

Cláudio Maniglia Ferreira

Cirurgião-Dentista

**Estudos da composição química,
comportamento térmico e degradação do
polímero guta-percha**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Clínica Odontológica, área de concentração em Endodontia.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José de Souza-Filho

Piracicaba – SP

2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**
Bibliotecário: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

F413e Ferreira, Cláudio Maniglia.
Estudos da composição química, comportamento
térmico e degradação do polímero guta-percha. / Cláudio
Maniglia Ferreira. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Francisco José de Souza Filho.
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Endodontia. 2. Canal radicular – Tratamento. 3.
Análise diferencial em calorimetria. 4. Cromatografia em
gel. 5. Espectroscopia de infra-vermelho. I. Souza Filho,
Francisco José de. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

(mg/fop)

Título em Inglês: Analizys of chemical composition, thermal properties and
degradation of gutta-percha polymer

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Endodontics. 2. Root canal –
Treatment. 3. Calorimetry, differential scanning. 4. Chromatography, gel. 5.
Infrared spectroscopy.

Área de Concentração: Endodontia

Titulação: Doutor em Clínica Odontológica

Banca Examinadora: Francisco José de Souza Filho, Manoel Damiano de Sousa
Neto, Eduardo Diogo Gurgel Filho, Alexandre Augusto Zaia, Ivaldo Gomes de
Moraes

Data da Defesa: 22-05-2007

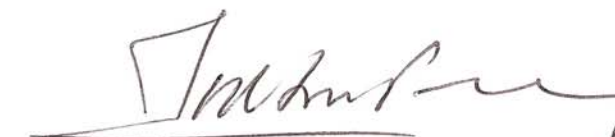
Programa de Pós-Graduação: Clínica Odontológica



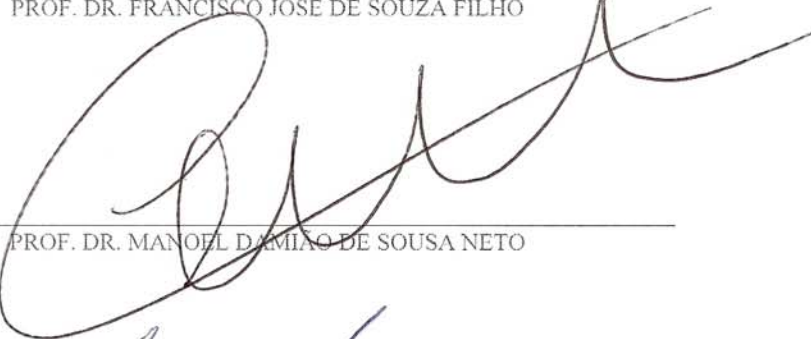
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



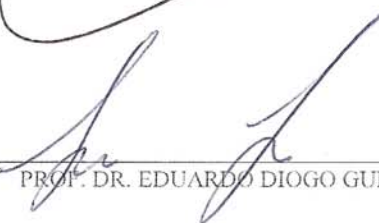
A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de DOUTORADO, em sessão pública realizada em 22 de Maio de 2007, considerou o candidato CLÁUDIO MANIGLIA FERREIRA aprovado.



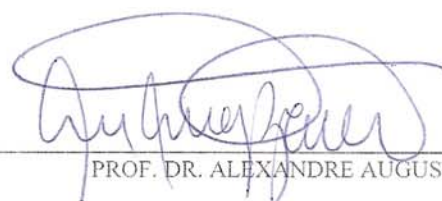
PROF. DR. FRANCISCO JOSE DE SOUZA FILHO



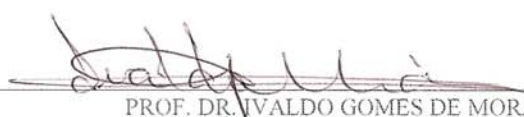
PROF. DR. MANOEL DAMIANO DE SOUSA NETO



PROF. DR. EDUARDO DIOGO GURGEL FILHO



PROF. DR. ALEXANDRE AUGUSTO ZAIA



PROF. DR.IVALDO GOMES DE MORAES

DEDICO ESTE TRABALHO

À minha esposa, **Juliana**, e filho, **João Gabriel**, pelo carinho, apoio incondicional, dedicação e paciência, sempre me incentivando no meu desenvolvimento profissional.

Aos meus pais **Benedicto** e **Clara**, que me deram o maior de todos os ensinamentos: o exemplo de vida. Meu pai, que além de me incentivar e acreditar em meu potencial, sempre me proporcionou meios para o meu crescimento profissional e humano. E minha mãe, com seu amor incondicional e preciosa confiança, impulsionou-me ao longo de toda minha vida.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À minha irmã **Denise**, meu cunhado **Marcelo** e sobrinhas **Juliana** e **Isabela**, pelo apoio constante e pelo lar repleto de paz e harmonia que me acolheram tantas vezes. Faltam-me palavras de agradecimento.

Meu muito obrigado.

Aos meus sogros **Luiz Gabriel** e **Julia**, pelas palavras de incentivo e confiança. Pessoas que sempre tiveram muito presentes em minha vida. Sempre os tive com muito amor.

Aos meus irmãos, **Sângia** e **Sérgio**, e cunhados, **Evaldo** e **Marly**, com muito carinho.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao meu orientador Prof. Dr. **Francisco José de Souza Filho**, responsável pela área de Endodontia da Faculdade de Odontologia de Piracicaba (FOP-UNICAMP), pela total confiança e orientação na elaboração e execução deste trabalho. Sou eternamente grato pela oportunidade, e o considero não apenas como um orientador, mas como um grande amigo e mestre. Obrigado pelos ensinamentos, que favoreceram muito meu amadurecimento profissional e pessoal. Muito obrigado.

Meu respeito e gratidão.

**AGRADECIMENTO ESPECIAL AO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E
INORGÂNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (LABORATÓRIO DE
POLÍMEROS DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA)**

Ao doutorando **João Batista Araújo Silva Junior**, sem o qual este trabalho não seria possível ter sido executado na íntegra, pois o apoio nos experimentos químicos foi essencial. Sempre pronto a ajudar e se mostrando totalmente à disposição para executarmos procedimentos químicos e transmitir conhecimentos. Hoje o tenho como um irmão.

Muito obrigado.

À Profa. Dra. **Judith Pessoa de Andade Feitosa**, pela orientação precisa e segura na elaboração deste trabalho, transmitindo sempre tanta confiança e solidez de conhecimentos. Muito obrigado por me acolher e se mostrar sempre tão disponível e atenciosa com nossos estudos.

À Profa. Dra. **Regina Célia Monteiro de Paula**, pelas orientações e conhecimentos transmitidos sempre que solicitada. Muito obrigado pelo carinho, disponibilidade e confiança.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelos objetivos alcançados, sempre com serenidade e paz.

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade de Campinas, na pessoa de seu diretor **Prof. Dr. Francisco Haiter Neto**.

Ao **Prof. Dr. Mario Alexandre Coelho Sinhoreti**, coordenador geral do programa de pós-graduação da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade de Campinas.

À **Profa. Dra. Renata Cunha Matheus Rodrigues Garcia**, coordenadora do programa de pós-graduação em Clínica Odontológica da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade de Campinas.

Aos **Profs. Drs. Alexandre Augusto Zaia, Brenda Paula Figueiredo de Almeida Gomes, Caio Cezar Randi Ferraz, Francisco José de Souza Filho e José Flávio Affonso de Almeida**, membros da equipe da disciplina de Endodontia da FOP-UNICAMP, pela amizade, prestatividade e, acima de tudo, pelos ensinamentos, os quais foram fundamentais para minha formação científica, clínica e didática.

Muito obrigado.

Aos membros da banca de qualificação **Profa. Dra. Brenda Paula Figueiredo de Almeida Gomes, Prof. Dr. José Flávio Affonso de Almeida e Prof. Dr. Luiz Valdrighi** por compartilhar seus conhecimentos.

Aos colegas do curso de doutorado **Adriana de Jesus Soares, José Flávio Affonso de Almeida, Juliana Nascimento Santos, Luciano Tavares Ângelo Cintra, Neylla Teixeira Sena, Thais Accorsi Mendonça e Vanessa Bellocchio Berber**, que apesar de terem sido poucos momentos de convívio, foram marcantes e de compartilhamento de amizade.

Aos funcionários da Disciplina de Endodontia, **Adailton dos Santos Lima e Rubens Marques Payão**, pelo carinho e prestatividade em nosso convívio, apesar de terem sido poucos momentos.

À Universidade de Fortaleza, na pessoa do Coordenador do Curso de Odontologia **Prof. Luiz Roberto Augusto Noro**, pelo apoio constante e liberações de minhas atribuições em períodos solicitados. Sem este apoio não seria possível alcançar este objetivo.

Ao grande amigo **Prof. Guilherme Bönecker Valverde**, pela amizade sincera, grande ajuda nos momentos de discussão científica e revisões da língua

inlesa, além de apoio incondicional durante os afastamento de minhas atividades na Universidade de Fortaleza.

Ao amigo **Prof. Dr. Eduardo Diogo Gurgel Filho**, pessoa que me recebeu como um de braços abertos em Fortaleza, que sempre buscou o engrandecimento profissional e científico. Iniciamos juntos esta trajetória, sendo que neste momento encerro a minha, quatro anos após sua defesa de doutorado. Este ciclo, que se iniciou em 2001, fecha-se neste momento, mas outros virão e trarão novos frutos. Muito obrigado.

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

RESUMO

Este estudo teve como objetivo analisar o material obturador guta-percha (polímero *trans* 1,4- poliisopreno), através de: i) composição química e comportamento térmico de cinco marcas de cones de guta-percha nacionais; ii) degradação da guta-percha após uso de diferentes técnicas de obturação que utilizam o calor para sua plastificação e após diferentes períodos de tratamento. No estudo químico foram feitas a separação e a quantificação dos componentes orgânicos e inorgânicos pela dissolução em clorofórmio, associada às análises por Difração de raios-X, Microanálise Elementar e Microanálise de Raios-X por Espectrometria de Energia Dispersiva. Os comportamentos térmicos foram estudados por meio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), os quais forneceram os efeitos do aquecimento sobre a guta-percha, bem como a ocorrência de picos endotérmicos, os quais correspondem às transformações cristalinas da polímero guta-percha, o que é traduzido em transições de fases (fase β para α e fase α para amorfa). A degradação da guta-percha foi analisada através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Espectroscopia em Infra-Vermelho (FT-IR), utilizando-se materiais obturadores colhidos de canais obturados após diferentes períodos (entre 2 e 30 anos) de tempo, e após uso de diferentes técnicas termoplastificadas de obturação do sistema de canais radiculares. Com base nos protocolos experimentais estudados, pode-se concluir que: i) foram quantificados os componentes químicos (guta-percha, ceras, resinas, óxido de zinco e sulfato de bário) de todas as marcas estudadas, sendo que foram notadas oscilações entre as porcentagens dos componentes de acordo com as marcas estudadas; ii) a maioria dos produtos analisados demonstrou comportamento típico de guta-percha em fase β , apresentando dois picos endotérmicos, com exceção dos cones Dentsply 0.04 e 0.06, que demonstraram comportamento térmico de polímero tipo *cis*; iii) as técnicas da termocompactação (10 segundos) e a compressão vertical causaram degradações na guta-percha, gerando perda de massa molar; iv)

aquecimentos excessivos do polímero guta-percha causam sua degradação, gerando a formação de produtos voláteis e perda de massa molar; v) A guta-percha (*trans* 1,4-poliisopreno) degrada-se lentamente no interior do canal radicular, sendo notada após 15 anos, porém este processo pode ser influenciado por fatores externos como a infecção endodôntica.

ABSTRACT

The main purpose of this study was to analyze the filling material gutta-percha on the following standards: i) chemical composition and thermal behaviour of five brands of brazilian cones; ii) *trans* 1,4 polyisoprene polymer degradation after the use of different heating obturation techniques and after different periods of treatment. In the chemical analyzes separation and quantification of organic compounds were made through chloroform dissolution associated with XR diffraction analyzes, elemental microanalyses and X-ray microanalyses by Spectrometry of dispersive energy. Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry Analysis (TGA) were used to study the thermal behavior of gutta-percha cones, determining the temperature at which endothermic peaks occur, causing a transformation from the β - to the α -form, and from the α - to amorphous phase. Polymer degradation was analyzed through chromatography of gel permeation (GPC) and infrared spectroscopy (FT-IR) using filling materials collected from root canals obturated after different periods of time (between 2 and 30 years) and after the use of different thermoplastic obturation techniques of root canal systems. Based on the studied experimental protocols, it can be concluded that: i) the quantification of chemical compounds (gutta-percha, wax, resin, zinc oxide and barium sulphate) showed variations in the percentages of compounds according to the studied brands; ii) most of the analyzed products showed characteristic behavior of phase β in gutta-percha with two endothermic peaks, except for Dentsply cones 0.04 and 0.06 which demonstrated thermo behavior of polymer *cis* type; iii) thermomechanical compaction and vertical compression techniques promoted gutta-percha degradation causing loss of molar mass; iv) excessive polymer heating causes its degradation, forming volatile products and loss of molar mass, damaging its dimensional stability properties; v) *trans* 1,4 polyisoprene degrades itself slowly in the root canal which can be clearly seen after a period of 15 years and it can be influenced by external factors such as endodontic infection.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO -----	1
2. PROPOSIÇÃO -----	15
3. CAPÍTULOS -----	17
3.1. CAPÍTULO 1: <i>Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis</i> -----	17
3.2. CAPÍTULO 2: <i>Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties</i> -----	31
3.3. CAPÍTULO 3: <i>A preliminary analyzes of gutta-percha degradation after root-canal obturation with thermoplasticized techniques</i> -----	45
3.4. CAPÍTULO 4: <i>Degradation of trans-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment</i> -----	61
4. CONCLUSÃO -----	77
5. REFERÊNCIAS -----	79
APÊNDICES -----	87
Apêndice 1 – Material e Métodos – Composição Química -----	87
Apêndice 2 – Resultados – Composição Química -----	95
Apêndice 3 – Material e Métodos – Comportamento Térmico -----	101
Apêndice 4 – Resultados – Comportamento Térmico -----	109
Apêndice 5 – Material e Métodos – Degradação da Guta-Percha -----	113
Apêndice 6 – Resultados – Degradação Técnicas de Obturação -----	121
Apêndice 7 – Resultados – Degradação Tempo -----	125
ANEXOS -----	129
COMITÊ DE ÉTICA -----	129
CARTA DE DOAÇÃO DE DENTES -----	131
DECLARAÇÃO (Tese em formato alternativo) -----	132

1. INTRODUÇÃO

O tratamento endodôntico deve proporcionar uma completa obliteração de todo o sistema de canais radiculares. O estabelecimento de um adequado selamento endodôntico objetiva impedir que os microrganismos e/ou endotoxinas atinjam os tecidos apicais e periapicais, o que constitui um dos principais fatores para o sucesso dessa terapêutica (Hauman & Love, 2003).

A evolução dos conceitos e a prática de novos métodos e técnicas aliadas ao surgimento de materiais com excelentes propriedades físicas e biológicas, também têm sido fatores fundamentais para a obtenção de elevados índices de sucesso, reduzindo significativamente a indicação de recursos cirúrgicos complementares (Bernabé, 1994).

A terapia endodôntica envolve o tratamento de dentes com polpas vitais e necrosadas, sendo que o sucesso destes tratamentos depende de vários fatores interdependentes, como limpeza e modelagem, patência foraminal, anti-sepsia e obturação tridimensional do sistema de canais radiculares (Peters, 2004). A interdependência destes fatores é melhor entendida quando se nota que a obturação tridimensional só é passível de ser executada se os procedimentos de limpeza e modelagem determinarem uma cavidade pulpar com canais cônicos afunilados, apresentando paredes lisas e regulares, livres de lama dentinária, e com os forames desbridados (Schilder, 1974; Basmadjian-Charles *et al.*, 2002; Peters, 2004).

Todos estes fatores convergem para um ponto crucial, que é a contaminação do sistema de canais radiculares, que deve ser impedida nos casos de biopulpectomia, e eliminada nos casos de necrose pulpar (Vianna *et al.*, 2006). Isto se faz verdade uma vez que a infecção bacteriana e seus subprodutos (Sundqvist, 1992; Gomes *et al.*, 1994; Rosa *et al.*, 2002), conjuntamente com os tecidos pulparem remanescentes em decomposição, são as principais causas da instalação e manutenção de doenças de origem endodôntica e periapical (Takehashi *et al.*, 1965; Morse, 1991; Peters *et al.*, 1995; Sjögren *et al.*, 1997; Takahashi, 1998; Pinheiro *et al.*, 2003).

Falhas na prevenção ou eliminação desses agentes etiológicos são as principais causas dos insucessos dos tratamentos e retratamentos endodônticos (Ray & Trope, 1995; Tronstad *et al.*, 2000; Zaia *et al.*, 2002).

Desta forma, a fase final do tratamento endodôntico, após os procedimentos de limpeza e modelagem, consiste em obturar todo o sistema de canais radiculares de modo completo e compacto, com agentes não irritantes e capazes de assegurar um selamento completo (Rosa *et al.*, 2002), permitindo desta forma, que o organismo possa promover o reparo dos tecidos periapicais que sofreram alterações devido à instalação do processo patológico local (Ribeiro, 1997; Ferreira *et al.*, 2002).

A proposta de obturação do espaço do canal radicular limpo e modelado é fundamentado em conhecimentos contemporâneos como: i) eliminar vias de infiltração coronária oriundas da cavidade bucal ou da região periapical para o interior do sistema de canais radiculares; ii) eliminar os espaços vazios, impedindo a manutenção e/ou proliferação de bactérias remanescentes no interior do sistema de canais radiculares e túbulos dentinários; iii) 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 nesta região (Peters *et al.*, 1995; Alves *et al.*, 1998; Gutmann & Witherspoon, 2002; Vivacqua-Gomes *et al.*, 2005), pois agentes infecciosos, como *Enterococcus faecalis*, mantêm-se viáveis mesmo após procedimentos de limpeza, modelagem e uso de medicação intracanal (Vivacqua-Gomes *et al.*, 2005) e até mesmo após 12 meses de privação total de nutrientes (Sedgley *et al.*, 2006).

Assim sendo, o sucesso do tratamento endodôntico é determinado por vários fatores, sendo que um destes consiste numa correta obturação, a qual deve ocupar todo o sistema de canais radiculares, selando de forma perfeita o forame apical e os canais adicionais, com um material inerte, dimensionalmente estável e biologicamente compatível (De Deus *et al.*, 2002).

Procedimentos de patência foraminal e escoamento de cimento via apical, inseridos na terapia endodôntica por Schilder (Schilder, 1967, 1974),

devem ser executados conscientemente durante o tratamento endodôntico, principalmente em casos de dentes que apresentam contaminação intracanal. Esses procedimentos permitirão uma melhor anti-sepsia e vedamento de toda a extensão da cavidade pulpar (Schilder, 1967, 1974), gerando aumento do índice de sucesso (Sjögren *et al.*, 1997; Peters, 2004).

A complexidade do sistema de canais radiculares, com infinitas variações e ramificações do canal principal, é notada ao se verificar que são encontradas lesões endodônticas que se localizam envolvendo o ápice (Peters 2004), a região para-apical e lateral em relação à raiz (Weine, 1984). De Deus (1975) demonstrou a presença de canais laterais em 27% de 1140 dentes examinados. Muitos destes canais laterais, por apresentarem diâmetros diminutos, são obliterados durante os procedimentos de limpeza e modelagem do canal radicular e impossibilitando de serem selados adequadamente posteriormente. Isto se deve à terapia com pasta de hidróxido de cálcio previamente à obturação definitiva (Goldberg *et al.*, 2002), ou devido ao acúmulo de lama dentinária na superfície do canal dentinário (Ferraz *et al.*, 2001). Este fato justifica o uso de quelantes específicos para o cálcio (EDTA), promovendo desta forma a remoção da lama dentinária, expondo túbulos dentinários e entradas de canais laterais ao material obturador (Çalt & Serper, 1999; De Deus *et al.*, 2002).

Alguns estudos têm demonstrado falhas no tratamento endodôntico devido à complexidade do sistema de canais radiculares e presença de canais laterais (Goldberg *et al.*, 2002), e relacionam o sucesso e insucesso à obturação, ou não, respectivamente, destes canais (Nichols, 1963). Cerca de 60% dos fracassos endodônticos são causados, aparentemente, pela obturação incompleta da cavidade pulpar (Gutmann & Witherspoon, 2002), o que é diretamente influenciado pela escolha da técnica de obturação (a frio ou termoplastificada) (Schilder, 1967; Molven *et al.*, 2002), pelo tipo de cimento, e sua manipulação (Dow & Ingle, 1955; Pécora *et al.*, 2002), além do uso de substâncias quelantes ao final dos procedimentos de limpeza e modelagem (Guerisoli *et al.*, 2002; Torabinejad *et al.*, 2002).

A obturação hermética é necessária para prevenir a saída de irritantes pelo forame apical ou canais laterais, prevenindo-se a quebra da integridade do ligamento periodontal (Lifshitz *et al.*, 1983). Caso não se consiga uma obturação bem condensada e adaptada, o prognóstico pode se tornar desfavorável, por melhores que tenham sido as outras fases da terapia endodôntica (Basmadjian-Charles *et al.*, 2002).

Outro fator a ser considerado é a longevidade deste tratamento, que depende da estabilidade dimensional do material obturador por muitos anos. Com a degradação química (oxidação e perda de massa molar) deste material obturador, a estabilidade dimensional será comprometida e poderá ocorrer a perda do selamento apical, possibilitando a reinfecção local, gerando a necessidade do retratamento endodôntico. Este comprometimento apical poderá ocorrer associado ou não a quadro sintomático (Maniglia-Ferreira *et al.*, 2007).

Não há na literatura estudos *in vivo* que indiquem esta degradação do material obturador com o tempo, o que torna impossível ter parâmetros de longevidade do tratamento endodôntico. Ou seja, após quanto tempo devo fazer uma “revisão” dos tratamentos endodônticos para saber se existe alterações periapicais crônicas assintomáticas?

Além do tempo de tratamento (envelhecimento do material), outros fatores a serem considerados são: o armazenamento, diretamente influenciado pela luz, umidade e temperatura (Alam *et al.*, 2000), e a técnica de obturação utilizada, uma vez que as técnicas termoplastificadas utilizam calor, que pode ser excessivo, causando uma degradação precoce da guta-percha (Ivan *et al.*, 2003).

A técnica da condensação lateral a frio é, talvez, a mais usada na prática endodôntica, e que apresenta o menor grau de dificuldade (De Deus, 1992). No entanto, sua capacidade de ocupar os diferentes espaços internos do sistema de canais radiculares tem sido questionada (Gutmann & Witherspoon, 2002).

Em estudos laboratoriais comparativos entre a condensação lateral (técnica a frio) e técnicas que utilizam guta-percha aquecida (termoplastificadas), a

técnica da condensação lateral demonstrou os piores resultados (Gençoğlu *et al.*, 2002; Bowman & Baumgartner, 2002), pois foram notados espaços vazios, cones de guta-percha retorcidos na massa obturadora, com pouca capacidade de adaptação às paredes dentinárias (Weller *et al.*, 1997), menor quantidade de guta-percha (Wu *et al.*, 2002), além de apresentar maior espessura (De Deus *et al.*, 2003) e pior distribuição do cimento obturador no interior da cavidade pulpar (Wu *et al.*, 2000). Porém, não há na literatura nenhum trabalho clínico que comprove que as técnicas a frio proporcionam menor índice de sucesso clínico do que as técnicas que utilizam guta-percha termoplastificada. Toda a superioridade da qualidade de obturação utilizando-se guta-percha aquecida pode não ter relevância clínica. A mesma pode ser restrita apenas ao fato de permitir a visualização de casos clínicos mais elaborados e dignos de elogios quando visualizados radiograficamente.

A obturação em três dimensões foi mais bem entendida após o clássico trabalho de Schilder que, em 1967, demonstrou esta nova maneira de se buscar o selamento mais hermético, através do aquecimento e condensação da guta-percha. O autor demonstrou ainda a importância e necessidade de uma boa limpeza e modelagem, utilizando-se a manobra da patência foraminal, do sistema de canais radiculares para que fosse possível alcançar uma obturação tridimensional.

Na descrição do processo, Schilder (1967) relata que a guta-percha ao ser aquecida pela fonte de calor, (condensador aquecido em lâmpada à álcool), sofre plastificação entre 3 a 5 mm além do ponto de aquecimento. Após o aquecimento, deve-se seguir a condensação vertical, dinâmica esta, denominada de onda de condensação. A dinâmica de aquecimento e condensação deve terminar a 5 mm do ápice (Schilder, 1967). Só mais recentemente, Goodman *et al.* (1981) demonstraram que a guta-percha quando aquecida realmente sofre plastificação a 5 mm da fonte de calor.

Algumas modificações vêm sendo feitas ao longo do tempo na técnica de Schilder, como o uso de fontes de calor mais seguras (Touch and Heat e

System B), em substituição ao aquecimento através de condensadores em lâmpada à álcool. Essa última, por alcançar temperatura em torno de 321°C, inviabiliza o trabalho clínico com a guta-percha que se decompõe à 100°C (Marciano & Michalesco, 1989). Além disso, promove o aquecimento excessivo e indesejável do periodonto (Blum *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1998; Silver *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 1999).

Outro importante avanço foi idealizado por Buchanan (1996), utilizando pontas condensadoras com quatro conicidades diferentes (F, FM, M e ML). Ao serem acopladas à unidade System B, funcionam como fonte de calor e condensador, otimizando o tempo para a condensação vertical do terço apical. Esta técnica, chamada de Onda de Condensação, após se acionar a fonte de aquecimento das pontas condensadoras, faz-se simultaneamente o derretimento e condensação vertical em movimento único e contínuo até 4 a 5mm aquém do comprimento de trabalho. Esta técnica é tida como a evolução da técnica de Schilder (Schilder, 1967). A qualidade de obturação obtida é muito satisfatória, conseguindo-se obturar com grande freqüência canais laterais e acessórios.

Outras técnicas termoplastificadas também foram propostas e ganharam credibilidade frente aos endodontistas em todo o mundo. Dentre as propostas na literatura, as que mais se difundiram são: Híbrida de Tagger, Thermafil, Obtura e Microseal (Gutmann & Witherspoon, 2002). De um modo geral, as técnicas que utilizam aquecimento da guta-percha durante os procedimentos de obturação promovem melhor adaptação do material obturador às paredes do canal radicular. Este fato permite alcançar melhores resultados de selamento da cavidade pulpar (Lea *et al.*, 2005).

Os sistemas Thermafil, Obtura e Microseal são executados após aquecimento prévio da guta-percha, ou seja, a guta-percha é inserida no interior do sistema de canais radiculares já aquecida e plastificada. A técnica híbrida de Tagger (Tagger, 1984), da mesma forma que nas técnicas de Schilder e Onda de Condensação, o cone de guta-percha é aquecido no interior do canal radicular, sendo que este calor gerado é transmitido também ao periodonto. Porém, como

citado anteriormente, estudos têm demonstrado que uso de fontes controladas de calor não causam prejuízos ao ligamento periodontal (Lee *et al.*, 1998), diferentemente do uso de condensadores aquecidos em lâmpada à álcool, gerando danos ao ligamento (Blum *et al.*, 1997; Silver *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 1999) e ao material obturador, super-aquecendo a guta-percha (Marciano & Michaillesco, 1989).

A obturação do sistema de canais radiculares usando guta-percha termoplastificada através de uma seringa de pressão previamente aquecida a 160°C foi introduzida em 1977 (Yee *et al.*, 1977). As técnicas evoluíram e atualmente o sistema mais avançado é o Obtura II (Obtura Corporation, Penton, MI, EUA), onde uma fonte segura de calor aquece o bastão de guta-percha, a qual, após plastificação, é introduzida no interior do canal radicular através de agulhas delgadas de prata de calibre 20 ou 23, a uma temperatura que oscila entre 55°C e 60°C.

Em 1978, Johnson apresentou o protótipo do Sistema Thermafil® (Dentsply-Maillefer, Tulsa, OK, EUA) como uma abordagem inovadora para obturar sistema de canais radiculares, introduzindo em seu interior limas de aço inoxidável envolvidas com guta-percha, termoplastificada em lâmpada à álcool, em conjunto com cimento obturador. A técnica foi refinada e industrializada, sendo que atualmente o dispositivo central é de material plástico e a fonte de calor para pré-aquecer a guta-percha é segura e controlada, não causando alterações inadequadas no polímero guta-percha.

O sistema Microseal® (Analytic Endodontics, Glendora, CA, EUA), desenvolvido por John McSpadden faz associação de cones de guta-percha inseridos no interior do canal radicular, os quais são termoplastificados com auxílio de termocompactadores envoltos por guta-percha aquecida e plastificada (microflow) em fonte de calor segura (Lopes & Siqueira 2004).

Na área de odontologia o termo guta-percha é freqüentemente empregado para designar o material que compõe os cones/bastões, denominados de cones de guta-percha, ou simplesmente de guta-percha. Esse material, cuja

utilização foi introduzida por Bowman em 1867 (De Deus, 1992), é o material de escolha nas técnicas de obturação, independentemente se a técnica for a frio ou termoplastificada (Hauman & Love, 2003).

A guta-percha, na realidade, é apenas um dos componentes destes cones/bastões. Os outros componentes são: ZnO (óxido de zinco), sulfatos metálicos (BaSO_4) 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 principais são os inorgânicos (óxidos e sulfatos), contribuindo, em média, com 77% em massa. A segunda refere-se à contribuição da borracha guta-percha que, em geral, é de 20%. O restante é completado com componentes minoritários, que completam os componentes orgânicos, ceras/resinas (Friedman *et al.*, 1977; Marciano & Michalesco, 1989; Gurgel-Filho *et al.*, 2003; Maniglia-Ferreira *et al.* 2005).

Estudos associados aos cones de guta-percha já evidenciaram que estes apresentam pequena atividade antimicrobiana em função da presença do óxido de zinco em sua composição (Moorer & Genet, 1982a; Moorer & Genet, 1982b), além de apresentarem baixa toxicidade (Wolfson & Seltzer, 1975) e não interferirem em processos de reparos periapicais quando entram em contato com o tecido periodontal (Craig *et al.*, 1997; Sjögren *et al.*, 1998).

Quimicamente a guta-percha é um polímero orgânico natural, que pode ser obtido pela coagulação de látex de árvores de Sapotáceas do gênero *Palaquim*, existentes principalmente no arquipélago Malaio. Ele é derivado do monômero isopreno, polimerizado na posição 1,4. A guta-percha e a borracha natural apresentam a mesma unidade constitucional de repetição, mas diferem na posição dos grupamentos CH_2 , o que as torna isômeros. Na borracha natural, poli (1,4 *cis*-isopreno), os grupamentos CH_2 , através dos quais a cadeia polimérica é construída, estão localizados no mesmo lado em relação à dupla ligação. Na guta-percha, poli (1,4 *trans*-isopreno), os grupamentos CH_2 estão localizados em posição transversal. O isômero *trans* é mais linear e cristaliza mais facilmente,

consequentemente, a guta-percha é mais dura, mais quebradiça e menos elástica do que a borracha natural (isômero *cis*) (Nguyen, 1997).

O isômero *trans* pode se manifestar em duas fases cristalinas, alfa e beta, que diferem somente na configuração em relação à ligação simples CH₂-CH₂, tendo como diferença entre elas a temperatura em que o polímero se encontra. Na natureza, *in situ*, é mais encontrada na fase alfa, devido a não se encontrar misturada a outros componentes e esta forma ser mais estável. A outra fase chama-se beta, na qual 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 *et al.*, 1974a). 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. Na figura 1 estão esquematizadas as fórmulas químicas das fases alfa e beta do polímero guta-percha (*trans* 1,4- polisopreno).

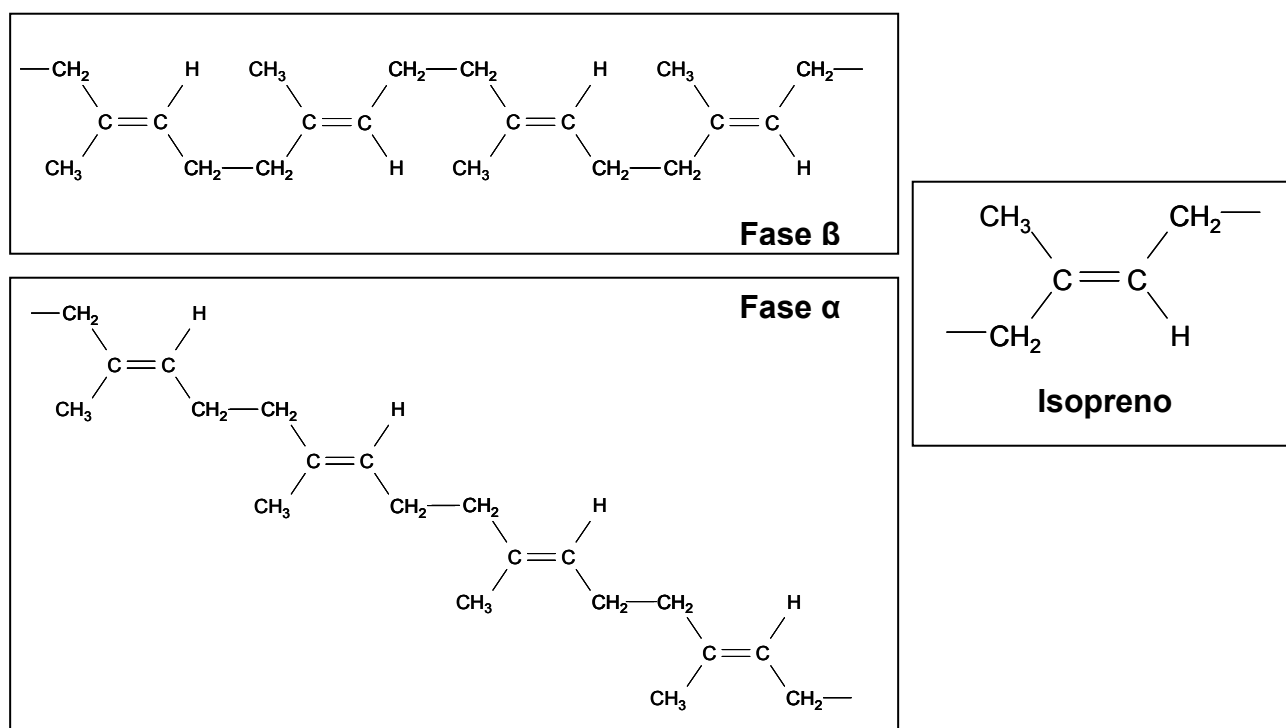


Figura 1- Unidade estrutural do polímero (isopreno) e fases alfa (α) e beta (β) do polímero guta-percha (*trans*- 1,4 polisopreno).

Na fase alfa, possui boa adesividade e baixa viscosidade, sendo que na fase beta apresenta-se rígida e nenhuma propriedade adesiva (Canalda-Sahli *et al.*, 1997; Schilder *et al.*, 1974a).

Os cones de guta-percha, após serem manipulados com componentes orgânicos e inorgânicos, encontram-se na fase beta (Schilder *et al.*, 1974a). Estes cones, juntamente com o cimento endodôntico, são empregados no preenchimento de todo o sistema de canais radiculares (Schilder *et al.*, 1974a; De Deus *et al.*, 2002). Com o tempo, estes cones vão se tornando ressecados, sofrendo alterações em suas propriedades químicas e físicas, e tornando-se mais quebradiços (Oliet & Sorin, 1977).

As temperaturas de transição de fase dependem muito da proporção entre material amorfo e cristalino, da pureza, massa molar do polímero, entre outros fatores (Schilder *et al.*, 1974a; Goodman *et al.*, 1974; Schilder *et al.*, 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 a fase alfa. Se resfriado de forma rotineira passa a fase beta (Gutmann & Witherspoon, 2002).

Quando formulado com os outros componentes (ZnO, BaSO₄ e graxa) para a fabricação do cone, observa-se variação nas suas temperaturas de transição, em razão das diferenças entre marcas comerciais (composições distintas). Nos cones, em geral com a guta-percha predominantemente na fase beta, a transformação para a fase alfa ocorre em temperaturas que variam de 42° a 49° C. Estes cones, com a guta na fase alfa, transformam-se em material amorfo quando submetidos à temperaturas mais elevadas (53° a 64 °C) (Goodman *et al.*, 1974; Reader *et al.*, 1993). É notado que quando o polímero atinge a fase amorfa, mesmo sendo resfriado lentamente (0,5°C/hora), o polímero perde sua característica *trans*, que é de apresentar duas fases cristalinas (beta e alfa).

Provavelmente a alteração estrutural o transforme em polímero *cis* (Combe & Cohen, 2001).

As transformações de fase do polímero guta-percha e dos cones com a temperatura estão sintetizadas no esquema abaixo:

- Forma cristalina 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

Transformações térmicas da guta-percha (Schilder *et al.*, 1974a; Combe *et al.*, 2001).

As principais aplicações da 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 *et al.*, 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).

Justificadamente há uma busca constante de técnicas que sejam seguras, previsíveis, eficazes, reversíveis e tridimensionais. Sabe-se que não existe uma técnica que contemple todos esses objetivos, porém algumas que utilizam a guta-percha aquecida são as mais eficazes em relação ao selamento apical e a capacidade de obturar em três dimensões (Marlin & Schilder, 1973; Oliet & Sorin, 1977; Moreno, 1977; Buchanan, 1996; Gurgel-Filho *et al.* 2006, Maniglia-Ferreira *et al.* 2007).

A eficiência da obturação tridimensional utilizando-se guta-percha aquecida depende de vários fatores, dentre os quais: i) qualidade do cone/bastão; ii) tipo da fonte de aquecimento; iii) temperatura de aquecimento; iv) tempo de aquecimento; v) profundidade da fonte de calor no interior do canal radicular; vi) propriedades do cimento endodôntico utilizado.

Apesar da importância dos outros fatores, um enfoque particular será dado à qualidade do cone/bastão, objeto do presente estudo. O que pôde ser extraído da literatura, tanto da área de Odontologia, quanto da de Química de polímeros, é que a qualidade do cone pode depender de fatores como: i) composição química do cone/bastão (Gurgel-Filho *et al.*, 2003); ii) tempo de fabricação do cone/bastão (Zuolo & Imura, 1998); iii) uniformidade da mistura dos componentes do cone/bastão; iv) teor do polímero guta-percha contido no cone/bastão (Goodman *et al.*, 1974); v) massa molar do polímero (Goodman *et al.*, 1974); vi) distribuição da massa molar (homogeneidade dos componentes ao longo de todo o cone). Não existem padrões de direcionamento e padronização das qualidades para a confecção industrial destes cones.

A composição química do cone/bastão, além de não ser especificada pelos fabricantes, tem sido pouco estudada (Friedman *et al.*, 1977; Zuolo & Imura, 1998). Os trabalhos de Friedman *et al.* (1977), Marciano & Michalesco (1989), e o de Gurgel-Filho *et al.* (2003) revelam que a composição dos cones varia muito com a marca comercial (Tabela 1).

Tabela 1- Intervalos de percentagens dos componentes químicos de cones de guta-percha.

Guta-percha (GP)	Cera/Resina	GP+Cera/Resina	BaSO ₄	ZnO	Referência
---	---	17,7 – 45,7	3,2 – 31,2	36,6 – 74,6	Marciano & Michalesco (1989) ^a
18,9 – 21,8	1,0 – 4,1	22,7 – 23,8	1,1 – 17,3	59,1 – 75,3	Friedman <i>et al.</i> (1977) ^b
14,5 – 20,4	1,2 – 3,1	15,7 – 22,4	0 – 11,4	66,5 – 84,3	Gurgel-Filho <i>et al.</i> (2003) ^c

^a 10 marcas comerciais estudadas (Hygienic, Mynol, Roeko, DeTrey, Becht, Septodont, Medico-Dentaire, IFKER, SPAD e Endoset).

^b 5 marcas comerciais estudadas (Premier, Mynol, Indian Head, Dent-O-Lux, Temptryte).

^c 5 marcas comerciais estudadas (Analytic, Konne, Obtura, Tanari, Dentsply).

Dos três trabalhos, com amostragem total de 20 marcas, pode-se verificar que a percentagem de guta-percha varia de 14,5% – 21,8%, enquanto que material orgânico total (guta-percha e ceras/resina) varia de 15,7% e 45,7%. A percentagem de óxido de zinco varia de 36,6% e 84,3% e o sulfato de bário entre 0% e 31,2%.

Essa não padronização na composição química dos cones de guta-percha pode ocasionar modificações em suas propriedades físicas como, contração volumétrica pós-aquecimento e menor capacidade de plastificação linear ao longo do cone (Brandrup *et al.*, 1999), além da possibilidade de poderem ser mais suscetíveis aos processos oxidativos de degradação, de forma direta com o aumento de componentes orgânicos (ceras/resinas e guta-percha).

Análises como: i) a degradação do material obturador, associando este fato ao uso de diferentes técnicas de obturação (técnicas a frio versus técnicas termoplastificadas); ii) degradação do material obturador com o tempo de tratamento, correlacionando a degradação do polímero guta-percha com a longevidade do tratamento endodôntico, são importantes para o conhecimento clínico, e que merecem ser estudadas, além de não serem encontrados registros na literatura, até o momento, que abordem estes parâmetros. Existem trabalhos demonstrando que os cones de guta-percha tornam-se quebradiços com o passar do tempo (Marciano & Michalesco 1989), mostrando-se que ocorre degradação parcial dos componentes quando estocados sob luz artificial (Johansson, 1980).

Entretanto, outros autores (Sorin *et al.*, 1979) afirmam que esta degradação parcial pode ser revertida através de leves alternâncias de calor e frio. Desta forma, o tempo de confecção e a luz, que possivelmente causam degradação da guta-percha podem ser combatidos através de manipulações controladas, devolvendo ao polímero as características da guta-percha alfa. O uso excessivo do calor durante os procedimentos de produção e execução das técnicas de obturação dos canais radiculares pode causar a degradação precoce do polímero (Ivan *et al.*, 2003). Recentemente trabalhos estão sugerindo que lesões persistentes estão associadas à possível degradação do material obturador

(Nair, 2006), e ainda, que existem espécies bacterianas, como a *Pseudomonas aeruginosa*, que utilizam o poliisopreno como substrato (Linós *et al.*, 2000).

Este fato despertou-nos para o desenvolvimento da linha de estudo em materiais obturadores, centralizando os estudos no polímero gutta-percha (análises química, térmica e degradação). Para isso foram realizados quatro experimentos distintos, separados em capítulos, que se encontram no apêndice: capítulo 1 (Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis); capítulo 2 (Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties); capítulo 3 (A preliminary analyzes of gutta-percha degradation after root-canal obturation with thermoplasticized techniques); capítulo 4 (Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment).

2. PROPOSIÇÃO

O presente trabalho teve como objetivos:

- 1- Analisar a composição química e comportamento térmico de cinco marcas de cones nacionais de guta-percha;
- 2- Analisar in vitro a degradação do polímero guta-percha após uso de técnicas e sistemas obturadores que utilizam o calor para plastificação da guta-percha;
- 3- Analisar in vivo a degradação do polímero guta-percha, através da colheita de material obturador de canais tratados endodonticamente em períodos variando entre 2 e 30 anos, com e sem presença de lesão periapical, indicados para retratamento endodôntico.

3.1. CAPÍTULO 1

TÍTULO:

Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis

PERIÓDICO ENVIADO

Brazilian Oral Research

CONDIÇÃO ATUAL

Artigo enviado para publicação, aceito em 14 de julho de 2005 e publicado no volume 19, número 3, paginas 193-7, ano 2005.

Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis

Cones nacionais de guta-percha. Parte I: composição química e análise por difração de raios-X

Cláudio Maniglia-Ferreira^{*}

João Batista Araújo Silva Jr^{**}

Regina Célia Monteiro de Paula^{***}

Judith Pessoa Andrade Feitosa^{***}

Douglas Giordani Negreiros Cortez^{****}

Alexandre Augusto Zaia^{*****}

Francisco José de Souza-Filho^{*****}

ABSTRACT: Eight nonstandardized gutta-percha points commercially available in Brazil (Konne, Tanari, Endopoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP and Dentsply FM) were analysed chemically and by X-ray diffraction, and their chemical compositions were compared. The organic fraction (gutta-percha polymer and wax/resin) of nonstandardized gutta-percha points was separated from the inorganic fraction (ZnO and BaSO₄) by dissolving in chloroform. The gutta-percha polymer was precipitated with acetone. The inorganic fraction was analysed by elemental microanalysis. Energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) and X-ray diffraction were employed to identify the chemical elements and compounds (barium sulphate and zinc oxide). The barium sulphate content was calculated from the percentage of sulphur from elemental microanalysis. All analyses were repeated three times. The means and standard deviations of the percentage by

^{*} Assistant Professor, Department of Endodontics, University of Fortaleza, UNIFOR.

^{**} MS, PhD in course, Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, UFC.

^{***} Adjunct Professor, Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, UFC.

^{****} MS, PhD in course, Department of Endodontics, Dental Faculty of Piracicaba, State University of Campinas, UNICAMP

^{*****} Adjunct Professor, Department of Endodontics, Dental Faculty of Piracicaba, State University of Campinas, UNICAMP

weight of gutta-percha in the points were: Konne (17.6 ± 0.30), Tanari (15.2 ± 0.30), Endopoint (16.7 ± 0.23), Odous (18.8 ± 0.20), Dentsply 0.04 (15.7 ± 0.17), Dentsply 0.06 (16.6 ± 0.17), Dentsply TP (21.6 ± 0.15) and Dentsply FM (16.3 ± 0.23). The means and standard deviations of the zinc oxide content were: Konne (79.9 ± 0.10), Tanari (81.9 ± 0.07), Endopoint (81.3 ± 0.40), Odous (79.7 ± 0.26), Dentsply 0.04 (77.9 ± 0.03), Dentsply 0.06 (78.2 ± 0.07), Dentsply TP (69.8 ± 0.19) and Dentsply FM (72.6 ± 0.70). The method utilized was appropriate to quantify gutta-percha, wax/resin, zinc oxide and barium sulphate. Cone brands without barium sulphate were found. An unusual high wax/resin percentage was detected in Dentsply FM ($p=0.0003$). Dentsply TP showed the highest gutta-percha percentage ($p=0.0003$).

DESCRIPTORS: gutta-percha, chemical composition, dental cone

RESUMO: Oito marcas de cones de guta-percha disponíveis no mercado brasileiro (Konne, Tanari, Endopoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP e Dentsply FM) foram analisadas quimicamente e por difração de raios-X, e suas composições comparadas. A porção orgânica (guta-percha e ceras/resinas) foi separada da porção inorgânica (ZnO e $BaSO_4$) através da dissolução em clorofórmio. O polímero guta-percha foi precipitado com adição de acetona. A fração inorgânica foi analisada por microanálise elementar. Microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração por raios-X foram utilizados para identificar os elementos e compostos ($BaSO_4$ e ZnO). A quantidade de sulfato de bário foi calculada através da porcentagem de enxofre detectada na microanálise elementar. Todas as análises foram executadas em triplicata. As médias e desvios padrões das porcentagens em peso de guta-percha nas diferentes marcas analisadas foram: Konne ($17,6 \pm 0,30$), Tanari ($15,2 \pm 0,30$), Endopoint ($16,7 \pm 0,23$), Odous ($18,8 \pm 0,20$), Dentsply 0.04 ($15,7 \pm 0,17$), Dentsply 0.06 ($16,6 \pm 0,17$), Dentsply TP ($21,6 \pm 0,15$) e Dentsply FM ($16,3 \pm 0,23$). As médias e desvios padrões das quantidades de óxido de zinco encontradas foram: Konne ($79,9 \pm 0,10$), Tanari ($81,9 \pm 0,07$), Endopoint ($81,3 \pm 0,40$), Odous ($79,7 \pm 0,26$),

Dentsply 0.04 ($77,9 \pm 0,03$), Dentsply 0.06 ($78,2 \pm 0,07$), Dentsply TP ($69,8 \pm 0,19$) and Dentsply FM ($72,6 \pm 0,70$). O método utilizado foi apropriado para quantificação dos componentes gutta-percha, ceras/resinas, óxido de zinco e sulfato de bário. Foram encontrados cones que não apresentaram sulfato de bário na composição. Foi detectada uma concentração exagerada de ceras/resinas no cone Dentsply FM ($p=0.0003$). O cone Dentsply TP apresentou a maior porcentagem de gutta-percha ($p=0.0003$).

DESCRITORES: gutta-percha, composição química, cones.

INTRODUCTION

The final objective of endodontic procedures should be the total cleaning, shaping and obturation of the root canal system^{13,14}. According to Schilder¹⁴ (1967), Gutmann, Witherspoon⁶ (2002) and De Deus *et al.*² (2002), gutta-percha is considered to be the best material for root canal filling, independent of the technique applied.

Gutta-percha polymer is a *trans*-1,4-polyisoprene, obtained from the coagulation of latex produced by trees of the Sapotaceae family and mainly derived from *Palaquium gutta* bail^{6,8}. It was first introduced to the Royal Asiatic Society of England in 1843 by Sir Jose d'Almeida and was introduced into dentistry in the late 1800s. It occurs naturally and is harder, more brittle, and less elastic than natural rubber¹⁵.

Gutta-percha is rigid at room temperature, becomes pliable at 25-30°C, softens at 60°C, and melts at 100°C with partial decomposition¹. It is a hydrocarbon and is soluble in chloroform, eucalyptone, carbon disulphide, benzene and xylem. When exposed to light and air, gutta-percha undergoes degradative oxidation and becomes brittle⁴. The crystalline phase appears in two forms: 1) the alpha phase and 2) the beta phase. The forms differ only in the molecular repeat distance and single carbon-bond configuration^{13,14,15}.

Brittleness, stiffness, tensile strength, and radiopacity have been shown to depend primarily on the proportions of organic (gutta-percha polymer and wax/resins) and inorganic (zinc oxide and metal sulphates) components³. Zinc oxide is also responsible for antibacterial activity of gutta-percha points¹¹. The particular percentages of components vary according to the manufacturer. It is evident that since the cones differ in their composition, they may differ in their physical properties and even in their biological effect¹⁷.

Friedman *et al.*⁴ (1977) have found that, the points composition are approximately 18 to 22% in gutta-percha polymer, 59 to 75% in zinc oxide and 1.1 to 17.2% in barium sulphate. Marciano, Michaillesco⁹ (1989) have reported lower ZnO content (36.6%) and higher BaSO₄ content (31.2%). Recently, Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003) have reported the absence of barium sulphate in the composition of three dental gutta-percha brands manufactured in Brazil. (Konne, Tanari and Dentsply FM), which was never seen in the literature.

The purpose of the present study was to determine the chemical composition of eight brazilian commercially available nonstandardized gutta-percha cones: Konne, Tanari, Endpoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP and Dentsply FM.

MATERIAL AND METHODS

The gutta-percha contained in eight different dental gutta-percha cones commercially available was analysed. Gutta-percha brands, expiry date and lot number are respectively: Konne, Dec/2005 (no lot number); Tanari, Oct/2007 (001003G), Endpoint, Jan/2007 (005); Odous, May/2005 (05); Dentsply 0.04 Nov/2006 (10701); Dentsply 0.06, Nov/2006 (11106); Dentsply TP Nov/2006 (8799); Dentsply FM Jun/2006 (2828). All samples were analysed before the cone manufactures established expiry date.

For the commercial points, in order to separate gutta-percha point components, the procedure described by Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003) was followed: 1g of commercial gutta-percha points was dissolved in 10 mL of chloroform (24

hours/300 rpm). The resulting solution was then centrifuged for 15 minutes at 6000 rpm. This permits separation of a solid phase (inorganic components – zinc oxide and metal sulphates) from the supernatant (organic components – gutta-percha, resins and waxes) remaining in solution.

As gutta-percha has a low dissolving rate and, in general, undergoes a slow dissolving process¹⁶, the samples were placed in contact with 10 mL of chloroform for 24 h prior to centrifuging. The gutta-percha polymer, insoluble in acetone, was coagulated by adding this solvent and weighing after total solvent evaporation. The mass of soluble material in acetone (wax/resin) was determined after solvent evaporation.

The organic fraction (gutta-percha polymer and wax/resin) was determined using the procedure described by Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003). The barium sulphate content was determined from the sulphur percentage (elemental microanalysis) using equation 1. Zinc oxide content was calculated using equation 2 when the specimen contained sulphur, or by equation 3 if it did not.

$$(1) \text{BaSO}_4\% = \text{S}\% \times (\text{BaSO}_4 \text{ molar mass})/(\text{S atomic mass}) = \text{S}\% \times 7.28$$

$$(2) \text{ZnO}\% = 100\% - (\text{gutta-percha polymer}\% + \text{wax/resin}\% + \text{BaSO}_4\%)$$

$$(3) \text{ZnO}\% = 100\% - (\text{gutta-percha polymer}\% + \text{wax/resin}\%)$$

Energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) was utilised to establish qualitatively the presence of chemical elements in the samples. The analysis was carried out on sections of all eight brands mounted on aluminium stubs and carbon coated. A DSM-940A scanning electron microscope (Carl Zeiss, Jena, Germany) with Link System 3.34 Series 300 with Si (Li) detector was used for the analysis. The sections were analysed at X 1000 magnifications.

The apparatus used for the X-ray diffraction analysis was a Philips MDR Pro (Eindhoven, Holland) operating at 40kV and 20mA using a copper tube. The equipment was calibrated to give 10^2 cps. Each specimen was observed separately and compared with the X-ray diffraction pattern of zinc oxide and barium sulphate to verify the presence of these two compounds.

The quantitative determination of carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur chemical elements in the samples was carried out in a CHNS/O Carlo Erba microanalyser, model 1110 (Rodano, Italy) with combustion at 1000°C in oxygen atmosphere. A thermal conductivity detector was employed. All the analyses were repeated three times for each material.

RESULTS

The results of chemical assay with respect to organic and inorganic fractions of the eight nonstandardized gutta-percha cones are shown in table 1. The data obtained were statistically evaluated using the Kruskal-Wallis test (SPSS 12.0) at the significance level of $p=0.05$.

TABLE 1 - Mean and standard deviation (SD) of percentage weights of organic and inorganic fractions from chemical assay of gutta-percha cones.

Gutta-percha cone	Organic fraction (mean $\pm$ SD)	Inorganic fraction (mean $\pm$ SD)
Konne	20.1 $\pm$ 0.30	79.9 $\pm$ 0.10
Tanari	18.1 $\pm$ 0.30	81.9 $\pm$ 0.07
Endpoint	18.7 $\pm$ 0.23	81.3 $\pm$ 0.40
Odous	20.3 $\pm$ 0.20	79.7 $\pm$ 0.26
Dentsply 0.04	18.8 $\pm$ 0.17	81.2 $\pm$ 0.03
Dentsply 0.06	19.0 $\pm$ 0.17	81.1 $\pm$ 0.07
Dentsply TP	25.6 $\pm$ 0.15	74.4 $\pm$ 0.19
Dentsply FM	26.7 $\pm$ 0.53	73.3 $\pm$ 0.70

The data of gutta-percha revealed that the values varying between 15.2% - 21.6%. There was no statistical difference between: Konne, Endpoint,

Odous and Dentsply 0.06 ($p=0.2987$); and Tanari and Dentsply 0.04 ($p=0.6033$). Dentsply TP showed the highest percentage of gutta-percha followed by: i) Dentsply FM ($p=0.0377$); ii) Konne, Endpoint, Odous and Dentsply 0.04 ($p=0.0094$); iii) Tanari and Dentsply 0.04 ($p=0.0003$).

Dentsply FM showed the highest percentage of wax/resin (10.4%) ($p=0.0003$). Between the others gutta-percha cones no statistically differences were found for wax/resin percentage.

The qualitative presence of BaSO_4 and ZnO was determined in an X-ray diffraction, associated with the presence and absence of BaSO_4 , respectively. The energy-dispersive X-ray microanalysis showed all the elements presented, such as barium, in all gutta-percha cones studied.

TABLE 2 – Composition of some Brazilian gutta-percha cones (%).

Gutta-percha cone	Gutta-percha (mean $\pm$ SD)	Wax / Resin (mean $\pm$ SD)	Barium sulphate (mean $\pm$ SD)	Zinc oxide (mean $\pm$ SD)
Konne	17.6 $\pm$ 0.30	2.5 $\pm$ 0.40	0	79.9 $\pm$ 0.10
Tanari	15.2 $\pm$ 0.30	2.9 $\pm$ 0.13	0	81.9 $\pm$ 0.07
Endpoint	16.7 $\pm$ 0.23	2.0 $\pm$ 0.37	0	81.3 $\pm$ 0.40
Odous	18.8 $\pm$ 0.20	1.5 $\pm$ 0.13	0	79.7 $\pm$ 0.26
Dentsply 0.04	15.7 $\pm$ 0.17	3.1 $\pm$ 0.20	3.3 $\pm$ 0.2	77.9 $\pm$ 0.03
Dentsply 0.06	16.6 $\pm$ 0.17	2.4 $\pm$ 0.10	2.8 $\pm$ 0.6	78.2 $\pm$ 0.07
Dentsply TP	21.6 $\pm$ 0.15	4.0 $\pm$ 0.36	4.7 $\pm$ 0.3	69.8 $\pm$ 0.19
Dentsply FM	16.3 $\pm$ 0.23	10.4 $\pm$ 0.11	1.4 $\pm$ 0.0	72.6 $\pm$ 0.70

Elemental microanalysis shows the presence of carbon, hydrogen and nitrogen in all specimens. This analysis quantifies these components. The final composition of eight gutta-percha cones is shown in table 2. In table 3, the data

obtained from the present study are compared with results of Friedman *et al.*⁴ (1977), Marciano, Michalesco⁸ (1989) and Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003).

TABLE 3 - Comparison between ranges of component percentage of gutta-percha cones obtained from different authors and brands

Gutta-percha	Wax/resin	Organic fraction	BaSO ₄	ZnO	Inorganic fraction	Reference
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 <i>et al.</i> ³ (1977) ^a
---	---	17.7 – 45.7	3.2 – 31.2	36.6 – 74.6	54.3 – 82.3	Marciano, Michalesco ⁶ (1989) ^b
14.5 – 20.4	1.2 – 3.1	15.7 – 22.4	0 – 11.4	66.5 – 84.3	77.6 – 84.3	Gurgel-Filho <i>et al.</i> ⁵ (2003) ^c
15.2 – 21.6	1.5 – 10.4	18.1 – 26.7	0 – 4.6	69.8 – 81.9	73.3 – 81.9	This work ^d

^a Five commercial brands were studied (Premier, Mynol, Indian Head, Dent-O-Lux, Tempbyte).;

^b Ten commercial brands were studied (Hygienic, Mynol, Roeko, Detrey, Becht, Septodont, Medico-Dentaire, IFKER, SPAD, Endoset);

^c Five commercial brands were studied (Analytic, Konne, Obtura, Tanari, Dentsply);

^d Eight commercial brands were studied (Konne, Tanari, Endopoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP and Dentsply FM).

DISCUSSION

The root canal system contains lateral canals that communicate with the periodontal tissue in the furcation or at the apex³. Every exit from the root canal is to be regarded as a possible route for decomposition products where there is a necrotic pulp⁷. The tendency for apical/periodontal lesions of endodontic origin to heal depends upon a number of factors, including complete filling of the root canal system in three dimensions. An ideal technique to accomplish this was presented in 1967 by Schilder¹⁴, showing that is possible to produce a three-dimensional bioinert root canal filling by heating a gutta-percha point within the canal¹⁴.

Gutta-percha cones are commercially available and are in fact composed of barium sulphate, zinc oxide, waxes, resins and gutta-percha^{9,10}. These different components are combined in various quantities for the different commercial brands¹⁰.

The constituents of eight Brazilian gutta-percha cones were identified by qualitative chemical analysis and their relative percentages were determined. The chemical structures of resins and/or waxes presented were not analysed. The results obtained from these experiments showed heterogeneity among different brands of dental gutta-percha cones.

The X-ray microanalysis and elemental microanalysis provide an overview of the elemental composition of the gutta-percha points. Elemental microanalysis is the most popular technique to quantify Sulphur content. While these methods, as used in the present study, provide qualitative data, assumptions from the results may be made on the relative contents. Zinc was universally present in large amounts, reflecting the fact that zinc oxide is the main ingredient in these points, according to many studies^{4,5,6,9}.

The composition of Tanari determined here (gutta-percha 15.2%, wax/resin 2.9%, zinc oxide 81.9%) are very similar to that reported by Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003): 15.6; 2.4 and 82.0% respectively. This indicates that no composition change was introduced by manufacturer recently. However, Konne and Dentsply composition are different from the previous analysis. The content of gutta-percha in Konne reported in the literature, for example, was $18.9 \pm 0.30\%$, different from that determined here ($17.6 \pm 0.30\%$). It confirms the change in Konne composition. Dentsply FM comparison shows that actually the barium sulphate is present in the chemical composition.

The range of components according to Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003), Friedman *et al.*⁴ (1977), and Marciano, Michailenco⁸ (1989) is 14.5 to 21.8 % in gutta-percha, 1.0 to 4.1% in wax/resin, 0 to 31.2% in barium sulphate and 36.6 to 84.3% in zinc oxide (table 3). The content of gutta-percha, BaSO₄, and ZnO in the Brazilian brands, determined in the present work, are in the range reported by those authors. The greatest difference observed is the wax/resin content observed in Dentsply FM (10.4%) much higher than the upper value determined before (4.1%). The unusual absence of BaSO₄, reported by Gurgel-Filho *et al.*⁵ (2003) for

some Brazilian brands is now observed from four brands (Konne, Tanari, Endpoint and Odous). This behaviour is no more unusual.

In the early 1970's, the ideal semisolid root canal filling material should possess the proper combination of flexibility and rigidity to permit the negotiation of almost any root canal, regardless of its anatomic characteristics⁴. Later, advanced methods based on three-dimensional data acquisition became available for the description of canal geometry and possible changes during cleaning and shaping procedures¹².

Schilder¹⁴ (1967) introduced the concept of cleaning and shaping. Most obturation problems are really problems of cleaning and shaping. Actually, the endodontist can develop a continuously tapering conical form in the root canal preparation within the regular dentine walls. This fact permits the use of gutta-percha cones having an ideal composition, avoiding the high percentage of inorganic fraction to make the cones rigid, and making the three dimensional root canal system obturation easy using thermoplastic techniques.

The chemical compositions of gutta-percha points vary according to manufacturer, especially in the proportions of gutta-percha and zinc oxide. This may lead to variations in brittleness, stiffness, tensile strength, and radiopacity^{4,6}, and also in flow, plasticity, elongation, inherent tension force, and thermal behaviour^{4,6,17}.

The cone became more rigid with high concentration of inorganic components and low percentage of gutta-percha¹³ making the conventional filling technique easier (lateral condensation). Gutta-percha cones should present at least 17% of gutta-percha and no more than 3% of wax/resin (Dentsply FM e Dentsply TP, 10.4±0.11 e 4.0±0.36 respectively), permitting a good thermal behaviour during warm root canal filling. Barium sulphate and Zinc oxide provide radiopacity¹⁵.

Other studies have been undertaken, seeking to correlate physical properties, chemical composition and clinical behaviour (microleakage) to the different brands of gutta-percha cones readily available to the clinician.

CONCLUSIONS

This paper showed that: the method utilized was appropriate to quantify gutta-percha, wax/resin, zinc oxide and barium sulphate. Cone brands without barium sulphate were found (Konne, Tanari, Endopoint and Odous). The gutta-percha and zinc oxide contents from 15.2% to 21.6% and 72.6% and 81.9%, respectively. An unusual high wax/resin percentage was detected in one brand (Dentsply FM). Dentsply TP showed the highest gutta-percha percentage.

REFERENCES

1. Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE, Kinneary J. Merck index 12nd ed. New Jersey: Merck & Co. Inc.; 1996.
2. De Deus GA, Gurgel-Filho ED, Maniglia-Ferreira C, Coutinho-Filho T. Penetração intradentinária de quatro cimentos endodônticos. *Pesq Odontol Bras* 2002;16:332-6.
3. De Deus QD. Frequency, location and direction of the accessory canals. *J Endod* 1975;1:361-6.
4. Friedman CE, Sandrick JL, Heuer MA, Rapp GW. Composition and physical properties of gutta-percha endodontics filling materials. *J Endod* 1977; 3:304-8.
5. Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Teixeira FB, de Paula RCM, Araújo Silva JR JB, Souza-Filho FJ. Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone. *Int Endod J* 2003;36:302-7.
6. Gutmann JL, Witherspoon DE. Obturation of the cleaned and shaped root canal system. *In: Cohen S, Burns RC, ed. Pathways of the pulp. 8th ed. St Louis: Mosby; 2002. p. 293-364.*
7. Love RM. *Enterococcus faecalis* – a mechanism for its role in endodontic failure. *Int Endod J* 2001;34:399-405.
8. Marciano J, Michailenco PM, Abadie JM. Stereochemical structure characterization of dental gutta-percha. *J Endod* 1993;19:31-4.

9. Marciano J, Michalesco PM. Dental gutta-percha: chemical composition, X-ray identification, enthalpic studies and clinical implications. *J Endod* 1989;15:149-53.
10. Möller B, Ørstavik D. Chemical and energy-dispersive X-ray analyses of gutta-percha points. *J Endod* 1984;10:413-6.
11. Moorer WR, Genet JM. Antibacterial activity of gutta-percha cones attributed to the zinc oxide components. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 1982;53:508-17.
12. Peters OA. Current challenges and concepts in the preparation of root canal systems: a review. *J Endod* 2004;30:559-67.
13. Schilder H, Goodman A, Aldrich W. The thermomechanical properties of gutta-percha. III. Determination of phase transition temperatures for gutta-percha. *Oral Surg* 1974;38:109-14.
14. Schilder H. Filling root canals in three dimensions. *Dent Clin North Am* 1967;11:723-44.
15. Spångberg LSW. Instruments, materials, and devices. *In*: Cohen S, Burns RC, ed. *Pathways of the pulp*. 8th ed. St Louis: Mosby; 2002. p. 521-72.
16. Stevens MP. *Polymer chemistry, an introduction*. 1st ed. New York: Oxford University Press; 1999.
17. Tagger M, Gold A. Flow of various brands of gutta-percha cones under in vitro thermomechanical compaction. *J Endod* 1988;14:115-20.

3.2. CAPÍTULO 2

TÍTULO:

Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties

PERIÓDICO ENVIADO

Brazilian Oral Research

CONDIÇÃO ATUAL

Artigo enviado para publicação, aceito em 19 de outubro de 2006 e publicado no volume 21, número 1, paginas 29-34, ano 2007.

Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties***Cones nacionais de gutta-percha. Parte II: propriedades térmicas***Cláudio Maniglia-Ferreira^{*}Eduardo Diogo Gurgel-Filho^{*}João Batista Araújo Silva Jr^{**}Regina Célia Monteiro de Paula^{***}Judith Pessoa Andrade Feitosa^{***}Brenda Paula Figueiredo de Almeida Gomes^{****}Francisco José de Souza-Filho^{****}

ABSTRACT: This study was undertaken to explore the effect of heating on materials, analyzing the occurrence of endothermic peaks corresponding to the transformation that occurs in the crystalline structure of the polymer during thermal manipulation. This study also seeks to determine the temperature at which these peaks occur, causing a transformation from the β - to the α -form, and from the α - to amorphous phase. Eight nonstandardized gutta-percha points commercially available in Brazil (Konne, Tanari, Endopoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP, Dentsply FM) and pure gutta-percha were analysed using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). The majority of the products showed thermal behaviour typical of β -gutta-percha, with two endothermic peaks, except Dentsply 0.04 and Dentsply 0.06, exhibiting two crystalline transformations upon heating from ambient temperature to 130°, on reheating fewer endothermic peaks were presented. It was concluded that heating

^{*} MS, PhD, Department of Endodontics, University of Fortaleza, UNIFOR.

^{**} MS, PhD in course, Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, UFC.

^{***} Adjunct Professor, Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, UFC.

^{****} Adjunct Professor, Department of Endodontics, Dental Faculty of Piracicaba, State University of Campinas, UNICAMP

dental gutta-percha to 130°C causes permanent physical changes to its chemical and polymer structures.

DESCRIPTORS: Endodontics, Gutta-percha, Thermal properties.

RESUMO: Este estudo teve como objetivo analisar, através da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), os efeitos do aquecimento sobre o polímero gutta-percha, bem como explorar a ocorrência de picos endotérmicos, os quais correspondem às transformações cristalinas do polímero gutta-percha, o que é traduzido em transições de fases (fase β para α e fase α para amorfa). Foram utilizadas 8 marcas comerciais de cones de gutta-percha não-estandardizados disponíveis no mercado brasileiro (Konne, Tanari, Endopoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP, Dentsply FM), além da gutta-percha pura (controle). As temperaturas de transição foram determinadas e analisadas. Com exceção das amostras Dentsply 0,04 e Dentsply 0,06, todas as demais apresentaram duas transformações cristalinas de fase quando submetidas ao aquecimento da temperatura ambiente até 130°C, comportamento típico de gutta-percha em fase β . Ao serem resfriadas e reaquecidas, poucas amostras apresentaram dois picos endotérmicos. É possível concluir que o aquecimento a 130°C causa danos na estrutura química do polímero gutta-percha, o qual altera de forma definitiva suas propriedades físicas.

DESCRITORES: Endodontia, Gutta-percha, Propriedades térmicas.

INTRODUCTION

According to Gutmann, Witherspoon⁷ (2002), one of the most important criteria for success in endodontics is the tridimensional stability of the root canal filling material. Since Schilder¹⁵ (1967) introduced the warm vertical condensation technique, a number of clinical placement techniques involving warm gutta-percha have been developed.

Gutta-percha polymer is a *trans*-1,4-polyisoprene, obtained from the coagulation of latex produced by trees of the Sapotaceae family and mainly

derived from *Palaquium gutta* bail^{7,11}. The crystalline phase appears in two forms: 1) the alpha phase and 2) the beta phase. Transformation occurs in the crystalline structure of the polymer during thermal manipulation which takes place going from the β - to the α -form, and from the α - to amorphous phase⁶. The forms differ only in their molecular repeat distance and in their single-bond form^{16,17}.

Some studies have related the thermal properties of dental gutta-percha^{10,16,20}, and shown that changes in its crystallographic form may lead to irreversible volumetric behaviour³.

In general, the composition of dental gutta-percha has been shown to be approximately 18 to 22% gutta-percha polymer and 37 to 75% zinc oxide⁹. The particular component percentages vary according to the manufacturer^{8,9,18}. It is evident that since the cones differ in their composition, they may differ in their physical properties, thermal behaviour¹⁶, and even in regard to their biological effect¹⁹.

The purpose of this study was to test, using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA), pure gutta-percha and eight commercially available nonstandardized gutta-percha cones (Konne, Tanari, Endpoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP and Dentsply FM), and to determine whether there are significant differences in their thermal behaviours.

MATERIALS AND METHODS

Analysis was performed on the gutta-percha of eight different dental gutta-percha cones commercially available as listed in table 1. All samples were analysed before their expiry date. All the analyses undertaken were repeated twice for all materials.

The measurements were carried out using two thermal analyses: TGA - Thermogravimetry Analysis (TGA) (Shimadzu TGA-050, Shimadzu Corporation, Japan), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) (Shimadzu DSC-50, Shimadzu Corporation, Japan), the calibration of each measurement technique

was checked using a calcium oxalate standard. For each material, duplicate samples between 40 and 50 mg were analysed using 25 mg alumina as the reference material³.

The principle involved is that when a material is heated and undergoes a physical change, such as fusion or transitional crystallization, from one form into another absorbs or generates heat¹⁰. The differential scanning calorimetry is constructed to measure the enthalpic energy of these transformations. The material is kept steady at the same temperature by cooling or heating it, under computer control. When a physical change occurs in the test material (endothermic or exothermic reaction), the apparatus equalizes the temperature to that of the control. This three-unit apparatus consists of heating, control, and recording systems¹⁰.

TABLE 1- Dental gutta-percha cones nonstandardized selected for study

Gutta-percha cone	Manufacturer / supplier	Lot number	Expiry date
Konne	Konne Ind. e Com. de Mat. Odontol., Belo Horizonte, MG, Brazil	01-05	Jan/2008
Tanari	Tanariman Ind. Ltda, Macapuru, AM, Brazil	001003G	Oct/2007
Endpoint	Endpoints Indústria e Comércio Ltda, Paraíba do Sul, RJ, Brazil	005	Jan/2007
Odous	Odous Industrial e Comercial Ltda, Belo Horizonte, MG, Brazil	09	May/2006
Dentsply 0.04	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	10701	Nov/2006
Dentsply 0.06	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	11106	Nov/2006
Dentsply TP	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	8799	Nov/2006
Dentsply FM	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	38679	Abr/2007

Samples were heated in the analyser to determine the occurrence of endothermic peaks. The transformation temperatures of dental gutta-percha compounds were determined to be 42 to 49°C for the β - to α -form, and 53 to 59°C for the α - to amorphous form¹⁶.

All specimens were heated from room temperature to 70° at a rate of 1°C/min, during which time the endothermic peaks were recorded. This was followed by rapid heating to 130°C. The specimens were then rapidly cooled to room temperature and heated again to 70°C at a rate of 1°C/min, during which time the endothermic peaks were recorded once more. Simultaneously, thermogravimetric analysis was carried out to determine the weight loss, if any, during the heat cycles³. This analysis consists in the elimination of the organic compounds presented in the analysed material, verifying its degradation behaviour toward the heat treatment¹⁷.

Statistical analysis

The TGA data collected for each sample were entered into a spreadsheet and analyzed statistically using SPSS for Windows (SPSS Inc., Chicago, Ill, USA). The Kruskal-Wallis test was used to compare the percentage of the remaining weight of inorganic compounds found in each gutta-percha brand after heat cycles (table 2).

The DSC analyses indicate only the presence and the temperature of endothermic peaks of the gutta-percha polymer, which occur in between 40°C and 60°C, demonstrating the profile of its thermal behavior and indicating the phase in which the polymer is (α , β or amorphous), therefore making the statistical analyses, in this case, unapplied.

RESULTS

The experimental data are presented in Table 2. Good agreement was found for temperature peaks between replicate specimens. Typical differential thermal analysis plots are shown in Figures 1A and 1B. Dentsply 0.04 and Dentsply 0.06 presented only one endothermic peak from the first run, showing that these materials are different from the others studied in this work.

TABLE 2- Temperatures (°C) at which endothermic peaks occurred (DSC analysis – run 1 and run 2) and remaining weight (%) after heat cycles (inorganic components – TGA analysis).

Gutta-percha brands	DSC run 1		DSC run 2		TGA
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	
Pure gutta-percha	51.5	62.1	50.9	61.1	---
Konne	51.7	61.1	51.8	---	79.71
Tanari	50.7	59.9	51.3	---	81.52
Endpoint	51.5	60.5	60.8	---	79.82
Odous	51.3	60.9	51.6	60.3	81.10
Dentsply 04	---	62.3	---	61.8	79.88
Dentsply 06	---	61.7	---	61.7	81.58
Dentsply TP	48.6	61.0	50.0	---	69.71
Dentsply FM	55.7	60.0	50.0	60.2	69.69

The statistical analyses of the obtained data from TGA indicated that dentsply TP and dentsply FM brands showed the lowest percentages of inorganic compounds ($p < 0.01$). Konne, Endpoints and Dentsply 0.04 brands showed superior results of that Dentsply FM and Dentsply TP ($p < 0.01$) but inferior to the results obtained for Tanari, Odous and Dentsply 0.06 brands ($p < 0.05$) whose percentages of inorganic compounds were the highest among all brands.

TGA (Figure 2) showed that no material had a measurable weight loss under the conditions of these experiments (Table 2).

FIGURE 1- DSC showing two typical endothermic peaks (51.7°C and 61.1°C) (Figure 1-A), indicating that it was a β material (Konne). Figure 1-B showing only one endothermic peak (51.8°C) after reheating.

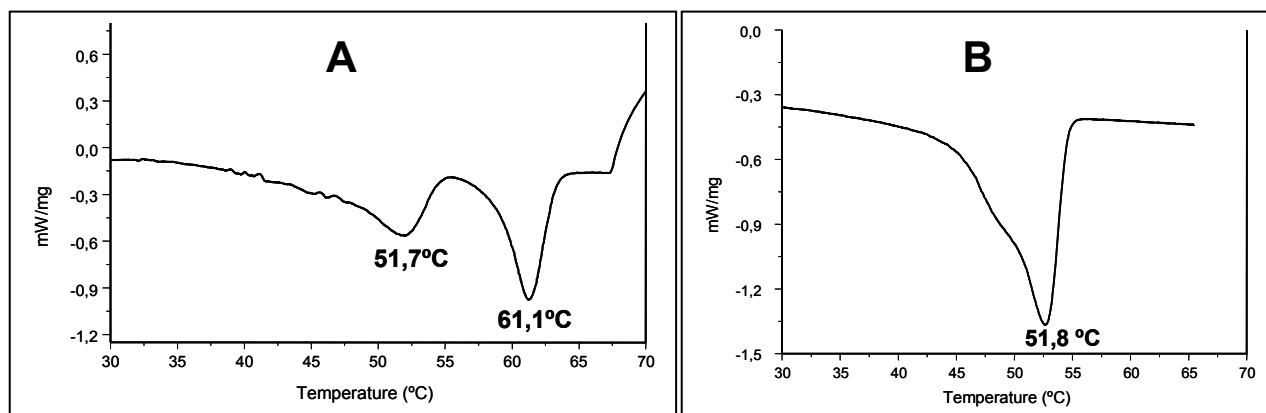
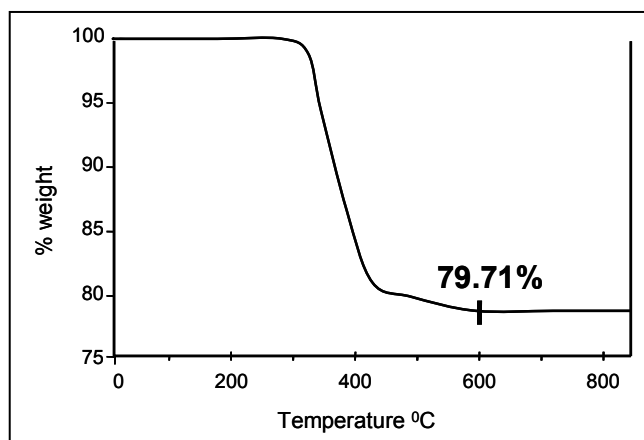


FIGURE 2- Thermogravimetric analyse determining the weight loss (organic fraction) during the heat cycle (gutta-percha cone Konne).



DISCUSSION

The objective of root canal filling procedures should be the total three dimensional filling of the root canal system, a space whose parameters vary infinitely from root to root^{15,18}. Obturation with gutta-percha and sealer during the

first appointment, after cleaning and shaping with anti-septic solution associated to EDTA (remove smear layer)⁴ also deprives the remaining microorganisms of their nutrition and leaves them no space to multiply to sufficient numbers to cause or maintain disease¹⁴.

Chemically pure gutta-percha exists in two distinctly different crystalline forms (alpha and beta) that can be converted from one to the other. The raw materials for the α -form are derived directly from the tree. If it is cooled at a rate of more than 0.5°C/hour, the β -form results⁵. Most commercial gutta-percha, however, is in the β -crystalline form. There are few physical property differences between the two forms, merely a difference in the crystalline lattice related to the different rates of cooling from the molten form. The α dental form of gutta-percha has a melting point of 64°C⁵. This form, widely used in making gutta-percha points, is more flexible.

The dental gutta-percha underwent the expected beta to alpha and alpha to amorphous transitions when subjected to thermal testing¹⁶.

In the present work, except for Dentsply 0.04 and Dentsply 0.06, all the specimens (table 1) showed two typical endothermic peaks in the first cycle (Figure 1A), indicating that they are composed of β -form materials. These data agreed with the results obtained from Combe *et al.*³ (2001). For these products, in the second run, only Odous and Detsply FM presented two peaks. For some specimens, first peaks occurred at a temperature higher than 53.1°C, agreeing with Combe *et al.*³ (2001). Correlations between composition (percentage of gutta-percha – TGA) and thermal behaviour were not found, agreeing with the finds of Marciano, Michailesco¹⁰ (1989).

The behaviours of Dentsply 0.04 and Dentsply 0.06 were different, like the *cis* polymer, showing that these specimens had either been manufactured using synthetic gutta-percha or at the moment of the manufacturing, the temperature used to make the cones was so high that the gutta-percha was transformed into its amorphous phase or *cis*-1,4 polyisoprene⁸.

Differential scanning calorimetry allowed estimates of the thermal range for plastifying gutta-percha cones that was determined to be approximately between 40°C and 60°C¹⁰. In endodontic therapy, dental gutta-percha is plastified by a heat carrier or by thermomechanical compaction, which if used improperly may cause partial decomposition if the heat generated exceeds 100°C, according to the Merck index¹. Root canal filling techniques must use temperature control (between 53°C and 59°C) permitting the β -phase gutta-percha to change into α -phase, avoiding the gutta-percha amorphous-phase.

Our differential scanning calorimetry results indicated that gutta-percha in β -phase begins the α -phase change when heat reaches the temperature range of 48.6°C – 55.7°C and that the α -phase material changes to amorphous phase when heated between 60°C – 62°C, agreeing with Schilder *et al.*¹⁶ (1974). A new heating cycle after cooling for Konne, Tanari, Endpoint and Dentsply TP, showed results that could indicate that either amorphous gutta-percha gets crystallized into α -phase and does not return to β -phase, or the gutta-percha polymer has its chemical structure changed in such a way that it becomes *cis*-1,4 polyisoprene⁸, which is characterized by one endothermic peak when submitted to any thermal cycling, like Dentsply 0.04 and Dentsply 0.06. Only Odous and Dentsply FM demonstrated two endothermic peaks in a second heating cycle, indicating that the amorphous-phase crystallizes into α -phase then crystallizes to β -phase. On the other hand, a typical cycle up to 130°C caused changes in the behaviour of the material.

Reheating showed fewer endothermic peaks, in accordance with Combe *et al.*³ (2001). This cycle could break the chain of covalently bonded atoms⁵, changing the molecular structure of the gutta-percha polymer and its characteristics when submitted to a heating cycle². This bonding, along with the natural physical entanglement of the long chains, produces unique and interesting properties in the bulk specimen^{3,5,20}.

The nature and amount of inorganic components in endodontic gutta-percha strongly influence its thermal behaviour. These components do not,

however, allow a good control of its mechanical properties. According to Marciano *et al.*¹² (1992), the existence of discrepancies among the thermomechanical behaviours of fresh and thermally treated samples demonstrate the importance of the thermodynamic properties of dental gutta-percha. As a consequence, the thermal history of these points is important to their clinical properties. The results of this study show that this parameter is important in clinical applications, during the root canal system filling steps, when choosing the ideal temperature to make the gutta-percha cone flow. During clinical treatment, gutta-percha should be plastified under adequate and controlled conditions so as not to be permanently altered and/or lose its chemical characteristics. The use of uncontrolled heat source can overheat gutta-percha up close to 300°C causing its degradation¹⁶. Heat source might be carefully used and condensator should be heated only for few seconds before condensating and cutting the obturation material; if overheated periodontal damages might occur¹³.

Other studies should be undertaken, seeking to correlate physical properties, chemical composition and clinical behaviour to the different root canal materials readily available to the clinician.

CONCLUSIONS

The results of this study indicated that: the majority of the products showed thermal behaviour typical of β -gutta-percha, with two endothermic peaks; Dentsply 0.04 and Dentsply 0.06 showed the behaviour of *cis*-1,4 polyisoprene; a typical heating cycle up to 130°C caused changes in the material's behaviour (fewer endothermic peaks after reheating); the transformation temperatures of dental gutta-percha are 48.6°C to 55.7°C for the β - to α -phase transition, and 59.9°C to 62.3°C for α - to amorphous-phase transition, depending on the specific compound; heating dental gutta-percha to 130°C causes physical changes or degradation.

REFERENCES

1. Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE, Kinneary J. Merck index 12nd ed. pp. 782. Whitehouse Station, New Jersey: Merck&Co. Inc.; 1996.
2. Cohen BD, Combe EC, Lilley JD. Effect of thermal placement techniques on some physical properties of dental gutta-percha. *Int Endod J* 1992; 25(6): 292-6.
3. Combe EC, Cohen BD, Cummings K. Alpha-and beta-forms of gutta-percha in products for root canal filling. *Int Endod J* 2001; 34(6): 447-51.
4. De Deus GA, Gurgel-Filho ED, Maniglia-Ferreira C, Coutinho-Filho T. Penetração intradentinária de quatro cimentos endodônticos. *Pesq Odontol Bras* 2002; 16(4): 332-6.
5. Friedman CE, Sandrick JL, Heuer MA, Rapp GW. Composition and physical properties of gutta-percha endodontics filling materials. *J Endod* 1977; 3(8): 304-8.
6. 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* 1974 37(6): 954-61.
7. Gutmann JL, Witherspoon DE. Obturation of the cleaned and shaped root canal system. In: Cohen S, Burns RC, ed. *Pathways of the pulp*. 8th edn. St Louis: Mosby; 2002. p. 293-364.
8. Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Teixeira FB, Paula RCM, Araújo Silva JR JB, Souza-Filho FJ. Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone. *Int Endod J* 2003; 36(4): 302-7.
9. Maniglia-Ferreira C, Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Cortez DGN, Zaia AA, Souza-Filho FJ (2005) Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis. *Braz Oral Res* 2005; 19(2): 193-7.
10. Marciano J, Michalesco PM. Dental gutta-percha: chemical composition, X-ray identification, enthalpic studies and clinical implications. *J Endod* 1989; 15(4): 149-53.
11. Marciano J, Michalesco PM, Abadie JM. Stereochemical structure characterization of dental gutta-percha. *J Endod* 1993; 19(1): 31-4.

12. Marciano J, Michalesco PM, Charpentier E, Carrera L, Abadie JM. Thermomechanical analysis of dental gutta-percha. *J Endod* 1992; 18(6): 263-70.
13. Mc Cullagh JJ, Setchell DJ, Gulabivala K, Hussey DL, Iagioni P, Lamey PJ, Bailey G. A comparison of thermocouple and infrared thermographic analysis of temperature rise on the root surface during the continuous wave of condensation technique. *Int Endod J* 2000; 33(4): 326-32.
14. Peters LB, Wesselink PR, Moorer WR. The fate and role of bacteria left in root dentinal tubules. *Int Endod J* 1995; 28(2): 95-9.
15. Schilder H. Filling root canals in three dimensions. *Dent Clin North Am* 1967; 11: 723-44.
16. Schilder H, Goodman A, Aldrich W. The thermomechanical properties of gutta-percha. III. Determination of phase transition temperatures for gutta-percha. *Oral Surg* 1974; 38(1): 109-14.
17. Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Gurgel-Filho ED, Maniglia-Ferreira C, Souza-Filho FJ. In vivo aging of gutta-percha dental cone. *J Appl Polym Sci* 2006; 100(7): 4082-8.
18. Spångberg LSW. Instruments, materials, and devices. In: Cohen S, Burns RC, ed. *Pathways of the pulp*. 8th edn. St Louis: Mosby; 2002. p. 521-72.
19. Tagger M, Gold A. Flow of various brands of gutta-percha cones under in vitro thermomechanical compaction. *J Endod* 1988; 14(3): 115-20.
20. Tay FR, Pashley DH, Williams MC, Raina R, Loushine RJ, Weller N, Kimbrough WF, King NM. Susceptibility of a polycaprolactone-based root canal filling material to degradation. I. Alkaline hydrolysis. *J Endod* 2005; 31(8): 593-8.

3.3. CAPÍTULO 3

TÍTULO:

A preliminary analyzes of gutta-percha degradation after root-canal obturation with thermoplasticized techniques.

PERIÓDICO ENVIADO

International Endodontic Journal.

CONDIÇÃO ATUAL

Artigo enviado para publicação em março de 2007 e aceito para publicação em maio de 2007.

A preliminary analyzes of gutta-percha degradation after root-canal obturation with thermoplasticized techniques

C Maniglia-Ferreira¹, J B A Silva Jr², R C M de Paula², J P A Feitosa², F J Souza-Filho³

¹ Department of Endodontics, University of Fortaleza, UNIFOR, Brasil.

² Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, UFC, Brasil.

³ Department of Endodontics, Dental Faculty of Piracicaba, State University of Campinas, UNICAMP, Brasil.

Running title: Thermal degradation of gutta-percha

Keywords: Root canal therapy; Obturation techniques; *trans*- polyisoprene degradation.

Correspondence:

Cláudio Maniglia-Ferreira. Rua Bento Albuquerque, 685, ap. 1102, Papicu, Fortaleza – CE, CEP: 60190-080, Brazil, Tel: 55-85-262-5320, E-mail: manigliaf@secrel.com.br

Abstract

Aim To evaluate *ex vivo* the degradation of root filling materials after use of six thermoplastic obturation techniques.

Methodology Twenty seven human extracted mandibular premolars were selected and divided randomly into nine groups (GI to GIX). After instrumentation, the canals were obturated using Pulp canal sealer, according to the following obturation technique and gutta-percha brands: GI and GII: Thermomechanical compaction (TC) (3 sec); GIII and GIV: TC (10 sec); GV and GV: wave of condensation (WC); GVII and GVIII: vertical condensation (VC); GIX: Microseal cone (MC). The remaining groups were formed by those which gutta-percha heating technique occurs before being inserted into the root canal, therefore avoiding a group of teeth and material for analyzes (GX: Microseal microflow; GXI: Obtura; GXII: Obtura flow; GXIII: Thermafil). The filling material was removed from the root canal using files and no solvent. *Trans* 1,4- polyisoprene was isolated through solubilization of root filling remnants in chloroform followed by filtration and centrifugation. Gel permeation chromatography (GPC) and infrared spectroscopy (FT-IR) were utilized to study the occurrence and degree of degradation. The GPC and FT-IR data were collected for each sample and analysed statistically using the Kruskal-Wallis test.

Results The results were statistically analyzed (SPSS 10.0). A decrease in polymer molar mass, a production of carboxyl and hydroxyl groups in the polymer were observed after use of TC (10 sec) and VC obturation techniques, $p=0.0001$ and $p=0.0005$, respectively, for both gutta-percha brands. Other techniques caused no polymer degradation ($p>0.05$). Polymer weight loss was noted.

Conclusion Polyisoprene degrades with the temperature. The process is oxidative. Reduction on sealing property is caused by polymer weight loss. VC and TC (10 sec) were the filling techniques that showed greater degradative process.

Keywords: Degradation; Temperature, Gutta-percha; polyisoprene; Endodontics.

Introduction

The major objective of root canal treatment is to prevent or cure apical periodontitis by cleaning, shaping and filing the root canal space. The root canal system has a complex anatomy, characterized by the occurrence of curvatures, accessory and lateral canals, deltas and isthmuses (Schilder 1967). Root canal filling procedures should fill the main root canal and accessory canals (Weine 1984, Goldberg et al. 2001).

Gutta-percha and root sealer are currently the obturation materials of choice, but they can be used in a variety of ways to fill root canals (Nguyen 1994). Cold lateral condensation relies on sealer to fill accessory anatomy because the core filling material will not move out on the main canal (Gurgel-Filho et al. 2006). Studies have shown that thermoplasticized gutta-percha is more capable to replicate the intricacies of root canal system (Gutman et al. 1993) and has the potential to produce a complete filling of root canal space including lateral canals (Schilder 1967, Goldberg et al. 2001, Gurgel-Filho et al. 2006). Cold lateral condensation cannot move gutta-percha into canal irregularities (Reader et al. 1993).

A number of warm gutta-percha methods are available for filling root canals. These include warm lateral condensation, warm vertical condensation, coated carrier system, injections systems and thermomechanical compaction (Gilhooly et al. 2001). Unfortunately, the improved flow characteristics of warm gutta-percha can result in reduced apical control. Extrusion of material beyond the apical limits of the root canal space is a common finding with these techniques (Gulabivala et al. 1998). Although the commonly used materials are generally well tolerated by periradicular tissue, overextension of a root filling prejudices a successful outcome (Hauman & Love 2003).

Polyisoprene (*trans*-1,4) is one of the components of dental gutta-percha, and represents 14.5 to 21.8% of its weight (Friedman et al. 1977, Gurgel-Filho et al. 2003, Maniglia-Ferreira et al. 2005). Unfortunately, degradation of polyisoprene can occur as a result of several factors such as aging, increase in

temperature, exposure to light, as well as to chemical and biological environmental changes (Sawada 1987, Somers et al. 2000, Bode et al. 2001, Enoki et al. 2003, Sato et al. 2003, Maniglia-Ferreira et al. 2006).

The aging of dental gutta-percha has been studied in order to verify the effect of time on its mechanical properties (Oliet & Sorin 1977), and the synergic action of age and moisture on the material (Arvanitoyannis et al. 1993). Arvanitoyannis et al. (1993) studied commercial brands of gutta-percha stored in different laboratory environment conditions (time, temperature, humidity) to prevent degradation before root canal filling. Recently, chemical aspects of *in vivo* aging of gutta-percha cones have been reported (Silva Jr et al. 2006, Maniglia-Ferreira et al. *in press*). However, the consequence of this degradation of gutta-percha during the heating process by thermoplasticized root canal filling techniques was not discussed.

The purpose of this *ex vivo* study was to study the degradation of dental gutta-percha (*trans*-1,4- polyisoprene) according to the increase in temperature after use of different thermoplastic obturation techniques.

MATERIALS AND METHODS

Sampling procedures

The Ethical Committee in Research of the Dental School of Fortaleza (University of Fortaleza) approved a protocol describing the sample collection for this investigation.

This study includes root filling techniques based on thermomechanical compaction, warm vertical condensation, coated carrier system and injections systems. Twenty seven human extracted mandibular premolars were selected and divided randomly into nine groups (GI to GIX). After cleaning and shaping procedures, the root canals were filled according different gutta-percha brands (table 1) and techniques (table 2). Pulp canal sealer was used as endodontic sealer. The remaining groups were formed by those which gutta-percha heating

technique occurs before being inserted into the root canal, therefore avoiding a group of teeth and material for analyzes (GX to GXIII).

Table 1 - Dental gutta-percha brands selected for study

Product	Manufacturer	Expire data
Konne (M)	Konne Ind. e Com. De Mat. Odontol. Belo Horizonte, MG, Brazil	Jan/2008
Dentsply TP (M)	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, R.J. Brazil	Nov/2008
Microseal (cone)	Analytic Endodontics, Glendora, CA, USA	Aug/2007
Microseal (microflow)	Analytic Endodontics, Glendora, CA, USA	Sept/2007
Obtura	Obtura Corporation, Penton, Missouri, USA	Jul/2007
Obtura flow	Obtura Corporation, Penton, Missouri, USA	Sep/2007
Thermafil	Dentsply Maillefer, Tulsa, OK, USA	Oct/2007

Table 2 - Groups, techniques and dental gutta-percha brands selected for study.

Groups	Techniques	GP brands
I	Termomechanical compaction (TC) (3 sec / 6000rpm)	Konne
II	Termomechanical compaction (TC) (3 sec / 6000rpm)	Dentsply TP
III	Termomechanical compaction (TC) (10 sec / 6000rpm)	Konne
IV	Termomechanical compaction (TC) (10 sec / 6000rpm)	Dentsply TP
V	Wave of condensation (WC) (System B, 180°C)	Konne
VI	Wave of condensation (WC) (System B, 180°C)	Dentsply TP
VII	Vertical condensation (VC)	Konne
VIII	Vertical condensation (VC)	Dentsply TP
IX	Microseal cone	Microseal
X	Microseal microflow	Microseal
XI	Obtura	Obtura
XII	Obtura flow	Obtura flow
XIII	Thermafil	Thermafil

Gutta-percha (5mm apical) was removed from root canal using Hedström files (Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland) without solvent. The samples were then submitted to dissolution in chloroform (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil) over night by stirring at room temperature (28 °C). After this, the mixture was passed through a cotton filter to remove inorganic or insoluble materials. The solution was centrifuged (Andreas Hettich GmbH & Co., KG, Tuttlingen, Germany) at 6000 rpm for 10 min to separate the small solid particles that remained after filtration and to obtain clear solutions.

Gel permeation chromatography (GPC) and infrared spectroscopy (FT-IR) were used to analyse the materials. Raw gutta-percha (Tanariman Industrial Ltda, Manaus, AM, Brazil) used for the production of gutta-percha cones was purified by dissolution in chloroform and precipitation with methanol (Synth, Diadema, SP, Brazil). This gutta-percha was included as a control in relation to the degradation because it was a non-manipulated polymer, recently obtained and had not undergone degradation. Therefore we had triplicate samples that had similar results, indicating coherence in our results.

Gel permeation chromatography (GPC)

The chromatographic study was performed using a liquid chromatography HPLC system with a refractive index detector, RID-6A (LC-10AD, Shimadzu, Tokyo, Japan). A series connected system including a pre-column and two Phenomenex columns (Linear/Mixed 5 and 5U) was used, and toluene (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil) was employed as the eluent at a flow-rate of 1 mL/min at 25°C. All sample solutions were filtrated in PTFE membranes (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, Missouri, USA). The instrument was calibrated with polystyrene standards (Shodex-Showa, Orlando, Florida, USA), with molar mass, M_w , ranging from 1.13×10^3 to 2.15×10^6 g/mol.

GPC is a method used for the determination of the molecular weight of polymers. It employs a liquid chromatography that separates molecules according to molecular weight (Elias 1997).

FT-IR spectroscopy analysis

FT-IR spectra of gutta-percha film were registered in a 8300 spectrometer model (Shimadzu, Tokyo, Japan) in the range of 4000 to 400 cm^{-1} . The films were prepared by successive casting and solvent evaporation from polymer solutions in CHCl_3 on KBr window. Unaged *trans* 1,4- polyisoprene from purified raw gutta-percha was heated into films at 140 °C in air at different periods and thermal oxidations. The samples were then studied by FT-IR spectroscopy.

Chemical groups were identified by FT-IR spectroscopy, which is an analysis based on the vibrational and rotational motions of a molecular bond (Pavia et al. 1996).

Statistical analysis

The data collected for each sample were entered into a spreadsheet and analyzed statistically using SPSS for Windows (SPSS Inc., Chicago, Ill, USA). The Kruskal-Wallis test was used to test the null hypothesis that there is no relationship between degradation of *trans* 1,4- polyisoprene and heating promoted by thermoplastic obturation techniques.

Results

Data obtained from FT-IR spectrum (Figure 1) and GPC (peak molar mass and elution volume) for the root filling samples are shown in Table 2. The GPC curve of the unheated gutta-percha was unimodal with a maximum peak at 13.89 mL, corresponding to a molar mass peak (M_{pk}) of 4.5×10^5 g/mol, in agreement with the values reported, ranging from 1×10^5 to 2.5×10^6 g/mol (Tanaka 1989).

A maximum peak shift to higher elution volume for root canals filled at different techniques was noted. The consequent decrease in molar mass indicated that polymer degradation by the backbone cleavage of polyisoprene (Table 2). The results were statistically analyzed (SPSS for windows) and decrease in polymer

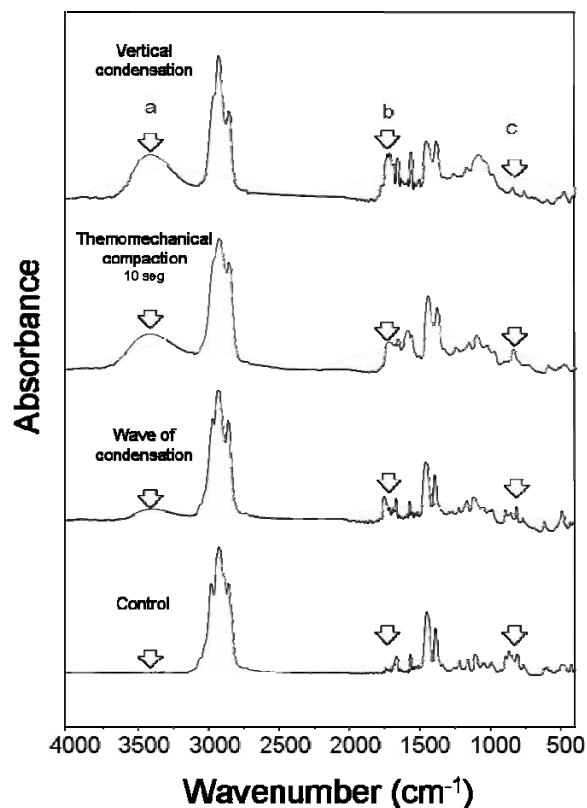
molar mass and production of carboxyl and hydroxyl groups in the polymer were observed after use of TC (10 sec) and VC obturation techniques, $p=0.0001$ and $p=0.0005$, respectively, for both gutta-percha brands.

Table 3 - Means of FT-IR (M_{pk}) and GPC (elution volume) results obtained from polyisoprene extracted from filling materials.

Groups	Techniques	Mpk (g/mol)		Elution volume (mL)
		Before	after	
I	TC (3 seconds)	6.2×10^5	6.1×10^5	13.67
II	TC (3 seconds)	5.5×10^5	4.5×10^5	13.89
III	TC (10 seconds)	6.2×10^5	1.7×10^4	19.34
IV	TC (10 seconds)	5.5×10^5	1.3×10^4	19.79
V	WC	6.2×10^5	5.3×10^5	13.66
VI	WC	5.5×10^5	2.9×10^5	13.83
VII	VC	6.2×10^5	3.5×10^4	20.33
VIII	VC	5.5×10^5	3.9×10^4	20.09
IX	MC	1.7×10^5	1.5×10^5	13.56
X	Microflow	1.3×10^5	1.1×10^5	13.67
XI	Obtura	4.8×10^5	4.3×10^5	13.56
XII	Obtura flow	2.2×10^5	2.0×10^5	13.45
XIII	Thermafil	1.9×10^5	1.5×10^5	13.61

*TC: thermocompaction; WC: wave of condensation; VC: vertical compression; MC: Microseal cone

Figure 1- FT-IR spectra of no heated dental gutta-percha and polymer (*trans*-polyisoprene) extracted from root canal after after use of different thermoplastic obturation techniques.



Discussion

The degradation of *trans* 1,4- polyisoprene occurs due to temperature, exposure to light, as well as to chemical (oxygen, ozone, metal) (Somers et al. 2000, Rodrigues et al. 2004) and biological environmental shifts (microorganisms, enzyme) (Bode et al. 2001, Enoki et al. 2001, Sato et al. 2003, Silva Jr et al. 2006).

Careful must be taken when applying heating techniques on gutta-percha cones during obturation procedures. Thermocompaction (10 seconds) and vertical compression with uncontrolled heat source promote excessive intracanal heating causing degradation of gutta-percha polymer.

This degradation can be seen through the FT-IR analysis (figure 1), that shows formation of degraded products including volatile ones. According to it, the GPC analysis showed break of carbon chain of the gutta-percha polymer, with

formation of short and low molecular weight chains. This was concluded based on the comparison with polyisoprene 1,4 trans polymer molecular weight that has carbon chains whose molecular weight varies from 1×10^5 to 2.5×10^6 g/mol (Tanaka 1989), clearly observed in all brands before usage.

After the use of such techniques, thermocompaction (10 seconds) and vertical compression, it was observed that the two brands mentioned previously caused formation of carbon chains with molecular weight inferior to those before usage. Consequently polymer degradation occurred, forming new compounds with inferior molecular weight such as peroxides and volatile products. A result of this is loss of stability of the material and molar mass reduction that will jeopardize the sealing capability of pulpar cavity permitting root canal reinfection, as observed by Silva-Jr et al. (2006).

The degradation reaction includes chemical changes that can be analysed by FT-IR. Three important regions, using the FT-IR spectra, (Figure 1) could be considered after aging: (a) $3400\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ attributed to OH stretching; (b) $1715\text{-}1737\text{ cm}^{-1}$, due to C=O stretching; and (c) $797\text{-}881\text{ cm}^{-1}$, attributed to =C-H bending from *trans* 1,4- isomer. All aged cones demonstrated the presence of OH and C=O groups. They correspond to degradation products such as alcohols, carboxylic acid, hydroperoxide, aldehyde, ketone, ether or ester, of which some are present in the oxidation of polyisoprenes (Alam et al. 2000). The presence of groups containing oxygen indicates that the degradation process includes oxidation, as reported by Silva Jr et al. (2006).

Another important effect of volatile product formation during degradation is the polymer weight loss. Determination of residual weight of the *cis*-1,4-polyisoprene sample degraded by bacteria, for example, showed weight losses up to 18% for 10 weeks of incubation at 30°C (Enoki *et al.* 2003). More weight loss (80%) was also verified in the oxidation of vulcanized rubbers in lipid peroxidation (Sato *et al.* 2003). The weight loss in gutta-percha polymer could make the cone material more porous and could reduce its root canal sealing property.

Unheated gutta-percha is more crystalline than those overheated, showing amorphous polymer profile. The formation of peroxide products, crosslinking and cleavage of main chain, are factors that might be responsible for reducing crystallinity (Richardson & Sacher 1953).

In thermal oxidation of *trans*-1,4-polyisoprene films at 140°C an increase in C=O stretching (1720 cm^{-1}) (figure 1 a) and OH stretching (3448 cm^{-1}) (figure 1 b) absorbance was observed, as well as a decrease in =C-H bending (835 cm^{-1}) (figure 1 c). There is also an increase in the region around 1100 cm^{-1} . The same spectral changes are observed *in vivo* aging of gutta-percha cone, according Silva Jr et al. (2006). Some differences between the *in vivo* aging of cone and thermal oxidation of gutta-percha polymer could also be noted. First of all, OH and C=O bands are much more relatively intense in polymer heated. This is the end of thermal oxidation, because all C=C have been consumed. Second of all, the region around $1300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ in *in vivo* aging material is much more complex. Finally, the bands intensity for heated material has a clear tendency (increase in OH and C=O and decrease in =C-H) with time of heating, not shown for *in vivo* aging. As expected, the *in vivo* degradation is much slower and a more complex process.

The results of this study show that this parameter is important in clinical applications, during the root canal system filling steps, when choosing the ideal temperature to make the gutta-percha cone flow. During clinical treatment, gutta-percha should be plastified under adequate and controlled conditions so as not to be permanently altered and/or lose its chemical characteristics. The use of uncontrolled heat source can overheat gutta-percha up close to 300°C causing its degradation (Bode *et al.* 2001). Heat source might be carefully used and condensator should be heated only for few seconds before condensating and cutting the obturation material; if overheated periodontal damages might occur (Mc Cullagh et al. 2000).

Other studies have been undertaken, seeking to correlate physical properties, chemical composition and clinical behaviour to the different root canal materials readily available to the clinician.

CONCLUSION

Trans-1,4-polyisoprene from gutta-percha cone degrades with high temperature. The degree of degradation seems to depend on increase of temperature. The technique of root canal filling can be an important factor on the root canal treatment durability, principally because of possible precocious degradation of gutta-percha by excessive heat, reduction on sealing property caused by polymer weight loss.

REFERENCES

1. Alam TM, Celina M, Assink RA, Clough RL, Gillen KT, Wheeler DR (2000) Investigation of oxidative degradation in polymers using O^{17} NMR. *Macromolecules* **33**, 1181-90.
2. Arvanitoyannis I, Kolokuris I, Robinson C, Blanshard JMV (1993) Synergic action of aging and moisture on native and different grades of commercial gutta-percha (*trans*-polyisoprene) *Journal of Applied Polymer Science* **47**, 1905-14.
3. Bode HB, Kerkhoff K, Jendrossek D (2001) Bacterial degradation of natural and synthetic rubber. *Biomacromolecules* **2**, 295-303.
4. Elias H-G (1997) *An Introduction to Polymer Science*, 1st edn. Weinheim, Germany: VCH, 32-4.
5. Enoki M, Dol Y, Iwata T (2003) Oxidative degradation of *cis*- and *trans*-1,4 polyisoprenes and vulcanized natural rubber with enzyme-mediator systems. *Biomacromolecules* **4**, 314-20.
6. Friedman CE, Sandrick JL, Heuer MA, Rapp GW (1997) Composition and physical properties of gutta-percha endodontic filling materials. *Journal of Endodontics* **3**, 304-8.
7. Gilhooly RMP, Hayes SJ, Bryant ST, Dummer PMH (2001). Comparison of lateral condensation and thermomechanically compacted warm α -phase gutta-percha with a single cone for obturating curved root canals. *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathol Oral Radiology Endodontics* **91**, 89-94.

8. Goldberg F, Artaza L, De Silvio A (2001) Effectiveness of different obturation techniques in the filling of simulated lateral canals. *Journal of Endodontics* **27**, 362-4.
9. Gulabivala K, Holt R, Long B (1998) An in vitro comparison of thermoplasticized gutta-percha obturation techniques with cold lateral condensation. *Endodontic and Dental Traumatology* **14**, 262-9.
10. Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Teixeira FB, de Paula RCM, Silva Jr JBA, Souza-Filho FJ (2003) Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone. *International Endodontic Journal* **36**, 302-7.
11. Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Gomes BPFA, Ferraz CCR, Souza-Filho FJ, Teixeira FB (2006) Assessment of different gutta-percha brands during the filling of simulated lateral canals. *International Endodontic Journal* **39**, 113-8.
12. Gutmann JL, Saunders WP, Saunders EM, Nguyen L (1993) An assessment of the plastic Thermafil obturation technique. Part 1. Radiographic evaluation of adaptation and placement. *International Endodontic Journal* **26**, 173-8.
13. Hauman CH, Love RM (2003) Biocompatibility of dental materials used in contemporary endodontic therapy. Part 2. Root-canal-filling materials. *International Endodontic Journal* **36**, 147-60.
14. Maniglia-Ferreira C, Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Cortez DGN, Zaia AA, Souza-Filho FJ (2005) Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis. *Brazilian Oral Research* **19**, 193-7.
15. Maniglia-Ferreira C, Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Zaia AA, Ferraz CCR, Gomes BPFA, Souza-Filho FJ (2006) Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment. *International Endodontic Journal* **40**, 25-30.
16. Mc Cullagh JJ, Setchell DJ, Gulabivala K, Hussey DL, Iagioni P, Lamey PJ, Bailey G (2000) A comparison of thermocouple and infrared thermographic analysis of temperature rise on the root surface during the continuous wave of condensation technique. *International Endodontic Journal* **33**, 326-32.

17. Nguyen NT (1994) Obturation of the root canal system. In: Cohen S, Burns RC, editors *Pathways of the pulp*. St Louis: CV Mosby. p. 219-71.
18. Oliet S, Sorin SM (1977) Effect of aging on the mechanical properties of hand-rolled gutta-percha endodontic cones. *Oral Surgery* **43**, 955-62.
19. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS (1996) *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2nd edn. Orlando, Florida, USA: Saunders college Publishing, 14-29.
20. Reader CM, Himel VT, Germain LP, Hoen MM (1993) Effect of three obturation techniques on the filling of lateral canals and the main canal. *Journal of Endodontics* **19**, 404-8.
21. Richardson WS, Sacher A (1953) Infrared examination of various polyisoprenes. *Journal of Polymer Science* **10**, 353-370.
22. Rodrigues FHA, Feitosa JPA, Ricardo NMPS, Heathey F (2004). Ozonation of unstretched natural rubber film from *Hevea brasiliensis* studied by ozone consumption and ^{13}C NMR. *Polym Int*; 53: 733-9.
23. Sato S, Honda Y, Kuwahara M, Watanabe T (2003) Degradation of vulcanized and nonvulcanized polyisoprene rubbers by lipid peroxidation catalyzed by oxidative enzymes and transition metals. *Biomacromolecules* **4**, 321-9.
24. Sawada H (1987) Depolymerization *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, **4**, 719.
25. Schilder H (1967) Filling root canals in three dimensions. *Dental Clinic of North America* **11**, 723-44.
26. Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Gurgel-Filho ED, Maniglia-Ferreira C, Souza-Filho FJ (2006) *In vivo* aging of gutta-percha endodontic cone. *Journal of Applied Polymer Science* **100**, 4082-8.
27. Somers AE, Bastow TJ, Burgar MI, Forsyth M, Hill AJ (2000) Quantifying rubber degradation using NMR. *Polymer Degradation and Stability* **70**, 31-7.
28. Tanaka Y (1989) Structure and biosynthesis mechanism of natural polyisoprene. *Program Polymer Science* **14**, 339-71.

29. Weine FS (1984). The enigma of the lateral canal. *Dental Clinic of North America* **28**, 833-52.

3.4. CAPÍTULO 4

TÍTULO:

Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment.

PERIÓDICO ENVIADO

International Endodontic Journal.

CONDIÇÃO ATUAL

Artigo enviado para publicação em maio de 2007, publicado publicado no volume 40, número 1, paginas 25-30, ano 2007.

Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment

C Maniglia-Ferreira¹, J B A Silva Jr², R C M de Paula², J P A Feitosa², A A Zaia³, C C R Ferraz³, B P F A Gomes³, F J Souza-Filho³

¹ Department of Endodontics, University of Fortaleza, UNIFOR, Brazil.

² Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, UFC, Brazil.

³ Department of Endodontics, Dental Faculty of Piracicaba, State University of Campinas, UNICAMP, Brazil.

Running title: Degradation of *trans*- polyisoprene

Keywords: Root canal therapy; Treatment outcome; *trans*- polyisoprene; *In vivo* degradation.

Correspondence:

Cláudio Maniglia-Ferreira. Rua Bento Albuquerque, 685, ap. 1102, Papicu, Fortaleza – CE, CEP: 60190-080, Brazil, Tel: 55-85-262-5320, E-mail: manigliaf@secrel.com.br

Abstract

Aim To evaluate *in vivo* degradation of root filling materials over time.

Methodology Thirty-six root filled teeth with or without periapical lesions were selected. Teeth with poor coronal restoration were not included. The teeth had been root filled 3 to 30 years previous and were scheduled for conventional retreatment. The association of root canal treatment, age, periapical lesion and root filling degradation was investigated. The filling material was removed from the root canal using files and no solvent. *Trans* 1,4- polyisoprene was isolated through solubilization of root filling remnants in chloroform followed by filtration and centrifugation. Gel permeation chromatography (GPC) and infrared spectroscopy (FT-IR) were utilized to study the occurrence and degree of degradation. The GPC and FT-IR data were collected for each sample and analysed statistically using the Kruskal-Wallis test.

Results Degradation of *trans* 1,4- polyisoprene was a slow process. The process identified as an oxidation reaction through the production of carboxyl and hydroxyl groups. Compared to the control group, significant molar mass decrease was noted after 15 years ($p=0.0146$) in teeth with no periapical lesions. However, in teeth associated with periapical lesions the number of years for significant degradation was reduced to 5 ($p=0.0009$).

Conclusion Polyisoprene degrades inside root canals as an oxidative process. The presence of periapical lesions was associated with a more rapid onset of degradation.

Introduction

Re-infection of the root canal system is one of the factors that influences the outcome of root canal treatment (Ray & Trope 1995, Zaia et al. 2002). Bacteria, or their products, are considered to be the primary aetiological agents of periradicular pathosis (Takehashi et al. 1965, Takahashi 1998). Therefore, their elimination is one of the most important steps in root canal treatment (Pinheiro et al. 2003). When the root canal is only partially cleaned, shaped and filled the association with disease increases (Sjögren et al. 1997). Persisting bacteria in root canals have survived biomechanical procedures, and are often located in non-instrumented areas (Fukushima et al. 1990). The root filling aims at entombing bacteria and also prevents re-infection from a coronal direction (Pinheiro et al. 2003).

The purpose of the filling phase of root canal treatment is to leave the tooth in the most biologically inert condition possible (Carrotte 2004) by preventing microorganisms from re-entering the root canal system, and isolating any microorganisms that may remain within the tooth from nutrients in tissue fluids (Vivacqua-Gomes et al. 2005). It is generally believed that the amount of sealer should be minimized in favour of gutta-percha. This supposition is based on reports that sealers dissolve over time and shrink during setting, leaving voids (Georgopoulou et al. 1995). In fact, dissolution of zinc eugenol-oxide endodontic sealers was shown to start within 3 hours of exposure to the apical region and to continue for at least 6 months (Kazemi et al. 1993).

Retreatment of an existing root filling is indicated for prosthetic reasons or because of post-treatment disease (Sjögren et al. 1997, Pinheiro et al. 2003).

Gutta-percha is the most widely used material for root fillings and has been used for more than 100 years (Tagger & Gold 1988, Vajrabhaya et al. 2004). Polyisoprene (*trans*-1,4) is one of the components of gutta-percha cones, and represents 14.5 to 21.8% of its weight (Friedman et al. 1977, Gurgel-Filho et al. 2003). The other constituents are: wax, resins (1.0 to 10.4 %) (Friedman et al. 1977), ZnO (36.6 to 84.3 %) and BaSO₄ (0 to 31.2%) (Marciano & Michalesco

1989, Gurgel-Filho et al. 2003, Maniglia-Ferreira et al. 2005). Unfortunately, degradation of polyisoprene can occur as a result of several factors such as increase in temperature, exposure to light, as well as to chemical and biological environmental changes (Sawada 1987, Somers et al. 2000, Bode et al. 2001, Enoki et al. 2001, Sato et al. 2003).

The aging of dental gutta-percha has been studied in order to verify the effect of time on its mechanical properties (Oliet & Sorin 1977), and the synergic action of age and moisture on the material (Arvanitoyannis et al. 1993). Arvanitoyannis et al. (1993) studied commercial brands of gutta-percha stored in different laboratory environment conditions (time, temperature, humidity) to prevent degradation before root canal filling. Recently, chemical aspects of *in vivo* aging of gutta-percha cones have been reported (Silva Jr et al. 2006). However, the consequence of this degradation of gutta-percha on the long-term outcome of root canal treatment was not discussed.

The purpose of this work was to determine the degradation of a root filling material (*trans* polyisoprene), removed from root canals that had been placed for periods of between 3-30 years.

Materials and Methods

Samples

Thirty-six patients with teeth with or without periapical lesions and that required non-surgical root canal retreatment for prosthetic reasons were selected from those attending the Fortaleza Dental School (University of Fortaleza), CE, Brazil. A detailed medical and dental history was obtained from each patient. The Ethical Committee in Research of the Dental School of Fortaleza (University of Fortaleza) approved a protocol describing the sample collection for this investigation. Teeth with poor coronal restorations (any permanent restoration with radiographic signs of overhangs, recurrent decay or open margins) were excluded (Tronstad et al. 2000). The filling material within 36 roots, treated 3-30 years

previous, were removed and analysed. The patients provided information on the date when the root canal fillings were performed.

Sampling procedures

After access cavity preparation, the teeth were individually isolated from the oral cavity with a rubber dam and disinfected with a 2% chlorhexidine solution. The removal of filling materials from the root canals was completed using Hedström files (Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland) without solvent. The samples were then submitted to dissolution in chloroform (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil) over night by stirring at room temperature (28 °C). After this, the mixture was passed through a cotton filter to remove inorganic or insoluble materials. The solution was centrifuged (Andreas Hettich GmbH & Co., KG, Tuttlingen, Germany) at 6000 rpm for 10 min to separate the small solid particles that remained after filtration and to obtain clear solutions. Gel permeation chromatography (GPC) and infrared spectroscopy (FT-IR) were then used to analyse the materials. Raw gutta-percha (Tanariman Industrial Ltda, Manaus, Amazon, Brazil) used for the production of gutta-percha cones was purified by dissolution in chloroform and precipitation with methanol (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil). This gutta-percha was included as a control in relation to the degradation because it was a non-manipulated polymer, recently obtained and had not undergone degradation.

Three different cases from each chosen year were collected (12 different periods) for the analyses of the filling material, resulting in 36 samples. It was also considered their periapical conditions. The final values for GPC and FT-IR were taken as the averages of the results obtained for all the specimens of every age and periapical condition. Therefore we had triplicate samples that had similar results, indicating coherence in our results.

Gel permeation chromatography (GPC)

The chromatographic study was performed using a liquid chromatography HPLC system with a refractive index detector, RID-6A (LC-10AD, Shimadzu, Tokyo, Japan). A series connected system including a pre-column and two Phenomenex columns (Linear/Mixed 5 and 5U) was used, and toluene (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil) was employed as the eluent at a flow-rate of 1 mL/min at 25°C. All sample solutions were filtrated in PTFE membranes (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, Missouri, USA). The instrument was calibrated with polystyrene standards (Shodex-Showa, Orlando, Florida, USA), with molar mass, M_w , ranging from 1.13×10^3 to 2.15×10^6 g/mol.

GPC is a method used for the determination of the molecular weight of polymers. It employs a liquid chromatography that separates molecules according to molecular weight (Elias 1997).

FT-IR spectroscopy analysis

FT-IR spectra of gutta-percha film were registered in a 8300 spectrometer model (Shimadzu, Tokyo, Japan) in the range of 4000 to 400 cm^{-1} . The films were prepared by successive casting and solvent evaporation from polymer solutions in CHCl_3 on KBr window. Unaged *trans* 1,4- polyisoprene from purified raw gutta-percha was heated into films at 140 °C in air at different periods and thermal oxidations. The samples were then studied by FT-IR spectroscopy.

Chemical groups were identified by FT-IR spectroscopy, which is an analysis based on the vibrational and rotational motions of a molecular bond (Pavia et al. 1996).

Statistical analysis

The data collected for each sample were entered into a spreadsheet and analysed statistically using SPSS for Windows (SPSS Inc., Chicago, Ill, USA). The Kruskal-Wallis test was used to test the null hypothesis that there is no relationship between the root filling material, aging and degradation of *trans* 1,4- polyisoprene.

Results

Data obtained from FT-IR spectrum (Figure 1) and GPC (peak molar mass and elution volume) for the root filling samples are shown in Table 1. The GPC curve of the unaged gutta-percha was unimodal with a maximum peak at 14.5 mL, corresponding to a molar mass peak (M_{pk}) of 5.7×10^5 g/mol, in agreement with the values reported, ranging from 1×10^5 to 2.5×10^6 g/mol²⁵. A maximum peak shift to higher elution volume for root canals filled at different ages was noted. The consequent decrease in molar mass indicated polymer degradation by the backbone cleavage of polyisoprene (Table 1).

Table 1 FT-IR and GPC results obtained from polyisoprene extracted from filling materials.

Aging time (years)	GPC		estimated aging degree from FT-IR		
	Elution volume (mL)	^a $M_{pk} \times 10^{-5}$ (g/mol)	OH formation	C=O formation	Average value
Control	14.5	5.7	1	5	3.0
5	14.6	5.2	7	13	10.0
10	14.8	4.5	18	15	16.5
15	16.1	3.8	30	25	27.5
20	17.0	3.6	33	28	30.5
30	18.7	1.7	50	33	41.5
5*	17.8	2.6	36	31	33.5
10*	21.7	0.46	79	62	70.5

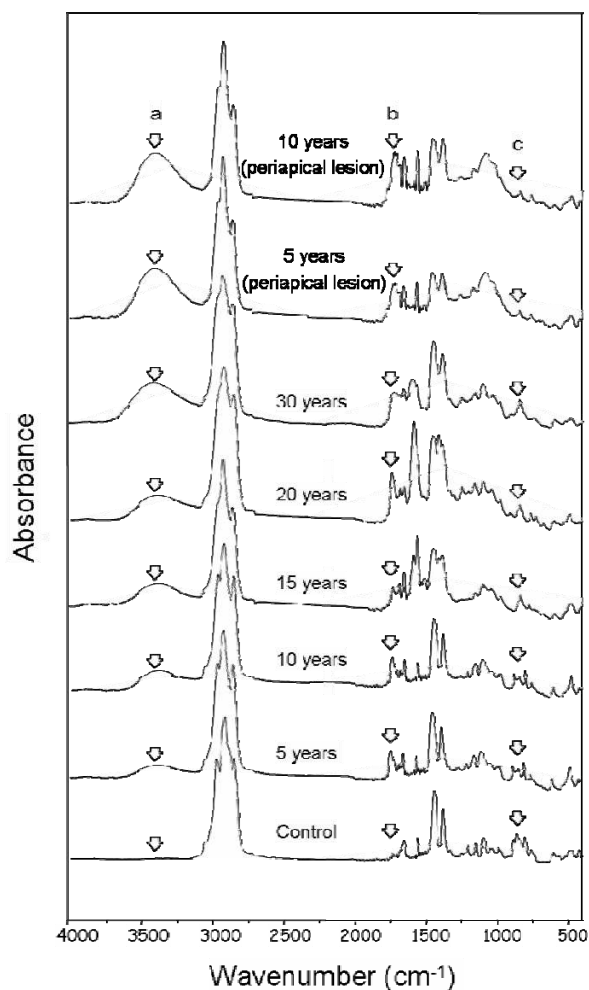
^a M_{pk} is peak molar mass of polyisoprene

* Presence of periapical lesion (root canal infection)

After 15 years the root filling materials demonstrated a decrease of C=C bonds, and an increase of OH and C=O formation, confirming degradation of polyisoprene and formation of volatile products, suggesting that the polymer lost

weight during degradation. Degradation of *trans* 1,4- polyisoprene was a slow process. The process identified as an oxidation reaction through the production of carboxyl and hydroxyl groups. Compared to the control group, significant molar mass decrease was noted after 15 years ($p=0.0146$) in teeth with no periapical lesions. However, in teeth associated with periapical lesions the number of years for significant degradation was reduced to 5 ($p=0.0009$).

Figure 1- FT-IR spectra of non-aged *trans*-polyisoprene and polymer extracted from gutta-percha cone aged *in vivo* for different periods (0, 5, 10, 15, 20 and 30 years without periapical lesion and 5 and 10 years with periapical lesion).



Discussion

The degradation of *trans* 1,4- polyisoprene occurs due to temperature, exposure to light, as well as to chemical (oxygen, ozone, metal) (Somer et al.

2000, Rodrigues et al. 2004) and biological environmental shifts (microorganisms, enzyme) (Bode et al. 2001, Enoki et al. 2001, Sato et al. 2003).

The degree of degradation increased with time of aging (Table 1). Comparison between degradation intensity for filling material aged for 5 and 10 years in teeth without apical pathosis and those with apical pathosis revealed that aging depended on other factors besides time. No induction period was observed, indicating that the degradation process begins immediately after gutta-percha cones are placed inside the root canal, or in fact, after they are produced. However, degradation is a slow process.

The degradation reaction includes chemical changes that can be analysed by FT-IR. Three important regions, using the FT-IR spectra, (Figure 1) could be considered after aging: (a) $3400\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ attributed to OH stretching; (b) $1715\text{-}1737\text{ cm}^{-1}$, due to C=O stretching; and (c) $797\text{-}881\text{ cm}^{-1}$, attributed to =C-H bending from *trans* 1,4- isomer. All aged cones demonstrated the presence of OH and C=O groups. They correspond to degradation products such as alcohols, carboxylic acid, hydroperoxide, aldehyde, ketone, ether or ester, of which some are present in the oxidation of polyisoprenes (Alam et al. 2000). The presence of groups containing oxygen indicates that the aging process includes oxidation, as reported by Silva Jr et al. (2006).

According to Silva Jr et al. (2006), two main changes were verified during *in vivo* aging: a) the decrease in polymer molar mass, as an indication of polymer backbone cleavage; and b) the production of carboxyl (C=O) and hydroxyl (OH) groups from the residual polymer. This indicates that the aging process involves a reaction with oxygen, which explains the low constant rate, probably caused by the low oxygen content available inside the root canal. An abnormally high degree of aging was observed in teeth with apical pathosis (Figure 1- 5 and 10 years), which may be related to the presence of microorganisms and a possible raise in polymer degradation, as proposed by Silva Jr. et al. (2006).

The results showed that 15 years after root canal treatment, the composition of gutta-percha can be modified substantially with a resultant loss in

the mass of the root canal filling material, that may result in empty spaces inside the root canal system that could permit bacterial re-colonization. Thus, the degradation process may be associated with post-treatment disease and the outcome of root canal treatment (Sjögren et al. 1997, Pinheiro et al. 2003, Valois et al. 2005).

As expected, a decrease of the molar mass was associated with the increase of age. This fact can be attributed to depolymerization (Somers et al. 2000). Cones in teeth for 10 years with apical pathosis, revealed the greatest degree of aging (71%), in agreement with results shown on Figure 1 (10 periapical lesion) and with results found by Silva Jr. et al. (2006).

Taking into account that the *in vivo* aging process is an oxidation reaction and could be associated with microbial degradation, some variables can be important, such as the presence of voids in root canal fillings, apical foramen dimension or obliteration, amount and kind of bacteria from infection, amount of oxygen available and coronal and apical leakage. The degradation mechanism is complex and seems to be influenced by these many variables.

Many microorganisms have been reported to degrade polyisoprene rubbers. The most common belong to actinomyces species such as *Streptomyces*, *Amycolatopsis*, and *Nocardia* sp (Sato et al. 2003). Actinomyces is one of the bacteria found in root canal infection (Adib et al. 2004) that could promote *trans* 1,4- polyisoprene degradation. The biochemical and molecular basis of polyisoprene degradation is poorly understood (Bode et al. 2001). It is assumed that biodegradation of the polymer backbone occurred via oxidative cleavage of double bonds (Bode et al. 2001, Enoki et al. 2001, Sato et al. 2003), as was verified in the *in vivo* aging of gutta-percha cones.

Another important effect of volatile product formation during degradation is the weight loss of the polymer. Determination of residual weight of the *cis* 1,4- polyisoprene sample degraded by bacteria, for example, showed weight losses of up to 18% after 10 weeks of incubation at 30°C (Bode et al. 2001). A greater weight loss (80%) was also verified in the oxidation of vulcanized rubbers in lipid

peroxidation initiated by Fenton reaction (reaction between Fe(II) and H₂O₂) at 30°C (Sato et al. 2003). The weight loss of the gutta-percha polymer could make the material more porous and reduce its root canal sealing property.

Gutta-percha aging could be an important factor for root canal filling longevity, principally because of possible migration of cytotoxic degradation products to periodontal tissue and reduction of the sealing property caused by polymer weight loss (Silva Jr. et al. 2006).

Conclusion

Polyisoprene degrades inside the root canal. The degradation begins soon after the root treatment, but occurs slowly up to 15 years. The process is oxidative and its intensity seems to depend on factors besides time of aging. An increase in degradation was noted in teeth with apical pathosis.

References

- Adib V, Spratt D, Ng Y-L, Gulabivala K (2004) Cultivable microbial flora associated with persistent periapical disease and coronal leakage after root canal treatment: a preliminary study. *International Endodontic Journal* **37**, 542-51.
- Alam TM, Celina M, Assink RA, Clough RL, Gillen KT, Wheeler DR (2000) Investigation of oxidative degradation in polymers using ¹⁷O NMR. *Macromolecules* **33**, 1181-90.
- Arvanitoyannis I, Kolokuris I, Robinson C, Blanshard JMV (1993) Synergic action of aging and moisture on native and different grades of commercial gutta-percha (*trans*-polyisoprene) *Journal of Applied Polymer Science* **47**, 1905-14.
- Bode HB, Kerkhoff K, Jendrossek D (2001) Bacterial degradation of natural and synthetic rubber. *Biomacromolecules* **2**, 295-303.
- Carrotte P (2004) Endodontics: part 8 – Filling the root canal system. *British Dental Journal* **197**, 667-72.
- Elias H-G (1997) *An Introduction to Polymer Science*, 1st edn. Weinheim, Germany: VCH, 32-4.

- Enoki M, Dol Y, Iwata T (2003) Oxidative degradation of *cis*- and *trans*-1,4 polyisoprenes and vulcanized natural rubber with enzyme-mediator systems. *Biomacromolecules* **4**, 314-20.
- Friedman CE, Sandrick JL, Heuer MA, Rapp GW (1977) Composition and physical properties of gutta-percha endodontic filling materials. *Journal of Endodontics* **3**, 304-8.
- Fukushima H, Yamamoto K, Sagawa H, Leung KP, Walker CB (1990) Localization and identification of root canal bacteria in clinically asymptomatic periapical pathosis. *Journal of Endodontics* **11**, 534-8.
- Georgopoulou MK, Wu M-K, Nikolaou A, Wesselink PR (1995) Effect of thickness on the sealing ability of some root canal sealers. *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology and Endodontics* **80**, 338-43.
- Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Teixeira FB, de Paula RCM, Silva Jr JBA, Souza-Filho FJ (2003) Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone. *International Endodontic Journal* **36**, 302-7.
- Kakehashi S, Stanley HR, Fitzgerald RJ (1965) The effects of surgical exposures of dental pulps in germ-free and conventional laboratory rats. *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology* **20**, 340-9.
- Kazemi RB, Safavi KE, Spangberg LSW (1993) Dimensional changes of endodontic sealers. *Oral Surgery Oral Medicine and Oral Pathology* **76**, 766-71.
- Maniglia-Ferreira C, Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Cortez DGN, Zaia AA, Souza-Filho FJ (2005) Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis. *Brazilian Oral Research* **19**, 193-7.
- Marciano J, Michailescu PM (1989) Dental gutta-percha: chemical composition, X-ray identification, enthalpic studies and clinical implications. *Journal of Endodontics* **15**, 149-53.
- Oliet S, Sorin SM (1977) Effect of aging on the mechanical properties of hand-rolled gutta-percha endodontic cones. *Oral Surgery Oral Medicine and Oral Pathology* **43**, 955-62.

- Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS (1996) *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2nd edn. Orlando, Florida, USA: Saunders college Publishing, 14-29.
- Pinheiro ET, Gomes BPFA, Ferraz CCR, Sousa ELR, Teixeira FB, Souza-Filho FJ (2003) Microorganisms from canals of root-filled teeth with periapical lesions. *International Endodontic Journal* **36**, 1-11.
- Ray HA, Trope M (1995) Periapical status of endodontically treated teeth in relation to the technical quality of the root filling and the coronal restoration. *International Endodontic Journal* **28**, 12-8.
- Rodrigues FHA, Feitosa JPA, Ricardo NMPS, Heathey F (2004) Ozonation of unstretched natural rubber film from *Hevea brasiliensis* studied by ozone consumption and ^{13}C NMR. *Polymer International* **53**, 733-9.
- Sato S, Honda Y, Kuwahara M, Watanabe T (2003) Degradation of vulcanized and nonvulcanized polyisoprene rubbers by lipid peroxidation catalyzed by oxidative enzymes and transition metals. *Biomacromolecules* **4**, 321-9.
- Sawada H (1987) Depolymerization *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, **4**, 719.
- Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Gurgel-Filho ED, Maniglia-Ferreira C, Souza-Filho FJ (2006) *In vivo* aging of gutta-percha endodontic cone. *Journal of Applied Polymer Science* **100**, 4082-8.
- Sjögren EK, Fidgor D, Persson S, Sundqvist G (1997) Influence of infection at the time of root canal filling on the outcome of endodontic treatment of teeth with apical periodontitis. *International Endodontic Journal* **30**, 297-306.
- Somers AE, Bastow TJ, Burgar MI, Forsyth M, Hill AJ (2000) Quantifying rubber degradation using NMR. *Polymer Degradation and Stability* **70**, 31-7.
- Tagger M, Gold A (1989) Flow of various brands of gutta-percha cones under in vitro thermomechanical compaction. *Journal of Endodontics* **14**, 115-20.
- Takahashi K (1998) Microbiological, pathological, inflammatory, immunological and molecular biological aspects of periradicular disease. *International Endodontic Journal* **31**, 311-25.

- Tronstad L, Asbjørnsen K, Dving L, Pedersen I, Eriksen HM (2000) Influence of coronal restorations on the apical health of endodontically treated teeth. *Endodontics & Dental Traumatology* **16**, 218-21.
- Vajrabhaya L-O, Suwannawong SK, Kamolroongwarakul R, Pewklieng L (2004) Cytotoxicity evaluation of gutta-percha solvents: Chloroform and G-P Solvent (limonene). *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology Oral Radiology and Endodontics* **98**, 756-8.
- Valois CRA, Silva LP, Azevedo RB (2005) Effects of 2% chlorhexidine and 5.25% sodium hypochlorite on gutta-percha cones studied by atomic force microscopy. *International Endodontic Journal* **38**, 425-9.
- Vivacqua-Gomes N, Gurgel-Filho ED, Gomes BP, Ferraz CC, Zaia AA, Souza-Filho FJ (2005) Recovery of *Enterococcus faecalis* after single- or multiple-visit root canal treatments carried out in infected teeth ex vivo. *International Endodontic Journal* **38**, 697-704.
- Zaia AA, Nakagawa R, De Quadros I, Gomes BPFA, Ferraz CCR, Teixeira FB, Souza-Filho FJ (2002) An *in vitro* evaluation of four materials as barriers to coronal microleakage in root filled teeth. *International Endodontic Journal* **35**, 729-34.

4. CONCLUSÃO

Nas condições em que estes estudos foram realizados, pode-se concluir que:

1- Foram encontrados cones sem o agente radiopacificador sulfato de bário. Os componentes guta-percha e óxido de zinco variaram de 15,2% a 21,6% e 69,8% e 81,9%, respectivamente. Foram encontradas concentrações muito elevadas, consideradas anormais, de ceras/resinas para a marca Dentsply (FM), e de guta-percha para a marca Dentsply (TP).

2- A maioria dos produtos analisados demonstrou comportamento típico de guta-percha em fase β , apresentando dois picos endotérmicos. Os cones 0.04 e 0.06, da marca Dentsply demonstraram apenas um pico endotérmico, o que é característica de comportamento térmico de polímero tipo cis-1,4 poliisopreno. O aquecimento acima de 130°C causou alterações irreversíveis no comportamento térmico das amostras testadas. As temperaturas de transição de fase variaram entre 48,6°C e 55,7°C, da fase β para a fase α , e entre as fases α e amorfa, a temperatura oscilou entre 59,9°C e 62,3°C. Não foram observadas diferenças de composição química que causassem alterações de comportamento térmico.

3- Aquecimento acima de 130°C causa degradação do polímero guta-percha (trans 1,4-poliisopreno), gerando a formação de produtos voláteis e perda de massa molar, o que compromete as propriedades de estabilidade dimensional do material obturador. As técnicas da termocompactação (10 segundos) e da compressão vertical, sem uso de fonte de calor controlada, apresentaram degradação do polímero quando comparadas às demais técnicas de obturação de canais radiculares que utilizam fontes seguras de aquecimento da guta-percha. A técnica de obturação é um importante fator na determinação da qualidade e durabilidade da obturação, prevenindo a degradação precoce do material

obturador em função de super aquecimento durante o procedimento de obturação dos canais radiculares.

4- A guta-percha (trans 1,4-poliisopreno) degrada no interior do canal radicular. A degradação inicia-se logo após a sua inserção no interior do canal radicular, porém o processo é lento, sendo mais notado após 15 anos. O processo é oxidativo e sua intensidade mostrou-se ser influenciada diretamente por fatores além do envelhecimento natural do polímero, como a presença de infecção. A degradação ocorreu de forma precoce em dentes associados à lesões periapicais, ou seja, que estavam associados à infecção endodôntica ativa.

5. REFERÊNCIAS

1. Alam TM, Celina M, Assink RA, Clough RL, Gillen KT, Wheeler DR. Investigation of oxidative degradation in polymers using O¹⁷ NMR Spectroscopy. **Macromolecules** 2000; 33(10): 1181-90.
2. Alves J, Walton R, Drake D. Coronal leakage: endotoxin penetration from mixed bacterial communities through obturated, post-prepared root canals. **J Endod.** 1998; 24(9): 587-91.
3. Basmadjian-Charles CL, Farge P, Bourgeois DM, Lebrun T. Factors influencing the long-term results of endodontic treatment: a review of the literature. **Int Dent J.** 2002; 52(2): 81-6.
4. Bernabé PFE. **Estudo histopatológico realizado em dentes de cães com lesão periapical após apicectomia e tratamento endodôntico via retrógrada. Influência do nível da obturação e do material obturador.** Araçatuba: UNESP, 352p. Tese (Livre-Docência), Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista, 1994.
5. Blum JY, Parahy E, Machtou P. Warm vertical compaction sequences in relation to gutta-percha temperature. **J Endod.** 1997; 23(5): 307-11.
6. Bowman CJ, Baumgartner JC. Gutta-percha obturation of lateral grooves and depressions. **J Endod.** 2002; 28(3): 220-3.
7. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA (Editores). **Polymer Handbook.** 1^a ed. Nova York: J.Wiley Inc; 1999.
8. Buchanan LS. The continuous wave of obturation technique: 'centered' condensation of warm gutta percha in 12 seconds. **Dent Today.** 1996; 15(1): 60-2.
9. Canalda-Sahli C, Berástequi-Jimeno E, Brau-Aquadé E. Apical sealing using two thermoplasticized gutta-percha techniques compared with lateral condensation. **J Endod.** 1997; 25(10): 636-8.

De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseada no modelo Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

10. Combe EC, Cohen BD, Cummings K. Alpha-and beta-forms of gutta-percha in products for root canal filling. **Int Endod J.** 2001; 34(6): 447-51.
11. Craig RG, Zuroff M, Rosenberg PA. The effect of endodontic materials on periodontal ligament cell proliferation, alkaline phosphatase activity, and extracellular matrix protein synthesis in vitro. **J Endod.** 1997; 23(8): 494-8.
12. Çalt S, Serper A. Dentinal tubule penetration of root canal sealers after root canal dressing with calcium hydroxide. **J Endod.** 1999; 25(6): 431-3.
13. De Deus QD. **Endodontia.** 5 ed. Rio de Janeiro: Medsi; 1992.
14. De Deus QD. Frequency, location, and direction of the lateral, secondary, and accessory canal. **J Endod.** 1975; 1(11): 361-6.
15. De Deus G, Gurgel-Filho ED, Ferreira CM, Coutinho-Filho T. Penetração intratubular de cimentos endodônticos. **Pesqui Odontol Bras.** 2002; 16(4): 332-6.
16. De Deus GA, Martins F, Lima ACMR, Gurgel-Filho ED, Maniglia-Ferreira C, Coutinho-Filho T. Analysis of the film thickness of a root canal sealer following three obturation techniques. **Braz Oral Res.** 2003; 17(2): 119-25.
17. De Deus G, Murad CF, Reis CM, Gurgel-Filho ED, Coutinho-Filho T. Analysis of the sealing ability of different obturation techniques in oval-shaped canals: a study using a bacterial leakage model. **Braz Oral Res.** 2006; 20(1): 64-9.
18. Dow PR, Ingle JI. Isotope determination of root canal failure. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1955; 8(6): 1100-4.
19. Ferreira CM, Orsi IA, Fröner IC. Alteração de temperatura na superfície radicular externa de dentes tratados endodonticamente durante preparo para confecção de núcleo metálico fundido. **Rev Odont USP.** 1999; 13(3): 283-7.
20. Ferreira CM, Rosa OPS, Torres SA, Ferreira FBA, Bernardinelli N. Activity of endodontic antibacterial agents against selected anaerobic bacteria. **Braz Dent J.** 2002; 13(2): 118-22.
21. Friedman CE, Sandrick JL, Heuer MA, Rapp G.W. Composition and physical properties of gutta-percha endodontics filling materials. **J Endod.** 1977; 3(8): 304-8.

22. Gençoğlu N, Garip Y, Bak M, Samani S. Comparison of different gutta-percha root filling techniques: Thermafil, Quick-fill, System B, and lateral condensation. ***Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.*** 2002; 93(3): 333-6.
23. Goldberg F, Artaza LP, De Silvio AC. Influence of calcium hydroxide dressing on the obturation of simulated lateral canals. ***J Endod.*** 2002; 28(2): 99-101.
24. Gomes BPFA, Drucker DB, Lilley JD. Positive and negative associations between bacterial species in dental root canals. ***Microbios.*** 1994; 80(325): 321-43.
25. Goodman A, Schilder H, Aldrich W. The thermomechanical properties of gutta-percha. Part IV. A thermal profile of the warm gutta-percha packing procedure. ***Oral Surg Oral Med Oral Pathol.*** 1981; 51(5): 544-51.
26. 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.*** 1974; 37(6): 954-61.
27. Guerisoli DMZ, Marchesan MA, Walmsley AD, Lumley PJ, Pecora JD. Evaluation of smear layer removal by EDTA and sodium hypochlorite with ultrasonic agitation. ***Int Endod J.*** 2002; 35(5): 418-421.
28. Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Teixeira FB, Paula RCM, Silva Jr JBA, Souza-Filho FJ. Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone. ***Int Endod J.*** 2003; 36(4): 302-7.
29. Gurgel-Filho ED, Feitosa JPA, Gomes BPFA, Ferraz CCR, Souza-Filho FJ, Teixeira FB. Assessment of different gutta-percha brands during the filling of simulated lateral canals. ***Int Endod J.*** 2006; 39(2): 113-8.
30. Gutmann JL, Witherspoon DE. Obturation of the cleaned an shaped root canal system. In: Cohen S, Burns RC (ed). ***Pathways of the pulp.*** 8 ed. St. Louis: Mosby; 2002. Cap. 9, p.293-364.
31. Hauman CHJ, Love RM. Biocompatibility of dental materials used in contemporary endodontic therapy: a review. Part 2. Root-canal-filling materials. ***Int Endod J.*** 2003; 36(2): 75-85.

32. Ivan G, Meghea A, Giurginca M, Iftimie N. Thermo-oxidative degradation of some elastomers with a high content 3,4 isoprene units. ***Pol Degr Stab.*** 2003; 80(7):397-402.
33. Johansson BI. A methodological study of the mechanical properties of endodontic gutta-percha. ***J Endod.*** 1980; 6(10): 781-3.
34. Johnson WB. A new gutta-percha filling technique. ***J Endod.*** 1978; 4(6): 184-8.
35. Kakehashi S, Stanley HR, Fitzgerald RJ. The effects of surgical exposures of dental pulps in germ-free and conventional laboratory rats. ***Oral Surg Oral Med Oral Pathol.*** 1965; 20(3): 340-9.
36. Lea CS, Apicella MJ, Mines P, Yancich PP, Parker MH. Comparison of the obturation density of cold lateral compaction versus warm vertical compaction using the continuous wave of condensation technique. ***J Endod.*** 2005; 31(1): 37-9.
37. Lee FS, Van Cura J, Be Gole EA comparison of the root surface temperature using different heat sources. ***J Endod.*** 1998; 24(9): 617-20.
38. Leonardo MR. ***Endodontia. Tratamento de canais radiculares. Princípios técnicos e biológicos.*** São Paulo: Artes Médicas; 2005.
39. Lifshitz J, Schilder H, Pameijer CH. Scanning electron microscope study of the warm gutta-percha technique. ***J Endod.*** 1983; 19(1): 17-24.
40. Linos A, Reichelt R, Keller U, Steinbüchel A. Gram-negative bacterium, identified as *Pseudomonas aeruginosa* AL98, is a potent degrader of natural rubber and synthetic *cis*-1,4-polyisoprene. ***FEMS Microbiology Letters.*** 2000(NÚMERO); 182: 155-61.
41. Lopes HP, Siqueira JR JF. ***Endodontia. Biologia e técnica.*** 2ª ed. Rio de Janeiro: MEDSI Editora Médica e Científica; 2004.
42. Lucas EF, Soares BG, Monteiro E. ***Caracterização de polímeros. Determinação de peso molecular e análise térmica.*** 1ª ed. São Paulo: E-Papers; 2000.

43. Maniglia-Ferreira C, Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Cortez DGN, Zaia AA, Souza-Filho FJ. Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis. **Braz Oral Res.** 2005; 19(3): 193-7.
44. Maniglia-Ferreira C, Silva Jr JBA, Paula RCM, Feitosa JPA, Zaia, Ferraz CCR, Gomes BPFA, Souza-Filho FJ. (2006) Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment. **Int Endod J.** 2007; 40(1): 25-30.
45. Marciano J, Michalesco PM. Dental gutta-percha: chemical composition, X Ray identification, enthalpic studies and clinical implications. **J Endod.** 1989; 15(4): 149-53.
46. Marlin J, Schilder H. Physical properties of gutta-percha when subjected to heat and vertical condensation. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1973; 36(6): 872-9.
47. Molven O, Halse A, Fristad I, Macdonald-Jankowski D. Periapical changes following root-canal treatment observed 20-27 years postoperatively. **Int Endod J.** 2002; 35(9): 784-90.
48. Moorer WR, Genet JM. Antibacterial activity of gutta-percha cones attributed to the zinc oxide component. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1982a; 53(5): 508-17.
49. Moorer WR, Genet JM. Evidence for antibacterial activity of endodontic gutta-percha cones. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1982b; 53(5): 503-7.
50. Moreno, A. Thermomechanically softened gutta-percha root canal filling. **J Endod.** 1977; 3(5): 186-8.
51. Morse DR. Endodontic microbiology in the 1970's. **Int Endod J.** 1981; 14(2): 69-79.
52. Nair PNR. On the causes of persistent apical periodontitis: a review. **Int Endod J.** 2006; 39(4): 249-81.
53. Nguyen NT. Obturação do sistema de canais radiculares. In: Cohen S, Burns RC (ed). **Caminhos da polpa.** Tradução por Edson Jorge Lima Moreira. 6ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara; 1997. Cap. 8, p.216-270.

54. Nicholls E. Lateral radicular disease due lateral branching of the root canal. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1963; 16(7): 839-45.
55. Oliet S, Sorin SM. Effect of aging on the mechanical properties of hand-rolled gutta-percha endodontics cones. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1977; 43(6): 954-62.
56. Pecora JD, Ribeiro RG, Guerisoli DM, Barbizam JV, Marchesan MA. Influence of the spatulation of two zinc oxide-eugenol-based sealers on the obturation of lateral canals. **Pesqui Odontol Bras.** 2002; 12(2): 127-30.
57. Peters OA. Current challenges and concepts in the preparation of root canal systems: a review. **J Endod.** 2004; 30(8): 559-67.
58. Peters LB, Wesselink PR, Moorer WR. The fate and the role of bacteria left in root dentinal tubules. **Int Endod J.** 1995; 28(2): 95-9.
59. Pinheiro ET, Gomes BP, Ferraz CC, Teixeira FB, Zaia AA, Souza-Filho FJ. Evaluation of root canal microorganisms isolated from teeth with endodontic failure and their antimicrobial susceptibility. **Oral Microbiol Immunol.** 2003; 18(2): 100-3.
60. Ray HA, Trope M. Periapical status of endodontically treated teeth in relation to the technical quality of the root filling and the coronal restoration. **Int Endod J.** 1995; 28(1): 12-8.
61. Reader CM, Himel VT, Germain LP, Michael HM. Effect of three obturation techniques on the filling of lateral canals and main canal. **J Endod.** 1993; 19(8): 404-8.
62. Ribeiro FC. **Distribuição das bactérias nas estruturas mineralizadas de dentes com necrose pulpar e granuloma apical.** Bauru: USP, 172p. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Odontologia de Bauru, 1997.
63. Rosa OPS, Torres SA, Ferreira CM, Ferreira FBA. In vitro effect of intracanal medicaments on strict anaerobes by means of the broth dilution method. **Pesqui Odontol Bras.** 2002; 16(1): 31-6.
64. Schilder H. Cleaning and shaping the root canal. **Dent Clin North Amer.** 1974; 18(2): 269-296.

65. Schilder H. Filling root canal in three dimension. **Dent Clin North Amer.** 1967; 11(8): 723-44.
66. Schilder H, Goodman A, Aldrich W. The thermomechanical properties of gutta-percha. III. Determination of the phase transition temperatures for gutta-percha. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1974a; 38(1): 109-14.
67. Schilder H, Goodman A, Aldrich W. The thermomechanical properties of gutta-percha. I. The compressibility of gutta-percha. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol.** 1974b; 37(6): 946-53.
68. Sedgley CM, Lennan SL, Appelbe OK. Survival of *Enterococcus faecalis* in root canals *ex vivo*. **Int Endod J.** 2006; 38(9): 775-88.
69. Silver GK, Love RM, Purton DG. Comparison of two vertical condensation obturation techniques: Touch and Heat and System B. **Int Endod J.** 1999; 32(4): 287-95.
70. Sjögren U, Figdor D, Persson S, Sundqvist G. Influence of infection at the time of root filling on the outcome of endodontic treatment of teeth with apical periodontitis. **Int Endod J.** 1997; 30(5): 297-306. Sjögren U, Ohlin A, Sundqvist G, Lerner UH. Gutta-percha-stimulated mouse macrophages release factors that activate the bone resorptive system of mouse calvarial bone. **Eur J Oral Sci.** 1998; 106(4): 872-81.
72. Sorin SM, Oliet S, Peralstein F. Rejuvenation of aged (brittle) endodontic gutta-percha cones. **J Endod.** 1979; 5(8): 233-8.
73. Sundqvist G. Ecology of root canal flora. **J Endod.** 1992; 18(9): 427-30.
74. Tagger M. Use of thermo-mechanical compactors as an adjunct to lateral condensation. **Quint Int.** 1984; 15(1): 27-30.
75. Takahashi K. Microbiological, pathological, inflammatory, immunological and molecular biological aspects of periradicular disease. **Int Endod J.** 1998; 31(5): 311-25.
76. Torabinejad M, Handysides R, Khademi AA, Bakland LK. Clinical implications of the smear layer in endodontics: a review. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.** 2002; 94(6): 658-66.

77. Tronstad L, Asbjørnsen K, Døving L, Pedersen I, Eriksen HM. Influence of coronal restorations on the apical health of endodontically treated teeth. **Endod Dent Traumatol.** 2000; 16(5): 218-21.
78. Vianna ME, Horz HP, Gomes BPFA, Conrads G. *In vivo* evaluation of microbial reduction after chemo-mechanical preparation of human root canals containing necrotic pulp tissue. **Int Endod J.** 2006; 39(6): 484-92.
79. Vivacqua-Gomes N, Gurgel-Filho ED, Gomes BP, Ferraz CC, Zaia AA, Souza-Filho FJ. Recovery of *Enterococcus faecalis* after single- or multiple-visit root canal treatments carried out in infected teeth ex vivo. **Int Endod J.** 2005; 38(10): 697-704.
80. Weine FS. The enigma of the lateral canal. **Dent Clin North Amer.** 1984; 28(4): 833-52.
81. Weller NR, Kimbrough FW, Anderson RW. A comparison of thermoplastic obturation techniques: adaptation of the canal walls. **J Endod.** 1997; 23(11): 703-6.
82. Wolfson EM, Seltzer S. Reaction of rat connective tissue to some gutta-percha formulations. **J Endod.** 1975; 1(12): 395-402.
83. Wu M-K, Özok AR, Wesselink PR. Sealer distribution in root canals obturated by three techniques. **Int Endod J.** 2000; 33(4): 340-5.
84. Wu MK, van der Sluis LW, Wesselink PR. A preliminary study of the percentage of gutta-percha-filled area in the apical canal filled with vertically compacted warm gutta-percha. **Int Endod J.** 2002; 35(6): 527-35.
85. Yee FS, Marlin J, Krakow AA, Gron P. Three dimensional obturation of the root canal using injection-molded, thermoplasticized dental gutta-percha. **J Endod.** 1977; 3(5): 168-74.
86. Zaia AA, An *in vitro* evaluation of four materials as barriers to coronal microleakage in root filled teeth. **Int Endod J.** 2002; 35(10): 729-34.
87. Zuolo ML, Imura Z. **Endodontia para o clínico geral.** São Paulo: Artes Médica;1998.

APÊNDICE 1

METODOLOGIA DA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES QUÍMICOS

Separação de componentes e determinação da composição química

Esta metodologia foi utilizada para a execução do artigo (capítulo) 1, abaixo intitulado, que compõe este trabalho.

Capítulo 1: Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis

Material utilizado e procedimentos laboratoriais

Foram utilizados oito cones de gutta-percha calibre médio (M), de cinco diferentes marcas, disponíveis no mercado nacional utilizados para obturação de canais radiculares. Os dados como marcas, datas de validade e números de lote encontram-se disponíveis na tabela 2. Todo o material foi analisado antes das datas de validade expirarem.

Tabela 2 - Marcas, origem, número de lote e validade dos cones de gutta-percha utilizados no estudo.

Guta-percha	Origem	Lote	Validade
Konne	Konne Ind. E Com. de Mat. Odontol., Belo Horizonte, MG, Brazil	01-05	Jan/2008
Tanari	Tanariman Ind. Ltda, Macapuru, AM, Brazil	001003G	Oct/2007
Endpoint	Endpoints Indústria e Comércio Ltda, Paraíba do Sul, RJ, Brazil	005	Jan/2007
Odous	Odous Industrial e Comercial Ltda, Belo Horizonte, MG, Brazil	09	May/2006
Dentsply 0.04	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	10701	Nov/2006
Dentsply 0.06	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	11106	Nov/2006
Dentsply TP	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	8799	Nov/2006
Dentsply FM	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	38679	Abr/2007

Todas as marcas foram submetidas ao processo de separação química de seus componentes, determinando uma análise quantitativa. Outras três análises para determinação dos componentes inorgânicos foram executadas: Microanálise de raios-X por Espectroscopia de Energia Dispersiva, Análise por Difração de Raios-X e Microanálise Elementar. Todos os procedimentos e análises foram executados em triplicata.

Separação química dos componentes dos cones de guta-percha

Com o objetivo de separar os componentes químicos que compõem as diferentes marcas de cones de guta-percha analisadas, foram seguidos os procedimentos descritos por Gurgel-Filho *et al.* (2003) (figura 3): 3 gramas do material foram dissolvidos em 20 mL de clorofórmio (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil) durante 24 horas sob agitação constante de 300 rpm. O tempo de dissolução e agitação fazem-se necessários devido à baixa razão de dissolução da guta-percha. Durante este procedimento o frasco foi envolvido por papel alumínio, prevenindo a possível ocorrência de foto-oxidação dos componentes em processo de separação (figuras 4 a 6).

A solução resultante foi centrifugada por 15 minutos a 600 rpm (Andreas Hettich GmbH & Co., KG, Tuttlingen, Germany) (figura 7). Isto permitiu a separação entre os componentes orgânicos (guta-percha, ceras/resinas), dissolvidos em clorofórmio, dos inorgânicos (óxido de zinco e sulfatos metálicos), suspensos na solução (figuras 8 e 9).

O polímero guta-percha, insolúvel em acetona (Synth, Diadema, São Paulo, Brazil), foi coagulado adicionando-se este solvente à solução contendo os componentes orgânicos dos cones de guta-percha, na proporção de 1:1 (figura 10). Após filtração (Whatman nº 1, Balston Limited, Inglaterra) e separação da solução contendo ceras/resinas da guta-percha coagulada, todo o material foi mantido em temperatura ambiente aguardando-se a secagem completa dos solventes utilizados, uma vez que após secos, todos os componentes foram

pesados separadamente, sendo possível determinar a composição química dos cones analisados (figuras 11 e 12).

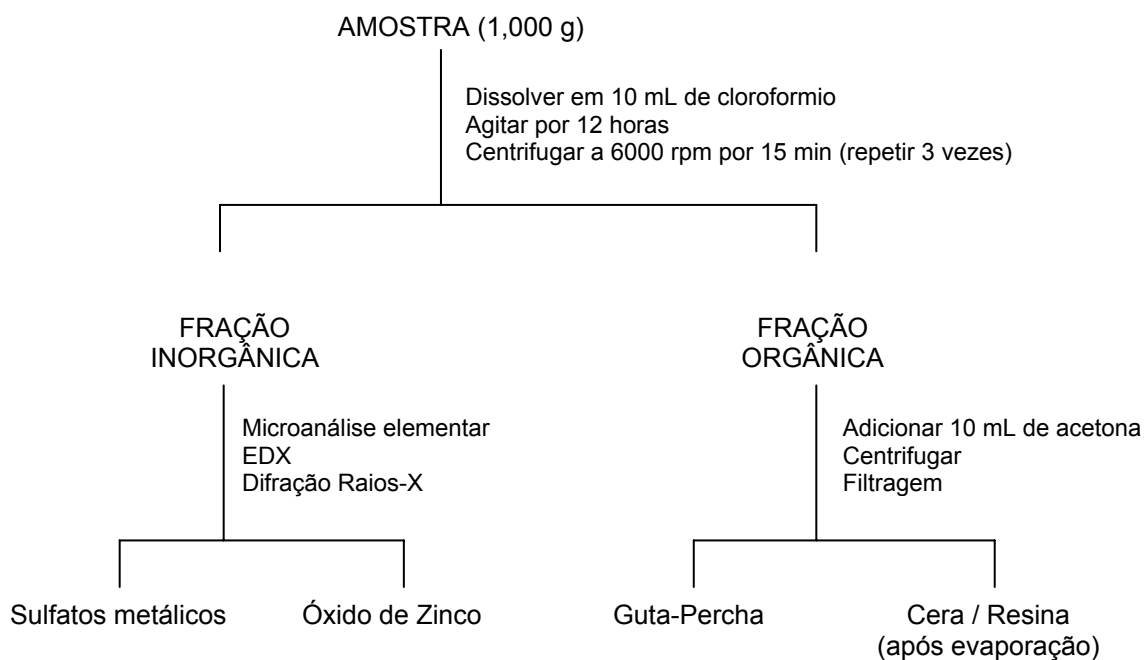


Figura 3 - Figura esquemática do processo de separação dos componentes químicos dos cones de gutta-percha.

As frações orgânica (guta-percha e ceras/resinas) e inorgânicas (Sulfatos e óxidos) foram determinadas utilizando-se os procedimentos descritos por Friedman et al. (1977) modificados por Gurgel-Filho *et al.* (2003). A quantificação de sulfato de bário foi feita através da porcentagem de enxofre determinada através da microanálise elementar, utilizando-se a equação 1. A quantificação do óxido de zinco foi feita utilizando-se a equação 2 quando houve presença de enxofre, ou pela equação 3 quando o enxofre não estava presente.

$$(1) \text{BaSO}_4\% = \text{S}\% \times (\text{BaSO}_4 \text{ massa molar}) / (\text{S peso atômico}) = \text{S}\% \times 7.28$$

$$(2) \text{ZnO}\% = 100\% - (\text{guta-percha}\% + \text{cera/resina}\% + \text{BaSO}_4\%)$$

$$(3) \text{ZnO}\% = 100\% - (\text{guta-percha}\% + \text{cera/resina}\%)$$

Microanálise de Raios-X por Espectrometria de Energia Dispersiva

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

Difração de Raios-X

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

Microanálise Elementar

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

Análise estatística

Todos os dados foram analisados estatisticamente com auxílio do programa SPSS 10.0 para windows (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA), onde o teste indicado pelo software foi o Kruskal-Wallis.



Figura 4 – Material obturador após pesagem, pronto para iniciar o processo de dissolução com uso de clorofórmio



Figura 5 – Frasco sob agitação, envolvido com papel alumínio para proteção da luz ambiente, evitando foto-oxidação dos componentes.

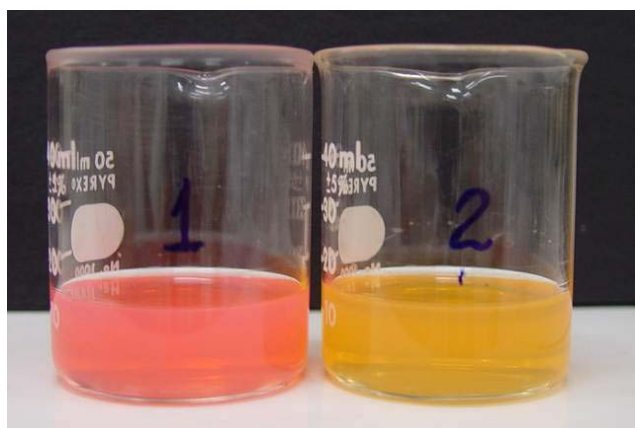


Figura 6 – Frascos contendo amostras após dissolução em clorofórmio, prontas para serem centrifugadas, promovendo a separação das porções orgânica e inorgânica. Note turgidez das soluções.



A



B



C

Figura 7 – Amostras dissolvidas em clorofórmio colocadas no interior de tubos de teflon (A) para a centrifugação (6000 rpm / 15 min) (B e C) e separação das porções orgânica e inorgânica das amostras. Esta separação ocorre por sedimentação.

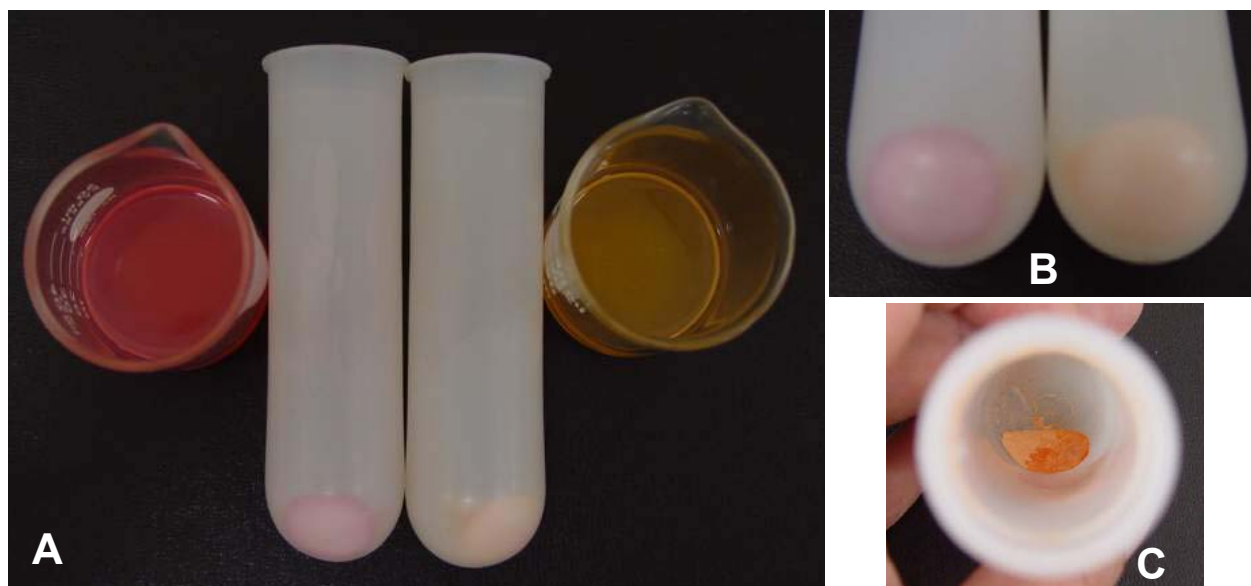


Figura 8 – Frascos e tubos de teflon após separação das porções orgânica e inorgânica das amostras (A). Note que a porção inorgânica fica sedimentada no fundo do frasco de teflon, visualizadas externamente (B) e internamente (C).

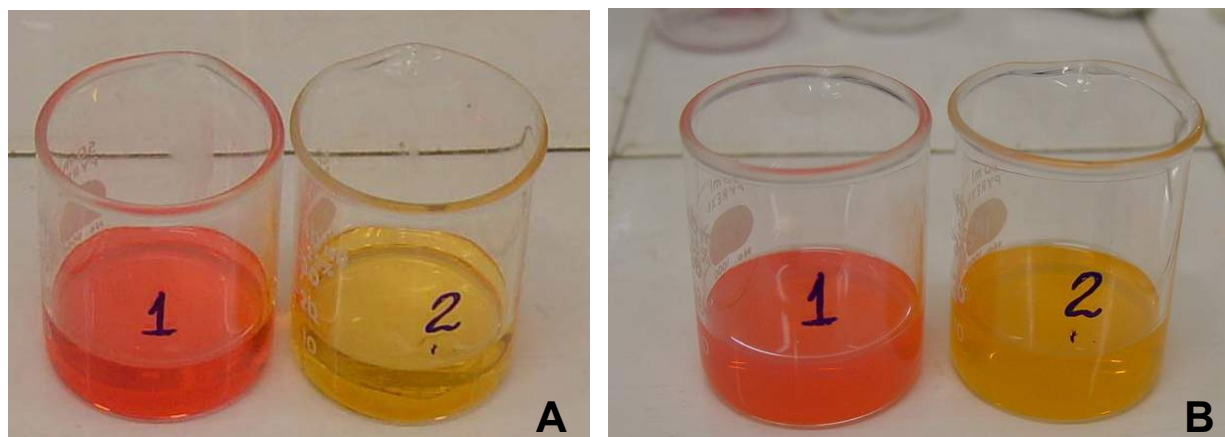


Figura 9 – Frascos contendo apenas porções orgânicas das amostras após centrifugação (A). Note que as soluções se mostram límpidas em relação às soluções antes da centrifugação (B).

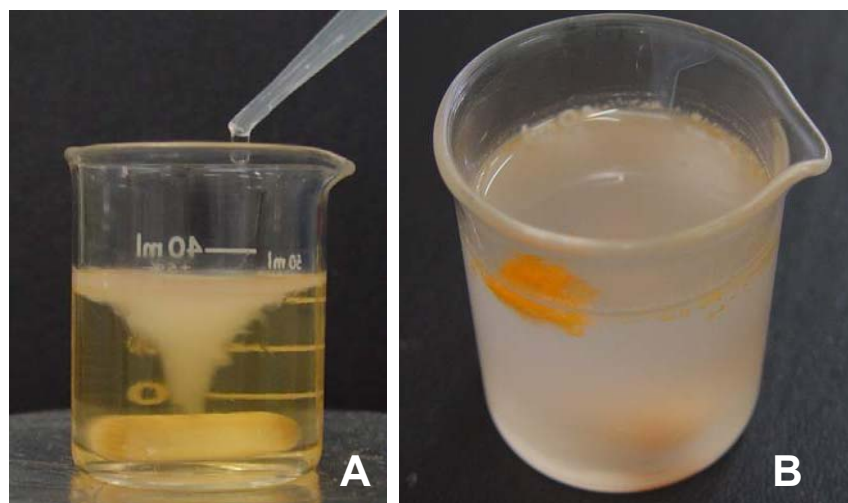


Figura 10 – Processo de separação da guta-percha por aglutinação, adicionando-se acetona (A) e obtendo-se uma solução apenas com ceras e resinas dissolvidas (B).



Figura 11 – Porção orgânica durante processo de filtragem (A) para separação dos componentes orgânicos guta-percha (filtro e frasco inicial) (B) e cera/resina (frasco após filtragem) (C).

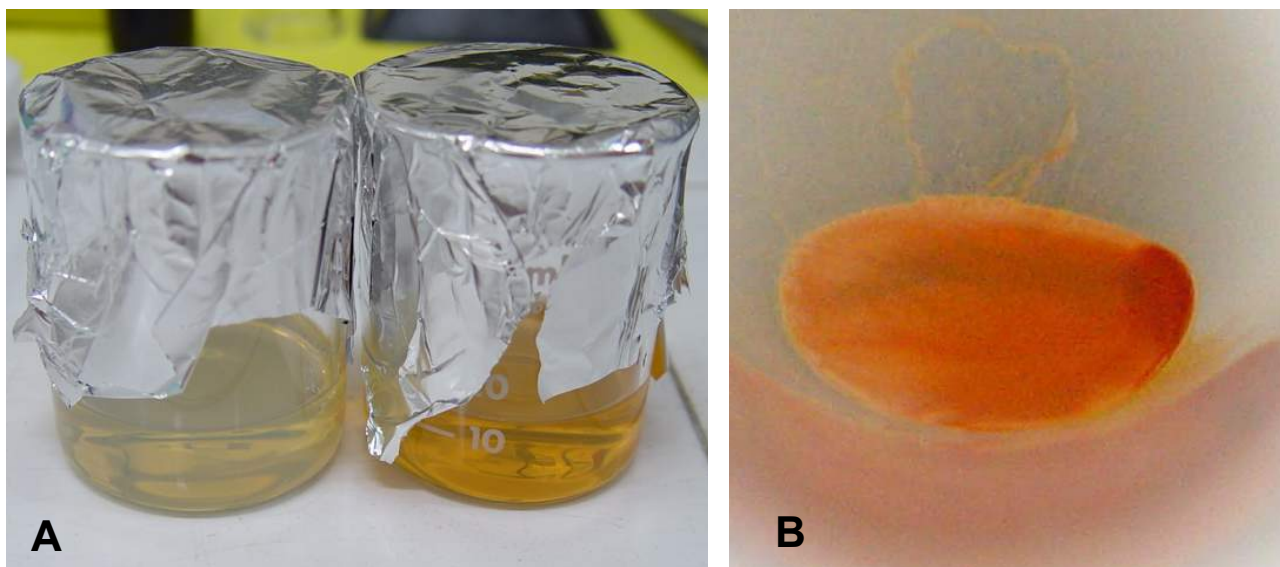


Figura 12 – Frascos cobertos colocados sobre a bancada para evaporação dos solventes e posterior pesagem e determinação do peso de cera/resina presente nas amostras (A). Porção inorgânica (B) separada pela centrifugação, de uma das amostras, após pesagem.

APÊNDICE 2

RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados contidos neste anexo são os obtidos e utilizados para a confecção do artigo (capítulo) 1.

Capítulo 1: Brazilian gutta-percha points. Part I: chemical composition and X-ray diffraction analysis

RESULTADOS

Os resultados obtidos das análises químicas executadas, separando-se as porções orgânica e inorgânica dos oito cones nacionais analisados, estão demonstrados nas tabelas enumeradas de 3 a 6.

TABELA 3 – Média e desvio padrão (DP) das porcentagens dos pesos das frações orgânica e inorgânica obtidas através do processo de separação química dos cones de gutta-percha.

Cone (marca)	Fração Orgânica (média±DP)	Fração Inorgânica (média±DP)
Konne	20,1±0,30	79,9±0,10
Tanari	18,1±0,30	81,9±0,07
Endpoint	18,7±0,23	81,3±0,40
Odous	20,3±0,20	79,7±0,26
Dentsply 0.04	18,8±0,17	81,2±0,03
Dentsply 0.06	19,0±0,17	81,1±0,07
Dentsply TP	25,6±0,15	74,4±0,19
Dentsply FM	26,7±0,53	73,3±0,70

As presenças qualitativas do sulfato de bário e óxido de zinco foram determinadas com auxílio da Difração de Raios-X. A análise através do EDX

demonstrou a presença de elementos como o bário, da mesma forma que o enxofre não foi identificado nas marcas Konne, Tanari, Endopoint e Odous (tabela 4), indicando a ausência do sulfato de bário em suas composição (tabela 5).

Tabela 4 - Porcentagens médias dos componentes identificados nos cones de guta-percha de acordo com a microanálise elementar.

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

TABELA 5 – Composição química (%) dos cones nacionais de guta-percha analisados.

Guta-percha	Guta-percha (média±SD)	Cera / Resina (média±SD)	Sulfato de Bário (média±SD)	Óxido de Zinco (média±SD)
Konne	17,6±0,30	2,5±0,40	0	79,9±0,10
Tanari	15,2±0,30	2,9±0,13	0	81,9±0,07
Endopoint	16,7±0,23	2,0±0,37	0	81,3±0,40
Odous	18,8±0,20	1,5±0,13	0	79,7±0,26
Dentsply 0.04	15,7±0,17	3,1±0,20	3,3±0,2	77,9±0,03
Dentsply 0.06	16,6±0,17	2,4±0,10	2,8±0,6	78,2±0,07
Dentsply TP	21,6±0,15	4,0±0,36	4,7±0,3	69,8±0,19
Dentsply FM	16,3±0,53	10,4±0,11	1,4±0,0	72,6±0,70

Os cones Dentsply FM e Dentsply TP apresentaram frações orgânicas superiores em relação aos demais analisados ($p=0,0003$). Analisando-se as composições dos cones analisados, nota-se que o cone Dentsply FM apresentou elevada porcentagem de ceras/resinas (10,4%) ($p=0,0003$), enquanto que o cone Dentsply TP apresentou porcentagem superior de guta-percha (21,6%) ($p=0,0003$) em relação aos demais cones analisados.

A presença de sulfato de bário somente foi possível de ser analisada através do uso de difração de raios-X, gerando gráficos com picos específicos para a presença de sulfatos metálicos, como indicado nas figuras 13A e 13B.

TABELA 6 – Comparação entre os resultados obtidos por diferentes autores em estudos prévios.

Guta-percha	Cera/Resina	Porção Orgânica	BaSO ₄	ZnO	Porção Inorgânica	Referências
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 <i>et al.</i> ³ (1977) ^a
---	---	17,7 – 45,7	3,2 – 31,2	36,6 – 74,6	54,3 – 82,3	Marciano, Michailesco ⁶ (1989) ^b
14,5 – 20,4	1,2 – 3,1	15,7 – 22,4	0 – 11,4	66,5 – 84,3	77,6 – 84,3	Gurgel-Filho <i>et al.</i> ⁵ (2003) ^c
15,2 – 21,6	1,5 – 10,4	18,1 – 26,7	0 – 4,7	69,8 – 81,9	73,3 – 81,9	Este trabalho ^d

^a Cinco marcas estudadas (Premier, Mynol, Indian Head, Dent-O-Lux, Temptryte).;

^b Dez marcas estudadas (Hygienic, Mynol, Roeko, Detrey, Becht, Septodont, Medico-Dentaire, IFKER, SPAD, Endoset);

^c Cinco marcas estudadas (Analytic, Konne, Obtura, Tanari, Dentsply);

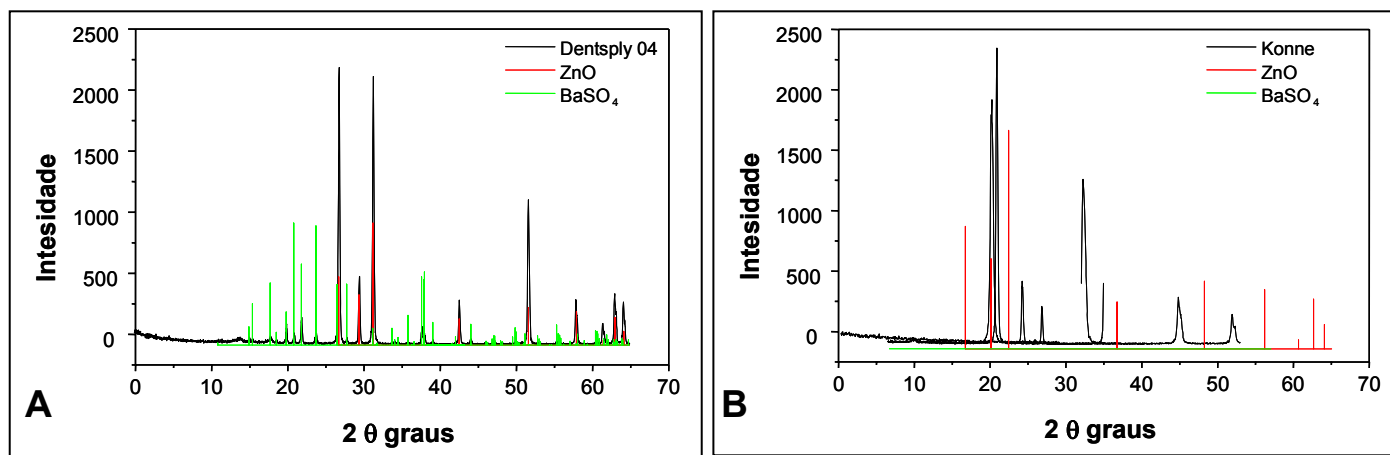
^d Oito cones nacionais, de 5 marcas, estudados (Konne, Tanari, Endpoint, Odous, Dentsply 0.04, Dentsply 0.06, Dentsply TP and Dentsply FM).

A Microanálise Elementar demonstrou a presença de carbono, hidrogênio e nitrogênio em todos os espécimes. Esta análise quantificou estes elementos, permitindo a determinação da composição final dos cones de guta-percha, expostas na tabela 5, através da determinação da porcentagem de sulfato de bário presente em cada amostra. A tabela 6 contém os dados obtidos neste estudo e comparados com outros estudos que também tiveram como objetivo analisar composições químicas de diferentes marcas de cones de guta-percha (Friedman *et al.*, 1977, Marciano, Michailesco, 1989, Gurgel-Filho *et al.*, 2003). Apesar da porcentagem de sulfato de bário do cone Dentsply TP ter sido superior

em relação aos demais, não houve diferença estatisticamente significativa entre os cones desta marca ($p=0,6033$). Esta elevada concentração, provavelmente, deve ter sido utilizada pelo fabricante com a intenção de compensar a alta porcentagem de guta-percha, em detrimento da diminuição da concentração de óxido de zinco, mantendo uma condição clínica de radiopacidade adequada para o cone.

Vale salientar que elevadas porcentagens de porção inorgânica no cone de guta-percha dificulta a execução de técnicas termoplastificadas, as quais, através do uso do calor, tornam a guta-percha amolecida e passível de ser condensada e melhor adaptada às paredes dos canais radiculares e reentrâncias anatômicas. Por outro lado, as porcentagens de guta-percha e ceras/resinas, não devem ser excedentes, pois desta forma dificulta muito a inserção e controle da plastificação dos cones durante os procedimentos de obturação dos canais radiculares.

Figura 13 – Gráficos gerados pela difração de raios-X, indicando a presença (A) e ausência (B) de sulfato metálico (sulfato de bário) na composição dos cones analisados.



Clinicamente é possível notar que cones que possuem de 16% a 19% de guta-percha apresentam boa plasticidade e fácil manuseio, fato este que foi

constatado também durante a execução dos experimentos que se desenrolaram no capítulo 3, que também compõe esta tese. E ainda, a porção orgânica do cone deve ser sempre pautada na concentração de guta-percha, utilizando-se apenas o mínimo necessário de ceras/resinas, uma vez que estas se degradam com maior rapidez que o polímero guta-percha, podendo comprometer a longevidade do tratamento endodôntico.

APÊNDICE 3

METODOLOGIA DA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Esta metodologia foi utilizada para a execução do artigo (capítulo) 2, abaixo intitulado, que compõe este trabalho.

Capítulo 2: Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties

Material utilizado e procedimentos laboratoriais

Foram utilizados oito cones de gutta-percha calibre médio (M), de cinco diferentes marcas, disponíveis no mercado nacional utilizados para obturação de canais radiculares. Os dados como marcas, validades e números dos lotes encontram-se disponíveis na tabela 7. Todo o material foi analisado antes das datas de validade expirarem.

Tabela 7 - Marcas, origem, número de lote e validade dos cones de gutta-percha utilizados no estudo.

Guta-percha	Origem	Lote	Validade
Konne	Konne Ind. E Com. de Mat. Odontol., Belo Horizonte, MG, Brazil	01-05	Jan/2008
Tanari	Tanariman Ind. Ltda, Macapuru, AM, Brazil	001003G	Oct/2007
Endpoint	Endpoints Indústria e Comércio Ltda, Paraíba do Sul, RJ, Brazil	005	Jan/2007
Odous	Odous Industrial e Comercial Ltda, Belo Horizonte, MG, Brazil	09	May/2006
Dentsply 0.04	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	10701	Nov/2006
Dentsply 0.06	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	11106	Nov/2006
Dentsply TP	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	8799	Nov/2006
Dentsply FM	Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brazil	38679	Abr/2007

Todos os cones foram submetidos a testes térmicos, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), para análise dos efeitos do aquecimento sobre o polímero gutta-percha, bem como explorar a ocorrência de picos endotérmicos, os quais correspondem às transformações

cristalinas do polímero guta-percha, o que é traduzido em transições de fases (fase β para α e fase α para amorfa). Todos os testes foram executados em triplicata.

Comportamentos Térmicos - Experimentos

As mensurações foram executadas com dois aparelhos de termo-análise: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (Shimadzu DSC-50, Shimadzu Corporation, Japão) (figura 14) e Análise Termogravimétrica (TGA) (Shimadzu TGA-050, Shimadzu Corporation, Japan) (figura 15). As calibrações dos aparelhos foram executadas com padrões de oxalato de cálcio. Para cada material, amostras entre 40mg e 50mg foram analisadas, utilizando-se 25mg de alumina como material de referência (Combe et al. 2001).

O princípio da análise térmica é mensurar a alteração física ocorrida com o material durante seu aquecimento, como sua fusão ou cristalização transacional, através da absorção ou geração de calor. A Calorimetria Diferencial de Varredura é focada com o intuito de mensurar a energia de entalpia destas transformações. As amostras foram submetidas a aquecimentos e resfriamentos controlados por computador, mantendo sempre os padrões de alterações de temperatura em todas as amostras de forma homogênea. Quando ocorre a alteração física do material em teste (reação endotérmica ou exotérmica), o aparelho iguala a temperatura do controle padrão para que possa ser possível analisar o comportamento térmico da amostra em relação ao controle.

A análise é possível em função do aparato composto pelo aquecimento, controle e sistema de captação de alterações, sendo que, de acordo com Schilder et al. (1974), as temperaturas de transição da guta-percha pura ocorrem em intervalos de 42° a 49°C para a transição entre as fases β e α , e 53° a 59°C para a transição entre as fases α e amorfa.

Todas as amostras foram aquecidas, desde a temperatura ambiente (23°C) até 70°C, na velocidade de 1°C/min, e durante este processo os picos endotérmicos foram analisados. Após alcançar a temperatura de 70°C, as

amostras foram aquecidas rapidamente até a temperatura de 130°C. Desta forma então foram resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente e o processo de aquecimento lento (1°C/min) até 70°C foi repetido para se analisar novamente o comportamento térmico das amostras, sendo mensurados novamente os picos endotérmicos do polímero, gerando gráficos que traduzem este comportamento térmico das amostras (figura 16). Simultaneamente a análise termogravimétrica foi executada, com o intuito de se determinar a perda de massa do polímero (figura 17), caso ocorresse, durante os ciclos de aquecimento, como proposto por Combe et al. (2001).

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é utilizada em estudos de polímeros para a determinação das temperaturas (picos de isoterma) de transição de fases cristalinas do polímero. No nosso caso do uso do polímero de guta-percha, transições das fases β , α e amorfa. É um processo baseado no princípio da mudança física ou química de uma substância promovido por uma variação de temperatura controlada.

Os resultados das amostras foram disponibilizados em forma de gráficos que mostram picos isotérmicos (temperatura constante), porém com aumento de energia elétrica fornecida pelo equipamento, significando que está ocorrendo mudanças químicas nas moléculas da amostra, pois está havendo consumo de energia e a temperatura mantendo-se constante. A guta-percha natural apresenta dois picos isotérmicos, sendo que no intervalo de 42 a 49°C há um pico isotérmico, indicando que esta está passando da fase β para a fase α , e um segundo pico que ocorre no intervalo entre 52 e 59°C, quando há a passagem da fase α para a amorfa, quando inicia-se a degradação do polímero. Nos casos dos cones de guta-percha, por apresentarem componentes inorgânicos associados à guta-percha, há alterações nestas temperaturas de transição, porém o comportamento térmico permanece, ocorrendo dois picos desde a fase β , passando pela fase α e alcançando a fase amorfa.

Nossas amostras foram preparadas pesando-se 40mg, as quais foram picotadas e maceradas com auxílio de pistilo antes de serem acondicionadas em cadinho de alumínio para serem levadas no aparelho para serem analisadas. Cada amostra foi aquecida a uma velocidade constante de 1°C/minuto até atingir a temperatura de 130°C. Neste momento a amostra foi resfriada bruscamente com auxílio de N₂ para atingir a temperatura ambiente rapidamente. A partir de então o processo foi reiniciado, porém com temperatura final de 70°C. Desta forma foram obtidas duas corridas de aquecimento para cada material. Os resultados fornecidos em forma de gráficos (figura 16 A e B) mostram os picos isotérmicos nos dois momentos (corridas) de aquecimento das amostras.

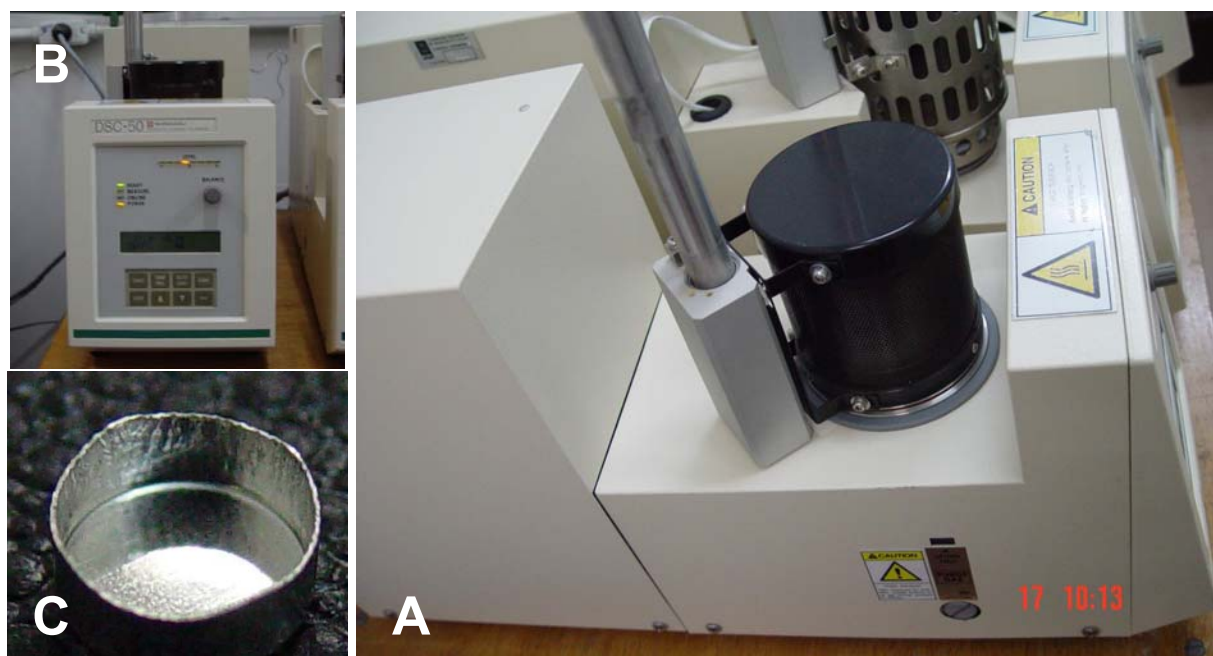


Figura 14 – Aparelho de DSC (DSC-50) (A), display para controle dos ciclos térmicos (B) e cadinho utilizado para acondicionamento das amostras (C).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura (“varreção” de temperatura). As amostras foram aquecidas a uma

velocidade de 5°C/minuto, evitando-se o efeito velocidade de aquecimento. Velocidades muito altas de aquecimento podem gerar curvas elevadas de degradação do material. Isto mostra a importância de se fixar uma mesma velocidade de aquecimento para analisar e comparar materiais distintos.

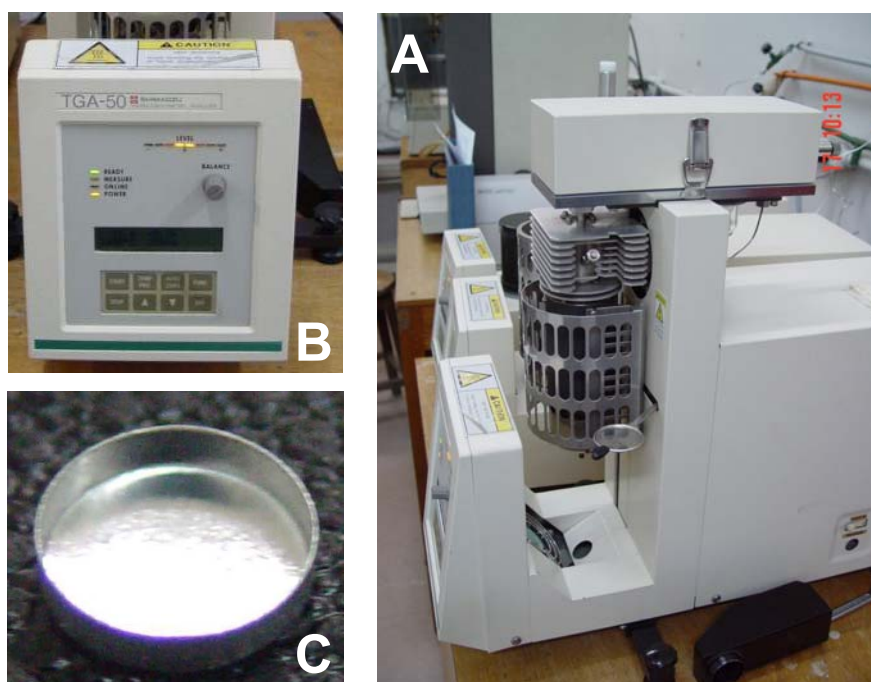


Figura 15 – Aparelho de TGA (TGA-50) (A), display para controle dos ciclos térmicos (B) e cadinho utilizado para acondicionamento das

As amostras foram preparadas após o material ter sido pesado (40mg), picotado e macerado com auxílio de gral e pistilo antes de ser acondicionado em cadinho para ser levado no aparelho para análise. Neste experimento o gás de arraste utilizado foi o N_2 , que é mais estável e não influencia nos resultados do teste, pois não reage com a amostra.

O resultado da amostra foi mostrado em forma de gráfico (figura 17) cuja abscissa contém os registros de temperatura, e a ordenada o percentual de massa perdido. O experimento executado neste estudo teve temperatura máxima de 900°C, sendo que a análise foi baseada na massa perdida na temperatura de 600°C, pois nesta temperatura toda a porção orgânica já se encontra

desintegrada. Assim sendo conseguiu-se quantificar com exatidão a porção dos componentes inorgânicos dentro da composição de cada amostra.

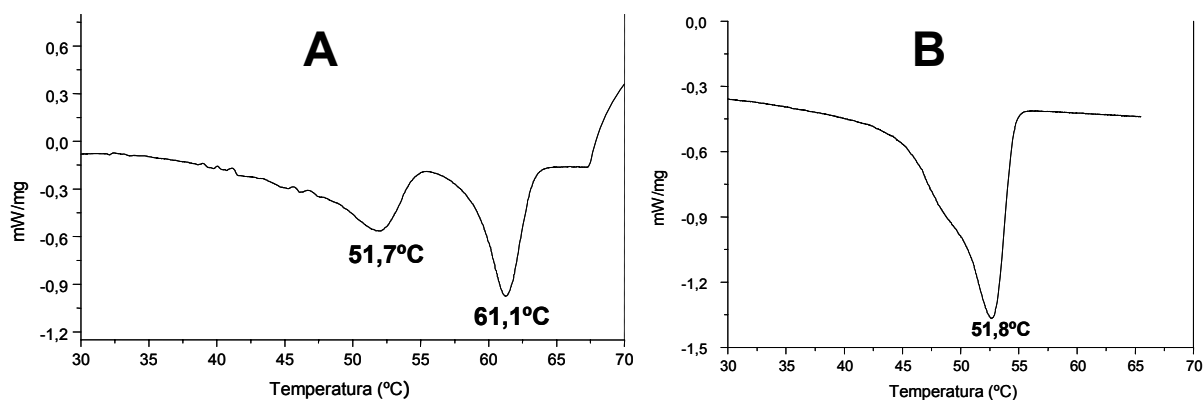


Figura 16- Gráficos obtidos para a análise do DSC da marca Konne, demonstrando os dois picos endotérmicos (51.7°C e 61.1°C) (Figure 3-A), característica de polímero em fase β (Konne). A figura 3-B demonstra apenas um pico endotérmico (51.8°C) após reaquecimento.

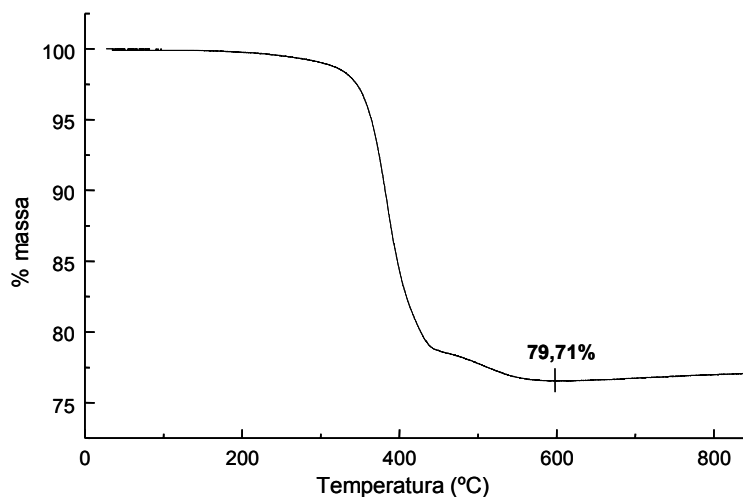


Figura 17 - Gráfico obtido para a análise do TGA da marca Konne, demonstrando redução da massa para 79,71%, que corresponde à porção inorgânica da composição química da amostra analisada.

Análise Estatística

Os resultados coletados para cada amostra foram inseridos em uma planilha e analisados estatisticamente (teste Kruskal-Wallis) com auxílio do programa SPSS para Windows (SPSS Inc., Chicago, Illinois, EUA).

APÊNDICE 4

RESULTADOS DA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Os resultados contidos neste anexo são os obtidos e utilizados para a confecção do artigo (capítulo) 2.

Capítulo 2: Brazilian gutta-percha points. Part II: thermal properties

RESULTADOS

Os dados obtidos nos experimentos de comportamento térmicos dos cones nacionais analisados encontram-se dispostos na tabela 8. Todas as marcas analisadas apresentaram concordâncias de resultados para as amostras replicadas. Picos endotérmicos típicos estão dispostos na figura 18. Os cones Dentsply 0,04 e Dentsply 0,06 apresentaram apenas um único pico endotérmico na primeira corrida da análise do DSC, demonstrando que estes materiais mostram-se diferentes das demais amostras analisadas. Este fato caracteriza que o polímero presente nestas amostras não demonstra característica de polímero *trans* 1,4-polisopreno, ou então sofreu alterações irreversíveis durante o processo de industrialização.

Esta alteração irreversível do polímero pode ser notada nas amostras Konne, Tanari, Endopoint e Dentsply TP, onde na segunda corrida ocorreu apenas um pico endotérmico, característica presente em polímero do tipo *cis* (borracha). Caso tenham sido manufaturados com gutta-percha (*trans* 1,4-polisopreno), provavelmente estes cones tiveram a gutta-percha transformada em fase amorfa, a qual não é passível de reverter as alterações ocorridas nas ligações da cadeia de carbono do polímero, alterando assim permanentemente suas características poliméricas. Tornaram-se polímeros degradados. É importante atentar a este fato, pois atualmente a busca pela qualidade da obturação preconiza técnicas de obturação de canais radiculares que utilizam o calor para plastificar a gutta-percha e proporcionar melhor adaptação desta às irregularidades e reentrâncias do

sistema de canais radiculares. Caso estas técnicas forem executadas com fontes de calor não controladas (lâmparina), podem degradar a guta-percha, comprometendo seu comportamento e estabilidade dimensional no interior do canal radicular.

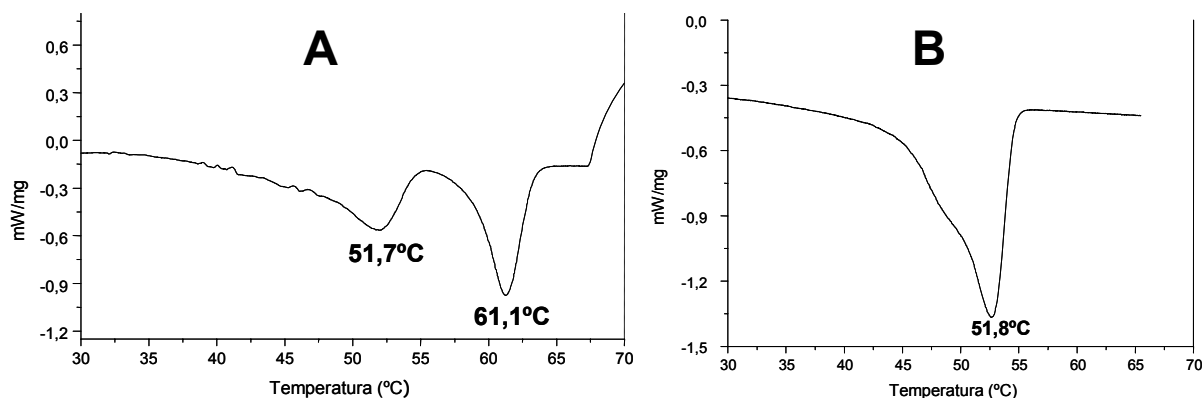


Figura 18- Gráficos obtidos para a análise do DSC da marca Konne, demonstrando os dois picos endotérmicos (51.7°C e 61.1°C) (Figure 3-A), característica de polímero em fase β (Konne). A figura 3-B demonstra apenas um pico endotérmico (51.8°C) após reaquecimento.

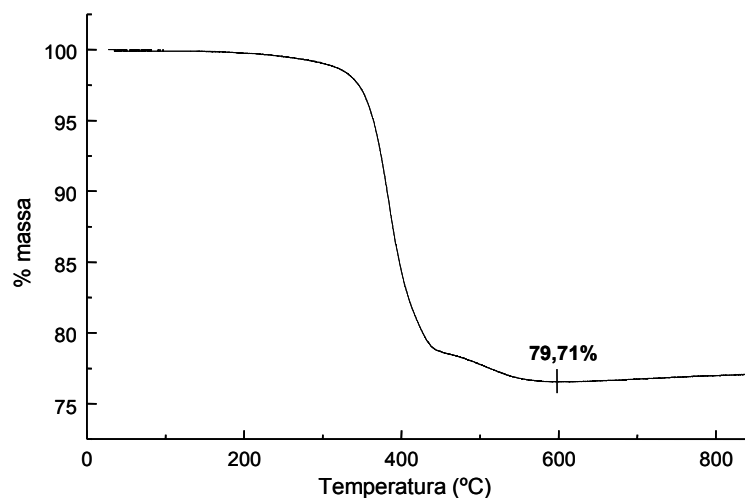


Figura 19 - Gráfico obtido para a análise do TGA da marca Konne, demonstrando redução da massa para 79,71%, que corresponde à porção inorgânica da composição química da amostra analisada.

TABELA 8 - Temperaturas (°C) de ocorrência dos picos endotérmicos (DSC – 1ª corrida e 2ª corrida) e remanescente inorgânico (% peso) após ciclos de aquecimento (TGA).

Guta-percha (cones)	DSC (1ª corrida)		DSC (2ª corrida)		TGA
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	
Guta-percha pura	51,5	62,1	50,9	61,1	---
Konne	51,7	61,1	51,8	---	79,7±0,10
Tanari	50,7	59,9	51,3	---	81,5±0,20
Endpoint	51,5	60,5	60,8	---	79,8±0,20
Odous	51,3	60,9	51,6	60,3	81,1±0,30
Dentsply 04	---	62,3	---	61,8	79,9±0,20
Dentsply 06	---	61,7	---	61,7	81,6±0,10
Dentsply TP	48,6	61,0	50,0	---	72,7±0,30
Dentsply FM	55,7	60,0	50,0	60,2	73,7±0,20

A análise termogravimétrica (TGA) (figura 19) permitiu a determinação das porcentagens de peso das porções orgânica e inorgânica dos cones de gutapercha analisados. Os cones Dentsply TP e FM apresentaram quantidades inferiores de porção inorgânica em relação aos demais cones analisados ($p < 0,01$).

APÊNDICE 5

METODOLOGIA DA ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DA GUTA-PERCHA

Esta metodologia foi utilizada para a execução dos artigos (capítulos) 3 e 4, abaixo intitulados, que compõem este trabalho.

Capítulo 3: Degradation of gutta-percha by different thermoplastic obturation techniques

Capítulo 4: Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment

MATERIAL E MÉTODOS

Estes estudos tiveram como objetivos analisar a degradação do polímero gutta-percha após aquecimento durante a execução de diferentes técnicas de obturação (Capítulo 3) e com o tempo após tratamento endodôntico (Capítulo 4). Os métodos de análise do polímero foram iguais para ambos os estudos, o que permitiu a união de ambos neste mesmo anexo. As diferenças entre as características das amostras utilizadas encontram-se descritas abaixo. Vale ressaltar que os projetos destes estudos foram encaminhados ao Comitê de Ética da Universidade de Fortaleza, o qual aprovou ambos os protocolos de estudo.

Capítulo 3 – ESTUDO LABORATORIAL (IN VITRO)

Obtenção e seleção dos espécimes

O estudo foi realizado com a utilização de vinte e sete (27) dentes unirradiculados naturais que foram extraídos e armazenados em solução fisiológica até o momento em que foram utilizados.

Todos os dentes tiveram suas extrações corretamente indicadas por terapêutica de doença periodontal agressiva com grande perda de inserção

clínica, ou por motivos de razão ortodôntica, ou por motivos de razão protética, cujos históricos circunstanciados fazem parte dos prontuários dos pacientes de quem se originam, de acordo com o conteúdo presente no anexo de carta de doação de dentes.

Preparo dos espécimes

Os procedimentos de limpeza e modelagem dos espécimes foram baseados nos princípios da técnica coroa-ápice, descritos por De Deus (1992), onde os terços cervical e médio foram preparados com uso de brocas de Gates-Glidden de forma decrescente (GG#6, GG#5, GG#4, GG#3 e GG#2), respeitando-se os comprimentos dos dentes. Previamente ao início do trabalho com as brocas de Gates-Glidden, todos os espécimes tiveram seus canais explorados e a patência foraminal determinada com lima Kerr #15 (Dentsply-Maillefer, Ballaigues, Suíça).

O comprimento de trabalho foi determinado recuando-se 1mm do comprimento radicular, os quais foram determinados no momento da patência, quando ultrapassou-se o forame. Desta forma o comprimento foi recuado até que a lima estivesse totalmente contida no interior do canal radicular.

O preparo apical foi executado com limas Flexofile (Dentsply-Maillefer, Ballaigues, Suíça) e Tipo K 2ª série (Dentsply-Maillefer, Ballaigues, Suíça). Todos os espécimes tiveram seus preparos apicais padronizados com o instrumento apical K #45.

Os procedimentos de irrigação foram padronizados com a utilização de 5ml de Hipoclorito de Sódio 1% (Biodinâmica, São Paulo, Brasil) a cada troca de instrumento. A irrigação em todos os grupos foi executada com auxílio de seringa descartável (5ml) associada à agulha BD (20 X 0,55mm). Todos os canais foram submetidos à ação química auxiliar do EDTA preenchendo o canal (cavidade pulpar inundada) durante 4 minutos antes da lavagem final com hipoclorito de sódio e secagem com cones de papel.

Grupos de Estudo

Os grupos de estudo foram formados por diferentes técnicas de obturação que fazem uso do calor para plastificar a gutapercha (tabela 9).

Em algumas técnicas, como o Thermafil, Obtura II, Obtura flow e Microseal microflow, a gutapercha é inserida no interior do canal radicular após ser aquecida em aquecedores apropriados, fornecidos pelas empresas que desenvolveram cada uma das técnicas. As demais técnicas utilizadas (Compressão hidráulica, Híbrida de Tagger, Onda de Condensação, Schilder e Microseal cones) submetem a gutapercha ao calor quando já estão inseridas em forma de cones no interior do canal radicular. Este aquecimento pode ser efetuado através de: i) condensadores aquecidos em lamparina (Compressão Vertical); ii) fonte de calor controlado (Onda de Condensação – System B 180°C); iii) compactadores de gutapercha acionados no micro-motor elétrico Endo-plus (Driller, São José do Rio Preto, Brasil) girando a 6000 rpm (Híbrida de Tagger e Microseal cones).

O fato de algumas técnicas aplicarem o calor ao polímero antes deste ser inserido no interior do canal radicular dispensa o uso de dentes instrumentados para a análise de sua degradação após o aquecimento. Desta forma, para estas técnicas (Thermafil, Obtura II, Obtura flow e Microseal microflow), o material para análise foi colhido diretamente dos dispositivos de aquecimento dos mesmos.

As demais técnicas, que exigem a inserção da gutapercha em forma de cones no interior do canal radicular, para então serem submetidas ao calor, necessitaram desta forma de dentes extraídos para sua execução. Uma vez que todos os procedimentos devem ser executados em triplicata para análise química da degradação, e que são 4 técnicas a serem analisadas, com duas marcas de cones de gutapercha (Dentsply TP e Konne), assim sendo foram necessários 24 dentes, somados aos 3 necessários para a execução da técnica Microseal cone, geraram um total de 27 dentes para a execução total dos procedimentos laboratoriais.

Para todos os grupos, uma porção da gutapercha, antes de ser submetida ao calor, foi analisada, para que desta forma seja possível a comparação com a mesma após ser submetida ao calor, de acordo com cada técnica analisada (tabela 10).

A execução de cada técnica foi desenvolvida de acordo com as orientações adequadas encontradas nas literaturas pertinentes e nas orientações fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 9 - Grupos de estudo e fabricantes dos materiais obturadores (gutapercha) de cada técnica de obturação a ser analisada.

Grupos	Técnicas	Guta-percha	Validade
I	TC (3 seg.)	Konne	Jan/2008
II	TC (3 seg.)	Dentsply TP	Nov/2008
III	TC (10 seg.)	Konne	Jan/2008
IV	TC (10 seg.)	Dentsply TP	Nov/2008
V	OC	Konne	Jan/2008
VI	OC	Dentsply TP	Nov/2008
VII	CV	Konne	Jan/2008
VIII	CV	Dentsply TP	Nov/2008
IX	MC	Microseal	Ago/2007
X	Microflow	Microseal	Set/2007
XI	Obtura	Obtura	Jul/2007
XII	Obtura flow	Obtura	Set/2007
XIII	Thermafil	Thermafil	Out/2007

*TC: termocompactação; OC: onda de condensação; CV: compressão vertical; MC: Microseal cone

Material a ser analisado

Após a gutapercha ser submetida ao calor, de acordo com cada grupo e técnica utilizada, a remoção do material obturador do interior dos canais radiculares foi feita utilizando-se limas Hedström (Dentsply-Maillefer, Ballaigues,

Suíça), com movimentos de rotação e tração, sem auxílio de solventes ou outra substância química de qualquer origem. O material colhido de cada canal radicular foi enviado ao laboratório de polímeros da Disciplina de Química Orgânica e Inorgânica (UFC) apenas com numeração, sem identificações da técnica utilizada.

Foram colhidas 3 amostras para cada técnica. Para as análises químicas foram necessárias massas variando entre 5 e 20 mg, onde a degradação do material foi analisada utilizando-se das seguintes metodologias:

- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC): análise da curva do GPC, picos da massa molar picos indicando a homogeneidade e grau de degradação da cadeia de carbono do polímero, determinando a presença de cadeias menores;
- Espectroscopia em infra-vermelho (FT-IR): analisa a integridade das ligações duplas das cadeias de carbono, fator que indica a ocorrência de oxidação/degradação do polímero, determina a ocorrência de produtos de degradação como peróxidos, cetonas, álcoois e produtos voláteis.

Capítulo 4 - ESTUDO CLÍNICO (IN VIVO)

Amostras

Foram selecionados trinta e seis pacientes, com dentes apresentando ou não lesões periapicais, com indicações protéticas de retratamento endodôntico, que fazia parte do banco de pacientes atendidos no Curso de Odontologia da Universidade de Fortaleza (UNIFOR), CE, Brasil. Detalhes sobre histórias médica e dental foram obtidos diretamente com os pacientes. O projeto deste estudo in vivo foi encaminhado ao Comitê de Ética da Universidade de Fortaleza, o qual aprovou o protocolo de estudo.

Dentes que apresentavam restaurações coronárias deficientes (restaurações permanentes com sinais radiográficos de infiltração, cáries recorrentes ou margens deficientes) foram excluídos (Tronstad *et al.* 2000). Os materiais obturadores dos elementos dentais selecionados, tratados entre 2 e 30 anos foram removidos e enviados para análise. Dados sobre o tempo de

tratamento foram obtidos diretamente com os pacientes, durante a anamnese e execução da história dental.

Colheita do material obturador

Após remoção das restaurações coronárias, os canais foram localizados e então se procedeu o isolamento absoluto com auxílio de lençol de borracha e grampo, sendo que este campo operatório foi desinfetado com solução aquosa de clorexidina 2%. A remoção do material obturador foi executada com auxílio de limas tipo Hedström (Dentsply Maillefer, Ballaigues, Suíça) sem auxílio de solvente.

Três casos clínicos para cada idade de análise e característica periapical foram selecionados, com objetivo de se executar os procedimentos em triplicata. Os valores finais para o GPC e FT-IR foram analisados e as médias obtidas comparadas para os diferentes tempos de tratamento e condições periapicais. Vale ressaltar que os valores obtidos, para as diferentes idades e condições periapicais, mostraram-se muito próximos, indicando a coerência da metodologia utilizada e resultados obtidos.

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO POLÍMERO

Processamento das amostras

Após colheita dos materiais obturadores e obtenção das amostras (in vitro e in vivo), as mesmas foram então submetidas à dissolução em clorofórmio (Synth, Diadema, São Paulo, Brasil) por 24 horas em temperatura de 28°C. Após isto a mistura foi submetida a um filtro de algodão com o objetivo de separar a porção inorgânica (não solubilizada) do material obturador.

A solução obtida, após filtragem, foi centrifugada (Andreas Hettich GmbH & Co., KG, Tuttlingen, Alemanha) a 6000 rpm por 10 minutos para separar pequenas partículas sólidas remanescentes do processo de filtragem, e desta forma obter uma solução clara e livre de partículas inorgânicas.

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e a Espectroscopia em Infra-Vermelho (FT-IR) foram utilizados para analisar o material obtido. O grupo controle foi obtido através da dissolução de guta-percha pura, a qual foi precipitada em metanol, preconizado para estes tipos de análises em polímeros (Brandrup et al. 1999). Este material foi gentilmente cedido pela empresa Tanariman (Tanariman Industrial Ltda, Manaus, Amazonas, Brasil). Os valores obtidos para o polímero puro foram assimilados como valores sem sofrerem nenhuma degradação, pois não haviam sido submetidos a qualquer manipulação industrial.

Todos os procedimentos foram executados em triplicata. Os valores finais para o GPC e FT-IR foram analisados e as médias obtidas comparadas para as diferentes técnicas de obturação, tempos de tratamento e condições periapicais. Vale ressaltar que os valores obtidos em triplicata mostraram-se muito próximos, indicando a coerência da metodologia utilizada e resultados obtidos.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O estudo de cromatografia é baseado no uso do sistema HPLC com cromatografia líquida (LC-10AD) com detector de índice de refração (RID-6A), ambos com origem japonesa (Shimadzu Co., Tokyo, Japan). O sistema inclui uma pré-coluna e outras duas colunas Phenomenex (Linear/Mistura 5 e 5U). O tolueno (Synth, Diadema, São Paulo, Brasil) foi empregado como eluente, numa razão de eluição de 1mL/min. a 25°C. Todas as soluções contendo as amostras foram filtradas em membranas PTFE (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, Missouri, EUA). O instrumento foi calibrado com padrões de poliestireno (Shodex-Showa, Orlando, Florida, EUA), utilizados para análises de polímeros, com massa molar, M_w , variando de $1,13 \times 10^3$ a $2,15 \times 10^6$ g/mol.

GPC é um método utilizado para a determinação do peso molecular de polímeros. Ele utiliza um tipo especial de cromatografia líquida para separar moléculas, de acordo com seus pesos moleculares (Elias 1997).

Espectroscopia em Infra-Vermelho (FT-IR)

Os espectros FT-IR dos filmes de guta-percha foram registrados em um espectroscópio Shimadzu modelo 8300 (Shimadzu Co., Tokyo, Japan), que alcança de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} . Estes filmes foram preparados através de sucessivas deposições de camadas dos polímeros dissolvidos e posterior evaporação do solvente. A análise foi feita em CHCl_3 com abertura para KBr. O grupo controle teve o polímero aquecido a 140°C em diferentes períodos de tempo e condições de oxidação térmica. As amostras foram então estudadas em espectroscopia FT-IR.

Grupos químicos foram identificados pela espectroscopia FT-IR, a qual é uma análise baseada na vibração e rotação nas ligações moleculares (Pavia *et al.* 1996). Através desta análise foi possível identificar grupos carboxílicos e hidroxilas, característicos de materiais que se mostram em processo de oxidação: (a) $3400\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ atribuída à formação de OH; (b) $1715\text{-}1737\text{ cm}^{-1}$, formação de ligações C=O; e (c) $797\text{-}881\text{ cm}^{-1}$, atribuído à ligações =C-H, característica do polímero *trans* 1,4-poliisopreno.

Análise Estatística

Os resultados coletados para cada amostra foram inseridos em uma planilha e posteriormente analisados estatisticamente com auxílio do programa SPSS para Windows (SPSS Inc., Chicago, Illinois, EUA), utilizando-se o teste Kruskal-Wallis.

APÊNDICE 6

RESULTADOS DA ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DA GUTA-PERCHA EM RELAÇÃO AO TIPO DE TÉCNICA DE OBTURAÇÃO UTILIZADA

Os resultados contidos neste anexo são os obtidos e utilizados para a confecção do artigo (capítulo) 3.

Capítulo 5: Degradation of gutta-percha by different thermoplastic obturation techniques. A preliminary study

RESULTADOS

Os resultados obtidos através da espectroscopia FT-IR (Figura 20) e GPC (pico de massa molar e volume de eluição) para as amostras obtidas do interior dos canais radiculares estão dispostos na tabela 10. A curva do GPC do grupo controle mostrou-se unimodal, com pico máximo em 13,6mL, correspondendo ao pico de massa molar (M_{pk}) de $6,2 \times 10^5$ g/mol, em acordo com os valores reportados na literatura, variando dentro da grandeza de 10^5 g/mol (Sawada 1987). A diminuição da massa molar indica degradação do polímero, que ocorre através da quebra das ligações do poliisopreno (tabela 10), sendo que quanto mais degradado está o polímero, maior o volume de eluição.

Os valores obtidos (GPC e FT-IR) para o polímero gutta-percha, antes e após o uso das diferentes técnicas de obturação analisadas, encontram-se dispostos na tabela 10. Os resultados foram analisados estatisticamente, podendo-se observar diminuição da massa molar e produção de grupos carboxílicos e hidroxilas no polímero após uso das técnicas TC (10 seg.) e CV, $p=0,0001$ e $p=0,0005$, respectivamente, para as duas marcas de gutta-percha. As demais técnicas mostraram-se seguras em relação aos controles ($p>0,05$).

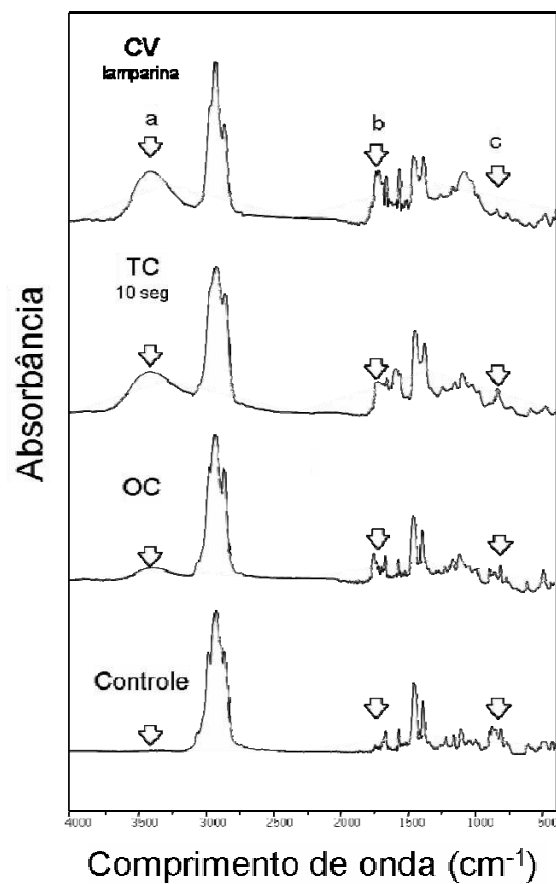
Tabela 10 – Resultados das análises FT-IR e GPC obtidos do poliisopreno colhidos do interior de canais radiculares obturados com diferentes técnicas termoplastificadas de obturação.

Grupos	Técnicas	GP	Resultados GPC: M_{pk} e volume de eluição		
			M_{pk} (controle)	M_{pk} (após)	Eluição
I	TC (3 seg.)	Konne	$6,2 \times 10^5$	$6,1 \times 10^5$	13,67
II	TC (3 seg.)	TP	$5,5 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$	13,89
III	TC (10 seg.)	Konne	$6,2 \times 10^5$	$1,7 \times 10^4$	19,34
IV	TC (10 seg.)	TP	$5,5 \times 10^5$	$1,3 \times 10^4$	19,79
V	OC	Konne	$6,2 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	13,66
VI	OC	TP	$5,5 \times 10^5$	$2,9 \times 10^5$	13,83
VII	CV	Konne	$6,2 \times 10^5$	$3,5 \times 10^4$	20,33
VIII	CV	TP	$5,5 \times 10^5$	$3,9 \times 10^4$	20,09
IX	MC	Microseal	$1,7 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	13,56
X	Microflow	Microseal	$1,3 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	13,67
XI	Obtura	Obtura	$4,8 \times 10^5$	$4,3 \times 10^5$	13,56
XII	Obtura flow	Obtura	$2,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	13,45
XIII	Thermafil	Thermafil	$1,9 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	13,61

* M_{pk} corresponde ao pico de massa molar do poliisopreno

Estes resultados apresentam importante valor clínico, permitindo ao Cirurgião-Dentista ter conhecimento que a execução de técnicas de obturação de canais radiculares termoplastificadas deve ser feita com uso de fontes de calor controladas, prevenindo a degradação da guta-percha de forma precoce. Caso isto ocorra, a formação de espaços vazios devido à perda de massa molar permitirá a colonização da cavidade pulpar, culminando com o insucesso clínico.

Figura 20 - Calor alterando a cadeia do polímero gutapercha e gerando formação de produtos de degradação (Peróxidos: OH; e Cetonas: C=O), identificados pelos picos (a, b, c) do FT-IR, após uso de diferentes técnicas de obturação dos canais radiculares.



APÊNDICE 7

RESULTADOS DA ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DA GUTA-PERCHA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO

Os resultados contidos neste anexo são os obtidos e utilizados para a confecção do artigo (capítulo) 4.

Capítulo 4: Degradation of *trans*-polyisoprene overtime following the analysis of root fillings removed during conventional retreatment.

RESULTADOS

Os resultados obtidos através da espectroscopia FT-IR (Figura 21) e GPC (pico de massa molar e volume de eluição) para as amostras obtidas do interior dos canais radiculares estão dispostos na tabela 11. A curva do GPC do grupo controle mostrou-se unimodal, com pico máximo em 14,5mL, correspondendo ao pico de massa molar (M_{pk}) de $5,7 \times 10^5$ g/mol, em acordo com os valores reportados na literatura, variando de $1,0 \times 10^5$ a $2,5 \times 10^5$ g/mol (Sawada 1987). A diminuição da massa molar indica degradação do polímero, que ocorre através da quebra das ligações do poliisopreno (tabela 11), sendo que quanto mais degradado está o polímero, maior o volume de eluição.

Os valores obtidos (GPC e FT-IR) para os diferentes períodos de tratamento, comparados com o grupo controle, demonstraram que ocorre uma significativa perda de massa após 15 anos ($p=0.0146$) de tratamento em dentes que não apresentavam presença de lesões periapicais. Entretanto, em dentes associados à lesões periapicais, o tempo de ocorrência de perda significativa de massa molar do material obturador foi reduzido para 5 anos ($p=0,0009$). Este processo traduz-se através de significativo decréscimo de ligações C=C e aumento da formação de OH e C=O, confirmando o processo de degradação do poliisopreno, ocorrendo formação de produtos voláteis, consequentemente

ocasionando em perda de massa do polímero durante seu processo de degradação.

Tabela 11 – Resultados das análises FT-IR e GPC obtidos do poliisopreno obtidos de amostras extraídas de materiais obturadores após diferentes períodos de obturação dos canais radiculares.

Idade (anos)	GPC		Espectroscopia FT-IR		
	Volume de Eluição (mL)	^a M _{pk} x 10 ⁻⁵ (g/mol)	Formação de OH	Formação de C=O	Médias
Controle	14.5	5.7	1	5	3.0
5	14.6	5.2	7	13	10.0
10	14.8	4.5	18	15	16.5
15	16.1	3.8	30	25	27.5
20	17.0	3.6	33	28	30.5
30	18.7	1.7	50	33	41.5
5*	17.8	2.6	36	31	33.5
10*	21.7	0.46	79	62	70.5

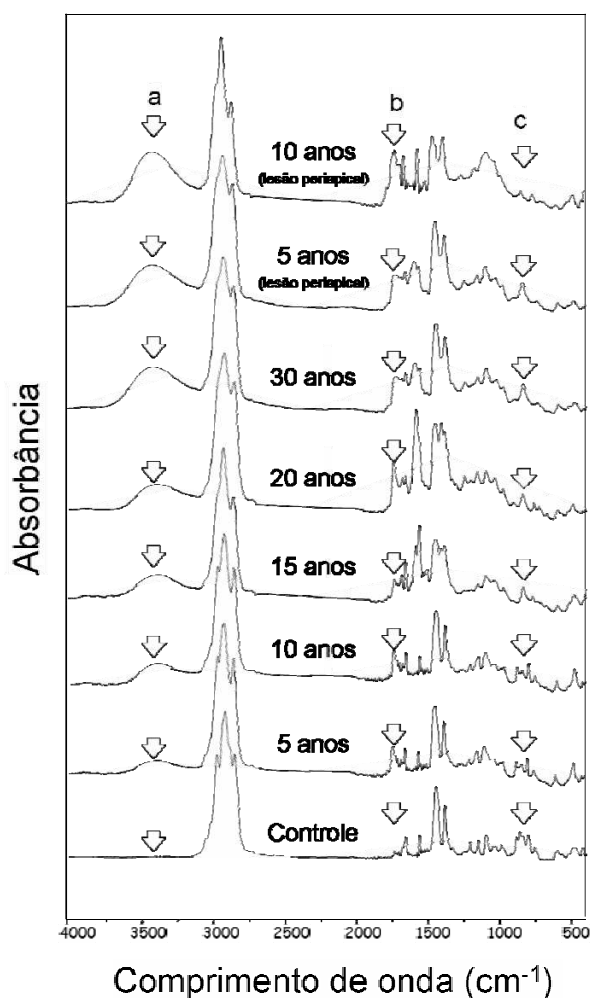
^a M_{pk} corresponde ao pico de massa molar do poliisopreno

* Presença de lesão periapical (infecção intracanal)

Estes resultados apresentam importante valor clínico, permitindo ao Cirurgião-Dentista ter conhecimento que, após 15 anos da execução de um tratamento endodôntico, mesmo que em condições clínicas ideais de limpeza, modelagem e obturação, pode ocorrer a formação de lesões periapicais, normalmente assintomáticas, tornando o caso em um insucesso clínico. Isto se deve à perda de massa da guta-percha, como citado acima, e conseqüente formação de espaços vazios no interior do sistema de canais radiculares, que são passíveis de serem colonizados por bactérias que alcancem e se adaptem a este ambiente.

E ainda, a degradação do material obturador pode permitir a saída de partículas do mesmo para a região periapical, tornando-se um agente irritante aos tecidos periapicais, fato este que é apontado como uma das causas de insucesso endodôntico por Nair (2006). As possíveis vias de contaminação deste espaço vazio formado podem ser provenientes de comprometimento do selamento apical, infiltração apical, ou por infiltração cervical, através infiltrações marginais de restaurações que passam despercebidas ao clínico.

Figura 21 - Espectros FT-IR do polímero *trans*-polisopreno não envelhecido e dos polímeros extraídos de cones presentes no interior de canais radiculares tratados após diferentes períodos de tempo (0, 5, 10, 15, 20 e 30 anos, sem lesão periapical, e 5 e 10 anos com lesão periapical). Picos a, b e c indicando a formação de produtos de degradação: peróxidos (OH), cetonas (C=O) e presença de polímero *cis*, respectivamente.



A infecção remanescente no interior do canal radicular também deve ser levada em consideração, uma vez que o polímero *cis* 1,4-poliisopreno é

degradado por espécies bacterianas como *Pseudomonas aeruginosa* e *Streptomyces* sp (Linos *et al.*, 2000; Bode *et al.*, 2001; Rose *et al.*, 2005) e por algumas enzimas (Sato *et al.* 2003), o que nos faz acreditar que estes mesmos agentes podem degradar o polímero *trans* 1,4-poliisopreno, uma vez que ambos são constituídos por cadeias de carbono muito semelhantes.

Note na figura 21, como é nítida a evolução e aumento da curva (a), que é atribuída à formação de OH, um dos indícios da ocorrência de degradação polimérica. Os demais pontos analisados (b) e (c), indicados no gráfico da figura 21, apesar de não apresentarem nitidez visual da evolução da curva, os valores fornecidos pelo aparelho mensurador, também torna claro a presença do processo de degradação da guta-percha.

ANEXO 1



FUNDAÇÃO EDSON QUEIROZ
UNIVERSIDADE DE FORTALEZA
ENSINANDO E APRENDENDO

UNIVERSIDADE DE FORTALEZA
VICE-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Comitê de Ética em Pesquisa – COÉTICA

PARECER N°. 108/2006

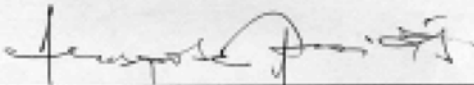
Projeto de Pesquisa: Análise da degradação do polímero guta-percha após obturação de canais radiculares utilizando-se diferentes técnicas termoplastificadas

Pesquisador Responsável: Cláudio Maniglia Ferreira

Data de apresentação ao COÉTICA: 05/04/06

Registro no COÉTICA: 06-102

Parecer: APROVADO na data de 25/04/06



Prof. Dr. Haroldo Rodrigues de Albuquerque Júnior
Presidente do Comitê de Ética em Pesquisa da UNIFOR – COÉTICA

Av. Washington Soares, 1321 - Bairro Edson Queiroz - Fone: (85) 3477 3000 - FAX: (85) 3477-3055
Caixa Postal: 1258 - CEP: 60811-905 - Fortaleza - Ce - www.unifor.br

ANEXO 2



FUNDAÇÃO EDSON QUEIROZ
UNIVERSIDADE DE FORTALEZA
ENSINANDO E APRENDENDO

UNIVERSIDADE DE FORTALEZA
VICE-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Comitê de Ética em Pesquisa – COÉTICA

PARECER N°. 090/2005

Projeto de Pesquisa: Análise química do envelhecimento de cones de gutapercha utilizados em obturação de canais radiculares

Pesquisador Responsável: Cláudio Maniglia Ferreira

Data de apresentação ao COÉTICA: 08/04/2005

Registro no COÉTICA: 05-099

Parecer: APROVADO na data de 25/04/2005

Prof. Dr. Haroldo Rodrigues de Albuquerque Júnior
Presidente do Comitê de Ética em Pesquisa da UNIFOR – COÉTICA

Av. Washington Soares, 1321 - Bairro Edson Queiroz - Fone: (85) 3477.3000 - Fax: (85) 3477.3055
Caixa Postal: 1258 - CEP: 60811-905 - Fortaleza - Ce - www.unifor.br

ANEXO 3

CARTA DE DOAÇÃO DE DENTES

Prof. Eliardo Silveira Santos, Cirurgião-Dentista, inscrito no CRO-CE sob o nº. 1111 com consultório na Rua Silva Paulet, nº 969, Fortaleza, Ceará, vem por meio e na melhor forma de direito **DOAR** para o CD Cláudio Maniglia Ferreira CRO-CE (3725), para fins da pesquisa “**Análise da degradação do polímero guta-percha após obturação de canais radiculares utilizando-se diferentes técnicas termoplastificadas**”, 27 (vinte e sete) dentes unirradiculares, declarando, sob as penas da lei, que os dentes objeto da presente doação foram extraídos por correta indicação terapêutica de doença periodontal agressiva com grande perda de inserção clínica, ou por motivos de razão ortodôntica, ou por motivos de razão protética, cujos históricos circunstanciados fazem parte dos prontuários dos pacientes de quem se originam, e que se encontram arquivados sob a minha responsabilidade.

Data: 30 de março de 2006.

Assinatura:_____

ANEXO 4

DECLARAÇÃO

As cópias de artigos de minha autoria ou de minha co-autoria, já publicados ou submetidos à publicação em revistas científicas ou anais de congressos sujeitos a arbitragem, que constam da minha Tese de Doutorado, intitulada “Estudos da composição química, comportamento térmico e degradação do polímero guta-percha”, não infringem os dispositivos da Lei nº 9.610/98, nem o direito autoral de qualquer editora.

Piracicaba, 22 de maio de 2007.

Cláudio Maniglia Ferreira

RG: 17617578-7

Francisco José de Souza Filho (orientador)

RG: 4849903-1