

 **PDF Complete**
Your complimentary use period has ended.
Thank you for using PDF Complete.
[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA GUTA-PERCHA
(1,4-TRANS-POLIISOPRENO) E DE CONES DE GUTA-
PERCHA UTILIZADOS EM ENDODONTIA**

**TESE SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA, COMO REQUISITO PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR**

João Batista Araújo da Silva Júnior

Fortaleza - Agosto - 2007



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

O presente trabalho foi desenvolvido sob orientação da Professora Dra. **Regina Célia Monteiro de Paula** e Co-orientação da Professora Dra. **Judith Pessoa de Andrade Feitosa**, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

A GENTE PODE

dormir numa cama mais ou menos,
comer um feijão mais ou menos,
ter um transporte mais ou menos,
e até ser obrigado a acreditar mais ou menos no futuro.

A GENTE PODE

olhar em volta e sentir que tudo está
mais ou menos.

TUDO BEM.

O que a gente não pode
mesmo, nunca, de jeito nenhum,
é amar mais ou menos,
é sonhar mais ou menos,
é ser amigo mais ou menos,
é namorar mais ou menos,
é ter fê mais ou menos,
é acreditar mais ou menos.

Senão a gente corre o risco de se tornar
uma pessoa mais ou menos."

Chico Xavier

"O segredo é não correr atrás das borboletas.

É cuidar do jardim para que elas venham até você".

Mário Quintana

DEDICATÓRIA

Hoje, eu queria não só agradecer, mas sim, dizer-lhes o quanto eu os amo... Lembro-me como se fosse ontem, nossa casa sem piso, sem reboco, sem janelas, sem portas, entretanto havia o mais importante, o amor, o carinho e proteção que vocês sempre me deram. Quantas dificuldades passamos juntos, e eu, ainda criança, não percebia nada. Mas o tempo foi passando e como nem tudo é para sempre, as coisas melhoraram. Lembro-me do meu tempo de estudante na escola pública sem livros e muitas vezes só com o dinheiro contado do transporte, que época...

Posso afirmar que apesar de você, **Mamãe**, só saber escrever o seu nome, a sua insistência e incentivo para comigo foram fatores determinantes para meu sucesso. É claro que não devo e não deveria esquecer de você **Papai** que muito me ajudou em tudo que precisei.

Hoje também sou pai e somente agora descobri com mais intensidade o que já sabia, ou seja, o quanto vocês me amam de verdade. Gostaria e ficaria muito feliz de poder ser pelo menos cinqüenta por cento para meu filho, o que você foi e é para mim, pai.

Dedico esse Doutorado em especial a vocês, Mamãe e Papai e não poderia esquecer o grande amor da minha vida, a minha amada esposa **Marcionilia** e meu amado filho **Ícaro**. Marcionilia e Ícaro vocês são assim, tudo pra mim, como eu sonhava...



AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por tudo do fundo de minha alma...

À minha querida esposa, **Marcionilia Rodrigues Fernandes**, pela compreensão e incentivo neste meu sonho e a toda sua família que acreditaram em mim.

Agradeço aos meus pais, **João Batista** e **Luiza Reis** que, apesar de todas as dificuldades, sempre me incentivaram e não pouparam esforços para que eu alcançasse este tão sonhado objetivo. **Eu os Amo demais de todo o coração.**

Às professoras **Regina C. M. de Paula** e **Judith P. A. Feitosa** pela amizade, carinho, cuidado, atenção, orientação e conhecimentos transmitidos durante o decorrer deste trabalho e, é claro, por toda a vida, à elas minha eterna gratidão.

Aos professores **Eduardo Gurgel** e **Cláudio Maniglia** pela amizade e **grande ajuda** no desenvolvimento deste trabalho.

À minha Irmã, Valeria Viera de Melo, por todos os carinhos e cuidados para comigo.

A toda a minha família que muito me incentivou e acreditou nos meus esforços.

Às professoras Nágila Ricardo e Sandra Soares pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao professor Luiz Gonzaga de França Lopes pelas sugestões e esclarecimentos para melhoria do trabalho no exame de qualificação.

A todos os professores do Departamento de química orgânica e inorgânica que de forma direta ou indireta contribuíram para elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos... não, muito mais que amigos, irmãos para todos os momentos de alegrias, descontrações, companherismo e reflexões... um grande abraço a eles: **Neto** (Espinha de peixe), **Dráulio** (Iprede), **Célio** (Biliguil), **Rafael** (Coperfield) e **Helder** (Don Helder) amigos para sempre.

À minha amiga **Leônia** (Léo), sem palavras por tudo em que me ajudou.

Aos meus amigos do Laboratório de Polímeros: Carlos (Carlos Braga), Sávio (Cidadão), Jeanny (Nega), Cristina (Cris), Durcilene (Lene), Pablyana (Pablitita), Benjamin (Gordo safado), Janaina (Lambisgóia), Elenir, Ellen, Marília (Boneca de pano), Aline, Rafael (Gatinha), Ana Paula (Loura doida), Clara (Maluquinha), Maslândia (Maslandrinha), Fabrício (Chupetinha), João Victor (Muriçoca), Guilherme (Gigante), J. Júnior (Jojó), Nádia (Magricelinha), Mateus, Rondinele, Roberto, Igor (Igão), Paulo Roberto (Cebolinha) e Aleksandra.

Aos colegas da Bio – Inorgânica: agradeço a todos os alunos e professores, pela amizade.

Colégas do Departamento de Orgânica.

Aos funcionários: Tereza, Orlando, Célia, Rodrigues e Nízia.

SUMÁRIO

	Pág.
Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas.....	IV
Lista de Abreviaturas.....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 A degradação de polímeros.....	19
1.1.2. Considerações gerais.....	19
1.2. Degradação termooxidativa.....	25
1.3. Guta-percha.....	30
1.3.1 Cones de gutapercha.....	32
1.3.2. Utilização do polímero gutapercha na Endodontia.....	36
1.3.3. Considerações gerais sobre a degradação da gutapercha.....	41
1.3.4. Problemas dentais causados possivelmente pela degradação da guta-percha.....	42
1.3.5. Variáveis da degradação do cone de gutapercha <i>in vivo</i>	43
2. OBJETIVO DO TRABALHO.....	45
2.1. Objetivos Específicos.....	45
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
3.1. Materiais utilizados.....	46
3.1.1. Solventes e reagentes.....	46
3.2. Metodologia.....	47
3.2.1. Difração de Raios-X.....	47
3.2.2. Microanálise de Raios-X por Espectrometria de Energia	47

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

.....	47
3.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>DSC</i>).....	48
3.2.5. Cones de guta-percha removidos de canais dentários com diferentes anos de obturação.....	48
3.2.6. Purificação do poli(1,4- <i>trans</i> -isopreno) (guta-percha).....	49
3.2.7. Preparação dos filmes a partir da guta-percha purificada.....	49
3.2.8. Determinação da espessura dos filmes.....	49
3.2.9. Aquecimento dos filmes.....	51
3.2.10. Isolamento da guta-percha a partir dos cones de guta-percha utilizando o método de Friedman com modificações.....	51
3.2.11. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	51
3.2.12. Cinética de oxidação.....	52
3.2.13. Cromatografia de permeação em gel (<i>GPC</i>).....	52
3.2.14. Análise por espectroscopia de absorção atômica.....	53
3.2.14. Abertura das amostras de cones extraídos de canais dentários através da digestão ácida.....	53
3.2.14. Preparação dos padrões e curva de calibração.....	53
3.2.15. Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (<i>ICP-AES</i>).....	54
3.2.16. Ressonância nuclear magnética.....	55
3.2.17. Análise Termogravimétrica (<i>TGA</i>).....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Caracterização de oito marcas de cones de guta-percha disponíveis no mercado brasileiro.....	56
4.1.1. Identificação e quantificação dos constituintes orgânicos e inorgânicos dos cones de guta-percha segundo a metodologia de Friedman e col., 1977, com modificações.....	56
4.1.2. Determinação dos elementos presentes nos cones de guta- percha.....	58

	de guta-percha.....	58
	raios-X por espectrometria de energia dispersa (EDX).....	59
4.1.4.	Análise elementar dos cones de guta-percha.....	61
4.1.5.	Análise térmica por DSC.....	63
4.2.	Estudo do poli(1,4- <i>trans</i> -isopreno), do cone de guta-percha e cones extraídos de canais dentários.....	69
4.2.1.	Degradação térmica da guta-percha extraída dos cones pelo método de Friedman.....	69
4.2.2.	Degradação <i>in vivo</i> da guta-percha extraída dos canais dentários com diversos anos de obturação.....	72
4.2.3.	Estudo cinético da degradação térmica.....	76
4.2.3.	Análise da termooxidação dos filmes de guta-percha.....	76
4.2.3.	Análise da termooxidação dos cones de guta-percha.....	82
4.2.4.	Efeito do tempo de degradação <i>in vivo</i> na massa molar da guta- percha.....	83
4.2.4.1	Análise de massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC).....	83
4.2.5.	Determinação do percentual de óxido de zinco no cone de guta- percha utilizado nos canais dentários com vários anos de obturação.....	90
4.2.5.1	Análise por espectroscopia de absorção atômica.....	90
4.2.6.	Análise Termogravimétrica.....	93
4.2.7.	Estudo da degradação da guta-percha extraída de canais dentários através de Ressonância Nuclear Magnética (RMN).....	95
8.	CONCLUSÃO	100
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Representação esquemática do polímero poli(1,4- <i>trans</i> -isopreno).....	30
Figura 2. Formas cristalinas α e β da guta-percha.....	31
Figura 3. Estrutura morfológica de um dente.....	37
Figura 4. Curva de calibração para determinação da espessura dos filmes de poli(1,4- <i>trans</i> -isopreno).....	50
Figura 5. Fluxograma de separação dos componentes dos cones de guta-percha.....	51
Figura 6. Análise de difração de raios-X para os cones das marcas Endpoint e Dentsply 0,04.....	59
Figura 7. Espectro de EDX de duas marcas de cones de guta-percha (Tanari (A) e Dentsply (B)).....	61
Figura 8A. Curva DSC da guta-percha em N ₂ a taxa de 1°C/min (primeira corrida).....	65
Figura 8B. Curva DSC da guta-percha em N ₂ a taxa de 1°C/min (segunda corrida).....	65
Figura 9. Espectros na região do infravermelho da guta-percha purificada submetida a aquecimento: (a) 0 min; (b) 3 min; (c) 60 min; (d) 120 min; (e) 180 min.....	70
Figura 10. Percentagem de massa residual do filme de guta-percha aquecido por várias horas.....	72
Figura 11. Guta-percha extraída de dentes com vários anos de obturação.....	74
Figura 12. Cinética de termooxidação à 140°C de filme do poli(1,4- <i>trans</i> -isopreno) purificado (A) e do poli(1,4- <i>trans</i> -isopreno) purificado contendo 10% de ZnO (B).....	77
Figura 12. Cinética de termooxidação à 140°C de filme do poli(1,4-	

	o) purificado contendo 10% de BaSO ₄ (C) e ans-isopreno) purificado contendo 3% de ceras ou resinas (D).....	77
Figura 13.	Gráfico de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ <i>versus</i> tempo de aquecimento para a banda 3430 cm ⁻¹ (A) e de A_{rel} <i>versus</i> tempo de aquecimento para a banda 1730 cm ⁻¹ (B) e de $\ln A_t$ <i>versus</i> tempo de aquecimento para a banda 840 cm ⁻¹ para guta-percha pura (C).....	80
Figura 14.	Cinética de termooxidação à 140°C do cone de guta-percha das marcas Odus (A) e Obtura (B).....	83
Figura 15.	Cromatogramas de GPC para a borracha de guta-percha com diferentes anos de obturação (A e B).....	84
Figura 16.	Gráfico de $\log M_{pk}$ <i>versus</i> tempo de eluição para padrões de poliestireno.....	84
Figura 17.	Massa molar de pico das amostras de guta-percha extraídas de canais dentários com diversos anos de obturação (0, 2, 7, 10, 11, 12, 15, 18, 20 e 30 anos).....	86
Figura 18.	Massa molar de pico das amostras de guta-percha extraídas de canais dentários de diferentes pacientes com canais infectados (8 a 20 anos).....	88
Figura 19.	Transformação logarítmica do número de ligações C=C na guta-percha durante o passar dos anos dentro do canal dentário.....	90
Figura 20.	Porcentagem de óxido de zinco dentro do canal dentário durante o passar dos anos.....	91
Figura 21.	Teor de óxido de zinco liberado em meio de água (A) e em saliva artificial (B).....	93
Figura 22.	TG dos cones de guta-percha extraídos de pacientes com diferentes anos de obturação.....	94
Figura 23.	Teor de resíduo referente à quantidade de óxido de zinco nos canais dentários extraídos de pacientes com 3, 5,	

	anos de obturação.....	12
	a guta pura em clorofórmio deuterado.....	95
Figura 25.	RMN ¹³ C para a guta pura em clorofórmio deuterado.....	96
Figura 26.	HMQC para a guta pura em clorofórmio deuterado.....	97
Figura 27.	HMBC para a guta pura em clorofórmio deuterado.....	97
Figura 28.	RMN ¹ H para a guta-percha com 15 anos de obturação sem contaminação.....	98
Figura 29.	RMN ¹ H para a guta-percha com 15 anos de obturação com contaminação.....	100

Lista de Tabelas

	Pág.
Tabela 1. Autooxidação do poliisopreno. Principais produtos voláteis resultantes da cisão da cadeia polimérica.....	27
Tabela 2. Composição percentual de cones de guta-percha.....	33
Tabela 3. Cones de guta-percha tamanho médio selecionado para o estudo.....	46
Tabela 4. Desvio médio padrão (SD) das porcentagens em massa das frações orgânicas e inorgânicas dos cones de guta-percha.....	57
Tabela 5. Comparação entre os resultados obtidos por diferentes autores em estudos prévios.....	58
Tabela 6. Elementos presentes em oito diferentes marcas comerciais de cones de guta-percha.....	59
Tabela 7. Percentagens médias dos componentes identificados nos cones de guta-percha de acordo com a microanálise elementar.....	62
Tabela 8. Temperaturas (°C) de ocorrência dos picos endotérmicos da análise de DSC, de oito marcas comerciais de guta-percha.....	66
Tabela 9. Atribuições de bandas FTIR de guta-percha não envelhecida e polímero residual extraído dos cones envelhecidos.....	75
Tabela 10. Dados cinéticos para a termooxidação a 140°C da guta-percha em ausência e presença de ZnO, BaSO ₄ e ceras.....	81
Tabela 11. Dados cinéticos para a termooxidação a 140 °C dos cones de guta-percha das marcas Odus e Obtura.....	83
Tabela 12. Valores de massas molares obtidos para diferentes marcas comerciais de borracha de guta-percha.....	85

Lista de Abreviaturas

(ν)	Frequência de estiramento
(δ)	Frequência de deformação angular
(β)	Deformação no plano
(γ)	Deformação fora do plano
(ω)	Rotação fora do plano
(ρ)	Rotação no plano
(s)	Simétrica
(as)	Assimétrica
(τ_i)	Tempo de indução
k_{OH}	Constante aparente de velocidade de formação de hidróxido
$k_{C=O}$	Constante aparente de velocidade de formação de grupos carbonila
$k_{C=C}$	Constante aparente de velocidade de consumo de dupla ligação
(ξ)	Espessura do filme
BN	Borracha natural
$CHCl_3$	Clorofórmio
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
Ve	Volume de eluição
Mpk	Massa molar de pico
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
GPC	Cromatografia de permeação em gel
ICP-OES	Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
EDX	Microanálise de raios-X por espectrometria de energia dispersiva

RESUMO

Cones de guta-percha são os materiais mais utilizados para obturação de canais em endodontia. Eles são compostos de borracha de guta-percha (*trans* 1,4-poliisopreno), ZnO, BaSO₄ e graxas ou resinas. Cromatografia de permeação em gel (*GPC*), espectroscopia na região de infravermelho (*IV*), ressonância magnética nuclear (*RMN*), espectroscopia de absorção atômica e análise termogravimétrica foram usadas na caracterização do polímero purificado e no estudo do envelhecimento *in vitro* e *in vivo* da guta-percha.

A degradação térmica *in vitro* do polímero guta-percha purificado foi monitorado por espectroscopia de *IV*. O aumento das bandas devido a grupos hidroxilas (OH; 3430-3440 cm⁻¹) e carbonilas (C=O; 1720-1730 cm⁻¹) foram detectados, provavelmente devido a produtos de degradação tais como álcoois, ácidos carboxílicos, hidroperóxidos, aldeídos, cetonas, éteres e ésteres. Um decréscimo na banda de 840 cm⁻¹ devido à quebra =C-H também foi detectado.

O efeito de alguns componentes dos cones (ZnO, BaSO₄ e graxas) na oxidação térmica *in vitro* do polímero guta-percha foi analisado por espectroscopia *IV* com a evolução das bandas de hidroxila, bandas de carbonila e decréscimo da banda de =C-H, assumindo como quebra da ligação dupla do isopreno. O tempo de indução (τ_i) e as constantes aparentes de velocidade para a degradação foram determinados. Os valores de τ_i para o polímero guta-percha foram menores do que o observado para a borracha natural (isômero-cis). A adição de ZnO ao filme de guta-percha antecipa o início da degradação, enquanto a adição de BaSO₄ o retarda. A adição de cera não mudou o tempo de indução.

O processo de envelhecimento *in vivo* do cone guta-percha foi monitorado por *GPC* após a extração dos cones durante o retratamento seguido pela separação do polímero remanescente. A massa molar do poliisopreno decresce com o tempo, mas em uma taxa lenta. No dente com cárie e infecção periapical, a diminuição na massa molar foi mais elevada do que no dente de raiz saudável. As análises de *IV* no envelhecimento *in*

a produção de grupos carbonilas e hidroxilas oxidativo. As análises 1H -RMN confirmaram a formação de hidriperóxidos durante o envelhecimento *in vivo*. Observou-se também que ZnO contidos nos cones diminui com o tempo de envelhecimento, devido ao contato com fluidos tissulares. Experimentos com cones não envelhecidos em contato com saliva artificial e água também mostraram a diminuição da massa do cone com o tempo devido a liberação de ZnO.

Oito marcas de cones de guta-percha disponíveis no Brasil foram também caracterizadas. A composição média foi similar a outras marcas investigadas. O estudo de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que o polímero guta-percha possui duas fases cristalinas (α e β). As mudanças na fase cristalina ocorrem durante o aquecimento térmico.

ABSTRACT

Gutta-percha cones are the most widely used material for root canal filling. They are composed of gutta-percha rubber (*trans* 1,4-polyisoprene), ZnO, BaSO₄ and wax or resins. Gel permeation chromatography (GPC), Infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), atomic absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis were used in the characterization of purified gutta-percha polymer and in the study of the *in vitro* and *in vivo* aging.

The *in vitro* thermal degradation of purified gutta-percha polymer was monitored by IR spectroscopy. The increase of bands due to hydroxyl (OH; 3430-3440 cm⁻¹) and carbonyl groups (C=O; 1720-1730 cm⁻¹) were detected, probably due to products of degradation such as alcohols, carboxylic acid, hydroperoxide, aldehyde, ketone, ether or ester. A decrease on the band at 840 cm⁻¹ due to =C-H was also detected.

The effect of some components of cones (ZnO, BaSO₄ and wax) in the *in vitro* thermal oxidation of gutta-percha polymer was carried out by IR spectroscopy through the evolution of hydroxyl band, carbonyl band and the decrease of =C-H band, assumed as related to the cleavage of isoprene double bond. The induction time (τ_i) and the apparent rate constants during early step of degradation were determined. The τ_i values for gutta-percha polymer was smaller than the observed for natural rubber (*cis*-isomer). Addition of ZnO to the gutta-percha anticipated the beginning of film degradation, while the addition of BaSO₄ delayed it. Wax addition did not change the induction time.

The *in vivo* aging process of gutta-percha cones was monitored by GPC after the extraction of remaining cones during the retreatment followed by the polymer isolation. The molar mass of polyisoprene decreased with time, but in a slow rate. In tooth with caries and periodontal infection, the decrease in molar mass was higher than in healthy root canal. IR analysis of the *in vivo* aged gutta-percha showed the production of carbonyl and hydroxyl groups indicating that the process is oxidative. ¹H-NMR analysis confirmed the formation of hydroperoxide

It was also observed that the ZnO content in the cones decreased with increasing aging time, due to the contact with tissue fluids. Experiment with non aged cones in contact with artificial saliva and water also showed the decrease of cone mass with time due to the release of ZnO.

Eight brands of gutta-percha cones available in Brazil were also characterized. The average composition was similar to other brands investigated. Differential scanning calorimetric study showed that gutta-percha polymer possess two crystalline phases (α and β). The changes in crystalline phase occur during thermal heating.

1.1. A degradação de polímeros

1.1.2. Considerações Gerais

Degradação é toda modificação verificada nas propriedades físicas ou químicas dos polímeros por ação de agentes ambientais (Grassie e Scott, 1985). Diversos tipos de degradação são conhecidos, tais como: térmica, fotodegradação, oxidativa, hidrolítica, por gases poluentes, mecânica, ultrassônica entre outras. Geralmente, as reações de degradação são indesejáveis, isto é, procura-se alta durabilidade de sistemas poliméricos, ou vida útil elevada, pela utilização de aditivos antidegradantes específicos.

Para promover a durabilidade de artigos constituídos de polímeros é importante o conhecimento do mecanismo de degradação dos materiais e sua resistência contra o estresse físico, mecânico e fotoquímico do ambiente durante a estocagem, processamentos e aplicações ao longo do tempo (Pospíšil e col., 2006). As reações de degradação podem ser benéficas para os casos de rejeitos poliméricos não recicláveis. Como exemplos mais comuns podem ser citados os sacos de lixo e outros produtos descartáveis, tais como: sacolas, fraldas e embalagens de curta duração.

Segundo Celina e col. (2005), entender o fenômeno da degradação de polímeros é de importância crítica para a confiabilidade do material. Todos os materiais poliméricos estão sujeitos a processos de degradação ao longo do tempo devido a simples sensibilidade termooxidativa ou mais, às complexas reações hidrolíticas e sinérgicas que conduzem à degradação. Estudos têm mostrado que alguns processos de envelhecimento nos polímeros são de natureza heterogênea e podem ser iniciados via impurezas, catalisadores ou outros reagentes químicos (Celina e George, 1993; Celina, George e Billingham, 1993; Celina e George, 1995; George e Celina, 2000).

ão são geralmente analisados pelos seguintes
(Canevarolo, 1991).

a. Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação

1. **Degradação sem cisão da cadeia principal do polímero:** em geral é uma degradação de nível superficial; podem ocorrer, principalmente, as seguintes reações: formação de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais, reações entre os próprios grupos laterais, incluindo ciclização, etc.
2. **Degradação com cisão da cadeia principal do polímero:** pode causar uma redução drástica da massa molar do polímero, sendo em geral uma degradação de nível estrutural; a degradação com cisão das cadeias principais dos polímeros acontecem de forma aleatória ou de forma inversa ao processo de polimerização, neste caso denominando-se despolimerização.

b. Em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação (Wool, 1995)

1. **agentes físicos:** radiação solar e outras radiações, temperatura e atrito mecânico intenso.
2. **agentes químicos:** água, ácidos, bases, oxigênio, ozônio, íons metálicos e outros poluentes atmosféricos.
3. **agentes biológicos:** microorganismos (fungos e bactérias).

O alto grau de insaturação do hidrocarboneto do poliisopreno favorece a ocorrência de inúmeras reações, sendo a mais significativa a degradação oxidativa. Ela pode ser induzida pela presença de luz, calor, oxigênio, ozônio, etc., e provocar modificações drásticas nas propriedades físico-químicas do polímero. O uso de antioxidantes é essencial para impedir que tal fenômeno venha a acontecer (Yonne e Célia, 1982).

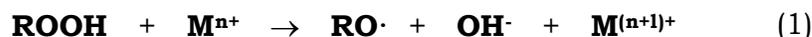
A atividade de um antioxidante depende da sua capacidade de capturar os radicais peróxidos e hidroperóxidos e de sua ação catalítica na decomposição do hidroperóxido, como também da sua compatibilidade

Giurginca, 1993; Ismail, Yehia e Korium, 2001).

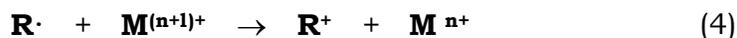
química e a eficiência de compostos orgânicos como antioxidantes é muito importante no sentido de se obter compostos sintéticos capazes de reunir requisitos importantes para essa classe de aditivos, tais como alta solubilidade na borracha e baixa toxicidade (Abdel-Bary e col., 1997; Pustoshnaya e col., 2000). A atividade do antioxidante é altamente dependente da natureza da borracha (Herdan e Giurginca, 1993). Aminas aromáticas e derivados fenólicos são comumente usados como antioxidantes (Tochacek, 2004; Eldar e Norman, 2004; Rodrigues e col., 2006).

Os constituintes inorgânicos ou sais adicionados podem exercer considerável influência no endurecimento por estocagem da borracha (Gan e Ting, 1993) na estabilidade mecânica do látex (Davies e Pendle, 1993) e na degradação da borracha (Ricardo, 1989; Bateman e Sekhar, 1966; Farley, Banthorp e Porter, 1992). Os metais, mesmo em pequenas quantidades, participam eficazmente nos processos catalíticos de oxidação de polímeros. Comumente, os íons metálicos multivalentes atuam como catalisadores (Reich e Stivala, 1971). Eles podem afetar o processo de autoxidação de acordo com vários mecanismos dependendo das condições experimentais, do tipo de sal usado, da concentração do íon metálico, etc.

Geralmente, os íons metálicos agem como pró-degradantes em poliolefinas, devido à decomposição catalítica de hidroperóxidos por certos metais de transição, como o cobre e o manganês. As equações seguintes mostram, de forma genérica, o mecanismo de ação dos íons metálicos (Janssen, 1995).



Manuel (1969), a transferência de elétron é um complexo de coordenação entre o íon metálico e o hidroperóxido. Em vários sistemas, os metais de transição podem atuar como antioxidantes. Esta atividade pode ser causada por duas reações:



A cinética do processo de oxidação catalisada por íons metálicos ainda não foi completamente desvendada. Existem evidências de que os íons metálicos afetam a velocidade de iniciação e a de propagação da degradação oxidativa (Scott, 1971). Kochi e Rust (1961), sugeriram a formação de complexos de íons metálicos com radical tipo R', afetando assim a velocidade de terminação do processo de oxidação.

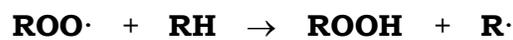
Essencial para a compreensão da oxidação da borracha é o entendimento da natureza do oxigênio atmosférico, cujos elétrons desemparelhados podem ser considerados como espécies radicalares livres.

Bolland (1949) foi o primeiro a propor um mecanismo cinético para a oxidação do poliisopreno (Esquema 1). As etapas dependem da natureza radicalar do oxigênio para a propagação e terminação dos radicais livres gerados na primeira etapa. A geração de radicais livres no polímero é a etapa determinante do processo. Ela pode ser efetuada por ação do calor ou por ação mecânica que provoque cisalhamento e ruptura das cadeias poliméricas individuais.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features



Propagação



Propagação



Esquema 1 – Mecanismo de oxidação de poliisoprenos. RH representa a molécula do hidrocarboneto. (Bolland, 1949).

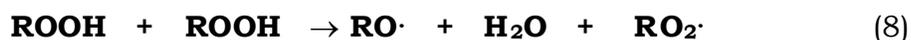
A autoxidação da borracha foi estudada extensivamente por cerca de 50 anos devido à oxidação da cadeia poliisoprênica levar as drásticas perdas nas propriedades físicas da borracha vulcanizada (Bernard e col., 1963; Tobolsky, Prettyman e Dillon, 1944). Portanto, é importante identificar os fatores que podem acelerar o processo de redução ou eliminação de seus efeitos. Na borracha crua, a autoxidação é acelerada por numerosas variáveis, tais como: calor, luz e íons de metais de transição (Bateman, Sekhar, 1966). Embora a parte não isoprênica, como os tocotrienóis (antioxidantes fenólicos), possa dar estabilidade para a borracha devido a sua conhecida atividade antioxidante, o papel dos outros componentes não isoprênicos, como as proteínas, é menos evidente (Hasma e Othman, 1990).

Boon (1988) propôs que a decomposição ácida catalisada de hidroperóxidos alílicos “(Hock Cleavage)” é parcialmente responsável pela cisão da cadeia principal da borracha vulcanizada. Nesse estudo, carbonato de sódio e próton “sponge” foram responsáveis pela redução de perda nas propriedades tensoras de uma vulcanização semi-eficiente e em

zação convencional. Em contraste, uma base das propriedades tensoras de um peróxido vulcanizado, sugerindo que ácidos sulfúricos foram fontes de catálise para “Hock Cleavage”. Também foi sugerido que “Hock Cleavage” explica as discrepâncias no mecanismo da cisão clássica derivada da ciclização do radical peróxido.

A base da teoria moderna de auto-oxidação tem sido discutida em alguns trabalhos (Nishiyama e col., 2000; Zlatkevich, 2004). Estes relatos aplicam conceitos de Bodenstein para a reação em cadeia envolvendo intermediários altamente reativos (depois identificados como radicais livres) até o processo de auto-oxidação. Todos os substratos orgânicos tais como: plásticos, óleos lubrificantes e produtos de borracha expostos ao ar estão sujeitos à degradação oxidativa (Zlatkevich, 2004).

A decomposição de hidroperóxidos representa um papel central na oxidação inicial de materiais poliméricos (Zlatkevich, 2004). Os principais mecanismos de decomposição usualmente são considerados como mostram as equações a seguir:



A decomposição monomolecular (equação 6) ocorre com alta energia de ativação (150–170 kJ/mol), isso acontece em baixas concentrações de hidroperóxidos. As reações 7 e 8 são mais favoráveis, uma vez que a energia de ativação é de aproximadamente 36 kJ/mol (Emanuel, Buchachenko, 1987). A reação 8 predomina em altas concentrações de hidroperóxidos, enquanto em baixas concentrações, a reação 7 é favorecida (Zlatkevich, 2004). Em polímeros contendo átomos de hidrogênio fracamente ligados, o mecanismo da reação 7 prevalece.

ca, a reação 6 representa uma decomposição bimolecular, a qual será de primeira ordem. Desde que, usualmente $[ROOH] \ll [RH]$, a decomposição de hidroperóxidos, que segue a rota 7, é descrita como uma equação de primeira ordem, mais precisamente, pseudo-primeira ordem. A aplicação de uma cinética formal para a reação bimolecular indica que esta seguirá uma segunda ordem, desde que haja uma distribuição estatística uniforme de um reagente no meio (Zlatkevich, 2004). Contudo, a última condição pode não ser atingida se as reações acontecerem em um meio heterogêneo condensado (Zlatkevich, 2002). Reações que são estequiometricamente bimoleculares, mas cineticamente de primeira ordem, são bem documentadas em sólidos (Cracco, Arvia e Dole, 1962). Há numerosos exemplos quando a decomposição bimolecular associada a grupos hidroperóxidos é tratada como uma reação de iniciação de primeira ordem (Gugumus, 1996).

Estudos conduzidos por Zlatkevich (1987) e Gugumus (1996), demonstraram que a decomposição de hidroperóxidos em polietileno consiste de duas reações de primeira ordem consecutivas. Evolução detalhada das curvas cinéticas de decomposição de hidroperóxidos em polipropileno levou Shlyapnikov e col. (1979), a conclusão de que os dados experimentais são melhores descritos se o processo assumido for de primeira ordem.

1. 2. Degradação Termooxidativa

A temperatura exerce influência significativa nas propriedades físico-químicas dos polímeros devido ao processamento envolverem muitas vezes aquecimento. A quebra das ligações químicas sob a ação de calor não é específica, ao contrário da cisão fotolítica. A probabilidade de cisão da cadeia cresce para todas as ligações com o aumento da temperatura. As energias de dissociação das ligações, porém, diferem consideravelmente entre si (Agnelli, Sousa e Canevarolo, 1991). Os processos são representados nas equações a seguir:

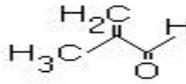
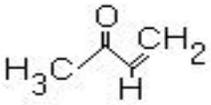
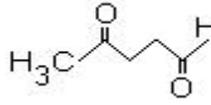
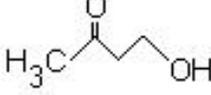
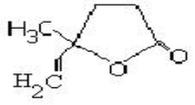
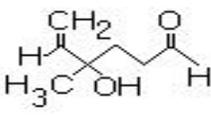
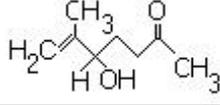


Radiação de comprimento de onda de 300 nm possui energia suficiente para ocasionar a clivagem nas cadeias do polímero, porém não é suficiente para produzir radicais peróxidos ($\text{RO}_2\cdot$). Esta decomposição de hidroperóxidos pode ser induzida por aumento de temperatura.

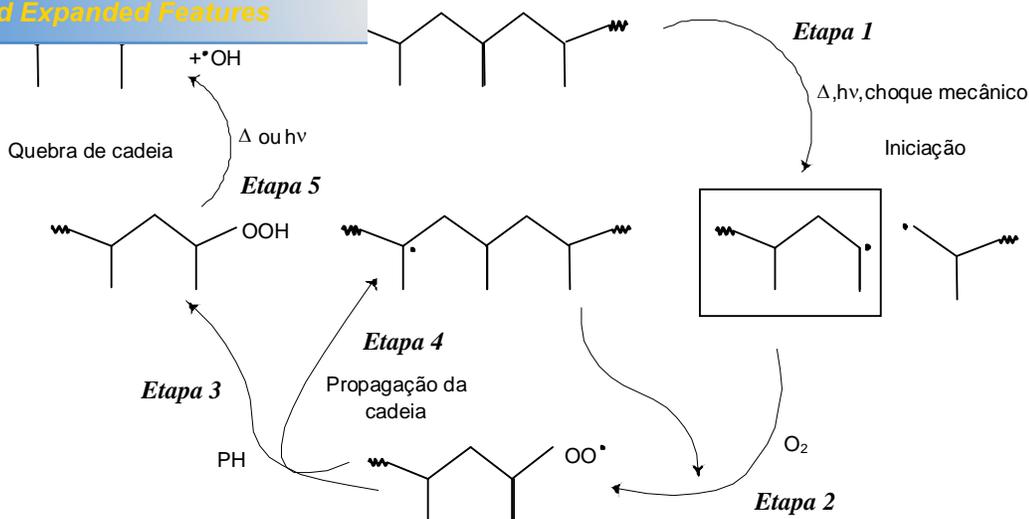
O contato do polímero com a atmosfera de oxigênio faz com que este comece a absorver o oxigênio sem que ocorra reação. A partir daí, o processo torna-se autocatalítico e o tempo, até o início desse processo, é denominado período de indução.

O comportamento cinético da degradação do poliisopreno é similar ao de olefinas simples, mas com algumas etapas adicionais nas reações de propagação das cadeias, devido à ocorrência de ciclização de radicais peróxidos, via adição, às ligações duplas vizinhas do poliisopreno. Durante a degradação térmica do poliisopreno, ocorre formação de produtos voláteis. Na Tabela 1 estão apresentados os principais produtos liberados durante o aquecimento a 100°C do 1,4-*cis*-poliisopreno sintético (Schnabel, 1981; Vasques Cortez, 1998).

o poliisopreno. Principais produtos voláteis
cadeia polimérica (Vasques Cortez, 1998).

Produtos de Oxidação	Fórmula
Metacrileína	
Metilvinil cetona	
Levulinaldeído	
4-Hidroxi-2-butanona	
4-Metil-4-vinil-butirolactona	
4-Hidroxi-4-metil-5-hexenal	
5-Hidroxi-6-metil-6-hepteno-2-ona	

O Esquema 2 representa o processo de degradação em poliolefinas. Esse processo é denominado de reações em cadeia de radical livre. Durante o tempo de serviço de um polímero, a degradação termooxidativa ocorre durante a polimerização, estocagem, composição e moldagem de artigos plásticos, bem como durante o seu uso. A radiação e o calor conduzem a quebra da cadeia do polímero e concomitante formação de dois radicais livres (etapa 1). Esses radicais livres usualmente reagem primeiro com o oxigênio para formar radicais peróxidos (etapa 2) e estes abstraem um átomo de hidrogênio de uma segunda cadeia do polímero (etapa 3) (Vulic, Vitarelli e Zenner, 2002).

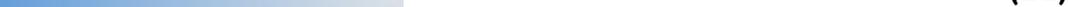


Esquema 2 – Processo de degradação em poliolefinas via mecanismo de radical livre. PH é a poliolefina (Vulic, Vitarelli e Zenner, 2002).

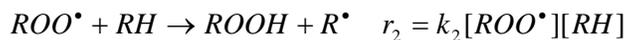
Como é mostrado no Esquema 2, um evento ocorre na iniciação com a formação de um grupo peróxido altamente reativo (etapa 3) e a regeneração de um radical livre (etapa 4). O peróxido pode então se quebrar originando dois novos radicais que podem abstrair hidrogênios da cadeia do polímero e causar a degradação (etapa 5). Por outro lado, essas reações da cadeia conduzem à oxidação do polímero e a diminuição de massa molar do polímero. A degradação é observada pela mudança na cor e na aparência da superfície e pela simultânea perda das propriedades físicas.

Um mecanismo básico de oxidação de polímeros pode ser mostrado através das equações de 11 a 15 (Keen e col., 1992; Boesma, 2006):

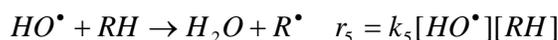
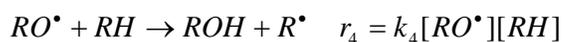
Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features



Propagação



Rearranjo da cadeia oxidativa



Cisão da cadeia



Terminação



É assumido que o grupo que começa a reação em cadeia da oxidação é o grupo hidroperóxido que está presente no material após o processamento. Os radicais alquilas, que podem ser formados durante o processamento, são todos convertidos a grupos hidroperóxidos. Isto significa que $k_0 = 0$ e a reação de iniciação pode ser negligenciada.

A cinética de oxidação, na ausência de qualquer aditivo, envolve duas situações (Boesma, 2006):

- A reação de terminação é postulada como uma recombinação de dois radicais poliméricos peróxidos (RO_2^{\bullet}), quando existe uma alta concentração de oxigênio no meio da reação. Isto equivale dizer que: $[R^{\bullet}] \ll [RO_2^{\bullet}]$;
- Em presença de baixa concentração de O_2 , ou quando a reação ocorre a temperatura elevada, a reação de terminação ocorre exclusivamente pela recombinação de dois radicais poliméricos.

A guta-percha é um polímero orgânico natural que pode ser obtido pela coagulação de látex de árvores da família das *Sapotáceas* do gênero *Palaquim*, das espécies *Mimusops balata* e *Mimusops huberi*, existentes principalmente em Sumatra, nas Filipinas e no arquipélago Malaio, embora possam também ser encontradas na floresta amazônica (Ribeiro e Lima, 1998). A denominação guta-percha é de origem Malaia e significa gatah/goma e pertja/árvore (Willians, 1992). O principal componente presente no látex é o polímero poli(1,4-*trans*-isopreno) (Figura 1), entretanto, o isômero *cis* pode estar presente em menor proporção.

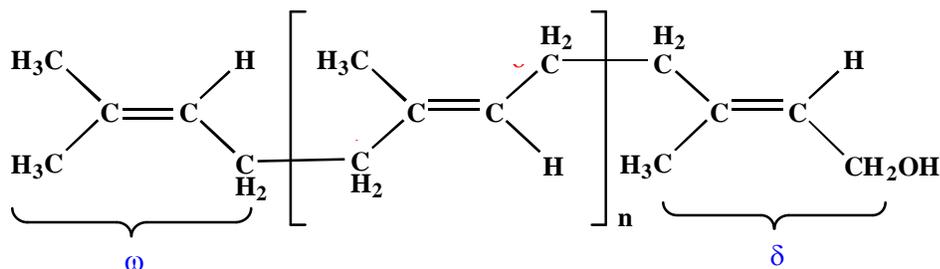


Figura 1. Representação esquemática do polímero poli(1,4-*trans*-isopreno) (Tanaka, 1989)

A guta-percha e a borracha natural apresentam o poli(1,4-isopreno) como unidade constitucional de repetição, mas diferem na posição dos grupamentos CH₂, o que as torna isômeros. Na borracha natural, os grupamentos CH₂ estão localizados no mesmo lado em relação à dupla ligação, constituindo o poli(1,4-*cis*-isopreno). Já a guta-percha, esses grupamentos estão em posição transversal em relação à ligação dupla, ocorrendo o poli(1,4-*trans*-isopreno). O isômero *trans* é mais linear e cristaliza mais facilmente. Conseqüentemente, a guta-percha é mais dura, mais quebradiça e menos elástica do que a borracha natural (isômero *cis*).

este em duas formas cristalinas que diferem em relação à ligação CH₂-CH₂, a saber, a ortorrômbica β e a monoclinica α (Figura 2).

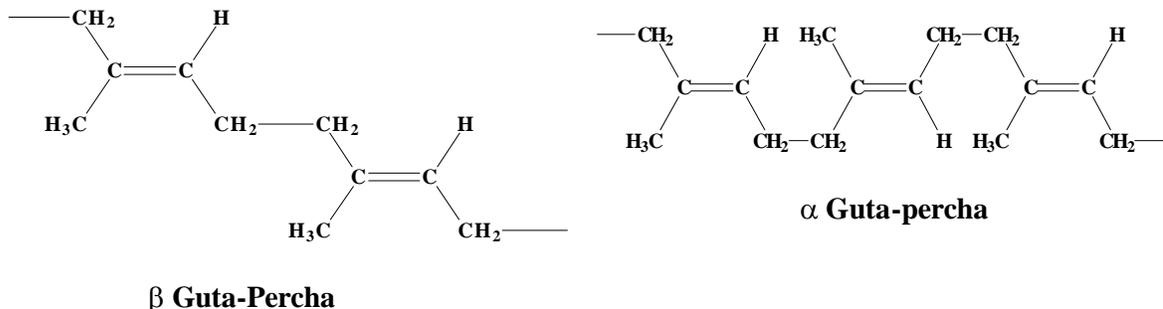


Figura 2. Formas cristalinas α e β da guta-percha.

A forma mais estável é a forma α e por esta razão é a encontrada na natureza. A forma alfa possui uma elevada temperatura de fusão, boa adesividade e baixa viscosidade comparada como a forma cristalina beta. A forma beta tem temperatura de fusão mais baixa, alta viscosidade e nenhuma propriedade adesiva (Sahli, Jilmeno e Aquadé, 1997). Além destas formas cristalinas, existe a forma amorfa, onde não há ordenamento das cadeias do polímero.

Segundo Goodman e col. (1974), a guta-percha em seu estado natural possui massa molar variando entre 10⁴ a 10⁶ g/mol. Sem adição de modificadores, a guta-percha é um material de tonalidade branca, rígida e sólida à temperatura ambiente (25°C), 60% cristalina e com propriedades viscoelásticas. Quando submetida à variação de temperatura acima de 30°C se torna maleável, evoluindo para uma massa amolecida em torno de 60°C, sendo seu ponto de fusão aproximadamente 100°C (Budavari e col., 1996). Ela é solúvel em clorofórmio, eucaliptol, bissulfeto de carbono, benzeno e xileno. Quando exposta à luz e ao ar, a guta-percha submete-se à oxidação, degradando e transformando-se quebradiça (Friedman e col., 1977).

Cones de guta-percha, ou simplesmente guta-percha como é conhecida na odontologia, são utilizados como material obturador de canais durante os tratamentos endodônticos (De Deus, 1992; Franklin e col., 2005; Elayout e col., 2005) há mais de 100 anos (Vajrabhaya e col., 2004; Cunningham e col., 2006). A busca de novos materiais para obturação além da guta-percha já ocorre a muito tempo, entre vários materiais destacasse o resilon (polímero termoplástico sintético) que contém vidro bioativo, oxicleto de bismuto e sulfato de bário (Veríssimo, do Vale e Monteiro, 2007; Baumgartner, Zebnder e Paqué, 2007). Entretanto esse material obturador ainda não possui as qualidades físico-químicas tão eficiente quanto os cones de guta-percha (Paqué, F., Sirtes, 2007; Tay e col., 2005)

A guta-percha, na realidade, é apenas um dos componentes destes cones. Os outros componentes são: ZnO, BaSO₄ e graxas ou resinas. A adição desses componentes tem como objetivo melhorar as propriedades físico-químicas dos cones, principalmente sua dureza, radiopacidade (Silva e Costa, 2004), flexibilidade e estabilidade dimensional, facilitando seu emprego na obturação de canais (Leonardo e Leal, 1998). Apesar da grande variação na sua formulação, algumas generalizações podem ser registradas a partir da literatura (Friedman e col., 1977). A primeira é que os componentes principais são os inorgânicos (óxidos e sulfatos), contribuindo, em média, com 77% em massa. A segunda refere-se à contribuição média em massa da guta-percha que, em geral, é de 20%. O restante é representado por componentes minoritários, que são as graxas (Friedman e col. 1977; Marciano e Michalesco, 1989).

Silva Júnior (2003), estudou 8 marcas de cones de diferentes marcas comerciais. A Tabela 2 mostra os resultados conclusivos da composição dos cones utilizando uma adaptação da metodologia proposta por Friedman e col. (1977). Os resultados mostram uma grande heterogeneidade na composição entre as marcas investigadas. Observa-se que os dados obtidos estão na mesma faixa de composição de outras

...sadas (Friedman e col., 1977; Marciano e ...or realizou análise de difração de raios-X e microanálise nas oito marcas e observou que a presença de sulfato de bário só foi confirmada em apenas cinco marcas (Analytic, Diadent, Obtura, Meta e Ultimate), comprometendo os dados obtidos por Friedman e col., (1977). A falha do método pode ser atribuída ao fato de que o material insolúvel em clorofórmio e em ácido, segundo Friedman e col.,(1977), é tido como sulfatos metálicos, sem maiores considerações das condições trabalhadas pelos autores.

Tabela 2. Composição percentual de cones de guta-percha. (Silva Junior 2003).

Marcas (Tamanho M)	Origem	Guta-percha ^a Média ± SD	Graxas e/ou resinas ^b Média ± SD	BaSO ₄ ^c Média ± SD	ZnO ^d Média
Analytic [®]	EUA	20,4 ± 0,4	2,0 ± 0,2	11,0 ± 0,2	66,6
Dentsply [®]	Brasil	14,5 ± 0,5	1,2 ± 0,2	-	84,3
Diadent [®]	Korea	17,8 ± 0,1	2,3 ± 0,1	11,0 ± 0,1	68,9
Meta [®]	Korea	16,0 ± 0,6	3,2 ± 0,2	10,1 ± 0,2	70,7
Obtura [®]	México	17,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	11,4 ± 0,1	69,5
Odus [®]	Brasil	18,9 ± 0,3	3,1 ± 0,2	-	78,0
Tanari [®]	Brasil	15,6 ± 0,5	2,4 ± 0,1	-	82,0
Ultimate [®]	Korea	19,1 ± 1,1	2,7 ± 0,3	15,4 ± 0,3	62,8

^a Obtido por precipitação com acetona; ^b obtidos por evaporação; ^c Obtido por análise elementar.

^d Obtidos por (peso do cone de guta-percha) - (peso da guta-percha + peso das graxas e/ou resinas + peso do sulfato metálico)

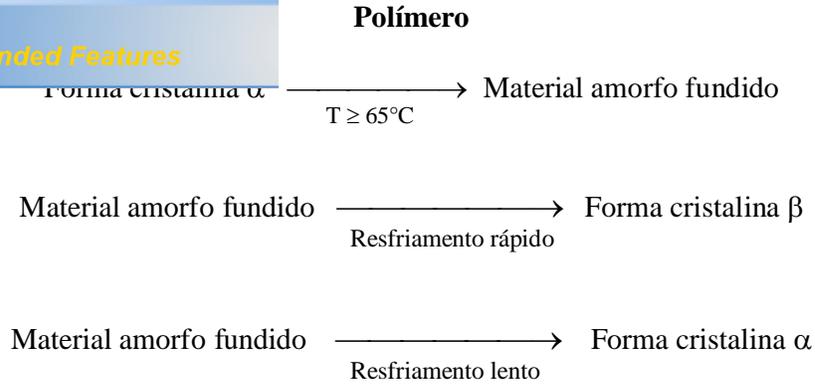
Gurgel-Filho e col. (2003) apresentaram resultados de cinco das amostras citadas na Tabela 2 (Analytic, Konne, Obtura Spartan, Tanari e Dentsply) destacando a ineficiência do método de Friedmam e col. (1977), na quantificação da composição inorgânica presente nos cones. Como parte desta tese, cujos resultados estão apresentados no decorrer do texto,

guta-percha, disponíveis no mercado brasileiro, através de difração de raios-X, microanálise elementar e microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDX). O método utilizado foi apropriado para quantificação dos componentes da gutta-percha, ceras/resinas, óxido de zinco e sulfato de bário.

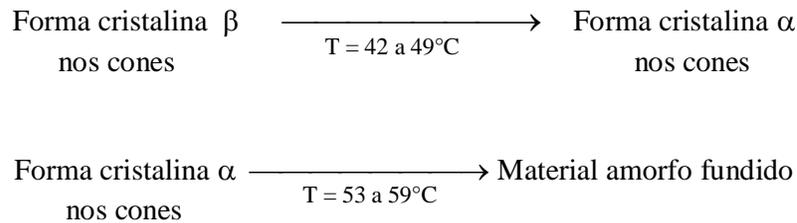
Os cones de gutta-percha preparados são constituídos do polímero na forma β (Schilder, Goodman e Aldrich, 1974). Com o tempo, a forma β vai se transformando na forma α , mais estável, provocando alteração nas propriedades do cone endodôntico e tornando-o mais quebradiço (Cohen e Burns, 1997).

As temperaturas de transição de fase dependem muito da proporção entre material amorfo e cristalino, da proporção entre as formas α e β , da pureza, massa molar do polímero, entre outros fatores (Goodman, Schilder e Aldrich, 1974 e 1981; Schilder, Goodman e Aldrich, 1974). O polímero puro na forma mais estável, a α , passa para material amorfo quando aquecido à temperatura superior a 65°C. Se o mesmo material é resfriado muito lentamente (velocidade menor do que 0,5°C por hora) retorna à fase α . Se resfriado rapidamente, a temperatura ambiente passa à fase β .

Na presença dos outros componentes (ZnO, BaSO₄ e graxa), observa-se variação nas temperaturas de transição. Nos cones, em geral com a gutta-percha predominantemente na fase β , a transformação para a fase α ocorre em temperaturas que variam de 42 a 49°C, dependendo da marca comercial. Estes cones, com a gutta na fase α , transformam-se em material amorfo quando submetidos à temperatura mais elevada (53 a 64 °C) (Schilder, Goodman e Aldrich, 1974; Cohen e Burns, 1997 e 1998). As transformações de fase do polímero gutta-percha e dos cones estão sumarizadas a seguir (Goodman, Schilder e Aldrich, 1974; Schilder, Goodman e Aldrich, 1974):



Cones



Uma das desvantagens dos cones de guta-percha é que eles degradam com o tempo (Silva Junior e col., 2006) . Esta degradação pode ser potencializada com a utilização do aquecimento durante a obturação, ou mesmo por efeito de agentes bacterianos existentes na própria boca, isto quando existir alguma infiltração (Maniglia-Ferreira e col., 2007). As obturações de canais são feitas, em princípio, para durarem uma vida inteira. A inevitável degradação do polímero pode provocar alterações e diminuir esta vida útil (Maniglia-Ferreira e col., 2007).

Em função das discrepâncias existentes entre os instrumentais e materiais endodônticos produzidos pelas diferentes empresas do ramo, na década de 70 houve uma conferência mundial entre os principais fabricantes e pesquisadores da área. Nesta conferência foram determinadas padronizações que deveriam ser seguidas durante as confecções dos instrumentos e materiais endodônticos (cones de guta-percha e de papel absorvente). Foram determinados comprimentos, conicidades e qualidade dos materiais a serem empregados para suas

época cada empresa já apresentava suas produções, o que gerou patentes ligadas a cada tipo instrumental (Ingle, 1989).

Em relação aos cones de guta-percha, este processo também ocorreu. Patentes foram registradas buscando proteger formulações e conicidades inovadoras. Muitas destas patentes já caíram em função do tempo de registro, porém ainda hoje as indústrias, baseadas em pesquisas de base, buscam inovar formulações, como o uso de nano partículas de prata (Yang, 2007), e triiodo-metano (Martin, 1997) acrescentados nas formulações químicas dos cones de guta-percha, com o intuito de inibir o crescimento de infecção remanescente no interior dos canais radiculares. E ainda, encontrar um substituto para o polímero guta-percha (Jia, Trope e Alpert, 2006), pois a produção mundial deste polímero tem declinado de forma considerável, obrigando as grandes empresas da área a encontrarem alternativas viáveis quimicamente e biocompatíveis em um curto período de tempo.

Entretanto muitas destas alterações ocasionam um significativo aumento do custo destes materiais, tornando-os inviáveis para a utilização na rotina clínica. Outro fator importante é que o índice de sucesso obtido com os materiais convencionais é muito elevado (entre 90% e 95%). Dessa forma estas novas formulações apresentam mínima possibilidade de efetivamente gerarem aumento significativo no sucesso clínico.

1. 3. 2. Utilização do polímero guta-percha na Endodontia

Endodontia é o ramo da odontologia que estuda a morfologia, fisiologia e patologia da polpa dental e tecidos perirradiculares. Resumidamente, essa especialidade cuida da prevenção e tratamento das alterações patológicas da polpa dentária e de suas repercussões na região apical e periapical (Leonardo, 2005; De Deus, 1992). A dentina, polpa e cavidade pulpar representam o endodonto, enquanto que a região apical e periapical estão representadas pelo ápice e tecidos de sustentação do

de radicular (cimento, ligamento periodontal e 05) (Figura 3).

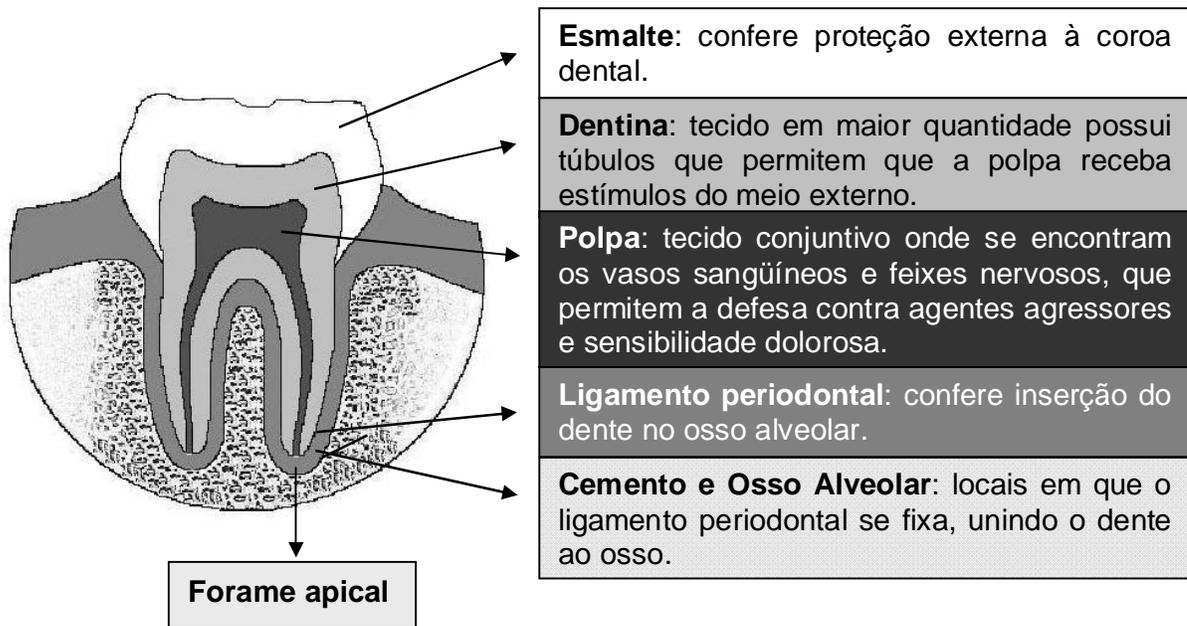


Figura 3. Estrutura morfológica de um dente.

A necessidade de se tratar o canal radicular origina-se na quebra da saúde do tecido pulpar, ou seja, quando este sofre alguma reação inflamatória ou entra em processo de necrose. Isto ocorre caso o dente seja submetido a estímulos ou agressões (por ex. cárie dental) constantes que comprometam a saúde do tecido pulpar, tornando-o inflamado ou em processo de necrose, gerando sensibilidade dolorosa, inicialmente intermitente e suportável, prosseguindo para um quadro de dor intensa e constante. Este processo inflamatório, quando exteriorizado para a região apical, pode levar à formação de abscessos (Cohen e Burns, 2002).

O tratamento dos canais radiculares, ou tratamento endodôntico consiste no acesso aos canais radiculares, permitindo a remoção do tecido pulpar inflamado/necrosado, para que seja promovida a limpeza, modelagem e posterior obturação desta cavidade. A obturação visa à eliminação dos espaços vazios, devendo ser executada com material inerte, biocompatível e dimensionalmente estável, não interferindo na

região periapical. Caso estes canais não sejam obturados, o espaço existente será colonizado e esta infecção bacteriana exteriorizar-se-á, gerando agressão aos tecidos periapicais, comprometendo assim a saúde destes tecidos (De Deus, 1992; Leonardo e Leal, 1998).

Além do objetivo de eliminar espaços vazios, a obturação visa também a prevenção da entrada de microrganismos no sistema de canais radiculares, ou manter enclausurada a infecção remanescente que possa ter sobrevivido aos procedimentos de limpeza e modelagem dos canais radiculares, impedindo que esta tenha contato com o meio externo, não tendo acesso a nutrientes, como o fluido tissular (Carrotte, 2004). Vários materiais obturadores têm sido propostos nos últimos 150 anos. Historicamente, a guta-percha, em forma de cones, mostrou-se o material de escolha para a obturação bem sucedida de toda a extensão do canal radicular, pois satisfaz a maioria dos requisitos de um material obturador ideal. Todavia, é sempre necessário o uso de um cimento associado à guta-percha, geralmente à base de óxido de zinco e eugenol, que é associado aos cones de guta-percha para promover a união da massa obturadora com as paredes dentinárias dos canais radiculares (Elayouti e col., 2005)(Fig. 3). É proposto que a quantidade de cimento pode ser mínima, pois é a porção frágil da obturação, sendo passível de solubilização. Desta forma ele permite a formação de espaços vazios com o passar do tempo, o que pode resultar em reinfecção da cavidade pulpar (Georgopoulou e col. 1995).

Segundo Kazemi e col. (1993), a dissolução de óxido de zinco e eugenol inicia-se após 3 horas de obturação na mistura e continua a dissolver-se por mais 6 meses. Atualmente, os índices de sucesso de tratamentos endodônticos oscilam entre 85% e 95%, sendo que dentes que apresentam insucesso no tratamento e são submetidos ao retratamento endodôntico, apresentam índice inferior de sucesso, sendo este em torno de 75% (Ruddle, 2002).

Endodôntico é indicado por razão protética ou por o. A indicação protética é, em geral, notificada pela obturação endodôntica inadequada, na qual não há diagnóstico radiográfico na falha do tratamento do canal radicular ou indicadores clínicos como a presença de dor (Peters e Wesselink, 2002). Em casos de falhas na restauração dental, infiltrações coronárias promovem a recontaminação dos canais radiculares através da penetração da saliva para o interior dos canais radiculares, promovendo a recolonização bacteriana dos canais radiculares (Tronstad e col., 2000). Torabinejad e col. (1990) observaram que as obturações de canais podem ser completamente contaminadas após 19 dias de contato com bactérias.

A maior causa da falha na obturação de canais é a infecção que permanece na porção apical do canal e/ou tecidos periradiculares, e até mesmo naqueles casos onde o canal tem sido aparentemente bem tratado (Lopes e Siqueira, 2004). A microbiota nestes casos é diferente daqueles não tratados e é caracterizada por infecção de culturas simples, primariamente com bactérias de Gram-positivo e com nenhuma predominância de anaeróbica estrita e facultativa (Lopes e Siqueira, 2004). Quando a falha é relatada ou o preenchimento insatisfatório do canal radicular, há a possibilidade de serem identificadas muitas espécies bacterianas, similar à infecção primária (dentes não tratados), predominantemente anaeróbica estrita (Pinheiro e col., 2003; Lopes e Siqueira, 2004). A lista de organismos, muitas vezes de infecção endodôntica, é relativamente pequena, comparada com a flora oral normal, as quais contem acima de 500 espécies de bactérias cultivadas. As espécies mais freqüentemente identificadas nos dentes obturados tem sido *Enterococcus faecalis*, e *Propionibacterium*, *Streptococcus* e espécies de lactobacilos. *Staphylococcus*, *Eubacterium*, *Actinomyces*, *Fusobacterium*, *Selenomonas* e *Veillonella* também têm sido encontradas (Pinheiro e col., 2003; Adib e col., 2004; Nair, 2006).

A obturação hermética é necessária para prevenir a saída de irritantes pelo forame apical ou canais laterais, prevenindo-se a quebra da integridade do ligamento periodontal (Basmadjian-Charles e col., 2002).

obturação bem densa e adaptada, o prognóstico é mais favorável. Os melhores resultados são obtidos com os materiais melhores que tenham sido nas outras fases da terapia endodôntica (Basmadjian-Charles e col., 2002; Pinheiro e col., 2003).

A guta-percha foi introduzida como material obturador de canais radiculares em 1847 por Hill (Cohen e Burns, 2002), sendo modificada por Bowman, em 1867, surgindo a confecção dos cones no início do século passado. Trata-se, até hoje, da substância obturadora mais utilizada no sistema de canais radiculares, talvez pela facilidade de seu emprego e por ser bem tolerada pelos tecidos vivos, não interferindo no processo de reparo, que se processa após a obturação (Hauman e Love, 2003). Classificada como um produto sólido não reabsorvível, a guta-percha apresenta características plásticas úteis para o selamento hermético dos canais radiculares (Hauman e Love, 2003; Nair, 2006).

Sob as condições biológicas, sem dúvida a ampla utilização da guta-percha como material de obturação, deve-se a sua qualidade como material inerte, pouco tóxico e não alergênico, sendo muito bem tolerado pelo tecido conjuntivo dos humanos (Hauman e Love, 2003; Zuolo e Imura, 1998).

Sob as condições físicas, a guta-percha apresenta vantagens como material de obturação, pois é passível de desinfecção, impermeável a umidade, torna-se plástica pelo calor ou através de solventes comuns, deixa-se aderir adaptando-se razoavelmente às irregularidades do sistema de canais, após seu endurecimento não sofre alterações dimensionais, não provoca alteração de coloração do dente, é radiopaca e de fácil remoção do interior do canal quando necessária (Zuolo e Imura, 1998; Cohen e Burns 2002; Lopes e Siqueira, 2004).

Várias técnicas são utilizadas para a obturação. As mais atuais utilizam o calor para fundir o polímero, permitindo melhor adaptação deste material às irregularidades anatômicas do sistema de canais radiculares (Buchanan 1996; Carrote 2004). Este fato permite não apenas a obturação do canal principal, mas também de canais acessórios e

hanan 1996), propiciando um selamento mais

A eficiência da obturação tridimensional utilizando guta-percha aquecida depende de vários fatores, tais como:

- Qualidade do cone;
- Tipo da fonte de aquecimento;
- Tempo e temperatura de aquecimento;
- Profundidade da fonte de calor dentro do canal;
- Qualidade do cimento.

1. 3. 3. Considerações gerais sobre a degradação da guta-percha

Infelizmente os poliisoprenos são degradados com o tempo devido ao envelhecimento. A extensão dessa degradação depende de muitos fatores, tais como: temperatura, luz, ambiente químico (oxigênio, ozônio, metal) (Li e Koenig, 2003; Somers e col., 2000; Rodrigues, Feitosa e Ricardo, 2004), ambiente biológico (microorganismos, enzimas) (Bode, Kerkhoff e Jendrossek, 2001; Sato e col., 2003; Enoki, Dol e Iwata, 2003) e tipo de borracha (Ivan e col., 2003). O envelhecimento dos cones de guta-percha foi estudado, para verificar o efeito sobre as propriedades mecânicas (Oliet e Sorin, 1977) e ação sinérgica do envelhecimento e umidade (Arvanitoyannis e col., 1993). Esses autores, entretanto, têm estudado marcas comerciais estocadas em diferentes condições de laboratório (tempo, temperatura, umidade) para prevenir a degradação antes da obturação do canal. Nenhum estudo do envelhecimento dos cones foi feito com os cones *in vivo*.

In vivo, os cones podem estar em contato com irritantes microbiais (toxinas, metabólicos) e produtos oriundo da degradação dos tecidos da polpa que não puderam ser completamente removidos durante os procedimentos de limpeza, de forma que são selados dentro do sistema de canais radiculares (Gutmann e Withersponn, 2002). Devido à dissolução do cimento endodôntico, os cones ficam expostos aos fluidos, proteínas e

do forame apical (Hauman e Love, 2003). Isto é, se o sistema de canais radiculares estiver tratado adequadamente, uma vez que o cimento é solubilizado pelo fluido tissular. Um fator relevante é a presença de infecção remanescente em áreas não atingidas pelos procedimentos de limpeza e modelagem do sistema de canais radiculares, sendo que a literatura tem demonstrado que algumas cepas bacterianas são capazes de utilizar borrachas do tipo poliisopreno como substrato, promovendo assim a degradação da mesma (Linos e col., 2000). E ainda, este contato entre infecção bacteriana e material obturador pode ser ainda maior caso ocorra infiltração coronária, promovendo aumento na possibilidade de degradação dos cones de gutapercha (Ray e Trope, 1995; Tronstad e col., 2000).

1. 3. 4. Problemas dentais causados possivelmente pela degradação da gutapercha

O primeiro problema dental possível causado pela degradação da gutapercha é a liberação, através do forame apical ao ligamento periodontal, de substâncias de baixo peso molecular que podem causar citotoxicidade. É conhecido que levunaldeído, metacroleína, metil vinil cetona, 4-hidroxi-2-butanona, 4-hydroxy-4-metil-5-hexen-al, 4-metil-4-vinil butyrolactona e 5-hydroxy-6-metil-6-heptene-2 são produzidos durante a termooxidação do poli(1,4-*cis*-isopreno) (Barnard e Lewis, 1988). Moléculas oligo(1,4-*cis*-isopreno) de baixa massa molar com grupos aldeídicos e cetônicos em suas respectivas extremidades também têm sido identificadas como produtos da degradação bacteriana do poli(1,4-*cis*-isopreno) (Bode, Kerkhoff e Jendrossek, 2001). Fragmentos isoprênicos foram liberados da peroxidação lipídica e enzimática e não enzimática da borracha vulcanizada poliisoprênica (Sato e col., 2003).

O segundo problema possível poderia ser a perda de massa do polímero. O poli(1,4-*cis*-isopreno), degradado por bactérias, perde cerca de 18% em massa em 10 semanas de incubação a 30°C (Bode, Kerkhoff e

de massa no polímero guta-percha poderia e reduzir as propriedades selante no canal, o que ocasionaria o insucesso no tratamento endodôntico.

Outro problema para o insucesso do tratamento de canais é a degradação bacteriana na guta-percha ocasionada dentro do canal dentário devido a algum tipo de infecção bacteriana causadas por falhas no tratamento. A degradação da guta-percha via bactéria pode ocorrer através de um processo similar ao da borracha natural (Warneke e col., 2007)

1. 3. 5. Variáveis da degradação do cone de guta-percha *in vivo*

A complexidade do envelhecimento *in vivo* está relacionada com muitos fatores. O processo de infecção pode favorecer a degradação poliisoprênica via microorganismos (Bode, Kerkhoff e Jendrossek, 2001; Sato e col., 2003; Enoki, Dol e Iwata, 2003). Muitos microorganismos têm sido reportados para degradar a borracha do poli(1,4-*cis*-isopreno). O mais comum pertence à classe das actinomycetes, a saber, *Streptomyces*, *Amycolatopsis*, e *Nocardia sp* (Sato e col., 2003). As bactérias da classe actinomycetes são encontradas usualmente em canais dentários infectados (Adib e col., 2004). A biodegradação do poli(1,4-*trans*-isopreno) é pouca conhecida (Bode, Kerkhoff e Jendrossek, 2001), mas é assumida ocorrer via clivagem oxidativa das ligações duplas (Bode, Kerkhoff e Jendrossek, 2001; Sato e col., 2003; Enoki, Dol e Iwata, 2003).

Muitos outros fatores poderiam influenciar o envelhecimento *in vivo* da guta-percha, tais quais aqueles relacionados a:

- a) anatomia dos dentes
- b) tratamento do canal,
- c) características do cone.

O ponto mais importante na anatomia dos dentes pode ser a dimensão do forame apical ou ablieração. O forame apical (Figura 3) é o orifício que comunica a parte interior do canal com o ligamento

do dente, próximo ao osso). É através deste ... e o oxigênio podem entrar em contato com o polímero. A obliteração evita o contato e pode fornecer menor grau de degradação.

Durante o tratamento de preenchimento do canal, o aquecimento do cone usado no tratamento pode ser a variável mais significativa. No tratamento de falhas, cáries ou vazamento, o contato entre o cone e a saliva e assim com a composição da saliva também podem ser fatores determináveis. O efeito dos principais componentes dos cones tais como ZnO, BaSO₄ e ceras e/ou resinas sobre a degradação do (poli(1,4-*trans*-isopreno)) é desconhecido. Por outro lado, alguns componentes menores como aqueles que contêm íons metálicos de transição, por exemplo, ferro; usado como pigmentos, é bem conhecido como prooxidante para poliisoprenos e certamente representam um importante papel no processo de envelhecimento.

2. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é estudar a degradação térmica e termooxidativa do polímero guta-percha e dos cones de guta-percha.

2. 1. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Investigar os efeitos da temperatura, atmosfera oxidativa, presença e concentração de componentes do cone (BaSO_4 e ZnO , graxas e resinas e corantes) na guta-percha.

Estudar o envelhecimento do cone de guta-percha extraído de pacientes com diferentes anos de obturação com e sem presença de lesões periapical do sistema de canais endodonticos para monitorar a degradação do polímero.

Estudar a liberação de zinco dentro do canal dentário com o passar dos anos para verificar a possível perda de massa referente ao percentual de ZnO , componente majoritário dos cones.

Avaliar a qualidade da composição de oito marcas de cones de guta-percha comercializadas no mercado brasileiro.

3.1. Materiais utilizados

Amostras de cones de guta-percha de diferentes marcas comerciais (Analytic®, Dentsply®, Diadent®, Endpoint®, Konne®, Meta®, Obtura®, Odous®, Tanari® e Ultimate®). Os dados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Cones de guta-percha tamanho médio selecionado para o estudo.

Marcas dos cones	Fabricantes
Analytic®	Analytic Endodontics, Orange, CA, USA.
Dentsply®	Dentsply Ind. e Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil.
Dentsply 0,04®	Dentsply Ind. e Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil.
Dentsply 0,06®	Dentsply Ind. e Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil.
Dentsply FM®	Dentsply Ind. e Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil.
Dentsply TP®	Dentsply Ind. e Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil.
Diadent®	DiaDent Group International Inc. Korea.
Endpoint®	Endpoint Ind. E Com. Ltda., Paraíba do Sul, RJ, Brasil
Konne®	Konne Ind. e Com. de Mat. Odontol. Belo Horizonte, MG, Brasil.
Meta®	Meta Dental Co. Korea.
Obtura Sparta®	Precise Dental Internacional S.A. Jalisco, México.
Odous®	Odus Indústria e Comércio de Materiais Odontológicos, Belo Horizonte, MG, Brasil.
Tanari®	Tanariman, Ind. Ltda, Macapuru, AM, Brasil.
Ultimate®	Ultimate Dental. Korea.

*Todos os cones de guta-percha foram utilizados dentro do prazo de validade bem como a guta-percha isolada dos mesmos.

* Após a data de validade foram adquiridos novos cones com as mesmas especificações, embora de lotes diferentes.

* Para a marca Dentsply as diferentes especificações tais como: 0,04; 0,06; FM e TP significam as diferentes conicidades (diâmetros dos cones).

3.1.1. Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes foram provenientes da Reagen, da Merck e da Synth, com grau de pureza de aproximadamente 99%. Os solventes empregados foram acetona, clorofórmio e tolueno.

3.2.1. Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (Philips MDR Pro, Eindhoven, Holanda) foi utilizada para identificar a presença de compostos como o óxido de zinco e sulfato de bário, além de outros sulfatos metálicos, quando necessário. Foi realizada com um gerador de 40kV e 20mA, utilizando tudo de cobre. Cada amostra foi analisada separadamente, para se obter gráficos individualizados dos compostos encontrados, como óxido de zinco e sulfato de bário.

3.2.2. Microanálise de Raios-X por Espectrometria de Energia Dispersiva

A análise qualitativa da presença de íons metálicos como o bário e zinco nos cones utilizados foi realizada utilizando Microanálise de Raios-X por Espectrometria de Energia Dispersiva. As amostras foram montadas em suportes de alumínio (stubs), revestidas em carbono, acopladas ao interior do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (DSM-940A, Carl Ziess, Jena, Alemanha) com sistema de ligação 3.34 série 300 com detector Si (Li) e analisadas em aumento de 1000X.

3.2.3. Microanálise Elementar

A análise quantitativa dos elementos químicos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foi executada utilizando-se o equipamento CHNS/O Carlo Erba microanalyser, modelo 1110 (Carlo Erba, Rodano, Itália), com detector de condutividade térmica e tubo de combustão de cobre metálico. A temperatura de combustão da amostra foi de 1000°C, sob atmosfera de O₂. O gás de arraste foi o Hélio e a coluna cromatográfica empacotada com sílica.

Foram utilizadas amostras de aproximadamente 40 mg, que foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 25 a 70°C com taxa de aquecimento de 1°C/min, seguido de um rápido aquecimento até 130°C, na razão de 50°C/min. Logo depois de rapidamente resfriadas, à temperatura ambiente com N₂ líquido, as amostras foram então aquecidas a 70°C em uma segunda corrida com taxa de aquecimento de 1°C/min. A metodologia utilizada foi a de Combe e col. (2001). Para as medidas foi utilizado equipamento DSC-50 da Shimadzu Corporation, em atmosfera de nitrogênio.

3.2.5. Cones de guta-percha removidos de canais dentários com diferentes anos de obturação

A remoção dos cones dentários foi realizada de forma mecânica sem utilização de solventes durante o retratamento dos canais. Foram utilizadas mais de 60 amostras de canais dentários. O trabalho foi aprovado pelo Comitê de Ética (**COÉTICA, parecer 090/2005 em anexo**) da Universidade de Fortaleza (UNIFOR), CE, Brasil, aprovando o protocolo de colheita do material de canais radiculares *in vivo* para a execução deste estudo.

Dando continuidade ao estudo com o objetivo de observar o efeito da degradação no polímero, em presença de microrganismos foram selecionados 36 pacientes, com dentes apresentando ou não lesões periapicais (infecção), com indicações protéticas de retratamento endodôntico, que fazia parte do banco de pacientes atendidos no Curso de Odontologia da Universidade de Fortaleza. Detalhes sobre a história médica e dental foram obtidos diretamente com os pacientes. O projeto deste estudo *in vivo* foi encaminhado também ao Comitê de Ética da Universidade de Fortaleza, o qual aprovou o protocolo de estudo. Vale ressaltar que dentes que apresentavam restaurações deficientes (restaurações permanentes com sinais clínicos de infiltração, cárie

trada) foram descartados no primeiro momento

3.2.6. Purificação do poli(1,4-*trans*-isopreno) (guta-percha)

O látex coagulado da gutapercha proveniente da região da Amazônia foi purificado através da dissolução do mesmo em clorofórmio e precipitação em acetona, tendo um rendimento de aproximadamente 90% em massa. O poliisopreno foi conservado em baixa temperatura ($\sim -10^{\circ}\text{C}$).

3.2.7. Preparação dos filmes a partir da gutapercha purificada

Partindo do poli(1,4-*trans*-isopreno), purificado, foram preparados filmes em presença de 3% de cera, obtida através da separação dos componentes dos cones (Fig. 3), e em ausência e presença de óxido de zinco e sulfato de bário, sendo estes sais misturados juntamente com o polímero numa relação m/m de 10%. A solução obtida após a mistura de cada um destes aditivos separadamente com o poliisopreno em clorofórmio foi homogeneizada sob agitação por um tempo de aproximadamente 24 horas. Os filmes foram preparados por evaporação da solução do polímero (4g/dL em CHCl_3) sobre película de Teflon. A evaporação foi realizada durante 24h à temperatura ambiente, para garantir que todo o solvente (CHCl_3) fosse eliminado. Os filmes foram preparados com espessura de 50-60 μm e utilizados posteriormente no estudo da termooxidação. As amostras referentes à termooxidação foram realizadas em triplicata.

3.2.8. Determinação da espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi determinada através de um micrômetro da Mitutoyo e confirmada por absorção na região do infravermelho pelo acompanhamento da banda correspondente ao grupamento CH_2 (referente à banda em 1448 cm^{-1}), usada como padrão interno para a determinação

bandas de formação de hidroperóxidos e de ligação dupla (Hasma e Othman, 1990; Bikiaris, Prinos e Panayiotou, 1997).

A espessura dos filmes é um fator preponderante no que diz respeito à determinação do tempo de indução e das constantes de velocidade da reação térmica. Uma curva de calibração foi obtida a partir da absorvância dos filmes de guta-percha purificada, por espectroscopia de infravermelho, mostrada na Figura 4. Filmes de diversas espessuras determinadas com o emprego de um micrômetro e verificado o correspondente valor da absorvância da banda representativa do grupamento CH_2 (1440 cm^{-1}). Verificou-se que os filmes de guta-percha com espessura entre 30 e 60 μm , a absorvância em 1448 cm^{-1} segue um comportamento linear, assim como o verificado para o poli(1,4-*cis*-isopreno) (Almeida Neto, 2003, Almeida Rodrigues, 2006). O método não é sensível para uma espessura abaixo de 30 e acima de 60 μm .

Neste trabalho foi usado um valor da absorvância do referido pico entre 1,1 e 1,5, que corresponde uma espessura do filme de $50 \pm 5 \mu\text{m}$.

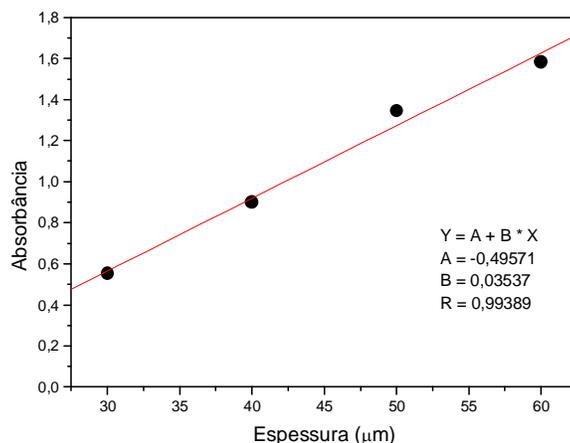


Figura 4. Curva de calibração para determinação da espessura dos filmes de poli(1,4-*trans*-isopreno)

Os filmes de guta-percha na presença e ausência de aditivos foram aquecidos numa estufa Model-19 (Thelco), à temperatura constante de $140 \pm 1^\circ\text{C}$ e em ar atmosférico, por tempos variados.

3.2.10. *Isolamento da guta-percha a partir dos cones utilizando o método de Friedman com modificações (Gurgel-Filho e col. 2003).*

A Figura 5 apresenta o fluxograma da separação dos componentes dos cones de guta-percha utilizados em nosso trabalho.

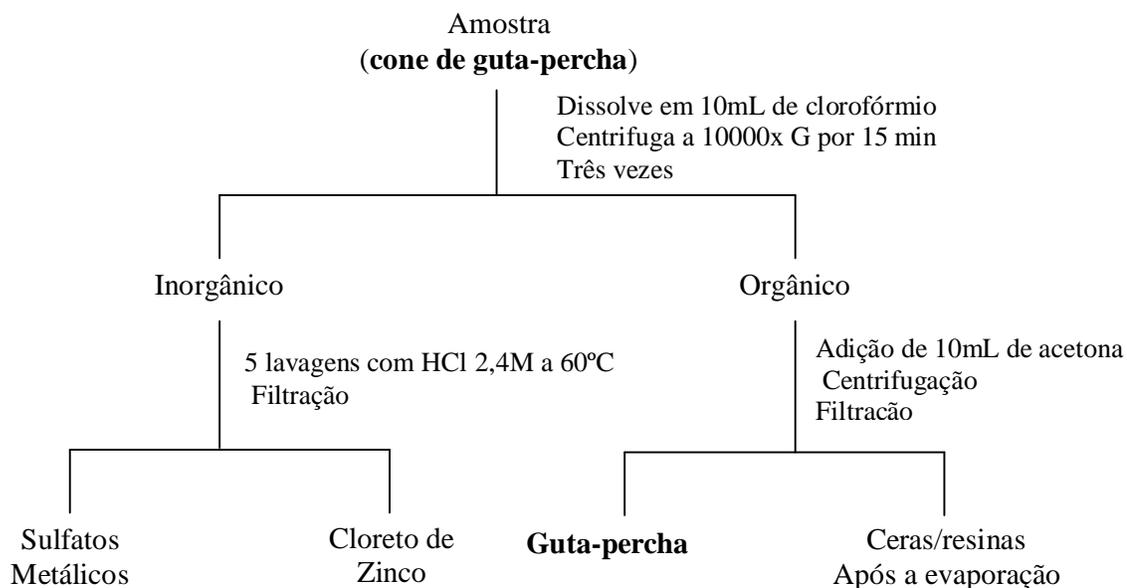


Figura 5. Fluxograma de separação dos componentes dos cones de guta-percha

3.2.11 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)*

A guta-percha isolada dos cones foi analisada na forma de filmes depositados em janelas de KBr e expostos à temperatura de 140°C , em tempos variados de aquecimento. As amostras de guta-percha extraídas

diferentes anos de obturação foram analisadas por evaporação do solvente a partir de soluções em clorofórmio sobre janela de KBr. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados em um equipamento Shimadzu FTIR-8300.

3.2.12 Cinética de oxidação

O estudo cinético da degradação térmica da guta-percha, na ausência e presença dos aditivos, foi monitorado por espectroscopia na região do infravermelho através do acompanhamento da absorbância relativa das bandas em 3430 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} e 802 cm^{-1} (Tiganis e col., 2002; Santos, Suarez e Rubim, 2005).

A partir dos espectros de infravermelho obtidos para a guta-percha nos vários tempos de aquecimento, foi realizado o estudo cinético da reação (Ng, 1960). As amostras referentes à termooxidação foram realizadas em triplicata.

3.2.13. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar média do polímero guta-percha extraído dos cones utilizados em canais dentários com diferentes anos de obturação (2, 7, 10, 11, 12, 15, 18, 20 e 30 anos) foi estimada através da cromatografia de permeação em gel (GPC), um total de 96 amostras foram utilizadas. Utilizou-se um sistema cromatográfico tipo HPLC da Shimadzu, constituído de uma bomba modelo LC-10AD funcionando isocriticamente com um detector de índice de refração modelo RID-6A, ambos da Shimadzu. Dois lotes de amostras foram analisadas separadamente. As soluções dos padrões de poliestireno bem como as amostras foram filtradas em membranas de teflon com porosidade de $0,50\text{ }\mu\text{m}$, proveniente da Aldrich. Todos os padrões foram injetados em alíquotas de $50\text{ }\mu\text{L}$. Foram empregadas uma pré-coluna e duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5 e 5U com $7,80\text{ x }50\text{ mm}$ e $7,8\text{ x }300\text{ mm}$, respectivamente, ambas empacotadas com o copolímero

/B). A fase móvel empregada foi o tolueno com volume injetado de amostra foi de 50 μL . A curva de calibração foi construída utilizando padrões de poliestireno (Shodex-Showa denko), com as seguintes características: $c = 0,10\%$ ($\bar{M}_w = 1,13 \times 10^3$; $\bar{M}_w = 2,96 \times 10^3$ g/mol), $c = 0,08\%$ ($\bar{M}_w = 2,85 \times 10^4$; $\bar{M}_w = 6,60 \times 10^4$; $\bar{M}_w = 1,72 \times 10^5$; $\bar{M}_w = 5,65 \times 10^5$ g/mol), $c = 0,05\%$ ($\bar{M}_w = 1,01 \times 10^6$; $\bar{M}_w = 2,16 \times 10^6$ g/mol).

3.2.14 *Análise por espectroscopia de absorção atômica*

3.2.14.a. *Abertura das amostras de cones extraídos de canais dentários através de digestão ácida* (Valérie, Clare, 2002; Tuncel, Yenisoy-Karakas e Dogangun, 2004).

Aproximadamente 10 mg de amostra de cones extraídos dos canais dentários de vários pacientes com diferentes anos de obturação (3 a 20 anos) foram pesadas e misturadas a 3 mL de água régia invertida (3mL de HNO_3 + 2 mL de HCl) somados a 2 mL de HF e colocados em frascos de teflon hermeticamente fechados. A digestão ocorreu por 4 h para alcançar a completa dissolução a uma temperatura de $120 \pm 10^\circ\text{C}$ em um forno. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e diluídas a 10 mL com água deionizada.

3.2.14.b. *Preparo dos padrões e curva de calibração*

Após a abertura das amostras por digestão ácida, uma solução estoque de Zn (Titrisol – Merck) 1000 mg/L foi preparada em água purificada pelo sistema Milli-Q. Em seguida, soluções padrão de concentrações variando de 1,0 a 5,0 mg/L (em pH=1) foram preparadas por diluição da solução estoque. A curva de calibração foi obtida pelo método do padrão externo, onde o coeficiente de correlação foi próximo a unidade ($R = 0,998$).

previamente diluídas com água Milli-Q em (00) e analisadas nas mesmas condições estabelecidas para os padrões.

Todas as leituras referentes ao íon metálico (Zn^{+2}) foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica com chama (modelo GBC 933 PLUS), equipado com uma lâmpada de catodo oco.

3.2.15. Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A liberação de cátions metálicos foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-EAS) com detecção simultânea e configuração axial (Spectro Cirosccd-Spectro Analytical Instruments). As soluções padrão multielementares foram preparadas em tubos de Falcon a partir de solução padrão dos elementos Cálcio, Magnésio, Potássio, Sódio, Silício, Alumínio, Titânio, Bismuto, Vanádio, Cádmio, Cobre, Zinco, Ferro, Chumbo e Fósforo. A amostra a ser analisada foi preparada com 15 cones previamente pesados ($m_{total} = 0,9524$ g). Em seguida essa amostra foi colocada em 15 mL de água Milli-Q por 60 dias. As soluções padrão e amostra foram injetadas no sistema, operando sob uma potência da fonte de radiofrequência de 1350 W, usando argônio como gás nebulizador, gás gerador do plasma e como gás de resfriamento, com vazões de 0,8 L/min, 1,8 L/min e 15,0 L/min, respectivamente. Através do programa WinLab32, foi possível quantificar os elementos presentes na amostra.

Resonância nuclear (RMN)

A degradação da guta-percha extraída de canais dentários com 15 anos de obturação foi estudada por RMN de ^1H e ^{13}C . As amostras utilizadas para as análises foram a guta-percha pura e guta-percha retiradas de canais dentários de pacientes com 15 anos de obturação com e sem contaminação (exposta a cavidade bucal). Os espectros foram obtidos em equipamento Brucker Avance 500 MHz, com transformada de Fourier, funcionando a 125,7 MHz para ^{13}C . As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado. O padrão utilizado foi TMS.

3.2.17. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em equipamento TGA-50 da Shimadzu Corporation em atmosfera de N_2 . Aproximadamente 10 mg das amostras foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 25 a 800°C em uma razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de 50 mL/min de N_2 , utilizando cadinho de alumínio.

4.1. Caracterização de oito marcas de cones de guta-percha disponíveis no mercado brasileiro

4.1.1. Identificação e quantificação dos constituintes orgânicos e inorgânicos dos cones de guta-percha segundo a metodologia de Friedman e col.(1977), com modificações.

A composição química dos cones de guta-percha pode ser de fundamental importância para o sucesso de um tratamento endodôntico, uma vez que seus componentes, tais como: guta-percha, óxido de zinco, sulfato de bário e ceras ou resinas tem cada um suas respectivas qualidades. A guta-percha, por exemplo, ainda hoje é considerado o melhor material para o preenchimento da raiz de canal, independente da técnica aplicada (Schilder, 1967; Gutmann, Witherspoon, 2002 e De Deus e col., 2002). O óxido de zinco é também responsável pela atividade antibacteriana dos cones de guta-percha (Moorer, 2004), ele também fornece propriedade de ser radiopaco além do sulfato de bário (Spangberg, 2002). O sulfato de bário tem como função dar radiopacidade (proporciona imagem radiográfica nítida e homogênea) ao material (Marciano e Michalesco, 1989). Já o aditivo, como ceras ou resinas, pode ser utilizado para facilitar uma maior agregação da borracha com a parte inorgânica, uma vez que os cones são manufaturados manualmente.

O objetivo deste estudo foi determinar a composição química de oito marcas de cones de guta-percha disponíveis no mercado brasileiro de 2004 a 2007: Konne, Tanari, Endopoint, Odous, Dentsply 0,04, Dentsply 0,06, Dentsply TP e Dentsply FM.

Os dados referentes à composição química das oito marcas de cones nacionais são mostrados na Tabela 4.

padrão (SD) das porcentagens em massa das
inorgânicas dos cones de guta-percha.

Cones de guta-percha	Guta-percha^a (Média ± SD)	Ceras/resinas^b (Média ± SD)	Sulfato de Bário^c (Média ± SD)	Óxido de zinco^d (Média ± SD)
Konne	17,6 ± 0,3	2,5 ± 0,4	0,0	79,9 ± 0,1
Tanari	15,2 ± 0,3	2,9 ± 0,1	0,0	81,9 ± 0,1
Endpoint	16,7 ± 0,2	2,0 ± 0,4	0,0	81,3 ± 0,4
Odous	18,8 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,0	79,7 ± 0,3
Dentsply 0,04	15,7 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,2	77,9 ± 0,1
Dentsply 0,06	16,6 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,8 ± 0,6	78,2 ± 0,1
Dentsply TP	21,6 ± 0,2	4,0 ± 0,4	4,6 ± 0,3	69,8 ± 0,2
Dentsply FM	16,3 ± 0,2	10,4 ± 0,1	1,4 ± 0,0	72,6 ± 0,7

^a Obtido por precipitação com acetona; ^b obtido por evaporação; ^c Obtido por análise elementar.

^d Obtido por (peso do cone de guta-percha . peso da guta-percha + peso das ceras/resinas + peso do sulfato de bário)

Os dados acima revelaram que o óxido de zinco é o componente majoritário e que está presente em todas as amostras analisadas. O sulfato de bário não foi encontrado nas marcas (Konne, Tanari, Endpoint e Odous) (Tabela 4). Os cones Dentsply FM e Dentsply TP apresentaram frações orgânicas superiores em relação aos demais cones analisados ($p=0,0003$). A quantidade de $BaSO_4$ aumenta na seguinte proporção para os cones da marca Dentsply: TP > 0,04 > 0,06 > FM respectivamente. Analisando-se as composições dos cones, nota-se que o cone Dentsply FM apresentou elevada porcentagem de ceras/resinas (10,4%) ($p=0,0003$), enquanto que o cone Dentsply TP apresentou porcentagem superior de guta-percha (21,6%) ($p=0,0003$) em relação aos demais cones analisados. A porcentagem de guta-percha está na mesma faixa de outras marcas estudadas anteriormente por outros autores e esses dados estão de acordo com a composição de outras marcas previamente analisadas (Friedman e col., 1977 ; Marciano, Michalesco, 1989 e Gurgel-Filho e col., 2003) (Tabela 5).

os resultados obtidos por diferentes autores

Guta-percha	Ceras ou resinas	Fração Orgânica	BaSO ₄	ZnO	Fração Inorgânica	Referência
18,9-21,8	1,0-4,1	22,7-23,8	1,1-17,3	59,1-75,3	75,3-76,9	Friedman e col., 1977 ^a
-	-	17,7-45,7	3,2-31,2	36,6-74,6	54,3-82,3	Marciano, Michalesco, 1989 ^b
14,5-20,4	1,2-3,1	15,7-22,4	0,0-11,4	66,6-84,3	77,6-84,3	Gurgel-Filho e col., 2003 ^c
15,2-21,6	1,5-0,4	18,1-26,7	0,0-4,6	69,8-81,9	73,3-81,9	Presente Trabalho ^d

^a Foram estudadas cinco marcas comerciais (Premier, Mynol, Indian Head, Dent-O-Lux, Tempyte); ^b Foram estudadas dez marcas comerciais (Mynol, Hygenic, Roeko, DeTrey, Becht, Septodont, Medico-Dentaire, IFKER, SPAD e Endoset); ^c Foram estudadas cinco marcas comerciais (Analytic, Konne, Obtura, Tanari e Dentsply); ^d Foram estudadas oito marcas comerciais (Konne, Tanari, Endopoint, Oduos, Dentsply 0,04, Dentsply 0,06, Dentsply TP e Dentsply FM)

4.1.2. Determinação dos elementos presentes nos cones de guta-percha

4.1.2.1 Raios-X dos cones de guta-percha

Para confirmar a presença de óxido de zinco e sulfato de bário nas amostras foram realizadas análises de raios-X e EDX. Os difratogramas revelaram qualitativamente óxido de zinco em todas as amostras e restringiu a presença de sulfato de bário apenas nas marcas Konne, Tanari, Endopoint e Odus. A Figura 6 mostra os difratogramas das amostras Endopoint e Dentsply 0,04 mostrando a presença e a ausência de zinco e sulfato de bário, respectivamente, através de raias específicas para a presença de sulfatos metálicos e de óxido de zinco.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

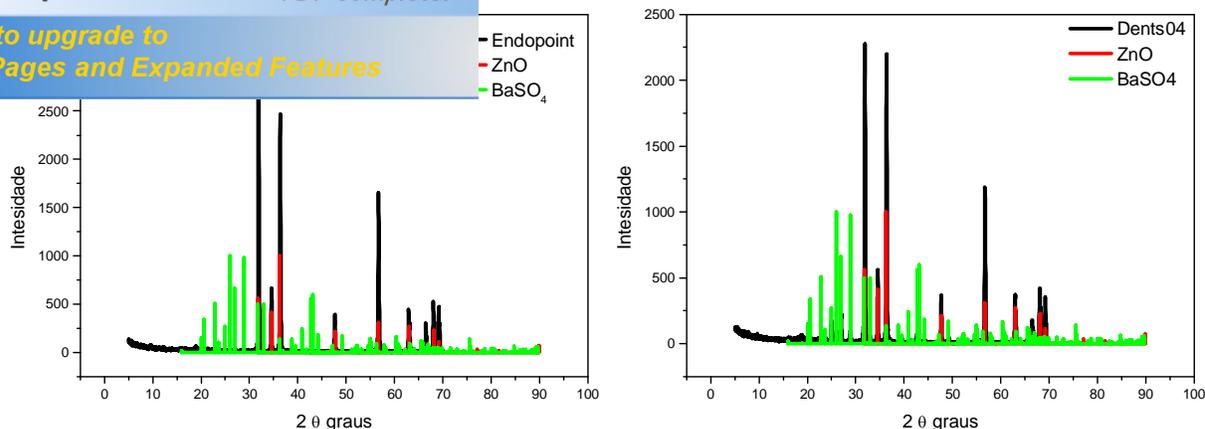


Figura 6. Análise de difração de raios-X para os cones das marcas Endpoint e Dentsply 0,04.

4.1.3 Microanálise de raios-X por espectrometria de energia dispersa

Cones de guta-percha foram analisados por microanálise de raios-X (EDX) com objetivo de se identificar possíveis elementos em sua composição. Os resultados dessas análises associados aos resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. A análise de EDX determinada por energia dispersiva de raios-X de oito diferentes marcas comerciais de cones de guta-percha.

Marcas	Co	P	Si	S	Ba	Fe	Ti	As	Ru	Zn	O
Konne®			x				x			X	X
Tanari®			x							X	X
Endpoint®		X	x				x			X	X
Odous®						x				X	X
Dentsply 0,04®			x	x	x		x			X	X
Dentsply 0,06®			x	x	x		x			X	X
Denstply TP®	x	X	x	x	x			x	x	X	X
Dentsply FM®	x		x	x	x		x	x		X	X

x = menor concentração; X = maior concentração.

raios-X por EDX forneceu uma visão geral complementar dos cones de guta-percha. A análise revelou o zinco e o oxigênio como elementos principais em todas as marcas. Pequenas quantidades de Co, P, Si, Ti, As, S, Ba, Ru e Fe foram também detectadas.

Geralmente ZnO e BaSO₄ são adicionados aos cones para possibilitar uma maior radiopacidade (característica que impede ondas de raios-X atravessarem o material tornando-o opaco). No entanto, nem bário nem enxofre foram detectados nas marcas Konne, Tanari, Endpoint e Odous.

Segundo Feldmann e Nyborg (1962), a freqüente observação de silício nos cones parece confirmar a suposição de que zinco não está presente somente como óxido de zinco, mas também como silicato de zinco. Já a presença de titânio, provavelmente como óxido, pode cumprir a exigência técnica no processo mecânico dos cones quando submetidos à compressão no tratamento endodôntico (Moller e Orstavik, 1984), uma vez que os cones após terem sido colocados nos canais são submetidos à compressão manual pelo dentista.

A ocorrência ocasional de pequenas quantidades de ferro, cobalto, arsênio, fósforo e rutênio podem ser explicada devido à impureza proveniente do óxido de zinco ou de outros sais de metais adicionados durante o processo de fabricação dos cones de guta-percha (Moller e Orstavik, 1984).

As implicações biológicas da presença desses metais parecem insignificantes. Muitos sais de bário são completamente tóxicos, mas sua toxicidade depende de sua solubilidade (Brauer, 1979). Sulfato de bário é apenas ligeiramente solúvel em água ($K_{ps} \text{ Ba} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) e em ácidos diluídos e deve, desta forma, exercer pouca influência nos tecidos. Titânio parece não ter significativamente efeitos tóxicos e irritantes nos tecidos (Williams, 1981). A presença de arsênio possivelmente não tem efeito tóxico tendo em vista que a ingestão do mesmo só terá efeito maléfico para o organismo acima de 100 mg (LAQM, 2007) o que não é o caso para o arsênio no cone, pois ele é encontrado apenas como traços.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

fotos de duas amostras Tanari e Denstply TP mostrando a presença e ausência de bário.

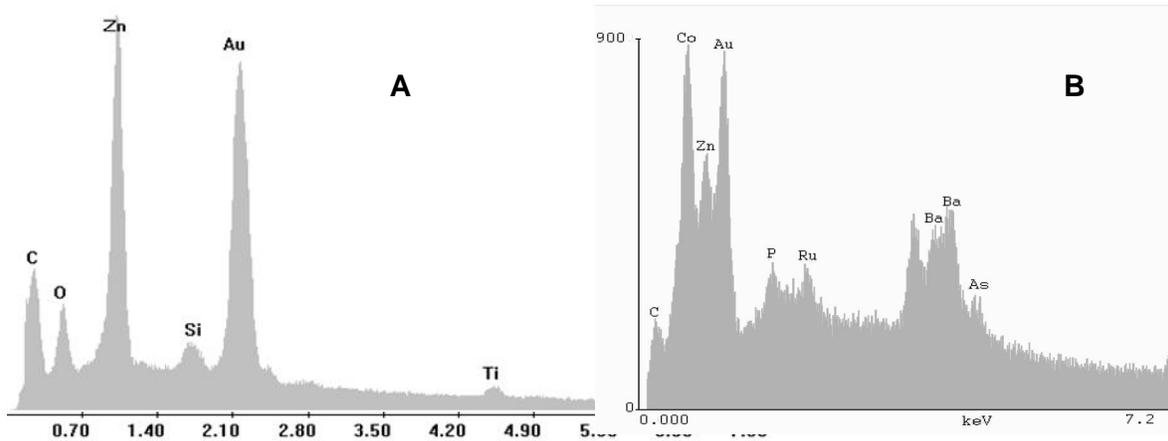


Figura 7. Espectro de EDX de duas marcas de cones de guta-percha (Tanari (A) e Denstply (B)).

4.1.4. Análise elementar dos cones de guta-percha

Para confirmar os resultados de raios-X, em relação a presença de enxofre, bem como para quantificá-lo, foi realizado a microanálise nos cones de guta-percha, a Tabela 7 apresenta os dados da microanálise das amostras estudadas

... dias dos componentes identificados nos cones de guta-percha de acordo com a microanálise elementar.

Guta-percha	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Enxofre
Konne	0,23	18,12	2,54	0
Tanari	0,34	15,43	2,23	0
Endpoint	0,32	16,34	2,85	0
Odous	0,35	17,43	2,73	0
Dentsply 0.04	0,27	16,52	2,61	1,49
Dentsply 0.06	0,47	16,65	2,52	1,40
Dentsply TP	0,52	25,02	3,82	1,54
Dentsply FM	0,35	25,11	3,86	1,47

Os dados obtidos confirmam a presença de enxofre nos cones da Dentsply, reforçando os resultados de EDX e de difração de raios-X. O teor de sulfato de bário foi determinado diretamente pelo teor de enxofre utilizando a equação 25.

$$\% BaSO_4 = \% S \times \left(\frac{\text{massa molar do } BaSO_4}{\text{massa atômica do S}} \right) = \% S \times 7,28 \quad \text{Equação 25}$$

Estudos já realizados por Silva Jr (2003) e Gurgel-Filho e col., (2003), sobre a composição dos cones de guta-percha de diferentes marcas revelaram que existe uma grande heterogeneidade em suas composições químicas quando considerada suas procedências, ou seja, se nacionais ou estrangeiras. Os dados obtidos também revelaram grande heterogeneidade entre as marcas de mesma origem estudadas. Vale ressaltar que as percentagens individuais dos componentes dos cones variam de acordo com cada fabricante e que essas variações, dentro de sua composição, podem influenciar em suas propriedades físicas e até mesmo em seu efeito biológico (Tagger e Gold, 1988). Segundo Silva e Costa, a incorporação de

Guta-percha tem como objetivo melhorar as propriedades, tais como, dureza, radiopacidade, flexibilidade e estabilidade dimensional, facilitando seu uso na obturação de canais (Silva e Costa, 2004).

Dureza, fragilidade, resistência à tensão e radiopacidade têm sido mostrados depender primariamente das proporções dos componentes orgânicos (guta-percha e ceras/resinas) e inorgânicos (óxido de zinco e sulfatos metálicos) (De Deus, 1975, Friedman e col., 1977; Gurgel-Filho e col., 2003), e também no escoamento, plasticidade, alongação, resistência à tensão inerente e comportamento térmico (Friedman e col., 1977; Gutmann e Witherspoon, 2002; Tagger e Gold, 1988). Os cones tornam-se mais rígidos com concentrações altas de componentes inorgânicos e baixa percentagem de gutapercha (Schilder, Goodman e Aldrich, 1974) fazendo com que a técnica de preenchimento convencional (condensação lateral) torne-se mais fácil. Os cones devem apresentar pelo menos 17% de gutapercha e não mais de 3% da cera/resina (Dentsply FM e Dentsply TP, $10,4 \pm 0,11$ e $4,0 \pm 0,36$ respectivamente), permitindo um bom comportamento térmico durante o preenchimento da raiz do canal (Maniglia e col., 2005).

4.1.5. Análise térmica por DSC

De acordo com Gutmann, Witherspoon (2002), um dos critérios mais importantes para o sucesso no tratamento endodôntico é a estabilidade tridimensional do material de preenchimento do canal. Desde que Schilder (1967), divulgou a técnica de condensação vertical a quente, os números de técnicas clínicas de colocação da gutapercha nessa condição têm se desenvolvido. Alguns estudos têm relatado as propriedades térmicas dos cones de gutapercha (Marciano e Michalesco, 1989; Schilder, Goodman e Aldrich, 1974; Tay e col., 2005) e mostrado que as mudanças em sua forma cristalográfica pode conduzir a mudanças volumétricas irreversíveis (Combe, Cohen e Cummings, 2001).

é naturalmente na forma alfa (Shilder e Goodman e Aldrich, 1974). As transformações cristalinas ocorrem na estrutura do polímero durante a manipulação térmica fazendo com que passe da forma beta para a forma alfa, e da forma alfa para a forma amorfa (Goodman, Shilder e Aldrich, 1974). As formas cristalinas diferem somente em sua distância molecular de repetição e em sua geometria ao redor da ligação simples (Shilder e Goodman e Aldrich, 1974; Silva Jr, 2006).

Para confirmar essas transições de fase cristalina foram realizadas as análises de DSC segundo a metodologia descrita por Combe e col. (2001). A primeira corrida tem como objetivo identificar as transições cristalinas de β para α que podem ocorrer em torno de 43 e 49°C e de alfa para amorfa que ocorre, entre 53 e 59°C (Shilder e Goodman e Aldrich, 1974). Um resfriamento brusco com nitrogênio é realizado no material em análise até atingir temperatura ambiente. O resfriamento rápido é realizado com o objetivo de transformar o material que está na forma amorfa para a forma beta segundo Goodman e col. (1974). O aquecimento novamente a 70 °C é realizado para observar as mudanças cristalinas ocorridas.

A Figura 8A mostra a curva de DSC da guta-percha pura (polímero) obtida da região da Amazônia, a qual apresenta um único pico endotérmico com máximo em 51,5°C no aquecimento de 25 a 70°C (1ª corrida). Este pico é característico de uma transição de alfa para amorfo. Resfriamento do material fundido com N₂ líquido e posterior aquecimento (2ª corrida) resulta em uma transição endotérmica com pico em 50,9°C característico de uma transição de β para amorfo como mostra a Figura 8B. A transição em temperaturas mais baixas foi reportada por Bunn (1942) e Goodman e col. (1974).

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

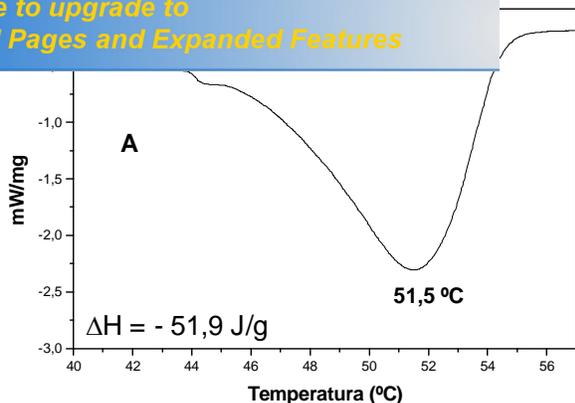


Figura 8A. Curva DSC da guta-percha em N_2 a taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (primeira corrida).

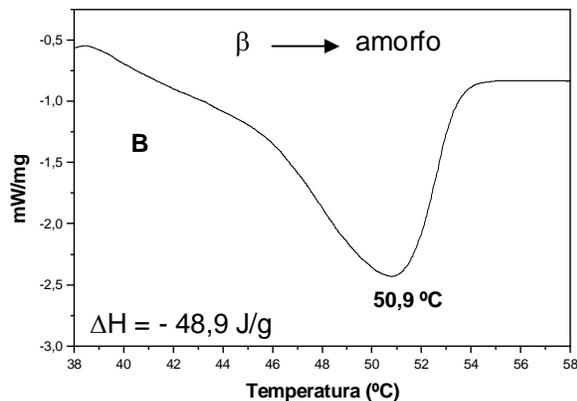


Figura 8B. Curva DSC da guta-percha em N_2 a taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (segunda corrida).

Schilder e col. (1974) mostraram que quando a guta-percha bruta (sem nenhum tratamento) era aquecida, um único pico a 56°C era observado, sugerindo que o material está na forma cristalina α , resultando assim em uma única transição de α para amorfo. Após resfriamento com N_2 , o segundo aquecimento fornece dois picos endotérmicos característicos das transições beta para alfa ($48,3$ e $48,1^\circ\text{C}$) e de alfa para amorfo ($59,1$ e $57,7^\circ\text{C}$).

A Tabela 8 apresenta as temperaturas dos picos endotérmicos resultantes do aquecimento de cones de guta-percha de oito marcas comerciais diferentes, considerando o primeiro e segundo aquecimentos (1^a e 2^a corrida respectivamente).

°C) de ocorrência dos picos endotérmicos da
sobre as marcas comerciais de guta-percha

Marcas	1ª Corrida		2ª Corrida		TGA (resíduo)
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	
Konne	51,7	61,1	51,8	-	79,7
Tanari	50,7	59,9	51,3	-	81,5
Endopint	51,5	60,5	60,8	-	79,8
Odous	51,3	60,9	51,6	60,3	81,1
Dentsply 0,04	-	62,3	-	61,8	79,9
Dentsply 0,06	-	61,7	-	61,7	81,6
Dentsply TP	48,6	61,0	50,0	-	69,7
Denstply FM	55,7	60,0	50,0	60,2	69,7

Na primeira corrida os cones das marcas Konne, Tanari, Endpoint, Odous, Dentsply TP, e Denstply FM apresentaram curvas de DSC características da presença de beta guta-percha, onde dois picos endotérmicos estão presentes. O primeiro pico, registrado no intervalo de temperatura de 48,6 a 55,7°C é característico da transformação da estrutura beta para alfa e o segundo é representativo de mudança da forma cristalina alfa para amorfa, que ocorre entre 59,9 e 62,3°C. O aquecimento, após resfriamento com N₂ resultou em um único pico característico da transformação de beta para alfa ou de alfa para amorfo. Esse tipo de comportamento é reportado na literatura para vários cones (Shilder, Goodman e Aldrich, 1974; Combe, Cohen e Cummings, 2001). Essas transições cristalinas podem ser atribuídas ao fato de que o aquecimento e rápido resfriamento dos cones na primeira corrida deve ter transformado o material para a forma beta. Combe e col. (2001), também sugerem que este comportamento ocorre devido a presença de óxido de zinco, sulfato de bário e ceras no material, visto que quando as pastilhas de beta guta-percha são aquecidas elas também apresentam dois picos endotérmicos sem muita alteração nas temperaturas de máximo dos picos.

Resposta diferenciada foi observada para as marcas Dentsply 0,04® e Denstply 0,06® com o registro de apenas um pico em 62,3 e 61,7°C, respectivamente, provavelmente devido a transformação da forma cristalina α para amorfo, similar ao observado na amostra do polímero

diferença entre as temperaturas dos cones em
ve-se a incorporação dos aditivos aos cones de
guta-percha.

Diversos estudos vêm tentando relacionar os tratamentos térmicos às transições conformacionais sofrida pela gutapercha através da calorimetria exploratória diferencial têm sido divulgados.

Utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) Marciano e Michalesco, 1989 estimaram a faixa térmica para a plastificação dos cones de gutapercha, o qual foi determinado ser aproximadamente entre 40 e 60°C. Na terapia endodôntica o cone de gutapercha é plastificado com carreador a quente ou por compactação termomecânica, o qual se usado impropriamente pode causar decomposição parcial se o aquecimento gerado exceder a 100°C, de acordo com o índice Merk (Budavari, 1996).

Técnicas de obturação de canal precisam usar um controle de temperatura entre 53 e 59°C permitindo a gutapercha variar da fase beta para a fase alfa, evitando assim a fase amorfa. Em contraste com os dados de Schilder e col. (1974), os resultados de *DSC* indicam que a gutapercha na fase beta começa a mudar para a fase alfa quando o aquecimento atinge a faixa de temperatura de 48,6 a 55,7°C e que o material na fase alfa muda para a fase amorfa quando aquecido entre 60 e 62°C. Não obstante, embora as temperaturas de transição fossem diferentes o comportamento térmico dos materiais foi similar. Um novo ciclo de aquecimento após o resfriamento para as marcas Konne, Tanari, Endpoint e Dentsply TP mostraram resultados que poderiam indicar que a gutapercha amorfa cristaliza na fase alfa e não retorna a fase beta, ou o polímero de gutapercha tem sua estrutura química mudada de tal maneira que se torna cis 1-4 poliisopreno (Gurgel-Filho, 2003), o qual é caracterizado por um pico endotérmico, quando submetido a algum ciclo térmico, como observado para as marcas Dentsply 0,04 e 0,06. Apenas Odous e Dentsply FM demonstraram dois picos endotérmicos em um segundo ciclo de aquecimento, indicado que a fase amorfa cristaliza-se na

use beta. Por outro lado, um ciclo típico acima do comportamento do material.

De acordo com Combe e col. (2001), o reaquecimento produz menos picos endotérmicos. Este ciclo poderia quebrar a cadeia de átomos ligados covalentemente (Friedman e col., 1977), variando a estrutura molecular do polímero guta-percha e suas características quando submetida a um ciclo de aquecimento (Cohen, Combe e Lilley, 1992). Esta ligação, junto com o obstáculo físico natural das cadeias longas, produz propriedades originais e interessantes na maioria das amostras (Combe, Cohen e Cummings, 2001; Friedman e col., 1977; Tay e col., 2005)

A natureza e quantidade de componentes inorgânicos na guta-percha endodôntica influencia fortemente seu comportamento térmico. Estes componentes, entretanto, não permitem um bom controle de suas propriedades mecânicas. De acordo com Marciano e col. (1992), as discrepâncias entre os comportamentos termomecânicos de amostras tratadas termicamente e sem tratamentos térmicos demonstram a importância das propriedades termodinâmica da guta-percha dental, bem como a correlação térmica destes cones com as suas propriedades clínicas.

Os resultados destes estudos mostram que é de fundamental importância, durante as etapas do sistema de preenchimento de canal, a escolha da temperatura ideal para fazer o escoamento do cone de guta-percha. Durante o tratamento clínico, a guta-percha precisa ser derretida sob condições adequadas e controladas assim como não ser permanentemente alterada e/ou perder suas características químicas. O uso de uma fonte de aquecimento não controlada pode aquecer excessivamente a guta-percha, em temperatura próxima de 300°C, causando sua degradação (Shilder, Goodman e Aldrich, 1974). Segundo Mc Cullagh (2000). A fonte de aquecimento precisa ser cuidadosamente usada e o condensador precisa ser aquecido somente por alguns segundos antes de condensar e de cortar o material de obturação; se superaquecidos, danos periodontais podem ocorrer.

is-isopreno), do cone de guta-percha e cones

4.2.1. Degradação térmica da guta-percha extraída dos cones pelo método de Friedman e col., 1977.

Os filmes de guta-percha foram expostos à temperatura de 140°C, em tempos variados e a degradação do polímero observada a partir das frequências características do poli(1,4-*trans*-isopreno). Os processos de degradação incluem mudanças estruturais que podem ser analisadas por FTIR (Tiganis e col., 2002; Santos, Suarez e Rubim, 2005). Os espectros de infravermelho (Figura. 9) mostram a evolução da degradação térmica da guta-percha purificada com o aquecimento. A guta-percha não aquecida, usada como padrão, não apresenta indícios de degradação referentes a bandas de hidroxila OH (3430-3440 cm^{-1}) e carbonila C=O (1720-1730 cm^{-1}) (Figura 9a). O padrão da região 800-860 cm^{-1} no material envelhecido é diferente daquele da guta-percha não envelhecida. A diminuição da intensidade das bandas 880, 860 e 800 cm^{-1} característica da forma cristalina, e a permanência do número de ondas das bandas em 835 e 840 cm^{-1} indicam que durante o envelhecimento o poli(1,4-*trans*-isopreno) torna-se amorfo (Richardson e Sacher, 1953). A formação de produtos oxigenados, ligações cruzadas e clivagem da cadeia principal podem ser responsáveis por reduzir a cristalinidade (Silva Jr e col., 2006). Segundo Silva Jr. (2003), o poli(1,4-*trans*-isopreno) apresenta uma transição característica da forma cristalina alfa para amorfo, que pode ser observada por análise de DSC, pela presença de um único pico endotérmico com máximo em 57,1°C. Essa mudança de cristalinidade no polímero também foi observada por Combe e col. (2001). Essas informações reforçam o comportamento de transição cristalina observado nos espectros de infravermelho.

Outras bandas podem ser observadas, tais como: ν C-H (3040 cm^{-1}), ν C-H(-CH₂ e CH₃) em 2980-2860 cm^{-1} , ν C=C em 1670-1650 cm^{-1} e δ C-H(-CH₂) em 1440 cm^{-1} (Silva Jr, 2003; Tiganis e col., 2002; Santos, Suarez e Rubim, 2005). Durante a oxidação da guta-percha surgem bandas

de hidroxila (ν_{OH} , 3430-3440 cm^{-1}) e também 1730-1720 cm^{-1}) atribuídos à presença de

aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

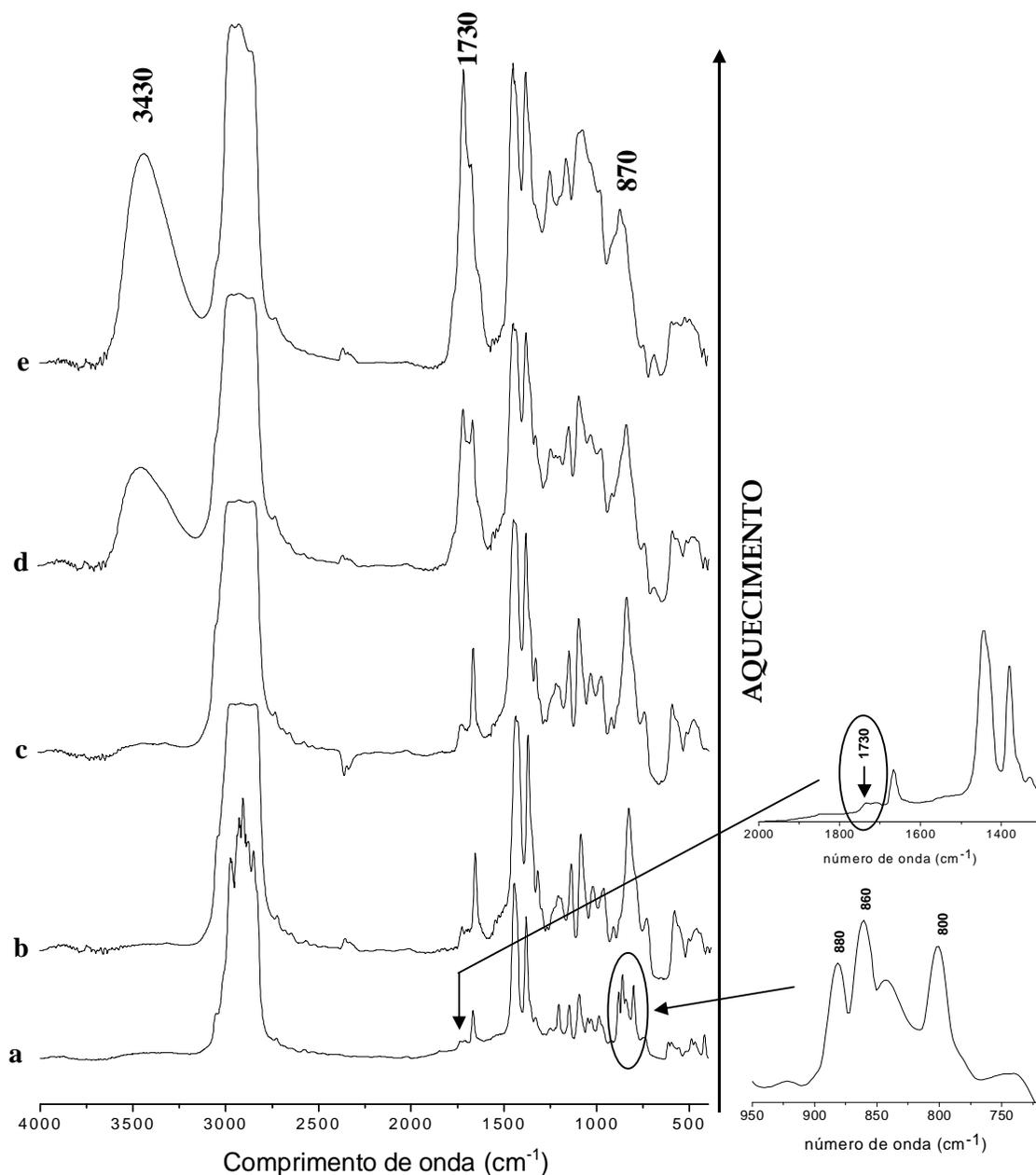


Figura 9. Espectros na região do infravermelho da guta-percha purificada submetida a aquecimento: (a) 0 min; (b) 3 min; (c) 60 min; (d) 120 min; (e) 180 min.

límero, por aquecimento, pode promover a formação de produtos voláteis (Schnabel, 1981; Vasques Cortez, 1998), o que pode causar a diminuição da massa do mesmo. Para verificar tal comportamento foi preparado um filme do poli(1,4-*trans*-isopreno) com espessura de 50 μm e aquecido a 140°C por várias horas. Os dados observados na Figura 10 revelam que existe inicialmente um aumento na massa do filme, o que se deve provavelmente à absorção de oxigênio. Em uma segunda etapa, observa-se uma diminuição na massa de aproximadamente 11,3% decorrente da oxidação da borracha com a formação de produtos voláteis pelo aquecimento. A diminuição de massa pelo aquecimento, observada para o poli(1,4-*trans*-isopreno) não deve ser considerada como o principal fator na degradação do cone de guta-percha, uma vez que a massa do polímero no cone varia de 14 a 20% da massa total do cone (Silva Jr, 2003).

No consultório dentário são praticadas duas formas de obturação de canais, uma por condensação lateral a frio e outra a quente (Schilder, 1967; Weller e col., 1997; Bowman & Baumgartner, 2002; De Deus e col., 2003, Wu e col., 2000). Quando o cone é colocado no canal dentário por uma técnica de aquecimento o mesmo é aquecido a uma temperatura mais baixa que aquela praticada no experimento citado acima, o que não ocasiona uma perda de massa significativa do cone que leve ao surgimento de espaços indesejáveis no interior do canal e conseqüentemente viabilize uma possível infecção por bactérias.

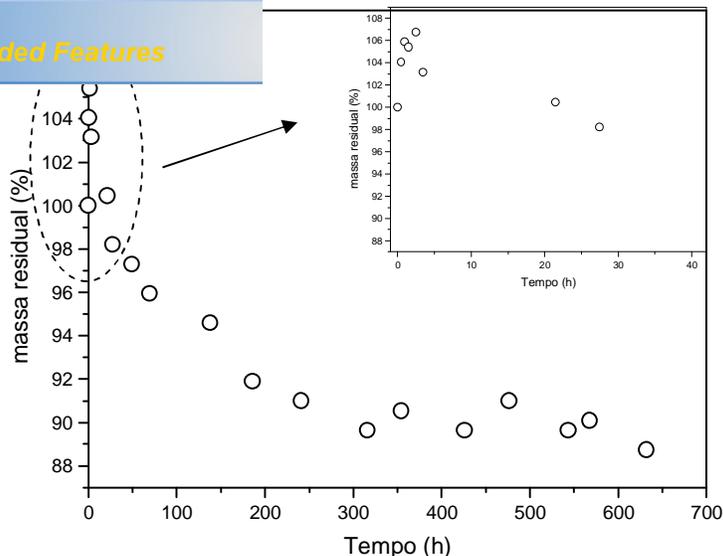


Figura 10. Percentagem de massa residual do filme de gutta-percha aquecido a 140°C por varias horas.

4.2.2. Degradação *in vivo* da gutta-percha extraída dos canais dentários com diversos anos de obturação

As amostras de gutta-percha foram retiradas individualmente de vários pacientes com diferentes anos de obturação. O material foi dissolvido em clorofórmio e centrifugado. A parte orgânica foi depositada em pastilha de KBr. A Figura 11 mostra alguns espectros representativos extraídos dos cones envelhecidos em comparação com o espectro da gutta-percha não degradada. As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 9.

O espectro do poli(1,4-*trans*-isopreno) não modificado mostra bandas características do polímero (Arjunam, Subramanian e Mohan, 2001). Uma absorção não esperada em 1730 cm^{-1} indica que o polímero analisado tem um pequeno grau de oxidação e/ou contém pequena quantidade de proteína. Como citado anteriormente as três importantes regiões que podem ser consideradas após o envelhecimento são: 3440-3420 cm^{-1} atribuída a estiramento OH; 1715-1737 cm^{-1} devido ao estiramento C=O; e 797-881 cm^{-1} atribuídas à deformação =C-H do

. Todos os cones envelhecidos mostraram a $C=O$. Eles, provavelmente, correspondem aos produtos de degradação tais como: álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres ou ésteres; alguns deles presentes na oxidação do poliisopreno (Alam e col., 2000).

O ponto importante é que o processo de envelhecimento inclui oxidação até mesmo em dentes aparentemente bem tratados, no qual não há infiltração coronal ou cáries, que possibilitaria o contato entre a gutapercha e o oxigênio atmosférico da boca. A origem do oxigênio pode ser dos fluidos teciduais que contém 40 mmHg deste elemento, que permeia todos os tecidos do corpo (Guyton, 1991).

O comportamento descrito para o material envelhecido *in vitro* também pode ser considerado na discussão dos resultados obtidos para o material utilizado *in vivo*, ou seja, o desaparecimento das bandas 880, 860 e 800 cm^{-1} característica da forma cristalina e a permanência das bandas 835 e 840 cm^{-1} , indicando que durante o envelhecimento o poli(1,4-*trans*-isopreno) torna-se amorfo (Richardson e Sacher, 1953).

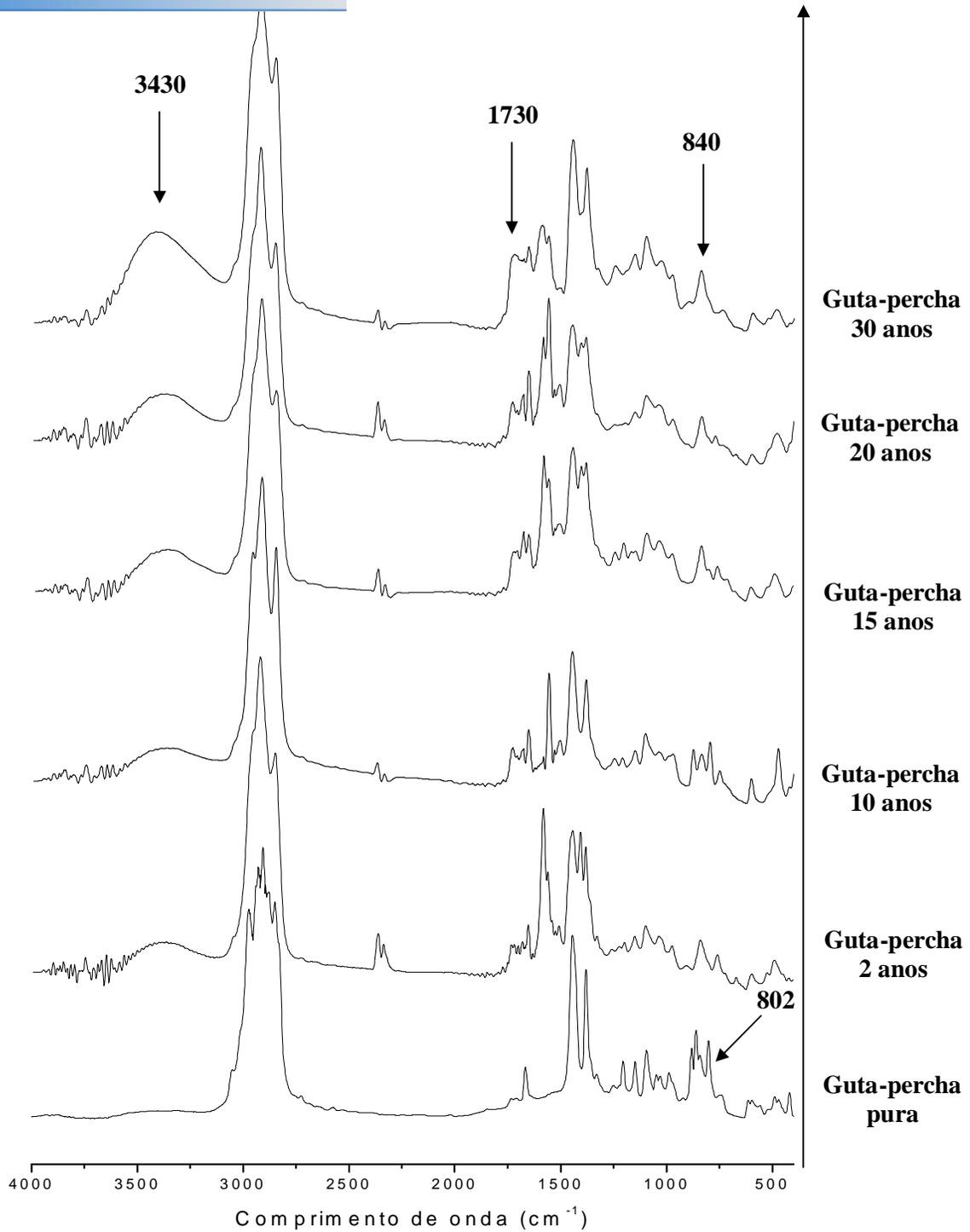


Figura 11. Guta-percha extraída de dentes com vários anos de obturação.

bandas FTIR de guta-percha não envelhecida e
individual extraído dos cones envelhecidos.

Número de ondas (cm ⁻¹)			Atribuições	Origem	Ref
Não envelhecido	Envelhecido	Literatura			
-	3400 - 3430	3300-3400	v de O-H	álcool e ácido carboxílico	a
3052	3045	3052	v de =C-H	<i>trans</i> -isopreno	b
2964	2959- 2960	2961	v _{as} de CH ₃	<i>trans</i> -isopreno	b
2916 - 2918	2918 - 2924	2930, 2910	v _{as} de CH ₂	<i>trans</i> -isopreno	b
2851	2852 - 2854	2850	v _s de CH ₂	<i>trans</i> -isopreno	b
-	1715 - 1737	1710 - 1750	v de C=O	aldeído, cetona, ácido carboxílico, éster	a
-	1678 - 1683	1675 - 1681 1680	v de C=C v de C=O	C=C em um anel ou cetona C=O em ressonância com C=C	a
1657-1666	1653 - 1657	1667	v de C=C	<i>trans</i> -isopreno	b
1445	1445 - 1452	1445	δ de CH ₂	<i>trans</i> -isopreno	b
1381	1381 - 1383	1384	δ _{as} de CH ₃	<i>trans</i> -isopreno	b
1205	1205 - 1228	1210	β de =C-H	<i>trans</i> -isopreno	b
1150	1151 - 1160	1154	ω de CH ₃	<i>trans</i> -isopreno	b
1096		1101	v de C-C	<i>trans</i> -isopreno	b
	1078 - 1099		v de C-O	Éster	a
	1028 - 1039		v de C-O	Éster	a
1030		1035	ρ de CH ₃	<i>trans</i> -isopreno	b
990	972 ó 976	990	v de C-C	<i>trans</i> -isopreno	b
881	875 ó 881	884	γ de =C-H	<i>trans</i> -isopreno	b
860	862	858	γ de =C-H	<i>trans</i> -isopreno	c
843	835 ó 840	843	γ de =C-H	<i>trans</i> -isopreno	c
800	797 ó 800	815	γ de =C-H	<i>trans</i> -isopreno	c
756	748 -760	769	ρ de CH ₂	<i>trans</i> -isopreno	d

v, *estiramento*; δ, *deformação*; β, *deformação no plano*; γ, *deformação fora do plano*; ω, *rotação fora do plano*; ρ, *rotação no plano*; s, *simétrica*; as, *asimétrica*.

a, b, c e d (Pavia e Lampman, 1996; Arjunan, Subramanian e Mohan, 2001; Richardson e Sacher, 1953; Alam e col., 2000)

4.2.3.a. Análise da termooxidação dos filmes de guta-percha

Para analisar a degradação da borracha de guta-percha foram realizados filmes de guta-percha misturados aos aditivos dos cones de guta-percha (ZnO , BaSO_4 e ceras ou resinas) com proporções definidas. Vale ressaltar que as percentagens utilizadas têm como objetivo verificar a influência das mesmas na borracha em relação ao processo de degradação. Não foi possível realizar filmes com teores superiores a 10% de ZnO uma vez que essa massa inviabiliza a formação do filme.

Acompanhamento cinético da degradação termooxidativa a 140°C do polímero poli(1,4-*trans*-isopreno) em forma de filme foi monitorado por espectroscopia na região do infravermelho observando-se as intensidades das bandas em 3430 cm^{-1} (formação de OH), em 1730 cm^{-1} (formação de C=O) e em 840 cm^{-1} referente individualmente à quebra da ligação C=C (Figura 12A). Filmes contendo o polímero com 10% de óxido de zinco (Figura 12B), polímero com 10% de sulfato de bário (Figura 12A) e polímero com 3% de ceras ou resinas (Figura 12B), também foram monitorados durante a degradação termooxidativa a 140°C .

Uma etapa inicial pode ser observada onde a mudança na absorvância relativa não acontece. A etapa subsequente mostra a formação de grupos hidroxilas e carbonilas e um consumo concomitante da ligação dupla. Todas as curvas têm um excelente ajuste sigmoidal. A formação de C=O e OH derivou da quebra de cadeia cessando quando todo o C=C foi consumido.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

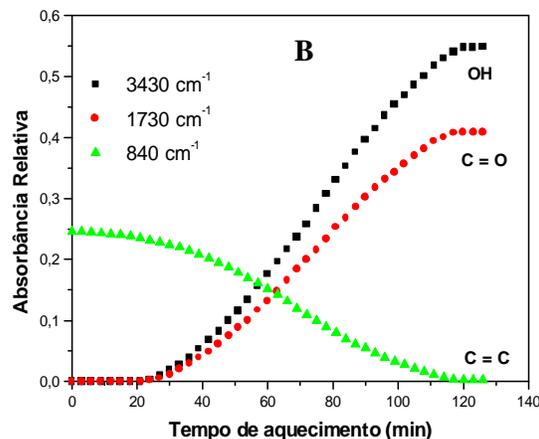
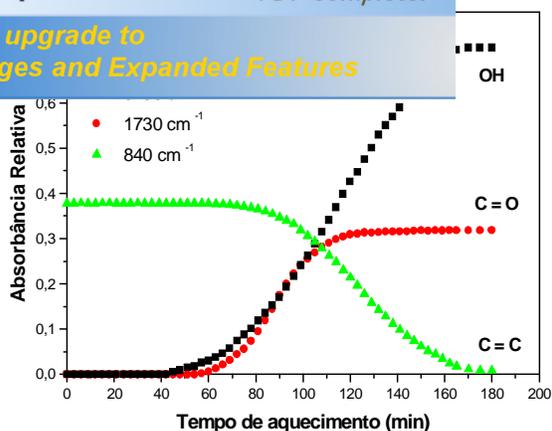


Figura 12. Cinética de termooxidação à 140°C de filme do poli(1,4-*trans*-isopreno) purificado (A) e do poli(1,4-*trans*-isopreno) purificado contendo 10% de ZnO (B).

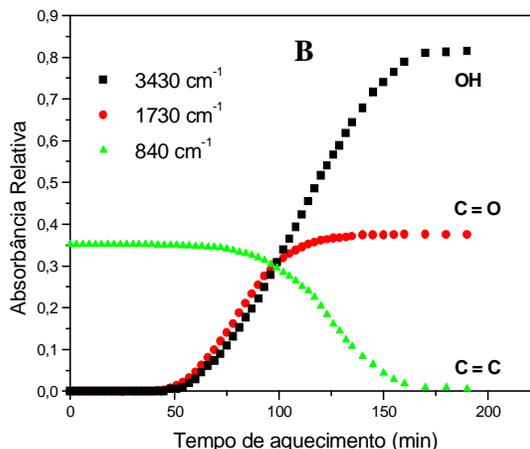
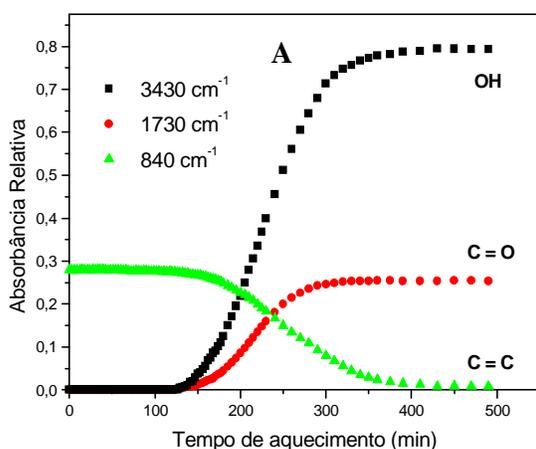


Figura 12. Cinética de termooxidação à 140°C de filme do poli(1,4-*trans*-isopreno) purificado contendo 10% de BaSO₄ (A) e do poli(1,4-*trans*-isopreno) purificado contendo 3% de ceras ou resinas (B).

A degradação térmica do poliisopreno ocorre com as seguintes características:

1. Uma etapa inicial, onde a absorbância relativa da banda de =C-H (840 cm⁻¹), permanece constante, indicando a não ocorrência de quebra desta ligação C=C, ou seja, não ocorrência de reação. Conclusão semelhante pode ser obtida pelo não aparecimento de produtos contendo

cm^{-1} , respectivamente). A absorvância relativa permanece constante, no caso, em zero.

2. Uma segunda etapa, onde se observa diminuição de absorvância em 840 cm^{-1} e um concomitante aumento nas intensidades das bandas em 1730 e 3430 cm^{-1} , corresponde à quebra da cadeia e a conseqüente formação de produtos oxigenados.

3. Uma última etapa, onde a intensidade da banda em 840 cm^{-1} chega ao seu limite mínimo, indicando que não existe provavelmente mais unidade isoprênica intacta. Ao mesmo tempo observa-se um patamar nas absorvâncias em 3430 e 1730 cm^{-1} , confirmando que a formação dos produtos oxigenados chegou ao seu limite.

Para quantificar o efeito da temperatura na degradação do polímero foram determinados as constantes de velocidade aparente (k) e os tempos de indução (τ_i). A formação de hidroxila e o consumo da dupla ligação seguem uma cinética de primeira ordem (Lemayev, Kurbatov e Liakumovich, 1981). Pode-se calcular, então, a constante de velocidade aparente (k) e o tempo de indução da reação (τ_i), através do gráfico de $\ln(A_\infty - A_t)$ para a formação de hidroxila, e de $\ln A_t$ para o consumo de -C=C- , ambos *versus* tempo de aquecimento (Atkins e Jones, 1999; Ricardo e col., 2001). A_∞ é o valor da absorvância máxima, considerando a reação completa, e é obtida pelo patamar ao final da reação e A_t é a absorvância relativa referente a cada tempo de aquecimento. Para a formação de produtos contendo C=O (banda em 1730 cm^{-1}), o comportamento cinético possui um caráter auto-catalítico (Lemayev, Kurbatov e Liakumovich, 1981) e a formação destes produtos obedece a equação $[\text{C=O}] = kt^2$. Os parâmetros cinéticos são obtidos pelo gráfico de A_t *versus* t^2 (Lemayev, Kurbatov e Liakumovich, 1981). As equações 16 a 21 retratam a dependência entre as absorvâncias e o tempo. Os parâmetros a , b , e c são constantes do processo.

n 3430 cm⁻¹: *Formação de hidroxilas.*

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = a - kt \quad (16)$$

$$\tau_i = \frac{a - \ln A_{\infty}}{k} \quad (17)$$

Para a banda em 1730 cm⁻¹: *Formação de carbonila.*

$$A_t = b + kt^2 \quad (18)$$

$$\tau_i = (-b/k)^{1/2} \quad (19)$$

Para a banda em 840 cm⁻¹: *Consumo da ligação dupla.*

$$\ln A_t = c - kt \quad (20)$$

$$\tau_i = \frac{c - \ln A_{\infty}}{k} \quad (21)$$

Aplicando-se o tratamento matemático aos dados da Figura 12, obtêm-se as constantes aparentes de velocidade (k) e os tempos de indução (τ_i). Na Figura 13 (A, B e C) estão representados exemplos da sistemática adotada para os cálculos de k e τ_i, no caso da guta-percha pura. A constante de velocidade aparente (k) pode ser determinada diretamente pela inclinação das retas. Os tempos de indução (τ_i) podem ser calculados através das equações 12, 14 e 16 (Ricardo e col., 2001).

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

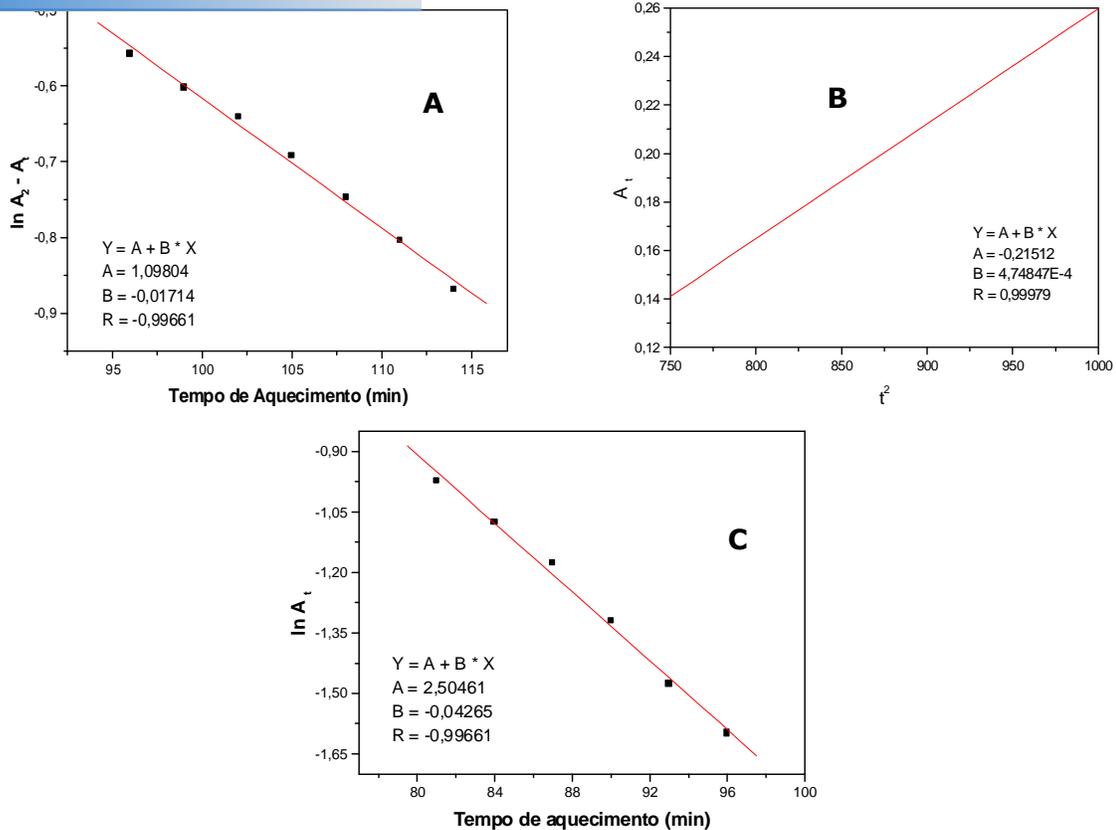


Figura 13. Gráfico de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ versus tempo de aquecimento para a banda 3430 cm^{-1} (A) e de A_{rel} versus tempo de aquecimento para a banda 1730 cm^{-1} (B) e de $\ln A_t$ versus tempo de aquecimento para a banda 840 cm^{-1} para guta-percha pura (C).

A Tabela 10 apresenta valores médios da constante de velocidade e do tempo de indução para a degradação térmica a 140°C de filmes da guta-percha purificada, guta-percha contendo óxido de zinco (10%), guta-percha contendo sulfato de bário (10%), guta-percha com cera ou resinas (3%) e borracha natural purificada (cis-poliisopreno).

Tabela 10. Dados cinéticos para a termooxidação a 140°C da guta-percha em ausência e presença de ZnO, BaSO₄ e ceras.

Amostras	k _{OH} (min ⁻¹)	k _{C=O} (min ⁻²)	k _{C=C} (min ⁻¹)	Tempo de Indução (min)			τ _i Médio (min)
	3430 cm ⁻¹	1730 cm ⁻¹	840 cm ⁻¹	3430 cm ⁻¹	1730 cm ⁻¹	840 cm ⁻¹	
Guta-percha	3,6 x 10 ⁻² ± 2,1	5,1 x 10 ⁻⁵ ± 3,2	2,3 x 10 ⁻² ± 1,0	78 ± 5,6	68 ± 2,6	76 ± 3,6	74 ± 4,0
Guta-percha + 10% ZnO	2,4 x 10 ⁻² ± 1,5	5,6 x 10 ⁻⁵ ± 3,0	2,9 x 10 ⁻² ± 1,9	38 ± 1,7	33 ± 2,0	36 ± 2,0	35 ± 2,0
Guta-percha + 10% BaSO ₄	1,3 x 10 ⁻² ± 1,0	8,7 x 10 ⁻⁶ ± 3,8	8,6 x 10 ⁻³ ± 4,1	179 ± 6,3	161 ± 3,1	188 ± 5,1	176 ± 10
Guta-percha + 3% Cera	2,6 x 10 ⁻² ± 1,7	4,9 x 10 ⁻⁵ ± 2,5	1,8 x 10 ⁻² ± 1,0	54 ± 6,1	44 ± 6,9	71 ± 5,8	56 ± 9,7
Borracha natural*	1,2 x 10 ⁻²	2,4 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻²	121	108	111	113 ± 8,0

* Ricardo e col., 2001.

A guta-percha purificada apresenta um tempo médio de indução em torno de 74 min. Maior tempo de indução (113 min) foi observado para a borracha natural purificada (BN) (Ricardo e col., 2001). O menor tempo de indução para a guta-percha deve-se, possivelmente, à facilidade de penetração do oxigênio na estrutura da guta-percha, o que acelera o processo de degradação, por outro lado o valor mais alto do tempo de indução da BN em relação à guta-percha se deve à presença de antioxidantes naturais da BN que retardam o processo oxidativo (Altman, 1948).

A incorporação do óxido de zinco na guta-percha teve com propósito verificar se esse material atuaria como antioxidante para a guta-percha. No entanto, um comportamento contrário foi constatado, considerando o menor valor do tempo de indução (35 min) obtido para a amostra contendo esse óxido. Woo e col. (2000) observaram um decréscimo na reatividade do poliestireno frente a reação da pirólise com óxido de magnésio durante a degradação. O sulfato de bário, diferentemente do óxido de zinco, provocou aumento considerável no tempo de indução (176 min). Reportando aos

Considerando a ausência de sulfato de bário nas amostras de Odous e Tanari, esperam-se que tais materiais apresentem um menor tempo de indução, conseqüentemente devem apresentar menor durabilidade em relação a outras marcas comerciais.

Já o comportamento em presença de ceras ou resinas na amostra assemelhou-se ao da guta purificada. A presença de 3% de ceras ou resinas influencia muito pouco na estabilidade do polímero. Entretanto a utilização de ceras ou resinas no cone tem como objetivo principal possibilitar uma maior agregação da borracha com a parte inorgânica.

4.2.3.b. Análise da termooxidação dos cones de guta-percha

Para observar o efeito do aquecimento diretamente no cone de guta-percha foi realizado aquecimento em cones das marcas Odous e Obtura. Uma delas contém sulfato de bário (Obtura) e a outra marca (Odous) não. Observa-se para ambas a diminuição de absorbância em 840 cm^{-1} (C=C) e um concomitante aumento nas intensidades das bandas em 1730 cm^{-1} (C=O) e 3430 cm^{-1} (OH), correspondente à quebra da cadeia e a conseqüente formação de produtos oxigenados (Fig. 14 A e 14 B). Os dados revelaram que para a marca Odous o tempo médio de indução (τ_i) foi de aproximadamente 28 horas, e para a marca Obtura 3 horas (Tabela 11). Apesar da grande diferença nos tempos de indução (~ nove vezes) entre as marcas analisadas a marca Obtura não apresentou um limite mínimo da intensidade da banda de 840 m^{-1} referente a ligação (C=C) demonstrando que existe ainda unidades isoprênicas intactas na borracha, esse dado revela possivelmente uma maior estabilidade térmica para a marca Obtura (Fig. 14 B). A afirmação acima se deve possivelmente a uma proteção do sulfato de bário a borracha, confirmado os dados da degradação termooxidativa anteriores. Para a marca Odous um limite mínimo da banda de 840 m^{-1} é alcançado, isso se deve possivelmente a presença do metal ferro (Tabela 6) que deve agir na borracha como mais um oxidante uma vez que esse metal não foi encontrado na marca Obtura (Silva Jr, 2003).

para a termooxidação a 140°C dos cones de guta-percha das marcas Odous e Obtura.

Amostras	Tempo de Indução (h)			
	3430 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	840 cm^{-1}	τ_i médio (h)
Cone Odous	28	35	20	$28 \pm 4,7$
Cone Obtura	-	4,0	2,0	$3,0 \pm 1,0$

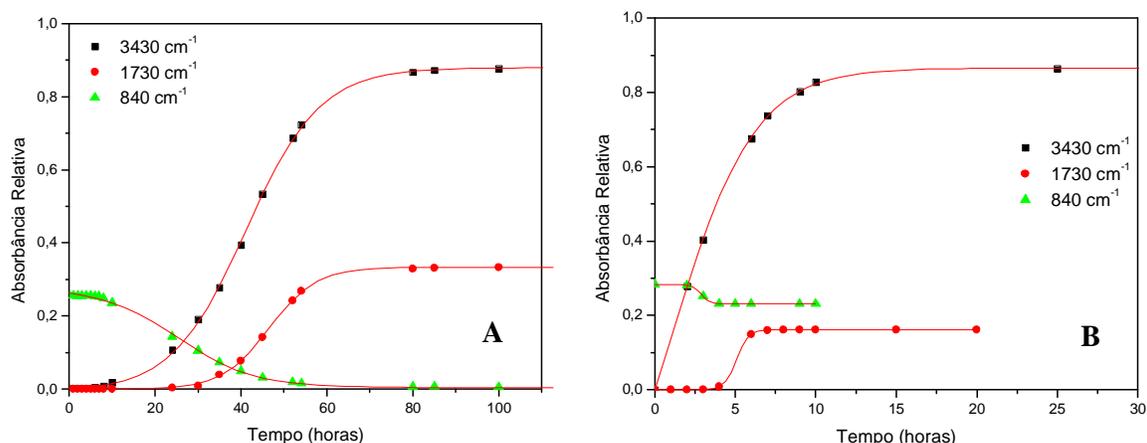


Figura 14. Cinética de termooxidação à 140°C do cone de guta-percha das marcas Odous (12 A) e Obtura (12 B).

4.2.4 Efeito do tempo de degradação *in vivo* na massa molar da guta-percha

4.2.4.1. Análise de massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC)

Com a necessidade de retratamento do canal por algum tipo de falha durante a obturação ou por algum processo inflamatório, ou mesmo pela possível degradação do polímero dentro da cavidade dentária, foram realizadas análises para observar o efeito do tempo de degradação *in vivo* na massa molar da guta-percha.

Comportamento cromatográfico fornecido por GPC apresenta distribuição bimodal (dois picos de distribuição molecular) ou unimodal (um pico de distribuição molecular), sendo comum tais respostas para amostras comerciais (Tangpakdee e col., 1997). Foi observado, para as amostras investigadas, um comportamento unimodal, como pode ser verificado nos cromatogramas apresentados na Figura 15 (A e B). As massas molares de pico (M_{pk}) das amostras foram estimadas a partir dos máximos dos picos, tendo como referência a curva de calibração de poliestireno (Fig. 16).

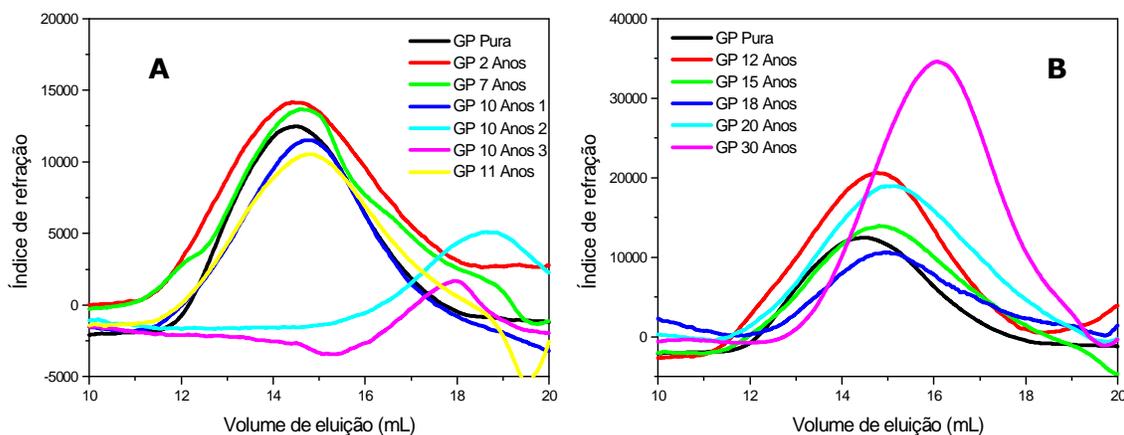


Figura 15. Cromatogramas de GPC para a borracha de guta-percha com diferentes anos de obturação (A e B).

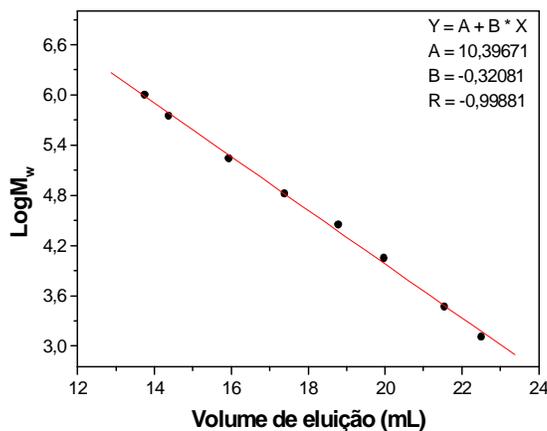


Figura 16. Gráfico de log M_{pk} versus tempo de eluição para padrões de poliestireno.

de calibração, regida pela equação 22, e dos níveis de eluição para determinar os valores das massas molares de pico (Mpk) da guta-percha extraída dos canais dentários com diversos anos de obturação. Os valores de M_w e M_n foram fornecidos pelo programa de análise acoplado ao GPC. Os resultados de M_w , M_n e Mpk são mostrados na Tabela 7.

$$\log Mpk = -0,32 (Ve) + 10,39 \quad \text{Equação 22}$$

onde Ve é o volume de eluição.

Amostras retiradas de canais dentários de paciente com diferentes anos de obturação (2, 7, 10, 11, 12, 15, 18, 20 e 30) foram analisadas por GPC. Um total de 28 amostras de canais foi utilizado para se obter uma média entre os diferentes anos. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de massas molares obtidos para diferentes marcas comerciais de borracha de cones de guta-percha em diferentes tempos de obturação.

Amostras	Tempo de obturação (anos)	Mpk (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
Guta-Percha Pura	-	$5,6 \times 10^5$	$2,63 \times 10^6$	$2,52 \times 10^6$	0,96
GP 2	2	$5,6 \times 10^5$	$2,72 \times 10^6$	$2,72 \times 10^6$	1,00
GP 7	7	$4,8 \times 10^5$	$8,20 \times 10^4$	$2,12 \times 10^5$	2,59
GP 10-1	10	$4,5 \times 10^5$	$4,03 \times 10^4$	$1,61 \times 10^5$	4,00
GP 10-2	10	$0,25 \times 10^5$	$6,04 \times 10^3$	$3,39 \times 10^3$	0,56
GP 10-3	10	$0,46 \times 10^5$	$6,09 \times 10^3$	$9,27 \times 10^3$	1,52
GP 11	11	$4,8 \times 10^5$	$2,85 \times 10^4$	$4,62 \times 10^4$	1,62
GP 12	12	$4,5 \times 10^5$	$2,92 \times 10^4$	$4,25 \times 10^4$	1,46
GP 15	15	$4,5 \times 10^5$	$4,43 \times 10^4$	$1,59 \times 10^5$	3,59
GP 18	18	$4,2 \times 10^5$	$1,75 \times 10^5$	$1,97 \times 10^5$	1,12
GP 20	20	$3,6 \times 10^5$	$8,29 \times 10^4$	$2,49 \times 10^5$	3,00
GP 30	30	$1,7 \times 10^5$	$1,58 \times 10^4$	$5,13 \times 10^4$	3,25

ar variando de $1,0$ a $2,5 \times 10^6$ g/mol e 1 a 2 literatura como característicos de poliisoprenos naturais (Tangpakdee e col., 1997; Tanaka, 1989). A maioria das amostras analisadas apresentou massas molares com grandeza de 10^5 g/mol, demonstrando serem compostas de material de alta massa molar. As amostras analisadas GP 7, GP 10-1, GP 15, GP 20 e GP 30 apresentaram valores de polidispersividade superiores aos observados para as outras amostras, mostrando que a borracha isoprênica desses materiais pode estar mais fragmentada em relação as outras.

A Figura 17 apresenta o gráfico de tempo de obturação *versus* M_{pk} . Observa-se pelo gráfico que existe uma tendência de diminuição da massa molar de pico do polímero guta-percha com o passar dos anos, indicando uma possível degradação da borracha (Jerome e col., 2001).

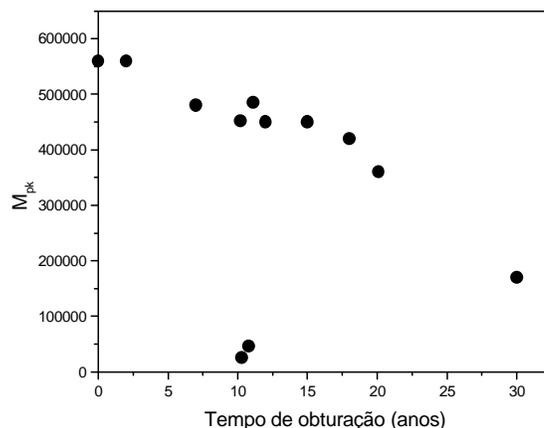


Figura 17. Massa molar de pico das amostras de guta-percha extraídas de canais dentários com diversos anos de obturação (0, 2, 7, 10, 11, 12, 15, 18, 20 e 30 anos)

Um polímero puro pode estar sujeito a ambientes térmicos, hidrolíticos ou outros ambientes, e as características de degradações observadas poderão prever o tempo de vida útil do material (Celina e Clough, 2006). Duas das amostras (GP 10 anos 2 e GP 10 anos 3) analisadas apresentaram massas molares bastante baixas em relação às outras amostras, ficando fora da tendência. Isso pode ser explicado pelo

foram retiradas dos canais já no estágio de periapical e com contatos com fluidos orgânicos do meio externo. O contato do polímero com agentes externos, como por exemplo, bactérias e outros fluidos, de alguma maneira aceleraram o processo de degradação da borracha. Segundo Griffith (2000) a degradação de polímeros pode ser procedida por um processo biologicamente ativo, tais como, enzimas presentes nos fluidos corporais ou por clivagem hidrolítica passiva.

Um segundo lote de 16 amostras, com material removido de canais dentários de diferentes pacientes com infecção, foi analisado. As amostras revelaram valores de massas molares entre $1,8 \times 10^3$ - $7,8 \times 10^4$ (Figura 18), diferentemente da guta-percha pura $5,6 \times 10^5$ (Figura 17) e semelhante ao observado no primeiro lote para as amostras ditas infectadas no primeiro experimento. Todas as amostras analisadas apresentaram massas molares reduzidas, sendo uma forte indicação de que a infecção pode acelera o processo de degradação do polímero. Estudos realizados para verificar o efeito de diferentes culturas de bactérias nos polímeros demonstram uma redução de aproximadamente 20% em massa durante a incubação em cultura de bactérias (Hashem e col., 2000). Um dado importante referente à possível degradação do polímero dentro do canal infectado é que o processo independe do tempo que o canal foi realizado, ou seja, o tempo de obturação não tem influência quando existe a presença de microorganismos que ocasione a infecção dentária. Em outras palavras a degradação via microorganismos pode ser considerada o principal mecanismo de diminuição de massa do poliisopreno e conseqüentemente da massa do cone. O poli(1,4-*trans*-isopreno) degrada no interior do canal através de um processo oxidativo e que a presença de lesões periapicais está associada a um início mais rápido de degradação.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

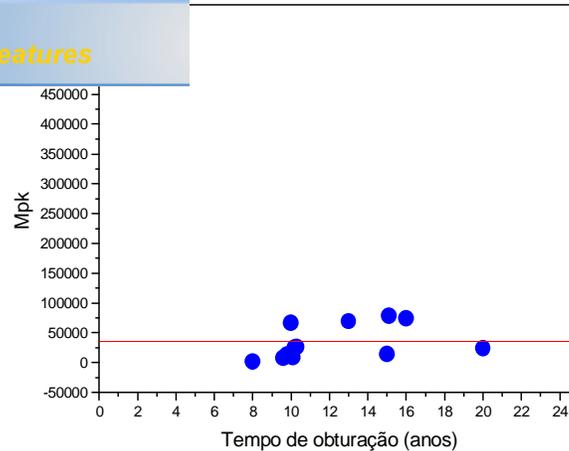


Figura 18. Massa molar de pico das amostras de guta-percha extraídas de canais dentários de diferentes pacientes com canais infectados (8 a 20 anos).

Trabalhos já têm sido desenvolvidos com o propósito de determinar o período de indução da borracha através de técnicas de viscosidade intrínseca e infravermelho (Rodrigues e Bezerra, 1996; Henman, 1985). Esse período é determinado como sendo o tempo necessário para o início da autocatálise ou para o começo do primeiro estágio da degradação. Os dados da Tabela 12 (dados de Mpk para amostras sem contaminação) mostram que a massa molar de pico, inicialmente, permanece constante e com o passar dos anos essa massa sofre decréscimo. Comportamento similar foi observado com a fotodegradação (Kok, 1985) e a cisão da cadeia durante a epoxidação (Bac, Terlemezyan e Mihailov, 1993) da borracha natural. Na degradação da guta-percha foi verificado o decréscimo da massa molar de pico com o passar dos anos. Esse fato está relacionado com a cisão das ligações duplas na cadeia do polímero durante a degradação. Segundo Rodrigues e col. (1996), o mesmo comportamento foi observado para a borracha natural na termooxidação. Sawada propôs que a degradação aleatória do número de clivagem na cadeia é proporcional ao número de ligações no polímero (Sawada, 1987). Se o polímero é linear ele está sujeito a um tipo de degradação, onde a variação do número de

tempo (t) é proporcional ao número de ligações

$$-dN/dt = kN \quad \text{Equação (23)}$$

onde k é uma taxa constante. Integrando a equação (23), no momento do início da reação $t = 0$ e $N = N_0$, onde N_0 é número de ligações duplas iniciais, dando um tempo t , obtém-se:

$$N = N_0 e^{-kt} \quad \text{ou}$$

$$\ln N = \ln N_0 - k t \quad \text{Equação (24)}$$

A equação 24 representa a cinética de primeira ordem obedecendo a taxa de desaparecimento das ligações na cadeia. No caso da borracha natural, as ligações C=C estão envolvidas na quebra da cadeia e assim o número de ligações pode ser calculado pela expressão $N = Mp/68$, onde 68 é a massa molar da unidade isoprênica.

Se $\ln N = \ln N_0$ para $t \leq \tau_i$ não ocorre degradação

Se $\ln N = \ln N_0 - k(t - \tau_i)$ para $t \geq \tau_i$ ocorre degradação mostrando assim a cinética real do processo.

Os valores de N em vários (t) anos foram calculados e $\ln N$ versus t foi plotado na Figura 19 com o propósito de se verificar a presença de um período de indução (τ_i) do início da degradação para a guta-percha dentro dos canais. Constatou-se que não há tempo de indução para a degradação da guta-percha dentro dos canais, uma vez que nenhuma inflexão foi observada na curva de $\ln N$ versus t . Uma explicação plausível para esse comportamento é que de alguma maneira a guta-percha utilizada no tratamento de canais já apresenta indícios de degradação, devido a esse mesmo material, ao ser colocado no canal, sofrer aquecimento ou também a diferentes formulações e adições dos aditivos nos cones .

Uma outra informação importante obtida através dos dados foi a constante de velocidade inicial para a reação de degradação da guta-percha dentro dos canais dentários com o passar dos anos, a qual é

o de $1,8 \times 10^{-2}$ anos⁻¹. A partir de 18 anos a
bastante rápida.

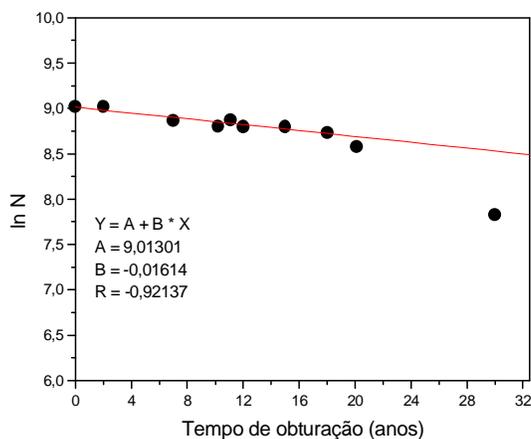


Figura 19. Transformação logarítmica do número de ligações C=C na guta-percha durante o passar dos anos dentro do canal dentário.

4.2.5. Determinação do percentual de óxido de zinco no cone de guta-percha utilizado nos canais dentários com vários anos de obturação.

4.2.5.1. Análise por espectroscopia de absorção atômica

Uma das falhas indesejáveis decorrentes do tratamento dentário são os espaços vazios dentro do canal. Com o objetivo de estudar a possível dissolução do ZnO dentro do canal com o passar dos anos, com a conseqüente formação de espaços, foram realizadas análises de absorção atômica com amostras de cones dentários extraídos de pacientes com diferentes tempos de obturação.

O gráfico referente ao percentual médio de óxido de zinco *versus* o tempo de obturação é mostrado na Figura 20. Foram realizadas análises do teor de zinco por absorção atômica utilizando como branco amostras recebidas de diferentes fabricantes (cone padrão FM). Um total de 50 amostras extraídas de canais dentários de pacientes com vários anos de obturação (3 a 27 anos) também foram analisadas por absorção atômica. Os resultados mostram que o teor de zinco referente ao óxido de zinco,

decrece nos primeiros anos de obturação (0 a 3 anos), permanece constante por vários anos (3 a 13 anos), após esse intervalo de tempo a quantidade de zinco decresce mais uma vez de forma acentuada até 20 anos. O decréscimo da concentração de óxido de zinco, inicialmente (3-13 anos), não revelou valores estatisticamente significantes para as amostras ($p = 0,1990$), em comparação ao teor médio de óxido de zinco padrão (55,3%) para diferentes marcas de cones comerciais. Entretanto, o percentual de óxido de zinco diminui com o tempo de obturação para valores estatisticamente diferentes após 15 anos ($p = 0,0226$). Uma explicação plausível para tal fato deve-se, possivelmente, a um consumo de óxido de zinco (Georgopoulou e col., 1995) dentro do canal dentário, uma vez que esse material está em contato com fluidos sangüíneos ($pH \cong 7,5$) e fluidos tissulares (Carrotte, 2004), o que pode ocasionar uma dissolução no óxido de zinco. Cimento endodontico a base de óxido de zinco e eugenol, que são utilizados na obturação de canal, conhecidos como cimento dentário, são dissolvidos após 3 horas de tratamento, esse efeito continua até 6 meses depois da obturação (Kazemi e col., 1993). A ocorrência da diminuição do óxido de zinco dentro do canal possibilita a formação de espaços vazios dentro da obturação, o que pode levar a proliferação de bactérias e a possível infecção da cavidade peridontal.

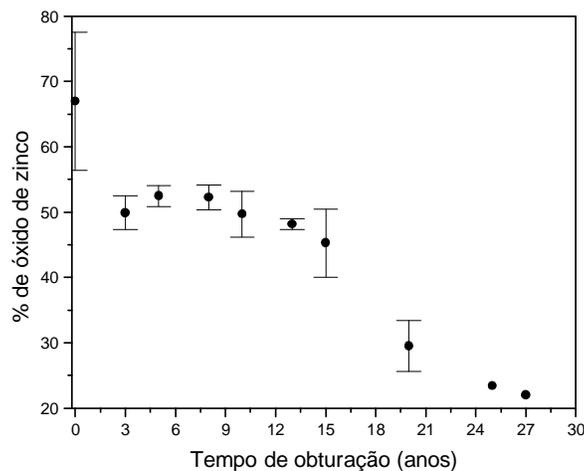


Figura 20. Percentagem de óxido de zinco nos cones dentro do canal dentário com o tempo de obturação.

de óxido de zinco a 37°C em meio aquoso e em também foram monitoradas por absorção atômica (Figura 21 A e B) para confirmar os dados anteriores (Figura 20). Vale ressaltar que a saliva artificial foi utilizada de forma opcional em vez da natural a qual teria enzimas além de bactérias o que ocasionaria possivelmente uma degradação mais rápida, além disso, o objetivo foi observar o meio aquoso onde o cone se encontrava. Os dados mostraram que o ZnO liberado na forma de Zn^{+2} ocorre à medida que o cone é exposto a solventes tais como: água e saliva, apesar de dados da literatura comprovarem que o ZnO é pouco solúvel em água (0,0016g/L) (Weast e Tuve, 1972). Observa-se pelo gráfico um aumento na liberação de ZnO com o passar dos dias em água e em meio de saliva artificial até que o valor torna-se constante. Uma diferença é observada para análise em meio de saliva a qual mostra que a liberação do ZnO só ocorre após 10 dias em contato do cone com a saliva. Vale ressaltar que essa diferença pode estar relacionada ao pH do meio, o qual para a água Mili-Q o valor é de 5,0 e para a saliva é 7,0. Os dados confirmaram a dissolução do ZnO das análises anteriores, o que acontece devido ao contato do cone com agentes externos como sangue e fluidos tissulares (Georgopoulou e col., 1995; Carrotte, 2004), que possivelmente podem entrar em contato com o canal. A dissolução de ZnO favorece a diminuição da densidade de massa dentro do canal, ocasionando espaços e conseqüentemente a locação de bactérias para uma possível inflamação da cavidade dentária.

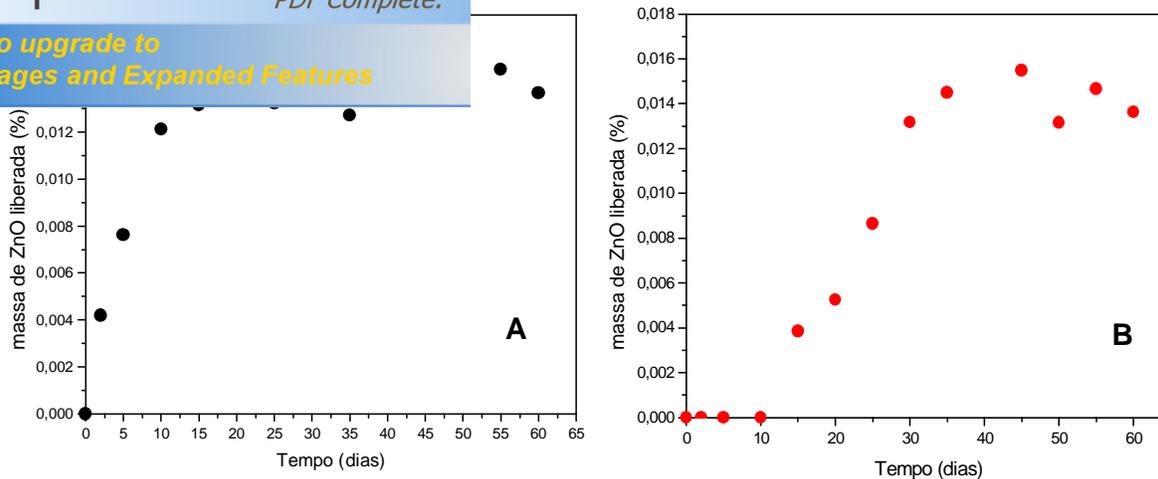


Figura 21. Teor de óxido de zinco liberado em meio de água (A) e em saliva artificial (B) em cones de guta-percha da marca Odus.

Para confirmar a liberação de zinco no cone (marca Odous) em meio de água foi realizado análise por ICP-AES. Os dados revelaram que não só o zinco é liberado ($6 \times 10^{-3} \%$) mas também traços de Manganês, Ferro, Alumínio e Cádmiio. As percentagens em massa foram $8,4 \times 10^{-7} \%$, $2,1 \times 10^{-7} \%$, $3,1 \times 10^{-7} \%$ e $4,2 \times 10^{-7} \%$, respectivamente. A liberação desses metais indica que o cone mesmo em contato com água possivelmente perde massa com o tempo. A presença desses metais já foi detectada em algumas marcas por análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) associado ao MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) (Silva Jr, 2003).

4.2.6. Análise Termogravimétrica

As amostras de cones de guta-percha extraídas de pacientes com diferentes tempos de obturação (3 a 27 anos) foram analisadas por TG, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 22.

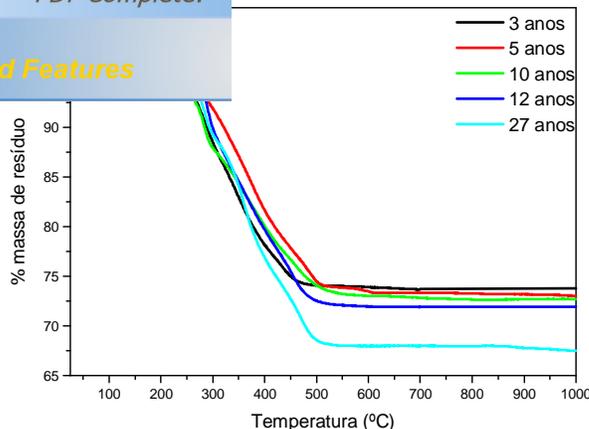


Figura 22. TG dos cones de guta-percha extraídos de pacientes com diferentes anos de obturação.

Os dados apresentam uma diminuição do teor de óxido de zinco com o tempo de obturação quando os cones dentários são submetidos a diferentes tempos de envelhecimento de 3 a 27 anos. Para a análise realizada a quantidade de resíduo referente ao teor de zinco (a 700°C) diminui na seguinte proporção 73,7%; 73,3%; 72,8%; 71,9% e 68,0% para as amostras de 3 a 27 anos de obturação (Figura 23). A diminuição da quantidade de óxido de zinco deve-se, possivelmente, a liberação de zinco dentro do canal dentário quando o cone é submetido ao contato com fluidos sanguíneos ($\text{pH} \cong 7,5$) e tissulares com o passar dos anos (Georgopoulou e col., 1995; Carrotte, 2004).

Comparando-se os dados aqui divulgados com aqueles obtidos por medidas de absorção atômica (item 6.1), pode-se verificar claramente os menores valores adquiridos através do método espectroscópico. A justificativa para tal comportamento pode está relacionada aos fundamentos das técnicas, ou seja, a absorção atômica nos informa, de forma específica o teor do elemento pesquisado, no caso, o zinco, nos fornecendo o conteúdo desse elemento na amostra, com determinada precisão. Por outro lado, a análise termogravimétrica nos fornece o teor percentual de resíduo da amostra, resultante de certa taxa de aquecimento. No caso do experimento realizado, o resíduo obtido pode ser apresentado como a porção inorgânica do cone de guta-percha, a qual não

forma de óxido de zinco, mas também outros: bário, óxido de silício, carbonato de cálcio entre outros sais e óxidos dependendo da marca analisada, os quais, inclusive, foram identificados através de Raios-x (Silva Jr, 2003). Daí, os maiores valores atribuídos como observado na Figura 23.

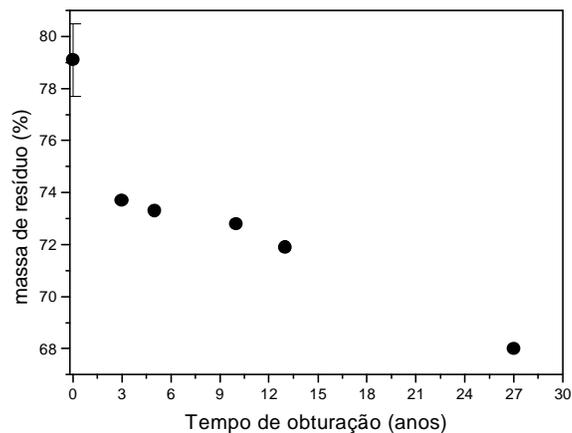


Figura 23. Teor de resíduo referente à quantidade de óxido de zinco nos canais dentários extraídos de pacientes com 3, 5, 10, 13 e 27 anos de obturação.

4.2.7. Estudo da degradação da guta-percha extraída de canais dentários através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros unidimensionais (^1H e ^{13}C) da RMN da guta-percha purificada são mostrados nas Figuras 24 e 25.

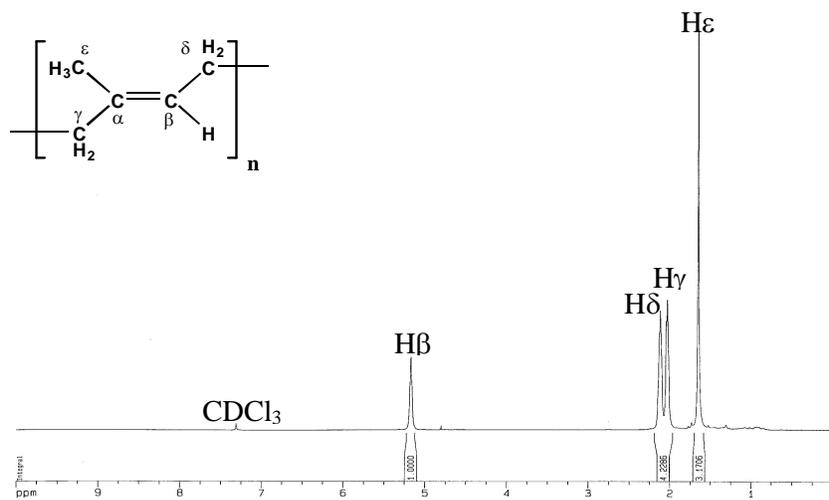


Figura 24. RMN ^1H para a guta pura em clorofórmio deuterado.

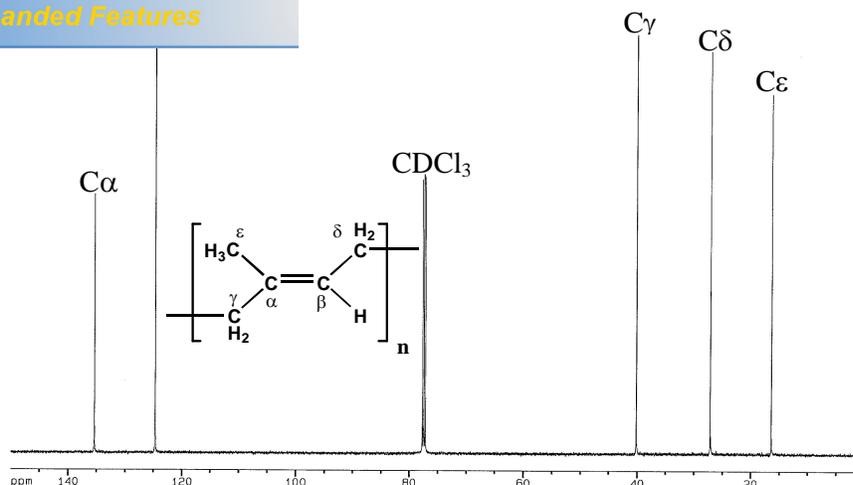


Figura 25. RMN ^{13}C para a guta pura em clorofórmio deuterado.

Levando em consideração as atribuições reportadas na literatura (Tangpakdee e col., 1997; Kawahara e col., 2000; Kang, Kin e Cheng, 2000; Golub e col, 1978), os sinais de absorção no espectro de próton em 5,17; 2,12; 2,04 e 1,65 ppm foram atribuídos aos hidrogênios H_β , H_δ , H_γ e H_ϵ , respectivamente, os sinais no espectro de ^{13}C em 135,4; 124,7; 40,2; 27,2 e 16,5 ppm foram atribuídos aos carbonos C_α , C_β , C_γ , C_δ e C_ϵ , respectivamente.

Com o objetivo de confirmar estas atribuições uma análise bidimensional foi realizada. O espectro de HMQC (Figura 26) mostra as correlações a uma ligação entre carbono e hidrogênio. As seguintes correlações (valores em ppm) 124,7/5,17; 40,20/2,04; 27,2/2,12 e 16,5/1,65, atribuídas respectivamente a $\text{C}_\beta\text{H}_\beta$; $\text{C}_\gamma\text{H}_\gamma$; $\text{C}_\delta\text{H}_\delta$ e $\text{C}_\epsilon\text{H}_\epsilon$. O carbono α não apresenta correlação, pois não é hidrogenado. No espectro de HMBC (Figura 27), que mostra correlação a mais de uma ligação, observa-se que o sinal de ^{13}C devido ao C_α em 134,5 ppm correlaciona com prótons em 2,12 ppm (H_δ), 2,04 ppm (H_γ) e 1,65 ppm (H_ϵ).

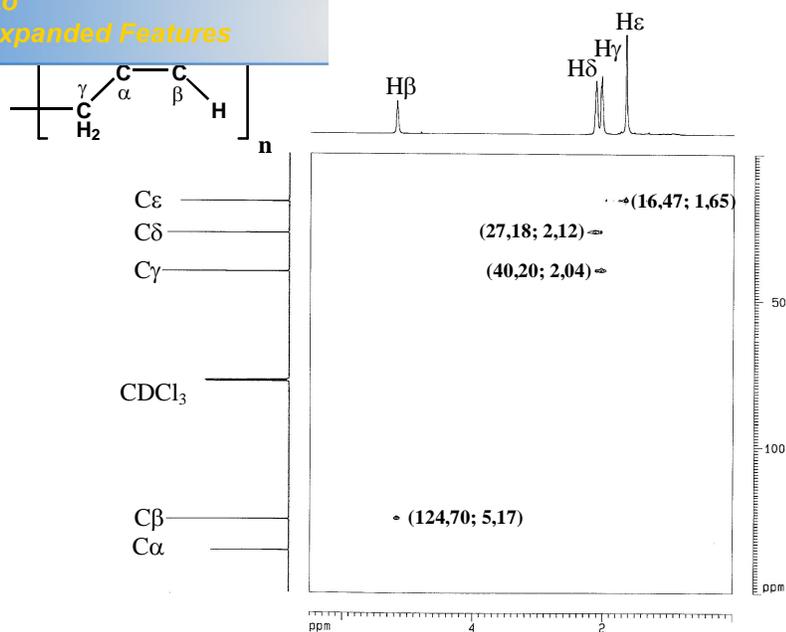


Figura 26. HMQC para a guta pura em clorofórmio deuterado.

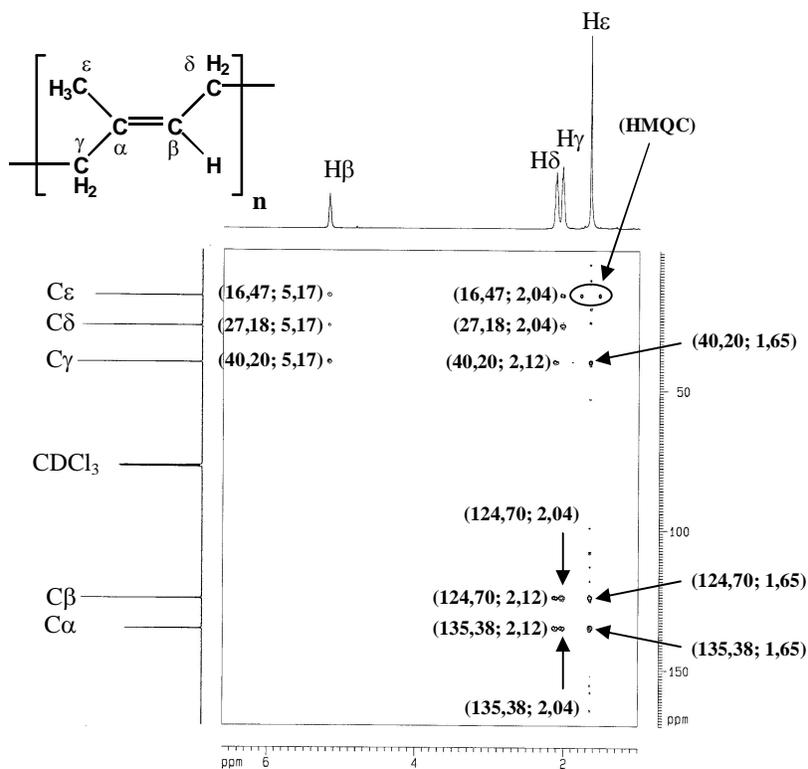


Figura 27. HMBC para a guta pura em clorofórmio deuterado.

a o espectro da guta-percha extraída de um
ação sem contaminação.

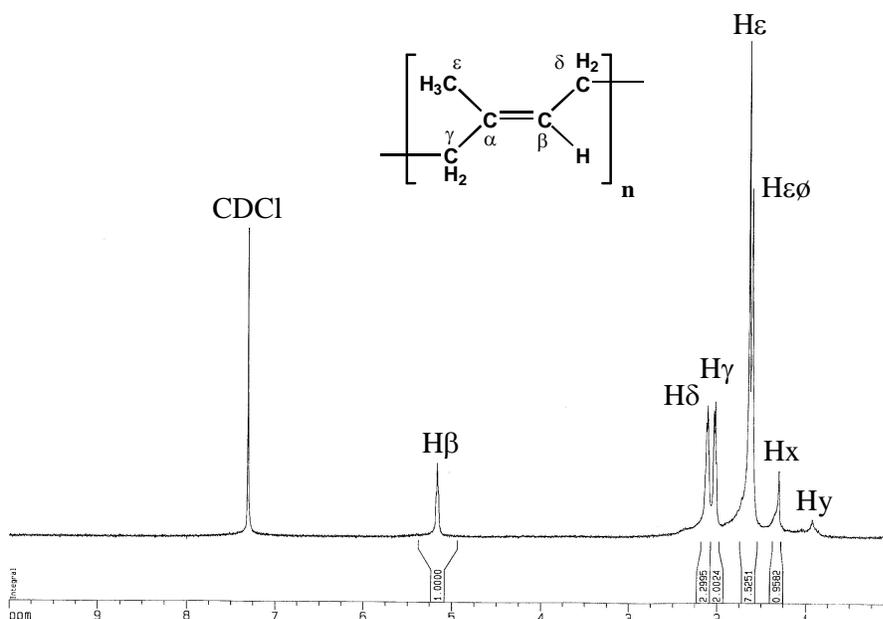
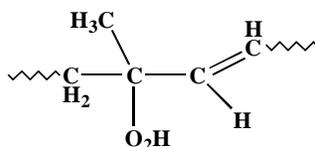
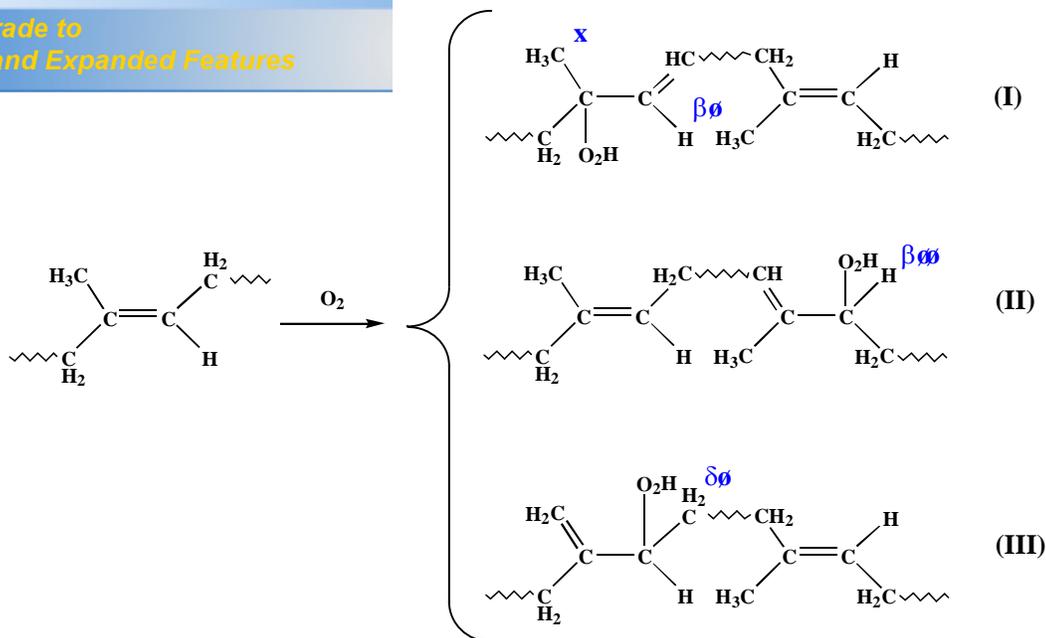


Figura 28. RMN ¹H para a guta-percha com 15 anos de obturação sem presença radiográfica de lesões periapical.

Os sinais devido a H_β, H_δ, H_γ e H_ε, H_{ε'} são observados no espectro. Três novos sinais em 1,58, 1,31 e 0,93 ppm foram também detectados. O sinal em 1,31 ppm é atribuído ao próton do grupo CH₃ devido à formação de hidroperóxidos no carbono α, confirmando a degradação observada no estudo de infravermelho.



Golub e col. (1978), mostraram que a oxidação de poli(1,4-*trans*-isopreno) pode ocasionar mudanças no espectro de RMN dos poliisoprenos devido as seguintes estruturas.



O sinal em 1,30 ppm é atribuído a H_x (estrutura I), 5,54 ppm atribuído a $\text{H}_{\beta'}$ (estrutura I), 4,20 ppm atribuído a $\text{H}_{\beta''}$ (estrutura II) e o de 2,80 ppm ao H_{δ} .

No espectro de ^1H da guta-percha extraída dos cones com 15 anos de obturação com contaminação (Figura 29), observou-se que a intensidade do sinal em 1,30 ppm está intensificada indicando o aumento da degradação do polímero. Outros sinais em 4,20 ppm, 5,7-5,4 ppm, 2,80 ppm foram atribuídos aos prótons $\text{H}_{\beta''}$, $\text{H}_{\beta'}$ e H_{δ} confirmando a produção de hidroperóxidos na degradação *in vivo* da guta-percha em presença de microorganismos.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

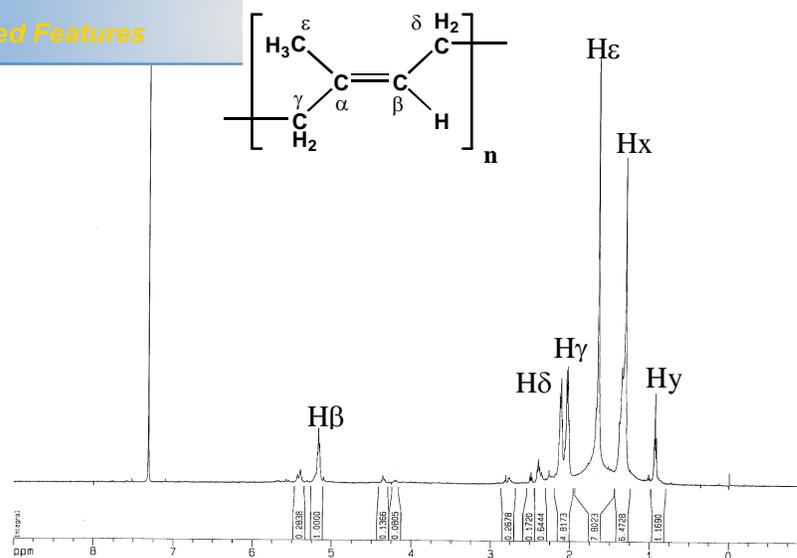


Figura 29. RMN ¹H para a gutta-percha com 15 anos de obturação com contaminação

Os cones de guta-percha analisados possuem, em média, uma composição similar a outras marcas relatadas na literatura.

Pelas análises de *DSC* foi possível identificar as transições das formas cristalinas β para α e de α para amorfo na borracha dos cones de guta-percha.

Os testes de degradação térmica mostraram que a borracha de guta-percha poli(1,4-*trans*-isopreno) purificada degrada mais do que seu isômero *cis*.

O tempo de indução para a guta-percha em filme foi menor que aquele observado para filmes de borracha natural (BN).

A incorporação do óxido de zinco na borracha promove oxidação do polímero. A adição de sulfato de bário na borracha aumenta sua resistência à degradação. A presença de 3% de ceras ou resinas na amostra promove tempo de indução semelhante ao da guta purificada, demonstrando que a presença dessas substâncias não influencia na estabilidade do polímero.

A temperatura parece não ser o fator determinante para a degradação dos cones de guta-percha. Para a borracha de guta-percha, tanto a temperatura como a presença de microorganismos demonstram ser fatores determinantes para o processo de degradação.

Dentes *in vivo* associado a lesão periapical apresentou uma degradação mais acentuada.

A diminuição da massa molar de pico do polímero guta-percha, com o passar dos anos dentro dos canais dentários, pode ser indício da degradação da borracha.

período de indução na degradação dos cones de guta-percha *in vivo* em relação a M_w .

Constatou-se que a guta-percha, dentro dos canais, se degrada lentamente ($k \cong 1,6 \times 10^{-2}$ anos⁻¹) até 16 anos, e acelera o processo a partir deste ponto.

A quantidade de óxido de zinco diminui com o passar dos anos dentro do canal dentário.

Os espectros de RMN confirmaram a degradação da borracha nos canais dentários.

RÁFICAS

Abdel-Bary, E. M., Moawad, E. B., Helaly, F. M., Abdelaal, M. Y., Rashed, W. F., *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 283, 1997.

Adib V, Spratt D, Ng Y-L. Gulabivala K. *Intern. Endod. J*; **37**, 542, 2004.

Agnélli, J. A. M., Sousa, J. A., Canevarolo, S. V., *Bol. Assoc. Bras. Polím.*, São Paulo, **1**, 24, 1991.

Alam T. M., Celina M., Assink R. A., Clough R. L., Gillen K. T., Wheeler D. R. *Macromol.*, **33**, 1181, 2000.

Almeida Neto, M. P., Dissertação de Mestrado: *Isolamento e Caracterização dos Antioxidantes Naturais da Borracha da Maniçoba (Manihot Glaziovii)*, UFC, Fortaleza, 2003.

Almeida Rodrigues, F. H., Tese de Doutorado: *Ação Antioxidante de Derivados do Líquido da Castanha de Caju (LCC) Sobre a Degradação Termooxidativa do Poli (1,4-Cis-Isopreno)*, UFC, Fortaleza, 2006.

Altman, R. F. A., *Rubber Chem. Technol.*, **21**, 752, 1948.

Arjunan V., Subramaniam S., Mohan S. *Spectrochim. Acta*, Part A, **57**, 2547, 2001.

Atkins P., Jones L., *Chemical Principles, the quest for insight*, W. H. Ferman, New York, 563, 1999.

Arvanitoyannis I., Kolokuris I., Robinson C., Blanshard J. M. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1905, 1993.

Bac N. V., Terlemezyan L., Mihailov M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 845, 1993.

Barnard D.; Lewis P. M. Oxidative ageing. In *Natural rubber science and technology*, Roberts AD ed., Oxford University Press, Oxford, 621, 1988.

Basmadjian-Charles C. L., Farge P., Bourgeois D. M., Lebrun T., *Int Dent. J.*, **52**, 81, 2002.

Bateman. L., Sekhar, B. C., *J. Rubber Res. Inst. of Malaya*, **19**, 133, 1966.

Baumgartner, G., Zebnder, M., Paqué F., *J. Endod.*, **33**, 45, 2007.

Bernard, D., Bateman, L., Cunneen, J. I. and Smith, J. F., *Oxidation of Olefins and Sulphides, The Physics and Chemistry of Rubber-like Substances* (Bateman, L., ed.), Chapter 17. London: MacLaren and Sons, 1963.

yioutou, C., *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 1, 1997.

Bode H. B.; Kerkhoff K.; Jendrossek D. *Biomacromolecules*, **2**, 295, 2001.

Boesma, A., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 472, 2006.

Bolland, J. L., *Q. Ver. Chem. Soc.*, **3**, 1, 1949.

Boon, A. J., *J. Nat. Rubber Res.*, **3**, 90, 1988.

Bowman C. J., Baumgartner J. C., *J Endod.* **28**, 220, 2002.

Brauer, G. M., *Polymer Science and Standards Division, National Bureau of Standards, Washington D. C.* 1979.

Buchanan, L. S., *Dent. Today.* **15**, 60, 1996.

Budavari S, O'Neil M. J, Smith A, Heckelman P. E, Kinneary J. The Merck index. 12th ed. New Jersey: Merck; 1996.

Bunn, C. W., *Proc. R. Soc. A.* **40**, 180, 1942.

Carrotte P. *Br. Dent. J.* **197**, 667, 2004.

Celina M., Clough R, L., *Polym*, **47**, 289, 2006.

Celina M., George G, A., Billingham N, C., *Polym. Degrad. Stab.* **42**, 335, 1993.

Celina M., George G, A., *Polym. Degrad. Stab.* **40**, 323, 1993.

Celina M., George G, A., *Polym. Degrad. Stab.* **50**, 89, 1995.

Celina M., Roger C., Gary J., *Polym*, **46**, 5161, 2005.

Combe, E. C., Cohen, B. D., Cummings, K., *J. Endod.*, **34**, 447, 2001.

Cohen B. D., Combe E. C., Lilley J. D., Effect of Thermal Placement Techniques on Some Physical-Properties of Gutta-Percha, *International Endodontic Journal* 25 (6): 292-296 Nov 1992

Cohen, S., Burns, R. C., *Caminhos da polpa*, 6^a ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 216, 1997.

Cohen, S., Burns, R. C., *Pathways of the pulp*, 7^a ed., Mosby, St. Louis, 258, 1998.

- pathways of the pulp, 8^a ed., St. Louis, Mosby
- Cracco, P., Alvia, R. S., Dorc, M., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2449, 1962.
- Cunningham, K., Walker, M., Kulild, J., Lask J., *J. Endod.*, **32**, 1081, 2006.
- Davies, R. T., Pendle, R. T., *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 578, 1993.
- De Deus, Q. D., *Endodontia*. 5^a edição, Medsi, Rio de Janeiro, 1992.
- De Deus Q. D., *J. Endod.* **1**, 361, 1975.
- De Deus G. A., Martins F., Lima A. C. M. R., Gurgel-Filho E. D., Maniglia-Ferreira C., Coutinho-Filho T., *Braz. Oral Res.* **17**, 119, 2003.
- De Deus G., Martins P. N., Gurgel E., Paciornik S., Coutinho T., *J. Dent. Res.*, 81, 100, 2002.
- Elayouti, A., Christian A., Claus L., Roland W., *J. Endod.*, **31**, 687, 2005.
- Eldar B. Z., Norman S. A., *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 847, 2004.
- Emanuel, N. M., *Angew. Chem.*, **8**, 97, 1969.
- Emanuel, N. M., Buchachenko, A. L., Chemical physics of polymer degradation and stabilization, Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press, 1987.
- Enoki M, Dol Y, Iwata T. *Biomacromolecules*, **4**, 314, 2003.
- Farley, P. S., Banthorp, D. V., Porter, M., *J. Nat. Rubber Res.*, **7**, 157, 1992.
- Franklin R, T., Robert J, L., Norman W., Frank K., David H, P., Yiu-Fai M., Ching-Ngor S, L., Rakesh R., Chad W., *J. Endod.*, 31, 514, 2005.
- Friedman, C. E., Sandrick, J.L., Heuer M.A., Rapp, G. W., *J. Endod.*, **3**, 304, 1977.
- Gan, S. N., Ting, K. F., *Polym.*, **34**, 10, 1993.
- George G, Celina M., Homogeneous and heterogeneous oxidation of polypropylene. In: Hamid SH, editor. *Handbook of polymer degradation*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 277, 2000.
- Georgopoulou M. K, Wu M-K, Nikolaou A, Wesselink P. R., *Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol.*, **80**, 338, 1995.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

, L., Gemmer R, V., Applications of Polymer
oven, Edited by Edward, G. Bramer Jr.,
publisher Academic press, New York, 1978.

Goodman, A., Schilder, H., Aldrich, W., *Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol.*,
37, 954, 1974.

Goodman, A., Schilder, H., Aldrich, W., *Oral Surg., Oral Med., Oral
Pathol.*, **51**, 544, 1981.

Grassie, N., Scott, G., *Polym. Degrad. Stab.*, 1st edition, Cambridge
University Press, pp 1, 1985.

Griffith L. G., *Acta Mater.*, **48**, 263, 2000.

Gugumus, F., *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 161, 1996.

Gurgel-Filho E. D., Andrade Feitosa J. P., Teixeira F. B., Monteiro de Paula
R, C., Silva Jr J. B. A., Sousa-Filho F. J., *Int. Endod. J.*, **36**, 302, 2003.

Gutmann J. L, Withersponn D. E. Obturation of the cleaned and shaped
root canal system. In Cohen S, Burns RC, editors. *Pathways of the pulp*.
8th ed. St. Louis, MO: Mosby, p 295, 2002.

Guyton A. C., *Textbook of medical physiology*. 8th ed. Saunders Co.
Philadelphia, USA, 1991.

Hashem S. S., Janine L, B., Gary P, M., Andrew W, L., *Int. J. Pharm.*, **198**,
71, 2000.

Hasma, H., Othman, A. B., *J. Nat. Rubber. Res.*, **5**, 1, 1990.

Hauman C. H. J., Love R. M. *Int. Endod. J.*, **36**, 75, 2003.

Henman T. J., Characterization of oxidized polyolefines by reaction with
sulphur dioxide. In: Grassie N (ed), Elsevier, England (Developments in
Polymer Degradation, **6**, 109, 1985.

Herdan, J. M., Giurginga, M., *Polym. Degrad. Stab.*, **41**, 157, 1993.

Ingle J. I., *Endodontia*. 3a ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1989.

Ismail, M. N., Yehia, A. A., Korium, A. A., *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 247,
2001.

Ivan G, Meghea A, Giurginga M, Iftimie N. *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 397,
2003.

Janssen, K., *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 127, 1995.

Walline., Benjamin J. McCoy., *Polym. Degrad.*

Jia. W., Trope. M., Alpert. B., *Material for filling cavities and root canals comprises a thermoplastic polymer.*, JP2006507361-W. 2006.

Kang, H., Kim, Y. S., Chung, G. C., *Plant. Physiol. Biochem.*, **38**, 979, 2000.

Kawahara, S., Kakubo, T., Sakdapipanich, J. T., Isono Y., Tanaka, Y., *Polym.*, **41**, 7483, 2000.

Kazemi R. B, Safavi K. E, Spangberg L. S. W. Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol., **76**, 766, 1993.

Keen, F. E., Lehrle, R. S., Jacob, E., Szekely, T., *Polym. Degrad. Stab.*, **38**, 219, 1992.

Kochi, J. K., Rust, F. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2017, 1961.

Kok C. M., *Eur. Polym. J.*, **21**, 37, 1985.

LAQM-<http://www.quimioambiental.com.br/> acessado em 04/julho/2007.

Lemayev N. V, Kurbatov V. A, Liakumovich A. G., *Polym. Sci*, **23**, 419, 1981.

Leonardo M. R. *Endodontia. Tratamento de canais radiculares: princípios técnicos e biológicos.* Artes Médicas, São Paulo, 2005.

Leonardo, M, R., Leal, J, M., *Endodontia: Tratamento de canais radiculares.* 3^a ed. São Paulo, Panamericana, cap. 23, 348, 1998.

Li G-Y, Koenig J, L. *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 377, 2003.

Linos, A., Reichelt, R., Keller, U., Steinbüchel, A., *FEMS Microbiology Letters.*, **182**, 155, 2000.

Lopes H. P, Siqueira Jr J. F. *Endodontia, Biologia e Técnica.* 2^a ed. Editora Médica e Científica Ltda., Rio de Janeiro, p 503, 2004.

Maniglia-Ferreira, C., Silva Jr. J. B. A., de Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., Cortez D. G. N., Zaia A. A., Souza-Filho F, J., *Braz. Oral Res.*, **19**, 193, 2005.

Maniglia-Ferreira C, Silva Jr. J. B. A., de Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., Zaia, A. A., Ferraz, C. C. R., Gomes, B. P. F. A., Souza-Filho, F. J., *Int. Endod. J.* **40**, 25, 2007.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

de, G. B., Silva Jr. J. B. A., de Paula, R. C. M.,
Ferreira, S. P. A., Souza-Filho, F. J., *Braz. Dent. J.* 18, 97, 2007.
Marciano, J., Michalesco, P. M., *J. Endod.*, **15**, 149, 1989.

Marciano J., Michalesco P., Charperntier E., Carrera L. C., Abadie M. J.
M., *J. Endod.* **18**, 263, 1992.

Martin. H., Antimicrobial gutta percha cone for sealing dental root canal -
made from mixture of gutta percha, zinc oxide, barium sulphate, tri:iodo-
methane and wax or resin., US5648403-A. 1997.

Mc Cullagh J. J, Setchell D. J, Gulabivala K., Hussey D. L, Biagioni P.,
Lamey P. J et al. *Endod. J.*, **33**, 326, 2000.

Moller B., Orstavik D., *J. Endod.*, 10, 413, 1984

Moorer, W. R., Groenendijk, E., Dominicus, J. J. K., Aartman, I. H. A., van
Waas M. A. J., *Clin. Oral Implants Res.*, 15, 174, 2004

Nair P. N. R. *Int. Endod. J.*, **39**, 249, 2006.

Ng, T. S., *Proc. Nat. Rubber Res. Conf*, Kuala Lumpur, 809, 1960.

Nishiyama, T., Sugimoto, T., Miyamoto, N., Uezono, M., Nakajima, Y.,
Polym. Degrad. Stab., **70**, 103, 2000.

Oliet S., Sorin S. M., *Oral Surg.*, **43**, 955, 1977.

Paqué, F., Sirtes, G., *Int. Endod. J.* **40**, 722, 2007.

Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., Introduction to spectroscopy a
guide for students of organic chemistry, 2nd ed., Saunders College
Publishing, Florida, USA, chapter 2, 1996.

Peters L. B., Wesselink P. R., *Int. Endod. J.* **35**, 660, 2002.

Pinheiro E. T, Gomes B. P, Ferraz C. C, Teixeira F. B, Zaia A. A, Souza-
Filho F. J. *Oral Microbiol. Immunol.*, **18**, 100, 2003.

Pospíšil J., Pilar J., Billingham N. C., Marek A., Horák Z., Nespurek S.,
Polym. Degrad. Stab., **91**, 417, 2006.

Pustoshnaya, L. S., Pustoshny, V. P., Mazitova, A. K., Khamaev, V. K.,
Davydov, E. Ya., Zaikov, G. E., Minsker, K. S., *Polym. Degrad. Stab.*, **70**,
39, 2000.

Ray, H. A., Trope, M., *Int Endod J.*, **28**, 12, 1995.

ments of Polymer Degradation”; Mc Graw Hill,
NEW YORK, 1971.

Ribeiro, I. L. S., Lima, G. A., *Revista do Conselho Regional de Odontologia de Pernambuco*, Recife, 1(2), 1998.

Ricardo, N. M. P. S., Feitosa, J. P. A., Silveira, E. R. Almeida Neto M. P., *Polym. Bulletin*, **46**, 107, 2001.

Ricardo, N. M. P., Dissertação de Mestrado: “*Efeito de Antioxidantes e de Metais de Transição Sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural de Manihot glaziovii*”, UFC, Fortaleza, 1989.

Richardson W. S., Sacher A. J. *Polym. Sci.*, **10**, 353, 1953.

Rodrigues F. H. A., Feitosa J. P. A., Ricardo N. M. P. S., Heathey F., *Polym. Int.*, **53**, 733, 2004.

Rodrigues, F. H. A., Feitosa, J. P. A., Ricardo, N. M. P. S., França, F. C. F., Carioca, J. O. B., *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 265, 2006.

Rodrigues, J. F., Bezerra, C. C., *Polym. Bulletin.*, **36**, 347, 1996.

Ruddle CJ. Nonsurgical endodontic retreatment. In Cohen S, Burns RC, editors. *Pathways of the pulp*. 8th ed. St. Louis, MO: Mosby, p 875, 2002.

Sahli, C. E., Jineno, B. E., Aquadé, B. E., *J. Endod.*, **25**, 636, 1997.

Santos, K. A. M., Suarez, P. A. Z., Rubim, J. C., *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 34, 2005.

Sato S, Honda Y, Kuwahara M, Watanabe T. *Biomacromolecules*, **4**, 321, 2003.

Sawada H., Depolymerization. In *Encyclopedia of Polym. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **4**, 719, 1987.

Schilder H., *Dent. Clin. North Amer.*, **11**, 723, 1967.

Schilder, H., Goodman, A., Aldrich, W., *Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol.*, **38**, 946, 1974.

Schnabel, W., *Polym. Degrad.*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1981.

Scott, G., *Br. Polym. J.*, **3**, 24, 1971.

kaya, T. A., Kiryushkin, S. G., Monakhova, T.
.979.

Silva J. C. A., Costa R. F., *Pesquisa Brasileira Odontopediatria Clínica Integrada*, João Pessoa., **4**, 171, 2004.

Silva Jr, J. B. A., de Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., Gurgel-Filho, E. D., Maniglia-Ferreira, C., Sousa Filho, F. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4082, 2006.

Silva Jr, J. B. A., Dissertação de Mestrado: *Correlação Entre a Composição Química dos Cones de Guta-percha e Sua Qualidade Obturadora de Canais Radiculares: Avaliação de diferentes Marcas Comerciais*. UFC, Fortaleza, 2003.

Somers A, E., Bastow T, J., Burgar M, I., Forsyth M., Hill A.J., *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 31, 2000.

Spangberg, L. S. W., Chugal, N., Clive, J. M., *J. Dent. Res.*, 81, 410, 2002.

Tay F. R., Pashley D. H., Williams M. C., Raina R., Loushine R. J., Weller R. N. Kimbrough W. F., King N. M., *J. Endod.*, **31**, 593, 2005.

Tagger M, Gold A. Flow of various brands of gutta-percha cones under *in vitro* thermomechanical compaction. *J. Endod.*,14, 115, 1988.

Tanaka, Y., *Prog. Polym. Sci.*, 14, 359, 1989.

Tangpakdee, J., Tanaka, Y., Shiba, K., Kawahara, S., Sakurai, K., Suzuki, Y., *Phytochemistry*, **45**, 75, 1997.

Tiganis, B. E., Burn, L. S., Davis, P., Hill, A. J., *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 425, 2002.

Tobolsky, A. V., Prettyman, I. B., Dillon, J. H., *J. Appl. Phys.*, **15**, 380, 1944.

Tochacek, J., *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 385, 2004.

Torabinejad M, Borasmyt U, Kettering J. D., *J. Endod.*, **16**, 556, 1990.

Tronstad, L.; Asbjornsen, K.; Doving, L.; Pedersen, I.; Eriksen, E. M., *Endod. Dent. Traumatol.*, **16**, 218, 2000.

Tuncel S. G., Yenisoy-Karakas S., Dogangun A., *Talanta*, **63**, 273, 2004.
Vajrabhaya L-O, Suwannawong SK, Kamolroongwarakul R, Pewklieng L.
Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod., **98**, 756, 2004.

Valérie S., Clare M. M. S., *Anal. Chim. Acta*, **468**, 335, 2002.

- Veríssimo, D. M., do Vale, M. S., Monteiro, A. J., *J. Endod.*, **33**, 291, 2007
- Vulic, I., Vitarelli, G., Zenner, J. M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **78**, 27, 2002.
- Warneke, S., Arenskotter, M., Tenberge, K. B., Steinbuchel, A., *Microbiology*, **153**, 347, 2007.
- Weast, R. C., Tuve, G. L., Editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. 52nd ed. USA: The Chemical Rubber Co., B-154, 1972.
- Weller N. R., Kimbrough F. W., Anderson R. W., *J. Endod.* **23**, 703, 1997.
- Williams, D. F., Biological effects of titanium., ed. Systemic aspects of biocompatibility, Boca Raton, F. L: CRC Press, Inc., **1**, 169, 1981.
- Williams, L. Laticiferous plants of economic importance. Resources of gutta-percha *Palaquium* especie (sapotaceae). *Economic Botany*, In: De Deus, cap. 27: Obturação do canal radicular. 5. ed. MEDSI, 1992.
- Woo O, S., Ayala N., Broadbelt L, J., *Catal. Today*, **55**, 161, 2000.
- Wool R. The science and engineering of polymer composite degradation. In: Scott G, Gilead D, editors. *Degradable polymer and applications*. London: Chapman and Hall, 138, 1995.
- Wu M. K., Özok A. R., Wesselink P. R., *Int. Endod. J.*, **33**, 340, 2000.
- Yang .W .D., Gutta percha cone for endodontic treatment containing nano silver capable of inhibiting growth of microorganism and emitting far infrared rays and silver ion., KR2006086570-A. 2007.
- Yonne S., Célia R., Enciclopédia Delta Universal, Editora Delta S. A., Rio de Janeiro, 1394, 1982.
- Zlatkevich, L., *Polym. Degrad. Stab.*, **19**, 51, 1987.
- Zlatkevich, L., *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 369, 2004.
- Zlatkevich, L., Proc. Am. Chem. Soc. Div. *Polym. Mater Sci. Eng.*, **86**, 212, 2002.
- Zuolo, M. L., Imura Z. *Endodontia Para o Clínico Geral*. 10^a ed., Artes Médicas, São Paulo, 1998.