



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INORGÂNICA

**Correlação entre a Composição Química de Cones
de Guta-Percha e Sua Qualidade Obturadora de
Canais Radiculares: Avaliação de Diferentes
Marcas Comerciais**

João Batista Araújo Silva Júnior

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em
Química Orgânica e Inorgânica com o requisito parcial para a obtenção do
grau de mestre

Fortaleza-Ceará

2003



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 a orientação das professoras Dra. **Regina C. M. de Paula** e Dra. **Judith P. A. Feitosa**, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.



PDF
Complete

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

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

A vida não teria sentido se não houvesse obstáculos e não teria graça nenhuma se nós não pudéssemos vencê-los.

Autor **J. B. A. S. Júnior**



PDF
Complete

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

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

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

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

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

GRADECIMENTOS

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

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

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

A toda a minha família que muito me incentivaram e acreditaram nos meus esforços.

As professoras Nágila Maria e Sandra de Aguiar pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dias 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 do Laboratório de Polímeros: Célio (biliquiu), Neto (Espigão), Dráulio (bubu), Helder (senhor barata), Rafael (coperfield), Carlos (carlin do limoeiro), Sávio, Genauro (bira), Benjamin (balu), Avelardo (vevel), Expedito, Conceição, Jeanny (nega), Leônia (léo), Cristina (cris), Durcilene (dú), Pablyana (pablitita), Janaina (jana) Elenir, Ellen, Marília (boneca de pano), Sara (sarita) e Aline.

Aos colegas da Bio - Inorgânica: agradeço a todos alunos e professores, sem exceção, pela amizade e companheirismo.

Agradeço a todos os colegas do Departamento de Orgânica.

Aos funcionários Tereza, Orlando e Rodrigues pela amizade e atenção.



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

SUMÁRIO

Resumo.....	I
Abstract.....	III
Índice de Figuras.....	V
Índice de Tabelas.....	VII
Índice de Abreviaturas.....	IX

	Pág.
1- INTRODUÇÃO.....	17
1.1 - Aspectos gerais do polímero <i>Trans</i> poliisopreno (guta-percha)	17
1.2 - Utilização do polímero gutta-percha na Endodontia	22
2- OBJETIVO	29
3- EXPERIMENTAL	29
3.1- Material	29
3.2 Microanálise de raios-X por espectrometria de energia dispersa (EDX)	30
3.3 Análise de difração de raios-X.....	30
3.4 Processo de separação dos componentes dos cones de gutta-percha.....	30
3.4.1 Processo 1	31
3.4.2 Processo 2	31
3.4.3 Cinética de dissolução do resíduo final da parte inorgânica	31
3.5 Análise elementar	32
3.6 Análise termogravimétrica (TGA)	32
3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	32
3.8 Viscosidade Intrínseca [η]	32
3.9 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	33

..... a região do infravermelho (FTIR)	33
3.11 Ressonância magnética nuclear (RMN ¹³ C)	33
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Determinação dos elementos presentes nos cones de guta-percha	34
4.1.1 Microanálise de raios-X por espectrometria de energia dispersa	34
4.1.2 Raio-X da borracha e dos cones de guta-percha	35
4.1.3 Composição dos cones.....	38
4.1.4 Identificação e quantificação dos constituintes orgânicos e inorgânicos dos cones de guta-percha segundo a metodologia de Friedman.....	39
4.1.5 Identificação dos constituintes dos cones de guta-percha por análise elementar ...	42
4.2 Propriedades térmicas	45
4.2.1 - Análise térmica por TGA	45
4.2.2 Análise térmica por DSC.....	50
4.3 Caracterização do polímero guta-percha.....	52
4.3.1 Viscosidade.....	52
4.3.2 Análise de massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC).....	53
4.3.3 Análise por IV	56
4.3.4 Análise por ressonância magnética nuclear (RMN).....	59
4.5 Correlação entre quantidade obturadora dos canais laterais e a composição dos cones de guta-percha.....	61
5- CONCLUSÕES	63
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

RESUMO

A composição química de oito marcas comerciais de cones de guta-percha foi determinada e seus resultados correlacionados com a capacidade de selamento apical. As marcas investigadas foram: (Analytic®, Denstply®, Diadent®, Meta®, Obtura®, Odus®, Tanari® e Ultimate®).

Os componentes dos cones de guta-percha (ZnO, BaSO₄, guta-percha e ceras ou resinas) foram inicialmente obtidas pelo método de Friedman *et al*³⁸. A composição dos cones foi obtida por análise gravimétrica, microanálise de energia dispersiva de raios-X, difração de raios-X e análise elementar. O polímero guta-percha foi caracterizado por análise térmica (TGA e DSC), viscosidade intrínseca, cromatografia de permeação em gel, infravermelho e ressonância magnética nuclear.

O método descrito por Friedman *et al*³⁸ foi apropriado para quantificar os componentes do cone como a guta-percha e ceras/resinas, mas superestimou a quantidade de sulfato de bário e óxido de zinco. Um aumento na média de sulfato de bário de 3,5% em relação ao valor correto de sulfato de bário e de 43,6% em relação a massa do cone foi observado. Os cones de guta-percha contem em torno de 14,5 a 20,4% de guta-percha e de 62,8 a 84,3% de óxido de zinco. Sulfato de bário não foi determinado em três dessas marcas (Dentsply®, Odus® e Tanari®).

As análises de TGA mostraram que os resíduos inorgânicos obtidos por essa técnica é similar aos resíduos inorgânicos observados na análise gravimétrica. As fases cristalinas do polímero guta-percha foram identificadas por DSC. As marcas Analytic®, Diadent®, Meta®, Obtura®, Odus® e Tanari® apresentaram picos endotérmicos característicos da β guta-percha. Nas duas outras marcas o polímero está presente na fase α.

A determinação da massa molar por análise viscosimétrica mostrou valores similares para sete marcas variando de $1,0 \times 10^5$ a $1,6 \times 10^5$ g/mol, entretanto o polímero presente na marca Tanari® apresenta uma menor massa molar ($5,6 \times 10^4$ g/mol). Resultado similar foi obtido por GPC.

O polímero presente nas oito marcas foram analisados por *IV* e *RMN*, o *trans*-poliisopreno foi identificado, como o principal polímero presente nos cones de guta-percha.

Os resultados de infiltração de cinco marcas (*Analytic*®, *Densply*®, *Obtura*®, *Odus*® e *Tanari*®) indicam que um percentual menor que 19% de guta-percha e a presença da fase alfa pode ser responsável pela alta infiltração, o que foi observado para a marca *Dentsply*®. Uma menor eficiência de selamento foi observada para as marcas que continha um percentual menor que 16% de guta-percha.

ABSTRACT

The chemical composition of eight commercially available of gutta-percha cones brands was determined and the results correlated with the apical seal ability. These brands were: (Analytic™, Dentsply™, Diadent™, Meta™, Obtura™, Odus™, Tanari™ and Ultimate™).

The gutta-percha cones components (ZnO, BaSO₄, gutta-percha, wax and resins) were initially obtained by Frideman *et al*³⁸ method. The composition of cones was obtained by gravimetric analysis, energy-dispersive X-ray microanalysis, X-ray diffraction and elemental analysis. The gutta-percha polymer was characterized by thermal analysis (TGA and DSC), intrinsic viscosity, gel permeation chromatography, infrared and nuclear magnetic resonance.

The method described by Friedman *et al*³⁸ was appropriated to quantify gutta-percha and resin/wax components of cones, but led to overestimation of barium sulphate and zinc oxide. An average increase in the amount of barium sulfate of 3.5% in relation to the corrected BaSO₄ mass value and of 43.6% in relation to cone mass was observed. Gutta-percha content range from 14.5 to 20.4% and zinc oxide from 62.8 to 84.3%. Barium sulphate was not detected in three of these brands (Dentsply™, Odus™ and Tanari™).

TGA analysis shows that the inorganic residue obtained in this technique is similar of the inorganic residues observed in the gravimetric analysis. Crystal phases of gutta-percha polymer were identified by DSC. Analytic™, Diadent™, Meta™, Obtura™, Odus™ and Tanari™ brands presents endothermic peak characteristic of β-gutta-percha. In the other two brands the polymer is present in the α-phase.

Molar mass determination by viscometric analysis shows similar values of seven brands in the average of 1.0×10^5 to 1.6×10^5 g/mol, however the polymer present in the Tanari™ brand has lower molar mass (5.6×10^4 g/mol). Similar results were obtained by GPC.

The eight brands were analysed by IV and NMR, *trans*-polyisoprene was identified as the main polymer component in the gutta-percha cones.

The infiltration results of five brands (Dentsply™, Tanari™, Obtura™, Odus™ and Analytic™) indicates that the small amount of gutta percha and also the presence of the α -phase in the Dentsply™ brand may be responsible for the high infiltration observed. A poor sealing ability was observed for brands with gutta-percha content lower than 16%.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representação esquemática do polímero 1,4 <i>trans</i> poliisopreno	18
Figura 2. Estruturas representativas das formas cristalinas α e β da guta-percha.....	20
Figura 3. Estrutura morfológica de um dente.	23
Figura 4. Fluxograma para a separação dos componentes dos cones de guta-percha.	30
Figura 5. Análise de difração de raios-X dos cones para as marcas Odus e Diadent.	36
Figura 6. Análise de difração de raios-X para os cones das marcas Analytc, Meta, Obtura e Dentsply.....	36
Figura 7. Análise de difração de raios-X para os cones das marcas Tanari e Ultimate. ...	37
Figura 8. Cinética de dissolução da parte inorgânica obtida dos cones de guta-percha da marca Dentsply.	40
Figura 9. Espectro de EDX do resíduo final obtido do tratamento ácido da parte inorgânica do cone da marca Dentsply.	41
Figura 10. Curvas TGA dos cones de guta-percha das marcas Analytic, Dentsply, Diadent, Meta, Obtura e Odus em N ₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	46
Figura 11. Curvas termogravimétricas dos cones de guta-percha das marcas Tanari e Ultimate em N ₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.	47
Figura 12. Curvas termogravimétricas de polímero de guta-percha Analytic, Dentsply, Diadent, Meta, Obtura e Odus em N ₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	48
Figura 13. Curvas termogravimétricas de polímero de guta-percha das marcas Tanari e Ultimate em N ₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.	49
Figura 14. Curva termogravimétrica da guta-percha em N ₂ a taxa de 1°C/min primeira corrida.....	50
Figura 15. Curva termogravimétrica da guta-percha em N ₂ a taxa de 1°C/min segunda corrida	50
Figura 16. Cromatograma de GPC para as marcas Analytic, Dentsply, Diadent e Meta.	54
Figura 17. Cromatograma de GPC para as marcas Obtura, Odus, Tanari e Ultimate.	54
Figura 18. Gráfico de logMpk vs tempo de eluição para padrões de poliestireno.....	55

Figura 19. Espectro na região do infravermelho de polímeros isoprênicos de oito marcas diferentes de cones de guta-percha.....	57
Figura 20. Espectro na região do infravermelho do polímero isoprênico da borracha natural da Maniçoba.....	58
Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C da guta-percha purificada em clorofórmio das marcas Analytic e Diadent.....	59
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C da guta-percha purificada em clorofórmio das marcas Meta, Tanari, Dentsply e Obtura.....	60
Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C da guta-percha purificada em clorofórmio das marcas Odus e Ultimate.....	61
Figura 24. Gráfico do teor de guta-percha nos cones <i>vs</i> a infiltração em milímetros.	62
Figura 25. Gráfico da relação entre a quantidade de guta-percha nos cones e o escoamento deste nos canais laterais.	62

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Deslocamentos químicos para <i>trans</i> poliisipreno	18
Tabela 2. Temperaturas de transições de cones de guta-percha.....	25
Tabela 3. Dados de composição de cones obtidos por Friedman.....	25
Tabela 4. Dados de composição e temperatura de fusão para cones de guta-percha obtidos por Maciano e Michalesco.....	26
Tabela 5. Composição médias de diferentes cones comerciais.....	27
Tabela 6. Temperaturas de transição de fases de cones de guta-percha.....	28
Tabela 7. Análise dos elementos presentes em nove diferentes marcas de cones de guta- percha por <i>EDX</i>	28
Tabela 8. Cones de guta-percha de tamanhos médio selecionados para o estudo.	29
Tabela 9. Elementos presentes em oito diferentes marcas comerciais de cones de guta- percha.	34
Tabela 10. Teor de material orgânico e inorgânico para as amostras em estudo.....	38
Tabela 11. Faixa de percentagem dos componentes químicos de cones de.....	38
Tabela 12. Percentagens em massa dos componentes orgânicos e inorgânicos utilizando 3g dos cones de guta-percha em diferentes marcas comerciais segundo a metodologia de Friedman	39
Tabela 13. Condições reacionais de solubilização da parte inorgânica dos cones.....	40
Tabela 14. Percentagens em massa dos componentes orgânicos e inorgânicos utilizando 1g dos cones de guta-perca em diferentes marcas comerciais com modificação do tratamento da parte inorgânica.	42
Tabela 15. Percentagens de enxofre obtidas por análise elementar.	43
Tabela 16. Composição percentual de cones de guta-percha.	44
Tabela 17. Erro do método de Friedman em relação ao BaSO ₄ , determinado a partir do percentual de enxofre obtido por microanálise.	45
Tabela 18. Teor de resíduos inorgânicos obtidos através das curvas <i>TGA</i> a 600°C.....	47

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

Tabela 19. Temperaturas de decomposição para os cones e polímeros de guta-percha purificados em atmosfera de N_2	49
Tabela 20. Temperaturas de ocorrência dos picos endotérmicos na análise de <i>DSC</i>	51
Tabela 21. Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média para o polímero extraído de cones de guta-percha de diferentes marcas comerciais.	53
Tabela 22. Valores de M_p , M_n , M_w e M_w/M_n para diferentes marcas comerciais de borracha de guta-percha.	56
Tabela 23. Atribuições dos picos na região do infravermelho para guta-percha.....	58
Tabela 24. Deslocamentos químicos para isômeros trans e cis do poliisopreno.....	59

CE DE ABREVIATURAS

RMN C¹³	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EDX	Espectrometria por Energia Dispersa de Raios-X
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA	Análise Termogravimétrica
M_{pk}	Massa molar de pico
M_n	Massa molar numérica média
M_w	Massa molar ponderal
M_w/M_n	Polidisperssividade
T_m	Temperatura de fusão
MI	Material inorgânico
MO	Material orgânico
UV	Ultravioleta
$\bar{x} \pm SD$	Média \pm desvio padrão
UFPe	Universidade Federal de Pernambuco
K_{ps}	Produto de solubilidade
K_H	Constante de Huggins
ν	Frequência de estiramento do FTIR
δ	Frequência de deformação angular do FTIR

Trans poliisopreno (guta percha)

A guta-percha foi primeiramente introduzida ao acaso no Ocidente por William Mongomerie em 1843. Ele demonstrou para a sociedade real de artes de Londres a capacidade de certos materiais serem aquecidos e modelados. Montogomerie também demonstrou que a guta-percha foi capaz de manter-se de forma firme depois de ter sido aquecida e modelada. Logo depois Faraday descobriu que a guta-percha era um excelente isolador elétrico. Já por volta de 1800 a guta-percha foi julgada ser o material mais adequado para o isolamento para cabos submarinos, em relação a borracha da Índia por se tornar mais dura e menos quebradiça. Além disso, o frio abaixo da água melhora a propriedade isolante da guta-percha, e a protege da luz solar a qual tem efeito prejudicial sobre ela. Em 1848 a guta-percha começou a ser utilizada na fabricação de bolas de golf. Antes da introdução da guta-percha as bolas de golf eram feitas de penas encaixadas em couro, o que as tornava caras e impossibilitava seu uso no molhado ¹. O uso da guta-percha também está relacionado a aparelhos ortopédicos, talas, faixas de transmissão, revestimento de cabos, adesivos, próteses, braçadeiras, moldes, fixação de membros artificiais ². O polímero de guta-percha é resistente ao atrito, ao corte, isto é ele é duro, rígido e durável, um polímero de baixo peso a temperatura ambiente sendo que o mesmo amolece em água quente, pode ser misturado como recheio e usado em combinação com outros polímeros; resistente ao ozônio, bases, gorduras, óleos e alguns ácidos concentrados menos ácido nítrico e ácido sulfúrico ^{3,4}.

A borracha da guta-percha é um polímero orgânico natural, que pode ser obtido pela coagulação de látex de árvores de *Palaquim gutta* (guta-percha), *Mimusops balata*, *Archras sapota* ^{5,6} and *Eucommia ulmoides* ⁷ existentes principalmente em Sumatra, nas Filipinas e no arquipélago Malaio, embora possam também ser encontradas na floresta amazônica ⁸. A denominação guta-percha é de origem malaia, significa: *gatah/goma; pertja/árvore* ⁹. O principal componente presente no látex é o polímero 1-4 *trans* poliisopreno (Figura 1), entretanto o isômero *cis* pode estar presente em menor proporção.

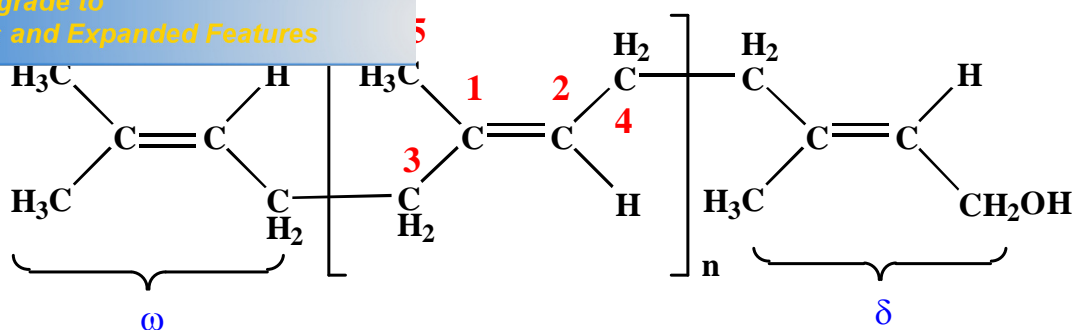


Figura 1- Representação esquemática do polímero 1,4 *trans* poliisopreno

O polímero natural de árvores que produzem 1,4 *trans* poliisopreno foi caracterizado por ressonância magnética ($RMN^{13}C$)^{5-7, 10}. A atribuição dos principais picos do polímero é mostrado na Tabela 1;

Tabela 1. Deslocamentos químico para *trans* poliisopreno.

Deslocamentos químicos (ppm) ¹⁰					
Carbono	1	2	3	4	5
<i>Trans</i> poliisopreno	134,96	124,43	39,85	26,88	16,10

Os picos dos carbonos das unidades ω e δ também podem ser detectados por $RMN^{13}C$. Sinais observados em 17,65 ppm (C-5), 25,63 ppm (C-4) e 131,1 ppm (C-1) devido aos carbonos do grupo terminal ω e em 59,43 ppm (C-3) e 139,72 ppm (C-1) do grupo terminal δ , permitem o cálculo do grau de polimerização do poliisopreno.^{5, 6}

O látex da *Archras sapota* (chicle) apresenta resina composta de *trans* e *cis* poliisopreno. O *trans*-poliisopreno apresenta cinco picos correspondentes aos carbonos C-1 e C-5 em 134,4; 123,9; 39,7; 26,7 e 15,9 ppm enquanto que os sinais, de baixa intensidade, devido ao *cis* poliisopreno são observados em 134,9; 124,7; 32,2; 26,4 e 23,2 ppm¹¹. O polímero *trans* pode ser obtido após recristalização em hexano a 40°C. Espectro de RMN de ^{13}C do polímero recristalizado apresenta os picos característicos da cadeia do *trans* poliisopreno bem como dos grupos terminais caracterizando um polímero com grau de polimerização de 140. Os valores de massa molares ($M_w = 1,4 \times 10^4$ e $M_n = 7,8 \times 10^3$) foram obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC) acoplado a um detector de espalhamento de luz^{5, 6}.

guta-percha (*Palaquim gutta*) é predominantemente de massa molar superior ao observado para o *trans* poliisopreno da *Archras sapota* ($M_w = 1,2 \times 10^5$ e $M_n = 4,8 \times 10^4$). Os sinais presentes no espectro de RMN de ^{13}C do polímero são similares ao observado na Tabela 1. O valor de grau de polimerização obtido por RMN (760) diverge do obtido por espalhamento de luz (510) ^{5,6}.

O *trans* poliisopreno extraído da *Mimusops balata* foi caracterizado por RMN- ^{13}C . Os sinais principais devido ao polímero *trans* bem como os dos grupos terminais δ e w foram detectados. Sinais com baixa intensidade devido à presença do isômero *cis* foram observados em 23,41 e 32,25 ppm devido aos carbonos C-5 e C-3 respectivamente ⁶. Os sinais do isômero *cis* diminuem de intensidade na recristalização do polímero. A presença de grupos epóxi também foi detectada no estudo do polímero por RMN. A massa molar obtida por cromatografia de permeação em gel é de $1,6 \times 10^3$ ⁶.

Poliisopreno, isolado do tronco e de folhas da *Eucommia ulmoides* foi caracterizados como amostras puras do isômero *trans*. Uma distribuição de massa molar unimodal foi encontrada para a amostra extraída do tronco enquanto o poliisopreno das folhas apresenta uma distribuição bimodal. Valores de M_w e M_n para as amostras extraídas do tronco das folhas são respectivamente $M_w = 1,1 \times 10^5$, $M_n = 3,3 \times 10^4$ e $M_w = 2,2 \times 10^5$, $M_n = 1,8 \times 10^4$. ⁷.

A correlação entre a massa molar (M) e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ para o *trans* poliisopreno natural foi obtido por Wagner and Flory ¹² e por Cooper *et al* ¹³. em Benzeno a 30 °C. A relação obtida para os dados de $[\eta](\text{dL/g})$ vs M são apresentadas a seguir:

$$[\eta] = 3,61 \times 10^{-3} M_n^{0,54} \text{ para } \textit{trans} \text{ poliisopreno da gutta percha }^{12}$$

$$[\eta] = 8,7 \times 10^{-4} M_w^{0,59} \text{ para } \textit{trans} \text{ poliisopreno da gutta percha }^{13}$$

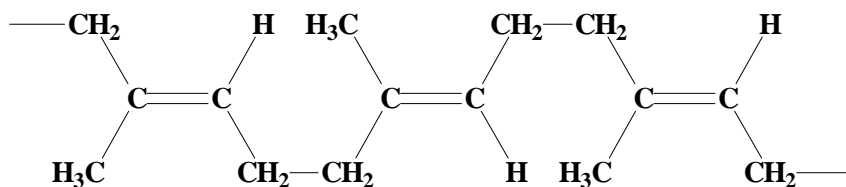
$$[\eta] = 6,52 \times 10^{-4} M_w^{0,63} \text{ para } \textit{trans} \text{ poliisopreno da } \textit{Mimusops balata}^{13}$$

Os parâmetros da equação para o sistema em benzeno a 25 °C, encontrados no Polymer Handbook ¹⁴, apresentam os valores de K e a iguais a $35,5 \times 10^3 \text{ mL/g}$ e 0,71 respectivamente.

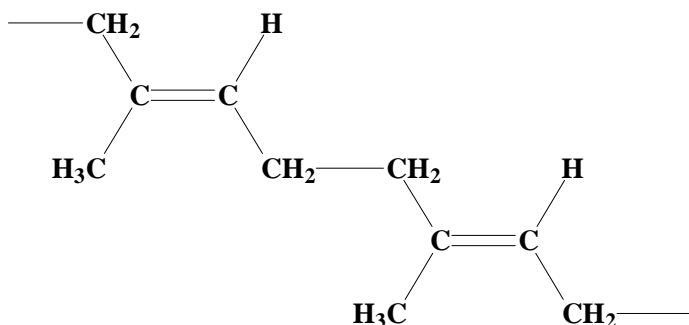
Calorimetria diferencial exploratória (DSC) em meio oxidativo pode ser utilizada para diferenciar o polímero *trans* poliisopreno natural do sintético. O pico

(guta-percha) possui uma temperatura máxima de fusão que é a observada para o isômero sintético (167 °C) ¹⁵.

O isômero *trans* existe em duas formas cristalinas, que diferem somente na configuração em relação à ligação CH₂ - CH₂. São elas: a ortorrômbica β e a monoclinica α ¹⁶⁻¹⁸ (Figura 2).



α Guta-percha



β Guta-Percha

Figura 2. Estruturas representativas das formas cristalinas do isômero *trans* α e β da guta-percha.

A forma termodinâmica mais estável é a forma α e por esta razão é a encontrada na natureza. Além destas formas cristalinas, existe a forma amorfa, onde não existe ordenamento das cadeias do polímero ¹⁸. A forma alfa possui uma elevada temperatura de fusão, boa adesividade e baixa viscosidade. A guta-percha beta tem temperatura de fusão mais baixa, alta viscosidade e nenhuma propriedade adesiva ¹⁹. Os cones de guta-percha recém preparados são constituídos do polímero na forma β (beta) ²⁰. Com o tempo, a forma β vai se transformando na forma mais estável, α, provocando alteração nas propriedades do cone endodôntico e tornando-o mais quebradiço ²¹.

com o efeito da concentração e solvente utilizado na cristalização para avaliar o tipo de cristal formado e a temperatura de fusão dos cristais. Os estudos mostraram que a concentração da solução não influencia no tipo de cristal formado. Cristais formados a -20°C em hexano e octano são predominantemente α enquanto em acetato de amila, cristais do tipo α e β são formados. A concentração da solução de cristalização não influencia a temperatura de fusão dos cristais formados.

O polímero puro na forma mais estável (α) passa para material amorfo quando aquecido à temperatura superior a 65°C . Se o mesmo material é resfriado lentamente retorna à fase α ²³. Se resfriado de forma rápida o polímero cristaliza preferencialmente na fase β ^{18, 23, 24}. Se a forma β for novamente aquecida o polímero torna-se amorfo a 56°C ^{16, 23}. A temperatura de fusão dos cristais é afetada por fatores como massa molar, pureza e distribuição de massa molar ²³. Leeper e Schesinger ²⁵ mostraram que poliisopreno natural extraído da *Archras sapota* e *Palaquim gutta* possuem valores diferenciados nas temperaturas de fusão, provavelmente devido à variação na massa molar e percentagem de cristalinidade da amostra.

As transformações de fase do polímero guta-percha com a temperatura estão sintetizadas a seguir.

Polímero

Forma cristalina α $\xrightarrow{T \geq 65^{\circ}\text{C}}$ **Material amorfo fundido**

Material amorfo fundido $\xrightarrow{\text{Resfriamento rápido}}$ **Forma cristalina β**

Material amorfo fundido $\xrightarrow{\text{Resfriamento lento}}$ **Forma cristalina α**

Forma cristalina β $\xrightarrow{T \geq 49^{\circ}\text{C}}$ **Forma cristalina α** $\xrightarrow{T \geq 59^{\circ}\text{C}}$ **Material amorfo**

Endodontia é o ramo da odontologia que estuda a morfologia, fisiologia e patologia da polpa dental e tecidos peri-radulares. Resumidamente, essa especialidade cuida da profilaxia e tratamento do endodonto (interior do dente) e, por consequência, da região apical e periapical ^{26, 27}.

A necessidade de tratar-se o canal vem da 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 (Figura 3), 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, pode levar à formação de abscesso ²¹.

O tratamento de canal radicular, ou tratamento endodôntico, que consiste no acesso aos canais radulares para remoção do tecido pulpar inflamado/necrosado, limpeza e modelagem dos canais, e então preenchimento destes com material inerte, biocompatível e dimensionalmente estável, e que permitam a regeneração da saúde da região periapical. Caso estes canais não sejam adequadamente preenchidos, o espaço existente permitirá a proliferação de infecções bacterianas, as quais comprometerão a saúde dos tecidos periapicais ^{26, 27}.

Estudos têm demonstrado falhas no tratamento endodôntico devido à presença de canais laterais ²⁸, e relacionam a falha do tratamento à obturação (preenchimento), ou não, respectivamente, destes canais ²⁹. Cerca de 60% dos fracassos endodônticos são causados, aparentemente, pela obturação (preenchimento) incompleta da cavidade pulpar ³⁰.

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 ³¹. Caso não se consiga uma obturação bem densa e adaptada, o prognóstico pode não ser tão bom, por melhores que tenham sido as outras fases da terapia endodôntica.

o na endodontia para o preenchimento dos canais
ta.

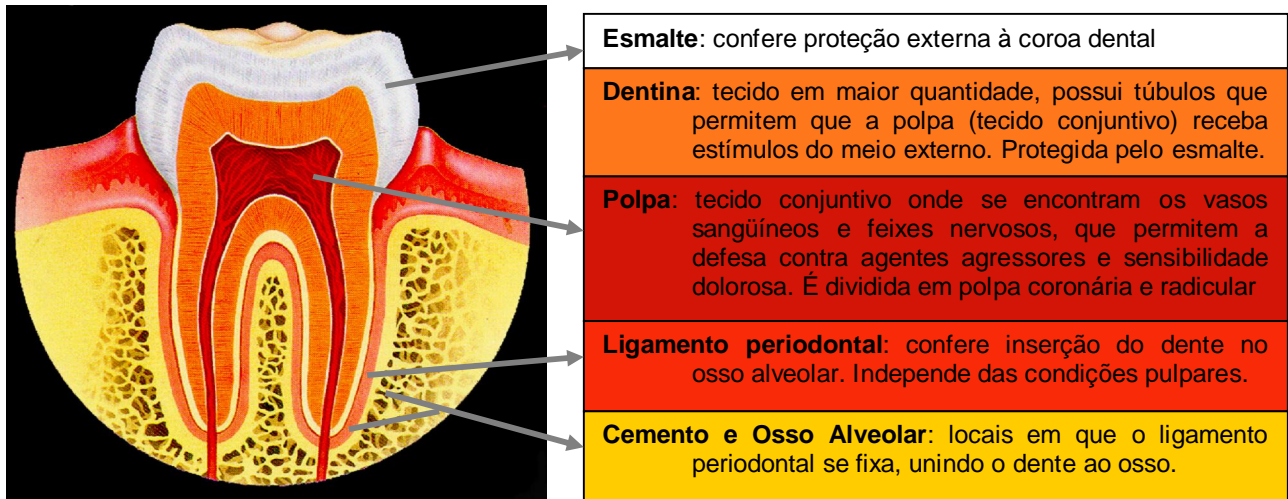


Figura 3- Estrutura morfológica de um dente.

O termo guta-percha tem significado diferente nas áreas de química e de odontologia. Na área de odontologia o termo é freqüentemente empregado para designar o material que compõe os cones, denominados de cones de guta-percha, ou simplesmente de guta-percha. Esses cones são utilizados no tratamento de canais.

A guta-percha foi introduzida no campo odontológico, em 1850, e aperfeiçoada por J. Foster Fragg³². Na endodontia, teve sua utilização a partir de Bowman, em 1867, surgindo à fabricação 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^{33, 34}. Classificada como um produto sólido não reabsorvível, a guta-percha apresenta características plásticas úteis para o selamento hermético dos canais radiculares³⁴.

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 humanos³⁵.

Sob as condições físicas a guta-percha apresenta vantagens como material de obturação, pois é passível de desinfecção, impermeável a umidade, torna-se plástica

eventos comuns, deixa-se condensar adaptando-se 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 ³⁵.

A guta-percha, na realidade, é apenas um dos componentes destes cones. Os outros componentes são: ZnO, BaSO₄ e graxas ou resinas. Devido a grande variação na sua formulação estudos têm sido realizados em marcas comerciais visando correlacionar sua composição com as propriedades físicas dos cones.

Gurney *et al.* ³⁶ estudaram as propriedades mecânicas, como coeficiente de expansão linear, dureza e resistência a tração do polímero e de cones de guta-percha. Os resultados obtidos mostraram que o polímero guta-percha possui pouca expansão com o aumento da temperatura e que a presença de água não causa variação na dimensão do polímero. Os cones de guta-percha possuem maior resistência à tração a baixa temperatura, esta qualidade é perdida com aumento da temperatura.

Lee *et al.* ³⁷ estudaram o efeito da expansão e retração de cones de guta-percha após aquecimento a temperatura de 80°C e resfriamento para 37°C e 24°C. A variação de volume com o aquecimento a 80°C variou na faixa de + 11,6 a + 12,3%. Um resfriamento a 24°C leva a uma retração de volume que ocorre na faixa de -2,2 a - 3,5%. Quando o cone é resfriado para 37°C a retração de volume ocorre em uma faixa de tempo de 45 min a 10 h antes da completa estabilização de volume. A percentagem final de redução de volume variou de 5,5 a 7,2% dependendo do cone utilizado.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada por Schilder *et al* ²⁰, para determinação das temperaturas de transição de fase de cones de guta-percha e de poliisopreno sintético e natural sem purificação. Durante o aquecimento a 100°C dois eventos endotérmicos foram observados nas amostras de cones. A transição de β para α ocorre em uma faixa de temperatura de 43 a 49°C enquanto a transição de α para amorfo ocorre a temperaturas mais altas, na faixa de 54 a 59°C (Tabela 2). As amostras de poliisopreno sintético apresentaram três eventos endotérmicos. A amostra de guta-percha bruta, a qual não sofreu aquecimento ou tratamento mecânico, possui uma única transição característica da transição de α para amorfo.

s de transições de cones de guta-percha. ²⁰

Marcas	Temperaturas de transição (°C)	
	Pico 1 ($\beta \rightarrow \alpha$)	Pico 2 ($\alpha \rightarrow$ amorfo)
Mynol compounded (dental)	46	56
Mynol uncompounded	49	56
Hygienic compounded (dental)	48	56
Hygienic uncompounded	46	58
Kerr Dental	46	55
Premier Dental	44	56
Starlite Dental	49	58
L. D. Caulk Dental	43	54
C. W. Zipperer Dental	45	56
C. G. Dental	46	55
Pulpdent Corp. Dental	47	57
Trans-Poisopreno Sintético	43*, 48	57
Guta-percha Bruta	-	56

* Surgimento de um terceiro pico

O primeiro trabalho que estabelece uma metodologia de separação dos componentes do cone foi publicado por Friedman *et al.* ³⁸. Os autores estudaram a composição de cinco marcas de cones de guta percha (Tabela 3) e correlacionaram a composição com as propriedades mecânicas do cone.

Tabela 3. Dados de composição de cones obtidos por Friedman *et al.* ³⁸.

Marcas	% Guta percha $\bar{x} \pm SD$	% ZnO $\bar{x} \pm SD$	% BaSO ₄ $\bar{x} \pm SD$	% Ceras/Resinas $\bar{x} \pm SD$
Premier	18,9 ± 0,1	61,5 ± 0,5	14,5 ± 0,4	4,1 ± 0,2
Mynol	19,9 ± 0,1	59,1 ± 2,0	16,2 ± 1,8	3,9 ± 0,2
Indian Head	21,8 ± 0,2	59,6 ± 0,1	17,3 ± 0,3	1,0 ± 0,2
Dent-O-Lux	19,9 ± 0,2	75,3 ± 0,5	1,5 ± 0,3	2,8 ± 0,2
Tempryte	20,6 ± 1,4	73,4 ± 2,0	3,4 ± 2,1	2,9 ± 0,2

Amostras com alto teor de guta-percha produzem cones mais fortes e rígidos enquanto cones com teores de óxido de zinco elevados tendem a serem quebradiços e não fluem com facilidade ³⁸.

Johanson ³⁹ verificou o efeito do tempo e temperatura de estocagem nas propriedades mecânicas de cones de guta-percha. A estocagem do produto em presença de luz artificial provoca a diminuição das propriedades mecânicas dos cones. O efeito da temperatura (-24°C, 23°C e 37°C) foi monitorado por 24 semanas e mostrou que nas

e alterações significativas nas propriedades mecânicas

Algumas técnicas na endodontia utilizam o aquecimento dos cones de guta-percha de modo a facilitar o preenchimento dos canais principais e laterais do dente. Schilder *at al* ⁴⁰ analisaram poliisopreno sintético e natural e cones de várias marcas a fim de verificar o efeito do ciclo de aquecimento-resfriamento no volume ocupado pelos cones. Aquecimento inferior a 45°C resulta em uma variação mínima no volume, entretanto, acima desta temperatura o material tende a compactar quando resfriado a 37°C.

Marciano e Michalesco ⁴¹ estudaram 10 marcas de cones de guta percha em relação à composição e a temperaturas de fusão das formas α e β . A Tabela 4 mostra os resultados de composição obtidos utilizando a metodologia proposta por Friedmam et al. ³⁸ e as temperaturas de fusão das fases cristalinas. Os resultados mostram uma grande heterogeneidade na composição entre as marcas investigadas. As temperaturas de fusão das formas cristalinas determinadas por DSC variaram dependendo da marca do cone. O pico referente à transição de β para α ocorre em uma faixa de temperatura de 47,8 a 51,1°C enquanto a transição de α para amorfo ocorre a temperaturas mais altas, na faixa de 56,4 a 59,5°C ⁴¹.

Tabela 4. Dados de composição e temperatura de fusão para cones de guta-percha obtidos por Maciano e Michalesco ⁴¹.

Marcas	Componentes (%)			Tm (°C)	
	Guta-percha /Ceras ou resinas	BaSO ₄	ZnO	1° pico	2° pico
Hygienic	23,00	14,65	62,35	49,75	58,80
Mynol	22,34	23,31	56,45	50,60	58,90
Roeko	22,15	3,28	74,77	50,15	59,05
De Trey	17,73	8,68	73,59	47,82	56,75
Becht	45,72	17,73	36,55	-	56,40
Medico-Dentaire	22,89	31,23	45,88	-	-
IFKER	22,78	24,27	52,95	50,20	58,88
SPAD	23,39	4,99	71,62	49,55	59,15
Endoset	23,17	22,07	54,76	51,10	59,45

A influência da concentração de aditivos na temperatura de fusão da guta-percha foi investigada por Arvanitoyannis e Blanshard ⁴². As temperaturas de fusão foram analisadas em misturas de guta-percha na presença de aditivos como ceras, óxido de

de cádmio e corantes (Direct red 28 e 23). Variação de BaSO_4 provoca uma diminuição de $2,6^\circ\text{C}$. A presença de óxido de zinco provoca um decréscimo de $15,3^\circ\text{C}$ na temperatura de fusão quando a concentração deste aditivo é elevada de 5 para 60%. Adição de sulfato de bário também provoca uma grande variação na temperatura de fusão (14,3%) quando sua concentração é elevada de 1 a 50%. A presença dos corantes em concentrações entre 1 e 6% parece não influenciar significativamente a temperatura de fusão. Os autores também analisaram a composição de seis marcas comerciais de cones de guta percha, os resultados são mostrados na Tabela 5. As amostras também apresentam heterogeneidade como observado por Marciano e Michailesco ⁴¹. A presença de sulfato de cádmio e óxido de bismuto foi observada em algumas espécies.

Tabela 5. Composição médias de diferentes cones comerciais ⁴².

Marcas	%Guta percha $\bar{X} \pm \text{SD}$	%ZnO $\bar{X} \pm \text{SD}$	%BaSO ₄ $\bar{X} \pm \text{SD}$	%CdSO ₄ $\bar{X} \pm \text{SD}$	%Bi ₂ O ₃ $\bar{X} \pm \text{SD}$	%Cera/Resina $\bar{X} \pm \text{SD}$
Hygenic	40,7 ± 0,3	50,2 ± 0,3	7,5 ± 0,06	-	-	1,5 ± 0,01
Roeko	37,3 ± 0,2	57,4 ± 0,3	2,4 ± 0,02	-	-	3,4 ± 0,01
Becht GmbH	33,2 ± 0,2	33,2 ± 0,1	6,1 ± 0,03	-	22,4 ± 0,1	2,8 ± 0,01
Produits D.	29,6 ± 0,1	47,8 ± 0,1	20,8 ± 0,1	1,0 ± 0,0	-	3,1 ± 0,01
Verenigte D.	20,0 ± 0,1	60,1 ± 0,3	17,9 ± 0,09	-	-	2,1 ± 0,01
United D.	20,1 ± 0,1	59,8 ± 0,4	18,2 ± 0,1	-	-	7,1 ± 0,01

Combe *et al.* ⁴³ estudaram o efeito de ciclos de aquecimento e resfriamento nas temperaturas de transição das fases cristalinas da guta-percha. As mostras de cone e polímero de guta-percha foram analisadas por DSC utilizando um aquecimento de 25 a 70°C a uma taxa de 1 °C/min, seguido de um aquecimento rápido a 130°C e resfriamento rápido a temperatura ambiente, seguido de um segundo aquecimento a 70°C a mesma taxa anterior. A Tabela 6 mostra os valores obtidos para as amostras analisadas.

A guta-percha bruta analisada pelos autores apresentou dois picos endotérmicos característico de material na forma β . O segundo ciclo de aquecimento também apresenta dois picos endotérmicos. Todas as amostras de cone analisadas apresentaram dois eventos endotérmicos no primeiro ciclo de aquecimento e um pico no segundo aquecimento característico em temperaturas mais baixas do que o observado no primeiro ⁴³.

transição de fases de cones de guta-percha ⁴³.

Marcas	1ª Corrida		2ª Corrida	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
Guta-percha bruta	51,0	59,3	50,9	60,3
DMS Dental	49,2	58,7	44,2	55,8
PD Guta-Percha Points	49,4	58,9	50,1	-
Microflow (Cartridge)	50,5	59,5	50,8	-
Microflow (Master Cones)	49,8	59,3	50,7	-
Microseal #3	50,2	59,4	51,1	-
Microseal #7	50,2	59,5	50,9	-
Multiphases I (ôbetaö g.p.)	49,9	58,5	50,1	-
Multiphases II (ôalfaö g.p.)	50,3	58,4	50,4	-
Obtura	50,5	58,9	50,6	-

Os cones analisados por análise de energia dispersiva de raios-x (*EDX*), e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente (*ICP-AES*) mostram que bário, zinco e titânio são os principais ingredientes dos cones analisados por *EDX*, entretanto a presença de silício, ferro e cádmio foram detectados em menor proporção. A presença de cádmio com concentração superior a 0,6% foi detectada em algumas marcas por *ICP*. Este elemento é altamente tóxico e não deveria estar presente em biomateriais. O cádmio presente nos cones pode ser devido a introdução de pigmento vermelho na forma de seleneto de cádmio ⁴⁴ (Tabela 7).

Tabela 7. Análise dos elementos presentes em nove diferentes marcas de cones de guta-percha por *EDX* ⁴⁴.

Marcas	Dados da microanálise por energia dispersiva de raios-x																					
	Mg		Si		S		Cl		Cd		Ca		Ba		Ti		Fe		Cu		Zn	
	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c
De Trey Pink, Anticeptic			x	x	x	x			x	x							x	x	x		X	X
De Trey, White, Anticeptic	x		x							x							x				X	X
De Trey, Pink Anticeptic			x														x	x	x	x	X	X
Mynol					x	x	x		x	x			X	X	X	X	x	x	x	x	X	X
Norsk Dental Depot				x	x	x	x		x	x			X	X	X	X		x	x		X	X
Kerr					x	x			x	x			X	X	X	X	x	x	x		X	X
Maillefer					x	x			x	x	x	x	X	X	X	X	x	x		x	X	X
Hygenic					x	x			x	x			X	X	X	X	x	x	x	x	X	X
Antaeos			x		x	x			x	x			X	X	X	X		x	x	x	X	X

x = menor concentração; X = maior concentração; s = superfície; c = corte transversal

Analisar a composição química de 8 marcas diferentes de cones de guta-percha, calibre M, vendidos no mercado nacional, ainda não estudadas e correlacionar com as propriedades seladoras das mesmas nos canais dentários. As marcas são: Analytic Technology®, Dentsply®, Diadent®, Meta®, Obtura®, Odus®, Tanari® e Ultimate®.

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL

Tabela 8. Cones de guta-percha tamanhos médio selecionados para o estudo.

Marcas dos cones	Fabricantes	Nº do lote	Data de validade
Analytic®	Analytic Endodontics, Orange, CA, USA	100298	10-2002
Dentsply®	Dentsply indústria e comercio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil.	55448	04-2004
Diadente®	DiaDent Group International Inc. Korea	010500	04-2004
Meta®	Meta Dental Co. Korea.	970303	-
Obtura Sparta®	Precise Dental Internacional S.A. Jalisco, México.	9207D	07-2002
Odus®	Odus Indústria e Comércio de Materiais Odontológicos, Belo Horizonte, MG, Brasil.	-	02-2003
Tanari®	Tanariman, Ind. Ltda, Macapuru, AM, Brasil.	005001G	05-2004
Ultimate®	Ultimate Dental. Korea.	9085C	12-2002

*Todos os cones de guta-percha foram utilizados dentro do prazo de validade.

Reagentes

Reagentes e solventes utilizados para análise (PA): clorofórmio, benzeno e acetona da Synth, ácido clorídrico da ECIBRA.

Todas as oito marcas dos cones de guta-percha foram analisadas sem nenhum tratamento prévio por energia-dispersiva de raios-X usando equipamento CARL ZEISS Jena da Alemanha DSM-940A, montadas em suporte de alumínio e carbono revestidos acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (SEM) com Sistema de Ligação 3.34 Séries 300 com detector Si(Li). As seções foram analisadas com aumento de x 1000. Todas as análises foram realizadas na ESALQ em piracicaba-SP.

3.3 Análise de difração de raios-X dos cones de guta-percha

O equipamento usado foi da marca Philips MDR Pro com uma fonte geradora de 40 kV e 20 mA usando tubo de cobre.

3.4 Processo de separação dos componentes dos cones de guta-percha

A Figura 4 apresenta o fluxograma de separação dos componentes dos cones utilizando a metodologia descrita por Friedman *et al.*³⁸.

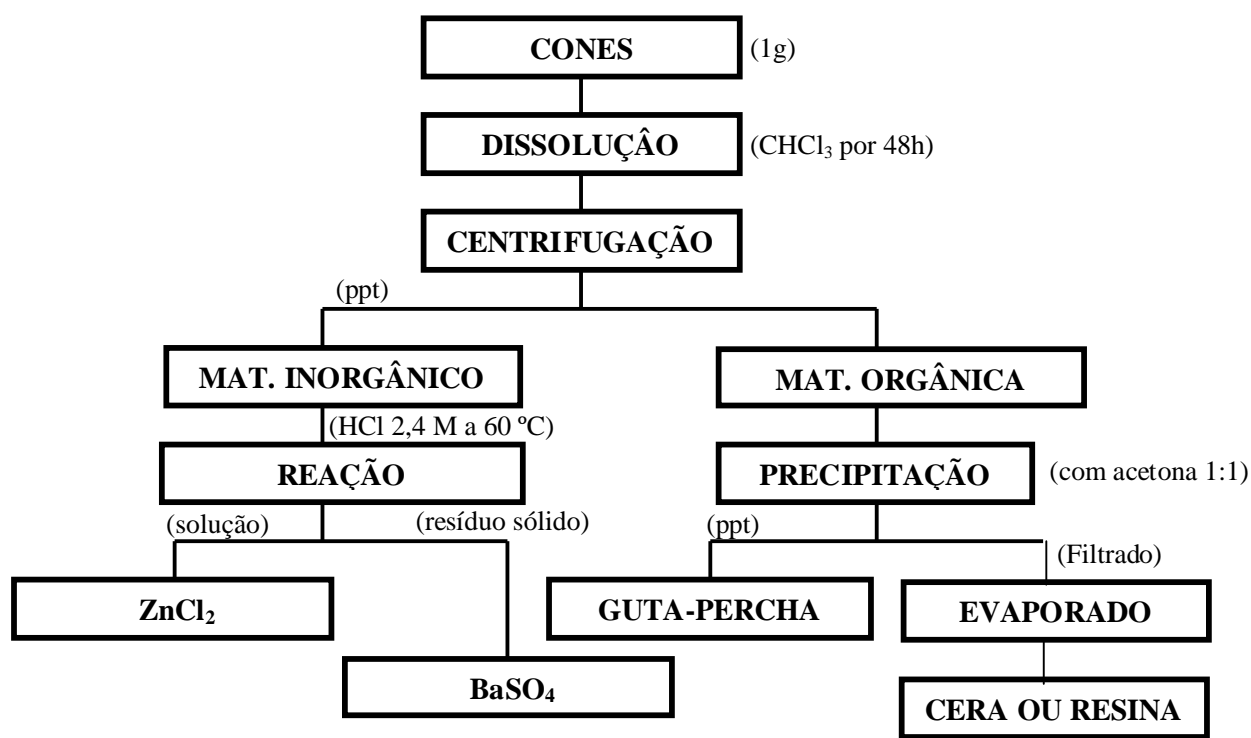


Figura 4. Fluxograma para a separação dos componentes dos cones de guta-percha (processo 1).

dos componentes dos cones de guta-percha foram
lição ótima de separação.

3.4.1 Processo 1

A metodologia de Friedman *et al.* ³⁸ foi utilizada com uma pequena modificação, onde a proporção de cones de guta-percha e o volume de clorofórmio utilizado na dissolução foram de 3g em 60mL do solvente. A parte orgânica tais como guta-percha e ceras ou resinas (MO) foi tratada com acetona na razão de 1:1, a parte inorgânica composta de óxido de zinco e sulfato de bário (MI) foi posta para reagir com 30 mL de HCl 2,4 M sendo submetida a um aquecimento a 60 °C durante 15 min sob agitação e o resíduo obtido lavado cinco vezes com HCl nas mesmas condições. A primeira e segunda purificação da borracha foi realizada através da dissolução em clorofórmio e reprecipitação em acetona. Todas as análises foram feitas em triplicata.

3.4.2 Processo 2

O procedimento utilizado também foi baseado na metodologia de Friedman *et al.* ³⁸ com algumas modificações: a massa utilizada foi 1g de cone de guta-percha dissolvida em 10mL de clorofórmio. O volume de HCl 2,4M foi de 90mL a uma temperatura de 60° C e o tempo gasto para dissolução da parte inorgânica foi de duas horas. As outras etapas foram semelhantes ao processo 1. As análises foram feitas em triplicata.

3.4.3 Tratamento do resíduo final da parte inorgânica

O tratamento foi realizada com objetivo de quantificar com precisão o resíduo final obtido após a parte inorgânica ter sido posta para reagir com HCl. Utilizando cinco amostras variando de 0,8019 a 0,8030 gramas da parte inorgânica da marca Dentsply®, as mesmas foram submetidas individualmente a tratamento com 90 mL de HCl 2,4 M a 60 °C sob agitação por 30; 60; 90; 120 e 150 min na tentativa da total solubilização do óxido de zinco.

A determinação de enxofre nos cones foi realizada em um microanalisador CHNS/O da Carlo Erba, modelo 1110 com detector de condutividade térmica e tubo de combustão de cobre metálico. A temperatura de combustão da amostra foi 1000 °C, sob atmosfera de O₂. O gás de arraste foi Hélio e a coluna cromatográfica é empacotada com sílica. As análises foram realizadas na UFPe.

3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em equipamento TGA-50 da Shimadzu Corporation em atmosfera de N₂. As amostras de aproximadamente 10 mg foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C na razão de aquecimento de 10 °C/min, fluxo de 50 mL/min de N₂, utilizando cadinho de alumínio.

3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento usado foi o DSC-50 da Shimadzu Corporation, em atmosfera de nitrogênio. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 40 mg que foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 25 a 70 °C na taxa de aquecimento de 1°C/min, seguido de um rápido aquecimento até 130 °C, na razão de 50°C/min. Logo depois de resfriadas rapidamente, a 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 *et al.* ⁴².

3.8 Viscosidade Intrínseca [η]

As medidas viscosimétricas foram realizadas em um viscosímetro tipo Ubbelohde, com diâmetro capilar de 0,5 mm, usando benzeno, como solvente 25 ± 0,5 °C. As amostras foram preparadas com concentração inicial de 0,4 g/dL em benzeno. A solução foram diluídas no mesmo solvente até a concentração 0,15 g/dL.

A massa molar viscosimétrica média foi determinada usando-se a equação de Mark-Houwink ¹⁴ $[\eta] = K (\overline{M}_v)^a$, onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, K e a são constantes que dependem do sistema polímero-solvente e a \overline{M}_v é a massa molar viscosimétrica

foi calculada através do gráfico da viscosidade (contração do polímero) pela extrapolação a $c = 0$. As análises foram feitas em triplicata.

3.9 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar média do polímero guta-percha foi estimada através de GPC utilizando um equipamento Shimadzu acoplado a um detector de índice de refração. Foram empregados uma pré-coluna e duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5 e 5U com 7,80 x 50 mm e 7,8 x 300 mm, respectivamente, ambas empacotadas com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A fase móvel empregada foi o tolueno com o fluxo de 1 mL/min. O volume injetado de amostra foi de 50 μ L. A curva de calibração foi construída utilizando padrões de poliestireno (Shodex-Showa denko), com as seguintes concentrações: $c = 0,10\%$ ($M_w = 1,13 \times 10^3$ g/mol; $M_w = 2,96 \times 10^3$ g/mol), $c = 0,08\%$ ($M_w = 2,85 \times 10^4$ g/mol; $M_w = 6,60 \times 10^4$ g/mol; $M_w = 1,72 \times 10^5$ g/mol; $M_w = 5,65 \times 10^5$ g/mol), $c = 0,05\%$ ($M_w = 1,01 \times 10^6$ g/mol; $M_w = 2,16 \times 10^6$ g/mol).

As soluções dos padrões e amostras foram filtradas em membranas de teflon com porosidade de 0,50 μ m, proveniente da Aldrich. Todos os padrões foram injetados em alíquotas de 50 μ L.

3.10 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em equipamento Shimadzu FTIR-8300, com o material na forma de filme. O filme de guta-percha foi obtido através da evaporação do solvente sobre película de teflon.

3.11 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C foi obtido em equipamento Bruker Avance 500 MHz, com transformada de Fourier, funcionando a 125,7 MHz para ^{13}C . Para análise as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado. O padrão utilizado foi TMS.

4.1 Determinação dos elementos presentes nos cones de guta-percha

4.1.1 Microanálise de Raios-X por Espectrometria de Energia Dispersa

Cones de guta-percha foram analisados quimicamente por microanálise de raios-X (EDX) com objetivo de se identificar possíveis metais em sua composição. Os resultados da microanálise de raios-X associada ao MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Elementos presentes em oito diferentes marcas comerciais de cones de guta-percha.

Marcas	Cl	Na	K	Si	S	Ba	Fe	Ti	Ca	Zn	O
Analytic®	x			x	x	x		x	x	X	X
Dentsply®				x						X	X
Diadent®			x	x	x	x				X	X
Meta®				x	x	x				X	X
Obtura®				x	x	x		x		X	X
Odus®							x			X	X
Tanari®				x						X	X
Ultimate®		x		x	x	x			x	X	X

x, menor concentração; X, maior concentração.

A microanálise de raios-X por EDX forneceu uma visão geral qualitativa da composição elementar dos cones de guta-percha. A análise revelou o zinco e o oxigênio como elementos principais em todas as marcas. Pequenas quantidades de Cl, Na, K, Si, Ti, Ca, S, Ba 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 material opaco). No entanto, nem bário nem enxofre foram detectados nas marcas Dentsply®, Odus® e Tanari®, que coincidentemente são as três marcas brasileiras.

Segundo Feldmann e Nyborg ⁴⁵ a freqüente observação de silício nos cones parece confirmar a suposição 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

ento endodôntico ⁴⁴, uma vez que os cones após terem
metidos a compressão manual pelo dentista.

A ocorrência ocasional de pequenas quantidades de ferro, cálcio, sódio, cloro e potássio pode ser explicada devido a impurezas provenientes do óxido de zinco ou de outros sais de metais adicionados durante o processo de fabricação dos cones de guta-percha ⁴⁴.

As implicações biológicas da presença desses metais parecem insignificantes. Muitos sais de bário são completamente tóxicos, mas sua toxicidade depende de sua solubilidade ⁴⁶. 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 ⁴⁷.

4.1.2 Raio-X da borracha e dos cones de guta-percha

As Figuras 5 - 7 apresentam os resultados das análises de difração de raios-X, para os cones das oito marcas em estudo.

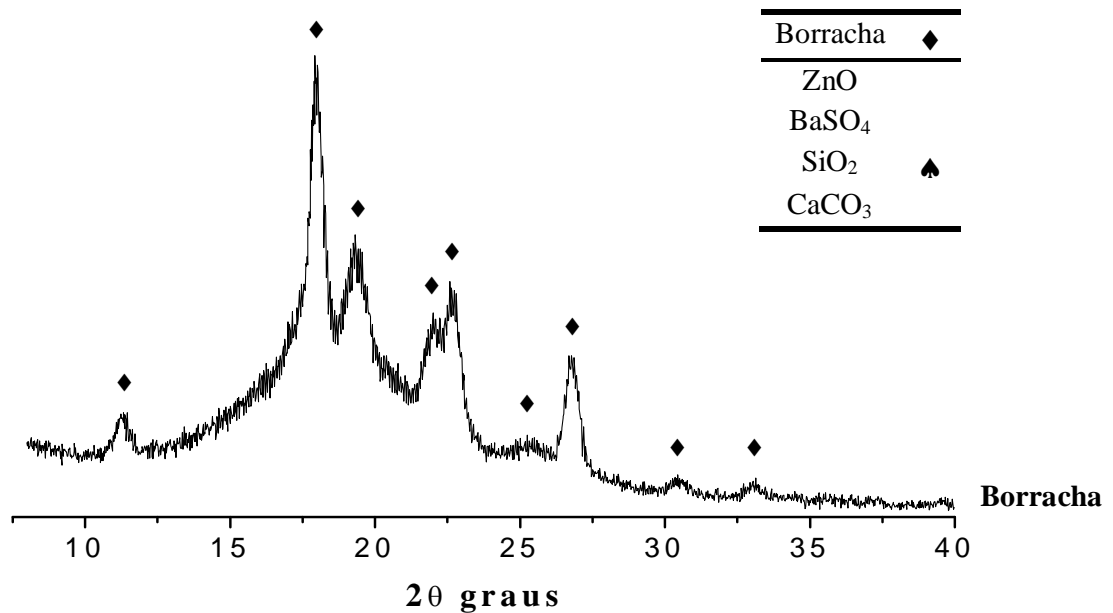


Figura 5. Análise de difração de raios-X da borracha de guta-percha.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

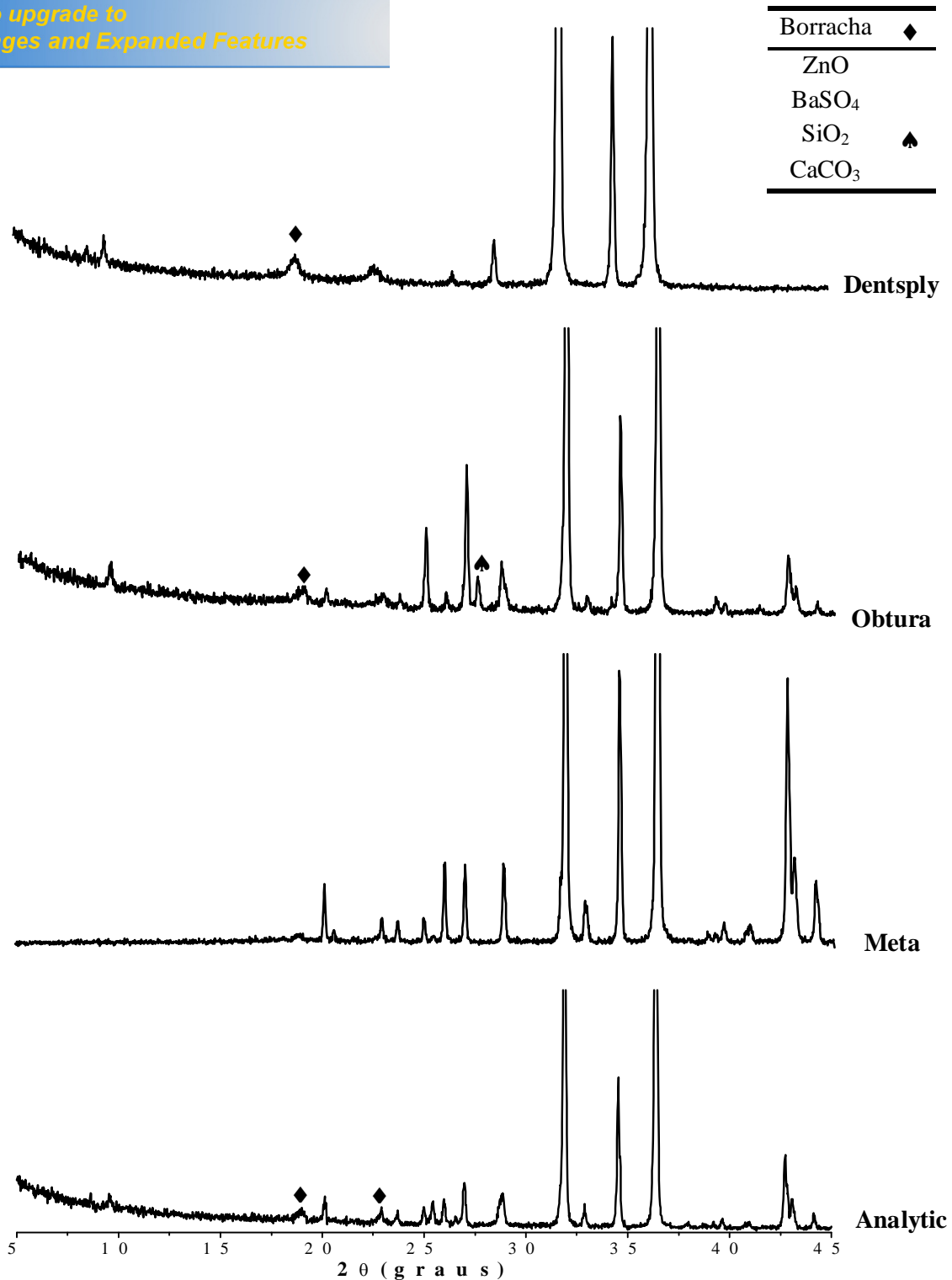


Figura 6. Análise de difração de raios-X para os cones das marcas Analytc®, Meta®, Obtura® e Dentsply®.

Borracha	◆
ZnO	
BaSO ₄	
SiO ₂	▲
CaCO ₃	

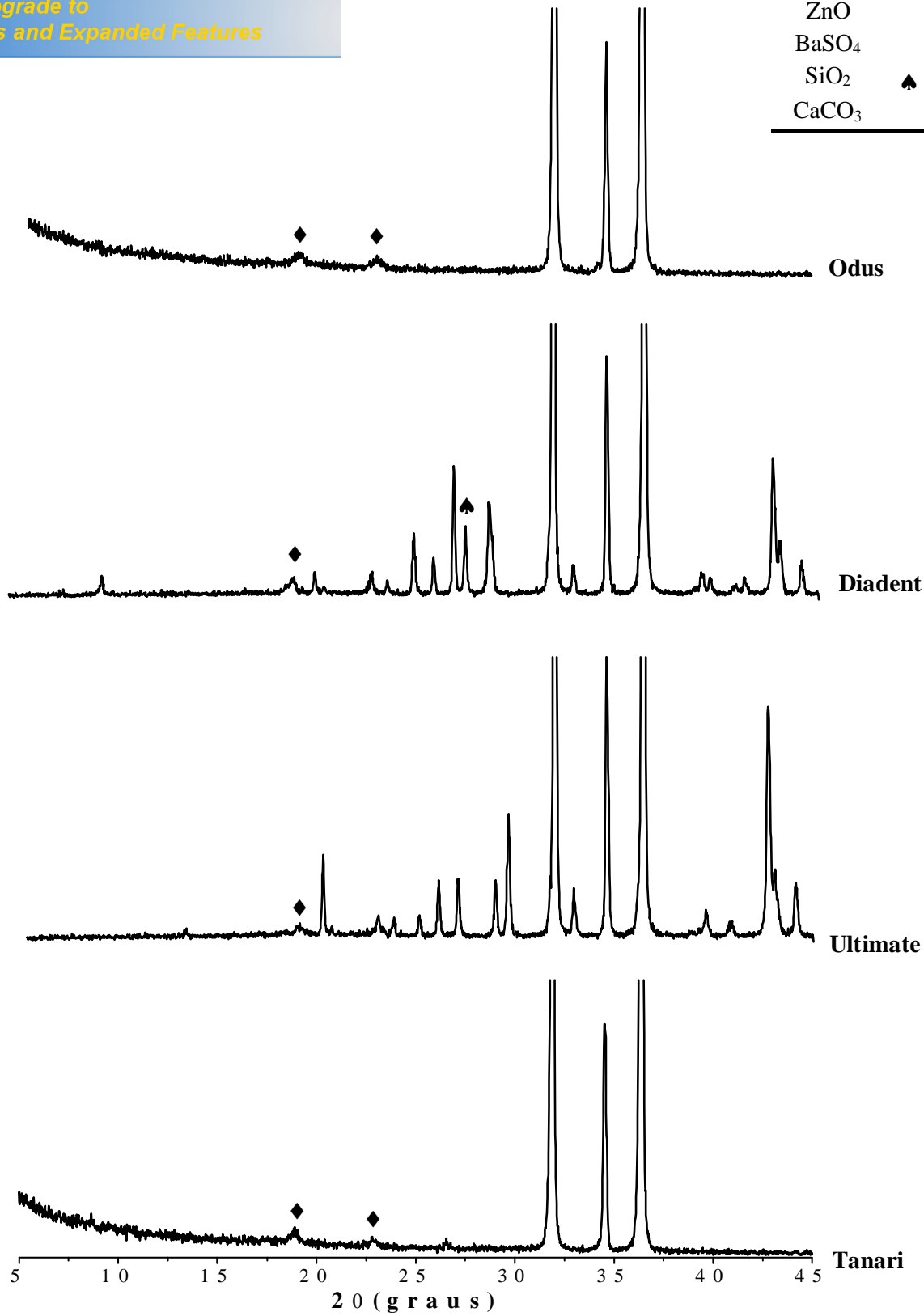


Figura 7. Análise de difração de raios-X para os cones das marcas Tanari®, Ultimate®, Diadent® e Odus®.

s-X confirmaram qualitativamente óxido de zinco em a presença de sulfato de bário apenas nas marcas Analytic®, Diadent®, Meta®, Obtura® e Ultimate®.

4.1.3 Composição dos cones

A Tabela 10 mostra os dados gravimétricos obtidos para diferentes marcas de cones de guta-percha utilizando o método de Friedman *et al* ³⁸ nas condições experimentais descritas no item 3.4.1 (processo 1). A Tabela 11 apresenta a composição média dos componentes de cones de guta-percha de diferentes marcas obtidos da literatura ^{38, 41}.

Tabela 10. Teor de material orgânico e inorgânico para as amostras em estudo.

Marca	Material Orgânico (%)		Material Inorgânico
	Guta-purificada	Ceras ou Resinas	
Analytic® (Itália)	20,4	2,0	77,6
Dentsply® (Brasil)	14,5	1,2	84,3
Diadent® (Coréia)	17,8	2,3	79,9
Meta® (Coréia)	16,0	3,2	80,8
Obtura® (México)	17,7	1,4	80,9
Odus® (Brasil)	18,9	3,1	78,0
Tanari® (Brasil)	15,6	2,4	82,0
Ultimate® (Coréia)	19,1	2,7	78,2

Tabela 11. Faixa de percentagem dos componentes químicos de cones de guta-percha ^{38, 41}.

Material Orgânico	Material Inorgânico	Referência
17,3 - 45,7	82,3 - 54,3	Friedman ^a
22,7 -24,0	77,3 -76,0	Marciano ^b

^a Foram estudadas 10 marcas comerciais (Mynol, Hygenic, Roeko, DeTrey, Becht, septodont, Medico-Dentaire, IFKER, SPAD e endoset) ³⁸

^b Foram estudadas 5 marcas comerciais (Premier, Mynol, Indian Head, Dent-O-Lux, Tempryte) ³⁶

Observa-se que os dados obtidos na Tabela 10 estão na mesma faixa de composição das outras marcas previamente analisadas.

Composição dos constituintes orgânicos e inorgânicos dos cones de guta-percha segundo a metodologia de Friedman *et al* ³⁸.

Seguindo a metodologia de Friedman *et al*, ³⁸ com uma pequena modificação, descrita no item 3.4.1, os resultados de composição por análise gravimétrica são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Percentagens em massa dos componentes orgânicos e inorgânicos utilizando 3g dos cones de guta-percha em diferentes marcas comerciais segundo a metodologia de Friedman *et al* ³⁸.

Marcas	% Guta-percha	% Ceras/Resinas	% BaSO ₄	% ZnO
Analytic®	20,4 ± 0,36	2,0 ± 0,20	21,7 ± 2,56	55,3 ± 3,23
Dentsply®	14,5 ± 0,53	1,2 ± 0,19	23,6 ± 0,50	57,5 ± 1,56
Diadent®	17,8 ± 0,05	2,3 ± 0,05	23,7 ± 2,35	56,1 ± 2,20
Meta®	16,0 ± 0,57	3,2 ± 0,20	15,8 ± 0,25	65,7 ± 0,25
Obtura®	17,7 ± 0,23	1,4 ± 0,06	23,4 ± 0,03	57,1 ± 0,30
Odus®	18,8 ± 0,33	3,1 ± 0,23	19,1 ± 2,83	57,8 ± 2,20
Tanari®	15,6 ± 0,50	2,4 ± 0,06	35,1 ± 1,53	46,3 ± 1,53
Ultimate®	19,1 ± 1,06	2,7 ± 0,33	17,6 ± 0,80	60,4 ± 0,20

Como revelam os resultados, todas as amostras apresentam teores significativos de sulfato de bário. Reportando para as análises de difração de raios-X das oito marcas analisadas observou-se que a presença desse sal foi confirmada em apenas cinco marcas (Analytic®, Diadent®, Obtura®, Meta® e Ultimate®), comprometendo os dados obtidos pelo método de Friedman *et al* ³⁸. A falha do método pode ser atribuída ao fato de que o material insolúvel em clorofórmio e em ácido, segundo Friedman *et al* ³⁸, é tido como sulfatos metálicos, sem maiores considerações ou condições escolhidas, não especificada pelos autores.

A marca Dentsply® não apresenta bário em sua composição, entretanto na Tabela 12 observa-se um resíduo de 23,6% atribuído a sulfato de bário. Com a finalidade de verificar se o resíduo final neste cone era óxido de zinco não solubilizado na reação com HCl, várias condições reacionais foram modificadas como mostrado na Tabela 13.

de solubilização da parte inorgânica dos cones.

Experimento	Temperatura (° C)	HCl (mol/L)	HCl/cone (mL/g)	Tempo de reação (min)	(%) de resíduo observado
1	60	2,4	20	15	23,6
2	60	2,4	90	30	5,6
3	60	2,4	90	60	4,4
4	60	2,4	90	90	2,5
5	60	2,4	90	120	2,0
6	60	2,4	90	150	2,0
7	60	2,4	30	120	2,1
8	90	6,0	90	120	2,0

O tratamento residual do material inorgânico presente em amostras de 1g de cone da marca Dentsply® foi monitorada em relação ao tempo, mantendo-se o volume de HCl 2,4M e 90 mL. O gráfico de massa de resíduo final *vs* tempo reacional é mostrado na Figura 8.

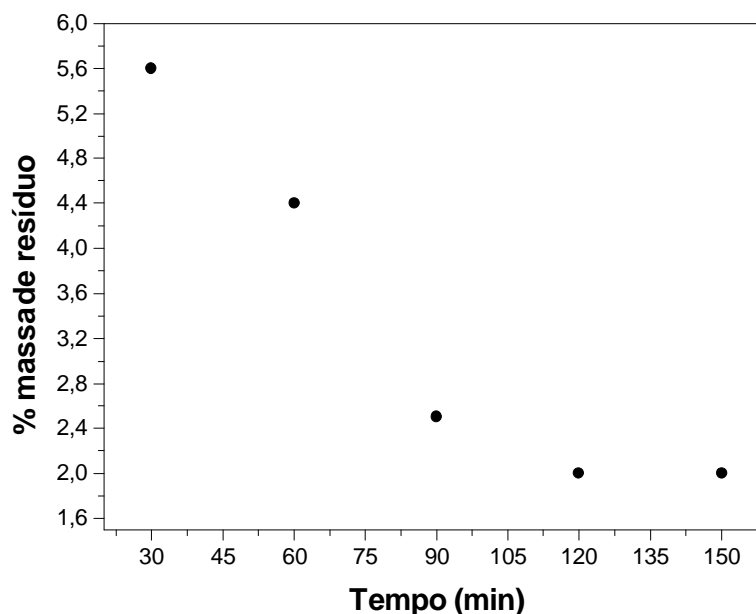


Figura 8. Efeito do tempo na dissolução da parte inorgânica obtida dos cones de gutapercha da marca Dentsply®.

Como pode ser visto pelo gráfico, após duas horas de tratamento com HCl a massa residual permanece constante indicando a total remoção de substâncias solúveis neste ácido. De acordo com o método de Friedman *et al*³⁸ este resíduo é composto de

análises de raios-X não revelaram a presença dessa
Dentsply®), contrariando o método de Friedman *et al* ³⁸.

O resíduo final da marca Dentsply® foi analisado por EDX (Figura 9). O espectro mostra que o resíduo final é um composto insolúvel em HCl formado por aglomerados de borracha, corante e pequenas quantidades de magnésio, alumínio, silício, molibdênio e cloro.

O aumento da concentração de HCl para 6M (Exp.8) não alterou o resíduo final que permaneceu em 2%.

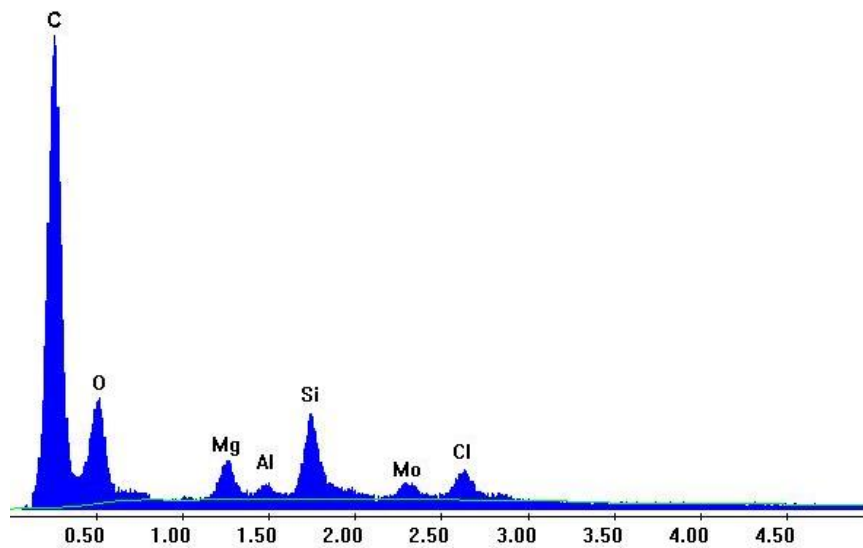


Figura 9. Espectro de EDX do resíduo final obtido do tratamento ácido da parte inorgânica do cone da marca Dentsply®.

Outro experimento utilizando 1g de cone dissolvidos em 10 mL de clorofórmio foi realizado de modo a comparar os resultados com os obtidos anteriormente. A parte orgânica recebeu o mesmo tratamento citado anteriormente, a parte inorgânica obtida foi submetida a tratamento com 90 mL de HCl 2,4 M a 60 °C sob agitação (mantida as condições do 1º experimento) durante 2 horas. O resíduo obtido foi lavado cinco vezes com HCl. Os resultados estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Percentagens em massa dos componentes orgânicos e inorgânicos utilizando 1g dos cones de guta-percha em diferentes marcas comerciais com modificação do tratamento da parte inorgânica.

Marcas	% Guta-percha	% Ceras/Resinas	% BaSO ₄	% ZnO
Analytic®	18,9 ± 1,15	3,8 ± 1,80	14,0 ± 0,70	62,6 ± 0,40
Dentsply®	14,6 ± 0,05	0,9 ± 0,05	2,1 ± 0,25	81,4 ± 0,05
Diadent®	17,4 ± 0,20	2,2 ± 0,50	19,2 ± 0,40	61,2 ± 0,05
Meta®	16,6 ± 0,10	3,1 ± 0,15	15,8 ± 0,25	65,7 ± 0,25
Obtura®	17,0 ± 0,25	1,0 ± 0,05	15,5 ± 0,35	66,8 ± 0,0
Odus®	19,0 ± 0,76	2,9 ± 0,33	1,1 ± 0,06	78,8 ± 0,80
Tanari®	13,7 ± 0,55	2,7 ± 0,50	1,9 ± 0,15	81,2 ± 0,0
Ultimate®	19,4 ± 0,15	2,2 ± 0,05	12,0 ± 0,05	67,4 ± 0,45

Comparando as Tabelas 12 e 14, observa-se que o maior tempo reacional ocasionou uma diminuição significativa nos teores de sulfato de bário e um conseqüente aumento do percentual de óxido de zinco, entretanto mesmo após o tratamento mais severo com HCl, um resíduo foi identificado com massa que variou de 15,8-35,1% (Tabela 12) e 1,1-2,1% (Tabela 14), supostamente sulfato de bário, que continuou a ser observado nas marcas onde este metal não tinha sido identificado segundo Friedman et al ³⁸.

4.1.5 Identificação dos constituintes dos cones de guta-percha por análise elementar

Para confirmar os resultados de raios-X foi realizado a microanálise das amostras para quantificar o enxofre presente nos cones de guta-percha. A Tabela 15 apresenta os dados da microanálise das amostras estudadas

Tabela 15. Percentagens de enxofre obtidas por análise elementar.

Marcas	% de enxofre
Analytic®	1,51
Dentsply®	0,00
Diadent®	1,50
Meta®	1,39
Obtura®	1,56
Odus®	0,00
Tanari®	0,00
Ultimate®	*

*dados não reprodutivos

Os dados obtidos confirmam a presença de enxofre em apenas cinco marcas (Obtura®, Analytic®, Meta®, Diadent® e Ultimate®), contrariando os resultados fornecidos pelo método de Friedman *et al*,³⁸ e reforçando os resultados de EDX e de difração de raios-X. Pode-se prever que o método empregado por Friedman *et al*³⁸ para separação dos componentes inorgânicos não é adequado devido ao fato de que o sulfato de bário é determinado pelo resíduo no final do processo de dissolução.

A Tabela 16 apresenta os valores em percentuais dos componentes das oito marcas de cones de guta-percha bem como o desvio padrão obtido nas análises. Utilizou-se o método de Friedman para quantificar o material orgânico e inorgânico total. O teor de BaSO₄ foi determinado diretamente pelo teor de enxofre utilizando a equação 1.

$$\% BaSO_4 = \% S \times \left(\frac{\text{massa molar do } BaSO_4}{\text{massa atômica do } S} \right) = \% S \times 7,28 \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 16. Composição percentual de cones de guta-percha.

Marcas (Tamanho M)	Guta-percha ^a Média ± SD	Graxas e/ou resinas ^b Média ± SD	BaSO ₄ ^c Média ± SD	ZnO ^d Média
Analytic [®]	20,4 ± 0,36	2,0 ± 0,20	11,0 ± 0,22	66,6
Dentsply [®]	14,5 ± 0,53	1,2 ± 0,19	-	84,3
Diadent [®]	17,8 ± 0,05	2,3 ± 0,05	11,0 ± 0,13	68,9
Meta [®]	16,0 ± 0,57	3,2 ± 0,20	10,1 ± 0,21	70,7
Obtura [®]	17,7 ± 0,23	1,4 ± 0,06	11,4 ± 0,07	69,5
Odus [®]	18,9 ± 0,33	3,1 ± 0,23	-	78,0
Tanari [®]	15,6 ± 0,50	2,4 ± 0,06	-	82,0
Ultimate [®]	19,1 ± 1,06	2,7 ± 0,33	15,4 ± 0,30	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)

Comparando os dados da Tabela 14 e 16 é possível identificar a redução em massa de BaSO₄ apresentada pela análise elementar, quando comparado ao método de Friedman et al. ³⁸. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 17.

O percentual de erro foi calculado considerando a massa de cada amostra analisada por microanálise, sendo utilizado o teor de enxofre para determinação estequiométrica da concentração de BaSO₄ nos cones. Para a marca Ultimate[®] os valores não foram apresentados pela não reprodutibilidade das análises nesta amostra. Como revela os resultados o erro médio é de 3,5 gramas com relação à massa de BaSO₄ no cone. Considerando 100% as percentagens de sulfato de bário obtidas a partir da análise elementar (Tabela 16), foi determinado o erro quantitativo deste sal presente no erro em massa de BaSO₄ no cone. O cálculo foi realizado apenas para as amostras que apresentaram sulfato de bário em sua composição (Analytic[®], Diadent[®], Meta[®], Obtura[®]). Foi obtido o valor médio de 43,6%, o qual representa a diferença percentual de sulfato de bário dos resultados de Friedman et al. ³⁸ em relação aos da microanálise.

Tabela 17. Erro do método de Friedman em relação ao BaSO₄ determinado a partir do percentual de enxofre obtido por microanálise.

Marcas	Erro entre métodos (g)
Analytic®	3,0
Dentsply®	2,1
Diadent®	7,8
Meta®	4,7
Obtura®	4,1
Odus®	1,1
Tanari®	1,9
Ultimate®	-

4.2 Propriedades térmicas

4.2.1 - Análise térmica por TGA

As curvas termogravimétricas dos cones de guta-percha e da guta-percha purificada para diferentes marcas são mostrados nas Figuras 10 e 11.

Na Figura 10 observa-se que o comportamento térmico para as diferentes marcas de cones de guta-percha são similares, entretanto, existe uma variação no resíduo final, que corresponde ao material inorgânico residual. O principal evento corresponde a aproximadamente 20% (guta-percha + ceras) da perda total da massa do cone. Essa percentagem é coincidente com o teor de material orgânico presente nos cones. A parte residual final obtida a 600°C mostrado na Tabela 18 é coincidente com o material inorgânico obtido através da separação dos componentes dos cones de guta-percha referente a óxido de zinco e sulfato de bário (Tabela 10). A marca Ultimate® apresenta um outro evento a 600°C provavelmente devido a evaporação do NaCl presente nesta marca como mostrado na Figura 11.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

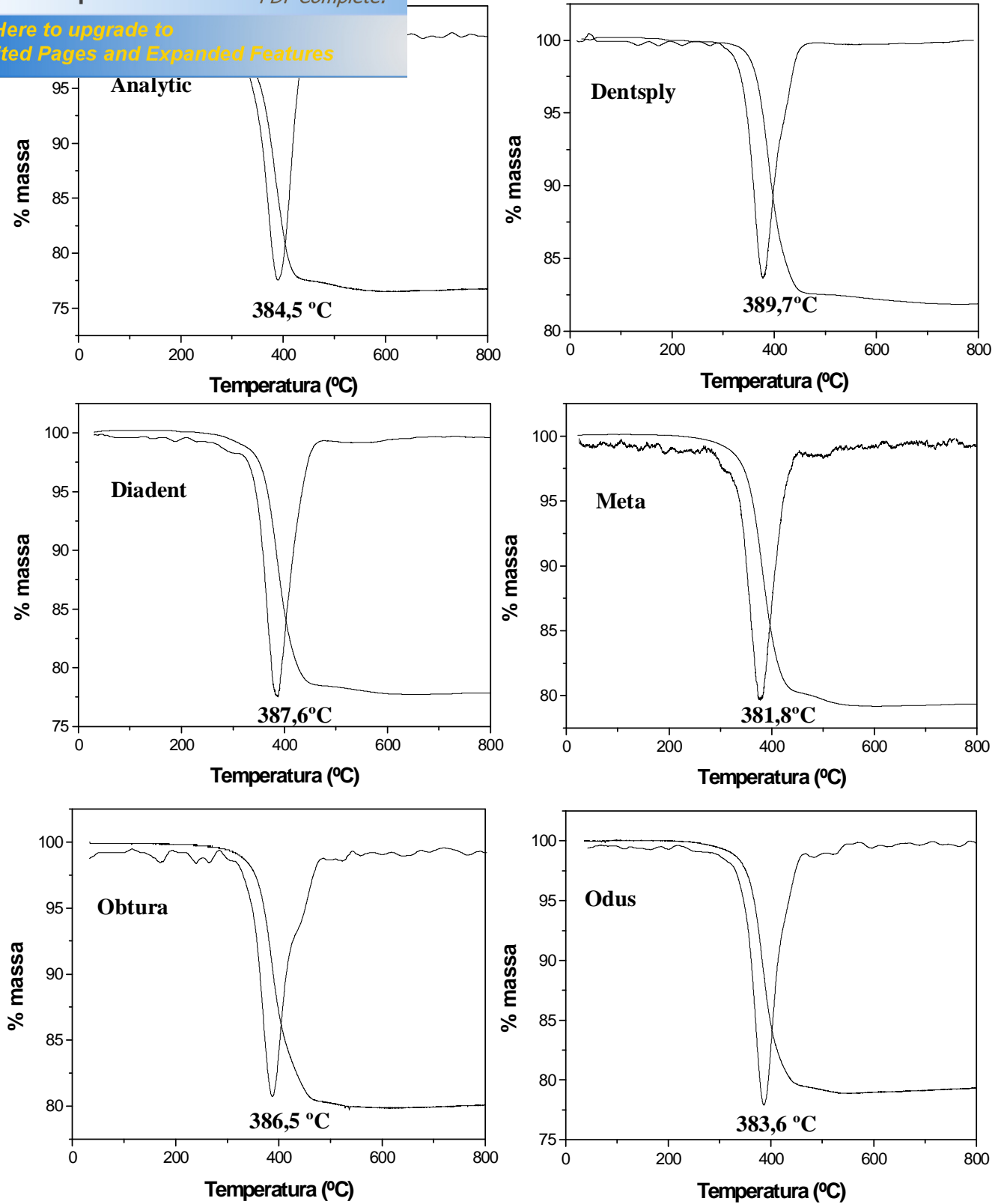


Figura 10. Curvas termogravimétricas dos cones de guta-percha das marcas Analytic, Dentsply, Diadent, Meta, Obtura e Odus em N₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

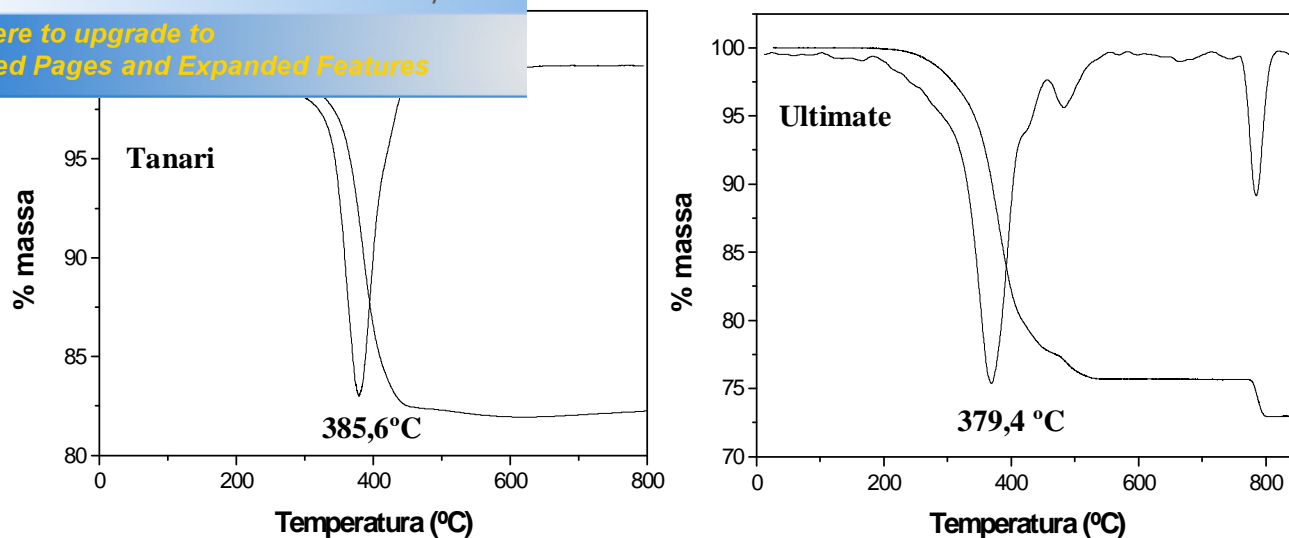


Figura 11. Curvas termogravimétricas dos cones de guta-percha das marcas Tanari® e Ultimate® em N₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 18. Teor de resíduo inorgânicos obtidos através das curvas termogravimétricas a 600°C em atmosfera de N₂.

Marcas	% Resíduo a 600°C	% Material inorgânico *
Analytic®	76,5	77,6
Dentsply®	82,2	84,3
Diadent®	77,8	79,9
Meta®	79,1	80,1
Obtura®	79,9	80,9
Odus®	78,9	78,0
Tanari®	81,9	82,0
Ultimate®	75,6	78,0

* Obtido por gravimetria em atmosfera de O₂.

As curvas termogravimétricas das amostras do polímero guta-percha purificada (Figuras 12 e 13) apresentam uma decomposição sem quase nenhum resíduo, comportamento característicos de material orgânico. A Tabela 19 apresenta as temperaturas do início da decomposição para os cones e o polímero de guta-percha purificado para as marcas estudadas.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

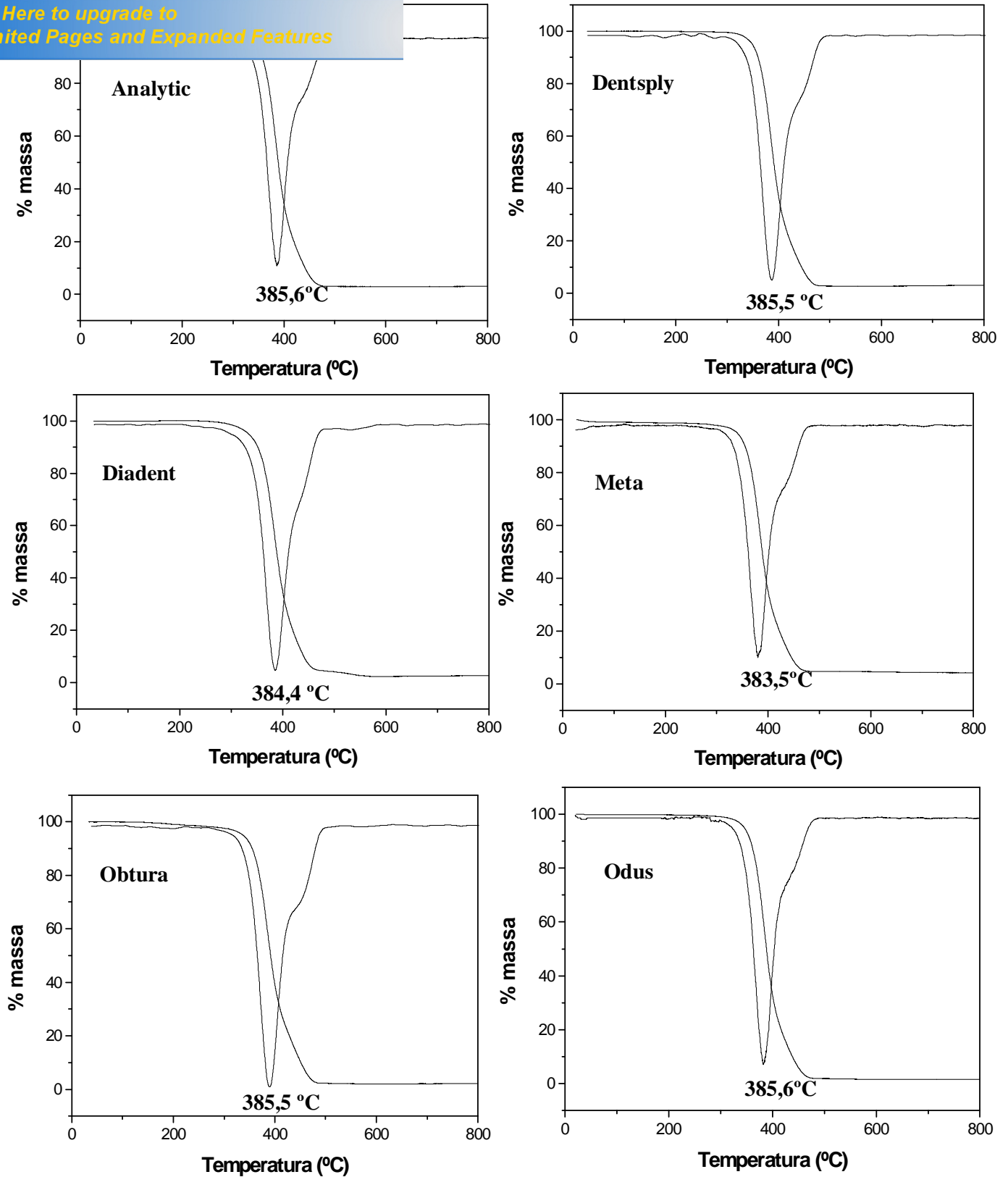


Figura 12. Curvas termogravimétricas de polímero de guta-percha purificada das marcas Analytic, Dentsply, Diadent, Meta, Obtura e Odus em N₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

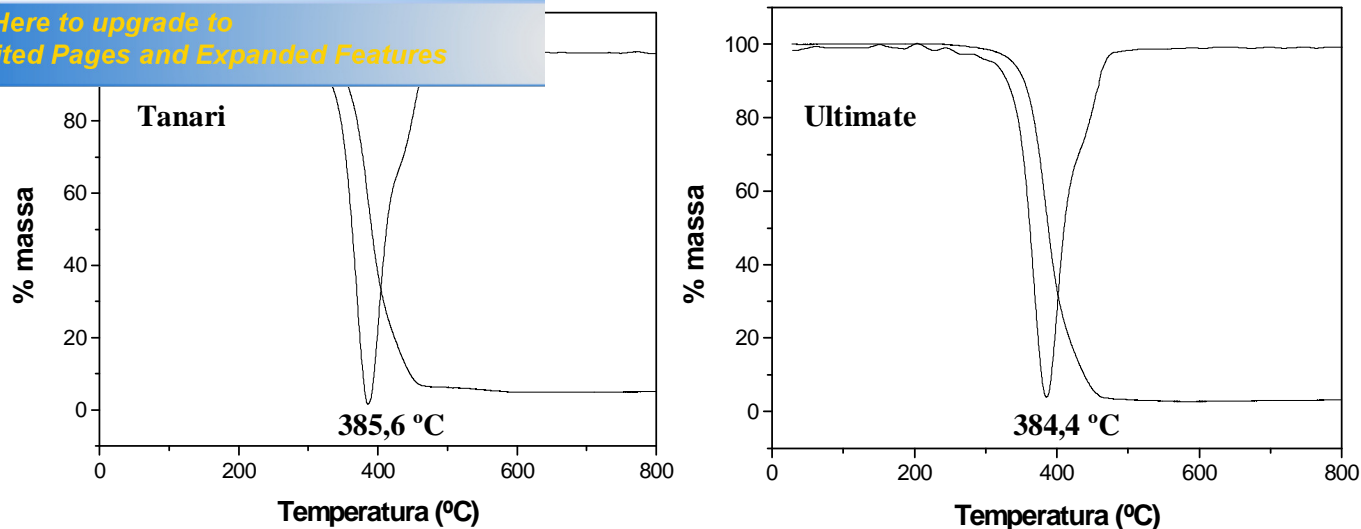


Figura 13. Curvas termogravimétricas de polímero de guta-percha purificado das marcas Tanari® e Ultimate® em N₂ a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 19. Temperaturas de decomposição em atmosfera de N₂ para os cones e polímeros de guta-percha purificados.

Marcas	Temperatura de Decomposição (°C)	
	Cone	Guta-percha purificada
Analytic®	384,5	385,6
Dentsply®	389,7	385,5
Diadent®	387,6	384,4
Meta®	381,8	383,5
Obtura®	386,5	385,5
Odus®	383,6	385,6
Tanari®	385,6	385,6
Ultimate®	379,4	384,4

Os dados obtidos acima mostram que a temperatura de decomposição para os cones de guta-percha são maiores que para a borracha purificada. As marcas Analytic®, Meta®, Odus® e Ultimate® apresentam comportamento inverso, o que pode ser devido ao maior percentual de ceras observado nestes cones (Tabela 10).

naturalmente na forma α . Entretanto durante o processamento dos cones uma transformação de α para β pode ocorrer ²⁰. Para confirmar essas transições de fase cristalina foram realizadas as análises de DSC segundo metodologia descrita por Combe *et al* ⁴³. A primeira corrida tem como objetivo identificar as transições cristalinas de β para α que pode ocorrer em torno de 43 e 49°C e de α para amorfa que ocorrer, entre 53 e 59°C ²⁰. Um resfriamento brusco com nitrogênio é realizado no material em análise até chegar à temperatura ambiente. O resfriamento rápido é realizado com o objetivo de transformar o material que está na forma amorfa para a forma β segundo Goodman *et al* ²⁴. O aquecimento novamente a 70°C é realizado para observar as mudanças cristalinas ocorridas.

A Figura 14 mostra a curva de DSC da guta-percha pura (polímero) obtido da região da Amazônia que apresenta um único pico endotérmico com máximo, em 57,1 °C no aquecimento de 25 a 70°C (1ª corrida). Este pico é característico de uma transição de α para amorfo. Resfriamento do material fundido com N₂ líquido e posterior aquecimento (2ª corrida) resultam em uma transição endotérmica com pico em 48,6°C característico de uma transição de β para amorfo como mostra a Figura 15. A transição em temperaturas mais baixas foi reportada por Bunn ¹⁶, Goodman *et al* ²⁴.

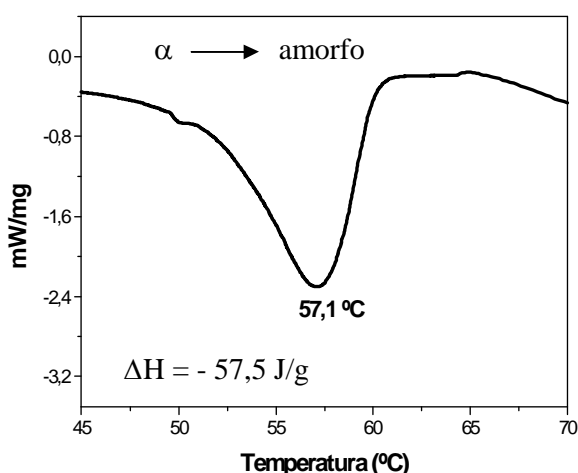


Figura 14. Curva DSC da guta-percha em N₂ a taxa de 1°C/min primeira corrida.

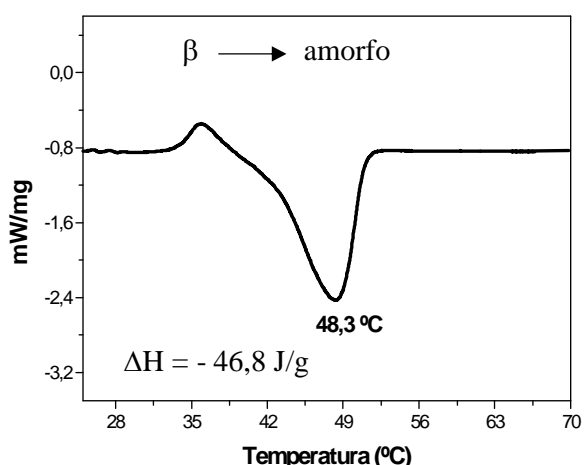


Figura 15. Curva DSC da guta-percha em N₂ a taxa de 1°C/min segunda corrida.

am que quando a guta-percha bruta (sem nenhum pico a 56 °C é observado, sugerindo que o material está na forma cristalina α , resultando em uma única transição de α para amorfo. Após resfriamento com N_2 o segundo aquecimento apresenta dois picos endotérmicos característicos das transições β para α (48,3 e 48,1 °C) e de α para amorfo (59,1 e 57,7 °C).

A Tabela 20 apresenta as temperaturas dos picos endotérmicos de cones de guta-percha de oito marcas comerciais diferentes no primeiro e segundo aquecimento (1ª e 2ª corrida respectivamente).

Tabela 20. Temperaturas (°C) de ocorrência dos picos endotérmicos na análise de DSC.

Marcas	1ª Corrida		2ª Corrida	
	Pico 1	Pico 2	Pico 2	Pico 3
Analytic®	48,9	58,5	49,3	-
Dentsply®	-	58,6	48,3	59,1
Diadent®	49,0	58,4	49,5	-
Meta®	47,9	57,3	48,0	-
Obtura®	48,5	58,5	49,3	-
Odus®	47,8	57,6	48,3	-
Tanari®	47,3	57,1	48,4	-
Ultimate®	-	57,3	48,1	57,7

Na primeira corrida os cones das marcas Analytic®, Diadent®, Meta®, Obtura®, Odus®, e Tanari® apresentaram curvas de DSC características da presença de β -guta-percha, onde dois picos endotérmicos estão presentes. O primeiro pico, registrado no intervalo de temperatura de 47,3°C a 49,0°C, é característico da transformação da estrutura β para α e o segundo é representativo de mudança da forma cristalina α para amorfa, que ocorre entre 57,1°C e 58,6°C. O aquecimento, após resfriamento com N_2 , resulta em um único pico característico da transformação de β para α ou de β para amorfo. Esse tipo de comportamento é reportado na literatura para vários cones^{20, 43}. Essas transições cristalinas podem ser atribuídas ao fato de que o aquecimento e rápido resfriamento dos cones na primeira corrida deva ter transformado o material para a forma β . Combe *et al*⁴³ também sugere que este comportamento ocorre devido à presença de óxido de zinco, sulfato de bário e ceras presentes no material, visto que quando as pastilhas de β -guta-percha são aquecidas

os endotérmicos sem muita alteração nas temperaturas

Resposta diferenciada foi observada para as marcas Dentsply® e Ultimate® com o registro de apenas um pico em de 58,6 e 57,3°C respectivamente, provavelmente devido à transformação da forma cristalina α para amorfo, similar ao observado na amostra do polímero puro.

4.3 Caracterização do polímero guta-percha

4.3.1 Viscosidade

O estudo viscosimétrico de oito marcas diferentes de cones de guta-percha foi realizado com objetivo de determinar a massa molar viscosimétrica média do polímero extraído dos cones de guta-percha utilizando um viscosímetro do tipo Ubbelohde e compará-las com a massa molar de pico obtida por *GPC*, tendo em vista que a variação na massa molar do polímero possivelmente mude suas características.

A viscosidade intrínseca para o polímero purificado de diferentes marcas de cone de guta-percha foi obtida através do gráfico da viscosidade específica *versus* concentração. Os valores da $[\eta]$ determinados para as marcas estudadas estão mostrados na Tabela 22, bem como os valores de massa molar viscosimétrica média obtidos através da equação de Mark-Houwink (equação 2) para a guta-percha em benzeno a 25°C¹⁰.

$$[\eta] = 35,5 \times 10^{-5} M^{0,71} \quad \text{Equação 2}$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca em (dL/g)

Os valores da constante de Huggins para o polímero foi calculado pela equação ($\text{tag } \alpha = K_H [\eta]^2$)⁴⁸.

e massa molar viscosimétrica média para o polímero
guta-percha de diferentes marcas comerciais.

Marcas	$[\eta]$ (dL/g)	Massa Molar viscosimétrica média (g/mol)	K_H
Analytic®	1,72	$1,55 \times 10^5$	0,36
Dentsply®	1,34	$1,09 \times 10^5$	0,41
Diadent®	1,43	$1,19 \times 10^5$	0,39
Meta®	1,48	$1,25 \times 10^5$	0,45
Obtura®	1,27	$1,01 \times 10^5$	0,47
Odus®	1,35	$1,10 \times 10^5$	0,38
Tanari®	0,84	$0,56 \times 10^5$	0,55
Ultimate®	1,32	$1,06 \times 10^5$	0,42

Observa-se que a massa molar viscosimétrica da guta-percha presente na marca Tanari é bem menor do que a observada para as outras marcas. Como os cones estão no prazo de validade a menor massa molar não deve ser associada à degradação do polímero. A constante de Huggins é função do sistema polímero/solvente/temperatura. Para sistemas lineares, K_H é um parâmetro importante, o qual indica a força do solvente. Quanto maior for o poder de solubilização do solvente, menor será a constante de Huggins. Para as marcas analisadas os valores de K_H são similares, o que indica que a interação entre polímero/solvente se mantém constante.

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

Geralmente o comportamento cromatográfico fornecido por GPC para poliisoprenos naturais apresentam distribuição bimodal (dois picos de distribuição molecular) ou unimodal (um pico de distribuição molecular), sendo comum tais respostas para amostras comerciais ⁷. Foi observado para as amostras investigadas um comportamento unimodal, como pode ser verificado nos cromatogramas apresentados nas figuras 16 e 17.

18).

co (Mpk) das amostras foram estimadas a partir dos referencia a curva de calibração de poliestireno (Fig

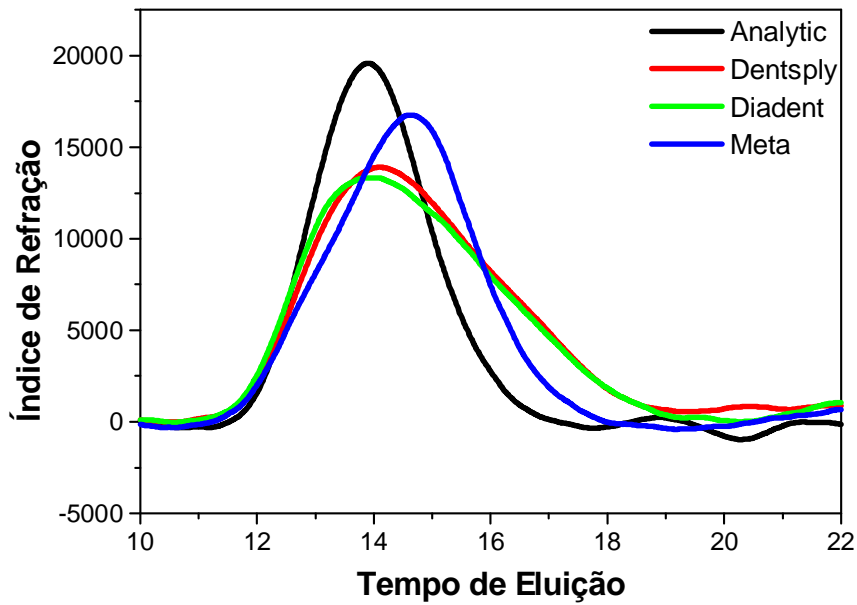


Figura 16. Cromatograma de GPC para as marcas Analytic®, Dentsply®, Diadent® e Meta®.

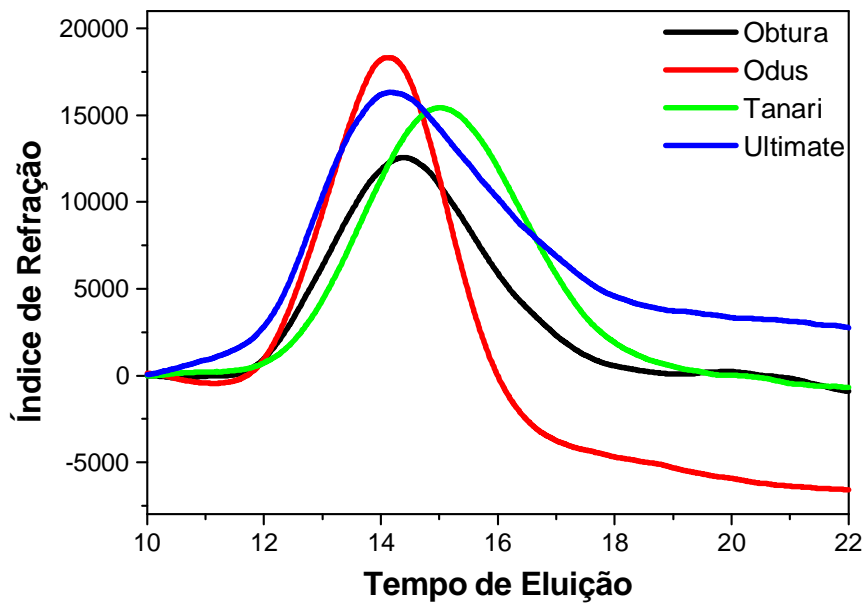


Figura 17. Cromatograma de GPC para as marcas Obtura®, Odus®, Tanari® e Ultimate®.

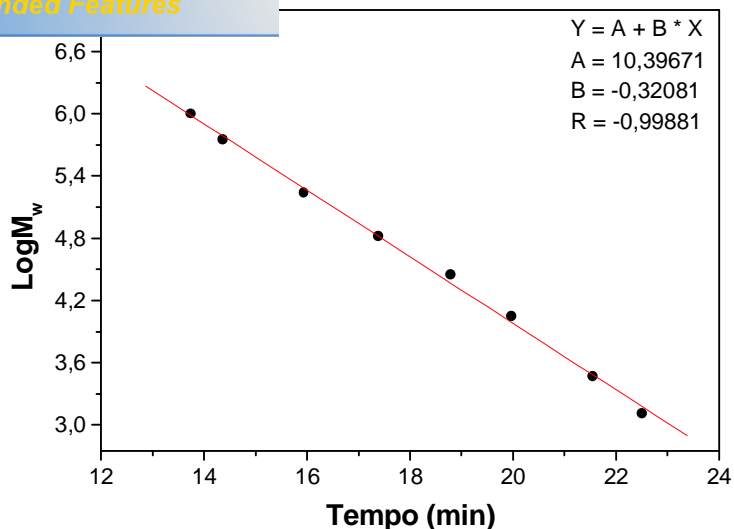


Figura 18. Gráfico de logMpk *versus* tempo de eluição para padrões de poliestireno.

A partir da curva de calibração, regida pela equação 3, e dos tempos de eluição, foi possível determinar os valores das massas molares de pico (Mpk) da guta-percha extraída e purificada dos cones de guta-percha nas oito marcas analisadas. Os valores de Mw e Mn foram fornecidos pelo programa de análise acoplado ao GPC. Os resultados de Mw, Mn e a polidispersão (Mw/Mn) são mostrados na Tabela 23.

$$\log M_{pk} = -0,32 (Te) + 10,39 \quad \text{Equação 3}$$

onde Te é o tempo de eluição.

Mn, Mw e Mw/Mn obtidos para diferentes marcas comerciais de borracha de guta-percha.

Marcas	Mpk	Mn	Mw	Mn/Mw
Analytic®	$8,6 \times 10^5$	$2,8 \times 10^5$	$4,6 \times 10^5$	1,6
Dentsply®	$7,6 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$3,6 \times 10^5$	2,8
Diadent®	$8,1 \times 10^5$	$0,96 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	1,8
Meta®	$5,22 \times 10^5$	$1,65 \times 10^5$	$3,7 \times 10^5$	2,2
Obtura®	$6,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	1,5
Odus®	$7,6 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	1,7
Tanari®	$3,9 \times 10^5$	$0,94 \times 10^5$	$2,3 \times 10^5$	2,5
Ultimate®	$7,0 \times 10^5$	$2,4 \times 10^5$	$4,3 \times 10^5$	1,8

Valores de massa molar variando de $1,6 \times 10^3$ - $2,5 \times 10^5$ g/mol e 1 a 2×10^5 g/mol são citados na literatura como característicos de poliisoprenos naturais ^{6,7}. Para as amostras analisadas foram obtidas massas molares com grandeza de 10^5 , demonstrando serem compostas de material de alta massa molar.

As marcas Dentsply®, Meta®, e Tanari® apresentam valores de polidispersividade superiores aos observados para as outras marcas analisadas.

4.3.3 Análise por IV

A análise espectroscópica na região do infravermelho permite a identificação da isomeria (*cis* ou *trans*) de polímeros poliisoprênicos. A Figura 19 apresenta os espectros de IV na região de 4000 a 400 cm^{-1} para as amostras de guta-percha extraídas dos cones de diferentes marcas e a Figura 20 apresenta o espectro da borracha natural da maníçoba na região de 970 a 750 cm^{-1} . O *trans* poliisopreno é caracterizado através de duas bandas, uma em torno de 860 cm^{-1} e outra em torno de 802 cm^{-1} . O *cis* poliisopreno tem banda característica da conformação *cis* em torno de 835 cm^{-1} como observado para borracha natural da maníçoba ^{49,50} respectivamente.

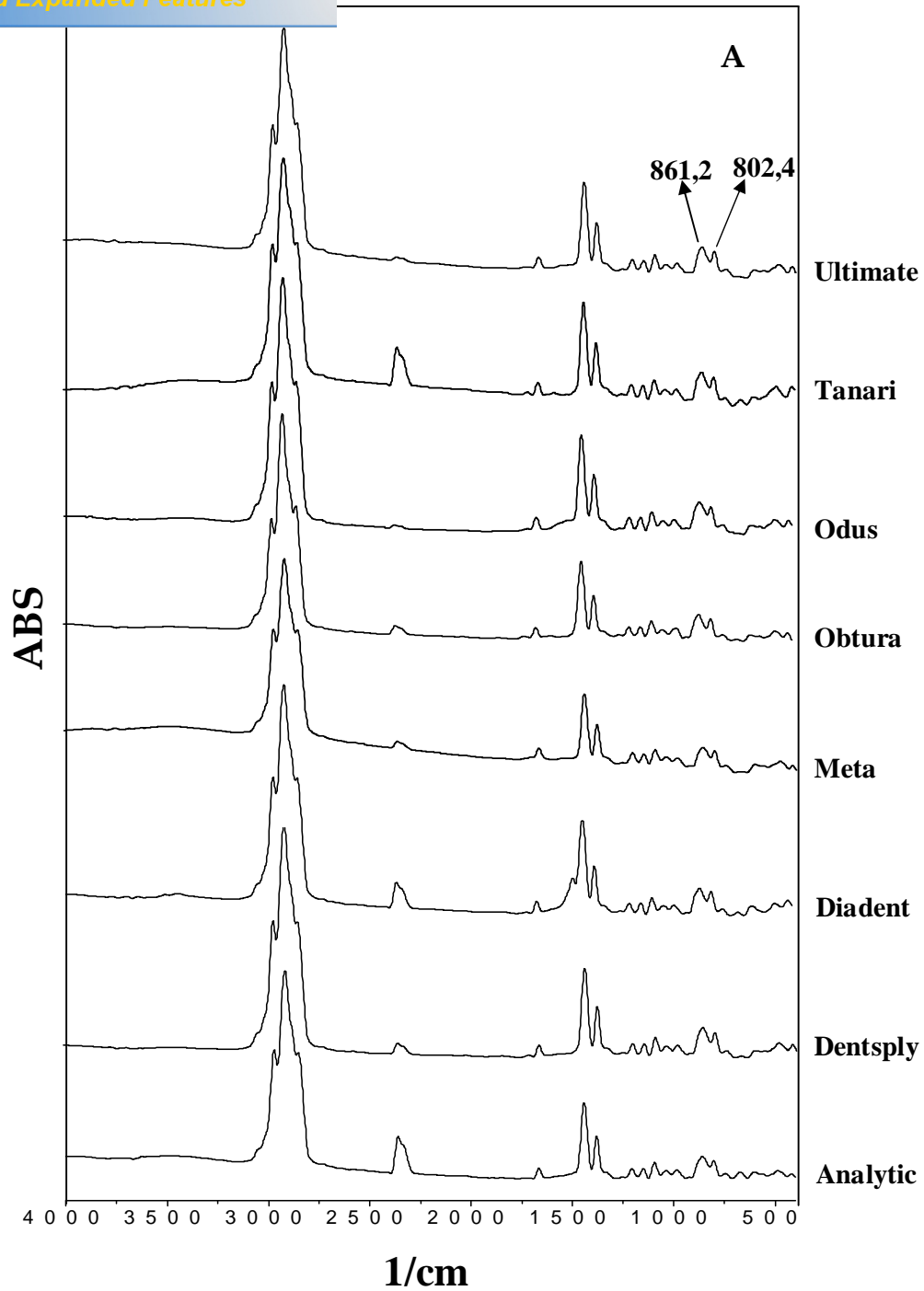


Figura 19. Espectro na região do infravermelho de polímeros isoprênicos de oito marcas diferentes de cones de guta-percha.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

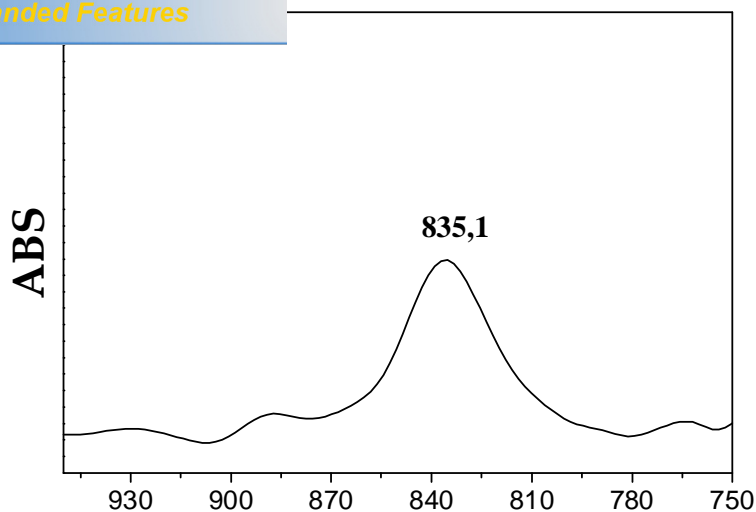


Figura 20. Espectro na região do infravermelho do polímero isoprênico da borracha natural da Maniçoba.

Comparando os espectros observa-se que diferentemente da borracha natural que apresenta um pico em 835 cm^{-1} característico da isomeria *cis*, a guta-percha isolada dos cones da marcas Analytic®, Dentsply®, Diadent®, Meta®, Obtura®, Odus®, Tanari® e Ultimate® (Figura 19) apresentam dois picos em $802,4\text{ cm}^{-1}$ e 860 cm^{-1} caracterizando uma isomeria *trans* para o polímero, como é citado na literatura ⁵¹. A Tabela 24 apresenta as atribuições referentes às vibrações características da borracha de guta-percha.

Tabela 23. Principais atribuições dos picos na região do infravermelho para guta-percha.

Número de ondas (cm^{-1})	Atribuições
3040	$\nu\text{C-H}$
2980 ó 2860	$\nu\text{C-H}$ ($-\text{CH}_2$ e CH_3)
1670 ó 1650	$\nu\text{C=C}$
1443	$\delta\text{C-H}$ ($-\text{CH}_2$)
1380	$\delta\text{C-H}$ ($-\text{CH}_3$)
802	$\delta\text{C=C}$, <i>trans</i>

Resonância nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹³C de polímeros isoprênicos permitem a caracterização da isomeria do polímero através dos deslocamentos químicos característicos. A atribuição dos deslocamentos químicos da unidade monomérica do polímero: é mostrado na Tabela 25.

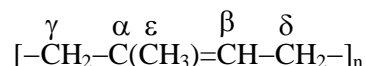


Tabela 24. Deslocamentos químicos para isômeros trans e cis do poliisopreno. ^{10, 11}

Deslocamentos químicos (ppm) ^{10, 11}					
Carbonos	α	β	γ	δ	ε
<i>Trans</i>	134,9	124,4	39,9	26,9	16,1
<i>Cis</i>	134,9	124,7	32,2	26,4	23,2

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os espectros RMN- ¹³C da guta-percha purificada de oito marcas diferentes de cones de guta-percha.

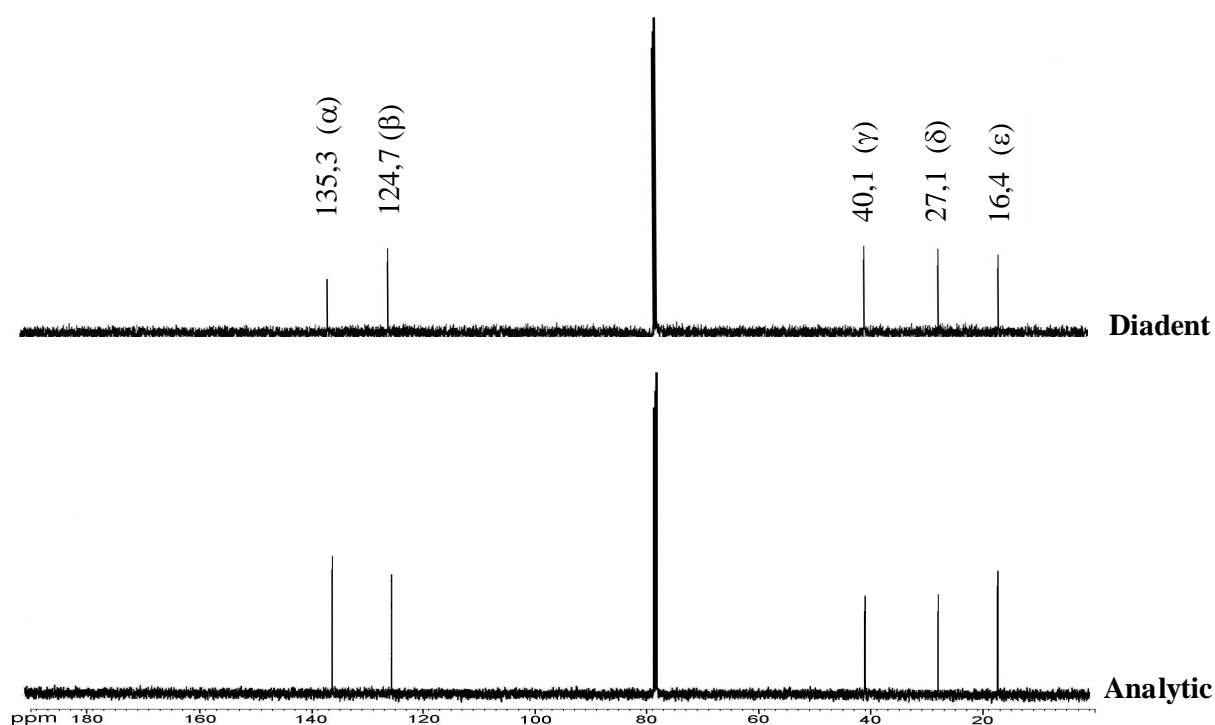


Figura 21- Espectro de RMN de ¹³C da guta-percha purificada em clorofórmio das marcas Analytic® e Diadent®.

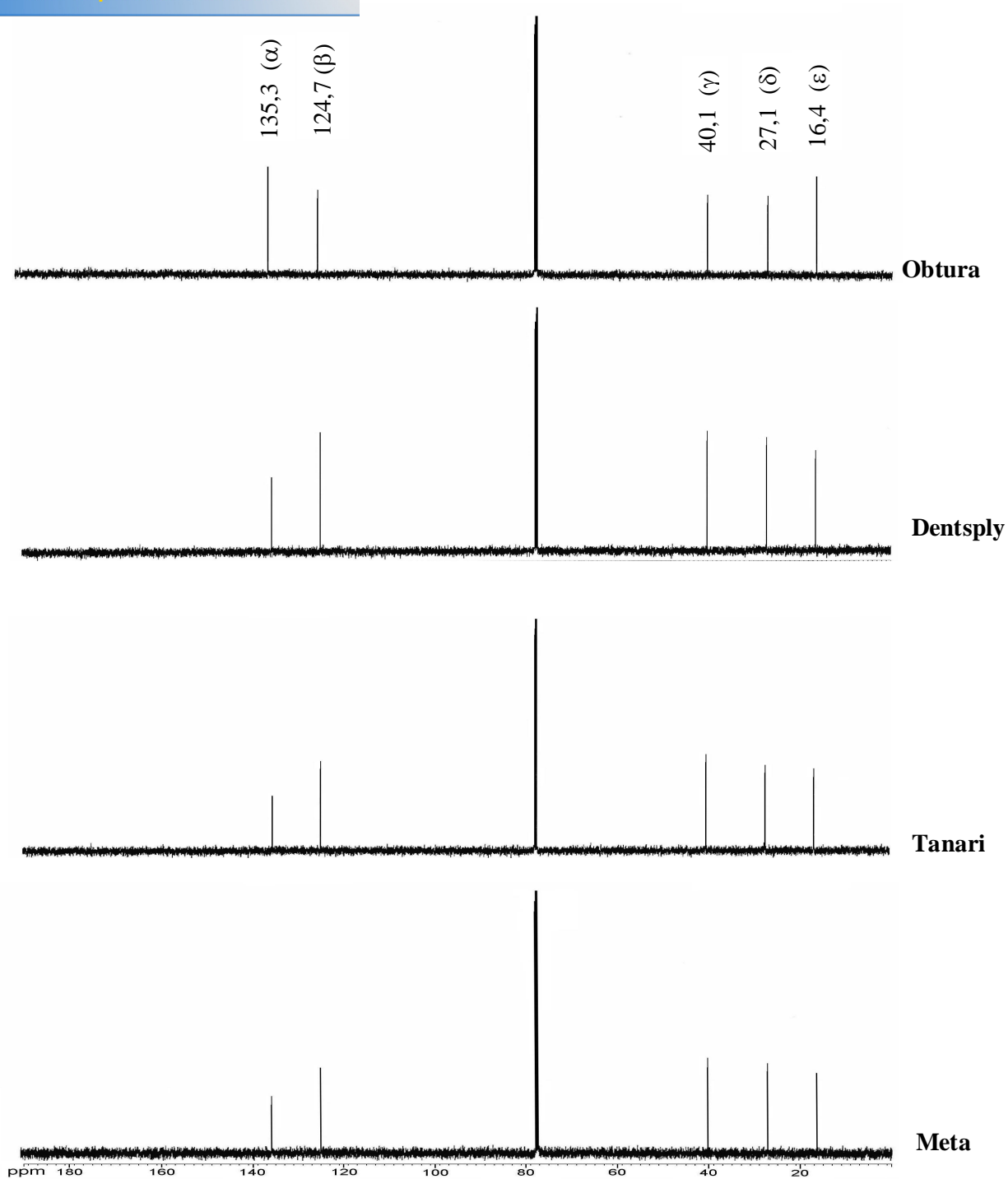


Figura 22- Espectro de RMN de ^{13}C da gutta-percha purificada em clorofórmio das marcas Meta[®], Tanari[®], Dentsply[®] e Obtura[®].

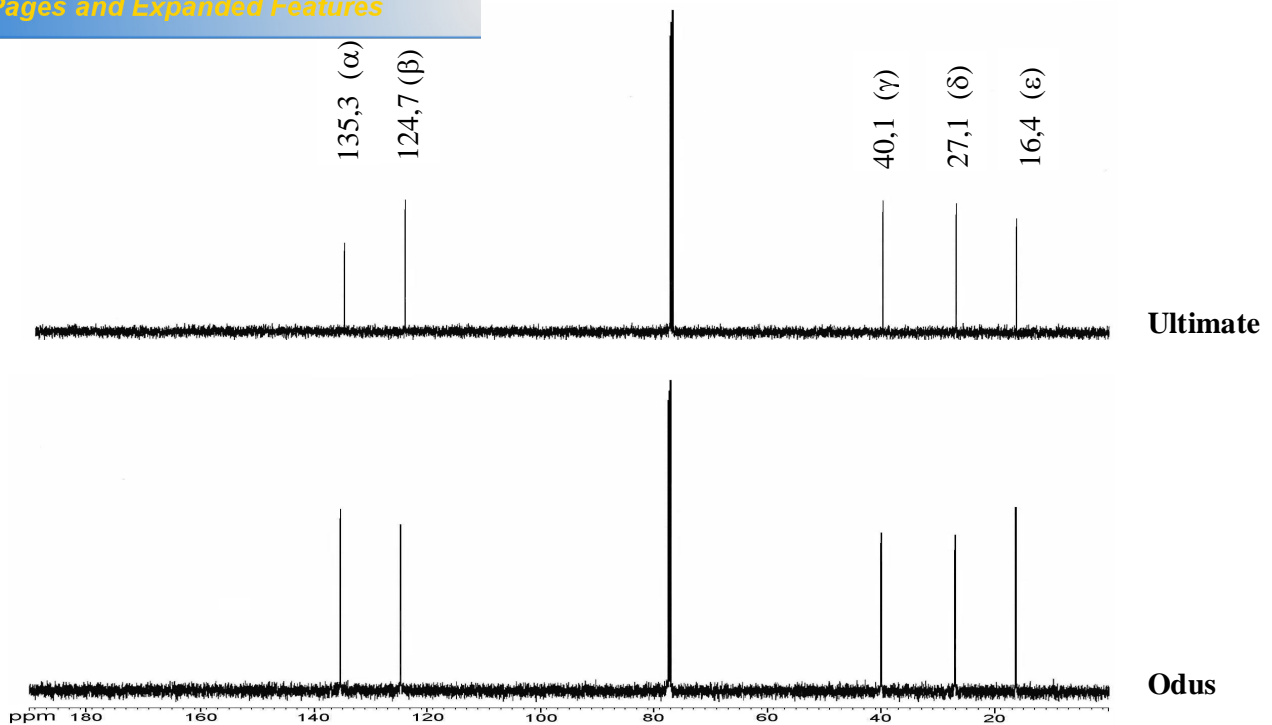


Figura 23- Espectro de RMN de ^{13}C da guta-percha purificada em clorofórmio das marcas Odus® e Ultimate®.

Comparando os valores dos deslocamentos químico com os dados da Tabela 25 conclui-se que o polímero presente nos cones confirma a isomeria *trans*.

4.5 Correlação entre qualidade obturadora dos canais laterais e a composição dos cones de guta-percha

O estudo de selamento apical utilizando a técnica de infiltração⁵² com nanquim e estudo da plasticidade (obturação de canais laterais) foram realizados em cinco marcas (Analytic®, Dentsply®, Obtura®, Odus® e Tanari®) para verificar a correla o entre os dados de infiltra o e plasticidade⁵² e o teor de polímero guta-percha presente nos cones (Figuras 24 e 25)⁵³.

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

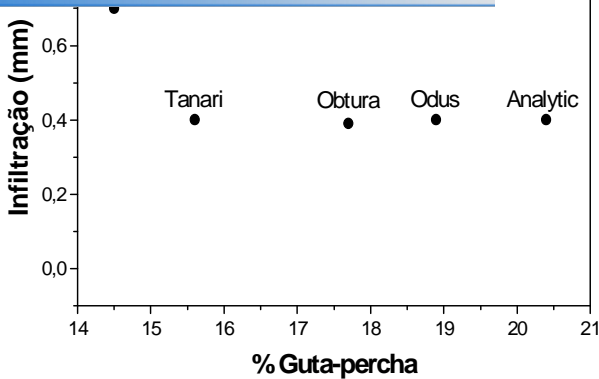


Figura 24- Gráfico do teor de guta-percha nos cones *versus* a infiltração em milímetros.

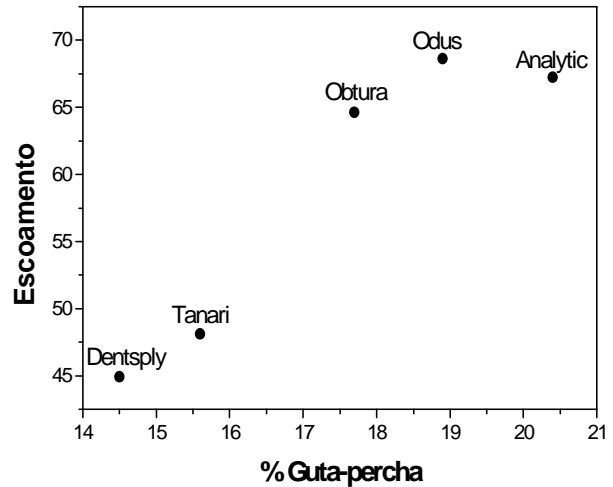


Figura 25- Gráfico da relação entre a quantidade de guta-percha nos cones e o escoamento (preenchimento) deste nos canais laterais.

Os resultados obtidos através dos testes de infiltração⁵² mostraram que quanto mais eficiente for o selamento (obturação) dos canais menor será a infiltração do corante (Figura 24). Os resultados também demonstraram que a infiltração foi praticamente a mesma para as marcas Analytic®, Obtura®, Odus® e Tanari®. Entretanto a marca Dentsply® apresentou uma infiltração percentual superior indicando uma falha na eficiência do selamento. Cones com o teor de guta-percha superior a 15 % são eficientes para diminuir a infiltração⁵². A maior infiltração da marca Dentsply® pode ser atribuída também a presença da guta-percha nos cones na forma cristalina α que é mais quebradiça que a forma β ²¹. Os resultados de escoamento revelaram que a capacidade de preenchimento dos canais laterais (Figura 25), que melhorariam a eficiência do tratamento endodôntico, é dificultado nas marcas Dentsply® e Tanari® devido ao menor percentual de guta-percha nestes cones (menor que 16 %). Esses resultados também demonstram que um percentual entre 16 a 19% de guta-percha é ideal para melhorar a eficiência do tratamento dentário em relação ao preenchimento nos canais, como pode ser visto entre as marcas Tanari e Odus.

Até o presente momento não foi observada nenhuma relação entre a quantidade de BaSO₄ e a infiltração, tendo em vista que quando comparadas às marcas Dentsply®, Tanari® ou Dentsply® e Odus® que não contem BaSO₄, existe uma diferença significativa em percentual que não pode ser relativa à presença desse sal.

A metodologia de Friedman *et al*³⁸ empregada para separação dos componentes inorgânicos não se mostrou eficiente para a identificação dos componentes inorgânicos, sulfato de Bário e óxido de zinco. Um erro percentual médio de 3,5% foi observado em relação à massa percentual de BaSO₄ e de 43,6% em relação à quantidade da massa cone.

Para a dissolução da parte inorgânica um volume de 30 mL de HCl 2,4M por grama de cone e um tempo reacional de 120 min mostraram-se ideais para a dissolução da parte inorgânica pois o resíduo final após esse tempo não apresenta variação na sua massa.

Uma metodologia alternativa para a quantificação dos componentes orgânicos e inorgânicos dos cones de guta-percha pode ser desenvolvido observando o fluxograma (anexo 1).

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

Os dados obtidos através da análise elementar confirmaram a presença de enxofre somente nas marcas Analytic®, Diadent®, Meta®, Obtura®, e Ultimate®, contrariando a indicação do método de Friedman *et al*³⁹ para a presença de sulfato.

O resíduo final da parte inorgânica dos cones de guta-percha das oito marcas analisadas por TGA é coincidente com o teor de material inorgânico total obtido pela análise gravimétrica.

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 cones das marcas Analytic®, Diadent®, Meta®, Obtura®, Odus® e Tanari®, apresentaram curvas de DSC características da presença de β -guta-percha. Os cones da marca Dentsply® e

de DSC diferentes, mostrando provavelmente apenas

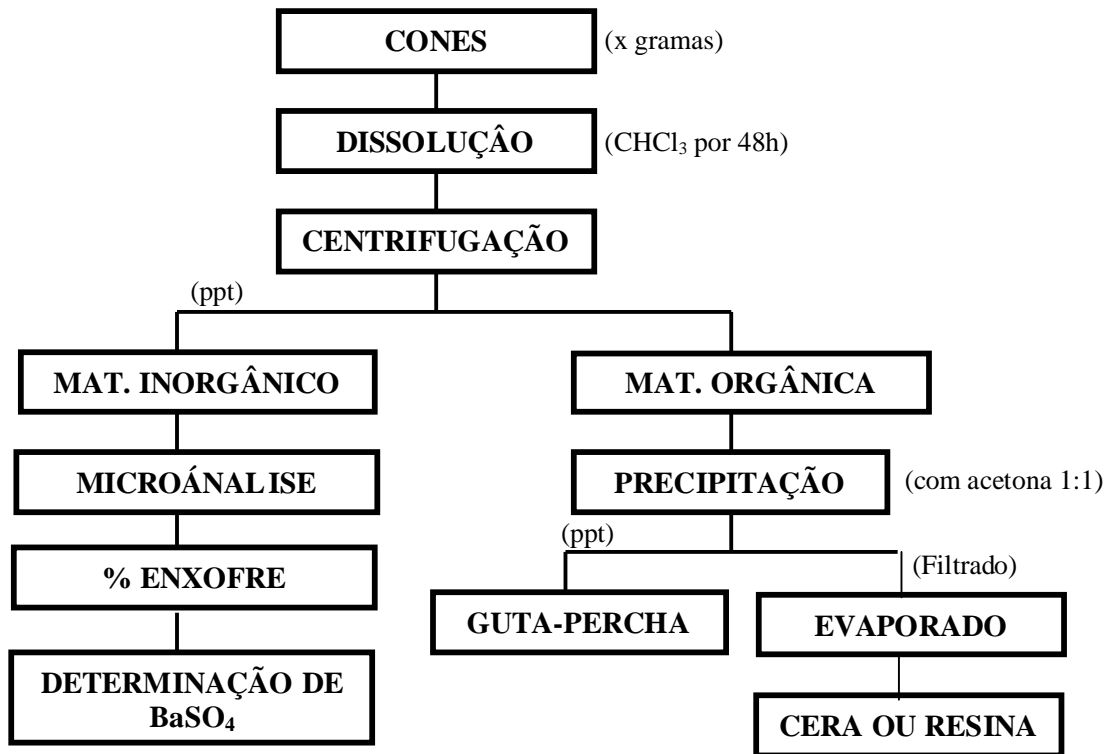
A determinação da massa molar por cromatografia de permeação em gel (*GPC*) revelou grandezas semelhantes para as amostras estudadas entre si e entre os valores da literatura. A marca Tanari® apresenta uma massa molar menor em relação às outras marcas estudadas.

Análises por *IV* e *RMN* mostraram que o polímero presente nos cones está predominantemente na forma de trans-poliisopreno (guta-percha).

Os resultados de infiltração e preenchimento dos canais laterais demonstram que a maior quantidade de gutapercha presente nos cones eleva a qualidade do tratamento endodôntico nos aspectos de selamento apical e obturação de canais laterais.

Os resultados de infiltração demonstram que a menor quantidade de gutapercha bem como a presença da fase α nos cones da marca Dentsply® podem comprometer um tratamento endodôntico propiciando uma maior infiltração.

O teste de escoamento indica que cones com teor de gutapercha superior a 16% favorece ao melhor selamento dos canais laterais.



- 2 Sankar, G. R., **Polymer Data Handbook** copyright © by Oxford University Press, Inc., 620, 1999.
- 3 Senyck, M. L. In Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**., 4th ed., M. Howe-Grant. John Wiley and Sons, New York, **9**, 1, 1994.
- 4 Senyck, M. L. In **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**., 2d ed., H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, **8**, 499, 1989.
- 5 Tanaka, Y., Mori, M., Takei, A., Bouchathun, P., Sato, Y., **J. nat Rubb. Res.**, **5**, 241, 1990.
- 6 Tanaka, Y., **Prog. Polym. Sci.**, **14**, 339, 1989.
- 7 Tangpakdee, J., Tanaka, Y., Shiba, K., Kawahara, S., Sakurai, K., Suzuki, Y., **Phytochemistry**, **45**, 75, 1997.
- 8 <http://www.cro-pe.org.br/artigo6.html>; Artigo retirado da Revista do Conselho Regional de Odontologia de Pernambuco., Recife, 1(2), 1998.
- 9 Williams, L., **Economic Botany**., 5^a ed., MEDSI, 1988.
- 10 Schilling, F. C., Bovey, F. A., Anandakumaran, K., Woodward, A. E., **Macromolecules**, **18**, 2688, 1985.
- 11 Tanaka, Y., Sato, H., **Polymer**, **17**, 113, 1976.
- 12 Wagner, H.L., Flory, P.J., **J. Am. Chem. Soc.**, **74**, 195, 1952.
- 13 Cooper, W., Eaves, D., Vaughan, C., **J. Polym. Sci.** **39**, 241, 1962.
- 14 Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., **Polymer Handbook**, 4^a Ed, Wiley-Interscience, USA, VII/7, 1999.
- 15 Sicar, A. K., **J. of Thermal Analysis** **49**, 293, 1997.
- 16 Bunn, C. W., **Proc. R. Soc. A.** **40**, 180, 1942.
- 17 Pattersol, D.J., Koenig, J. L., **Polymer**, **29**, 240, 1988.
- 18 Tanakashi, Y., Sato, T., Tadokoro, H., **J. Polym Sci.**, Polymer Phys. Edn. **11**, 233, 1973.

Endod. 25,636, 1997.

- 20 Schilder, H., Goodaman, A., Aldrich, W., **Oral Surgery**, **38**, 109, 1974.
- 21 Cohen, S., Burns, R., **Pathways of the pulp**. 8^a ed. St Louis, Mosby, 2002.
- 22 Inomata, Y., Kawahara, S., Tanaka, Y., Boochathum, P., **Polymer**, **37**, 5711, 1996.
- 23 Chuo, DG., Smith, Jr, K. J., **Polymer Engineering and Science**, **34**, 290, 1994.
- 24 Goodman, A., Schilder, H., Aldrich, W., **Oral Surgery**, **37**, 954, 1974.
- 25 Leeper, H. M., Schlesinger, W., **J. Polymer Science**, **11**, 307, 1953.
- 26 DE Deus, Q. D., **Endodontia**. 5^a edição, Medsi, Rio de Janeiro, 1992.
- 27 Leonardo, MR., Leal, JM., **Endodontia: tratamento de canais radiculares**. 3^a ed. São Paulo, Panamericana, 1998.
- 28 Nicholls, E., **Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol.**, **16**, 839, 1963.
- 29 Weine, F.S., **Dent. Clin. Nort. Amer.**, **28**, 833, 1984.
- 30 Dow, P.R., Ingle, J.I., **Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol.**, **8**, 1100, 1955.
- 31 Lifshitz, J., Schilder, H., Pamaijer, C. H., **J. Endod.**, **19**, 17, 1983.
- 32 Marmasse, A., **Odontoiatria Conservativa I**. Scienza e tecnica dentistica, Edizioni Internazionali, Milano, 1980.
- 33 Paiva, J. G., Antoniazzi, J. H., **Endodontia: Bases para a prática clínica**, 2^a ed. Artes Médicas, Cap. 27, 647, 1988.
- 34 Laurichesse, J. M., **Endodonzia Clinica**, Masson, Milano, 453, 1990.
- 35 Zuolo, M. L., Noboru I., **Endodontia Para o Clínico Geral**, 10^a ed., Artes Médicas, São Paulo, 1998.
- 36 Gurney, B, F., Best, E, J., Gervasio, G., **Oral surgery**, **32**, 260, 1971.
- 37 Lee, C, Q., Chang, Y., Cobb, C, M., Robinson, S., Hellmuth, E. M., **J. of Endodontics** **23**, 579, 1997.

- 39 Johanson, B. I., **J. of Endodontics**, **6**, 781, 1980.
- 40 Schilder, H., Goodman, A., Aldrich, W., **Oral Sur. Oral Méd. Oral. Pathol.** **59**, 285, 1985.
- 41 Marciano, J., Michalesco, P.M., **J. of Endodontics**, **15**, 149, 1989.
- 42 Arvanitoyannis, I., Blanshard, J. M. V., **Polymer International**, **27**, 297, 1992.
- 43 Combe, E. C., Cohen, B. D., Cummings, K., **J. Endod.**, **34**, 447, 2001.
- 44 Moller, B., Orstavik, D. , **J. Endod.**, **10**, 413, 1984.
- 45 Feldmann, G., Nyborg, H., **Odontol Revy.**, **13**, 1962.
- 46 Brauer, GM., **Polymer Science and Standards Division, National Bureau of Standards**, Washington DC, 1979.
- 47 Williams, DF., **Biological effects of titanium.**, ed. Systemic aspects of biocompatibility, Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., **1**, 169, 1981.
- 48 Huggins, M. L., **J. Am. Chem. Soc.**, **64**, 1200, 1983.
- 49 Binder, J. L., Ransaw, H. C., **Analyt. Chem.**, **29**, 503, 1957.
- 50 Tanaka, Y., Takeuchi, Y., Kobayashi, M., Tadokoro, H., **J. Polymer Sci.**, **9**, 43, 1971.
- 51 Charles, J. P., **The Aldrich Library of Infrared Spectra.**, 1342 B, 2^a Ed. 1975.
- 52 Gurgel-Filho, E. D., **Tese Doutorado: Estudo das Propriedades Químicas de Cinco Marcas Comerciais de Cones de Guta-percha e Suas Qualidades Seladoras**, Unicamp, São Paulo, 2003.
- 53 Gurgel Filho, E. D., Feitosa, J. P. A., Paula, R. C. M., Teixeira, F. B., Silva Jr., J. B. A., Sousa Filho, F. J., **Internat. Endod. J.**, **36**, 1, 2003.