

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

ALESSANDRA TOLFO LEDUR VAUCHER

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN, DE
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO E TESTES DE
NANODUREZA PARA O ESTUDO DE CONES DE GUTA-PERCHA

Porto Alegre
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

ALESSANDRA TOLFO LEDUR VAUCHER

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN, DE
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO E TESTES DE
NANODUREZA PARA O ESTUDO DE CONES DE GUTA-PERCHA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Odontologia
- Área de Concentração Clínica
Odontológica/Endodontia.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Montagner

Porto Alegre
2013

CIP - Catalogação na Publicação

Vaucher, Alessandra Tolfo Ledur

Avaliação dos métodos de espectroscopia Raman, de espectroscopia de absorção de infravermelho e testes de nanodureza para o estudo de cones de guta-percha / Alessandra Tolfo Ledur Vaucher. -- 2013.
58 f.

Orientador: Francisco Montagner.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Odontologia, Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Endodontia. 2. Guta-percha. 3. Análise espectral Raman. 4. Espectroscopia infravermelho transformada de Fourier. 5. Dureza. I. Montagner, Francisco, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho a meus pais, Alvaro André e Rosilene,
à minha irmã, Andressa, à minha tia Maria Salete,
ao meu marido, Marcus Vinicius, e aos meus avós,
Olinda e Ivo (in memorian), bem como
Diva (in memorian) e Fiorindo (in memorian).*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Francisco Montagner**, por sua amizade, carinho, extrema dedicação e ajuda na construção de meu conhecimento e desta dissertação. Sua obstinação e trajetória profissional são exemplos a serem seguidos. Obrigada pela confiança e pela oportunidade, pelos ensinamentos, pelo amadurecimento profissional e pessoal. Não o considero apenas como um orientador, mas como um grande amigo e mestre. Fica meu respeito e gratidão. Muito obrigada!

Aos meus Pais, **Alvaro André e Rosilene**, pelo exemplo de vida, amor incondicional e preciosa confiança. Vocês que, além de me incentivar e acreditar em meu potencial, sempre me proporcionaram meios para o meu crescimento profissional e humano, e impulsionaram-me ao longo de toda minha vida. O amor de vocês me dá forças para continuar.

À minha Irmã, **Andressa**, pelo carinho, companheirismo e amor incondicional, estando presente em todos os momentos importantes da minha vida. Obrigado por sempre me “colocar para cima” e acreditar na minha capacidade.

À minha Tia **Maria Salete** e a meus Avós, **Diva, Fiorindo, Olinda e Ivo**. Pelo carinho, suporte, apoio, dedicação e paciência, sempre incentivando meu desenvolvimento profissional.

Ao meu Marido, **Marcus Vinicius**, pelo apoio constante e pelo lar repleto de paz e harmonia. Pelo companheirismo, amor, compreensão, paciência e tolerância. Por acreditar em mim, e me apoiar, durante o curso de pós-graduação, dando força e inspiração ao longo desta caminhada.

Às Colegas do mestrado, **Aline, Carolina, Eloísa e Ludmila**, agradeço pela amizade, companheirismo, pelos muitos momentos agradáveis e de felicidade, pela excelente convivência e por trazerem sempre energias positivas. Essa importante parceria gerou novos conhecimentos que fortaleceram minha formação tanto profissional, quanto pessoal. Amizades e união que perdurarão a vida inteira!

Aos Professores **Augusto, Fabiana, João Ferlini, Marcus Só, Patrícia, Régis e Simone**, membros da equipe da disciplina de Endodontia da FO-UFRGS, pela amizade, prestatividade e, acima de tudo, pelos ensinamentos, os quais foram fundamentais em minha formação científica, didática, clínica e pessoal. Pela transmissão dos seus conhecimentos e experiências. Em especial aos Professores **Augusto e Fabiana**, pelas contribuições e constante auxílio no aprimoramento deste trabalho.

Aos amigos do Doutorado, **Daiana, Manuela, Márcia, Max e Ricardo**, que, apesar de terem sido poucos momentos de convívio, foram marcantes e de compartilhamento profissional e de amizade.

À **Andréa**, pelo carinho, amizade e prestatividade em nosso convívio.

À equipe do LAMAD, da FO-UFRS, representada pelos professores doutores **Vicente e Fabrício**, e do GEPSI, da PUCRS, representada especialmente pelo Prof. Dr. **Roberto Hübler**, e por **André Luis Marin Vargas**, pelo auxílio teórico e pela contribuição nas análises desta dissertação. Por proverem todos os recursos necessários à realização da parte experimental deste trabalho e sem o qual este estudo não seria possível.

Aos **Professores** da Graduação e do Programa de Pós-graduação em Odontologia, da FO-UFRGS, pelos conhecimentos científicos transmitidos, por se dedicarem e compartilharem as suas experiências.

Ao Cel. Méd. **Hugo S. Leitte Teixeira**, pelo apoio constante, pessoal e profissional, e pelo incentivo à pesquisa. Também, pelo estímulo e liberação de pesquisas dentro do Hospital de Aeronáutica de Canoas, tornando minha formação mais completa.

Ao Prof. Dr. **Vitor Paulo Pereira**, por me acolher e se mostrar sempre tão disponível e atencioso com nossos estudos, por sempre transmitir confiança e solidez de conhecimentos. Muito obrigada!

À **Ida**, bibliotecária que esteve sempre disposta a ajudar, com simpatia e uma atenção toda especial.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

E, por fim, mas não menos importante, a Deus, pelos objetivos alcançados, sempre com serenidade e paz.

*“Os vencedores da batalha da vida são os homens perseverantes
que, sem se julgarem gênios, convenceram-se de que
só pelo esforço poderiam alcançar a vitória.”*

Ralph Waldo

RESUMO

VAUCHER, Alessandra Tolfo Ledur. **Avaliação dos métodos de espectroscopia Raman, de espectroscopia de absorção de infravermelho e testes de nanodureza para o estudo de cones de guta-percha.** 2013. 58f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

O objetivo deste estudo foi avaliar os métodos de espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção de infravermelho (FTIR) na identificação da degradação do *trans*-1,4-poliisopreno de cones de guta-percha sem uso, e o comportamento do material após diferentes períodos decorridos de sua fabricação por testes de indentação de nanodureza (IHT). Para a análise, foram selecionadas 27 amostras de cones de guta-percha sem uso, de 5 marcas comerciais vendidas no mercado brasileiro, cedidas por Cirurgiões-dentistas. As amostras foram avaliadas através de espectroscopia Raman, com base no sinal da ligação C=C, indicando a presença de *trans*-1,4-poliisopreno; FTIR, levando-se em consideração a ligação C=O, indicativa de oxidação do material; IHT, avaliando-se rigidez e módulo de elasticidade. Os dados foram analisados de maneira descritiva. Observam-se, nos espectros de Raman, amostras nas quais os picos relativos à ligação C=C foram identificados, bem como outras em que não foi percebido o referido pico, sem uma relação direta com os tempos decorridos da fabricação dos cones de guta-percha sem uso. Em relação ao FTIR, em todas as amostras analisadas foram observados picos relativos à ligação C=O, indicando haver algum grau de oxidação no material. Os testes de nanodureza, realizados em cones sem uso, mostraram não haver homogeneidade dos valores de dureza e módulo de elasticidade. A análise pelos métodos de espectroscopia Raman e FTIR em cones de guta-percha é dificultada pelos vários componentes presentes no material e a separação do polímero *trans*-1,4-poliisopreno pode evitar número excessivo de picos e facilitar a interpretação dos espectros. Espectroscopia Raman e FTIR são capazes de identificar a degradação do poliisopreno. A presença, ou não, da ligação C=C, nos espectros de Raman, não teve relação direta com a idade dos cones. Os cones de guta-percha sem uso apresentaram algum grau de degradação, devido à presença da oxigênio no polímero. As análises de nanodureza não foram conclusivas quanto ao comportamento do material relacionado ao envelhecimento.

Palavras-chave: Endodontia. Retratamento. Guta-percha. Degradação. Oxidação. Análise espectral Raman. Espectroscopia Infravermelho Transformada de Fourier. Dureza.

ABSTRACT

VAUCHER, Alessandra Tolfo Ledur. **Evaluation of gutta-percha through Raman spectroscopy, fourier transform infrared and hardness tests.** 2013. 58f. Dissertation (Master Degree in Dentistry) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

The aim of the present study was to evaluate the methods Raman spectroscopy and infrared absorption spectroscopy (FTIR) to analyze the degradation of *trans*-1,4-polyisoprene polymer in gutta-percha points, before use. Mechanical properties were assessed through the instrumented hardness tests (IHT). Twenty-seven samples of gutta-percha cones collected before use, belonging to five different commercial brands sold in Brazil, were obtained from Dental Surgeons. The samples were evaluated by Raman spectroscopy, based on the sign of the C=C bond (representing the *trans*-1,4-polyisoprene polymer); FTIR, considering the C=O bond (indicating polymer oxidation), and instrumented hardness tests (IHT), to assess both rigidity and elasticity modulus. Descriptive analysis was performed. Raman spectra showed that there were samples of gutta-percha before use where the C=C was identified, and others no. There was no relation between its detection and the time from manufacturing. FTIR showed C=O bond in all samples, indicating that there was some degree of oxidation on the material. Nanoindentation tests showed no homogeneity between hardness and modulus of elasticity. The analysis by Raman and FTIR in gutta-percha points is difficult because there are several components that form the material, and polymer isolation can facilitate the interpretation of the spectra. Both methods were able to evaluate polymers' degradation. The presence of C=C bond, in Raman spectra, have no relation to their age. The gutta-percha points showed some degree of degradation, due to the presence of oxygen in the polymer. Nanoindentation tests did not provide conclusive results regarding the material's aging behavior.

Keywords: Endodontics. Retreatment. Gutta-percha. Degradation. Oxidation. Spectrum Analysis, Raman. Spectroscopy, Fourier Transform Infrared. Hardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade estrutural do polímero (isopreno) e fases alfa (α) e beta (β) do polímero guta-percha (1,4 poliisopreno)	21
Figura 2 – (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) amostra indentada	30
Figura 3 - Representação esquemática dos possíveis contatos entre penetrador e amostra	30
Figura 4 – Espectro Raman da amostra da marca 1	36
Figura 5 – Espectro Raman da amostra da marca 2	37
Figura 6 – Espectro Raman da amostra da marca 3	37
Figura 7 – Espectro Raman da amostra da marca 4	38
Figura 8 – Espectro Raman da amostra da marca 5	38
Figura 9 – Espectro do FTIR da amostra da marca 1	39
Figura 10 – Espectro do FTIR da amostra da marca 2	39
Figura 11 – Espectro do FTIR da amostra da marca 3	40
Figura 12 – Dureza e módulo de elasticidade da amostra da marca 1	41
Figura 13 – Dureza e módulo de elasticidade da amostra da marca 2	41
Figura 14 – Dureza e módulo de elasticidade da amostra da marca 3	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre os componentes dos cones de guta-percha, em percentagem, de diferentes autores utilizando diferentes marcas comerciais	22
Tabela 2 - Cones de guta-percha sem uso selecionados para o estudo	58
Tabela 3 – Resultados de nanodureza e módulo de elasticidade	40

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABR	Abril
ADA	American Dental Association
AGO	Agosto
ANSI	American National Standards Institute
BaSO ₄	Sulfato de bário
C	Carbono
C=C	Ligação dupla de carbono
C=O	Carbonila
CEP	Comitê de Ética em Pesquisa
CH ₂	Metileno
CH ₃	Metil
cm	Centímetro
DEZ	Dezembro
DO	Divisão de Odontologia
EUA	Estados Unidos da América
FEV	Fevereiro
FO	Faculdade de Odontologia
FTIR	Espectroscopia de absorção de infravermelho
GEPSI	Grupo de Estudo de Propriedades de Superfícies e Interfaces
GPa	Gigapascal
HACO	Hospital de Aeronáutica de Canoas
HV	Alta Voltagem
IHT	Testes instrumentados de dureza
IR	Infravermelho
ISO	International Organization for Standardization
JAN	janeiro
JUL	julho
JUN	junho
LAMAD	Laboratório de Materiais Dentários
Laser	Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação
MAR	março

mm	Milímetro
mN	Milnewtons
MPa	Megapascal
mW	Miliwatts
n°	Número
nm	Nanometro
NOV	Novembro
O	Oxigênio
OH	Hidroxila
OUT	Outubro
PPGODO	Programa de Pós-Graduação em Odontologia
Prof	Professor
Profa	Professora
PROPESQ	Pró-Reitoria de Pesquisa
PUCRS	Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
RG	Registro Geral
RS	Rio Grande do Sul
s	Segundos
SET	Setembro
TCLE	Termo de Consentimento Livre e Esclarecido
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
ZnO	Óxido de Zinco
α	Alfa
β	Beta
°C	Graus Célsius
-	Negativo
%	Porcentagem
+	Positivo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	O TERMO GUTA-PERCHA	18
2.1.1	Fases cristalinas	19
2.1.2	Composição química e propriedades dos cones de gutapercha	21
2.1.2.1	Componentes inorgânicos (óxido de zinco e sulfato de bário)	22
2.1.2.2	Componentes orgânicos (gutapercha, ceras e resinas)	23
2.1.2.3	Propriedades físico-químicas	23
2.1.3	Degradação da gutapercha	24
2.1.4	Técnicas de caracterização de materiais e acompanhamento dos processos de degradação	26
2.1.4.1	Espectroscopia Raman	26
2.1.4.2	Espectroscopia de absorção de Infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectrometry - FTIR)	27
2.1.4.3	Testes de nanodureza (Indentação - IHT)	29
3	PROPOSIÇÃO	32
4	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1	SELEÇÃO DAS AMOSTRAS	33
4.1.1	Características das amostras de gutapercha sem uso coletadas	33
4.2	ANÁLISE ATRAVÉS DA MICROSCOPIA RAMAN	34
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE ATRAVÉS FTIR E NANODUREZA	34
4.4	ANÁLISE ATRAVÉS DE FTIR	34
4.5	ANÁLISE DE NANODUREZA DAS AMOSTRAS	35
5	RESULTADOS	36
5.1	ANÁLISES DAS AMOSTRAS	36

5.1.1	Análise dos cones e guta-percha sem uso por espectroscopia Raman ..	36
5.1.2	Análise dos cones de guta-percha sem uso por FTIR	39
5.1.3	Análise de nanodureza dos cones e guta-percha sem uso	40
6	DISCUSSÃO	43
7	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE A – CONES DE GUTA-PERCHA SEM USO SELECIONADOS	56
	ANEXO A – COMITÊ DE ÉTICA UFRGS	57

1 INTRODUÇÃO

As bactérias e os seus produtos são considerados os principais agentes etiológicos da periodontite apical (VIVACQUA-GOMES et al., 2005) e sua eliminação é uma das mais importantes etapas do tratamento endodôntico (PINHEIRO et al., 2003). O preenchimento do canal radicular com materiais obturadores destina-se a impedir a recontaminação do sistema de canais radiculares por microrganismos, após o tratamento endodôntico, evitando a reinfecção, e isolando todos os irritantes que podem ter permanecido dentro deste espaço (PETERS; WESSELINK; MOORER, 1995).

Os materiais empregados na obturação dos canais radiculares são os cones de gutapercha, os quais representam a maior parte da massa obturadora. São associados aos cimentos endodônticos, para que se estabeleça um selamento adequado do sistema de canais radiculares (JOHNSON; GUTMANN, 2007).

A gutapercha é o material mais amplamente utilizado para a obturação dos canais radiculares (VOET et al., 2013). O polímero poliisopreno (*trans*-1,4) é um dos componentes da apresentação comercial da gutapercha, representando 14,5-21,8% de seu peso. Outros constituintes são: cera e resinas (1,0 a 10,4%), óxido de zinco (36,6 a 84,3%) e sulfato de bário (0 a 31,2%) (GURGEL-FILHO et al., 2003).

A degradação do material de obturação pode ocorrer e é influenciada por diversos fatores, tais como de temperatura, luz, fatores químicos, biológicos (microrganismos e enzimas) e ambientais (oxigênio, ozônio e metais) (SATO et al., 2003). Maniglia-Ferreira et al. (2007c) sugerem que, depois de 15 anos, a perda de peso de polímero pode diminuir a capacidade de preenchimento e de selamento do espaço do canal radicular proporcionado pela gutapercha. Isto favorece a reinfecção e compromete significativamente a longevidade do tratamento (VIVACQUA-GOMES et al., 2005). A perda de peso do polímero de gutapercha pode, também, ser causa da eventual migração dos produtos de degradação para o tecido periodontal (SILVA JÚNIOR et al., 2006).

Em geral, no dente, não há período de indução, o que significa que o processo de envelhecimento começa logo que os dentes são tratados endodonticamente e os cones de gutapercha inseridos no interior da raiz. O processo é lento e contínuo, inclui mudanças estruturais, e pode ser a causa de fracassos endodônticos, em função de espaços gerados na massa obturadora e consequente colonização bacteriana (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007c).

O processo de envelhecimento pode envolver a reação com o oxigênio (processo oxidativo) e, provavelmente, ser lento devido à baixa disponibilidade do mesmo dentro do

canal radicular. Porém, a aceleração do envelhecimento foi observada em dentes com insucesso do tratamento endodôntico. A presença de lesão periapical faz com que ocorra um início mais rápido da degradação (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b), o que sugere a participação de microrganismos na degradação do polímero. Considerando que o envelhecimento *in vivo* é um processo oxidativo e pode envolver a degradação por microrganismos, algumas outras variáveis podem ser importantes, tais como a presença de espaços vazios na obturação do canal radicular, dimensão ou obliteração do forame apical, quantidade e tipo de bactérias associadas à infecção, a quantidade de oxigênio disponível e infiltração coronária e apical. O mecanismo e os graus são complexos e parecem ser influenciados por todas essas variáveis (SILVA JÚNIOR et al., 2006).

A compreensão relacionada à degradação dos cones de guta-percha é crucial e diretamente ligada ao sucesso do tratamento endodôntico (ALAM et al., 2000). Este estudo vem ao encontro da necessidade de avaliar a guta-percha, material obturador endodôntico, antes da aplicação no canal, através da análise de dois métodos para identificar a degradação da guta-percha – espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção de infravermelho, e de um método para avaliar o comportamento do material relacionado ao envelhecimento - teste de nanodureza.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O sucesso dos tratamentos endodônticos realizados é dependente de uma série de fatores. Dentre eles, já foi demonstrada a importância e a necessidade de uma boa limpeza e modelagem dos canais radiculares, utilizando-se a manobra da patência foraminal, para que seja possível alcançar uma obturação tridimensional, completa e uniforme (SCHILDER, 2006; SCHILDER; GOODMAN; ALDRICH et al., 1974b). Agentes não irritantes e capazes de assegurar um bom selamento são empregados na obturação (ROSA et al., 2002) visando permitir o reparo dos tecidos periapicais que sofreram alterações por um processo patológico local (FERREIRA et al., 2002). Uma obturação mal compactada e adaptada contribui para um prognóstico desfavorável, mesmo que as demais etapas da terapia endodôntica tenham sido adequadamente realizadas (BASMADIJAN-CHARLES et al., 2002).

A guta-percha é considerada o material mais frequentemente empregado para a obturação do sistema de canais radiculares, independentemente da técnica utilizada (SCHILDER, 2006; DE DEUS et al., 2002), seja a frio ou termoplastificada (HAUMAN; LOVE, 2003). Como não possui propriedades adesivas, requer o uso de cimentos endodônticos, a fim de que seja promovido um selamento tridimensional do sistema de canais radiculares (GATEWOOD, 2007).

Na Odontologia, o termo guta-percha é frequentemente empregado para designar o material que compõe os cones/bastões, denominados de cones de guta-percha, ou simplesmente de guta-percha (SILVA JÚNIOR, 2003). Entretanto, a guta-percha é apenas um dos componentes destes cones/bastões. Os outros componentes são: ZnO (óxido de zinco), sulfatos metálicos (sulfato de bário - BaSO₄) e ceras/resinas (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005). Apesar da grande variação na sua formulação, algumas generalizações podem ser registradas. A primeira é que os componentes inorgânicos, tais como óxidos e sulfatos, constituem 77% em massa. A segunda refere-se à contribuição da guta-percha que, em geral, é de 20%. O restante é completado com componentes minoritários, orgânicos, como ceras e resinas (FRIEDMAN et al., 1977; MARCIANO; MICHAILESCO, 1989; GURGEL-FILHO et al., 2003; MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005).

A qualidade do cone pode depender de diversos fatores. A composição química do cone/bastão, além de não ser especificada pelos fabricantes, varia muito com a marca comercial (FRIEDMAN et al., 1977; MARCIANO; MICHAILESCO, 1989; GURGEL-FILHO et al., 2003; MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005), e pode ocasionar modificações nas suas propriedades. Observa-se maior suscetibilidade aos processos oxidativos de degradação, especialmente quando há um aumento de componentes orgânicos (ceras/resinas e

guta-percha) (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007c). Além disso, o tempo de fabricação do cone/bastão (ZUOLO; IMURA, 1998), a uniformidade da mistura dos componentes do cone/bastão, o teor do polímero de gutapercha, a massa molar do polímero e a distribuição da massa molar (homogeneidade dos componentes ao longo de todo o cone) (GOODMAN; SCHILDER; ALDRICH, 1974) também influenciam nas propriedades do cone de gutapercha.

É possível que a longevidade do tratamento esteja relacionada com a estabilidade dimensional do material obturador com o passar dos anos. A degradação química (oxidação e perda de massa molar) do material obturador pode comprometer o selamento apical, possibilitando a reinfecção local e gerando a necessidade do retratamento endodôntico. Este comprometimento apical poderá ocorrer associado ou não a um quadro sintomático. Porém, são escassos na literatura estudos *in vivo* que indiquem esta degradação do material obturador no canal radicular com o passar do tempo, o que torna impossível parâmetros de comparação de longevidade do tratamento endodôntico (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b).

Além do tempo de tratamento, outros fatores a serem considerados, quando se discute o envelhecimento do material, são especialmente a forma de armazenamento antes do uso e a técnica de aplicação destes materiais no canal radicular. Fatores como luz, umidade e temperatura estão envolvidos no armazenamento do material (ALAM et al., 2000). A utilização de calor excessivo em técnicas termoplastificadas pode causar uma degradação precoce da gutapercha (IVAN et al., 2003).

Sabe-se que a cicatrização, incluindo a cura de lesões periapicais de origem endodôntica, depende de uma série de fatores, como o preenchimento completo e tridimensional do sistema de canais radiculares (SCHILDER, 2006). Isso priva microrganismos remanescentes de sua alimentação, não permitindo nenhum espaço para multiplicação, e impedindo que cheguem a números suficientes para causar ou manter uma patologia de origem endodôntica (PETERS; WESSELINK; MOORER, 1995). Ainda, o adequado selamento endodôntico é capaz de impedir, além dos microrganismos, que suas endotoxinas atinjam os tecidos apicais e periapicais, também fator importante para o sucesso do tratamento dos canais radiculares (HAUMAN; LOVE, 2003).

A obturação do espaço do canal radicular limpo e modelado é fundamentado em conhecimentos contemporâneos, como: eliminar vias de infiltração coronária oriundas da cavidade bucal ou da região periapical para o interior do sistema de canais radiculares; eliminar os espaços vazios, impedindo a manutenção e/ou proliferação de bactérias remanescentes no interior do sistema de canais radiculares e túbulos dentinários; aprisionar

toxinas e/ou nutrientes remanescentes de tecidos necrosados existentes na cavidade pulpar, para que estes não possam atingir a região periapical e causar irritação (PETERS; WESSELINK; MOORER, 1995; ALVES; WALTON; DRAKE, 1998; VIVACQUA-GOMES et al., 2005).

Assim sendo, o sucesso do tratamento endodôntico é determinado por vários fatores, sendo que um deles consiste na correta obturação, a qual deve ocupar todo o sistema de canais radiculares, com um material inerte, dimensionalmente estável e biologicamente compatível (DE DEUS et al., 2002).

O envelhecimento da gutapercha está relacionado ao tempo, e a extensão da degradação depende de fatores como temperatura, luz, oxigênio e microrganismos. *In vivo*, os cones podem entrar em contato com irritantes (por exemplo, os microrganismos, toxinas e metabolitos), produtos de degradação do tecido pulpar que não puderam ser completamente removidos durante a limpeza e modelagem do canal e, por dissolução dos cimentos, com fluidos teciduais através do forame apical em canais radiculares bem tratados. Infelizmente, a possibilidade de degradação da gutapercha *ex vivo* e, principalmente, no interior do canal radicular ainda tem pequena atenção pelos dentistas, mesmo sendo provável de acontecer (SILVA JÚNIOR et al., 2006).

2.1 O TERMO GUTA-PERCHA

O termo gutapercha tem significados diferentes nas áreas de Química e de Odontologia. Na área da Odontologia, o termo é frequentemente empregado para designar o material que compõe os cones, denominados cones de gutapercha ou simplesmente gutapercha. Esses cones são utilizados no tratamento de canais. Sendo assim, a gutapercha é apenas um dos componentes destes cones, que também apresentam em sua composição óxido de zinco, sulfato de bário, ceras e resinas (SILVA JÚNIOR, 2003).

A gutapercha é um polímero *trans*-isopreno. A palavra polímero vem do grego poli (muitos) e meros (iguais). São macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os meros ou unidades repetitivas, que quando provenientes de uma única unidade repetitiva monomérica, são chamadas homopolímeros (DE PAOLI, 2008). Ocorre naturalmente, e pode ser obtido a partir da coagulação do látex de árvores da família *Sapotaceae*, do gênero *Palaquium*, chamadas *Isonandra percha* (conhecida comumente como *Taban*) (HIMEL; MCSPADDEN; GOODIS, 2007). É mais frágil e menos elástica que a borracha natural (MARCIANO; MICHAILESCO; ABADIE, 1993). Tanto a gutapercha, quanto a borracha natural apresentam a mesma unidade constitucional de repetição, e são

derivadas do monômero isopreno, polimerizado na posição 1,4. Porém, diferem na posição dos grupamentos metileno (CH_2), o que as torna isômeros. Na borracha natural, os grupamentos CH_2 , através dos quais a cadeia polimérica é construída, estão localizados no mesmo lado em relação à dupla ligação - poli (1,4-*cis*-isopreno). Na guta-percha, os grupamentos CH_2 estão localizados em posição transversal - poli (1,4 *trans*-isopreno). O isômero *trans* é mais linear e cristaliza mais facilmente, conseqüentemente, a guta-percha é mais dura, mais friável e menos elástica do que a borracha natural (isômero *cis*) (HIMEL; MCSPADDEN; GOODIS, 2007).

A guta-percha foi introduzida na Endodontia em 1843, no Reino Unido, e tem sido utilizada desde então, há quase duzentos anos. As principais aplicações dos cones de guta-percha decorrem de suas propriedades isolantes, impermeabilizantes e termoplásticas. A sua importância na Endodontia depende muito de suas características físicas, particularmente a termoplasticidade (WELLER; KIMBROUGH; ANDERSON, 1997), que permite melhor adaptação do material obturador às paredes dos canais radiculares, quando se faz uso de técnicas de obturação que empregam a guta-percha aquecida (GURGEL-FILHO et al., 2006), além da facilidade de emprego, por ser bem tolerada pelos tecidos vivos, não ser reabsorvível, não interferir no processo de reparo após a obturação, e ser de fácil remoção dos canais radiculares em caso de retratamento (SILVA JÚNIOR, 2003).

É um material termoplástico, sensível à temperatura (FRIEDMAN et al., 1977), isolante térmico, flexível entre 25 a 30°C, o qual amolece de 60 a 65°C, e funde-se em torno de 100°C (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005; NOORT, 2010). Quando exposta à luz e ao ar, oxida, tornando-se frágil e quebradiça (FRIEDMAN et al., 1977).

2.1.1 Fases cristalinas

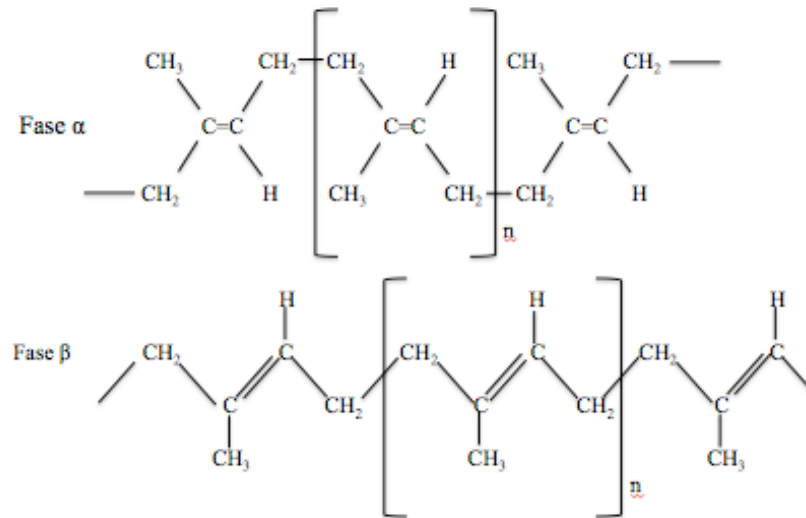
A guta-percha (isômero *trans*) é capaz de adquirir duas conformações (fases cristalinas) distintas: fase- α e fase- β . As duas diferem na distância da repetição molecular e na configuração das ligações de carbono (ligação simples $\text{CH}_2\text{-CH}_2$). Na natureza, é mais encontrada na fase alfa, por ser mais estável e não estar misturada a outros componentes. Já na outra fase, beta, o polímero se estabiliza após sua manipulação com componentes inorgânicos. Além destas fases cristalinas, existe a fase amorfa, onde não existe ordenamento das cadeias do polímero (SCHILDER; GOODMAN; ALDRICH, 1974b). A causa da transição do polímero para cada fase é a temperatura, gerando alterações estruturais na cadeia de carbonos, podendo estas alterações serem reversíveis ou não (FERREIRA, 2007).

As temperaturas de transição de fase dependem muito da proporção entre material amorfo e cristalino, da pureza, massa molar do polímero, entre outros fatores (GOODMAN; SCHILDER; ALDRICH, 1974; SCHILDER; GOODMAN; ALDRICH, 1974a; 1974b). O polímero puro na fase mais estável, a alfa, transforma-se em material amorfo e fundido quando aquecido à temperatura superior a 65°C. Se o material fundido é resfriado muito lentamente (velocidade menor que 0,5°C por hora) retorna à fase alfa. Se resfriado normalmente, passa a fase beta (JOHNSON; GUTMANN, 2007).

Quando formulado com outros componentes (ZnO, BaSO₄ e lubrificantes), como na fabricação dos cones de guta-percha, observa-se variação nas temperaturas de transição de fases em relação ao poliisopreno puro. Tanto a presença quanto a diferença nas proporções entre os componentes (diferentes marcas comerciais apresentam composições distintas) fazem com que as temperaturas de transição variem. Nos cones, a guta-percha está presente predominantemente na fase beta, e a transformação para a fase alfa ocorre em temperaturas que variam de 42 a 49° C. Após, estando a guta-percha na fase alfa, há a transformação em material amorfo sob temperaturas mais elevadas (53 a 64°C) (GOODMAN; SCHILDER; ALDRICH, 1974; READER et al., 1993).

A fase alfa (α) possui melhores qualidades termoplásticas. Em temperatura ambiente é quebradiça, tornando-se pegajosa, aderente, com maior escoamento e baixa viscosidade quando aquecida, sendo preferida na obturação dos canais radiculares por sistemas a quente (SIQUEIRA JÚNIOR et al., 2010). Comercialmente, a fase beta (β) é mais encontrada, e tem temperatura de fusão mais baixa (SILVA JÚNIOR, 2003), é mais flexível e sem propriedade adesiva (SCHILDER, 2006; CANALDA-SAHLI; BERASTEGUI-JIMENO; BRAU-AGUADE, 1997). Os cones de guta-percha, após serem manipulados com componentes orgânicos e inorgânicos, encontram-se na fase beta (SCHILDER; GOODMAN; ALDRICH, 1974b) e, juntamente com o cimento endodôntico, são empregados no preenchimento de todo o sistema de canais radiculares (SCHILDER; GOODMAN; ALDRICH, 1974b; DE DEUS et al., 2002). Com o tempo, a guta-percha na fase β vai se transformando na forma mais estável, a α , provocando alterações nas propriedades do cone e tornando-o mais quebradiço (SILVA JÚNIOR, 2003). As fases α e β são representadas na Figura 1.

Figura 1 - Unidade estrutural do polímero (isopreno) e fases alfa (α) e beta (β) do polímero guta-percha (*trans*-1,4 poliisopreno)



Fonte: Noort (2010)

As transformações de fase do polímero guta-percha e dos cones com a temperatura estão sintetizadas no esquema abaixo, conforme Ferreira (2007):

- Forma cristaliza α $\xrightarrow{T \geq 65^\circ\text{C}}$ Material amorfo fundido
- Material amorfo fundido $\xrightarrow{\text{Resfriamento lento}}$ Forma cristalina α
- Material amorfo fundido $\xrightarrow{\text{Resfriamento normal}}$ Forma cristalina β
- Forma cristalina β nos cones $\xrightarrow{T = 42 \text{ a } 49^\circ\text{C}}$ Forma cristalina α nos cones
- Forma cristalina α nos cones $\xrightarrow{T = 53 \text{ a } 59^\circ\text{C}}$ Material amorfo fundido

2.1.2 Composição química e propriedades dos cones de guta-percha

A composição dos cones de guta-percha disponíveis no mercado é bastante heterogênea, varia de produto para produto e os percentuais precisos de cada componente não são divulgados pelas empresas que os produzem. Em geral, um quarto é representado por componentes orgânicos e o restante por componentes inorgânicos (GATEWOOD, 2007). Os cones de guta-percha apresentam composição química, normalmente, dentro de valores, tais como: óxido de zinco – de 59-75% - torna o material mais radiopaco e também tem atividade antimicrobiana; guta-percha – de 18-22%; sais e metais pesados, como o sulfato de bário – de

1,1-17,2% - com a finalidade de radiopacidade (FRIEDMAN et al., 1977); ceras ou resinas – de 1-4% - objetivando plasticidade (NOORT, 2010), as últimas podendo, até mesmo, não serem encontradas (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005), conforme descrito na Tabela 1. Devido a grande variação na sua composição química, estudos têm sido realizados em diferentes marcas comerciais visando correlacionar a composição química com as propriedades físicas dos cones (SILVA JÚNIOR, 2003). É evidente que, com a diferença na composição, diferentes propriedades físicas, bem como efeitos biológicos, sejam esperados (TAGGER; GOLD, 1988).

Tabela 1 – Comparação entre os componentes dos cones de guta-percha, em percentagem, de diferentes autores utilizando diferentes marcas comerciais

Guta-percha	Ceras/Resinas	Fração orgânica	BaSO₄	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 et al. (1977)
-	-	17.7 - 45.7	3.2 - 31.2	36.6 - 74.6	54.3 - 82.3	Marciano e Michalesco (1989)
14.5 - 20.4	1.2 - 3.1	15.7 - 22.4	0.0 - 11.4	66.5 - 84.3	77.6 - 84.3	Gurgel-Filho et al., (2003)
15.2-21.6	1.5-10.4	18.1-26.7	0.0-4.6	69.8-81.9	73.3-81.9	Maniglia-Ferreira et al. (2005)

Fonte: MANIGLIA-FERREIRA et al. (2005)

2.1.2.1 Componentes inorgânicos (óxido de zinco e sulfato de bário)

A porção inorgânica dos cones de guta-percha é representada, de maneira geral, pelo óxido de zinco e sulfato de bário. O principal componente dos cones de guta-percha é o óxido de zinco, ao passo que o sulfato de bário pode não ser encontrado em todas as marcas (GURGEL-FILHO et al., 2003).

O óxido de zinco confere pequena atividade antimicrobiana aos cones de guta-percha (MOORER; GENET, 1982a; b) e, junto ao sulfato de bário, radiopacidade (FRIEDMAN et al., 1977).

Altas concentrações de componentes inorgânicos e baixa percentagem de guta-percha tornam os cones de guta-percha mais rígidos. Níveis elevados de óxido de zinco estão associados a baixos percentuais de elasticidade (MARCIANO; MICHAILESCO, 1989), e tendem a aumentar a fragilidade do material, mas tornam a técnica convencional de compactação lateral mais fácil.

2.1.2.2 Componentes orgânicos (guta-percha, ceras e resinas)

Ceras, resinas, ou ambas são utilizadas, nos cones de gutapercha, objetivando plasticidade ao material (JOHANSSON, 1980). Para técnicas que plastificam a gutapercha, a fim de conferir um bom comportamento térmico, o ideal é que o material apresente pelo menos 17% de gutapercha e não mais do que 3% de cera ou resina (HIMEL; MCSPADDEN; GOODIS, 2007).

A plasticidade também parece ser devida a um teor relativamente baixo de gutapercha nos cones. Além disso, o excesso deste material torna os cones quebradiços e pode inviabilizar a prática clínica endodôntica. (MARCIANO; MICHAILESCO, 1989).

2.1.2.3 Propriedades físico-químicas

Os cones de gutapercha são radiopacos, podem ser facilmente plastificados por meios físicos e químicos, possuem estabilidade dimensional nas condições de uso, não alteram a cor da coroa do dente e podem ser facilmente removidos do canal, caso necessário. Eles têm pequena resistência mecânica à flexocompressão (rigidez), pouca adesividade (o que exige a complementação da obturação com cimentos endodônticos) e podem ser deslocados pela pressão, provocando sobreobturação durante os processos de compactação (SIQUEIRA JÚNIOR et al., 2010). A resistência à flexocompressão é superior em baixas temperaturas, característica rapidamente perdida em temperatura ambiente (GURNEY; BEST; GERVASIO, 1971).

Como a composição dos cones de gutapercha é variável, suas propriedades, tais como fragilidade, rigidez, plasticidade, comportamento térmico e radiopacidade, também são e estão na dependência das proporções dos componentes orgânicos (guta-percha, ceras e resinas) e inorgânicos (sais e metais pesados, e óxido de zinco) (FRIEDMAN et al., 1977; TAGGER; GOLD, 1988).

Além da composição, o passar do tempo também altera as propriedades dos cones de gutapercha. A deterioração é associada com a absorção de oxigênio do ambiente e é acelerada pela exposição à luz (JOHANSSON, 1980). O envelhecimento resseca os cones, modifica suas propriedades químicas e físicas, e os torna mais quebradiços (OLIET; SORIN, 1977).

O armazenamento prolongado reduz a elasticidade (GURGEL-FILHO et al., 2003) e torna os cones quebradiços, especialmente com a exposição ao ar, luz e altas temperaturas, provavelmente pela oxidação dos cones e pela transformação de fases – de beta para alfa cristalina, mais estável e que ocorre na natureza (GATEWOOD, 2007). Por isso, os cones

devem ser conservados em local fresco e protegidos da luz, caso contrário pequenas trincas podem favorecer a fratura do polímero (SIQUEIRA JÚNIOR et al., 2010). A exposição à luz pode ser facilmente prevenida nos locais de venda e em consultórios dentários, diferentemente do armazenamento em local livre oxigênio, que é impraticável (JOHANSSON, 1980). Também, a refrigeração pode aumentar o tempo de vida útil do produto (GATEWOOD, 2007).

Análises da degradação do material obturador, associada ao tempo de tratamento, e da degradação do polímero guta-percha, correlacionando com a longevidade do tratamento endodôntico, são importantes para o conhecimento clínico (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007c). Sabe-se que o objetivo dos procedimentos de obturação do canal deve ser, através da guta-percha e do cimento, o preenchimento tridimensional do espaço do canal radicular, o qual irá evitar a infecção ou reinfecção, privar os microrganismos remanescentes de sua nutrição e evitar espaços para sua multiplicação a números suficientes que causem ou mantenham a doença (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007a).

Trabalhos têm sugerindo que lesões persistentes estão associadas à possível degradação do material obturador (NAIR, 2006), por permitirem vazios na obturação. Há também relatos de que existem espécies bacterianas, como a *Pseudomonas aeruginosa*, que utilizam o poliisopreno, borracha natural, como substrato (LINOS et al., 2000).

Para sondar as mudanças químicas complexas que ocorrem durante o envelhecimento do polímero, uma variedade de técnicas analíticas têm sido utilizados, incluindo técnicas que utilizam espectroscopia (ALAM et al., 2000), difração de raios x, análises térmicas e ressonância magnética nuclear (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005).

2.1.3 Degradação da guta-percha

Degradação é toda modificação verificada nas propriedades físicas ou químicas dos polímeros por ação de agentes ambientais. Diversos tipos de degradação são conhecidos, tais como: térmica, fotodegradação, oxidativa, hidrolítica, por gases poluentes, mecânica, ultrassônica, entre outras. Sabe-se que todos os materiais poliméricos estão sujeitos a processos de degradação, que normalmente são de natureza heterogênea (SILVA JÚNIOR, 2007), e provocam perda das propriedades mecânicas dos mesmos (DE PAOLI, 2008).

De acordo com Kreisner (2009), há uma demanda por materiais que apresentem durabilidade, vida útil elevada, e geralmente as reações de degradação são indesejáveis. Para promover a longevidade de artigos constituídos de polímeros, é importante o conhecimento

do mecanismo de degradação dos materiais e sua resistência a estresses durante a estocagem, processamentos e aplicações ao longo do tempo (SILVA JÚNIOR, 2007).

Os agentes ou fatores causadores da degradação (responsáveis pelo processo de iniciação) podem ser divididos em físicos, químicos e biológicos. Como exemplo de físicos, existem temperatura, radiação solar e outras radiações e atrito mecânico intenso (cisalhamento ou rompimento mecânico). Representando os químicos, têm-se água, ácidos, bases, oxigênio, ozônio, íons metálicos e outros poluentes atmosféricos. Já os biológicos são os microrganismos, tais como fungos e bactérias (SILVA JÚNIOR, 2007).

Cada um dos agentes vai representar uma maneira diferente de fornecer energia para o sistema polimérico, de modo a quebrar ligações químicas covalentes e gerar espécies químicas reativas. No caso da guta-percha, os principais fatores a serem considerados são a degradação térmica e fotoquímica (DE PAOLI, 2008).

A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos está relacionada ao fato de que eles são formados por átomos unidos por ligações covalentes. As ligações podem ser quebradas se uma energia igual ou superior a energia de ligação for fornecida ao polímero, na forma de aquecimento, em um período de tempo curto ou longo. No caso de macromoléculas, há uma distinção entre a degradação térmica causada por aquecimento rápido a altas temperaturas (acima de 200°C, sendo que o poliisopreno apresenta faixas de temperatura de decomposição térmica entre 291 a 311°C) e a degradação térmica causada por exposição a temperaturas na faixa de 20 a 60°C por períodos prolongados de tempo (meses ou anos). No primeiro caso, deve ser fornecida energia suficiente para o rompimento de ligações químicas. No segundo caso, o estado vibracional das macromoléculas pode estar excitado pela temperatura mais elevada, com maior distância interatômica, resultando em energia de ligação menor, permitindo o rompimento de uma ligação mesmo que por pequeno aumento da temperatura (DE PAOLI, 2008).

A reação fotoquímica, para ocorrer, precisa da geração de um estado excitado, por incidência de luz, principalmente na faixa do ultravioleta, sobre o polímero. Neste caso, deve ser levado em consideração somente a luz que é absorvida pelo sistema. As lâmpadas convencionais a filamento emitem luz na região do visível e infravermelho, e são praticamente inofensivas aos polímeros. Já as fluorescentes, usadas com mais frequência por consumirem menos energia, deveriam emitir luz somente na região do visível, mas deixam passar linhas de emissão bastante intensas na região do ultravioleta. A luz solar, fonte de luz mais importante na degradação de polímeros, chega à superfície da Terra com uma faixa do

comprimento de onda que vai do infravermelho, passando pela luz visível, até o ultravioleta (DE PAOLI, 2008).

A reação mais significativa que ocorre com o poliisopreno é a degradação oxidativa. Ela é capaz de provocar mudanças drásticas nas propriedades físico-químicas do polímero, e pode ser induzida na presença de luz, calor ou oxigênio. O oxigênio atmosférico, por possuir elétrons desemparelhados, pode ser considerado espécie radicalar livre, altamente reativo, e é abundante na atmosfera terrestre (SILVA JÚNIOR, 2007). Os grupos químicos mais comuns responsáveis pela absorção de luz na guta-percha são as ligações duplas C=C, os quais podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente, iniciando o processo de auto-oxidação. Neles, os processos fotoquímicos vão originar principalmente grupos contendo a ligação C=O, ou seja, carbonila (DE PAOLI, 2008).

2.1.4 Técnicas de caracterização de materiais e acompanhamento dos processos de degradação

Há muitos métodos descritos na literatura para caracterizar polímeros e identificar as suas reações de degradação (DE PAOLI, 2008). Dificilmente apenas uma única técnica é utilizada para caracterização completa de um material. De fato, uma análise completa requer o uso de múltiplas técnicas e a seleção destas depende fundamentalmente da natureza da amostra, da informação que se deseja obter (VASCONCELOS, 2006), das propriedades de interesse que estão sendo estudadas, bem como da disponibilidade para realização e do custo com o equipamento (ou uso deste). Os ensaios mecânicos e os métodos espectrométricos são dois dos métodos utilizados no acompanhamento dos processos de degradação (DE PAOLI, 2008).

2.1.4.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia é o estudo da interação da luz com a matéria, relacionada ao comprimento de onda emitido, refletido ou espalhado por ela. Esta interação é representada por um espectro que exhibe a intensidade da resposta (absorção, espalhamento, etc.) em função da frequência da luz. A intensidade mede a quantidade de moléculas que efetuaram transições entre níveis de energia, e a frequência está relacionada à diferença entre a energia inicial e final da molécula (MC HALE, 2008).

A técnica da espectroscopia Raman, devido a sua especificidade molecular, é amplamente utilizada como método de análise química, para caracterização de substâncias, encontrando aplicação em diversos segmentos (SANTOS, 2000). Baseia-se no exame da luz

dispersada (ou espalhada) por um material, ao incidir sobre ele um feixe de luz monocromático (TORRES, 2008).

Nele, a interação da luz com a matéria faz com que alguns fótons sejam refletidos ou espalhados, e posteriormente detectados e medidos. O espalhamento da luz pode ser elástico (Rayleigh), quando a luz é absorvida e re-emitida na mesma frequência, ou inelástico, no qual re-emissão ocorre com frequências diferentes (SANTOS, 2000).

A pequena porção de luz dispersada inelasticamente (experimentando ligeiras mudanças de frequência) é característica do material analisado, independente da frequência da luz incidente (TORRES, 2008). Esta técnica não implica qualquer alteração da superfície a analisar, sendo assim não-destrutiva.

O efeito Raman foi descrito, em 1923, por Chandrasekhara Venkata Raman, o qual descobriu que o comprimento de onda de uma pequena fração de radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente, e que o deslocamento do comprimento de onda depende da estrutura química das moléculas responsáveis pelo seu espalhamento. Esta análise espectral é especialmente importante devido ao fato de cada substância existente na natureza possuir seu espectro característico (TORRES, 2008).

A espectroscopia Raman é capaz de analisar a integridade das ligações duplas das cadeias de carbono (C=C), cuja redução indica a degradação do polímero de guta-percha. A posição da ligação C=C é particularmente clara e sensível e normalmente aparece entre 1680 e 1665 cm^{-1} (ARJUNAN; SUBRAMANIAN; MOHAN, 2001).

2.1.4.2 Espectroscopia de absorção de Infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectrometry - FTIR)

A espectroscopia de absorção de infravermelho é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico, que detecta ligações químicas do composto que está sendo analisado (DE PAOLI, 2008).

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível até microondas. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis, nas quais deve basear-se para a identificação de estruturas. No FTIR, espectros excelentes podem ser obtidos com muito

pouca amostra e as resoluções são extremamente altas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O infravermelho, quando absorvido, converte-se em energia de vibração molecular. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. O processo é quantizado e representado em um espectro vibracional, normalmente como uma série de bandas. As bandas que ocorrem entre 4.000 e 400 cm^{-1} são as mais utilizadas para caracterização do material. As ligações C=C e C=O estão representadas por picos que encontram-se na região de absorção $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (VASCONCELOS, 2006).

Não existem regras rígidas para a interpretação de um espectro de infravermelho. Muitas das absorções de grupos variam em uma larga faixa, devido a interações complexas entre os grupos nas moléculas. A posição exata da banda de absorção, assim como as mudanças nos contornos das bandas, revelam detalhes importantes da estrutura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

As duas áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 4000 à 1300 cm^{-1} e de 900 à 650 cm^{-1} . A região de mais alta frequência é chamada região dos grupamentos funcionais. Ocorrem nesta região as absorções correspondentes a grupos funcionais importantes tais como OH e C=O. Ausências de absorção nas regiões características dos vários grupos funcionais é habitualmente usada como evidência para inexistência destes grupos na estrutura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A região intermediária do espectro ($1300 - 900\text{ cm}^{-1}$) é conhecida como a região da “impressão digital”, sendo muito importante para determinação da estrutura (VASCONCELOS, 2006).

A espectroscopia em infravermelho é capaz de analisar a integridade das ligações duplas das cadeias de carbono, fator que indica a ocorrência de oxidação/degradação do polímero, e determinar a ocorrência de produtos de degradação, como peróxidos, cetonas, álcoois e produtos voláteis (FERREIRA, 2007). Para acompanhar a degradação oxidativa, usa-se o índice carbonila, representado pelo grupo C=O (DE PAOLI, 2008).

A deformação da ligação dupla C=O é representada por banda intensa na região de $1870 - 1540\text{ cm}^{-1}$. Como esta banda não varia muito de posição, tem intensidade apreciável e é relativamente livre de interferências, é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho. O ácido carboxílico produz uma absorção de deformação de OH intensa e muito larga na região de $3300 - 2500\text{ cm}^{-1}$. Esta banda é usualmente centrada em 3300 cm^{-1} (VASCONCELOS, 2006).

2.1.4.3 Testes de nanodureza (Indentação - IHT)

A avaliação científica da dureza iniciou no século XVIII, quando se convencionou que a dureza de um material estava ligada à capacidade que ele apresentava de arranhar outro. Assim, quanto maior era o risco provocado, mais duro era o material. A utilização de testes de risco começou a diminuir à medida que aumentou a necessidade de quantificar a dureza dos materiais. A necessidade de qualificar e quantificar de forma mais precisa a dureza de materiais acarretou o surgimento de novas técnicas de medidas. Entre todas elas, as mais difundidas e utilizadas até hoje residem no método de indentação (BLANDO, 2005).

A indentação é um teste dinâmico e de baixo custo que permite o aumento gradativo da carga e a avaliação de outras propriedades mecânicas dos materiais, como a elasticidade, por relacionar a curva de descarga com as propriedades plásticas e elásticas dos materiais (BLANDO, 2005).

O módulo de elasticidade pode ser interpretado como a rigidez ou resistência à deformação elástica. É a razão entre a tensão e a deformação elástica. Sendo assim, quanto maior o módulo de elasticidade de um material, mais rígido ele será, isto é, menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma determinada tensão. Junto com as medidas de dureza, é essencial para interpretar o comportamento dos materiais (KREISNER, 2009).

De um modo geral, a resposta aos ensaios mecânicos é afetada pelas modificações químicas e físicas que o material polimérico sofre durante a degradação. No entanto, os ensaios mecânicos não dão informações diretas quanto a essas modificações, mas sim quanto ao efeito relacionado à propriedade mecânica de interesse (DE PAOLI, 2008).

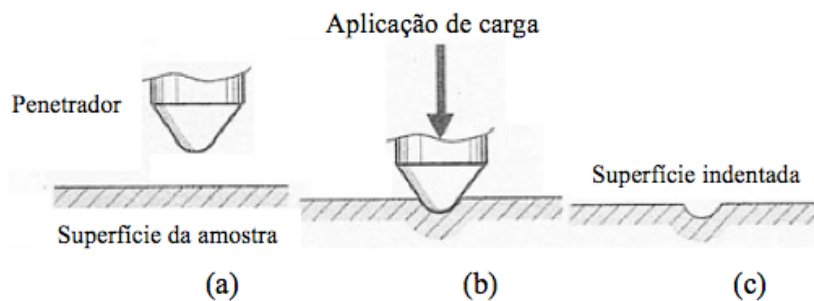
A partir da década de 50, novos tipos de equipamentos voltados para estas medidas passaram a ser capazes de medir nano e microdureza, diferentemente dos testes convencionais, os quais não possuíam cargas suficientemente baixas para tal (BLANDO, 2005). Assim, passou a ser possível avaliar materiais em pequenas quantidades, além de revestimentos extremamente finos depositados em substratos (VASCONCELOS, 2006).

A caracterização é importante por ser um indicativo para a avaliação quanto ao comportamento de um material (BLANDO, 2005), sendo a dureza relacionada à estrutura cristalina que o forma, bem como aos defeitos e impurezas relacionados a tal estrutura e à composição do material. É importante ressaltar que, como vários fatores estão relacionados à dureza, não é possível atribuir tal propriedade a um único fator, mas a um conjunto deles,

sendo extremamente difícil e complexo definir a razão pela qual um material é mais ou menos duro (KREISNER, 2009).

O teste de indentação, além de ser a principal forma de mensurar a dureza de um material, é barato, simples, rápido, não-destrutivo e a amostra não necessita grande preparo prévio. Consiste basicamente em um penetrador (que costuma ser de diamante e pode ter formatos variados, como cônico, esférico ou piramidal), o qual é forçado contra a superfície de uma amostra perpendicularmente (KREISNER, 2009), de modo semelhante à Figura 2.

Figura 2 – (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) amostra indentada

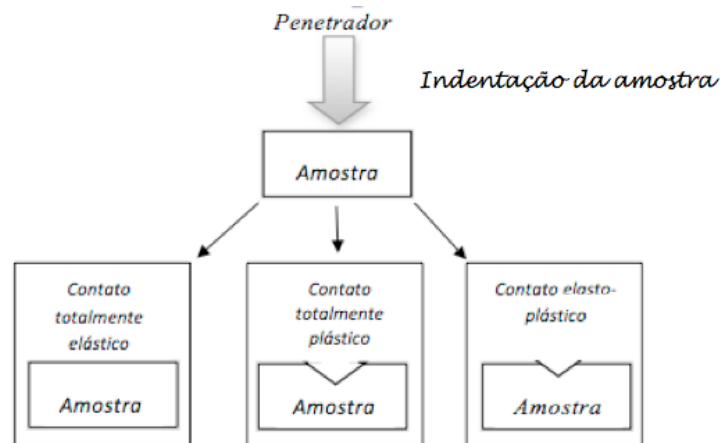


Fonte: Blando (2005)

No ciclo, uma pequena indentação é feita pelo indentador através de uma carga, seguida de uma descarga, em que ocorrem deformações plásticas e elásticas. Na remoção do indentador, apenas a porção elástica é restabelecida. Um ciclo típico de carga e descarga envolve duas curvas: uma curva de carga e uma curva de descarga. A curva de descarga é em geral denominada recuperação elástica do material (KREISNER, 2009).

A área de contato altera-se continuamente à medida que o penetrador penetra ou é retirado do material. Normalmente divide-se o contato entre penetrador e material em três tipos distintos: totalmente elástico, totalmente plástico e elasto-plástico. A Figura 3 retrata esquematicamente cada tipo de contato (VASCONCELOS, 2006).

Figura 3 - Representação esquemática dos possíveis contatos entre penetrador e amostra.



Fonte: Vasconcelos (2006)

Os Testes Intrumentados de Dureza (*Instrumented Hardness Tests – IHT*) são os testes de indentação mais utilizados atualmente. O uso de controle computadorizado associado a sensores de deslocamento torna este teste dinâmico e capaz de obter resultados instantâneos da dureza do material (KREISNER, 2009).

Esse conjunto de dados, junto ao fato de que não há uma padronização de método para avaliação dos cones de guta-percha, despertou-nos para o desenvolvimento da linha de estudo em materiais obturadores, centralizando esta pesquisa no polímero guta-percha. Para isso foram realizados 3 (três) experimentos, sendo eles avaliação dos métodos de espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção de infra-vermelho, na análise de cones de guta-percha, e avaliação de testes de nanodureza na identificação das propriedades físicas do material.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo do presente trabalho foi descrever o emprego de diferentes métodos para o estudo do envelhecimento de cones de guta-percha sem uso, após diferentes períodos decorridos de sua fabricação, a fim de contribuir para o entendimento desse processo.

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- a) Analisar a utilização da espectroscopia Raman na determinação da degradação do polímero *trans*-1,4-poliisopreno em cones de guta-percha;
- b) Analisar a utilização da espectroscopia de absorção de infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectrometry* - FTIR) na identificação da degradação do polímero *trans*-1,4-poliisopreno; e
- c) Analisar a utilização de testes de nanodureza na caracterização das propriedades físicas de cones de guta-percha sem uso.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada junto ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia (PPGODO) da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (FO-UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil), aprovada pelo Comitê de Ética em Pesquisa da mesma instituição (CEP-UFRGS), sob nº 108.993, conforme apresentado no Anexo A. Foi realizada uma parceria da Área de Endodontia e da Área de Materiais Dentários da FO-UFRGS com o Grupo de Estudo de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI), da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil).

4.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram selecionados, de forma aleatória, cones de guta-percha de cinco diferentes marcas comerciais amplamente utilizadas no Brasil. Os cones de cada amostra estavam armazenados em caixas, sob diferentes condições de conservação e datas de fabricação. Não foi possível descrever condições ambientais em que o material se encontrava previamente à coleta, considerando-se ainda que o objetivo do estudo foi a avaliação dos métodos empregados.

Três cones de cada caixa foram coletados com pinças clínicas e armazenados em tubos plásticos do tipo Eppendorf até o momento da sua análise. Cada amostra recebeu um código que a identificasse e foram anotados dados como a marca e a data de fabricação (Tabela 2, Apêndice A).

O tamanho da amostral teve por base a seleção de cones com intervalos regulares a partir da data da fabricação.

4.1.1 Características das amostras de guta-percha sem uso coletadas

Foram selecionadas 27 amostras de cones de guta-percha de 5 diferentes marcas comerciais e data de fabricação, sem uso, conforme Tabela 2 (Apêndice A). Para a marca 1, foram selecionadas 7 amostras, com fabricação entre 0 e 8 anos do momento da coleta; marca 2, 7 amostras, com fabricação entre 0 e 7 anos da data da coleta; marca 3, 7 amostras, com fabricação entre 1 e 10 anos do momento da coleta; marca 4, 4 amostras, com fabricação entre 1 e 4 anos da coleta; e marca 5, 2 amostras, com fabricação entre 0 e 14 anos do momento da coleta.

4.2 ANÁLISE ATRAVÉS DA MICROSCOPIA RAMAN

Os cones de guta-percha obtidos após diferentes períodos decorridos de sua fabricação ou aqueles coletados de canais radiculares indicados para retratamento foram analisados através de espectroscopia vibracional micro-Raman (Senterra, Bruker, Alemanha), pelo método de retroespalhamento, no Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD), do Departamento de Odontologia Conservadora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda de 785nm, potência de 100mW, resolução espectral de $\sim 3,5 \text{ cm}^{-1}$ e filtro para redução da fluorescência. As leituras foram realizadas em cada cone por 5 segundos com 2 co-adições, abrangendo de 80 até 2700 cm^{-1} . Os espectros foram analisados com o software Opus 6.5 (Bruker Optics, Alemanha). O sinal de C=C, em torno de $1662 \text{ a } 1680 \text{ cm}^{-1}$ do espectro, que representa o polímero *trans*-1,4-poliisopreno, foi utilizado para a caracterização, de maneira descritiva, do material guta-percha (CORNELL; KOENIG, 1969; ARJUNAN; SUBRAMANIAN; MOHAN, 2001).

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE ATRAVÉS FTIR E NANODUREZA

Para as análises de nanodureza e FTIR foram preparados corpos de prova do tipo disco com homogeneidade planar e volumétrica, de 5 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura. Para tanto, pontas de guta-percha (cones) de cada amostra avaliada foram dissolvidas em clorofórmio P.A. (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) até a completa homogeneização da mistura. Após a evaporação do solvente, foi realizada uma compactação em prensa hidráulica com 1000 MPa por 60 minutos, gerando uma pastilha densa, compacta e plana.

As análises foram realizadas em um grupo selecionado da amostra, considerando-se a regularidade do tempo decorrido da fabricação. As marcas avaliadas foram 1, 2 e 3, com fabricação em 2007, 2009 e 2011. Não foi possível a seleção das marcas 4 e 5, pois o número de amostras obtido foi reduzido e o tempo decorrido de fabricação não foi regular.

4.4 ANÁLISE ATRAVÉS DE FTIR

As amostras foram analisadas, através de FTIR, no LAMAD da FO-UFRGS.

A espectroscopia de absorção de infravermelho foi utilizada para avaliar a degradação da guta-percha pelo processo de oxidação. As medições foram realizadas no espectrofotômetro Vertex 70 FTIR (BrukerOptics, Ettlingen, Alemanha). As leituras abrangeram de 4000 até 400 cm^{-1} , e geraram espectros de cada amostra. O sinal referente à ligação C=O, em torno de

1750-1710 cm^{-1} do espectro FTIR, foi utilizado para verificar a possibilidade da existência oxidação do material, de maneira descritiva (SILVA JÚNIOR et al., 2006; SILVA JÚNIOR, 2007).

4.5 ANÁLISE DE NANODUREZA DAS AMOSTRAS

Os testes de nanodureza foram realizados no Laboratório do Grupo de Estudo de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI), da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil).

As medidas de nanodureza foram realizadas em um equipamento Fischerscope HV100 (Fischerscope HV 100, Fischer, Germany, Baden-Württemberg, Sindelfingen), utilizando um penetrador de diamante com geometria Berkovich. Na superfície plana dos corpos de prova, foram realizados ciclos dinâmicos de carga de 100 mN com um ciclo carga-descarga de 80 s. Os resultados de dureza e módulo de elasticidade foram calculados pelo software Win-HCU, do próprio equipamento, a partir das curvas de tensão/deformação, conforme orientado pela norma ISO-14577-4 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2007). Para cada corpo de prova foram analisados 10 pontos distintos, obtidos em uma matriz com distância de 100 micrometros entre cada indentação. Os corpos de prova permaneceram em temperatura ambiente (do laboratório), mantida em 24°C e sob umidade relativa do ar em torno de 55% e foram os mesmos submetidos à análise por FTIR.

5 RESULTADOS

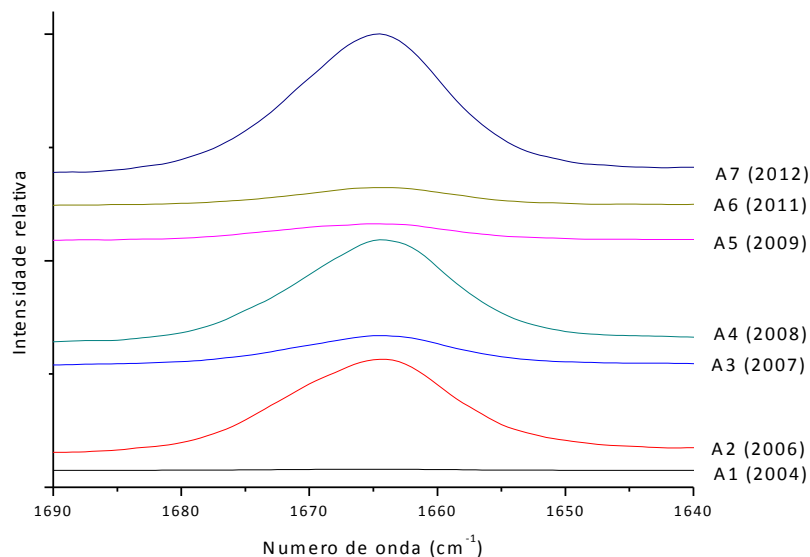
5.1 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

Para as análises de Raman e FTIR, as linhas referentes ao espectro de cada amostra, nas figuras, foram dissociadas para melhor visualização.

5.1.1 Análise dos cones de guta-percha sem uso por espectroscopia Raman

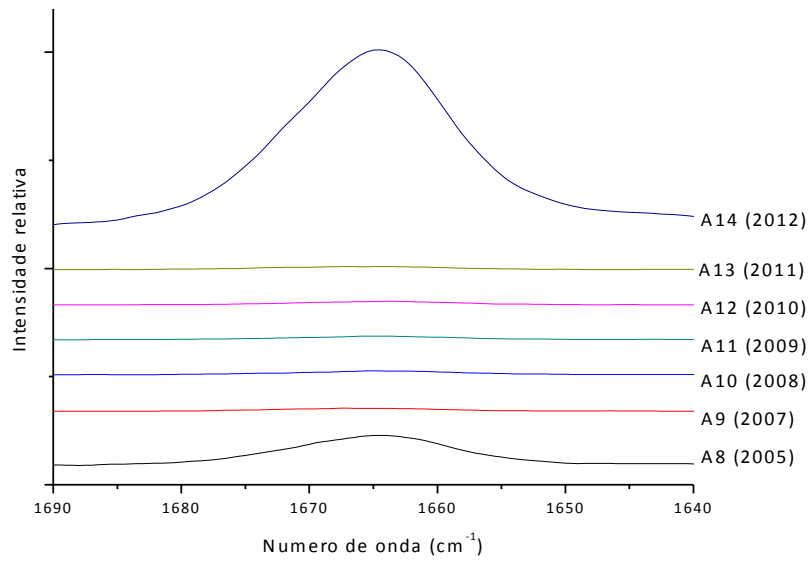
Nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8 podem ser visualizadas as intensidades dos picos Raman em torno de 1680 a 1662 cm^{-1} do espectro, relativos à ligação C=C, de cones de guta-percha sem uso, das diferentes marcas, após diferentes períodos desde a data da fabricação.

Figura 4 – Espectro Raman da amostra da marca 1



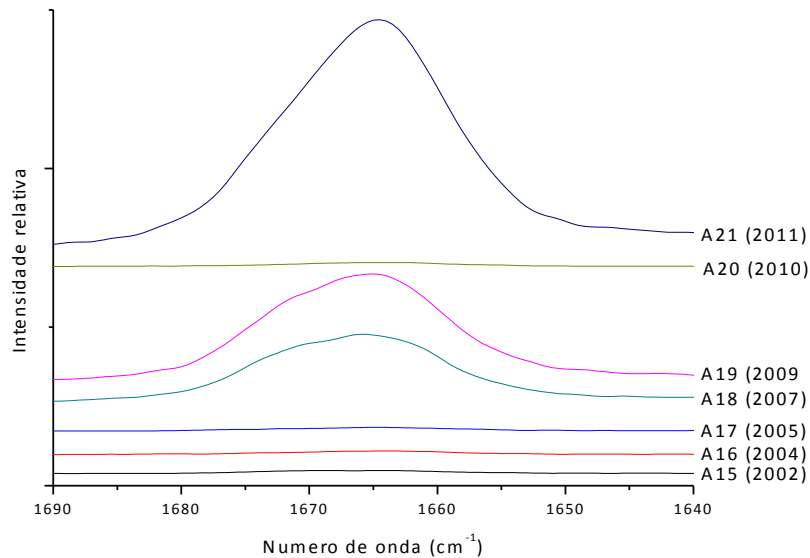
A amostra A1 sugere a inexistência do pico relativo à ligação C=C, ao contrário das amostras A2, A3, A4, A5, A6 e A7, as quais apresentam pico relacionado à ligação dupla de carbono.

Figura 5 – Espectro Raman da amostra da marca 2



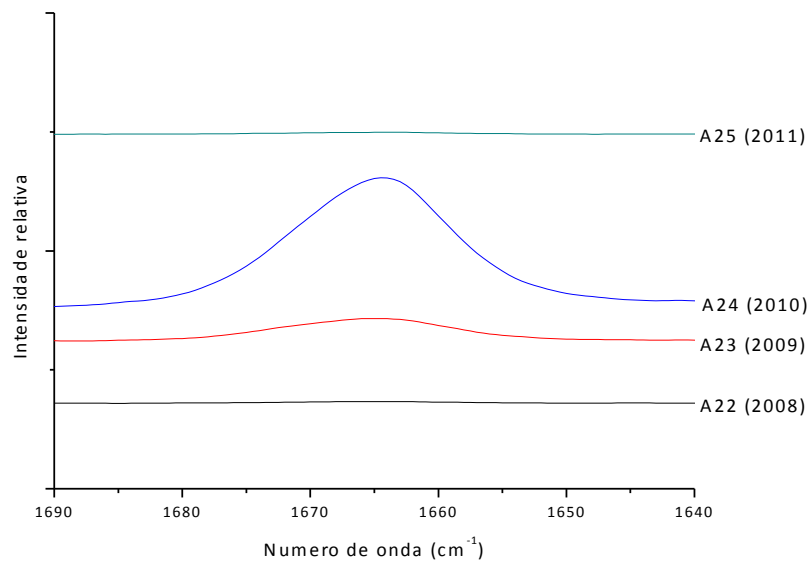
As amostras A9, A10, A11, A12 e A13 sugerem não haver pico relativo à ligação C=C. As amostras A8 e A14 apresentam pico relacionado à ligação dupla de carbono.

Figura 6 – Espectro Raman da amostra da marca 3



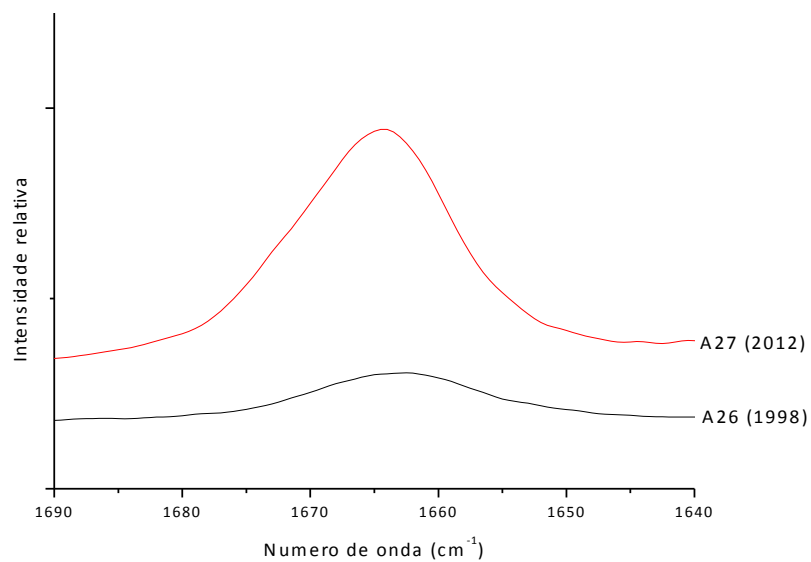
As amostras A15, A16, A17 e A20, aparentemente, não apresentam picos relativos à ligação dupla de carbono. Já as amostras A18, A19 e A21 apresentam picos relativos a essa ligação.

Figura 7 – Espectro Raman da amostra da marca 4



As amostras A22 e A25 sugerem não haver pico relativo à ligação C=C. Ao contrário, as amostras A23 e A24 apresentam picos, indicando que o material tem a ligação dupla de carbono.

Figura 8 – Espectro Raman da amostra da marca 5



As duas amostras, A26 e A27, apresentam picos relativos à ligação dupla de carbono.

5.1.2 Análise dos cones de guta-percha sem uso por FTIR

A degradação do poliisopreno foi monitorada por espectroscopia de absorção de infravermelho, observando-se as bandas na região em torno de 1730 cm^{-1} , relativas à ligação C=O (SILVA JÚNIOR, 2007), que podem ser vistas nas Figuras 9, 10 e 11.

Figura 9 – Espectro do FTIR da amostra da marca 1

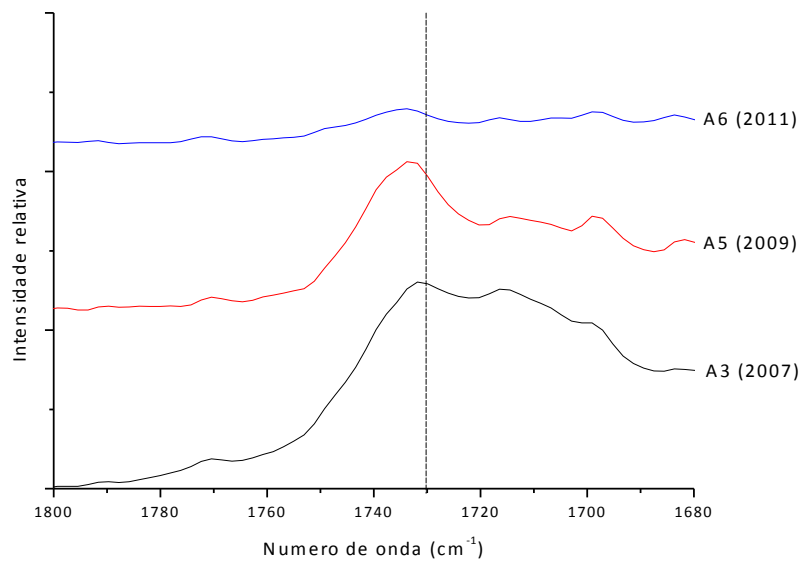


Figura 10 – Espectro do FTIR da amostra da marca 2

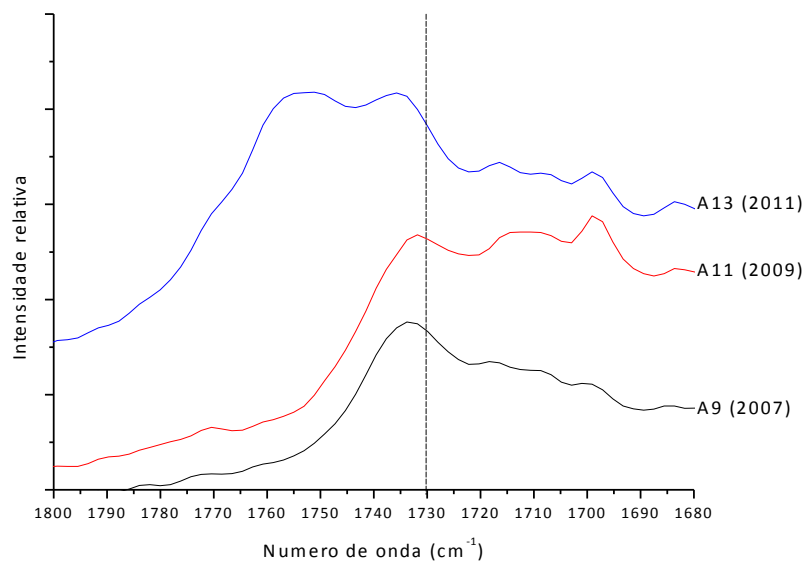
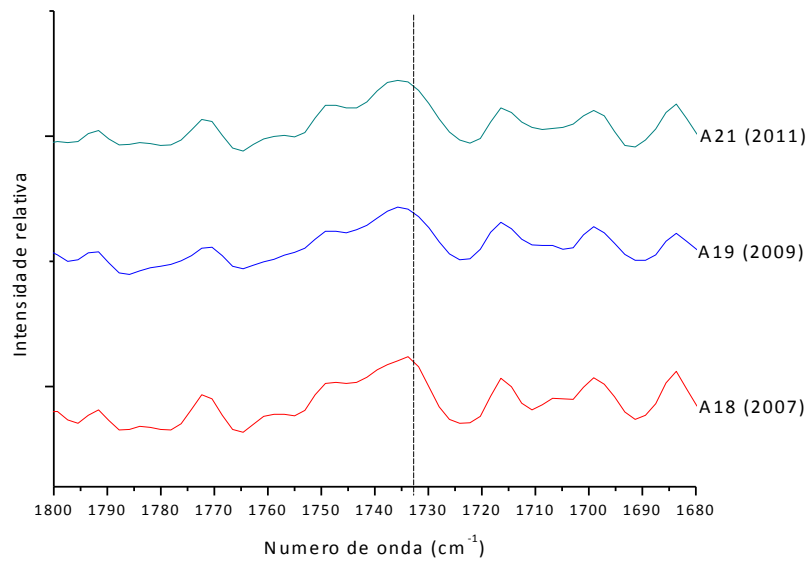


Figura 11 – Espectro do FTIR da amostra da marca 3



Todas as amostras apresentam picos relativos à ligação C=O.

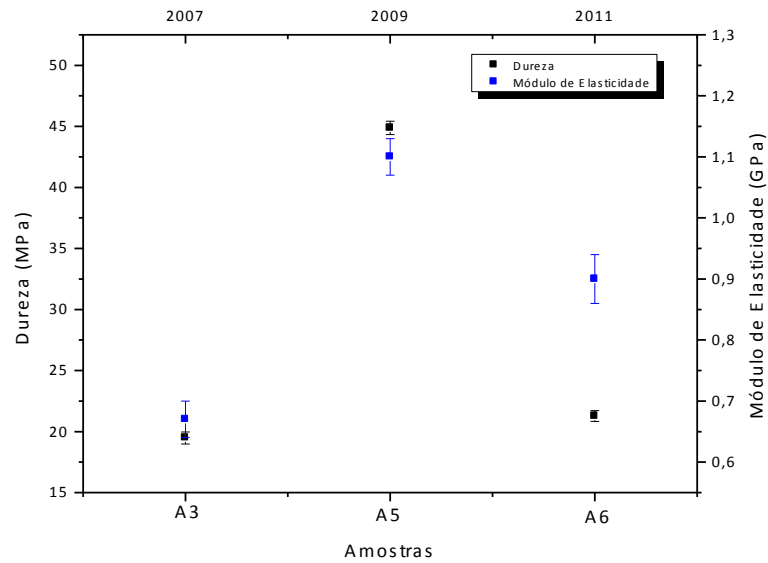
5.1.3 Análise de nanodureza dos cones de guta-percha sem uso

Os resultados relativos às amostras são apresentados na Tabela 3 e nas Figuras 12, 13 e 14. As análises destas amostras mostram que não há homogeneidade dos valores de dureza e módulo de elasticidade. Para a marca 2, há uma redução de ambos os valores com a idade dos cones, ao contrário da marca 3, que apresenta um aumento de ambos os valores com a idade dos cones.

Tabela 3 – Resultados de nanodureza e módulo de elasticidade

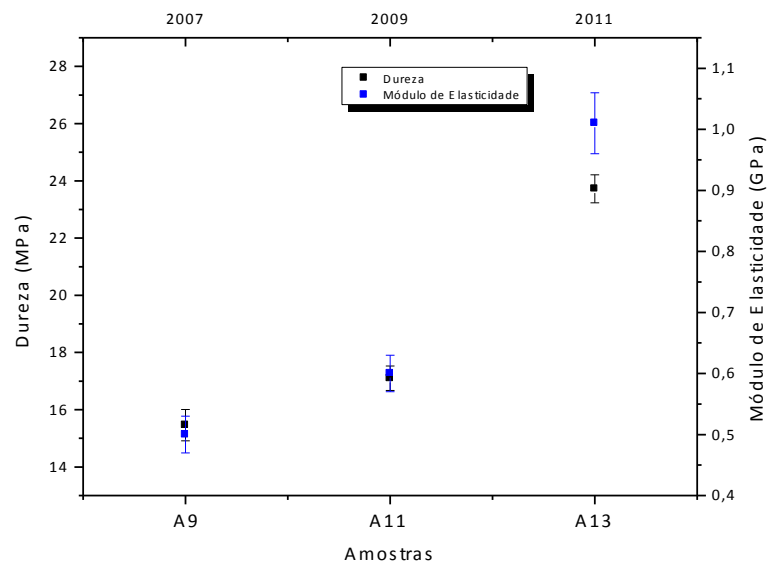
Amostra	Dureza (MPa)	Desvio Padrão	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desvio Padrão	Ano	Fabricante
A3	19.48	0.49	0.67	0.03	2007	MARCA 1
A5	44.88	0.54	1.1	0.03	2009	MARCA 1
A6	21.28	0.44	0.9	0.04	2011	MARCA 1
A9	15.46	0.55	0.5	0.03	2007	MARCA 2
A11	17.1	0.43	0.6	0.03	2009	MARCA 2
A13	23.72	0.49	1.01	0.05	2011	MARCA 2
A18	25.58	0.46	0.91	0.03	2007	MARCA 3
A19	20.65	0.62	0.6	0.04	2009	MARCA 3
A21	19.85	0.63	0.56	0.03	2011	MARCA 3

Figura 12 – Dureza e módulo de elasticidade da amostra da marca 1



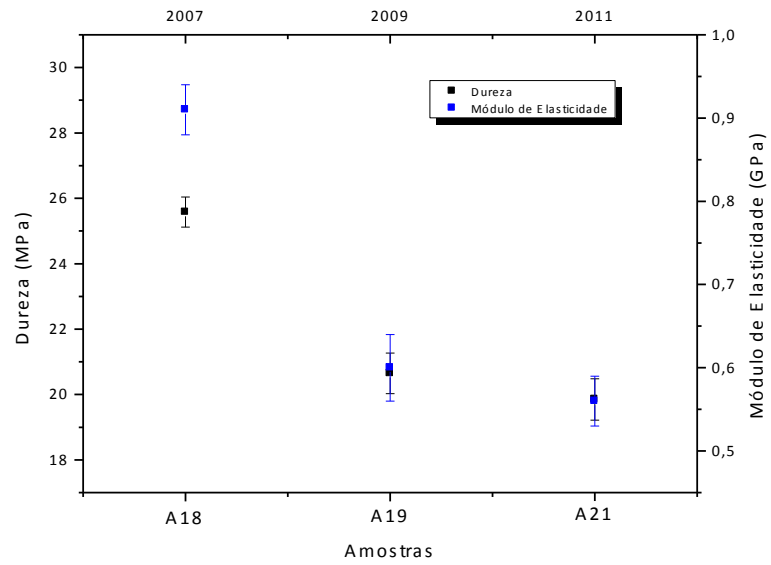
As amostras da marca 1 mostram um aumento, seguido da redução de ambos os valores, dureza e módulo de elasticidade, com o aumento da idade dos cones.

Figura 13 – Dureza e módulo de elasticidade da amostra da marca 2



Nas amostras da marca 2, é evidenciada uma redução de ambos os valores com o aumento da idade dos cones.

Figura 14 – Dureza e módulo de elasticidade da amostra da marca 3



Para as amostras da marca 3, há um aumento de ambos os valores com o aumento da idade dos cones.

6 DISCUSSÃO

Desde 1843, faz-se uso de cones de guta-percha na obturação dos canais radiculares. Várias técnicas empregando o material na Endodontia surgiram ao longo dos anos, porém não existem padrões na literatura, nem metodologias de estudo, que descrevam especificamente as propriedades físico-químicas ideais para este material. Além disso, a degradação dos cones não é amplamente estudada, sendo poucas as metodologias utilizadas e com uma série de passos a serem executados, dificultando o processo.

Um dos objetivos do tratamento endodôntico é a obturação completa e tridimensional do sistema de canais radiculares. A obturação visa prevenir a contaminação (ou recontaminação), por microrganismos, do sistema de canais radiculares, além de isolar dos nutrientes aqueles que podem ter permanecido dentro do espaço do canal, evitando assim o seu crescimento (PINHEIRO et al., 2003). A guta-percha é o material mais amplamente utilizado para esta finalidade (DE SOUZA FILHO et al., 2012).

O envelhecimento de polímeros é dependente das reações físicas e químicas que atuam sobre o mesmo. No caso específico da guta-percha, pode contribuir para os resultados a longo prazo do tratamento endodôntico. Maniglia-Ferreira et al. (2007c) mostraram que, após 15 anos, a perda de peso do polímero de guta-percha pode reduzir a capacidade de selamento do espaço do canal radicular, comprometendo significativamente a longevidade do tratamento endodôntico.

O mecanismo de degradação é complexo e dependente de muitas variáveis. As possíveis causas para a degradação do polímero de guta-percha são a reação com o oxigênio, disponível no meio ambiente, antes do uso do material em tratamentos endodônticos, e, provavelmente em menor quantidade, no interior dos canais radiculares. Além do oxigênio, a presença de microrganismos, principalmente em dentes com patologia periapical, é possível de causar a degradação do poliisopreno (SILVA JÚNIOR et al., 2006).

O envelhecimento da guta-percha está relacionado, além da reação com o oxigênio, com a temperatura, exposição à luz (SILVA JÚNIOR et al., 2006), mudanças químicas e biológicas no ambiente (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b). Como resultado, mudanças nas propriedades do material são esperadas.

Estudos preliminares indicam que a guta-percha pode ser modificada antes do uso. A degradação do poliisopreno causa mudanças estruturais, bem como nas propriedades físicas dos cones de guta-percha. Condições de armazenamento são responsáveis por grandes variações nos mesmos (JOHANSSON, 1980).

Depois da conclusão do tratamento de canal radicular, um ponto importante é que o processo de envelhecimento ocorre mesmo em dentes aparentemente bem tratados, nos quais não há infiltração coronal e/ou cáries, que possibilitariam o contato entre o material obturador e o oxigênio atmosférico da boca (SILVA JÚNIOR, 2007). Uma das características observadas é o decréscimo das ligações C=C, bem como aumento de ligações C=O, confirmando a degradação do poliisopreno (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b; SILVA JÚNIOR, 2007). Também, ocorre a perda de massa do material obturador, resultando em espaços vazios no interior do sistema de canais radiculares. Isso poderia permitir a recolonização bacteriana e estar associado com o resultado negativo do tratamento (SJOGREN et al., 1997; PINHEIRO et al., 2003; VALOIS et al., 2005).

Os cones de guta-percha sem uso utilizados para o estudo foram obtidos de diferentes marcas comerciais e origens. As condições de armazenamento, temperatura e luz não foram padronizadas, já que o histórico de estocagem do material, nos estabelecimentos comerciais e consultórios odontológicos, não foi possível de ser determinado. Sendo diferentes marcas e lotes, é esperado alteração na composição do material, visto que não há uma padronização em sua fabricação. A aquisição das amostras foi aleatória, tentando abranger a maior quantidade de datas de fabricação possíveis.

Vários são os métodos capazes de fornecer informações sobre a estrutura de polímeros, sendo um deles a espectroscopia, representada basicamente por duas técnicas: espalhamento Raman e absorção de infravermelho - FTIR (KAWANO, Y., 2003). Entretanto, não se observa na literatura o emprego deles para a análise dos cones de guta-percha, apenas para o poliisopreno isolado.

Diferentemente de Gurgel-Filho et al. (2003), Silva Júnior (2003), Maniglia-Ferreira et al. (2005), Gurgel-Filho et al. (2006), Maniglia-Ferreira et al. (2007b) e Silva Júnior (2007), neste estudo, a guta-percha não foi isolada, com o objetivo de estudar a degradação do material sem uso integralmente, além da tentativa de simplificar o método. Isso porque existe a possibilidade da análise utilizando-se subtração de espectro, extraíndo espectros de outros componentes que não são o objetivo do estudo, quando conhecidos, e permanecendo o espectro do componente que se deseja estudar (KAWANO, Y., 2003). Sabe-se que o material levado aos canais radiculares, e apresentado comercialmente, não é exclusivamente guta-percha, mas uma combinação de substâncias na qual o poliisopreno está contido (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005). Porém, neste estudo, em função de os cones de guta-percha serem bastante heterogêneos, a subtração espectral foi dificultada, tanto para Raman

quanto para FTIR, inviabilizando esta etapa. Com isso, a análise dos espectros originais foi efetuada.

Não existem regras rígidas para a interpretação dos espectros, que costuma ser realizada a partir de comparações empíricas com outros espectros e da extrapolação de resultados obtidos com moléculas mais simples. As ligações químicas e os grupos de átomos podem variar em função de interações complexas entre as moléculas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Para identificar a degradação, os resultados dos espectros do Raman foram analisados, de maneira descritiva, com ênfase no pico da ligação C=C do polímero de guta-percha, o qual é claro e sensível, e pode ser identificado entre $1680-1662\text{ cm}^{-1}$ (CORNELL; KOENIG, 1969; ARJUNAN; SUBRAMANIAN; MOHAN, 2001). Segundo Cornell & Koenig (1969), o exame do espectro relacionado ao pico desta ligação pode ser utilizado na verificação de mudanças na estrutura do material (SILVA JÚNIOR et al., 2006).

A quebra na ligação dupla de carbono e conseqüente redução na sua quantidade pode ser associada à incorporação de oxigênio à molécula e/ou à clivagem da cadeia polimérica, resultando na redução da massa molar do material (SILVA JÚNIOR et al., 2006; MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b). Silva Júnior et al. (2006) relataram que o envelhecimento causa a diminuição na quantidade relativa da ligação C=C para amostras de trans 1-4 poliisopreno. O processo de oxidação acaba no momento em que todas as ligações duplas de carbono forem consumidas (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2008).

Examinando os espectros de cones de guta-percha sem uso, em todas as amostras houve variação (identificação ou não de pico) em relação à ligação dupla de carbono, exceto para amostras da marca 5, em que foram observados picos nos dois cones avaliados, sugerindo a presença de C=C.

Não foi observada relação entre o aumento da idade das amostras e a inexistência de pico. Isso sugere que outros fatores adicionais podem ser determinantes na degradação dos cones de guta-percha.

O mecanismo de degradação é complexo e envolve vários fatores. *In vivo*, o processo infeccioso pode ser responsável pela degradação da guta-percha. Alguns microrganismos têm sido reportados como degradantes de borrachas de poliisopreno, mas ainda é pouco compreendido este processo (SILVA JÚNIOR et al., 2006). A infecção pode ser residual a um tratamento endodôntico realizado ou surgir a partir de cáries ou infiltrações nos dentes endodonticamente tratados.

Além da infecção, a anatomia dentária, o tratamento endodôntico em si e as características do cone de guta-percha podem influenciar no processo de degradação. Em relação à anatomia dentária, o ponto mais importante parece ser a dimensão e obliteração do forame apical, pois este orifício comunica a porção interna do canal radicular com o ligamento periodontal. É a partir deste orifício que fluidos teciduais e oxigênio podem entrar em contato com o material obturador. Já durante o tratamento endodôntico, a permanência de espaços na obturação (permitindo oxigênio disponível), a temperatura de aquecimento da guta-percha, bem como o cone de guta-percha utilizado, são as mais significantes variáveis (SILVA JÚNIOR et al., 2006). Após a conclusão da terapia endodôntica, infiltração coronária ou apical também devem ser considerados fatores relacionados à degradação do poliisopreno (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b).

A disponibilidade de oxigênio, o contato entre a guta-percha e a saliva, a composição da saliva e o tipo, bem como a presença de infecção são possíveis variáveis na análise da degradação (SILVA JÚNIOR et al., 2006), e são capazes de degradação precoce do material obturador (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b). Como já dito previamente, alguns microrganismos têm sido reportados como degradantes de poliisopreno, sendo mais comum os pertencentes ao grupo *actinomycetes* (SATO et al., 2003), também encontrados em canais radiculares infectados (ADIB et al., 2004).

As amostras de cones de guta-percha sem uso também foram analisadas por espectroscopia de absorção de infravermelho. Para tal, foram selecionadas as mesmas nas quais os testes de nanodureza foram realizados, numa tentativa de correlacionar os resultados.

O processo de degradação inclui mudanças estruturais, as quais também podem ser identificadas pelo FTIR (SILVA JÚNIOR et al., 2006; MANIGLIA-FERREIRA et al., 2007b), sendo uma das regiões importantes para avaliação a relativa à ligação C=O, na qual foram baseadas as análises de FTIR deste estudo. Uma absorção não esperada em torno de 1730cm^{-1} indica que o polímero analisado tem algum grau de oxidação, em função da incorporação do oxigênio ao material, representado, neste caso, pelo grupo carbonila (SILVA JÚNIOR et al., 2006; SILVA JÚNIOR, 2007).

A banda da ligação C=O não apresenta grandes variações de posição, tem intensidade apreciável e é relativamente livre de interferências, sendo uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro do infravermelho (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Neste trabalho, a ligação C=O pode ser percebida em todos os espectros de FTIR, sugerindo algum grau de degradação em todas as amostras. Para as marcas 1, 2 e 3, picos

apresentados nos espectros das amostras e suas intensidades não permitem conclusões em relação ao grau de envelhecimento das amostras.

O polímero da guta-percha não foi isolado dos cones e do material coletado de canais radiculares visando uma análise simplificada e integral. Observou-se que os espectros de Raman e FTIR obtidos apresentaram uma quantidade considerável de picos, que dificultaram a subtração de espectros e a análise do material de interesse. Os trabalhos prévios de Gurgel-Filho et al. (2003), Silva Júnior (2003), Maniglia-Ferreira et al. (2005), Gurgel-Filho et al. (2006), Maniglia-Ferreira et al. (2007b) e Silva Júnior (2007), apesar de não avaliarem integralmente os cones de guta-percha, parecem ser mais claros e sensíveis para identificação da degradação do poliisopreno.

A análise semi-quantitativa dos espectros de Raman e FTIR do polímero não foi realizada neste estudo. Leitune et al. (2013) descrevem a utilizaram ligações simétricas presentes em adesivos resinosos antes e após a polimerização do material como controle interno para a quantificação do grau de conversão do monômero em polímero. Este conceito não pode ser aplicado, nesta pesquisa, pois há variação na composição dos cones de guta-percha, que ocorre inclusive entre lotes diferentes das mesmas marcas (GURNEY; BEST; GERVASIO, 1971) e os picos dos diferentes compostos presentes não foram claros em todo o espectro, não sendo identificado, um pico comum que permitisse a normalização dos dados. Em função disso, a análise semi-quantitativa das intensidades relativas dos picos das ligações C=C, nos espectros obtidos a partir da espectroscopia Raman, e C=O, do FTIR, não pode ser aplicada.

Os cones de guta-percha sem uso também foram submetidos a testes de nanodureza, a fim de que uma resposta indireta relativa ao envelhecimento pudesse ser identificada. Para tal, foram selecionados os cones, de acordo com as marcas coletadas, que apresentassem intervalos regulares de tempo decorrido da fabricação, não sendo os testes realizados em toda a amostra. As análises das amostras deste estudo foram realizadas de maneira descritiva.

Para a marca 1, foi verificada uma grande variação nos valores de dureza e módulo de elasticidade. A amostra A5 apresenta o valor mais elevado em relação às amostras A3 e A6. Já as amostras da marca 2 mostram um decréscimo na rigidez do material com o aumento da idade dos cones de guta-percha. Segundo Silva Júnior et al. (2006), o envelhecimento da guta-percha pode torná-la menos cristalina e mais amorfa, com conseqüente redução na dureza. Ao contrário, na marca 3, há um comportamento de endurecimento com a idade.

Na década de 70, o ideal, para o preenchimento dos canais radiculares, era a equilíbrio entre rigidez e flexibilidade (FRIEDMAN et al., 1977). Posteriormente, avançados métodos

de instrumentação permitiram o preparo cônico e tridimensional do canal radicular, sendo possível o uso de cones de guta-percha com menor percentual de componentes inorgânicos, que tornam o material menos rígido (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005). Cones mais rígidos, com maiores concentrações de componentes inorgânicos, facilitam a obturação por compactação lateral e apresentam maior radiopacidade. A presença de pelo menos 17% de guta-percha e mais do que 3% de ceras e/ou resinas permitem um bom comportamento térmico durante obturações a quente (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005).

Rigidez, flexibilidade, resistência à tração, radiopacidade, escoamento, plasticidade, módulo de elasticidade e comportamento térmico são primariamente dependentes das proporções dos componentes orgânicos (guta-percha e ceras e resinas) e inorgânicos (óxido de zinco, principal ingrediente, e sulfato de bário) (MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005). Altas concentrações de óxido de zinco são capazes de fazer com que o material fique mais quebradiço e possua menor escoamento (FRIEDMAN et al., 1977).

As propriedades mecânicas são influenciadas pela composição química, a qual não é especificada pelos fabricantes. A falta de padronização e uma diferença relativa entre as marcas (e também em diferentes lotes da mesma marca) é esperada (FRIEDMAN et al., 1977; MANIGLIA-FERREIRA et al., 2005), resultando em modificações nas propriedades finais do material. Gurney, Best e Gervasio (1971) relataram que diferentes lotes não são exatamente iguais em suas composições, mesmo que oriundas de igual fabricante.

Além da composição química, Oliet e Sorin (1977) observaram que o armazenamento em diferentes temperaturas reduz a elasticidade do material, ao passo que Johansson (1980) relatou que a exposição à luz (solar ou luz equivalente artificial) é capaz de modificar significativamente as propriedades mecânicas dos cones, como diminuição na resistência à tração.

A prevenção da oxidação do material antes do uso em Endodontia, em razão da exposição à luz, pode ser alcançado em estabelecimentos comerciais e consultórios odontológicos. Porém, a manutenção do poliisopreno em atmosfera livre de oxigênio é impraticável, quer seja antes do uso, quer seja após a obturação dos canais radiculares (JOHANSSON, 1980). Friedman et al. (1977) perceberam que quando exposta à luz e ao oxigênio a guta-percha sofre degradação oxidativa e torna-se quebradiça.

As variações dos resultados obtidos no presente estudo e a dificuldade em estabelecer um padrão pode ser devido à obtenção de amostras, as quais estiveram em diferentes ambientes de degradação prévios, bem como a não existência de um padrão na composição

dos cones de guta-percha. A análise ideal de cones deveria obedecer critérios de seleção de cones dos mesmos lotes, sob condições controladas de degradação.

A dureza, por ser uma propriedade mecânica média do material, está relacionada à rigidez mecânica do mesmo, bem com a seu módulo de elasticidade, e normalmente estão associadas. Há uma tendência de que as variações dos valores de dureza e módulo de elasticidade sejam diretamente proporcionais.

Neste estudo, foi utilizado penetrador de diamante com geometria Berkovich para os testes de indentação de nanodureza, sendo que não podemos comparar com outros tipos de testes de dureza, a exemplo de Gurney, Best e Gervasio (1971), que realizaram testes de dureza Brinell. Da mesma forma, a norma ISO 6877 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2006) não refere padrões de propriedades físicas e para testes de dureza em cones de guta-percha.

A partir de uma análise em conjunto dos resultados de Raman, FTIR e nanodureza não foi possível encontrar uma relação entre os grupos e as variáveis analisadas e os métodos espectrométricos utilizados parecem ser sensíveis na identificação da degradação, porém a sua aplicação em cones de guta-percha resulta em dificuldade na interpretação dos espectros. Estudos futuros devem buscar uma associação entre a composição química e a degradação, correlacionado estes resultados às propriedades físicas dos cones de guta-percha. Para que seja estabelecido um controle rígido de variáveis e uma análise mais apurada no estudo do envelhecimento do poliisopreno, o ideal é que cones de guta-percha dos mesmos lotes e em condições controladas de armazenamento sejam selecionados, e um número de amostra maior seja empregado. Para Raman e FTIR, o polímero deve ser isolado dos cones e do material obturador coletado de canais radiculares.

7 CONCLUSÃO

A análise pelos métodos de espectroscopia Raman e FTIR em cones de guta-percha é possível, mas dificultada pelos vários componentes presentes no material e pela falta de padronização na composição do mesmo. A avaliação pode ser facilitada pela separação do polímero *trans*-1,4-poliisopreno dos cones, evitando um número excessivo de picos nos espectros, que dificultam a interpretação dos espectros.

A espectroscopia Raman é capaz de identificar a degradação do polímero de guta-percha, sendo a ausência de pico relativo à ligação dupla de carbono indicativa de completa degradação do material.

A observação, ou não, da ligação C=C, nos espectros de Raman, não teve relação direta com a idade dos cones e outras variáveis também são responsáveis pelo envelhecimento do material.

A espectroscopia de absorção de infravermelho pode ser utilizada na avaliação da degradação do *trans*-1,4-poliisopreno e os cones de guta-percha sem uso apresentaram algum grau de degradação, devido à presença da oxigênio no polímero, representado pela ligação C=O.

As análises de nanodureza podem ser empregadas para avaliação dos cones de guta-percha, mas não foram conclusivas quanto ao comportamento do material, relacionado ao envelhecimento.

REFERÊNCIAS

- ADIB, V. et al. Cultivable microbial flora associated with persistent periapical disease and coronal leakage after root canal treatment: a preliminary study. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 37, no. 8, p. 542-551, Aug. 2004.
- ALAM, T.M. et al. Investigation of oxidative degradation in polymers using ¹⁷O NMR Spectroscopy. **Macromolecules**, Washington, v. 33, no. 4, p. 1181-1190, Feb. 2000.
- ALVES, J.; WALTON, R.; DRAKE, D. Coronal leakage: endotoxin penetration from mixed bacterial communities through obturated, post-prepared root canals. **J. Endod.**, New York, v. 24, no. 9, p. 587-591, Sept. 1998.
- ARJUNAN, V.; SUBRAMANIAN, S.; MOHAN, S. Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene. **Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.**, Amsterdam, v. 57, no. 13, p. 2547-2554, Nov. 2001.
- BASMADJIAN-CHARLES, C.L. et al. Factors influencing the long-term results of endodontic treatment: a review of the literature. **Int. Dent. J.**, London, v. 52, no. 2, p. 81-86, Apr. 2002.
- BLANDO, E. **Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza**. 2005. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CANALDA-SAHLI, C.; BERASTEGUI-JIMENO, E.; BRAU-AGUADE, E. Apical sealing using two thermoplasticized gutta-percha techniques compared with lateral condensation. **J. Endod.**, New York, v. 23, no. 10, p. 636-638, Oct. 1997.
- CORNELL, S.W.; KOENIG, J.L. The Raman Spectra of Polybutadiene Rubbers. **Macromolecules**, Washington, v. 2, no. 5, p. 540-545, 1969.
- DE DEUS, G. et al. Intratubular penetration of root canal sealers. **Pesqui. Odontol. Bras.**, São Paulo, v. 16, no. 4, p. 332-336, Oct./Dec. 2002.
- DE SOUZA FILHO, F.J. et al. Innovations in endodontic filling materials: guttapercha vs Resilon. **Curr. Pharm. Des.**, Netherland, v. 18, no. 34, p. 5553-5558, July 2012.
- DE PAOLI, M.A. (Ed.) **Degradação e estabilização de polímeros**. Campinas: UNICAMP, 2008. 228 p. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/blog/wpcontent/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em: 13 maio 2013.
- FERREIRA, C.M. et al. Activity of endodontic antibacterial agents against selected anaerobic bacteria. **Braz. Dent. J.**, Ribeirão Preto, v.13, no. 2, p. 118-122, Sept. 2002.

- FERREIRA, C.M. **Estudos da composição química, comportamento térmico e degradação do polímero gutta-percha**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Clínica Odontológica), Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, Piracicaba.
- FRIEDMAN, C.E. et al. Composition and physical properties of gutta-percha endodontic filling materials. **J. Endod.**, New York, v. 3, no. 8, p. 304-308, Aug. 1977.
- GATEWOOD, R.S. Endodontic materials. **Dent. Clin. North Am.**, Philadelphia, v. 51, no. 3, p. 695-712, 2007.
- GOODMAN, A.; SCHILDER, H.; ALDRICH, W. The thermomechanical properties of gutta-percha. II. The history and molecular chemistry of gutta-percha. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 37, no. 6, p. 954-961, June 1974.
- GURGEL-FILHO, E.D. et al. Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 36, no. 4, p. 302-307, Apr. 2003.
- GURGEL-FILHO, E.D. et al. Assessment of different gutta-percha brands during the filling of simulated lateral canals. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 39, no. 2, p. 113-118, Feb. 2006.
- GURNEY, B.F.; BEST, E.J.; GERVASIO, G. Physical measurements on gutta-percha. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 32, no. 2, p. 260-270, Aug. 1971.
- HAUMAN, C.H.; LOVE, R.M. Biocompatibility of dental materials used in contemporary endodontic therapy: a review. Part 2. Root-canal-filling materials. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 36, no. 3, p. 147-160, Mar. 2003.
- HIMEL, V.T.; MCSPADDEN, J.T.; GOODIS, H.E. Instrumentos, materiais e aparelhos. In: COHEN, S.; HARGREAVES, K.M. (Ed.) **Caminhos da polpa**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007. Cap. 8, p. 233-289.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6877: Dentistry – Root-canal obturation points**. Geneva, 2006.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14577-4: metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings**. Geneva, 2007.
- IVAN, G. et al. Thermo-oxidative degradation of some elastomers with a high content 3,4 isoprene units. **Pol. Degr. Stab.**, London, v. 80, no. 3, p. 397-402, 2003.
- JOHANSSON, B.I. A methodological study of the mechanical properties of endodontic gutta-percha points. **J. Endod.**, New York, v. 6, no. 10, p. 781-783, Oct. 1980.
- JOHNSON, W.T., GUTMANN, J.L. Obturação do sistema de canais radiculares limpos e modelados. In: COHEN, S.; HARGREAVES, K.M. (Ed.) **Caminhos da polpa**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007. Cap. 10, p. 358-399.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 17-39.

KREISNER, P.E. **Avaliação histológica, tomográfica e física do efeito da LLLT na distração osteogênica em mandíbulas de coelhos**. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Odontologia), Faculdade de Odontologia, Pontifícia Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LEITUNE, V.C. et al. The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin. **J. Dent.**, Bristol, v. 41, no. 4, p. 321-327, Apr. 2013.

LINOS, A. et al. A gram-negative bacterium, identified as *Pseudomonas aeruginosa* AL98, is a potent degrader of natural rubber and synthetic cis-1, 4-polyisoprene. **FEMS Microbiol. Lett.**, Amsterdam, v. 182, no. 1, p. 155-61, Jan. 2000.

MANIGLIA-FERREIRA, C. et al. Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis. **Braz. Oral Res.**, São Paulo, v. 19, no. 3, p.193-197, July/Sept. 2005.

MANIGLIA-FERREIRA, C. et al. Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties. **Braz. Oral Res.**, São Paulo, v. 21, no. 1, p. 29-34. Jan./Mar. 2007a.

MANIGLIA-FERREIRA, C. et al. Degradation of trans-polyisoprene over time following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 40, no. 1, p. 25-30, Jan. 2007b.

MANIGLIA-FERREIRA, C. et al. Clinical relevance of trans 1,4-polyisoprene aging degradation on the longevity of root canal treatment. **Braz. Dent. J.**, Ribeirão Preto, v.18, no. 2, p. 97-101, Nov. 2007.

MANIGLIA-FERREIRA, C. et al. Degradation of trans-polyisoprene after root filling with thermoplasticized techniques. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 41, no. 4, p. 296-302, Apr. 2008.

MARCIANO, J.; MICHAILESCO, P.M. Dental gutta-percha: chemical composition, X-ray identification, enthalpic studies, and clinical implications. **J. Endod.**, New York, v. 15, no. 4, p. 149-153, Apr. 1989.

MARCIANO, J.; MICHAILESCO, P.; ABADIE, M.J. Stereochemical structure characterization of dental gutta-percha. **J. Endod.**, New York, v. 19, no. 1, p. 31-34, Jan. 1993.

MCHALE, J.L. **Molecular spectroscopy**. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 463 p.

MOORER, W.R.; GENET, J.M. Evidence for antibacterial activity of endodontic gutta-percha cones. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 53, no. 5, p. 503-507, May 1982a.

MOORER, W.R.; GENET, J.M. Antibacterial activity of gutta-percha cones attributed to the zinc oxide component. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 53, no. 5, p. 508-517, May 1982b.

NAIR, P.N. On the causes of persistent apical periodontitis: a review. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 39, no. 4, p. 249-281, Apr. 2006.

NOORT, R. **Introdução aos materiais dentários**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 344 p.

OLIET, S.; SORIN, S.M. Effect of aging on the mechanical properties of hand-rolled gutta-percha endodontic cones. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 43, no. 6, p. 954-962, June 1977.

PETERS, L.B.; WESSELINK, P.R.; MOORER, W.R. The fate and the role of bacteria left in root dentinal tubules. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 28, no. 2, p. 95-99, Mar. 1995.

PINHEIRO, E.T. et al. Microorganisms from canals of root-filled teeth with periapical lesions. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 36, no. 1, p. 1-11, Jan. 2003.

READER, C.M. et al. Effect of three obturation techniques on the filling of lateral canals and the main canal. **J. Endod.**, New York, v. 19, no. 8, p. 404-408, Aug. 1993.

ROSA, O.P.S. et al. In vitro effect of intracanal medicaments on strict anaerobes by means of the broth dilution method. **Pesqui. Odontol. Bras.**, São Paulo, v. 16, no. 1, p. 31-36, June 2002.

SANTOS, R.S. **Sistemas de classificação de espectros RAMAN para a detecção de lesões ateroscleróticas em artérias coronárias humanas**. 2000. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos.

SATO, S. et al. Degradation of vulcanized and nonvulcanized polyisoprene rubbers by lipid peroxidation catalyzed by oxidative enzymes and transition metals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 4, no. 2, p. 321-329, Mar./Apr. 2003.

SCHILDER, H. Filling root canals in three dimensions. **J. Endod.**, New York, v. 32, no. 4, p. 281-290, Apr. 2006.

SCHILDER, H.; GOODMAN, A.; ALDRICH, W. The thermomechanical properties of gutta-percha. I. The compressibility of gutta-percha. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 37, no. 6, p. 946-953, June 1974a.

SCHILDER, H.; GOODMAN, A.; ALDRICH, W. The thermomechanical properties of gutta-percha. 3. Determination of phase transition temperatures for gutta-percha. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.**, St. Louis, v. 38, no. 1, p. 109-114, July 1974b.

SILVA JÚNIOR, J.B.A. **Correlação entre a composição química de cones de gutta-percha e sua qualidade obturadora de canais radiculares: avaliação de diferentes marcas comerciais**. 2003. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Faculdade de Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

SILVA JÚNIOR, J.B.A. et al. *In vivo* aging of gutta-percha dental cone. **J. Appl. Pol. Sc.**, xxxx, v. 100, no. 5, p. 4082-4088, June 2006.

- SILVA JÚNIOR, J.B.A. **Estudo da degradação térmica da gutta-percha (1,4-trans-poliisopreno) e de cones de gutta-percha utilizados em endodontia.** 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Faculdade de Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007. 490 p.
- SIQUEIRA JÚNIOR, J.F. et al. Materiais Obturadores. In: LOPES, H.P.; SIQUEIRA JÚNIOR, J.F. (Ed.) **Endodontia: biologia e técnica.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2010. Cap. 15, p. 613-639.
- SJOGREN, U. et al. Influence of infection at the time of root filling on the outcome of endodontic treatment of teeth with apical periodontitis. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 30, no. 5, p. 297-306, Sept. 1997.
- TAGGER, M.; GOLD, A. Flow of various brands of Gutta-percha cones under in vitro thermomechanical compaction. **J. Endod.**, New York, v. 14, no. 3, p. 115-120, Mar. 1988.
- TORRES, S.R.M. **Caracterização comparativa do esmalte de dentes decíduos e permanentes por espectroscopia RAMAN.** 2008. 51 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde), Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília, Brasília.
- VALOIS, C.R.; SILVA, L.P.; AZEVEDO, R.B. Effects of 2% chlorhexidine and 5.25% sodium hypochlorite on gutta-percha cones studied by atomic force microscopy. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 38, no. 7, p. 425-429, July 2005.
- VASCONCELOS, L.A. **Aplicação de fimes finos de titânio em componentes acetabulares de UHMWPE para proteção contra oxidação devido à exposição à radiação x.** 2006. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- VIVACQUA-GOMES, N. et al. Recovery of *Enterococcus faecalis* after single- or multiple-visit root canal treatments carried out in infected teeth ex vivo. **Int. Endod. J.**, Oxford, v. 38, no. 10, p. 697-704, Oct. 2005.
- VOET, K.C. et al. Removal of gutta-percha from root canals using the self-adjusting file. **J. Endod.**, New York, v. 38, no. 7, p. 1004-1006, July 2012.
- WELLER, R.N.; KIMBROUGH, W.F.; ANDERSON, R.W. A comparison of thermoplastic obturation techniques: adaptation to the canal walls. **J. Endod.**, New York, v. 23, no. 11, p. 703-706, Nov. 1997.
- ZUOLO, M.L.; IMURA, Z. **Endodontia para o clínico geral.** São Paulo: Artes Médicas, 1998. 327 p.

APÊNDICE A – CONES DE GUTA-PERCHA SEM USO SELECIONADOS

Tabela 2 – Cones de guta-percha sem uso selecionados

CÓDIGO	MARCA	FABRICAÇÃO (mês/ano)
A1	1	FEV/2004
A2	1	JUN/2006
A3	1	JUL/2007
A4	1	FEV/2008
A5	1	AGO/2009
A6	1	MAR/2011
A7	1	MAIO/2012
A8	2	MAR/2005
A9	2	AGO/2007
A10	2	FEV/2008
A11	2	OUT/2009
A12	2	SET/2010
A13	2	ABR/2011
A14	2	JAN/2012
A15	3	NOV/2002
A16	3	MAIO/2004
A17	3	JUN/2005
A18	3	JUN/2007
A19	3	NOV/2009
A20	3	FEV/2010
A21	3	JUN/2011
A22	4	NOV/2008
A23	4	SET/2009
A24	4	AGO/2010
A25	4	AGO/2011
A26	5	DEZ/1998
A27	5	AGO/2012

ANEXO A – COMITÊ DE ÉTICA UFRGS



UNIVERSIDADE FEDERAL DO
RIO GRANDE DO SUL / PRÓ-
REITORIA DE PESQUISA -



PROJETO DE PESQUISA

Título: Comparação das características superficiais de cones de guta-percha em diferentes condições - análise em espectroscopia RAMAN e MEV

Área Temática:

Área 9. A critério do CEP.

Versão: 2

CAAE: 06503012.7.0000.5347

Pesquisador: FRANCISCO MONTAGNER

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul/ Pró
-Reitoria de Pesquisa - PROPEAQ

PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

Número do Parecer: 108.993

Data da Relatoria: 27/09/2012

Apresentação do Projeto:

Trata-se de um projeto de pesquisa a ser desenvolvido na área de Endodontia, em parceria com a área de Materiais Dentários, do Departamento de Odontologia Conservadora da Faculdade de Odontologia da UFRGS e com a Divisão de Odontologia do Hospital de Aeronáutica de Canoas. O projeto retorna para nova avaliação após solicitação de adequações.

Objetivo da Pesquisa:

Verificar a composição de cones de guta-percha quando submetidos a condições que favorecem a sua degradação

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

Riscos:

Os riscos ou desconfortos causados aos pacientes são os mesmos da rotina clínica de retratamento endodôntico. Os riscos aos profissionais serão minimizados durante a avaliação clínica e radiográfica pela utilização de equipamentos de proteção.

Benefícios:

Os benefícios aos pacientes serão indiretos, na medida em que os resultados poderão contribuir para o entendimento das alterações que ocorrem em materiais utilizados no tratamento endodôntico ao longo do tempo.

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

O projeto foi modificado de acordo com as adequações solicitadas.

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

Os termos de apresentação obrigatória estão adequados.

Recomendações:

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

As pendências anteriores foram adequadamente atendidas.

Jose Antunes

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - 2º andar do Prédio da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Farroupilha CEP: 90.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3308-3738 Fax: (51)3308-4085 E-mail: etica@propeq.ufrgs.br



UNIVERSIDADE FEDERAL DO
RIO GRANDE DO SUL / PRÓ-
REITORIA DE PESQUISA -



Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

Considerações Finais a critério do CEP:

Encaminhe-se.

PORTO ALEGRE, 27 de Setembro de 2012

Assinado por:
José Artur Bogo Chies

CAAE: 06503012.7.0000.5347

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - 2º andar do Prédio da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Fariópolis CEP: 91.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3308-3738 Fax: (51)3308-4085 E-mail: etica@propeq.ufrgs.br