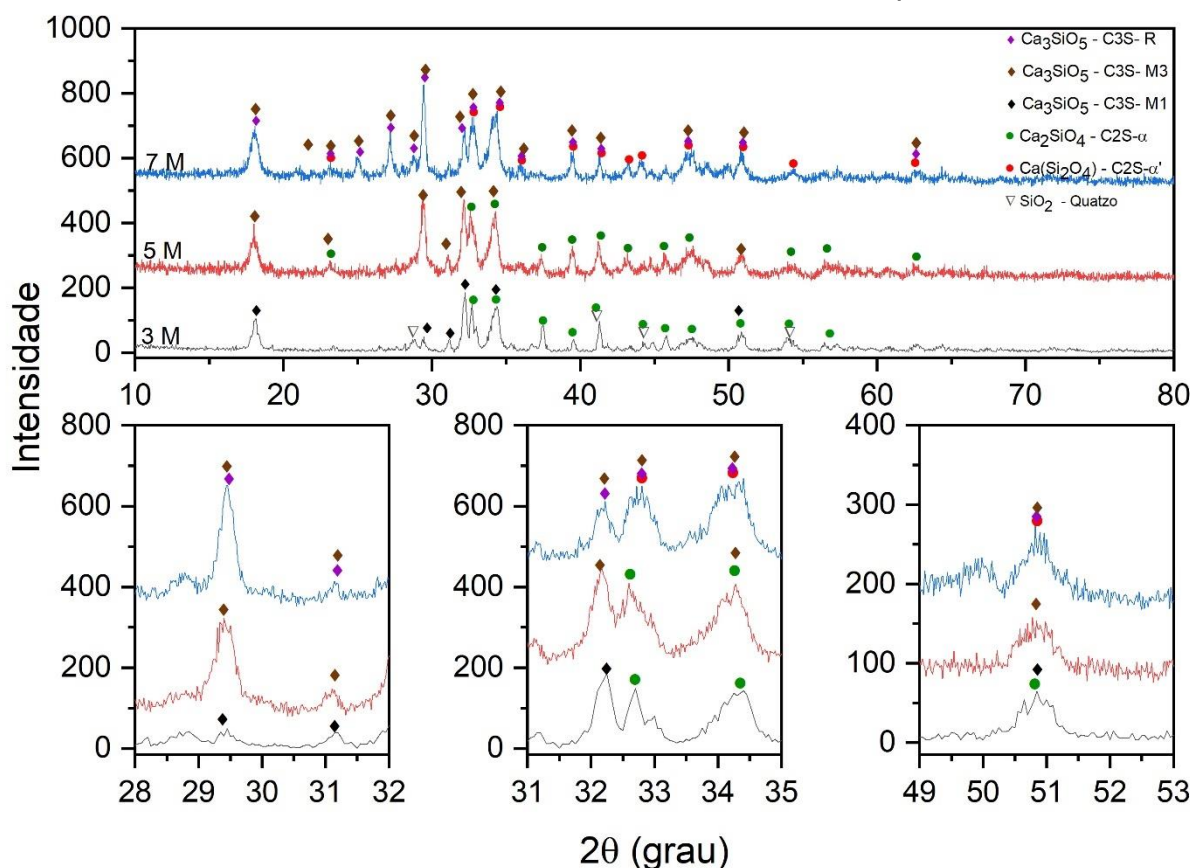
A Figura 19 ilustra as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S após o tratamento térmico a 1000 °C, para as amostras com o oxidante de $Ca(NO_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para analisar a melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols.

Na Figura 19 para 3 mol, é possível observar a formação das fases de C_3S do polimorfo R, a fase de C_2S e quartzo.

Já para 5 mol, são observadas as fases de C_3S do polimorfo M3 e a fase de C_2S do polimorfo α .

Por fim, para 7 mol, pode-se visualizar pelas difrações de raios X a presença das fases de dois polimorfos de C_3S , o M3 e o R, além da fase de C_2S do polimorfo α' . Neste caso, o polimorfo majoritário é o M3, e o polimorfo R influenciará menos nas características finais do produto (BARBOSA *et al.*, 2019; SAGHIRI *et al.*, 2017). O polimorfo M3 sendo majoritário pode atribuir propriedades interessantes ao cimento, como bioatividade, alta reatividade, menores tempos de presa e maiores resistências mecânicas.

Figura 19 - Difratomogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 1000 °C. Em que o oxidante de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

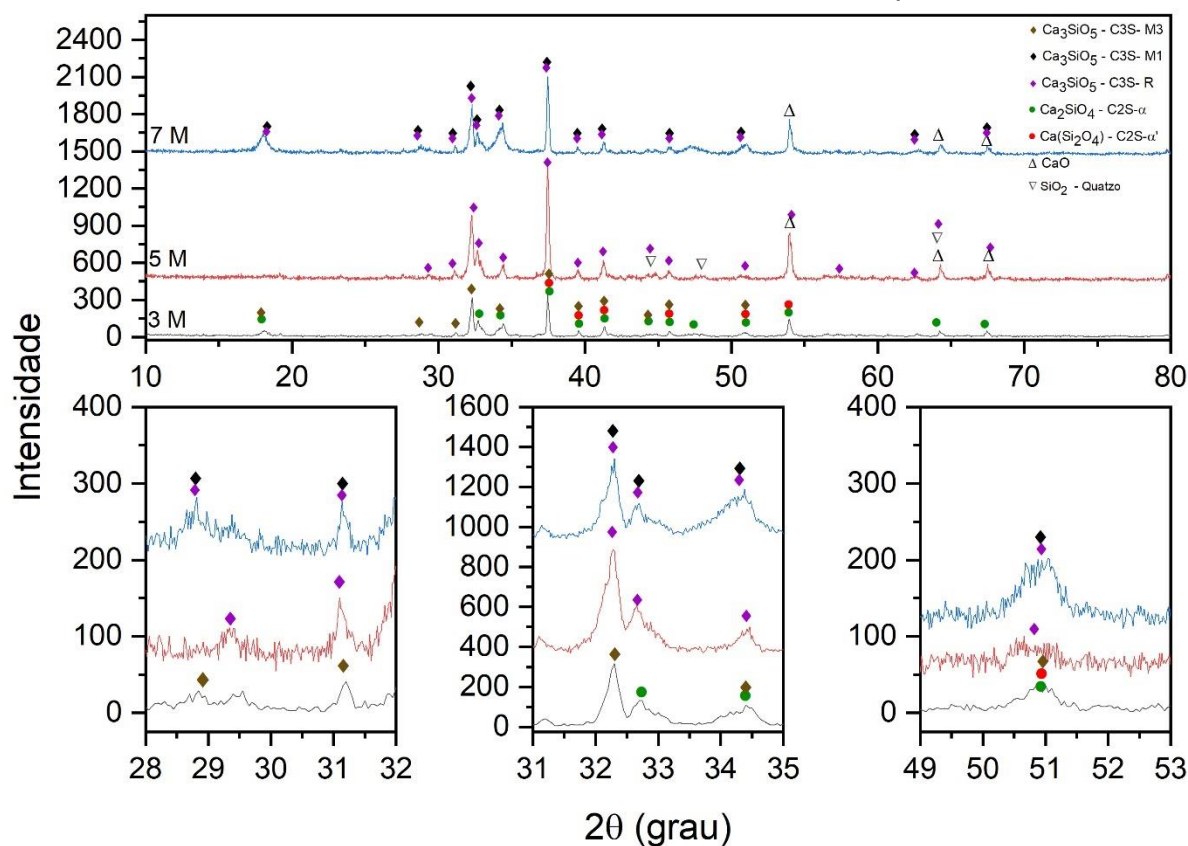
Por fim, a Figura 20 ilustra as difrações de raios X e o detalhamento das principais reflexões características do C_3S , para o tratamento térmico em 1200 °C, nas amostras do oxidante $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e com temperatura de combustão de 600 °C, com o intuito de analisar a melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mol, respectivamente.

Na Figura 20, para 3 mol, pode-se verificar, pelas difrações de raios X, a formação da fase de C_2S e da fase de C_3S do polimorfo M3.

Todavia, na Figura 20, para 5 mol, observa-se, pelas difrações de raios X, a formação da fase de C_3S do polimorfo R, além de CaO livre e quartzo.

Já na Figura 20, para 7 mol, pode-se verificar a formação das fases de C_3S dos polimorfos R e M3, além do CaO livre. Nesse caso, com o polimorfo R sendo o majoritário, garantindo propriedades pouco interessantes ao produto final e com o polimorfo M3 desempenhando um papel de menor impacto nas propriedades finais.

Figura 20 - Difratogramas de raios X das amostras após o tratamento térmico a 1200 °C. Em que o oxidante de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e temperatura de combustão de 600 °C, para análise da melhor razão de combustível entre 3, 5 e 7 mols, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral, pode-se observar um alargamento das reflexões de raios X. Esse alargamento está associado ao reduzido tamanho dos cristalitos formados, o que é muito comum para materiais sintetizados por síntese combustão. Por meio da Equação de *Scherrer*, os tamanhos foram calculados e são mostrados na Tabela 11, que ilustra os resultados obtidos para os tratamentos térmicos a 800, 1000 e 1200 °C para as concentrações de ácido cítrico em 3, 5 e 7 mols, respectivamente.

Ademais, todas as amostras mostraram uma imensa similaridade nos reflexos do posicionamento de suas fases, em concordância com inúmeros trabalhos da área, e utilizaram-se para análise os JPCDS Cards: 42-0551, 1-083-0460, 43-1022 e 46-1045. Nessa análise, as fases formadas para cada razão molar podem ser encontradas resumidamente na Tabela 11 (BARBOSA; PORTELLA, 2019; BARBOSA, 2021; GOBBO, 2003; KATYAL *et al.*, 1999; NOVAIS *et al.*, 2019; SETIAWAN; SUBHAN; SAPTARI, 2017).

Tabela 11 – Resumo das fases cristalinas formadas para as diferentes razões molares de 3, 5 e 7 mols e os tratamento térmicos em 800, 1000 e 1200 °C.

Material		Polimorfos		
Razão Molar	800 °C	1000 °C	1200 °C	
3 mol	C ₃ S-M3	C ₃ S-M1	C ₃ S-M1	
	C ₂ S-α	C ₂ S-α	C ₂ S-α	
	C ₂ S-α'	C ₂ S-α'	C ₂ S-α'	
		SiO ₂		
Tamanho médio de cristalito	22,76 nm	28,12 nm	72,83 nm	
Área superficial específica	13,088 m ² / g	5,872 m ² / g	2,381 m ² / g	
5 mol	C ₃ S-T3	C ₃ S-M3	C ₃ S-R	
	C ₂ S- α	C ₂ S- α	CaO	
			SiO ₂	
Tamanho médio de cristalito	23,23 nm	33,81 nm	71,78 nm	
7 mol	C ₃ S-T3	C ₃ S-M3	C ₃ S-M3	
	C ₃ S-M1	C ₃ S-R	C ₃ S-R	
	CaO	C ₂ S-α'	C ₂ S-α	
			C ₂ S-α'	
			CaO	
Tamanho médio de cristalito	22,45 nm	23,62 nm	73,79 nm	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a análise dos resultados e do resumo da Tabela 11, observa-se que a alteração do número de mols do combustível de ácido cítrico foi responsável por alterar significativamente a formação das fases de C₃S. A relação adequada entre o combustível e o oxidante promove as reações necessárias para obtenção do material com elevado controle da sua estrutura e microestrutura (BATISTA, 2020; TONIOLO, 2009).

As fases de C₃S desempenham um papel importante nos cimentos endodônticos, proporcionando características vantajosas. Isso inclui uma velocidade de solidificação rápida, seguida por um tempo de presa curto, além da capacidade de

liberação de íons de cálcio, que promovem tanto alta resistência mecânica quanto ação antimicrobiana desejável. Além disso, sua bioatividade estimula a regeneração e a formação de tecidos mineralizados (SAGHIRI *et al.*, 2017). Portanto, as amostras obtidas com 7 mol do combustível de ácido cítrico e tratadas termicamente a 800, 1000 e 1200 °C são as que apresentam os melhores resultados.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO/ QUÍMICA DO BIOCIMENTO HIDRATADO

Após a análise das características físico-químicas das amostras de biocimentos que obtiveram os melhores resultados nas etapas anteriores, prosseguiu-se com o estudo da hidratação dessas amostras. Foram selecionadas as amostras que apresentaram as fases cristalinas de C_3S de interesse, as quais foram obtidas utilizando o oxidante de $Ca(NO_3)_2$, uma temperatura de combustão de 600 °C e uma razão molar de 7 mol do combustível, além dos tratamentos térmicos em 800, 1000 e 1200 °C.

No estudo da hidratação do biocimento, foram realizadas a determinação da relação pó/ líquido e as análises de tempo de presa. O objetivo dessa análise foi avaliar a reatividade dos biocimentos e determinar qual deles apresenta o tempo de presa mais reduzido, indicando uma rápida hidratação. Esse estudo é fundamental para compreender e otimizar a hidratação dos biocimentos, permitindo a seleção da formulação mais promissora para aplicação em Endodontia com base em seu desempenho de hidratação.

5.2.1 Determinação da relação pó/ líquido do biocimento hidratado

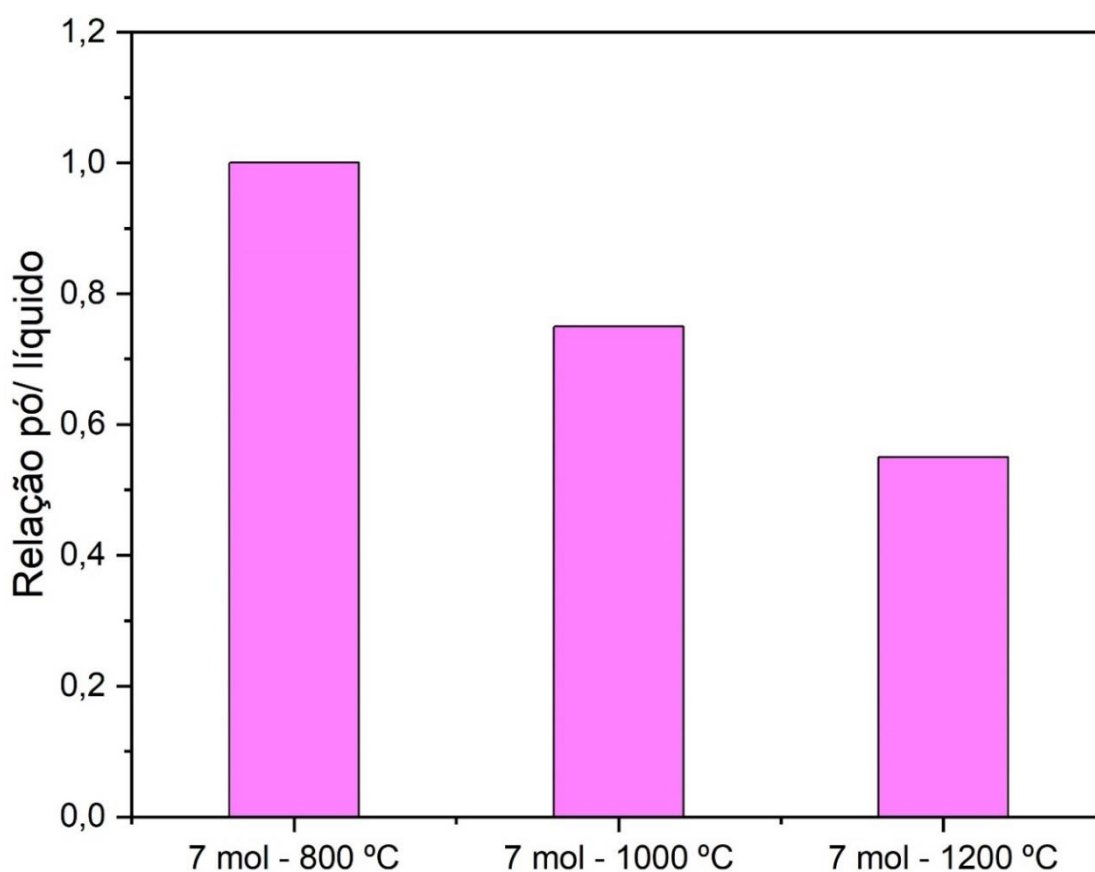
Para a determinação de uma correta relação entre o pó e o líquido, que é uma das etapas de maior importância e fundamental para todo início de estudo aplicado a pastas de cimentos. Tal relação influencia diretamente todas as propriedades físico-químicas e também afeta diretamente as propriedades reológicas dos cimentos (ESTRELA, 2005). Nesse contexto, a determinação da razão pó e líquido deve ser realizada para cada nova amostra ou quando ocorrer a troca de algum dos componentes de sua formulação (ESTRELA, 2005; LIMA, 2013b).

Após a manipulação, chegou-se a uma consistência que foi considerada a mínima necessária para se obter uma trabalhabilidade adequada para a pasta de biocimento, de acordo com Grossman (1974). Essa consistência foi atingida de forma a utilizar a menor quantidade possível de água para permitir a trabalhabilidade do cimento. Não houve a formação de fio entre espátula e placa, ou seja, o cimento desenvolvido pode ser aplicado como um cimento reparador, de acordo com Grossman (1974). Para que uma melhor trabalhabilidade seja atingida e possibilite a obtenção de uma pasta de cimento considerada adequada para aplicação como um

material obturador, faz-se necessário a adição de aditivos como polietilenoglicol, metil celulose, poli carboxilato ou outros (BARBOSA *et al.*, 2019; BARROS *et al.*, 2011; BRONZEL, 2018; SAGHIRI *et al.*, 2017).

Apenas a adição de água não seria suficiente para melhorar a trabalhabilidade, já que quanto maior a relação líquido/ pó, menor serão as propriedades mecânicas decorrentes do maior número de poros no material (ESTRELA, 2005; GROSSMAN, 1974). A Figura 21 ilustra todas as amostras e suas respectivas relações de pó/líquido que foram adotadas.

Figura 21 – Relação da quantidade ideal de pó/ líquido para o biocimento desenvolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

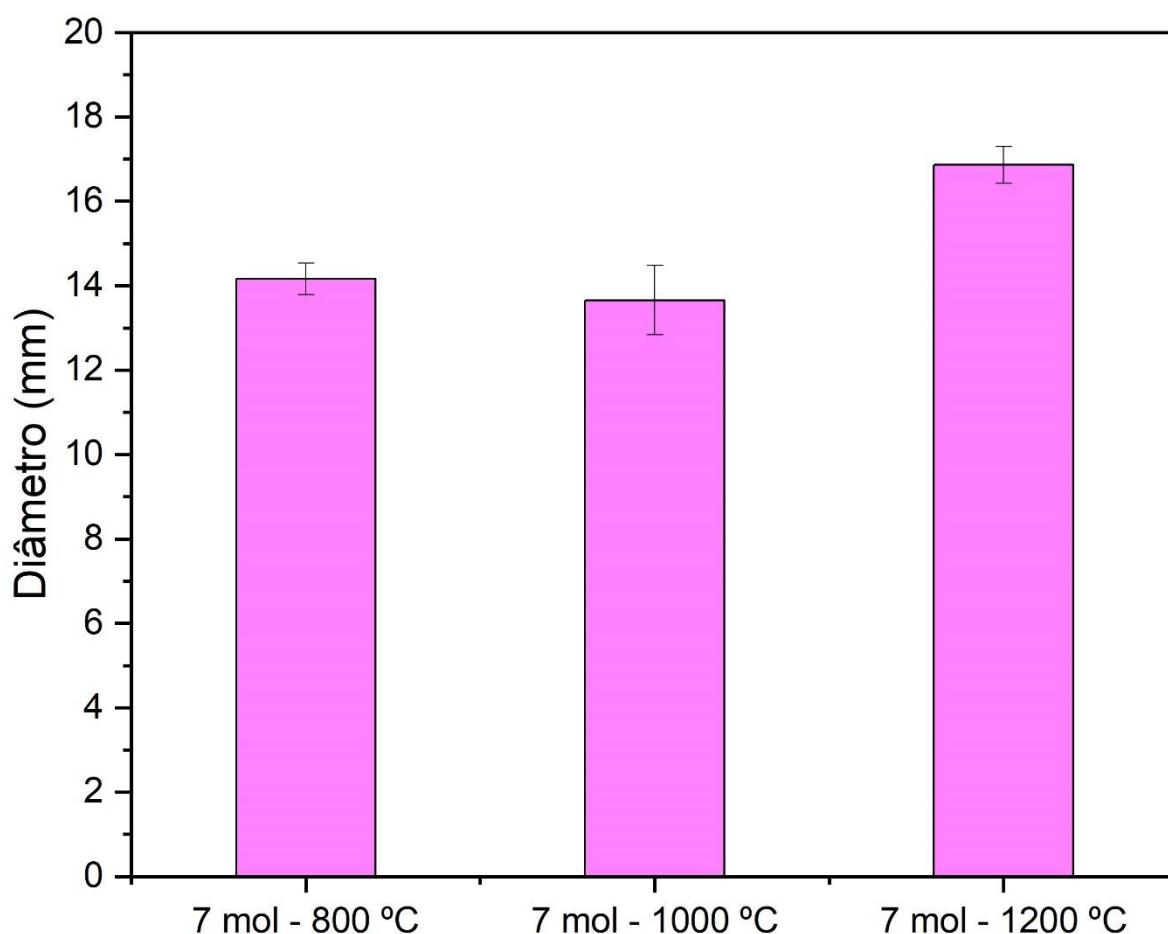
5.2.2 Escoamento endodôntico do biocimento hidratado

A propriedade de escoamento endodôntico é primordial para determinar a possível aplicação desse material na Endodontia, pois está relacionada à capacidade de direcionar sua utilização de acordo com o fluxo. Pode ser empregado no tratamento

de canal, dentro do canal radicular, ou ainda usado para reparos, sendo denominados de materiais obturadores e reparadores, respectivamente (AMARAL *et al.*, 2020; ISO 6876, 2012).

A Figura 22 mostra os valores de escoamento endodôntico dos biocimentos, com o objetivo de determinar se há mudanças no fluxo e se estão em conformidade com as normativas, a fim de orientar sua possível aplicação.

Figura 22 – Ensaio de fluxo para os biocimentos tratados termicamente a 800, 1000 e 1200 °C, para a verificar se as amostras se enquadram na normativa ISO 6876 e qual possui a maior fluidez.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 22, observa-se que as amostras submetidas aos tratamentos térmicos a 800 e 1000 °C apresentam valores muito similares de escoamento endodôntico, com diâmetros de 14,15 mm e 13,65 mm, respectivamente. Por outro lado, a amostra tratada a 1200 °C apresentou um aumento considerável em seu diâmetro, com um valor de 16,85 mm.

A capacidade de escoamento endodôntico desses cimentos é uma forma de avaliar sua penetração nos complexos sistemas de canais radiculares, que possuem inúmeras ramificações e dimensões distintas. É essencial que os materiais obturadores sejam capazes de preencher completamente esses espaços. Em geral, quanto maior a fluidez do material, maior sua capacidade de penetração (BATISTA, 2020). No entanto, um fluxo excessivo também é indesejável, pois aumenta o risco de extravasamento para os tecidos periapicais, causando diversos problemas e danos ao periodonto (BATISTA, 2020).

No geral, todas as amostras não atingiram o valor mínimo exigido pelas normas de fluidez, que é de 17 mm conforme a ISO 6876 (2012). Portanto, é necessário que esses materiais passem por alterações para atender a essa norma. Além disso, quanto mais próximo do valor mínimo exigido, o material se enquadra como um material reparador. Valores mais altos indicam que o material é mais adequado como um material obturador, pois apresenta maior fluidez.

É importante mencionar que estudos anteriores realizados por Bernardes *et al.* (2010), que compararam três cimentos obturadores comerciais (Sealer 26, AH Plus e MTA Obtura), obtiveram valores de ensaio de fluxo de 29,51 mm, 37,47 mm e 27,65 mm de diâmetro, respectivamente, sendo dois à base de resina epóxica e um à base de silicato de cálcio.

Ainda há uma etapa de adição do radiopacificador, e sabe-se que ele pode aumentar o escoamento endodôntico desses biocimentos, pois afeta diretamente a cinética de reação da hidratação, o que tende a prolongar o tempo de presa e aumentar o escoamento endodôntico."

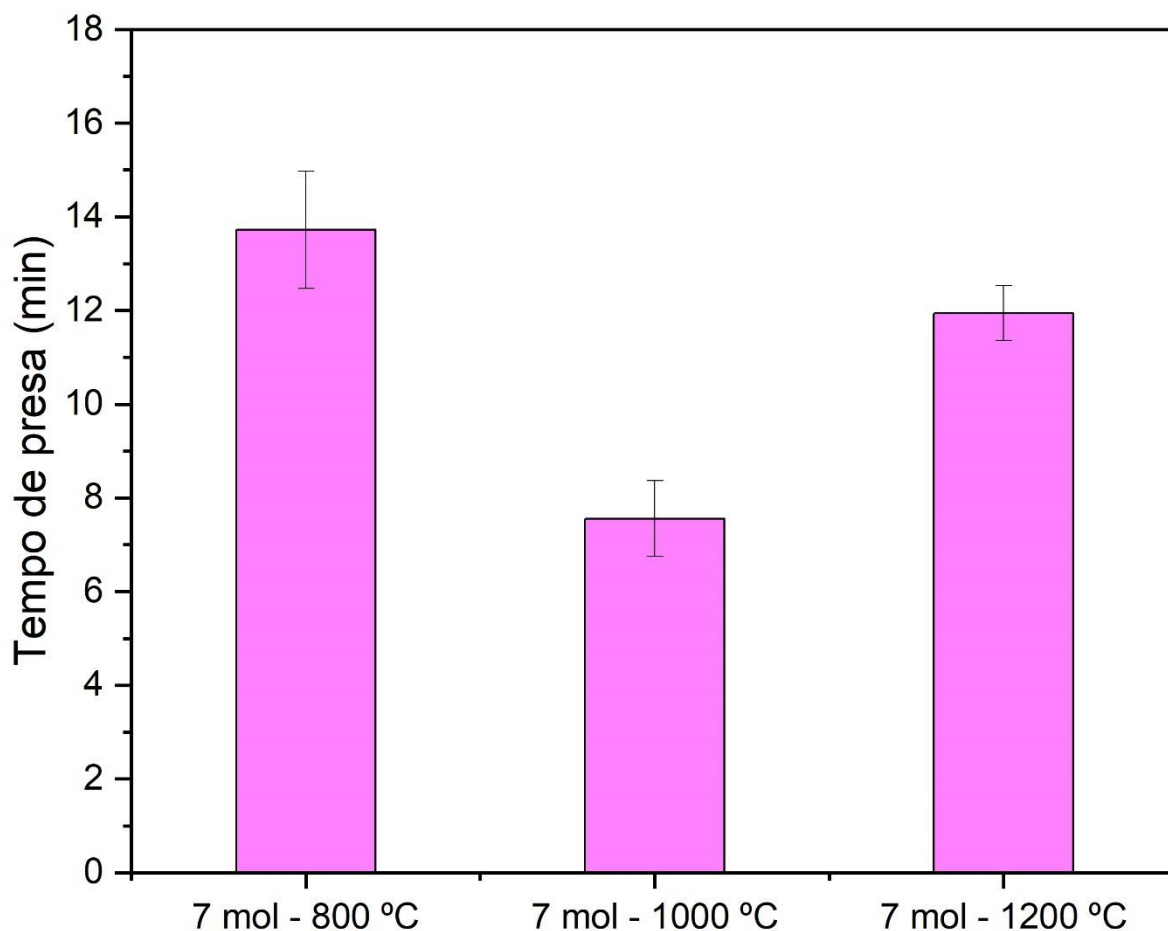
5.2.3 Tempo de presa do biocimento hidratado

Os cimentos à base de silicatos de cálcio iniciam o processo de reação de presa quando entram em contato com a água, também conhecido como hidratação. A determinação precisa do tempo de presa é crucial para garantir uma correta utilização clínica do cimento na Endodontia. O tempo de presa ideal pode variar dependendo de fatores como a composição específica do cimento, a proporção de seus componentes, as condições de mistura e o ambiente em que ele será aplicado. Além disso, é importante considerar que um tempo de presa muito curto pode dificultar o manuseio e a aplicação do material, enquanto um tempo de presa muito longo pode

prolongar o tempo do procedimento clínico e causar desconforto ao paciente (BATISTA, 2020).

Na Figura 23, são apresentados os tempos de presa das amostras selecionadas, ou seja, dos cimentos obtidos com o oxidante de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, com temperatura de combustão de 600 °C, razão molar de 7 mol e tratados termicamente em 800, 1000 e 1200 °C, com o objetivo de verificar qual amostra apresenta o menor tempo de presa.

Figura 23 – Ensaio de tempo de presa para os biocimentos após os tratamentos térmicos de 800, 1000 e 1200 °C, para verificação do menor tempo de presa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 23, pode-se observar uma diferença significativa no tempo de presa para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Para o tratamento térmico a 800 °C, o tempo de presa é de aproximadamente 14 minutos. Já para o tratamento a 1000 °C, o tempo de presa foi de apenas 7 minutos e 30 segundos, enquanto para o tratamento a 1200 °C, o tempo de presa foi de 12 minutos.

É possível visualizar que a amostra tratada termicamente a 1000 °C apresenta o menor tempo de presa em comparação com os demais tratamentos térmicos. Isso se justifica pela presença da fase de C₃S do polimorfo majoritariamente monoclínico, o M3 (BARROS *et al.*, 2011; BERNARDI *et al.*, 2022; VIANA; GOUVÊA; PILEGGI, 2010).

A alta reatividade dessa amostra faz com que o processo de hidratação ocorra de forma mais rápida. As propriedades de fixação e resistências iniciais também são promovidas de forma acelerada, pois são diretamente influenciadas pela hidratação do C₃S. Quando as partículas de água entram em contato com os grãos de silicato de cálcio, inicia-se a liberação dos íons de cálcio e íons de hidróxido de todas as superfícies desses grãos, elevando o pH da amostra e proporcionando a hidratação dos silicatos de cálcio, formando o C-S-H e o hidróxido de cálcio (BALBINOT *et al.*, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2020).

O tempo de presa para os cimentos corresponde ao período em que o pó e o líquido iniciam seu contato e promovem seu completo endurecimento. Esse período é considerado a janela de trabalhabilidade que o profissional terá para manusear e inserir o material. Quanto maior a reatividade do material, maior será a disponibilidade de sítios de hidratação, dissolução e recristalização durante o período de reação (BALBINOT *et al.*, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2020).

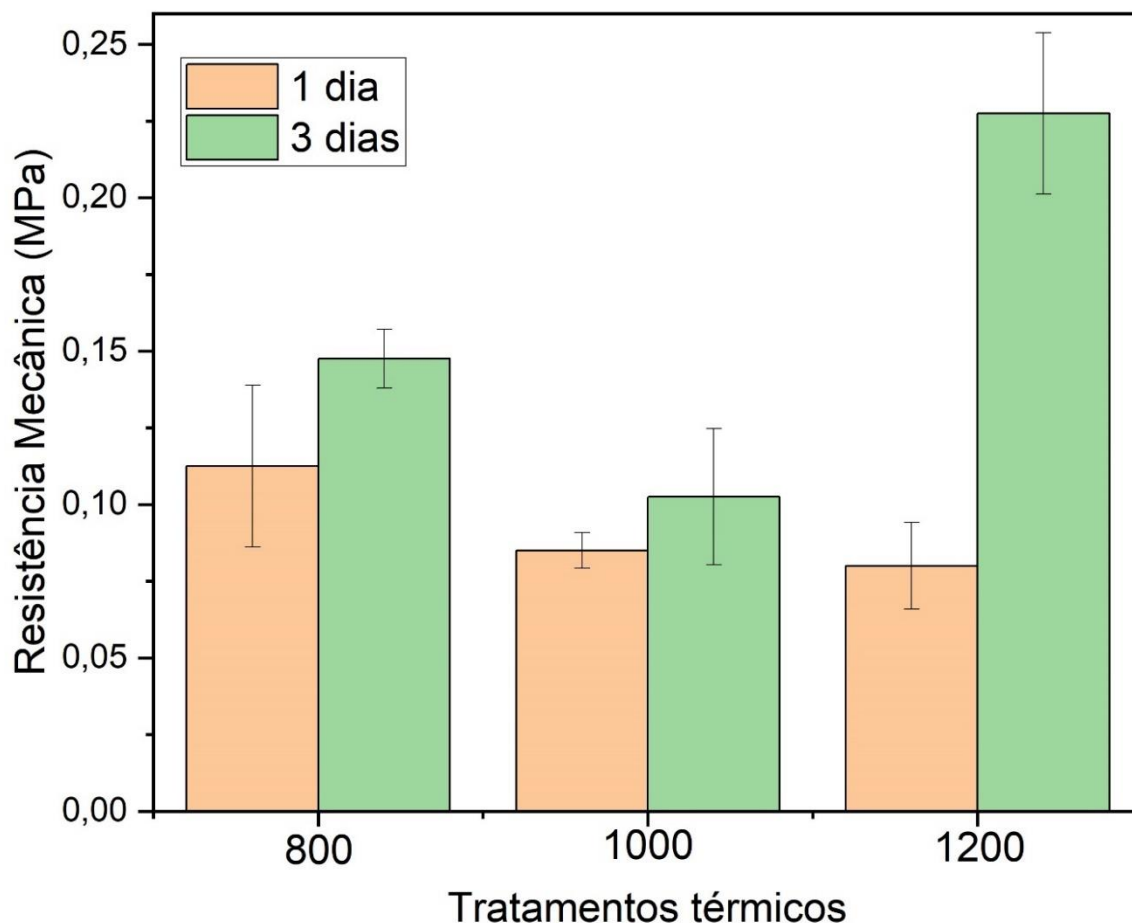
Não existe um valor de tempo de presa estimado e considerado ideal para todos os casos, pois diferentes marcas de cimentos endodônticos à base de silicato de cálcio disponíveis no mercado possuem tempos de presa variados. Por exemplo, o Biodentine possui 12 min, o MTA-Angelus HP possui 14 min, o EndoSequence possui 30 min e o MTA Fillapex possui 2 h e 27 min (AMARAL *et al.*, 2020; BATISTA, 2020; LIMA, 2013b).

5.2.4 Resistência mecânica do biocimento hidratado

A resistência mecânica é uma importante propriedade a ser analisada, avaliada e considerada determinante para a seleção de um biocimento. Esse material estará sujeito a diversas tensões e esforços ao longo de sua vida útil, e, portanto, as propriedades mecânicas de compressão devem ser avaliadas. Na Figura 24, podem ser observados os valores de resistência mecânica para as amostras de biocimento tratadas termicamente a 800, 1000 e 1200 °C, após 1 e 3 dias de hidratação, para

verificar qual material apresenta a maior resistência mecânica e como é o seu comportamento ao longo do tempo.

Figura 24 – Ensaio de resistência mecânica para os biocimentos após o tratamento térmico em 800, 1000 e 1200 °C, e com a hidratação em 1 e 3 dias, para verificação do aumento de resistência ao longo do tempo e qual material apresenta a maior resistência mecânica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 24 apresenta os valores de resistência mecânica após 1 dia de hidratação, onde a amostra tratada termicamente a 800 °C obteve os maiores valores, chegando a 0,1125 MPa. Após 3 dias de hidratação, esse valor aumentou para 0,1475 MPa.

Para a amostra tratada termicamente a 1000 °C, observa-se na Figura 24 que, após 1 dia de hidratação, a resistência mecânica foi de 0,085 MPa, e após 3 dias de hidratação, esse valor aumentou para 0,1025 MPa.

Quanto à amostra tratada termicamente a 1200 °C, a Figura 24 mostra que a resistência mecânica foi de 0,080 MPa após 1 dia de hidratação. No entanto, após

3 dias de hidratação, essa resistência aumentou significativamente para 0,228 MPa, assim como nas outras amostras.

É possível observar um aumento gradual na resistência mecânica ao longo do tempo para todas as amostras, o que é comum em materiais de composição de C_3S , como os materiais cimentícios. O ganho de resistência mecânica é mais acentuado para o C_3S , e geralmente leva cerca de um ano para atingir sua resistência máxima (ALONSO, 2011).

É importante ressaltar que a relação entre pó e líquido exerce um grande impacto na resistência mecânica do material, assim como o tempo de presa e a fluidez dos materiais. Um aumento na quantidade de líquido em relação ao pó pode resultar em maior porosidade no material, o que afeta as propriedades mencionadas anteriormente. Reduzir a relação de líquido/ pó leva a um aumento na resistência mecânica, mas também pode afetar a trabalhabilidade do material (ALONSO, 2011).

Consequentemente, o processo para o ganho de resistência mecânica seja obviamente com uma redução dos teores de líquido na composição. Logo, reduzindo o número de vazios e assim obtendo-se uma porosidade menor. Entretanto, ao se reduzir a quantidade de líquido dos materiais cimentícios automaticamente é reduzido a sua trabalhabilidade em um mesmo patamar. Dessa forma, a redução do líquido fica limitado a trabalhabilidade desejável do material cimentício final e a sua aplicação (ALONSO, 2011).

Todas as amostras apresentam um aumento de resistência ao longo do tempo, sendo que a amostra tratada termicamente a 1200 °C, que possui a menor relação pó/líquido de 1:0,55, obteve os maiores resultados após três dias de hidratação. No entanto, a amostra tratada termicamente a 1000 °C também apresentou valores de resistência mecânica consideravelmente adequados e, como demonstrado com o envelhecimento, é possível que seus valores aumentem, o que a torna uma opção potencial para aplicação na Endodontia.

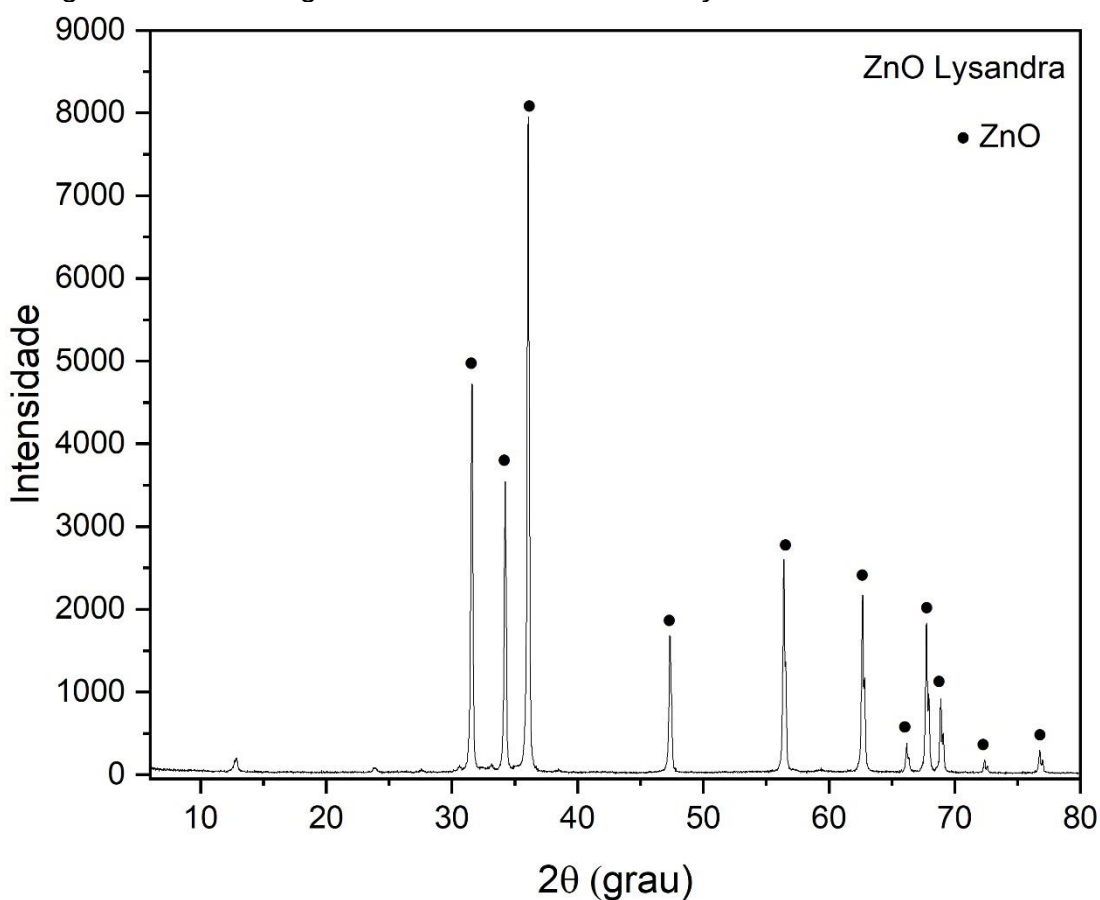
5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO/ QUÍMICA DO BIOCIMENTO COM A INSERÇÃO DO RADIOPACIFICADOR DE ZnO

De maneira geral, os cimentos à base de silicato de cálcio não apresentam um nível de radiopacidade significativo o suficiente para sua aplicação na Endodontia e para estar em conformidade com as normas requeridas. Portanto, é necessário adicionar um material radiopacificador para corrigir essa deficiência dos materiais cimentícios.

5.3.1 Caracterização do ZnO

A Figura 25 mostra o difratograma do pó de ZnO para verificar suas fases formadas e avaliar suas características, garantindo assim a qualidade e o desempenho desejados do material. O ZnO utilizado é um produto comercialmente disponível e comumente usados em consultórios odontológicos, da marca Lysandra.

Figura 25 – Difratogramas de raios X do ZnO Lysandra.

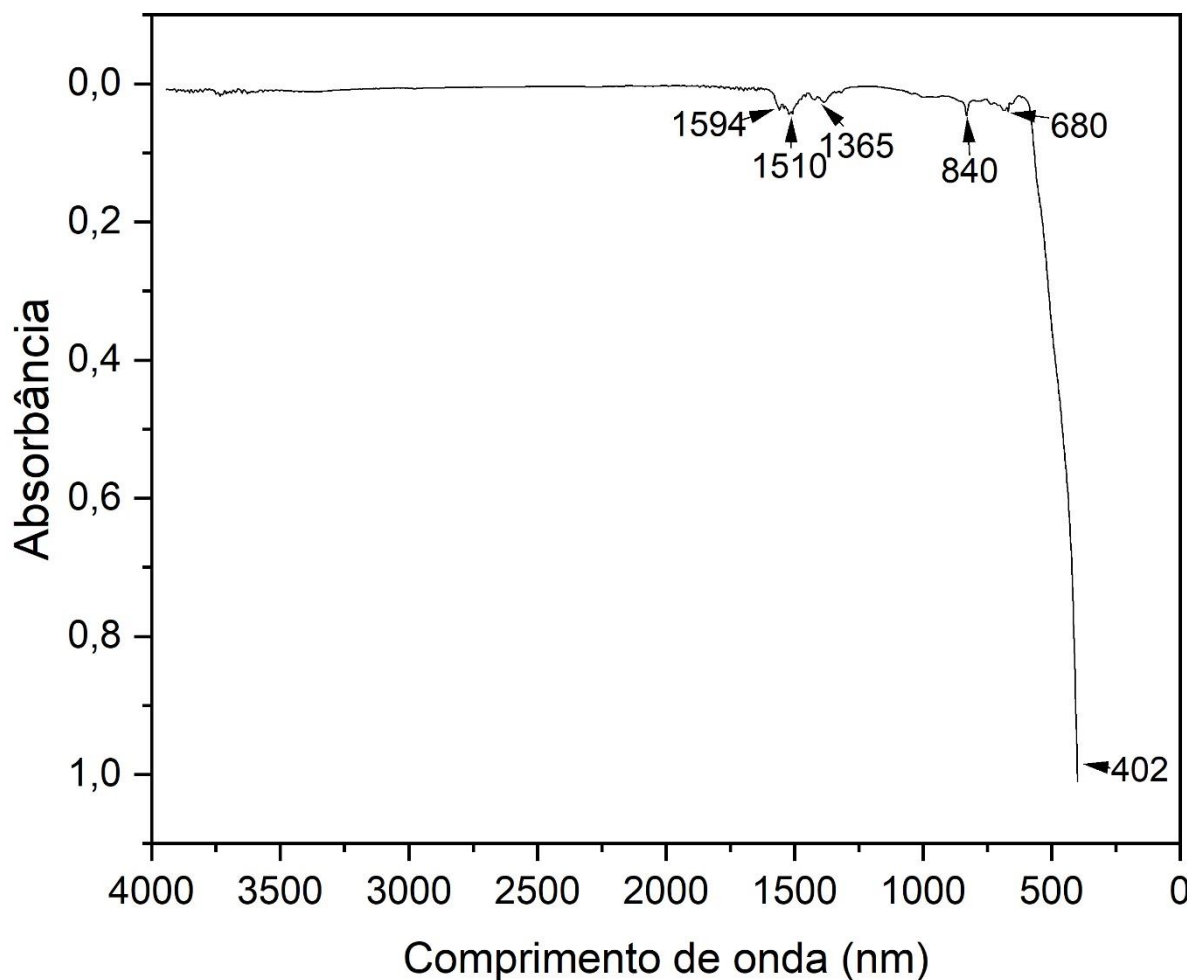


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 25, pode-se observar o padrão de difração de raios X (DRX) do pó de ZnO da marca Lysandra. As reflexões observadas são características da fase ZnO e estão indexadas como uma estrutura hexagonal tipo wurtzita de ZnO (JCPDS Card 01-075-1526). Não foram identificadas reflexões características de impurezas no material, conforme relatado na literatura em Alamdari (2020), Jayarambaru (2014), Vijayalakshmi *et al.* (2016), Yedurkar, Maurya, Mahanwar (2016) e Zancan Tonel M *et al.* (2015).

Já na Figura 26, é apresentado o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para avaliar os grupos funcionais característicos do ZnO. Essa análise tem como objetivo detectar as características funcionais dos grupos associados às partículas de ZnO.

Figura 26 – Espectro de FT-IR da amostra de ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

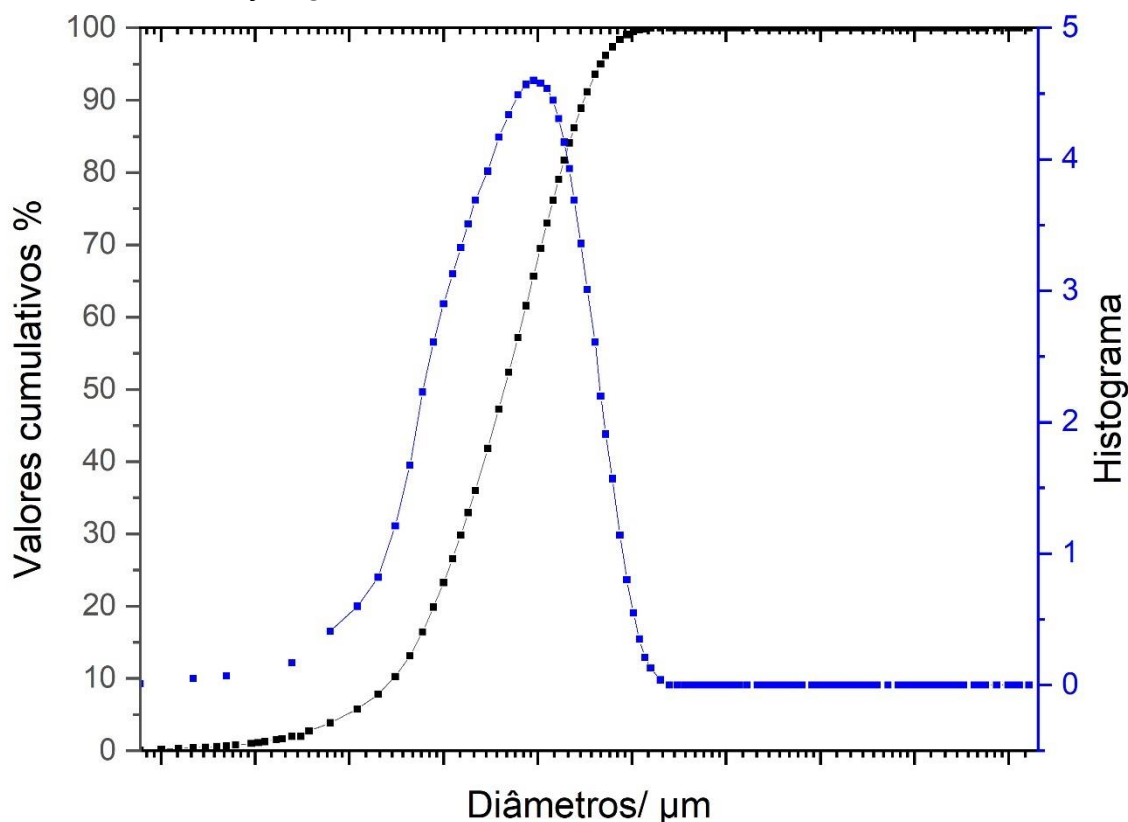
Na Figura 26, pode-se observar várias bandas de absorção nos comprimentos de onda de 402, 680, 840, 1365, 1510 e 1594 cm^{-1} . As bandas localizadas na faixa entre 400 e 575 cm^{-1} são características do estiramento do oxigênio-zinco (Zn-O) e estão relacionadas à vibração simétrica dos átomos de oxigênio em um ambiente de rede cristalina de óxido de zinco (ALAMDARI *et al.*, 2020; JAYARAMBABU *et al.*, 2014; MONTERO-MUÑOZ *et al.*, 2020; VIJAYALAKSHMI *et al.*, 2016; YEDURKAR; MAURYA; MAHANWAR, 2016).

A banda em torno de 680 cm^{-1} é característica do estiramento assimétrico do óxido (O-Zn-O), que normalmente aparece e está relacionada à vibração assimétrica dos átomos de oxigênio em um ambiente de rede cristalina de ZnO (MONTERO-MUÑOZ *et al.*, 2020).

Já as bandas em maiores números de onda, como a de 840 cm^{-1} , correspondem à existência de grupos orgânicos, possivelmente utilizados para dispersar as partículas de ZnO (ALAMDARI *et al.*, 2020; JAYARAMBABU *et al.*, 2014; MONTERO-MUÑOZ *et al.*, 2020; VIJAYALAKSHMI *et al.*, 2016; YEDURKAR; MAURYA; MAHANWAR, 2016).

Quanto à distribuição do tamanho das partículas do pó de ZnO, representada na Figura 27, é possível verificar o tamanho das partículas.

Figura 27 – Distribuição granulométrica da amostra de ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O diâmetro médio das partículas da amostra de ZnO é de 2,25 μm . Isso significa que o tamanho médio das partículas é de aproximadamente 2,25 micrômetros.

Além disso, os valores de 10%, 50% e 90% do diâmetro das amostras estão representados por um tamanho de partícula de 0,59 μm , 1,90 μm e 4,44 μm , respectivamente. Isso indica a distribuição do tamanho das partículas na amostra, sendo que a maioria das partículas (50%) tem um tamanho de cerca de 1,90 μm .

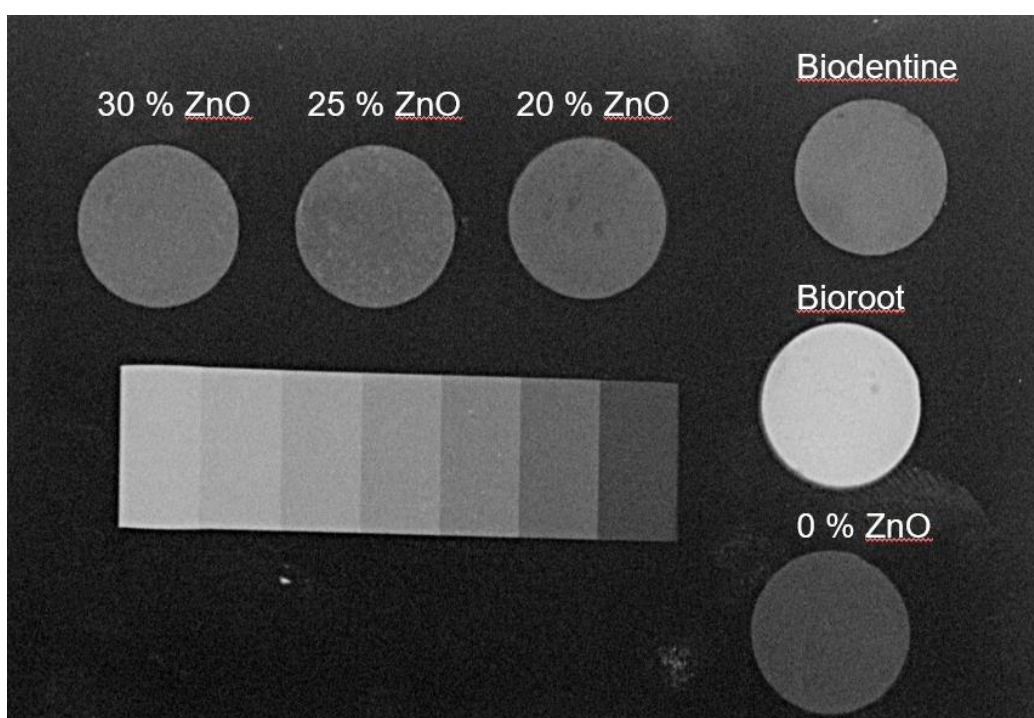
Quanto à área superficial específica da amostra de ZnO obtida por BET, foi de 6,99 m^2/g . Essa medida representa a superfície total disponível das partículas de ZnO em relação à sua massa, ou seja, quanto maior a área superficial específica, maior será a capacidade de adsorção e interação com outras substâncias.

Esses dados são importantes para a caracterização e compreensão das propriedades do pó de ZnO utilizado como radiopacificador.

5.3.2 Radiopacidade do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO

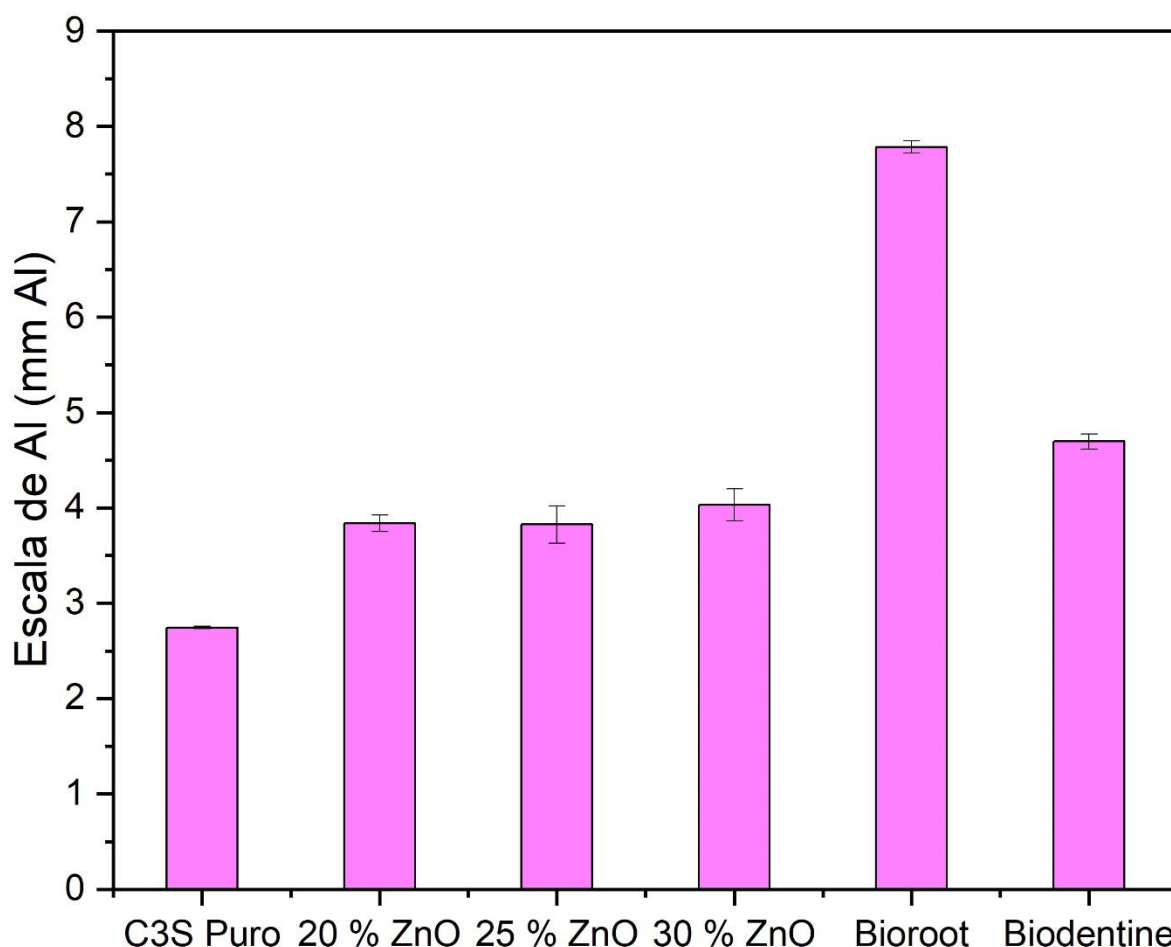
Diferentes proporções de ZnO foram adicionadas ao biocimento desenvolvido e otimizado nas sessões anteriores. As proporções de 20%, 25% e 30% foram incorporadas e a radiopacidade foi avaliada para determinar a quantidade ideal de radiopacificador para alcançar um nível de radiopacidade superior ao mínimo normativo. A Figura 28 apresenta uma fotografia do ensaio de radiopacidade. As imagens foram utilizadas para gerar o gráfico da Figura 29, que mostra o nível de radiopacidade em mm de Al das amostras de biocimento puro, sem radiopacificador, e de biocimento com a inserção do radiopacificador de ZnO Lysandra em quantidades de 20%, 25% e 30%, além dos controles comerciais Bioroot e Biodentine.

Figura 28: Fotografia radiográfica do ensaio de radiopacidade para o biocimento puro e com a adição do radiopacificador de ZnO Lysandra, além dos controles Bioroot e Biodentine



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 –Radiopacidade para o biocimento puro e com a adição do radiopacificador de ZnO Lysandra em 20%, 25% e 30%, além dos controles Bioroot e Biodentine.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29, é possível observar os valores de radiopacidade para cada amostra analisada. Inicialmente, nota-se que o cimento sem radiopacificador apresenta uma radiopacidade de 2,74 mm Al, abaixo do valor mínimo de 3 mm Al estabelecido pela normativa ISO 6876 para materiais endodônticos (ISO 6876, 2012).

A necessidade de adicionar um radiopacificador ocorre devido às partículas de silicato de cálcio apresentarem praticamente todas as características desejadas para um material a ser utilizado na Endodontia. No entanto, como observado, a radiopacidade não atinge o nível aceitável conforme a normativa, o que torna impossível identificar o biomaterial em uma análise radiográfica (BALBINOT *et al.*, 2020; TEIXEIRA, 2018; WERLANG *et al.*, 2015).

Porém, na Figura 29, as amostras com adição de 20%, 25% e 30% do radiopacificador ZnO apresentam valores de 3,83, 3,83 e 4,03 mm Al,

respectivamente. Além disso, os grupos controles de radiopacidade, Biorrot e Biodentine, mostram-se superiores aos demais materiais, com valores de 7,78 e 4,69 mm Al, respectivamente.

É importante destacar que um excesso de radiopacidade pode interferir na acuidade visual, afetando o contraste. Além disso, os radiopacificadores podem afetar a cinética da hidratação dos cimentos e, em alguns casos, seu excesso pode levar à toxicidade no biomaterial (COELHO *et al.*, 2018; ISO 6876, 2012; KARLA DE AGUIAR *et al.*, 2017).

Na análise realizada por Silva (2011) verificou-se que alguns cimentos endodônticos comerciais apresentaram resultados de radiopacidade superiores ao exigido pela normativa, que é de 3 mm de Al. Por exemplo, o CP comum, sem adição de radiopacificador, apresentou um valor inferior a 3 mm de Al. Em contraste, os cimentos comerciais Sealer, IRM, AH Plus e MTA Branco Angelus apresentaram 5,9, 5,7, 8,98 e 6,45 mm de Al, respectivamente. Além disso, Bronzel (2018) também observou que os cimentos comerciais TotalFill BC Sealer e AH Plus apresentaram resultados de radiopacidade de 5,88 e 9,11 mm Al, respectivamente.

Por outro lado, Ribeiro (2018) encontrou valores superiores a 10 mm de Al para o cimento endodôntico à base de ZnO, quando comparado aos cimentos endodônticos à base de MTA e à base de Bioglass 45S5, ambos com valores ligeiramente superiores a 3 mm de Al.

O uso do radiopacificador ZnO demonstrou resultados satisfatórios, geralmente acima do mínimo exigido pela normativa ISO 6876 de 3 mm de Al. Isso foi observado em estudos de Aznar *et al.* (2010), Sydney *et al.* (2008) e Karla *et al.* (2017) que compararam cimentos endodônticos com o radiopacificador ZnO e outros radiopacificadores, analisando sua influência no nível de radiopacidade.

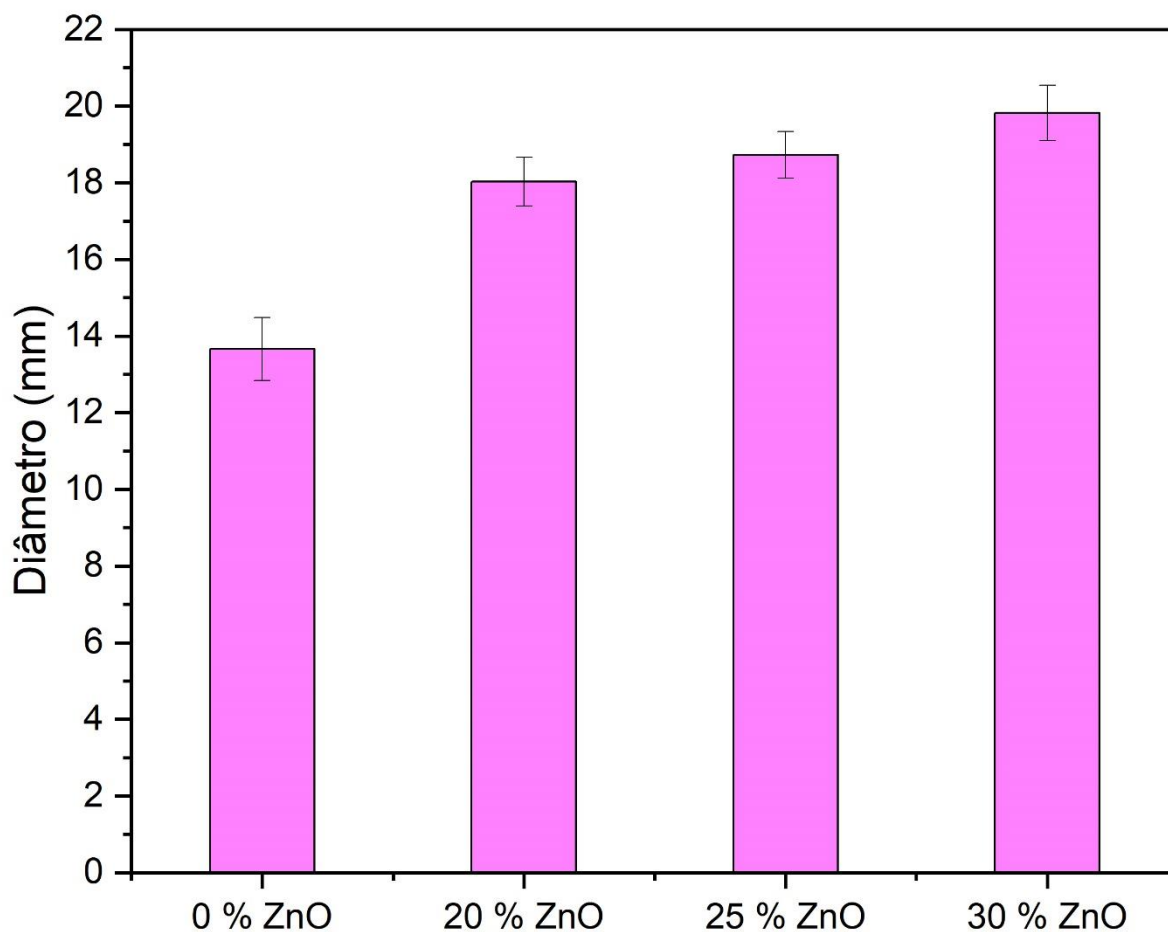
Com base nos resultados observados, pode-se concluir que a amostra com 20% de ZnO é a que atende à normativa com menor concentração de radiopacificador. No entanto, para concentrações maiores, pode haver uma implicação direta em outras propriedades do material.

5.3.3 Escoamento endodôntico do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO

A propriedade de escoamento endodôntico é crucial para determinar a aplicação adequada desse material, devido à sua viscosidade, que pode ser maior ou menor. Assim, pode ser utilizado para preencher o canal de um dente ou para pequenos reparos, sendo denominados materiais obturadores e reparadores, respectivamente (AMARAL *et al.*, 2020; ISO 6876, 2012).

A Figura 30 ilustra os valores do escoamento endodôntico das amostras com a inserção de radiopacificador de ZnO em 20%, 25% e 30%, com o objetivo de verificar se há um aumento na fluidez desses materiais conforme a adição do radiopacificador e se eles atendem aos requisitos da normativa. Para a amostra com 20% de ZnO, foi observado um escoamento endodôntico com um diâmetro de 18,03 mm. Em seguida, para a amostra com 25% de ZnO, o valor de escoamento endodôntico foi de 18,72 mm. Por fim, a amostra com 30% de ZnO apresentou um valor de escoamento endodôntico de um diâmetro de 19,81 mm. Já o escoamento endodôntico apenas com o C₃S puro foi de 14,15 mm. De maneira geral, a adição do radiopacificador melhorou o escoamento endodôntico dos biocimentos, e todas as amostras atingiram o valor mínimo normativo de fluidez, indicado por 17 mm na normativa ISO 6876 (ISO 6876, 2012).

Figura 30 – Ensaio de fluxo para os biocimentos com 20%, 25% e 30% do radiopacificador de ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O escoamento endodôntico dos cimentos é uma das formas de avaliar sua capacidade de penetração nas irregularidades do canal radicular. É essencial que os materiais obturadores consigam preencher completamente esses locais. De maneira geral, quanto maior a fluidez do material, maior será sua capacidade de penetração (BATISTA, 2020).

Um material obturador com adequado escoamento endodôntico possibilita a eliminação dos microrganismos remanescentes após a etapa de limpeza mecânica e química do canal radicular. Além disso, garante o preenchimento completo de todos os espaços vazios inacessíveis à instrumentação e obturação convencionais (COELHO *et al.*, 2018).

Por outro lado, um fluxo excessivo do material também é indesejável, pois aumenta o risco de extravasamento para os tecidos periapicais, podendo causar problemas e danos ao periodonto (BATISTA, 2020).

Estudos realizados por Bronzel (2018) mostraram os valores de escoamento endodôntico de dois cimentos amplamente utilizados na Endodontia, o AH Plus e o TotalFill BC Sealer, com diâmetros de 21,41 e 24,63 mm, respectivamente.

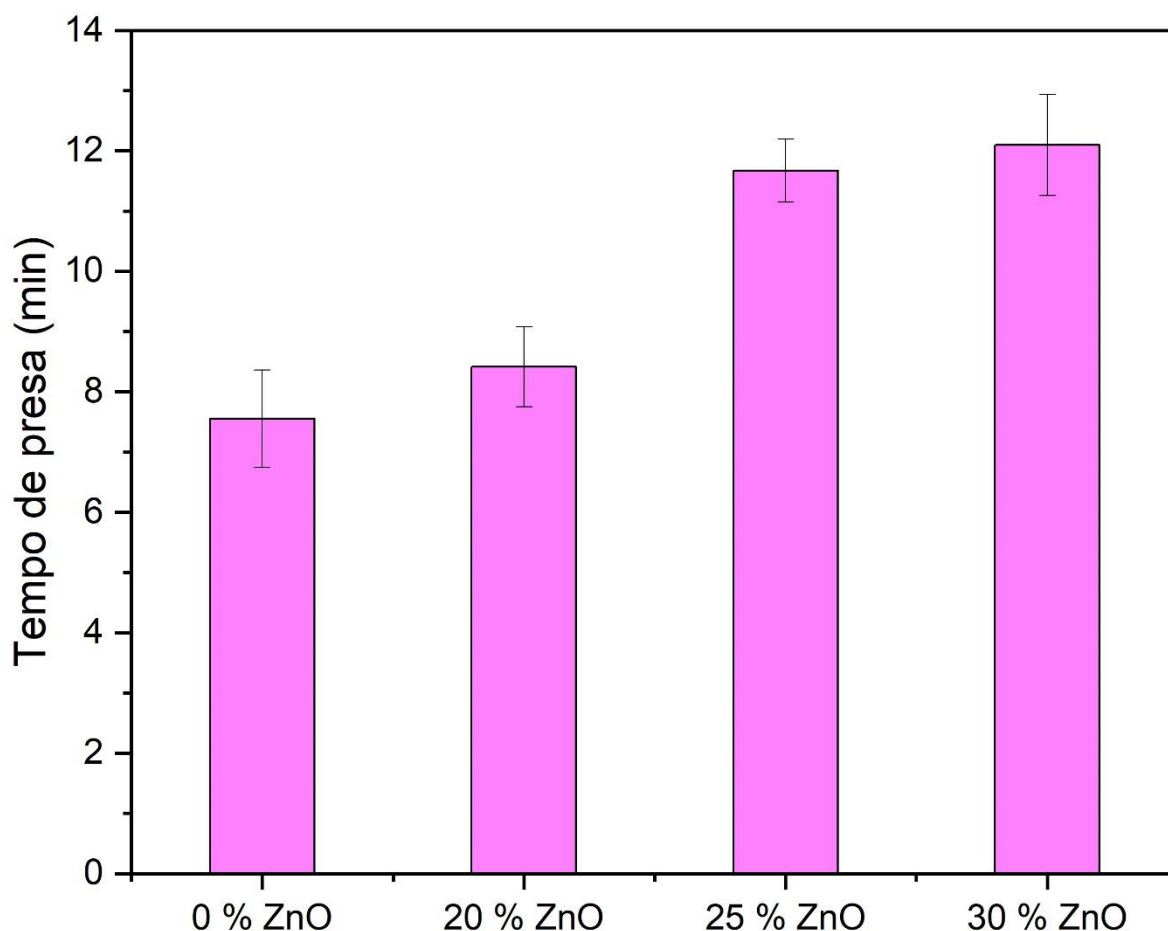
Todas as amostras com o radiopacificador de ZnO atenderam ao requisito da normativa, que estipula o valor mínimo de escoamento endodôntico de 17 mm de diâmetro. A adição de ZnO aumenta a fluidez do material. No entanto, a amostra com 20% de radiopacificador já seria suficiente para obter as propriedades desejadas, visto que aumentar a quantidade de ZnO pode comprometer algumas das propriedades necessárias.

5.3.4 Tempo de presa do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO

Apesar de não existir um valor normativo para o tempo de presa, é necessário que esse tempo permita ao profissional a sua manipulação e aplicação no canal. Geralmente, os cimentos endodônticos possuem um tempo de presa relativamente curto, pois é importante que o material endureça rapidamente para permitir a continuação do tratamento. O tempo de presa pode variar de alguns minutos a cerca de algumas horas, dependendo do produto.

A Figura 31 ilustra o tempo de presa para as amostras com a inserção do radiopacificador ZnO em 20%, 25% e 30%, com o objetivo de verificar se houve variação no tempo de presa com a adição do radiopacificador.

Figura 31 – Tempo de presa para o biocimento puro e com a adição do radiopacificador de ZnO em 20%, 25% e 30%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se um aumento do tempo de presa para todas as amostras após a adição do radiopacificador de ZnO, o que já era esperado. Para o cimento C3S puro, o tempo de presa foi de 7,5 min. Para a amostra com 20% de ZnO, foi praticamente 8,5 min para o tempo de presa. Enquanto para a amostra com 25% de ZnO, o tempo de presa foi de 11,5 min. Por fim, a amostra que contém 30% de ZnO obteve sua presa após o tempo de 12 min.

De fato, o aumento da quantidade de radiopacificador aumentou o tempo de presa dos biocimentos desenvolvidos. Provavelmente, o radiopacificador deve modificar as reações de hidratação do cimento.

De qualquer forma, todos os biocimentos desenvolvidos neste trabalho, independentemente da quantidade de radiopacificador, estão próximos a alguns cimentos comerciais bem conhecidos, como Biodentine com 12 min e o MTA-Angelus HP com 14 min (AMARAL *et al.*, 2020; BATISTA, 2020; LIMA, 2013b).

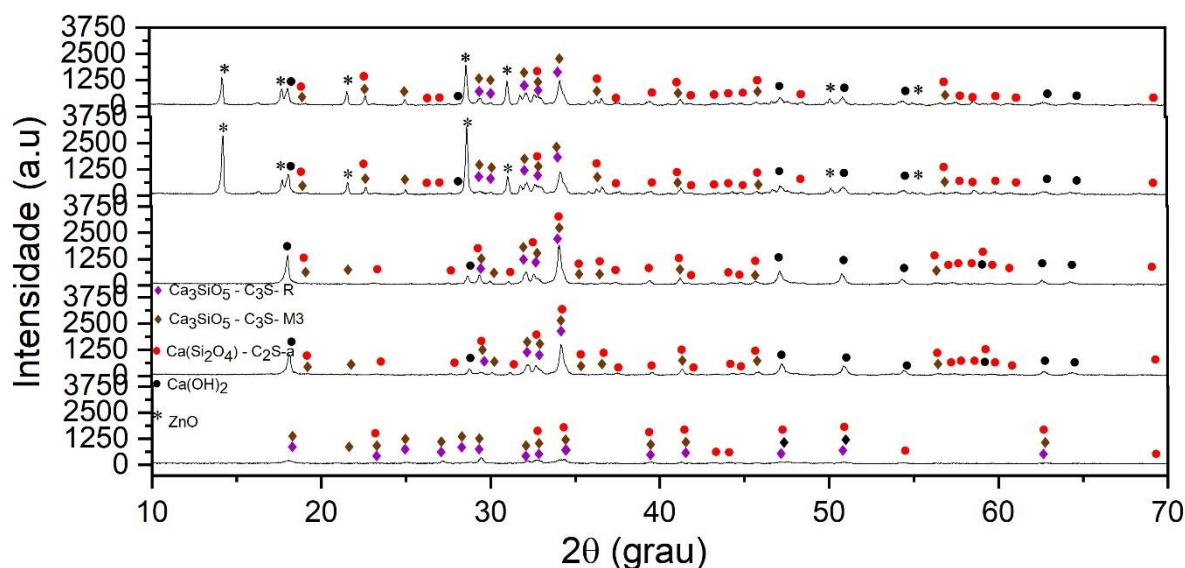
5.3.5 Análise estrutural do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO

A fim de avaliar o desenvolvimento das fases durante o processo de hidratação dos cimentos desenvolvidos, realizou-se uma análise estrutural pela técnica de caracterização por difração de raios X do material hidratado. Inicialmente, foram avaliados apenas os tempos iniciais de 1 a 3 dias após a manipulação do biocimento com água. A Figura 32 apresenta os resultados das difrações de raios X para as amostras anidras e com o tempo de hidratação de 1 e 3 dias, referentes ao biocimento puro, sem adição de radiopacificador, e ao biocimento com 20% de ZnO. Somente as amostras com essa quantidade de radiopacificador foram utilizadas, uma vez que têm apresentado o melhor conjunto de propriedades até o momento.

Pela análise da Figura 32, observa-se a formação das fases Ca(OH)_2 , além das fases de C_3S M3, C_3S R e C_2S α em todas as amostras. A fase cristalina do ZnO também é observada nas amostras com o radiopacificador.

Dessa forma, há a confirmação da reatividade e do potencial dos polimorfos monoclônicos na dissolução e na formação das fases hidratadas dos biocimentos (BARBOSA, 2021).

Figura 32 – Difratomogramas de raios X das amostras anidra e com tempo de hidratação em 1 e 3 dias das amostras do biocimento puro e com a adição de 20% de ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor

Sabe-se que o C_3S tem uma consolidação espontânea imediatamente ao entrar em contato com a água. Quando a água é adicionada à pasta de cimento endodôntico, ocorre a dissolução dos componentes, incluindo o C_3S . Nesse processo, as partículas do C_3S são dispersas na água, formando uma solução aquosa. Com a presença da água, ocorre a formação de núcleos de hidratação nas partículas de C_3S , que são compostos por íons hidratados de cálcio, hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e silicato hidratado. Para os tempos iniciais de 1 e 3 dias de hidratação, foi possível identificar o $Ca(OH)_2$. No entanto, os silicatos hidratados (C-S-H) têm uma imensa complexidade estrutural, podendo variar de semicristalinas a praticamente amorfas, sendo amplamente denominadas como C-S-H (ALONSO, 2011), e não foi possível identificar suas fases cristalinas.

É importante salientar que, à medida que os núcleos de hidratação se formam, ocorre o crescimento das fases cristalinas. O C_3S hidratado se transforma em gel de silicato hidratado (C-S-H) (ALONSO, 2011). Essas fases cristalinas contribuem para a resistência e as propriedades mecânicas do cimento endodôntico. Como observado nas difrações, ainda há presença das fases anidras (sem hidratação), o que indica que ainda há cimento por reagir com o passar do tempo.

Além disso, com o tempo, as fases hidratadas continuam a crescer e se desenvolver, resultando em um aumento da resistência do cimento endodôntico. Esse processo de maturação pode ocorrer ao longo de vários dias ou semanas, durante os quais as propriedades físicas e químicas do material se estabilizam.

Nesse cenário, verifica-se que, como esperado, houve a formação das fases hidratadas do C_3S , incluindo a formação do $Ca(OH)_2$. Até o momento da análise, a presença das fases de ZnO não interferiu na formação das fases hidratadas do C_3S . Além disso, é possível que tenha ocorrido a formação de C-S-H amorfo.

5.3.6 Resistência mecânica do biocimento hidratado com inserção do radiopacificador de ZnO

Conforme relatado anteriormente, a propriedade mecânica é de extrema importância para os materiais utilizados na Endodontia. A escolha do radiopacificador pode afetar significativamente as propriedades mecânicas do material final, seja de forma positiva ou negativa, dependendo de sua composição. Portanto, para um material a ser aplicado na cavidade oral, é essencial que ele apresente uma

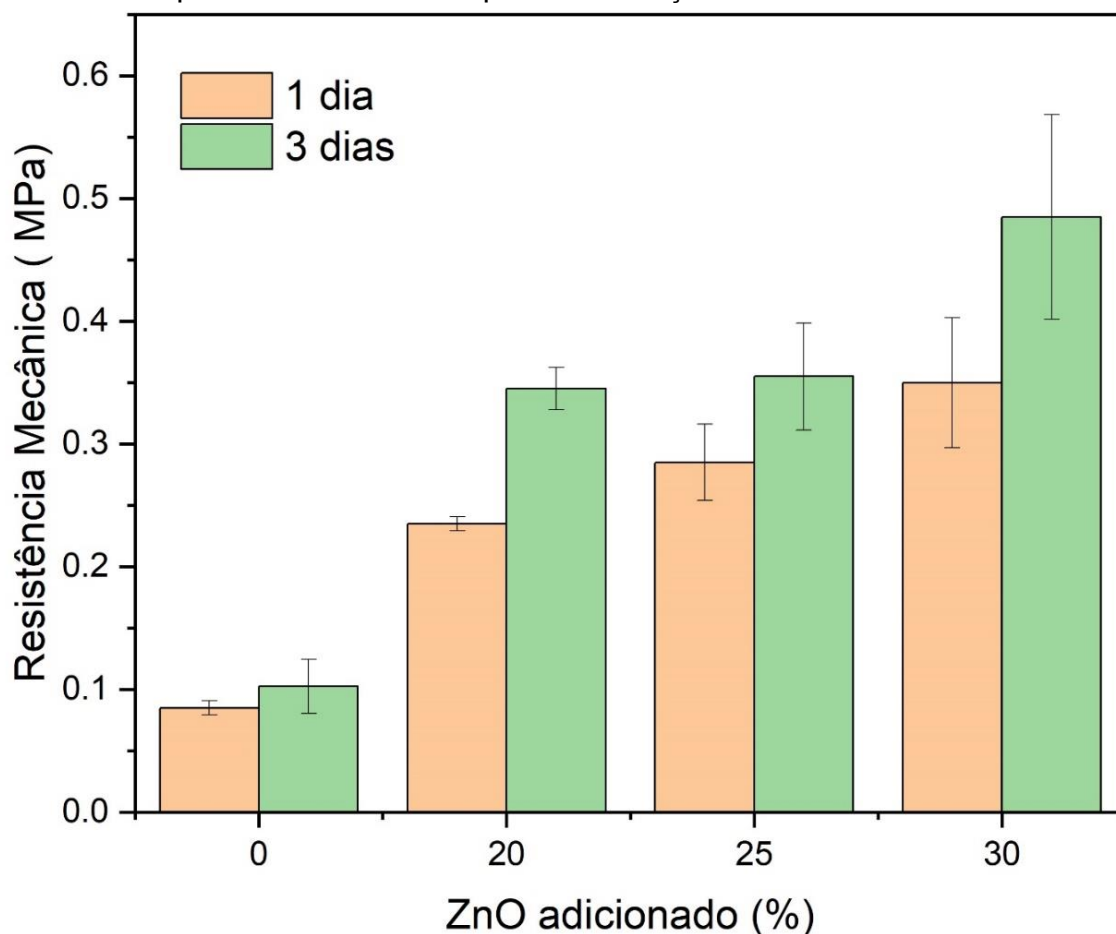
resistência mecânica elevada, de preferência já nas primeiras horas após a sua manipulação (OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, 2011).

A Figura 33 apresenta os valores de resistência mecânica para as amostras de biocimento com 20%, 25% e 30% de radiopacificador de ZnO, após 1 e 3 dias de hidratação, para verificar qual material apresenta os maiores valores de resistência mecânica e como ela se comporta ao longo do tempo.

Observa-se na Figura 33, para 1 dia de hidratação, que a amostra com 20% de ZnO apresentou um valor de resistência mecânica de 0,235 MPa. Após 3 dias de hidratação, a resistência mecânica aumentou para 0,345 MPa. Para a amostra com 25% de ZnO, a resistência mecânica foi de 0,285 MPa após 1 dia de hidratação, e para 3 dias de hidratação, ela alcançou 0,355 MPa, demonstrando um aumento com o envelhecimento. Já para a amostra com 30% de ZnO, o valor da resistência mecânica foi de 0,350 MPa após 1 dia de hidratação, e após 3 dias, atingiu 0,485 MPa.

Esses resultados mostram que todas as amostras apresentam um aumento de resistência mecânica com o passar do tempo. A amostra com 30% de ZnO obteve os maiores valores de resistência mecânica após três dias de hidratação, o que sugere um melhor desempenho para essa composição. Entretanto, é importante destacar que a resistência mecânica é afetada pelo tempo de hidratação e pelo teor de ZnO adicionado, o que pode influenciar nas propriedades finais do material desenvolvido.

Figura 33 – Resistência mecânica para o biocimento puro e com adição de 20%, 25% e 30% de radiopacificador de ZnO, após a hidratação em 1 e 3 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De fato, como era esperado, ocorreu um aumento da resistência mecânica com o aumento do tempo de hidratação de 1 para 3 dias. Além disso, também houve um aumento da resistência mecânica com o aumento da quantidade de radiopacificador (ZnO).

O ZnO tem se mostrado um radiopacificador com características superiores em termos de propriedades mecânicas quando comparado a outros radiopacificadores, como o Bi_2O_3 , utilizado no MTA, por exemplo. Isso se deve ao fato de que o ZnO possui partículas pequenas ($2,25 \mu\text{m}$), o que reduz significativamente a porosidade do cimento e aumenta a resistência mecânica da matriz cimentícia (OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, 2011).

De acordo com os resultados obtidos por Oliveira et al. (2011), o uso de ZnO resultou em uma redução da porosidade do material e um aumento nos valores

de resistência mecânica, assim como a adição de Bi_2O_3 , embora em valores inferiores ao ZnO.

Os valores de resistência mecânica para os primeiros 1 e 3 dias de hidratação podem não ser expressivos. No entanto, para a futura aplicação desse biocimento com ZnO no preenchimento do canal do dente, que estará confinado na raiz do canal, isso pode ser viável. O canal permanece isolado do estresse mecânico externo devido às paredes do canal e ao material de obturação aplicado para fechar o acesso. Portanto, o biocimento desenvolvido terá um ganho de resistência ao longo do tempo de envelhecimento (BARBOSA *et al.*, 2019).

Nesse contexto, a amostra com 20% de ZnO apresentou valores de resistência mecânica muito satisfatórios em comparação com as demais amostras. Além disso, os resultados foram muito similares aos da amostra com 25% de ZnO. No entanto, a amostra com 30% de ZnO, apesar de ter demonstrado um aumento significativo na resistência mecânica, também apresentou uma mitigação de outras propriedades, como um tempo de presa demasiadamente maior, conforme a concentração de ZnO na amostra é aumentada. No entanto, mesmo não tendo realizado ensaios de porosidade, como relatado por Oliveira, I. R.; Pandolfelli (2011), o uso do radiopacificador de ZnO em cimentos endodônticos à base de silicato de cálcio proporciona uma redução da porosidade, resultando em maiores valores de resistência mecânica para o material.

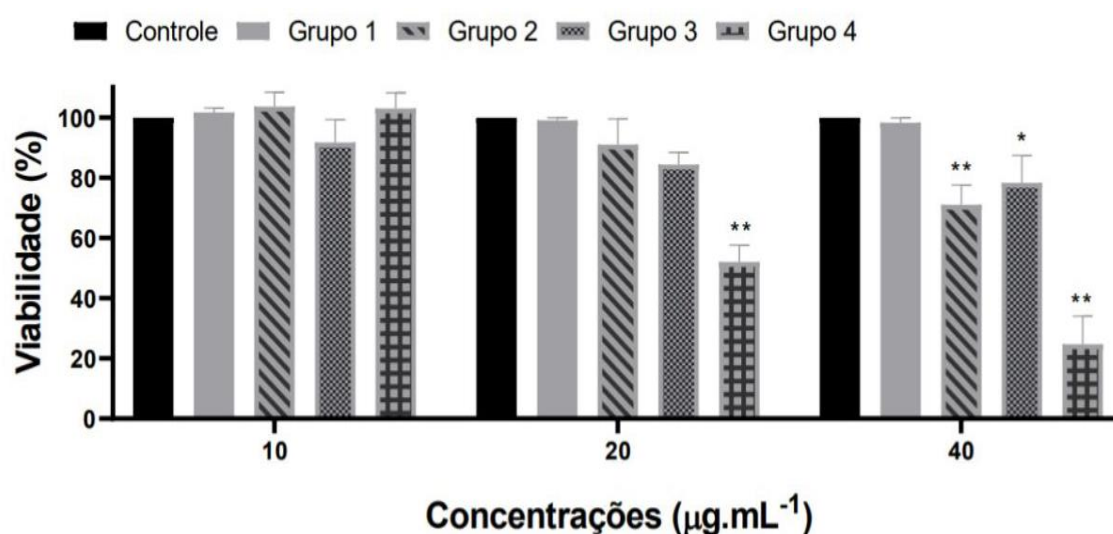
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO/ QUÍMICA *IN VITRO* DO BIOCIAMENTO ENDODÔNTICO DESENVOLVIDO

Após a análise dos resultados dos biocimentos hidratados contendo diferentes quantidades do radiopacificador de ZnO, foram realizados estudos para avaliar a citotoxicidade e os testes antimicrobianos. O objetivo desses estudos *in vitro* foi avaliar a viabilidade celular frente ao material sintetizado, bem como a sua capacidade antimicrobiana contra a cepa bacteriana *Enterococcus faecalis*. Essas análises fornecerão informações importantes sobre a segurança e eficácia do produto final como potencial biomaterial em aplicações médicas e odontológicas.

5.4.1 Viabilidade celular do biocimento endodôntico

A citotoxicidade é a capacidade de um material causar danos e lesões às células, podendo resultar em morte celular. A viabilidade celular dos biocimentos permite avaliar a sobrevivência das células após exposição às amostras testadas e determinar a quantidade de biocimento que resulta em morte celular. A viabilidade celular por meio do ensaio MTT é apresentada na Figura 34.

Figura 34 – Viabilidade celular dos biocimentos desenvolvidos, o grupo 1 representado pelo biocimento sem a adição de ZnO, o grupo 2 com 20% de ZnO, o grupo 3 com 25% de ZnO e o grupo 4 com 30% de ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

OBS: O * indica as amostras que apresentaram significância estatística ($p < 0,05$), pelo teste t.

Conforme observado na Figura 34, as amostras com até 25% de ZnO apresentaram viabilidade celular acima de 75%, o que indica que os biocimentos não apresentaram citotoxicidade para as doses avaliadas. No entanto, a amostra contendo 30% de ZnO mostrou viabilidade celular abaixo de 75% a partir da dose de 20 mg/mL, o que sugere que o aumento da quantidade de biocimento utilizando 30% de ZnO como radiopacificador pode levar à morte celular.

Os testes estatísticos foram realizados utilizando a análise de variância (One-way, ANOVA com teste posterior de Tukey-Kramer) com o programa GraphPadPrism 8.0, e todas as amostras apresentaram significância estatística. Diferenças estatisticamente comprovadas foram observadas para as amostras com *.

Em resumo, a amostra contendo 20% de ZnO, que é a amostra que apresenta o conjunto de propriedades mais adequadas até o momento para o desenvolvimento de um cimento endodôntico, também demonstrou viabilidade celular em diferentes concentrações, o que é muito importante para a aplicação final.

O efeito citotóxico do ZnO pode ter ocorrido devido à liberação de íons de zinco (Zn^{2+}) durante a hidratação e a maturação do cimento endodôntico. Quando o cimento endodôntico contendo ZnO entra em contato com tecidos vivos, como o tecido periapical ou as células do ligamento periodontal, ocorre uma interação entre os íons de zinco liberados e as células presentes. Em concentrações elevadas, os íons de zinco podem afetar negativamente as células através de vários mecanismos, como a formação de espécies reativas de oxigênio, como os radicais livres, que podem causar danos às células e a seus componentes, como DNA, proteínas e lipídios. O zinco também pode interferir na função normal das mitocôndrias, que são responsáveis pela produção de energia nas células, levando a disfunção celular. A exposição a altas concentrações de íons de zinco pode desencadear uma resposta inflamatória no tecido, causando danos adicionais às células e desregulação do sistema imunológico. De acordo com Correira (2013), é relatada a toxicidade in vitro e in vivo de cimentos endodônticos que contêm ZnO em sua composição. Além disso, Chiesa (2017) ilustra que nanopartículas de ZnO promoveram uma redução da viabilidade, proliferação e produção de espécies reativas de oxigênio em concentrações de 30 e 50 mg/mL. Também foi observada a toxicidade do ZnO por Silva (2021) em concentrações de 10 e 20 mg/mL.

5.4.2 Avaliação do potencial antimicrobiano do biocimento endodôntico

O ensaio realizado, embora qualitativo, é de suma importância para constatar a ação antimicrobiana dos cimentos endodônticos frente às cepas de microrganismos comumente encontradas nos canais radiculares, especialmente aquelas que possuem maior resistência de remoção. Nos canais radiculares, uma grande variedade de espécies microbianas pode estar presente, e sua completa eliminação é crucial para evitar a necessidade de retratamento no local.

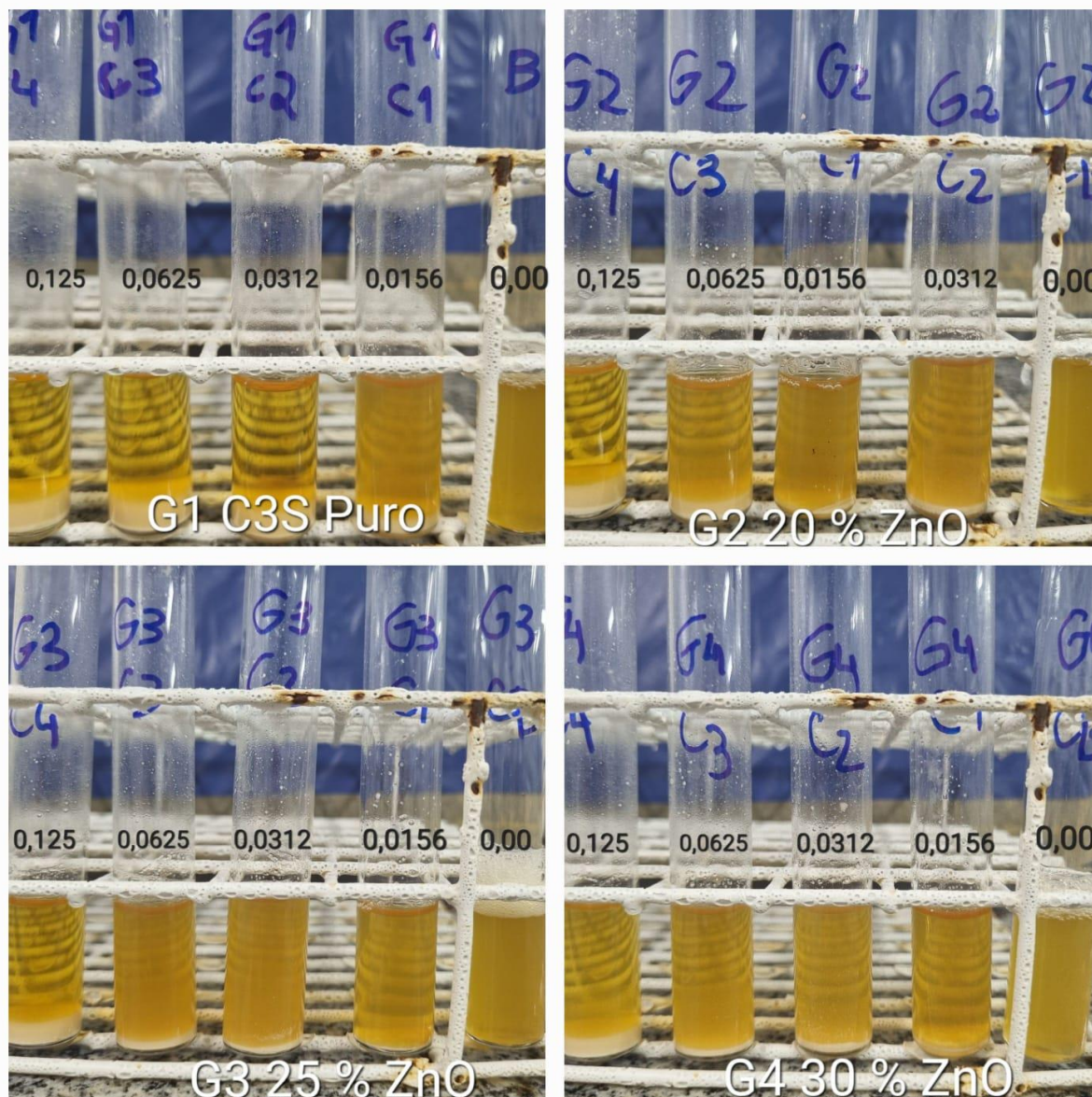
No ensaio, as diferentes concentrações são testadas quanto à ocorrência ou não de crescimento bacteriano. As amostras que não apresentam crescimento da bactéria *Enterococcus faecalis* são representadas por uma imagem nítida do tubo de ensaio, sem turbidez nas amostras. Por outro lado, aquelas amostras que apresentam crescimento bacteriano são representadas por uma turbidez do meio de cultura, resultando em uma imagem turva no tubo, o que indica a presença de unidades formadoras de colônia (UFC).

Os resultados das atividades antibacterianas das amostras são expressos na Tabela 12 e ilustrados pela Figura 35, permitindo a verificação visual dos resultados após 24 horas de exposição ao microrganismo, com o objetivo de identificar a concentração mínima inibitória para cada amostra. Foram avaliados os biocimentos sem adição de radiopacificador, e o C₃S com adição de 20%, 25% e 30% de ZnO.

Tabela 12 – Atividade antibacteriana para as diferentes concentrações do biocimento puro, sem adição de radiopacificador, e com a adição de 20%, 25% e 30% de ZnO.

Concentrações (g/ 5 mL)					
Amostras	0,125	0,0625	0,0312	0,0156	0
Controle negativo	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC
G1 C₃S Puro	Inibitória	Inibitória	Inibitória	UFC	UFC
G2 C₃S 20% ZnO	Inibitória	Inibitória	Inibitória	Inibitória	UFC
G3 C₃S 25% ZnO	Inibitória	Inibitória	Inibitória	Inibitória	UFC
G4 C₃S 30% ZnO	Inibitória	Inibitória	Inibitória	Inibitória	UFC

Figura 35 – Atividade antibacteriana para as diferentes concentrações do biocimento puro, sem adição de radiopacificador, e o C₃S com adição de 20%, 25% e 30% de ZnO, com intuito de verificar a quantidade mínima de material capaz de promover a concentração mínima inibitória do microrganismo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a análise dos resultados dos biocimentos hidratados contendo diferentes quantidades do radiopacificador de ZnO, foram realizados testes de citotoxicidade e antimicrobianos. O objetivo desses estudos *in vitro* foi avaliar a viabilidade celular e a atividade antimicrobiana dos biocimentos, especialmente contra a cepa bacteriana *Enterococcus faecalis*, que é comumente encontrada nos canais radiculares e pode ser difícil de ser eliminada.

No ensaio de citotoxicidade, foi observado que as amostras com até 25% de ZnO apresentaram viabilidade celular acima de 75%, indicando que esses biocimentos não apresentaram citotoxicidade nas doses avaliadas. No entanto, a amostra com 30% de ZnO mostrou viabilidade celular abaixo de 75% a partir da dose de 20 mg/ mL, sugerindo que o aumento da quantidade de ZnO pode causar morte celular.

Os testes estatísticos realizados mostraram que todas as amostras apresentaram significância estatística, e as amostras com 20%, 25% e 30% de ZnO mostraram atividade antimicrobiana contra a bactéria *E. faecalis*. A amostra com 20% de ZnO foi capaz de inibir o crescimento bacteriano a uma concentração mínima de 0,0156 g/ 5 ml do material, o que é significativamente menor do que a concentração mínima inibitória observada para o biocimento puro (0,0312 g/ 5 ml). Isso indica que a adição de ZnO proporcionou uma maior atividade antimicrobiana com uma quantidade menor de material.

Os cimentos endodônticos, incluindo os biocerâmicos contendo ZnO, são conhecidos por terem um pH alcalino e uma alta atividade antimicrobiana. O aumento do pH inativa as enzimas da membrana celular do microrganismo, levando à inibição de sua atividade biológica. Alguns exemplos comerciais de cimentos endodônticos à base de CaOH_2 também possuem essa capacidade antimicrobiana.

Considerando os resultados obtidos, a amostra com 20% de ZnO se apresenta como a mais adequada e promissora para aplicação como material endodôntico. Mesmo em concentrações baixas, essa amostra demonstrou atividade antimicrobiana contra a bactéria *E. faecalis*, que é uma das mais complicadas de serem eliminadas na Endodontia. É importante notar que estudos anteriores relataram um aumento da atividade microbiana em cimentos endodônticos comerciais com composição contendo ZnO, mas os resultados do presente estudo mostram o potencial antimicrobiano dessa amostra específica com baixa concentração de ZnO.

6 CONCLUSÃO

Foi possível desenvolver com sucesso um cimento de silicato tricálcico nanoestruturado usando óxido de zinco como radiopacificador e com características adequadas para aplicação em Endodontia.

As variáveis de síntese modificaram diferentes características e propriedades dos biocimentos desenvolvidos. O emprego do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante proporcionou a ocorrência dos eventos térmicos melhor definidos e uma quantidade residual reduzida de CaCO_3 em uma comparação com o oxidante de CaCO_3 . A temperatura de combustão de 600 °C foi mais adequada para a formação dos polimorfos adequados de C_3S frente a temperatura de 400 °C. Pois, além de apresentar todos os eventos térmicos característicos, conseguiu-se de fato uma reação de combustão completa. A alteração do número de mols do combustível de ácido cítrico e seu impacto frente à formação das fases de C_3S foi confirmado. A quantidade de 7 mol propiciou uma adequada relação entre combustível-oxidante e, com isso, promoveu as reações essenciais para a obtenção de um biocimento formado pelas fases de C_3S do polimorfo monoclinico com tamanho de cristalito nanométrico (23,62 nm).

Os resultados das caracterizações físico-químicas mostraram que o tempo de presa é totalmente dependente do polimorfo da fase de C_3S formada. Tempo de presa de 7,5 min foi obtido quando o polimorfo monoclinico foi formado durante a síntese até 1000°C. Os escoamentos endodônticos apresentaram valores com diâmetros menores do que exigido pela norma para todas as amostras. Além disso, também foram observados uma resistência mecânica de até 0,228 MPa que foi atingida para tempos iniciais de hidratação de 3 dias.

A radiopacidade foi diretamente influenciada pela adição de ZnO. 20% de ZnO promoveu uma radiopacidade de 3,83 mm de Al, enquanto 25% e 30% promoveram 3,83 e 4,03 mm de Al, respectivamente. A radiopacidade obtida para todos os biocimentos está de acordo com o estabelecido por norma. A presença de ZnO promoveu também uma maior fluidez ao material e está dentro do especificado por norma. A resistência mecânica dos biocimentos aumentou de forma gradativa até os 3 dias de hidratação analisados, atingindo o máximo de 0,485 MPa. Além disso, conseguiu-se verificar pela análise estrutural via DRX que a presença de ZnO não afeta a formação das fases hidratadas do C_3S . Para o tempo de até 3 dias, foi

identificada a presença de CaOH_2 . Biocimentos com até 25% de ZnO não apresentam citotoxicidade e apresentam atividade antibacteriana frente à cepa da bactéria *Enterococcus faecalis*.

O presente trabalho comprovou que o desenvolvimento de um cimento de silicato tricálcico por síntese a combustão com adição de 20% de ZnO é uma abordagem promissora para a fabricação de um cimento endodôntico de grande potencial. Os resultados obtidos demonstraram que o biocimento apresenta propriedades adequadas para sua aplicação clínica. A adição de ZnO permitiu a obtenção de um radiopacificador eficiente, garantindo a visibilidade do material em exames radiográficos. Além disso, o cimento de silicato tricálcico modificado exibiu uma presa curta, um escoamento endodôntico dentro da normativa e propriedades mecânicas com grande potencial. Vale ressaltar que estudos adicionais são necessários para avaliar o comportamento biocompatível e a citotoxicidade a longo prazo do cimento modificado. No entanto, com base nos resultados obtidos até o momento, o cimento de silicato tricálcico com adição de 20% de ZnO apresenta um grande potencial como material de reparação em tratamentos endodônticos, contribuindo para o avanço da Odontologia e proporcionando melhores resultados clínicos para os pacientes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho é pioneira no nosso grupo de pesquisa. Após a sua realização, inúmeras possibilidades de trabalhos podem ser sugeridas:

- Estudo do escoamento endodôntico desses biocimentos por meio de estudos reológicos: Este estudo é importante para compreensão da viscosidade das pastas de biocimento hidratado, sua correlação com o tempo de presa e os fatores que a influenciam.
- • Estudo do resfriamento controlado e o emprego de mineralizadores para a estabilização das fases de C_3S .
- • Avaliação da inserção de aditivos para melhorar a propriedade reológica, a manipulação e a consistência do biocimento.
- • Comprovar o tamanho nanométrico por microscopia eletrônica de transmissão.
- • Estudo *in-vivo* usando biobanco de dentes humanos.
- • Avaliação de outros radiopacificadores com intuito de garantir o atendimento à norma em relação ao nível de radiopacidade e buscar a mínima interferência nas propriedades oferecidas pelo C_3S .
- • Comprovar o efeito antimicrobiano do biocimento desenvolvido frente a outros microrganismos, como a levedura *Candida albicans*, cujas características são sua elevada virulência, alta persistência e resistência aos tratamentos físicos e químicos tradicionais.
- • Avaliar o biocimento desenvolvido frente a outros ensaios de suma importância para materiais aplicados na endodontia, referenciados em norma, como a solubilidade, a desagregação, a estabilidade dimensional e o *push-out*.
- • Estudo mais aprofundado da síntese a combustão para verificar o máximo desempenho que proporciona o combustível de ácido cítrico, como a razão estequiométrica, os gases gerados, entre outros.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 12128. **Gesso para construção civil - Determinação das propriedades físicas da pasta de gesso**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: www.abnt.org.br. Acesso em: 5 fev. 2022.

ALAMDARI, Sanaz *et al.* Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of *Sambucus ebulus*. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 3620, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/10/3620>.

ALMEIDA, Alisson Anunciação de. **Caracterização química e física de pozolanas comumentes utilizadas na região metropolitana do recife - RMR**. 2015. Monografia (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015. Disponível em: <https://attena.ufpe.br/handle/123456789/46272>. Acesso em: 23 maio 2023.

ALMEIDA, Luiza Helena Silva de. **Síntese, caracterização e incorporação de partículas de aluminato de cálcio e prata a um cimento obturador de canais radiculares à base de MTA**. 2017. Tese - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ufpel.edu.br:8080/handle/prefix/3642>. Acesso em: 5 jul. 2021.

ALMEIDA, E P *et al.* **Síntese pelo método pechini e reação de combustão para preparação de TiO₂: uma análise comparativa**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21513758>. Acesso em: 12 jun. 2023.

ALONSO, Loreley Morejón. **Avaliação de um cimentos ósseos de fosfatos de cálcio com adições de aluminato e silciato de cálcio**. 2011. 153 f. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/32003>. Acesso em: 5 jun. 2021.

ALSHWAIMI, Emad *et al.* In Vitro Antimicrobial Effectiveness of Root Canal Sealers against *Enterococcus faecalis*: A Systematic Review. **Journal of Endodontics**, [s. l.], v. 42, n. 11, p. 1588–1597, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0099239916304800>.

AMARAL, Cleriston Silva dos Santos *et al.* A utilização dos cimentos biocerâmicos e sua aplicabilidade na endodontia: revisão de literatura. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 9, p. 12, 2020. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/11163>.

ARRUDA, Farid Jamil Silva de *et al.* Anais da X Jornada Odontológica da Universidade Brasil. **ARCHIVES OF HEALTH INVESTIGATION**, [s. l.], v. 7, 2018. Disponível em: <http://www.archhealthinvestigation.com.br/ArcHI/article/view/3668>.

AZNAR, Fábio Duarte da Costa *et al.* Radiopacity of seven endodontic sealers evaluated using digitized radiograph. **Revista Gaúcha de Odontologia**, [s. l.], n. 2, p. 181–184, 2010. Disponível em: <http://revodonto.bvsalud.org/pdf/rgo/v58n2/a06v58n2.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2021.

BADKE, Luiza Brescovici; VOLKMER, Tiago Moreno; MACHADO, Fernando Machado. Síntese e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado via síntese por combustão em solução. **Revista Disciplinarum Scientia**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 87–98, 2014. Disponível em: <https://docplayer.com.br/45811716-Sintese-e-caracterizacao-de-oxido-de-zinco-nanoestruturado-via-sintese-por-combustao-em-solucao-1.html>. Acesso em: 5 mar. 2022.

BALBINOT, Gabriela de Souza *et al.* Synthesis of sol–gel derived calcium silicate particles and development of a bioactive endodontic cement. **Dental Materials**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 135–144, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564119309042>.

BAPAT, Ranjeet A. *et al.* An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 91, p. 881–898, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493117335956>.

BARAS, Bashayer H. *et al.* Novel bioactive root canal sealer with antibiofilm and remineralization properties. **Journal of Dentistry**, [s. l.], v. 83, p. 67–76, 2019a. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300571218305177>.

BARAS, Bashayer H. *et al.* Novel endodontic sealer with dual strategies of dimethylaminohexadecyl methacrylate and nanoparticles of silver to inhibit root canal biofilms. **Dental Materials**, [s. l.], v. 35, n. 8, p. 1117–1129, 2019b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564118313757>.

BARAS, Bashayer H. *et al.* Novel root canal sealer with dimethylaminohexadecyl methacrylate, nano-silver and nano-calcium phosphate to kill bacteria inside root dentin and increase dentin hardness. **Dental Materials**, [s. l.], v. 35, n. 10, p. 1479–1489, 2019c. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564119306906>.

BARBOSA, Waleska. **Influence of C3S polymorphs on hydration and rheology of the paste with and without gypsum**. Curitiba: [s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/355445133>.

BARBOSA, Willams T. *et al.* New cement based on calcium and strontium aluminates for endodontics. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 16, p. 19784–19792, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219317341>.

BARBOSA, Derick Damasceno. **Resposta dos tecidos periodontais aos cimentos de silicato tricálcico associado ao óxido de zircônio ou óxido de nióbio usados no selamento de perfurações de furca em molares de ratos**. 2016. 77 f. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/139435>. Acesso em: 5 set. 2021.

BARBOSA, W.; PORTELLA, K. F. Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland. **Cerâmica**, [s. l.], v. 65, n. 373, p. 54–62, 2019. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132019000100054&tlng=pt.

BARROS, C. M. B. *et al.* Espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-x do agregado trióxido mineral. *Em:* , 2011. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <https://docplayer.com.br/205177991-Espectroscopia-na-regiao-do-infravermelho-e-difracao-de-raios-x-do-agregado-trioxido-mineral.html>. Acesso em: 5 jan. 2022.

BATISTA, Hudson de Araújo. **Síntese por reação de combustão de hidroxiapatita para desenvolvimento de cimento endodôntico com característica radiopacificadora**. 2020. 119 f. Tese - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2020. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/12746>. Acesso em: 5 nov. 2021.

BENETTI, Charysson Vinicius; PANHO, Natalia; RAFAGNIN, Giovana Domitila. Estratégias para otimizar a remoção da camada de smear do sistema de canais radiculares. **Revista Brasileira de Odontologia**, [s. l.], v. 75, p. 1, 2018. Disponível em: <http://revista.aborj.org.br/index.php/rbo/article/view/1314>.

BERNARDES, Ricardo Affonso *et al.* Evaluation of the flow rate of 3 endodontic sealers: Sealer 26, AH Plus, and MTA Obtura. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology**, [s. l.], v. 109, n. 1, p. e47–e49, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S107921040900660X>.

BERNARDI, Anarela Vassen *et al.* Evolution of tricalcium silicate crystalline phase by differential scanning calorimetry for the development of endodontic calcium silicate-based cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 147, n. 3, p. 2083–2090, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s10973-021-10581-0>.

BIOMATERIALS AND BIOMEDICAL MATERIALS. *Em:* DEFINITIONS OF BIOMATERIALS FOR THE TWENTY-FIRST CENTURY. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 15–23. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012818291800002X>.

BLAUSEN. Medical gallery of Blausen Medical 2014. **WikiJournal of Medicine**, [s. l.], v. 1, n. 2, 2014. Disponível em: https://en.wikiversity.org/wiki/WikiJournal_of_Medicine/Medical_gallery_of_Blausen_Medical_2014.

BONEN, D; JOHNSON, T J; SARKAR, S L. **CHARACTERIZATION OF PRINCIPAL CLINKER MINERALS BY FT-RAMAN MICROSCOPY** *Cement and Concrete Research*. Canada: [s. n.], 1994.

BRITO, Sandy Leal; MORETI, Lucieni Cristina Trovati. RETRATAMENTO ENDODÔNTICO: REVISÃO DE LITERATURA. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 1720–1729, 2022. Disponível em: <https://www.periodicorease.pro.br/rease/article/view/5583>.

BRONZEL, Cristiane Lopes Zordan. **Desenvolvimento e avaliação de cimentos endodônticos à base de silicatos de cálcio**. 2018. 76 f. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/153464>. Acesso em: 5 mar. 2022.

CAMILLERI, J. Characterization and hydration kinetics of tricalcium silicate cement for use as a dental biomaterial. **Dental Materials**, [s. l.], v. 27, n. 8, p. 836–844, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564111001151>.

CARVALHO, Nancy Kudsi de. **Nanopartículas de clorexidina-hexametafosfato na endodontia: síntese, caracterização, avaliação biológica e físico-química da incorporação aos cimentos endodônticos**. 2020. 110 f. Tese - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <http://www.bdt.d.uerj.br/handle/1/16526>. Acesso em: 5 out. 2021.

CAVENAGO, B. C. *et al.* Influence of powder-to-water ratio on radiopacity, setting time, pH, calcium ion release and a micro-CT volumetric solubility of white mineral trioxide aggregate. **International Endodontic Journal**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 120–126, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/iej.12120>.

CAVENAGO, Bruno Cavalini. **O efeito do uso de fitoterápicos e da própolis nas propriedades físico-químicas, antimicrobiana e biocompatibilidade do MTA**. 2015. - Universidade de São Paulo, Bauru, 2015. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/25/25147/tde-22062015-090655/>.

CHEN, Chun-Cheng *et al.* Green synthesis of calcium silicate bioceramic powders. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 5445–5453, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214020331>.

CHIESA, Marcelle de Lima. **Citotoxicidade de Nanopartículas de Óxido de Zinco e Dióxido de Titânio em Células de Melanoma Murino Expostas à luz UV**. 2017. Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/67663>. Acesso em: 24 jun. 2023.

CHOUDHARY, Rajan; KOPPALA, Sivasankar; SWAMIAPPAN, Sasikumar. Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. **Journal of Asian Ceramic Societies**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 173–177, 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.jascer.2015.01.002>.

COELHO, Fernando Franz Gonçalves *et al.* **Cimentos endodônticos a base de óxido de zinco e eugenol e cimentos a base de resina epóxica: propriedades que contribuem para o sucesso da endodontia**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: https://www.univale.br/wp-content/uploads/2019/10/ODONTO-2018_2-CIMENTOS-ENDOD%94NTICOS-A-BASE-DE-OXIDO-DE-ZINCO-E-EUGENOL...-FERNANDO.-IAN.-MAURO.-TIAGO.pdf. Acesso em: 5 fev. 2022.

ČOLOVIĆ, B.; JOKANOVIĆ, V.; JOVIĆ, N. Creating of highly active calcium-silicate phases for application in endodontics. **Science of Sintering**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 341–350, 2013.

CONSTANTE, Isa Geralda Teixeira *et al.* Avaliação da radiopacidade de cimentos endodônticos pelo sistema RVG-Radiovisiografia. **Revista do Instituto de Ciência da Saúde**, [s. l.], p. 39–45, 2007. Disponível em: https://repositorio.unip.br/wp-content/uploads/tainacan-items/34088/53931/V25_N1_2007_p39-45.pdf. Acesso em: 5 fev. 2022.

CORREIA, Joana de Barros. **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS E IMUNOLÓGICAS DE UM NOVO CIMENTO ENDODÔNTICO**. 2013. 1–179 f. Dissertação - Universidade do Porto, Porto, 2013. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjs86Xc9JOAAxVzK7kGHUrgAGEQFnoECB4QAQ&url=https%3A%2F%2Frepositorio-aberto.up.pt%2Fbitstream%2F10216%2F82807%2F2%2F119564.pdf&usg=AOvVaw1yLKofNMGoJqcLKRp6Ya5Y&opi=89978449>. Acesso em: 15 maio 2023.

COSTA, Mirele *et al.* **Effect of calcination temperature on the structural characteristics and morphology of aluminas synthesized by the Pechini**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/bjQ7bztCrkPdTpwx6jCvzy/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 10 jun. 2023.

DUARTE DA COSTA AZNAR, Fábio *et al.* **Radiopacity of seven endodontic sealers evaluated using digitized radiograph**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <http://revodonto.bvsalud.org/pdf/rgo/v58n2/a06v58n2.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2021.

DUDA, João Gilberto; LOSSO, Estela Maris. **The use of mineral trioxide aggregate in pediatric dentistry**. [S. l.: s. n.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.odonto.ufmg.br/revista/wp-content/uploads/sites/10/2016/06/AEO-v41-n1-arch8-2005.pdf>. Acesso em: 12 maio 2023.

ESTRELA, Carlos. **Metodologia científica - Ciência - Ensino - Pesquisa**. 2^oed. São Paulo: Editora Artes Médicas Ltda, 2005. *E-book*. Disponível em: <https://doceru.com/doc/xc55n1v>. Acesso em: 17 jun. 2023.

FERNANDES, Ana Júlia Maciel Marinho. **Influência do teor de sílica amorfa e alumina no comportamento na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas**. 2018. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2018. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/7154>. Acesso em: 23 maio 2023.

GARCIA, Ana Paula. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturas e atividade fotocatalítica**. 2011. 1–49 f. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/60714/000862949.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 12 jul. 2023.

GAVINI, Giulio. **Manual de fundamentos teóricos e práticos em endodontia**. [S. l.: s. n.], 2018.

GISLAINE, Faraoni *et al.* Avaliação comparativa do escoamento e tempo de presa do cimento MTA Fillapex®. **Revista da Faculdade de Odontologia - UPF**, [s. l.], v. 18, n. 2, 2014. Disponível em: <http://www.upf.br/seer/index.php/rfo/article/view/3032>.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento portland** PORTLAND. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo Instituto de Geociências, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44137/tde-23072009-144653/publico/LAG.pdf>. Acesso em: 23 maio 2023.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/>.

GROSSMAN, RICHARD. Financing Political Parties. **The Political Quarterly**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 333–334, 1974. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1467-923X.1974.tb01392.x>.

HA, William Nguyen *et al.* Methodologies for measuring the setting times of mineral trioxide aggregate and Portland cement products used in dentistry. **Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 25–30, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/23337931.2015.1135746>.

HILONGA, Askwar *et al.* Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 487, n. 1–2, p. 744–750, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809016247>.

HO, Chuan-Chen *et al.* Calcium silicate cements prepared by hydrothermal synthesis for bone repair. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 9183–9189, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216301432>.

HOLANDA, Rafaela Costa; GOUVEIA, Hellen Nunes; GOMES, Kátia Nascimento. **Biocompatibility and Bioavailability of Aggregate Mineral Trioxide (MTA) In Direct Pulp Protection: Clinical Update and Case Report**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.metodista.br/revistas/revistas-unimep/index.php/Fol/article/download/3424/2195>. Acesso em: 12 jun. 2023.

ISO 6876. **Dentistry-Root canal sealing materials**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <https://www.sis.se/std-914785>.

ISO 9917-1. **Dentistry-Water-based cements**. [S. l.: s. n.], 2007. Disponível em: [10.22533/at.ed.268191802](https://www.iso.org/standard/268191802). Acesso em: 25 jan. 2023.

JAYARAMBABU, Naradala *et al.* Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata* L.) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. **Research Article International Journal of Current Engineering and Technology**, [s. l.], v. 4, n. 5, 2014. Disponível em: <http://inpressco.com/category/ijcet>.

JOKANOVIĆ, Vukoman *et al.* Superplastic, Quick-Bonding Endodontic Mixtures and Their Hydration. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [s. l.], v. 12, n. S2, p. E83–E91, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijac.12234>.

KARLA DE AGUIAR, Walkiria *et al.* Análise comparativa da radiopacidade de três cimentos endodônticos por meio de radiografia digital. **Rev Odontol Bras Central**, [s. l.], v. 26, n. 79, p. 37–41, 2017. Disponível em: <https://docs.bvsalud.org/biblioref/2018/06/906006/1056-6921-2-pb.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2022.

KATYAL, N.K. *et al.* Influence of titania on the formation of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 355–359, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698002312>.

KOUBI, S. *et al.* Quantitative Evaluation by Glucose Diffusion of Microleakage in Aged Calcium Silicate-Based Open-Sandwich Restorations. **International Journal of Dentistry**, [s. l.], v. 2012, p. 1–6, 2012. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/ijd/2012/105863/>.

LAURENT, P.; CAMPS, J.; ABOUT, I. Biodentine™ induces TGF-β1 release from human pulp cells and early dental pulp mineralization. **International Endodontic Journal**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 439–448, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2591.2011.01995.x>.

LAURENTI, Karen Cristina. **Desenvolvimento de um biomaterial composto de poliuretano e microfibras de biovidro 45S5 em gradiente funcional para reparo de cartilagem articular: estudos in vitro e in vivo**. 2011. 163 f. Tese - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002254103>. Acesso em: 5 fev. 2022.

LE SAOÛT, G *et al.* **Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/ Rietveld analysis using an external standard**. Canada: [s. n.], 2007. Disponível em: <https://iccc-online.org/fileadmin/gruppen/iccc/proceedings/12/pdf/fin00195.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2023.

LEE, Seung-Jong; MONSEF, Mehdi; TORABINEJAD, Mahmoud. **Sealing Ability of a Mineral Trioxide Aggregate for Repair of Lateral Root Perforations**. [S. l.: s. n.], 1993.

LI, Haoxin *et al.* Influence of sugar filter mud on formation of portland cement clinker. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 746–750, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-013-0763-9>.

LIMA, Jeann Diniz Ferreira. **Desenvolvimento de um cimento endodôntico tendo como referência o agregado trióxido mineral**. 2013a. 68 f. Dissertação - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10747/1/2014_dis_jdflima.pdf. Acesso em: 5 set. 2021.

LIMA, Jeann Diniz Ferreira. **Desenvolvimento de um cimento endodôntico tendo como referência o agregado trióxido mineral**. 2013b. 68 f. Dissertação - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10747>. Acesso em: 5 jun. 2021.

MARQUES DA CUNHA, Fernando *et al.* Avaliação da estabilidade dimensional de alguns cimentos endodônticos nacionais contendo óxido de zinco e eugenol. **Revista sul brasileira de odontologia**, [s. l.], p. 25–29, 2008. Disponível em: https://docs.bvsalud.org/biblioref/2021/02/369916/04_avaliao_da_estabilidade_dimensional_de_alguns_cimentos_end_pmFcb1G.pdf. Acesso em: 5 out. 2021.

MARTINS, Gabriel Lima Oliveira. **Influência do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas**. 2018. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasília, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/32451>. Acesso em: 23 maio 2023.

MELO, Humbérila da Costa e Silva *et al.* Influência da adição de piperina na ação antimicrobiana do Óxido de Zinco e Eugenol (OZE): OZE/PIPERINA uma nova proposta de cimento odontológico. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. e330101018804, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/18804>.

MENCHIK, Vítor Hugo Sanches. **Cimento à base de silicato de cálcio e o sucesso tratamento endodôntico**. 2021. Especialização - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/238974/001141376.pdf?sequence=1>. Acesso em: 12 maio 2023.

MENDONÇA, Nara Jane *et al.* Cimentos biocerâmicos: novo paradigma na terapia endodôntica. **Revista de Odontologia Contemporânea**, [s. l.], p. 32–39, 2020. Disponível em: <https://portal.issn.org/resource/ISSN/2594-8474>. Acesso em: 5 jul. 2021.

MONTAZERIAN, Maziar *et al.* Radiopaque Crystalline, Non-Crystalline and Nanostructured Bioceramics. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 21, p. 7477, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/21/7477>.

MONTERO-MUÑOZ, M. *et al.* Growth and formation mechanism of shape-selective preparation of ZnO structures: correlation of structural, vibrational and optical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 22, n. 14, p. 7329–7339, 2020. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9CP06744B>.

NASCIMENTO, Júlia Milena Carvalho. **Avaliação das propriedades antimicrobianas, solubilidade e tempo de presa de diferentes cimentos endodônticos**. Porto: [s. n.], 2021. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/137346/2/512101.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2021.

NASCIMENTO, Allana Layla Costa do; ALBUQUERQUER, Izabelle Lizziane Temóteo de; COSTA, Ana Cristina Figueiredo de Melo. **Ferrita Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₃ Sintetizada por reação de combustão e método pechini visando seu uso na biomedicina-análise comparativa**. [S. l.: s. n.], 2005. Disponível em:

https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2016/TRABALHO_EV058_MD4_SA82_ID869_05052016184327.pdf. Acesso em: 12 jul. 2023.

NOGUEIRA, Alexandre Verzani.; SILVA FILHO, Germano Nunes. **Microbiologia**. [S. l.]: CED/LANTEC/UFSC, 2010. *E-book*. Disponível em: <https://uab.ufsc.br/biologia/files/2020/08/Microbiologia.pdf>. Acesso em: 11 out. 2022.

NOVAIS, Andréa Ferreira *et al.* Caracterização estrutural e morfológica de compostos químicos para produção vítrea. **Scientia Plena**, [s. l.], v. 15, n. 7, 2019. Disponível em: <https://www.scientiaplenu.org.br/sp/article/view/4837>.

NOZAKI, A. C. M. *et al.* Biocerâmicas aplicadas à ortopedia e à odontologia-revisão e atualidades. *Em*: , 2011. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**. [S. l.: s. n.], 2011. p. 2583–2594. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/55/PDF/12-047.pdf. Acesso em: 5 jan. 2022.

NUNES, Silvana Kimura; CORATTO, Vinícius E.; DALT, Silvana da. **Obtenção e caracterização de ZnFe₂O₄ para aplicação como material magnético**. [S. l.: s. n.], 2014.

OLIVEIRA, I.R.; PANDOLFELLI, V.C. **Properties and bioactivity of endodontic calcium aluminate cement**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/CHPvtqS4PJfKFVfWfyFvhFn/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 12 maio 2023.

OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades e bioatividade de um cimento endodôntico à base de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, [s. l.], v. 57, n. 343, p. 364–370, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132011000300017&lng=pt&tlng=pt.

PARIROKH, M.; TORABINEJAD, M.; DUMMER, P. M. H. Mineral trioxide aggregate and other bioactive endodontic cements: an updated overview - part I: vital pulp therapy. **International Endodontic Journal**, [s. l.], v. 51, n. 2, p. 177–205, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/iej.12841>.

PAULETTI, Cristiane. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição**. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/30120/000778056.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 maio 2023.

PEREIRA, Mariana Carneiro. **Síntese, Caracterização de nanopartículas de óxido de Zinco e Avaliação Histológica de sua biocompatibilidade por meio de implantes intra-ósseos em cobaias Guinéa-Pig**. 2011. Dissertação - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

PESSUTTO, Daniele de Lima Thomaz. **Captura de CO₂ em Produtos Cimentícios – O efeito do teor de fíler**. 2020. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-21012021->

113120/publico/DanieledeLimaThomazPessuttoCorr20.pdf. Acesso em: 23 maio 2023.

PETERSON, Vanessa Kate. **DIFFRACTION INVESTIGATIONS OF CEMENT CLINKER AND TRICALCIUM SILICATE USING RIETVELD ANALYSIS**. 2003. Tese (Doutorado) - University of Technology, Sydney, 2003. Disponível em: <https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/2100/328/2020/02Whole.pdf>. Acesso em: 4 maio 2023.

RATNER, Buddy D. Biomaterials: Been There, Done That, and Evolving into the Future. **Annual Review of Biomedical Engineering**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 171–191, 2019. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-bioeng-062117-120940>.

RIBEIRO, Michael Ranniery Garcia. **Análise físico química e histológica de um cimento de reparo endodôntico experimental à base de bioglass 45S5**. 2018. 61 f. Tese - Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2018. Disponível em: <https://tedebc.ufma.br/jspui/handle/tede/tede/3183>. Acesso em: 5 dez. 2021.

RIGO, Eduardo. **Avaliação do potencial de captura de CO2 de concretos com resíduos de construção e demolição devido à carbonatação**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019. Disponível em: <https://dspace.unila.edu.br/bitstream/handle/123456789/5392/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20-%20Eduardo%20Rigo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 maio 2023.

RÔÇAS, Isabela N. *et al.* Effects of Calcium Hydroxide Paste in Different Vehicles on Bacterial Reduction during Treatment of Teeth with Apical Periodontitis. **Journal of Endodontics**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 55–61, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0099239922007142>.

ROCHA, Bianca Melo *et al.* The filling capacity analysis of root canals by endodontic sealers. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research-BJSCR**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 39–43, Disponível em: <http://www.mastereditora.com.br/bjscr>.

RODRIGUES, Renata Costa Val *et al.* **Antimicrobial activity of different endodontic sealers**34]. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjRgIC785OAAxWclbkGHaSaABoQFnoECBgQAQ&url=https%3A%2F%2Fperiodicos.ufes.br%2Frbps%2Farticle%2Fdownload%2F4601%2F3570&usg=AOvVaw0mJgfaTLZ0B_hMqesZIX_S&opi=89978449. Acesso em: 15 jun. 2023.

ROMANO, R. C. O. *et al.* Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, [s. l.], v. 62, n. 363, p. 215–223, 2016a. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132016000300215&lng=pt&tlng=pt.

ROMANO, R. C. O. *et al.* Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, [s. l.], v. 62, n. 363, p. 215–223, 2016b.

Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132016000300215&lng=pt&tlng=pt.

SAGHIRI, Mohammad Ali *et al.* Calcium silicate-based cements and functional impacts of various constituents. **Dental Materials Journal**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 8–18, 2017. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/dmj/36/1/36_2015-425/_article.

SAMIEI, Mohammad *et al.* Nanoparticles for antimicrobial purposes in Endodontics: A systematic review of in vitro studies. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 58, p. 1269–1278, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493115303258>.

SANTOS, Rafaela Luiz Pereira. **Avaliação dos combustíveis uréia e glicina na síntese por reação de combustão de ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_{204}$** . 2011. 126 f. Dissertação - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/bitstream/riufcg/10751/1/RAFAELA%20LUIZ%20PEREIRA%20SANTOS%20-%20DISSERTA%C3%87%C3%83O%20PPGEMat%202011.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2022.

SCHILDER, Herbert. Filling Root Canals in Three Dimensions. **Journal of Endodontics**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 281–290, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0099239906001592>.

SETIAWAN, D.; SUBHAN, A.; SAPTARI, S. A. Ca-doped LTO using waste eggshells as Ca source to improve the discharge capacity of anode material for lithium-ion battery. *Em:* , 2017. **AIP Conference Proceedings**. [S. l.]: American Institute of Physics Inc., 2017. p. 030073. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4991177>.

SHIN, Joo-Hee; LEE, Dong-Yul; LEE, Sung-Hoon. Comparison of antimicrobial activity of traditional and new developed root sealers against pathogens related root canal. **Journal of Dental Sciences**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 54–59, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1991790218300333>.

SILVA, Lorena Araújo. **ADIÇÃO DE RESÍDUO DE POLIMENTO DE PISOS DE CONCRETO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS**. 2019. Dissertação - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, 2019. Disponível em: https://sistemas.ifgoiano.edu.br/sgcursos/uploads/anexos_14/2021-08-19-02-34-37Disserta%C3%A7%C3%A3o_Lorena%20Ara%C3%BAjo%20Silva.pdf. Acesso em: 25 jan. 2023.

SILVA, Marina Angélica Marciano da. **Avaliação da reação tecidual e da radiopacidade do cimento Portland acrescido de diferentes concentrações de óxido de bismuto: estudo em tecido subcutâneo de ratos**. 2011. - Universidade de São Paulo, Bauru, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/25/25147/tde-16082011-103411/>.

SILVA, Adrielle de Paula. **Evaluation of cytotoxicity and bioactivity of zinc oxide nanoparticles**. 2021. Monografia - Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unifesp.br/xmlui/handle/11600/63233>. Acesso em: 24 jun. 2023.

SILVA, Jean *et al.* Solubilidade e desintegração de cimentos a base de agregados minerais contendo diferentes radiopacificadores. **Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 181–187, 2017. Disponível em: <http://revista.spemd.pt/article/120>.

SIMÃO, L. *et al.* Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 109, p. 106–116, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582017301040>.

SIQUEIRA JR, José Freitas. **Biological principles of endodontic treatment of teeth with pulp necrosis and apical lesions**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: http://revodonto.bvsalud.org/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0034-72722012000100004&lng=en&nrm=isoT&tlng=en. Acesso em: 12 jun. 2023.

SIQUEIRA JR, José F. *et al.* **Biological principles of endodontic treatment of teeth with vital pulp**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <https://revista.aborj.org.br/index.php/rbo/article/download/296/246>. Acesso em: 12 jun. 2023.

SOUSA, Nielsen Barros. **Mineral trioxide aggregate and the use as a material for retrofilling endodontic surgery**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <http://revodonto.bvsalud.org/pdf/rbo/v71n2/a06v71n2.pdf>. Acesso em: 12 maio 2023.

SOUZA, Letícia Chaves de *et al.* Physicochemical and Biological Properties of AH Plus Bioceramic. **Journal of endodontics**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 69–76, 2023. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36279961>.

STANĚK, T.; SULOVSÝ, P. The influence of phosphorous pentoxide on the phase composition and formation of Portland clinker. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 60, n. 7, p. 749–755, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580308003252>.

SYDNEY, Gildon Blitzkow *et al.* Análise da radiopacidade de cimentos endodônticos por meio de radiografia digital. **Revista Odonto Ciência**, [s. l.], p. 338–341, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/277184636_Analysis_of_the_radiopacity_of_endodontic_sealers_using_a_digital_radiograph_system. Acesso em: 5 abr. 2022.

TAN, Yan-ni *et al.* Preparation of tricalcium silicate and investigation of hydrated cement. **Journal of Central South University**, [s. l.], v. 27, n. 11, p. 3227–3238, 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11771-020-4542-4>.

TEIXEIRA, Ana Beatriz Vilela. **Cimento endodôntico antimicrobiano com a incorporação de vanadato de prata - análise das propriedades físicas e microbiológicas**. 2018. 108 f. Tese - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,

2018. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/58/58131/tde-28082017-111841/>.

TERAUCHI, Yoshi *et al.* The Effect of MTA Obturation Levels on the Outcome of Endodontic Retreatment: An Observational Study. **Journal of Endodontics**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0099239923002145>.

TONIOLO, Juliano Cantarelli. **Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. 2009. 137 f. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/16479>. Acesso em: 5 maio 2022.

TORABINEJAD, M; WATSON, T F; PITT FORD, T R. **Sealing Ability of a Mineral Trioxide Aggregate When Used As a Root End Filling Material**. [S. l.: s. n.], 1993.

TORABINEJAD, M.; WATSON, T.F.; PITT FORD, T.R. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material. **Journal of Endodontics**, [s. l.], v. 19, n. 12, p. 591–595, 1993. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0099239906802712>.

VALOIS, Flávio Pinheiro *et al.* Craqueamento termo-catalítico da borra de neutralização do óleo de palma utilizando-se CaCO₃ como catalisador / Thermal catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil using CaCO₃ as catalyst. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 59461–59481, 2021. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/31446>.

VIANA, F. M.; GOUVÊA, D.; PILEGGI, R.G. Estudo da síntese das fases majoritárias do clínquer obtidas através de vias químicas. *Em*: , 2010. **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/54/06-011.pdf. Acesso em: 5 mar. 2022.

VIEIRA, D. A. *et al.* **Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn 0,9 Co 0,1 O sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini**. [S. l.: s. n.], 2008. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista.

VIJAYALAKSHMI, U. *et al.* Influence of Coating Parameter and Sintering Atmosphere on the Corrosion Resistance Behavior of Electrophoretically Deposited Composite Coatings. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 95–106, 2016. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2015.1070424>.

VOLKMER, Tiago Moreno. **Obtenção e caracterização de α -fosfato tricálcico por síntese de combustão e aplicação em cimentos ósseos e arcabouços de criogéis**. 2011. 183 f. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/34762>. Acesso em: 5 abr. 2022.

WERLANG, A.C. *et al.* Avaliação da Radiopacidade de Quatro Cimentos Endodônticos. **Journal of Oral Investigations**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 11–17, 2015.

Disponível em: <http://www.bibliotekevirtual.org/index.php/2013-02-07-03-02-35/2013-02-07-03-03-11/1973-joi/v04n02/20214-avaliacao-da-radiopacidade-de-quatro-cimentos-endodonticos.html>.

YEDURKAR, Snehal; MAURYA, Chandra; MAHANWAR, Prakash. Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach. **Open Journal of Synthesis Theory and Applications**, [s. l.], v. 05, n. 01, p. 1–14, 2016. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/ojsta.2016.51001>.

ZANCAN TONEL, Mariana *et al.* NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE POWDER PRODUCED BY THE BURNING IN SOLUTION SYNTHESIS METHOD USING GLYCINE AS FUEL. Rio Grande do Sul, v. 16, n. 2, p. 257–266, 2015. Disponível em: <https://periodicos.ufrn.edu.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/1379/1310>. Acesso em: 17 jun. 2023.

ZANINI, Marjorie *et al.* Biodentine Induces Immortalized Murine Pulp Cell Differentiation into Odontoblast-like Cells and Stimulates Biomineralization. **Journal of Endodontics**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1220–1226, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0099239912004141>.