

CARLOS ROBERTO BERGER

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA E
DA LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO APÓS A
MANIPULAÇÃO DE CIMENTOS
ENDODÔNTICOS

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia de Piracicaba, Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do
Título de Doutor em Endodontia.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Souza Filho

Piracicaba

2009

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

B453a Berger, Carlos Roberto.
Análise da composição inorgânica e da liberação de formaldeído após a manipulação de cimentos endodônticos. / Carlos Roberto Berger. -- Piracicaba, SP: [s.n.], 2009.

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

1. Endodontia. I. Souza Filho, Francisco José. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

(mg/fop)

Título em Inglês: Analysis of inorganic composition and release of formaldehyde after manipulation of endodontic sealers

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Endodontics

Área de Concentração: Endodontia

Titulação: Doutor em Clínica Odontológica

Banca Examinadora: Francisco José Souza Filho, Gilson Blitzckow Sydney, Alessandro Dourado Loguercio, Brenda Paula Figueiredo de Almeida Gomes, Caio Cezar Randi Ferraz

Data da Defesa: 01-09-2009

Programa de Pós-Graduação em 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 01 de Setembro de 2009, considerou o candidato CARLOS ROBERTO BERGER aprovado.

Prof. Dr. FRANCISCO JOSE DE SOUZA FILHO

Prof. Dr. GILSON BLITZCKOW SYDNEY

Prof. Dr. ALESSANDRO DOURADO LOGUERCIO

Profa. Dra. BRENDA PAULA FIGUEIREDO DE ALMEIDA GOMES

Prof. Dr. CAIO CEZAR RANDI FERRAZ

DEDICATÓRIA ESPECIAL

Dedico especialmente este trabalho...

Ao Professor Doutor **Francisco José Souza Filho**, meu orientador e grande expressão da Endodontia mundial, que sempre me acolheu como irmão, que sempre me incentivou e me encorajou, fazendo com que minha maturidade fosse um fator positivo em nosso constante aprendizado nessa vida. O seu convívio com nosso grupo pautou-se na transmissão de conhecimentos científicos, clínicos, de experiência de vida. O seu talento e a sua sabedoria me marcaram de forma significativa. Sua vivacidade e vontade de viver geraram momentos em nosso doutorado, que não vou esquecer nunca.

DEDICATÓRIA

Também dedico esse estudo as seguintes pessoas...

In memoriam de **Ema**, minha mãe que sempre me incentivou a lutar para abrir as portas da vida e das oportunidades, que muitas vezes pareciam estar fechadas e que freqüentemente acabam abrindo-se.

Aos meus filhos **Ralf** e **Ranier**, pelo carinho e respeito de sempre, pela força que me dão para continuar na luta do dia a dia, por terem sempre correspondido à minha expectativa.

À Professora Doutora **Brenda Paula Figueiredo de Almeida Gomes**, orgulho de todos nós, por todo o entusiasmo pela pesquisa que sempre passou a todos nós doutorandos.

Aos Professores Doutores **Alexandre Augusto Zaia**, **Caio Cezar Randi Ferraz** e **José Flávio Affonso de Almeida**, que através de suas atividades científicas sempre dignificaram a Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

Ao Professor Doutor **Luiz Valdrighi**, patrimônio científico e cultural da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, cuja carreira docente coincide com a própria história deste grande centro de educação odontológica.

Ao Professor Doutor **João Carlos Gomes**, que tem me atribuído funções das mais importantes na vida universitária.

Ao Professor Doutor **Gilson Blitzkow Sydney**, grande expressão da Endodontia paranaense por sua amizade, seu companheirismo e por toda sua contribuição ao desenvolvimento da Endodontia.

Ao Professor **Antonio Batista**, um dos grandes nomes de Endodontia paranaense, que pelo convívio direto durante o nosso Doutorado, permitiu um convívio pessoal que tornou nossa presença em Piracicaba mais agradável e produtiva.

À Professora Doutora. **Osnara Maria Mongruel Gomes**, que na Coordenação do Programa de Pós-graduação Strictu sensu em Odontologia, que me acolhe como professor neste conceituado Programa.

Aos Professores **Carlos Antonio Pellissari, Antonio Edgar Kroling, Rodrigo Ribeiro, Gilson Luis Précoma, Adelmo Clasten, Camila Maggi Maia Silveira, Marcos Czeckaki, Lucio Chicarelli, Ronaldo Rogério Rodrigues e Fabiano de Andrea**, companheiros no Magistério da Endodontia e que sempre promoveram um relacionamento amistoso durante nosso trabalho.

Aos meus **colegas de Doutorado**, pelo convívio fraterno, pelos momentos de descontração e de alegria, e que por sua competência, inteligência e conhecimento, me proporcionaram um conhecimento maior da ciência endodôntica.

Ao Professor Doutor **Alessandro Dourado Loguercio**, que por sua competência profissional, pelo seu talento em pesquisa, tanto valoriza o nome da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ao Doutor **Fábio Roberto Dametto**, por ter me orientado na planejamento da fase laboratorial de nosso presente estudo e ter me colocado em contato com doutores altamente capacitados da Unesp Araraquara.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer...

À Coordenação de Pós Graduação de Clínica Odontologia, na pessoa da Professora Doutora **Brenda Paula Figueiredo de Almeida Gomes**, pelo empenho e dedicação em suas atividades, mantendo a notoriedade internacional da Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

À Professor Doutora **Altair Antoninha Del Bel Cury**, meus agradecimentos por ter me dedicado grande atenção antes mesmo de eu participar como doutorando da FOP Unicamp.

Ao Doutor **Rodrigo Marques**, da UNESP, Araraquara, que gentilmente foi um dos executores da fase laboratorial de nossa tese, no quesito Difratometria.

Ao Doutor **Alberto Alcício**, da UNESP, Araraquara, que generosamente foi um dos executores da etapa laboratorial da nossa tese, na área de Cromatografia.

Ao **Doutor André Vitor Chaves de Andrade** , que com sua didática e paciência, me orientou na compreensão dos resultados obtidos nesse estudo.

Ao **Doutor Antonio Edgar Kroling**, que procedeu a revisão ortográfica do texto.

À Professora **Glaci Meira Hilgemberg**, minha colega de trabalho, por sua solidariedade e companheirismo no dia a dia na UEPG.

A todos, que involuntariamente omito nesse momento e que contribuíram para a realização desse sonho.

RESUMO

Esse estudo avaliou a composição química da parte inorgânica e a presença de formaldeído em cimentos endodônticos indicados para obturação do sistema de canais radiculares. Sete cimentos endodônticos foram escolhidos: quatro a base de óxido de zinco e eugenol (Targer Canal Sealer - Konne; Endo Fill - Dentsply; Endométhasone N - Septodont e; Pulp Canal Sealer EWT - Kerr); dois a base de agregado trióxido mineral (MTA) (Endo CPM Sealer - EGEO Dental e Obtura - Ângelus) e; um a base de resina/hidróxido de cálcio (Sealer 26, Dentsply). Todos os materiais foram manipulados de acordo com as recomendações de cada um dos fabricantes e inseridos em um porta-amostra de 5 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura. Após tomar presa foram analisados através de dois métodos: Difratomia de Raios X, para a análise da parte inorgânica da composição química dos cimentos e Cromatografia, para análise da presença de formaldeído. Os resultados demonstraram que: todos os cimentos a base de óxido de zinco e eugenol apresentam óxido de zinco em altas concentrações. Os cimentos Target Canal Sealer e Endo fill, apresentam também na sua composição sulfato de bário e carbonato de bismuto. O cimento Endométhasone N apresentou apenas sulfato de bário e o Pulp Canal Sealer, prata metálica. Já o cimento a base de resina/hidróxido de cálcio, Sealer 26, apresenta óxido de bismuto, hidróxido de cálcio, dióxido de titânio e óxido de ferro. Os dois cimentos a base de MTA testados, Endo CPM Sealer e Obtura, apresentaram basicamente, silicato de cálcio. Componentes tais como: sulfato de bário e carbonato de cálcio foram encontrados no Endo CPM Sealer e hidróxido de cálcio e silicato de magnésio foram encontrados no Obtura. Em relação à presença de formaldeído, todos os materiais testados apresentaram formaldeído após a manipulação. Com base nestes dados, pode-se concluir que: 1) Não houve uma coincidência entre a composição divulgada pelo fabricante e a observada experimentalmente através da Difratomia de Raios X. Exceção a este são os cimentos a base de MTA; 2) apesar de nenhum fabricante indicar a presença de formaldeído na composição do

material, este composto foi verificado em todos os cimentos testados, após manipulação.

Palavras-chave: Cimentos endodônticos, composição, formaldeído.

ABSTRACT

This study evaluated chemical composition (inorganic) and formaldehyde presence in root-canal sealers. Seven root-canal sealers were chosen: four based-zinc-oxide-eugenol (ZOE) (Target Canal Sealer, Konne; Endo Fill, Dentsply; Endométhasone N, Septodont and; Pulp Canal Sealer, Kerr); two based-mineral trioxide aggregate (MTA) (Endo CPM Sealer, EGEO Dental and Obtura, Ângelus) and; one based-resin/calcium hydroxide (Sealer 26, Dentsply). All materials were mixed according to the manufacturer's instructions and inserted in one matrix (5 cm diameter and 0.5 cm thickness). X-Ray Powder Diffraction and Chromatography was performed after freshly mixed, for chemical composition and presence of formaldehyde, respectively. The results showed that: all ZOE materials presented higher concentrations of zinc-oxide. Target Canal Sealer and Endo fill based-OZE cements, showed barium sulfate and bismuth carbonate in the composition. Endométhasone N cement presented only barium sulfate and Pulp Canal Sealer, metal silver. Bismuth oxide, calcium hydroxide, titanium dioxide and iron oxide were showed in the based-resin/calcium hydroxide (Sealer 26). Both of MTA cements tested, Endo CPM Sealer and Obtura, presented calcium silicate. However, barium sulfate and calcium carbonate was found in the Endo CPM Sealer and magnesium silicate and calcium hydroxide in the Obtura. Regarding to the formaldehyde, all root-canal sealers tested showed this substance after took mixed. It was concluded that: 1) there was a great difference among present results and manufacturer's composition for almost all materials. This was not observed for MTA root-canal sealers; 2) although no manufacturer has indicated the formaldehyde presence in their material composition, this component was verified in all materials tested.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MTA	-	Agregado Trióxido Mineral
%	-	por cento
g	-	Gramas (s)
cm ³	-	Centímetro (s) cúbico (s)
pH	-	Potencial hidrogeniônico
mL	-	Mililitro (s)
ADA	-	Associação Dentária Americana
s	-	segundo (s)
cm	-	Centímetro (s)
CRCS	-	Calcibiotic Root Canal Sealer
EUA	-	Estados Unidos da América
UDMA	-	Uretano dimetacrilato
Bis-GMA	-	Bisfenol glicidil metacrilato
EGDMA	-	Etil glicidil metacrilato
BPDM	-	Bisfenil dimetacrilato
HMT	-	Hexametilenotetramina
mg/m ³	-	Miligramas (s) por metro (s) cúbico
CHT	-	Chemical Industry Institute of Toxicology
ppm	-	Partes por milhão
C ¹⁴	-	Carbono 14
ml/kg	-	Mililitro (s) por kilograma
μM	-	Micromolar
°C	-	graus Celsius
mm	-	Milímetro (s)

DMBA	-	Dimetilbenzantraceno
HPCL	-	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
MTT	-	3- (4,5 dimetiliazol-2yl)-2-5-difenil-2H tetrazolato de bromo
±	-	mais ou menos
µg	-	Micrograma (s)
DNA	-	Ácido Desoxiribo Nucleico
µg/mL	-	Micrograma (s) por microlitro
DMSO	-	Dimetil Sulfóxido
H	-	hora (s)
min	-	minuto (s)
λ	-	Comprimento de onda
D	-	Distância entre os planos de átomos ou interplanares ou de difração
θ	-	Ângulo entre o plano de átomo e o raio incidente
N	-	número inteiro
sen	-	Seno
γ_i	-	Valores das intensidades numéricas
I	-	Para cada incremento de difração de Raios X
$^{\circ}$	-	Graus
'd'	-	Estatística de Durbin-Watson
R_p/R_{WP}	-	R_p e R_{wp} indicadores de qualidade do refinamento de Rietveld
R	-	Fator de Bragg
S_y	-	Mínimo quadrado residual
γ_{ic}	-	Intensidade calculada para o i-ésimo passo
w_i	-	Peso atribuído ao i-ésimo passo
I_k	-	Intensidades de Bragg

K	-	Índice de Miller h, k e l
$ F_K ^2$	-	Módulo do fator estrutura ao quadrado
IB	-	Intensidade da radiação de fundo Y_{bi}
S	-	Fator de escala
P_K	-	Função de orientação preferencial
A	-	Fator de absorção
F_K	-	Fator de estrutura para a k-ézima reflexão de Bragg
γ_{bi}	-	Intensidade para o iézimo passo
x_j, y_j e z_j	-	Coordenadas de posição
B_j	-	Parâmetro do deslocamento atômico isotrópico
N_j	-	Multiplicador de ocupação de sítio
kV	-	quilovolt
mA	-	milimpére
μm	-	Micrometro
u.m.a	-	Unidade de massa atômica
eV	-	elétronvolt
M	-	Metro
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	-	grau (s) Celsius por minuto
ZnO	-	Óxido de zinco
BaSO ₄	-	Sulfato de bário
Bi ₂ O ₂ CO ₃	-	Sub ou oxi-carbonato de bismuto
Bi ₂ O ₃	-	Óxido de bismuto
Ca(OH) ₂	-	Hidróxido de cálcio
TiO ₂	-	Dióxido de titânio
Fe ₂ O ₃	-	Óxido de ferro
BaSO ₄	-	Sulfato de bário

Ag	-	Prata metálica
CaSO ₄ .2H ₂ O	-	Gipsita
SiO ₂	-	Óxido de silício
CaCO ₃	-	Carbonato de cálcio
CaCl ₂	-	Cloreto de cálcio
Ca ₃ SiO ₅	-	Silicato de cálcio
MgSiO ₃	-	Silicato de magnésio
Ca ₃ (SiO ₄)O	-	Silicato de cálcio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS	6
2.1.1 Cimentos à base de óxido de zinco e eugenol	6
2.1.2 Cimentos que contêm hidróxido de cálcio15	
2.1.3 Cimentos à base de resinas plásticas	16
2.1.4 Cimentos à base de ionômero de vidro	19
2.1.5 Cimentos à base de silicone	19
2.1.6 Cimentos à base de Cimento Portland e/ou MTA	20
2.2 FORMALDEÍDO E OUTRAS SUBSTÂNCIAS COMPONENTES DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS E QUE PODEM TER AÇÃO AGRESSIVA AO SER HUMANO	22
3 PROPOSIÇÃO	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS	51
4.1.1 Parte experimental	51
4.2 VERIFICAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO, APÓS A MANIPULAÇÃO DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS	52
4.2.1 Método de extração das amostras de resina	53
5 RESULTADOS.....	59
5.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS	59
5.1.1 Target Canal Sealer (Konne)	59
5.1.2 Endo Fill (Dentsply)	62
5.1.3 Sealer 26 (Dentsply).....	62
5.1.4 Endométhasone N (Septodont)	63
5.1.5 Pulp Canal Sealer EWT (Kerr)	63
5.1.6 Endo CPM Sealer (EGEO).....	64
5.1.7 Obtura (Angelus).....	64
5.2 AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO	66

6 DISCUSSÃO	69
6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS	69
6.2 LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO	78
7 CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS	87
ANEXO 1	103
TEORIA DENTRO DO MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS	103
Método de Rietveld	105
ANEXO 2	111

1 INTRODUÇÃO

A obturação do canal radicular é uma das etapas mais importantes da terapia endodôntica. A qualidade do tratamento endodôntico será julgada pelo resultado desse procedimento. Para que essa etapa seja realizada de forma eficiente, é necessário que as etapas antecedentes, mormente o preparo do canal radicular, tenham sido realizadas adequadamente.

Um canal bem obturado nas três dimensões impede a infiltração do exsudato periapical para o interior do canal e favorece o fechamento do forame, criando condições favoráveis para uma adequada cicatrização dos tecidos periapicais, que é um bom caminho para um tratamento bem sucedido.

É necessário também que a obturação seja realizada de forma a permitir a obtenção ou manutenção de um estado de integridade nos tecidos periapicais. Para que esse objetivo seja alcançado, a obturação deverá apresentar alguns pré-requisitos: ser realizada em um canal preparado de forma ampla, afunilada e de paredes planas, com remoção adequada de matéria orgânica, bacteriana e *smear layer*. A obturação deverá ser realizada com técnica capaz de permitir um adequado selamento lateral e vertical, sem percolação, sendo capaz de impedir a entrada de fluídos teciduais. Um quesito importante é que a obturação deverá utilizar materiais que apresentem uma compatibilidade biológica capaz de possibilitar a manutenção da integridade dos tecidos periapicais isentos de processo inflamatório ou ainda, apresentar um selamento biológico, ou seja, o depósito de tecido mineralizado no canal cementário. Para que isso ocorra, o

profissional deverá escolher materiais obturadores que a literatura indique ter um bom comportamento biológico (Geurtsen, Leyhausen, 1997).

Na escolha do cimento endodôntico o profissional costuma selecioná-lo com base em vários fatores, inclusive na análise da composição, baseado na formulação expressa pelo fabricante, o qual, por sua vez, poderá não divulgar a composição do mesmo, ou fazê-lo de forma incompleta, atendendo seus interesses comerciais ou em de defesa do sigilo industrial. Para agravar ainda mais a situação, são escassos os estudos encontrados na literatura consultada a respeito da composição química dos cimentos endodônticos, em especial os mais conhecidos, tais como os cimentos à base de óxido de zinco e eugenol, à base de hidróxido de cálcio e à base de resina (Fidel, 1993; Savioli *et al.*, 1994; Savioli, 1998).

Poucos estudos também são disponíveis a respeito da presença de componentes capazes de produzir ações agressivas aos tecidos periapicais e ao organismo, como o formaldeído, que tem sido avaliado e estudado a mais de 50 anos (Watanabe *et al.*, 1954). Neste estudo, os autores sugeriram o potencial carcinogênico do formaldeído (Watanabe *et al.*, 1954).

A presença desse componente, segundo Engstrom & Spangberg (1969) e Spangberg (1974) pode impedir ou dificultar o processo de reparo dos tecidos periapicais, quando utilizados como materiais de preenchimento do canal radicular.

Geurtsen & Leyhausen (1997) em trabalho de revisão de literatura, indicaram que vários cimentos endodônticos a base de óxido de zinco e eugenol,

em especial um material denominado de Endométhasone (Septodont), são antibacterianos e, parte dessa atividade é atribuída ao formaldeído. Por outro lado, tem sido demonstrado pelos os autores que cimentos endodônticos com alta capacidade antibacteriana têm também potencial mutagênico, primariamente causado pela doação de formaldeído.

Hoje se sabe que esse material não está presente apenas nos materiais à base de óxido de zinco e eugenol, disponíveis a mais tempo no mercado. Já foi demonstrado que cimentos endodônticos à base de resina também apresentam formaldeído (Spangberg *et al.*, 1993; Koch, 1999; Koch *et al.*, 2001). Dessa forma é presumível que novos materiais, sejam eles cimentos endodônticos à base de resina ou de óxido de zinco e eugenol, ou mais recentemente, cimentos endodônticos à base de MTA, indicados para obturação dos canais radiculares, não devam conter formaldeído. Contudo a literatura não reporta estudos recentes dentro dessa área de pesquisa do conhecimento, como será visto no item revisão da literatura.

Assim, esse trabalho tem por objetivo detectar a composição química de alguns cimentos endodônticos, bem como verificar se após a manipulação, liberam formaldeído.

2 REVISÃO DA LITERATURA

As obturações dos canais radiculares, ao longo dos anos, têm sido feita com cones de guta-percha e cimentos endodônticos. Esse material é mais importante do que tão somente o material obturador sólido. Ele preenche os objetivos de fornecer um selamento perfeito contra fluídos. O material principal ocupa espaços, servindo como um veículo para o cimento.

Grossman, em 1981 estabeleceu os critérios para um cimento obturador ideal. É muito difícil um cimento apresentar todas essas propriedades exigidas: ser homogêneo, promover selamento hermético, ser radiopaco, possuir partículas finas, ter ausência de alteração dimensional, ausência de manchas, bacteriostático, tomar presa lentamente, ser insolúvel aos fluídos bucais, bem tolerado pelos tecidos e solúvel aos solventes comuns.

Infelizmente, apesar de os cimentos endodônticos serem comercializados e utilizados por clínicos há muito tempo, são escassos os estudos sobre a composição química desses materiais, em especial os mais atuais. Isso é válido também para a presença de formaldeído. Pouco se tem estudado sobre a sua presença nos atuais cimentos endodônticos. Esta revisão da literatura será dividida em duas partes:

- 2.1 Composição química e propriedades dos cimentos endodônticos;
- 2.2 Formaldeído e outras substâncias componentes dos cimentos endodônticos e que podem ter ação agressiva ao ser humano

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

De acordo com sua base química, os cimentos podem ser divididos em:

2.1.1 Cimentos à base de óxido de zinco e eugenol.

2.1.2 Cimentos à base de hidróxido de cálcio.

2.1.3 Cimentos à base de resinas plásticas.

2.1.4 Cimentos à base de ionômero de vidro.

2.1.5 Cimentos à base de silicone.

2.1.6 Cimentos à base de Cimento Portland e/ou MTA.

2.1.1 Cimentos à base de óxido de zinco e eugenol

O óxido de zinco e eugenol é o cimento endodôntico mais utilizado ao longo dos anos. Com sua manipulação é formada uma matriz de eugenolato de zinco onde seus grãos são envolvidos. O eugenol é um composto fenólico, principal constituinte da essência do cravo e apresenta ação quelante sobre o cálcio, o que favorece a adesão do material à dentina. O eugenol livre no cimento também pode se ligar aos cones de guta-percha, devido à alta proporção de óxido de zinco. O cimento apresenta boa impermeabilidade, resistência à solubilização, estabilidade dimensional e um tempo de presa que permite o trabalho adequado do operador. É praticamente insolúvel diante dos solventes utilizados hoje em dia. Em consequência, o ato de esvaziamento do canal radicular obturado com esse material, torna-se trabalhoso (Leonardo, 2005).

Walton & Torabinejad (1997) argumentaram que a grande vantagem desse material é a sua longa história de sucesso nos tratamentos endodônticos e que seus aspectos positivos são bem mais importantes que seus aspectos negativos.

O cimento de óxido de zinco e eugenol têm recebido propostas para alteração em sua composição original. Já no início do século passado, Rickert (1925) recomendou o uso de um cimento utilizado juntamente com os cones de guta-percha (Kerr Pulp Canal Sealer). Maisto (1973) relata que a fórmula do material possui no pó prata precipitada e óxido de zinco acima de 70% e dois outros componentes, aristol e resina branca; no líquido apresenta óleo de cravo e bálsamo do Canadá.

Originalmente esse material era comercializado como Trincanal.

Em 1958 Grossman propôs um novo cimento obturador de canais radiculares, que não apresentava coloração escura, retirando a prata precipitada. A última modificação foi feita em 1962, quando o boroato de sódio anidro foi introduzido. Ingle (1969) opina que, desde que o material foi lançado, tornou-se um padrão para comparação, quando estudos são feitos com outros cimentos.

O cimento de Grossman pode ser apresentado com vários nomes, de acordo com o fabricante. Entre eles, os mais conhecidos são: Fillcanal, Procosol, Endofill e Grosscanal. Entre suas propriedades temos: radiopacidade, tempo de trabalho adequado, facilidade de aplicação, baixa solubilidade, bom escoamento, pH próximo do neutro e facilidade de remoção. Em sua apresentação possui dois

frascos: pó e líquido, onde são encontrados seus componentes. No Brasil, por exemplo, pode ser encontrado o Cimento Fillcanal que, de acordo com relato de Leal (1998) possui no pó, protóxido de zinco e resina hidrogenada, com cerca de 70% e, ainda subcarbonato de bismuto, sulfato de bário e borato de sódio anidro p.a. No líquido apresenta eugenol e óleo de amêndoa doce.

Simões Filho (1969) relatou que, durante o uso desse cimento, as alterações na proporção pó e líquido influem, tanto sobre a solubilidade como sobre a desintegração. Assim, o autor recomenda que durante sua manipulação seja utilizada uma proporção média ideal de 1,6 g de pó para 0,5 mL de líquido, pois isto garantirá um tempo de trabalho de cerca de 20 minutos.

Laban (1976) estudou a eficiência de cimentos endodônticos contendo formalina. Um total de 76 dentes de 73 pacientes foi usado em uma série de tratamentos endodônticos em que foi impossível obturar o canal até o ápice. Os resultados foram comparados com resultados em dentes obturados convencionalmente. A avaliação dos resultados mostrou que os cimentos contendo formalina tiveram um lugar útil na terapia endodôntica.

Savioli *et al.* (1994) estudaram a influência de cada um dos componentes do Cimento de Grossman sobre as propriedades físicas de estabilidade dimensional, solubilidade e radiopacidade. O estudo foi realizado de acordo com a Especificação 57 para materiais obturadores de canais radiculares da Associação Dentária Americana (ADA, 1983). O autor realizou sete fórmulas diferentes, acrescentando-se ao óxido de zinco puro os componentes restantes

para finalizar o cimento de Grossman. As conclusões do estudo relatam que a resina natural é um excelente acelerador do tempo de endurecimento e responsável pelo aumento do escoamento. Indica ainda que, o tetraborato de sódio anidro aumenta significativamente a solubilidade e desintegração. A resina natural diminui a solubilidade do cimento de óxido de zinco eugenol e o subcarbonato de bismuto foi considerado como sendo um excelente agente radiopacificador (Savioli *et al.*, 1994).

Sousa Neto (1994) estudou a atividade de alguns óleos vegetais adicionados ao eugenol, sobre as propriedades físico-químicas do cimento obturador tipo Grossman. Foi analisado também o efeito da adição de óleos vegetais (amêndoa doce, soja, milho e rícino) ao eugenol, sobre as propriedades físico-químicas do cimento testado. Para a análise, foi usada a Especificação 57 da ADA. O autor analisou a viscosidade e o pH dos líquidos que seriam submetidos aos testes das propriedades físicas, verificando-se que a adição de óleos vegetais ao eugenol provoca aumento da viscosidade, o que vem interferir nos resultados dos testes de escoamento e espessura do filme do cimento. O estudo das propriedades físico-químicas dos cimentos tipo Grossman obtidos, à partir de um líquido composto de eugenol (5 partes) e óleos vegetais (1 parte), evidenciou que o escoamento, o tempo de trabalho, a espessura do filme e a solubilidade e desintegração apresentam valores acima daqueles aceitos pela Especificação no. 57 da ADA. A utilização apenas do eugenol para o preparo do cimento favorece a obtenção de um material com propriedades físico-químicas

bem superiores às das dos cimentos obtidos a partir da mistura de eugenol associado aos óleos vegetais.

Outra variante de cimento de óxido de zinco e eugenol é o Cimento Endométhasone, (Septodont). Apresenta características muito semelhantes aos demais cimentos à base de óxido de zinco e eugenol, apesar da adição de alguns componentes que não costumam aparecer em outros cimentos. Trata-se de um cimento que possui em sua composição dois corticosteróides (acetato de hidrocortisona e dexametasona) e um elemento normalmente não encontrado nos cimentos tradicionais à base de óxido de zinco e eugenol: o paraformaldeído. Recentemente foi introduzida no mercado uma versão desse cimento, o Endométhasone N, que, segundo o fabricante, não contém formaldeído.

O cimento de Endométhasone apresenta boas propriedades bactericidas, de acordo com o trabalho de Pupo *et al.* (1983) que estudaram os efeitos antimicrobianos dos cimentos obturadores Fillcanal, Endométhasone, Trimcanal, AH26 e Diaket-A, através de estudo *in vitro*. Os autores constataram que os cimentos Endomethasone e Diaket-A foram os que apresentaram maiores zonas de inibição de crescimento bacteriano entre os microorganismos testados.

Gomes *et al.* (2004) também analisaram as propriedades antimicrobianas do cimento Endomethasone, comparando-o com o Endomethasone N, Endo Fill, Sealer 26 e AH Plus, em diferentes períodos pós manipulação, contra os seguintes microrganismos : *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Streptococcus sanguis* e *Actinomyces naeslundii*. Os

autores constataram que o Endo-Fill e o Endomethasone após a manipulação apresentaram a maior atividade antimicrobiana, sem diferenças estatisticamente significantes entre eles. Foi concluído que nenhum dos cimentos inibiu completamente o crescimento dos microrganismos testados. A atividade antimicrobiana de cada cimento diminuiu com o tempo e dependeu da suscetibilidade microbiana a eles.

Outro cimento bastante utilizado pelos profissionais brasileiros, o N Rickert, foi proposto por Sampaio (1979). O cimento incorporou a adição de um corticosteróide ao cimento obturador de canais radiculares com o objetivo de determinar menor resposta inflamatória quando em contato com os tecidos apicais e periapicais. Segundo Estrela (2004), o pó apresenta grande quantidade de óxido de zinco, prata precipitada e colofônia, e em menores quantidades, delta-hidrocortisona e diiodo timol (aristol). O óleo de cravo e bálsamo do Canadá compõe o líquido.

Quanto às propriedades físico-químicas, Paiva & Antoniazzi (1988) relataram que o material apresenta um longo tempo de trabalho, sua consistência é parecida com a do cimento de Grossman e o tempo de presa bastante longo. Possivelmente, por não apresentar resina em sua composição, o tempo de endurecimento do cimento é de aproximadamente 1 hora. A apresentação desse cimento dá-se através de um pó e um líquido, com a seguinte composição: o pó apresenta em grande quantidade, óxido de zinco, diiodotimol e óxido de chumbo, e ainda contém acetato de hidrocortisona, paraformaldeído, sulfato de bário,

estearato de magnésio e subnitrato de bismuto. O líquido apresenta apenas eugenol.

O N2 é outro cimento relatado na literatura , introduzido por Sargenti, originário da Suíça, o qual tem sido motivo de controvérsias.

Nguyen (1994) relata que o material pode ser considerado uma pasta. A sua composição e o nome foram modificadas inúmeras vezes, podendo ser encontrado na literatura com os seguintes nomes: R-C, RC2B, RET-B. Em 1962 a companhia distribuidora do N2 (AGSA) solicitou à Administração de Drogas e Alimentos a aceitação de um novo N2. O pedido foi negado e a AGSA retirou o pedido em junho de 1967. O Conselho de Terapêutica Dental da Associação Dental Americana também classificou o N2 como inaceitável. A discussão dá-se pela alta concentração de paraformaldeído, considerado uma substância altamente irritante, sendo irritante aos tecidos periapicais. No Brasil esse material pode ser encontrado na forma de pó e líquido, conforme relato de Berger (2002). O pó é basicamente óxido de zinco, em quase 70%, mas apresentam vários outros componentes em quantidades pequenas, tais como: sulfato de bário, tetraóxido de chumbo, paraformaldeído, dióxido de titânio, subnitrato de bismuto, borato de fenil mercúrio, subcarbonato de bismuto, prednisolona e hidrocortisona. O líquido, segundo Berger (2002), é composto de eugenol e essências de rosa.

Badan (1949) também preconizou um cimento contendo óxido de zinco (Alfa Canal). O autor desenvolveu uma técnica completa, de preparo e obturação dos canais radiculares. A fórmula do cimento preconizado pelo autor, segundo

Maisto (1973) apresenta no pó apenas óxido de zinco puro e tolubalsamizado e; o líquido possui timol, hidrato de cloral, bálsamo de tolu e acetona.

Outro cimento à base de óxido de zinco e eugenol é o Cimento de Wach. Apresenta características muito semelhantes aos demais cimentos à base de óxido de zinco e eugenol.

Maisto (1973) relata que o cimento de Wach tem um tempo médio de trabalho, possui uma pequena qualidade lubrificante, o que ocasiona uma sensibilidade periapical mínima. Possui também ação bactericida. A apresentação desse cimento dá-se por um pó e um líquido. Apenas uma gota do líquido é necessária para juntar-se ao pó e formar uma massa macia e cremosa. Para canais normais, a espessura adequada para esse cimento é obtida quando levantamos a espátula e forma-se 2,5cm de massa sem se romper. No caso de canais mais amplos necessita-se de uma massa mais espessa.

Conforme Maisto (1973), o Cimento de Wach é composto de óxido de zinco, fosfato de cálcio, subnitrito de bismuto e óxido de magnésio, no pó e bálsamo do Canadá, óleo de cravo, eucaliptol e creosoto no líquido.

O Cimento Tubli Seal é mais uma alternativa dentre os cimentos de óxido de zinco e eugenol. É produzido pela Kerr. Esse material foi concebido para eliminar a ação cromatizante dos cimentos endodônticos que tinham como base a fórmula de Rickert. É de fácil manipulação e é extremamente lubrificante. Sua cor é branca, possui presa rápida e é facilmente removido dos tecidos periapicais em casos cirúrgicos. Sua principal desvantagem é a irritabilidade provocada nos tecidos periapicais. Guttuso (1963) estudando histologicamente o comportamento desse

material em tecido conjuntivo de ratos, em período de 2, 16, 32 dias, observou resposta inflamatória classificada como severa, em todos os tempos. Esses resultados também foram encontrados por Corso & Kirk (1968).

Outro problema, acorde Nguyen (1994) é que seu tempo de trabalho é inferior a 30 minutos, sendo que, este tempo diminui ainda mais na presença de umidade. A apresentação deste cimento dá-se por uma base e um acelerador para que quantidades iguais de cada componente sejam misturadas com a espátula até se transformarem em um creme. O autor relata também que a fórmula do Cimento Tubli Seal é a seguinte: óxido de zinco, trióxido de bismuto, resinas oleosas, iodeto de timol, óleos e modificador

O CRCS, Calcibiotic Root Canal Sealer, cimento obturador fabricado pela Hygenic Corporation, é um cimento a base de hidróxido de cálcio comercializado sob a forma de pó/líquido. O frasco do líquido contém 10 ml e a forma de pó em 34 porções unitárias de 0.4 g cada. A formulação exata do produto não é fornecida pelo fabricante, o qual fornece apenas os componentes principais. Dentre eles, se destacam: pó com óxido de zinco, éster de resina hidrogenada, sulfato de bário, sulfato de cálcio e subcarbonato de bismuto. Já o líquido contém apenas eugenol e eucaliptol.

2.1.2 Cimentos que contêm hidróxido de cálcio

Os cimentos à base de hidróxido de cálcio mais comumente citados são: Sealapex, Apexit, Sealer 26 e CRCS. Em geral se apresentam em duas pastas.

Conforme Estrela (2004), o Cimento Sealapex compõe-se de óxido de cálcio, sulfato de bário, óxido de zinco, dióxido de titânio e estearato de zinco em uma pasta, que reagem com a outra pasta, em geral composta de salicato de isobutila, salicato de metila e um polímero.

Outro cimento à base de hidróxido de cálcio é o Apexit. É fabricado pela Vivadent (Schann/Liechtenstein) e se apresenta sob a forma de duas pastas embaladas em seringas plásticas (base e ativador), utilizadas em partes iguais.

Estrela (2004) também descreve a composição do cimento Apexit que possui, na pasta base, hidróxido de cálcio, colofônia hidrogenada, dióxido de silício silanizado e altamente disperso, óxido de cálcio, óxido de zinco, fosfato tricálcico, polimetilsiloxano e estearato de zinco. Já a pasta catalisadora contém salicato de trimetilhexamodiol, carbonato de bismuto básico, óxido de bismuto, dióxido de silício silanizado altamente disperso, salicato de 1-3 butanodiol, colofônia hidrogenada, fosfato tricálcico e estearato de zinco.

2.1.3 Cimentos à base de resinas plásticas

Na era dos plásticos, o cirurgião dentista começou a empregá-los como material obturador, uma vez que ainda não há um material capaz de apresentar todos os requisitos necessários para um desempenho ideal. Esses cimentos endodônticos são formados por complexos de substâncias inorgânicas e plásticos. Os cimentos resinosos mais citados são o AH 26, Sealer 26, AHPlus, Diaket A, Epiphany e Endorez.

O AH 26 é um dos mais conhecidos cimentos à base de resina plástica. É um material que endurece lentamente. Sua presa acontece mesmo em presença de água e, uma vez ocorrida, não apresenta maiores alterações dimensionais. Seu idealizador foi Schroder. É uma resina epóxi que apresenta em sua composição (Lassala, 1979) o óxido de bismuto e hexametilenotetramina, possuindo ainda pó de prata e óxido de titânio. O líquido contém de éterdiglicídico de Bis-fenol A.

Outro cimento endodôntico resinoso muito citado é o Diaket A, que é uma resina polivinílica. Conforme Paiva & Antoniazzi (1988) não mostra absorção de água e apresenta grande resistência à permeabilidade.

Godoy & Nagen (1975) estudaram as reações do tecido conjuntivo subcutâneo do rato à implantação de cimento AH26, com e sem a adição de cortisona, em proporção de 0,5, 1, 2,5 e 10 % em sua massa. Avaliaram essas proporções com a finalidade de avaliar a tolerância ou não daquele tecido a esse

implante e a influência da adição do corticosteróide sobre a reação inflamatória aguda e a fase reparativa. O cimento AH26, em todas as condições testadas e ao final de 32 dias de implantação, foi bem tolerado pelo tecido conjuntivo subcutâneo do rato, tolerância essa caracterizada pela formação de uma cápsula fibrosa justaposta ao material. As reações inflamatórias agudas tenderam a diminuir de intensidade, progressivamente, com a adição de quantidades crescentes de hidrocortisona àquele material. Não houve, porém influência na proliferação fibroblástica e durante a formação das fibras, em nenhuma das condições testadas.

Outro cimento muito utilizado e disponível no mercado brasileiro é o Sealer 26, que de acordo com Estrela (2004), é composto de um pó com trióxido de bismuto, hidróxido de cálcio, hexametileno tetramina, dióxido de titânio e resina Epóxica à base de bis-fenol A.

O AH Plus (Dentsply) é mais uma opção de cimento endodôntico resinoso. Sua composição química é à base de resina epóxi-amina, com apresentação pasta-pasta, depositadas em dois tubos de 4 ml cada. A proporção para a manipulação é de partes iguais. A composição segundo fabricante é: Pasta A contém resina epóxica, tungstênio de cálcio, óxido de zircônio, aerosil e óxido de ferro. Já a Pasta B possui amina adamantana, N,N-Diberencil 5-oxanonano-diamina-1,9, TCD Diamina, tungsteanato de cálcio, óxido de zircônio, aerosil e óleo de silicone.

O Topseal (Dentsply/Maillefer) é um cimento à base de resina epóxica, com composição muito similar ao AH Plus, e conseqüentemente com propriedades físico-químicas e biológicas bastante próximas. Sua apresentação é pasta-pasta, as quais devem ser manipuladas em proporções iguais.

O Endorez (Ultradent) é outro cimento resinoso (Uretano Dimetacrilato) disponível no mercado e introduzido recentemente. É uma resina à base de UDMA, sendo aplicado por meio de uma seringa com dois dispensadores. O produto formado será composto de partes iguais de pasta base e catalisadora.

Outro cimento composto à base de resina é o Epiphany Root Canal Seal - Real Seal – SybronEndo). Segundo Leonardo (2005) é um cimento composto à base de resina, com polimerização química e física. A matriz da resina é formada por uma mistura de Bis-GMA, EGDMA, BPDM e UDMA. Possui ainda como carga, sulfato de bário e sílica. Conforme o fabricante o cimento ainda contém: hidróxido de cálcio, bismuto, estabilizadores e pigmentos. O fabricante orienta que ele deve ser utilizado conjuntamente com o cone Resilon (de resina) e com um primer (Epiphany primer), um adesivo autocondicionante, os quais possuem uma interação química formando um monobloco de resina, o qual tem a capacidade de imbricar-se na dentina radicular.

2.1.4 Cimentos à base de ionômero de vidro

Em 2002, Berger relata que os materiais utilizados em Dentística Restauradora não têm tido o devido aproveitamento como cimentos endodônticos. O cimento de ionômero de vidro pode ser uma exceção (Saunders *et al.* 1992). Foram desenvolvidos em meados de 1960 e introduzidos na Odontologia por Wilson & Kent, na década de 70. Os cimentos de íonômero de vidro mais citados são o Cimento Ketac-Endo, Vidrion Endo e Endion.

A composição do cimento Ketac-Endo (Estrela, 2004), que foi introduzido no mercado pela ESPE, é a seguinte: o pó contém fluoreto de cálcio, óxido de silício, óxido de alumínio, fluoreto de sódio e de alumínio e fosfato de alumínio. Conforme Estrela (2004), o líquido contém basicamente copolímero de ácido maleíco e acrílico.

2.1.5 Cimentos à base de silicone

Este material tem sido utilizado na Odontologia há vários anos, para moldagem. Philips (1981) relata que o material é utilizado também em prótese bucomaxilo-facial para o tratamento das deformidades faciais. Também como implantes subperiosteais devido a sua biocompatibilidade. O autor relata ainda que o material apresente capacidade seladora, até mesmo em condições de umidade. O material tem sido usado como integrante de cimento obturador de canal radicular. A marca comercial que representa os cimentos à base de silicone é o RoekoSeal, que foi introduzido recentemente no mercado e apresenta a

seguinte composição de acordo com o fabricante: polidimetilsitoxano, óleo de silicone, óleo de parafina, ácido de parafina, ácido de platina hexacloro (catalisador) e dióxido de zircônio (agente de contraste para raios X).

O material é apresentado em uma seringa de câmara dupla, contendo pasta base e catalisador, que formam uma massa homogênea e sem formação de bolhas. O seu tempo de trabalho, segundo Lucena-Martin *et al.* (2002) varia de 15 a 30 minutos e o tempo de presa de 45 a 50 minutos, o qual ocorre com ou sem umidade.

2.1.6 Cimentos à base de Cimento Portland e/ou MTA

São cimentos com composição química muito similar ao Cimento Portland, da construção civil e que se apresenta ainda em estágio experimental, no aguardo de uma formulação ideal. Entre eles, pode ser citado o Cimento Obtura (Ângelus) e o Endo CPM Sealer (EGEO).

A respeito do Endo CPM Sealer, Tanomaru *et al.* (2008) avaliaram a atividade antimicrobiana de um cimento endodôntico contendo hidróxido de cálcio (Acroseal) e o cimento endodôntico à base de MTA (Endo CPM), em comparação com os tradicionais cimentos endodônticos (Sealapex, Sealer 26 e Intrafill) e com o MTA-Angelus branco, contra cinco diferentes amostras de microrganismos. Os materiais e seus componentes foram avaliados após manipulação empregando o método de difusão em Agar. Os microrganismos utilizados foram: *Micrococcus luteus* (ATCC9341), *Staphylococcus aureus* (ATCC6538), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853), *Candida albicans* (ATCC 10231), e *Enterococcus*

faecalis (ATCC 10541). Os resultados mostraram que o Sealapex, o Sealer 26, CPM Sealer, e o MTA branco mostraram atividade antimicrobiana contra todas as espécies testadas. O cimento Intrafill apresentou atividade antimicrobiana contra todas as espécies com exceção da *P. aeruginosa*.

Gomes Filho *et al.* (2009) avaliaram a resposta tecidual de tecido subcutâneo de ratos diante do implante de tubos de polietileno preenchidos com cimento Endo-CPM (cimento Portland modificado), comparado com o Sealapex. Esses materiais foram colocados em polietileno e em tubos de dentina e implantados em tecido conjuntivo de ratos Wistar for 7, 15, 30, 60 e 90 dias. Ambos os materiais causaram reação de moderada à suave aos sete dias, que diminuiu com o tempo. Foram observadas mineralizações e granulações birefringentes à luz polarizada com todos os materiais. Foi possível concluir que o Endo-CPM foi biocompatível e estimulou a mineralização.

2.2 FORMALDEÍDO E OUTRAS SUBSTÂNCIAS COMPONENTES DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS E QUE PODEM TER AÇÃO AGRESSIVA AO SER HUMANO

Substâncias componentes dos cimentos endodônticos podem eventualmente apresentar riscos ao ser humano. É o caso do formaldeído que pode estar presente nesses cimentos, ou mesmo poderá ser formado durante a manipulação destes produtos. A literatura tem relatado as possíveis ações sistêmicas desse produto.

O artigo de Watanabe *et al.* (1954) foi um dos primeiros estudos que sugerem que o formaldeído é carcinogênico. Os autores injetaram em tecido subcutâneo de ratos (espécie não relatada) 0.4% de formalina (1 ml por semana durante 15 meses) e 9-40% de hexametilenotetramina (HMT), do qual o formaldeído é liberado *in vivo*, 1-2 ml por semana. Quatro dos dez ratos desenvolveram sarcomas na região da injeção.

Em outro estudo, Watanabe & Sugimoto, (1955), observaram que 8 de 20 ratos desenvolveram tumores, 7 sarcomas e 1 adenoma. Não há dúvida, segundo os autores que os tumores foram induzidos por injeções subcutâneas de formaldeído e HTM por longos meses. Ao contrário, não é conhecido exatamente qual o papel que injúrias severas repetidas podem ter na indução de sarcomas.

Malorny *et al.* (1965) informaram que, após a exposição oral ao formaldeído, em cães, o nível sanguíneo, aumenta significativamente e de forma rápida, indicando o seu rápido metabolismo

Gofmeckler (1968) estudou os efeitos teratogênicos e tóxicos do formaldeído em 36 ratos (12 por grupo) expostos a dosagens diferentes do fármaco, desde 10-14 dias antes da gravidez até a gestação. Três ratos machos também foram expostos por 6-10 dias antes de serem sacrificados. Os autores relataram os efeitos do formaldeído na fertilidade, peso de feto e peso dos organismos. Em ambos os grupos tratados, o formaldeído causou um aumento de 14-15% no tempo da gestação, causando também um aumento na média do peso corpóreo, bem como aumento de peso no seu coração e rins. Os autores acreditam que essa alteração no peso pode ser devida ao aumento do tempo da gravidez. Em contraste, o fígado e pulmão dos filhotes nos grupos tratados, tiveram um peso menor do que os do grupo controle.

Engstrom & Spangberg (1969) e também Spangberg (1974) relataram que o formaldeído, mesmo em diminuta quantidade, pode impedir ou dificultar o processo de reparo dos tecidos periapicais.

Em 1972, Egle orienta que o formaldeído pode entrar no organismo através de inalação, ingestão ou absorção pela derme e que a absorção do produto por cães, através de vias aéreas foi estimada em exceder 95% da dose inalada.

Uotila & Koivusalo (1974) também relatam que, após a ingestão do formaldeído, ele tem sido detectado com rapidez em muitos tecidos, em várias espécies examinadas, incluindo eritrócitos, fígado e cérebro humano, fígado de carneiro, cérebro, rim e músculo de rato, cérebro de coelho e cérebro bovino.

Spangberg (1974) estudou os efeitos biológicos em tecido ósseo, proporcionados por cimentos endodônticos contendo formaldeído, o N2 e a pasta de Riebler. Pastas recém-preparadas de N2 e cimento de Riebler foram implantadas em mandíbulas de cobaias. Treze implantes de cada tipo foram removidos após 3 dias, 2 semanas e 12 semanas. Os exames histológicos revelaram extensa necrose tecidual. Quando foi utilizado o N2, a necrose obteve seus valores mais elevados em uma semana e, quando foi utilizada a pasta de Riebler, em 3 dias. A injúria tecidual promovida pelo N2 também persistiu duas semanas após implante, mas em 12 semanas, o tecido necrótico foi reabsorvido e substituído por tecido de granulação sem sinais de regeneração óssea. A lesão produzida pela pasta de Riebler permaneceu inalterada por 12 semanas após o implante. Os autores concluíram que o N2 e a pasta de Riebler em contato com tecido vital produziu extensa injúria, em forma de necrose.

Goodman & Gilman (1975) relataram que as ações teratogênicas e sobre a reprodução, produzidas pelo formaldeído ou pelo hexametilenotetramina (HMT) também foram estudadas em animais de laboratórios, utilizando quatro métodos de administração: inalação, alimentação, dieta ou água. Pelo fato de os métodos de administração poder afetar os resultados, os estudos foram apresentados cronologicamente para cada método. O hexametilenotetramina (HMT), que é um suplemento alimentar antimicrobiano, foi também estudado por ser um precursor do formaldeído. Ele se degrada em formaldeído e amônia em um meio ácido ou em presença de proteína, como no trato digestivo.

O potencial de o formaldeído interferir no processo reprodutivo humano foi estudado por Shumilina (1975). Foram investigadas a menstruação e as funções reprodutivas de mulheres, divididas em três grupos experimentais. O primeiro grupo foi de 130 mulheres industriárias exposta a resinas de uréia-formaldeído. O segundo grupo de 316 mulheres foi de inspetoras de fábrica. O terceiro grupo foi de 200 mulheres vendedoras de produtos industriais que não estavam expostas ao formaldeído constituíram o grupo controle. O primeiro grupo de mulheres expostas ao formaldeído freqüentava um ambiente com concentração de formaldeído que variava de 1.5 a 4.5 mg/m³. As inspetoras trabalhavam num ambiente com uma concentração de formaldeído que variava de 0.3 a 0.7 mg/m³ e em outro ambiente com concentração de formaldeído que variava de 0.05 a 0.1 mg/m³. Todas as pacientes receberam completo exame médico. Foram encontrados 47.5% de distúrbios menstruais nas mulheres expostas ao formaldeído, quando comparados a 18.6% no grupo controle. Foi encontrada dismenorréia em 24,3% das industriárias contra 9.2% das inspetoras. A porcentagem de crianças nascidas com pouco peso foi maior em mulheres expostas ao formaldeído do que nas mulheres do grupo controle. O autor argumenta que embora haja limitação nos dados obtidos, o formaldeído pode afetar os processos de reprodução humana.

Myers *et al.* (1978) realizaram pulpotomias em macacos rhesus com o uso de formocresol, para determinar se havia uma entrada na circulação sistêmica, quando do uso do formaldeído 14C em pulpotomias. Cinco minutos de exposição ao tecido pulpar do formocresol 14C resultaram em absorção sistêmica

de aproximadamente 1% da dose. Duas horas de exposição do produto ao tecido pulpar não aumentou o grau de absorção. Sequências múltiplas de tempo de exposição resultaram em aumento proporcional da absorção do formaldeído.

Um estudo importante foi realizado por Mueller & Schumann (1978) que aplicaram uma solução de 3% de formalina na mucosa oral de coelhos. Cada exposição durou 90 minutos e foi repetida 5 vezes por semana por um período de 10 meses. Como resultado, dois dos seis coelhos desenvolveram visíveis leucoplasias que, de acordo com os autores mostraram características histológicas de carcinoma *in situ*. Infelizmente, a informação da histomorfologia da lesão foi escassa. No entanto, as observações relatadas parecem ser consistentes com os estudos sobre ratos inalando formaldeído, sugerindo que o formaldeído é carcinogênico.

A absorção cutânea também tem sido demonstrada, conforme relatos de Usdin & Arnold (1979) que esclareceram que, no caso da absorção cutânea do formaldeído, essa não parece ser significativa em comparação com a inalação ou ingestão.

Um importante trabalho sobre a possível ação carcinogênica é um estudo sobre inalação promovido pela Chemical Industry Institute of Toxicology (CIIT), reportado por Swenberg *et al.* (1980). Dois grupos de 120 ratos tiveram exposição leve a 2.1, 5.6, e 14.1 ppm de vapores de formaldeído por seis horas por dia, 5 dias por semana. Durante os 18 primeiros meses de exposição, 2, 2, 8 e 44 ratos morreram no grupo exposto a 0, 2.1, 5.6 e 14.1 ppm de formaldeído, respectivamente. Do grupo de 44 ratos que morreram espontaneamente no grupo

exposto a 14.1 ppm de formaldeído, 32 tinham tumor nasal. Muitos dos ratos também mostravam hiperplasia e metaplasia do epitélio nasal. Essas lesões também foram detectadas em ratos expostos a 5.6 ppm de formaldeído (14 lesões foram encontradas nos oito ratos que morreram), indicando que o epitélio nasal foi intensamente injuriado neste baixo nível de exposição. Aos 18 meses de exposição, 40 ratos foram mortos em cada grupo. Oito dos 40 ratos expostos a 14.1 ppm desenvolveram carcinoma escamoso nasal.

Pashley *et al.* (1980) realizaram pesquisa com o objetivo de verificar a quantidade de C^{14} formaldeído que é absorvido logo após a sua aplicação em pulpotomia. Os resultados mostraram que o material foi absorvido e apareceu nos fluídos orgânicos. Parte do C^{14} formaldeído foi metabolizada para $^{14}CO_2$, embora isso represente uma pequena fração do que foi absorvido sistemicamente. A maior absorção tecidual foi no fígado e a mais baixa foi nos músculos esqueléticos. A maior quantidade de atividade de C^{14} no sistema biliar relaciona-se com os altos valores no plasma e tecidos hepáticos e demonstra a concentração do formaldeído pelo sistema biliar. Os valores relativamente altos no plasma e tecido renal relacionam-se com os dados de C^{14} renais que indicam reabsorção de formaldeído filtrado. Os autores enfatizam que a quantidade de formaldeído C^{14} é pequena e que os resultados não contra-indicam o uso do formocresol. Demonstraram, por outro lado, que a substância é absorvida e distribuída rápida e amplamente no organismo, minutos depois de ser colocada na região da pulpotomia.

Segundo Myers *et al.* (1981), o formocresol aplicado a polpas vitais pode ser absorvido sistemicamente. Relataram que o possível efeito da absorção sistêmica do formocresol é desconhecido. O propósito de seu trabalho foi de determinar o efeito tóxico do formocresol administrado sistemicamente. Dois cães foram anestesiados e o formocresol de Buckley foi administrado intra venosamente em doses de 0,05 e 0,15 ml/kg respectivamente. A pressão sanguínea e o ritmo cardíaco foram registrados regularmente. Foram coletadas amostras sanguíneas e urinárias para análise química e amostras de tecidos foram coletadas para exames. Ocorreram arritmias transitórias em ambos os cães. Ocorreu uma diminuição na pressão sanguínea do cão que recebeu dose mais alta de formocresol. Após a administração do formocresol, o perfil de enzima plasmática demonstrou uma elevação dos vários métodos testados, bem como da fosfatase alcalina. Foi detectado sangue na urina dos dois animais. Histologicamente os rins revelaram edema glomerular, edema e alteração do epitélio tubular. Os pulmões exibiram uma inflamação atípica com depósito de fibrina septal.

Lewis & Chestner (1981) em trabalho de revisão de literatura observaram que por muitos anos tem havido controvérsia a respeito do valor de drogas antimicrobianas como medicação intracanal. Relataram que o formocresol, um composto de formaldeído tem recebido grande preferência neste procedimento clínico, bem como nos procedimentos odontopediátricos. Observam os autores que o aumento do uso do formaldeído tem sido agravado pela introdução de pastas de paraformaldeído para obturação dos canais radiculares, com fórmulas que não têm sido padronizadas, que são arbitrárias e que a dose comum do

formocresol tem sido mostrada como sendo muitas vezes maior do que o mínimo necessário para a obtenção do efeito desejado. A eficácia das pastas de paraformaldeído é questionável e permanecem cercadas de resultados não conclusivos, inadequada terminologia e ausência de evidência estatística significativa. Os autores acreditam que o uso clínico de pastas de formocresol e paraformaldeído permanece arbitrário e não científico. Relataram ainda que o formaldeído tenha um potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico e que muitas investigações têm sido realizadas para medir os riscos da exposição ao formaldeído. Assim, acreditam estar claro que o formaldeído oferece risco carcinogênico aos humanos e assim recomendaram uma reavaliação no uso do formaldeído em Odontologia, particularmente no que se refere aos seus efeitos deletérios.

O formaldeído é mutagênico para células humanas, conforme os relatos de Goldmacher & Thilly (1983). Relataram que em concentrações acima de 130 μM ou quatro partes por milhão de peso (duas horas de exposição a 37^o C), o formaldeído induz o aparecimento de F₃T dR mutantes resistentes, da linhagem linfoblastóide diplóide humana TK6. Os autores acreditam que esses achados sugerem, mas não provam que o formaldeído é mutagênico para humanos.

Uma sugestiva evidência da ação carcinogênica de vapores inalados de formaldeído vem do estudo de Laskin *et al.* (1982). Cem ratos machos Sprague-Dawley foram expostos a uma mistura gasosa de formaldeído (14.7 ppm) e cloreto de hidrogênio durante seis horas por dia e 5 dias por semana, por toda sua vida. Dos ratos expostos, 27% desenvolveram tumores nasais, dos quais 25

foram carcinomas escamosos e dois foram papilomas. No grupo controle não foram encontrados tumores nasais.

Novamente Myers *et al.* (1983) relataram que, o formocresol, aplicado ao tecido pulpar vital, é absorvido sistemicamente e distribuído a todo o organismo. Foi determinada a injúria no local de aplicação do formaldeído, bem como os efeitos sistêmicos da administração de altas doses de formocresol. O propósito desse trabalho foi de determinar se a injúria ao tecido pulpar vital pode ser detectada após a aplicação do formocresol. Cinco cães foram anestesiados e as pulpotomias foram realizadas em incisivos e caninos selecionados. Bolinhas de algodão umedecidas com formocresol foram aplicadas em 16 dentes pulpotomizados de um cão, a 4 dentes pulpotomizados de um segundo cão e a um dente de um terceiro cão. As bolinhas de algodão foram deixadas no local por cinco minutos. Um cão recebeu 16 pulpotomias sem aplicação de formocresol e serviu como controle. Após seis horas e antes de sacrificar os animais, foram obtidos cortes do rim, fígado, pulmão e coração e analisados histologicamente. O cão que recebeu 16 pulpotomias com a adição de formocresol apresentou características histológicas de início de injúrias ao rim e fígado. O coração e pulmão do cão e de todos os tecidos de outros animais tiveram reação inexpressiva.

O Report of the Federal Panel on Formaldehyde (1983) relatou que o metabolismo do formaldeído nos diversos animais e no ser humano é qualitativamente o mesmo, mas difere na concentração em que o produto pode ser carcinogênico. O documento relata que muitos dos trabalhos disponíveis sobre

a teratogenicidade ou de reprodução dos efeitos do formaldeído são insuficientes para uma avaliação e nenhum deles é adequado para exposição por inalação. O formaldeído é mutagênico para fungos, insetos e bactérias, e em células de mamíferos, além de causarem mutações e aberrações cromossômicas. O relatório informa que o formaldeído pode ser cancerígeno para outras espécies além do rato. A substância é presumivelmente cancerígena para seres humanos. O relato ainda menciona que nenhuma informação orienta sobre o fato de:

a- certos humanos terem maior risco de câncer por terem exposição;

b- tumores serem esperados em áreas não respiratórias como resultado de inalação de formaldeído ou;

c- os efeitos da exposição ao formaldeído podem ter efeito adicional ou sinérgico na produção de tumores.

Barkhordar & Nguyen (1985) descreveram uma sobreobturação de canal radicular com guta-percha e cimento obturador à base de resina AH 26, que resultou em parestesia do nervo dentário inferior. Após 14 meses a função do nervo estava restaurada.

Orstavik & Hongslo (1985) avaliaram quatro cimentos endodônticos e alguns de seus componentes, os quais foram analisados pelo teste Ames para mutagenicidade com análise através de Salmonella/microsomo. Extratos de dois cimentos de óxido de zinco e eugenol e de um material à base de guta-percha, óxido de zinco e clorofórmio foram negativos no teste. Os autores constataram que extratos de um material polímero sintético, baseado em resina epóxica e de bis-fenol A, induziram mutação em Salmonella typhimurium TA 100, com o

mesmo comportamento dos extratos da resina epóxica e de bis-fenol A A, sem adição de componentes. O formaldeído, um ingrediente ativo de um dos cimentos de óxido de zinco e eugenol, induziram mutações, tanto em *Salmonella typhimurium* TA 98, como na TA 100. A atividade mutagênica do formaldeído, bem como do material à base de resina epóxica foi reduzido na presença de microsossomos do fígado de rato.

Devido às propriedades mutagênicas e carcinogênicas, Ranly (1985) relata que o uso do formaldeído tem sido questionado em Odontologia, embora os níveis sistêmicos alcançados, após pulpotomias em sessões únicas ou múltiplas sejam provavelmente inadequados para promover alterações mutagênicas, ou carcinogênicas. O autor, baseado em estudo realizado em ratos, argumentou que há distribuição sistêmica de formaldeído, após a aplicação de formocresol usado em pulpotomia.

Judd & Kenny (1987), em publicação de revisão de literatura relataram o crescente amparo bibliográfico sobre as propriedades alergênicas, tóxicas e mutagênicas do formaldeído. Relataram a evidência da transformação do formocresol em formaldeído reativo que é distribuído através do organismo. Os autores indicaram que as evidências da ação tóxica de pequenas quantidades no organismo humano são menos consistentes, pois as ações alergênicas e mutagênicas têm sido demonstradas apenas em animais, mas não em humanos. Orientam que a necessidade do uso desse fármaco deve ser repensada.

O formaldeído é um produto comumente utilizado em muitas indústrias, e não é o único irritante naquele ambiente, segundo relato de Holmstrom *et al.*

(1989). Na indústria de construção de móveis, o formaldeído é um componente adesivo para muitos materiais, e é utilizado misturado com raspas de madeira. Os autores ainda relatam que tanto as raspas de madeira e formaldeído são conhecidas como cancerígenos em humanos, mas pouco é conhecido sobre seus efeitos em roedores que são freqüentemente utilizados para pesquisa de produtos em humanos. Os autores desenvolveram estudo para pesquisar os efeitos em animais, com o propósito de que eles possam ser um modelo útil para os seres humanos. Foram utilizadas fêmeas jovens de ratos Sprague-Dawley. Os animais foram colocados em gaiolas em exposição em câmaras de aço e foram divididos em grupos que eram expostos tanto ao formaldeído, poeira de madeira ou em combinação de ambos os irritantes. Um grupo adicional permaneceu sem exposição a qualquer produto. Os grupos expostos assim permaneceram seis horas por dia na câmara por cinco dias da semana por 104 semanas. Após esse período experimental, os animais foram mortos, preservados e suas narinas foram cortadas em cinco peças com espessura de 3-5 mm para observação. Embora não tenha havido diferenças no tempo de sobrevivência ou no peso entre os grupos, os animais expostos ao formaldeído mostraram uma descoloração amarela e inflamação nos seus olhos. Um rato do grupo exposto apenas ao formaldeído desenvolveu um tumor nasal (carcinoma), embora esse tipo de câncer ocorra frequentemente nesses animais. Foram encontradas alterações estatisticamente significantes na estrutura microscópica das células nasais e no epitélio nasal em áreas que eram associadas aos tumores induzidos pelo formaldeído. Evidência de enfisema ocorreu mais frequentemente em animais

expostos à poeira de madeira, com ou sem a associação do formaldeído. Isso, segundo os autores, parece ser um efeito patológico adicional da combinação de substâncias no epitélio nasal desses roedores, o que é similar ao que tem sido publicado sobre seus efeitos no homem.

Meryon & Brook (1990) descreveram um método *in vitro* que objetiva simular uma condição clínica. Com sua utilização, os materiais, segundo os autores, podem ser testados na presença ou ausência de uma camada compacta de raspas de dentina, simulando o *plug* de dentina periapical. Foi testado um total de 12 materiais. Na ausência de dentina, Kloroperka, Biocalex, Diaket e Endométhasone mostraram-se levemente citotóxicos. O AH 26 com e sem prata, Sealapex, Tubliseal e Pulp Canal Sealer foram moderadamente citotóxicos, enquanto que o Forfenan, Spad e Pasta Kri foram muito citotóxicas. Na presença de dentina, a citotoxicidade foi considerada reduzida, com exceção para o Endométhasone, Forfenan e Pasta Kri. O método proporciona uma alternativa satisfatória de um teste de implante e é um sistema de teste de baixo custo e reproduzível, no qual a dentina pode ser incorporada.

Um caso de parestesia é relatado por Gumru & Yalcin (1991). A região afetada foi a do nervo mental após sobre obturação com material obturador indo até o canal alveolar inferior. Os autores enfatizam a importância do tratamento cirúrgico, tão breve quanto possível.

O formaldeído existe no ar como resultado da combustão dos veículos, no lixo e nos alimentos. O seu nível nos tecidos humanos é muito baixo e seu metabolismo, rápido, segundo relato de Spangberg *et al.* feito em 1993. Quando

ingerido, em poucos minutos transforma-se em ácido fórmico, o qual é eliminado. O autor realizou um estudo com o objetivo de verificar a presença de formaldeído no AH 26 e o possível papel do hexametilenoctetramina como uma fonte de formaldeído e comparar os resultados de pesquisas similares do N2. Os resultados mostraram que o N2 mostra grande quantidade de moléculas de formaldeído na amostra de material recém manipulado durante dois dias. Aos sete dias a concentração baixou para aproximadamente um quinto da concentração inicial. O pó e a resina do AH 26 não contêm formaldeído. Após a manipulação, no entanto, pode ser verificado o aparecimento da substância, durante os dois primeiros dias. A concentração decresce até o sétimo dia. Assim, o autor recomenda que o N2 seja rejeitado como uma escolha de material obturador, não devido aos riscos que pode causar à saúde, mas devido às injúrias causadas pelo formaldeído que ele contém.

Neiburger (1993) realizou uma avaliação clínica de três técnicas endodônticas (uma delas envolvendo o uso de paraformaldeído) baseadas somente na sintomatologia pós-operatória relatada pelos pacientes. De 1968 a 1972, o autor realizou 472 tratamentos endodônticos com uma terapia tradicional. Durante 1973 a 1982 realizou 625 outros tratamentos endodônticos instrumentando os canais da mesma forma convencional, mas sem o emprego de hipoclorito de sódio. Nesse procedimento os canais foram obturados com óxido de zinco e eugenol com corticóide e paraformaldeído. Uma terceira técnica híbrida foi usada no tratamento de 522 dentes durante 1982 a 1991. Durante esse último período, os dentes foram instrumentados da mesma maneira que nas técnicas

anteriores, o hipoclorito não foi usado e os canais foram obturados com cones de guta percha recobertos por cimento de óxido de zinco e eugenol. Baseado nos relatos pós-operatórios de edema e de dor houve 10% de incidência de edema e 20% de dor nos casos tratados pela técnica tradicional e seus canais obturados com cones de guta-percha impregnados com Tubliseal da Kerr. Baseado nestes mesmos critérios houve apenas 1,6% e 1,9% de incidência de edema e dor, respectivamente, quando os canais dos 625 dentes foram obturados completamente com óxido de zinco e eugenol. Quando os canais dos 522 dentes foram obturados com cones de guta-percha, impregnados com óxido de zinco e eugenol (com corticosteróide e paraformaldeído), a incidência de edema pós-operatório foi de 1,5% e os casos de dor pós-operatória foi de 3,2% dos dentes tratados.

Gergely & Difiore (1993) realizaram um levantamento sobre medicamentos preconizados para uso intracanal em 10 condições clínicas diferentes. A consulta foi feita em 103 cursos de Odontologia em graduação e pós-graduação. Houve 95% de respostas aos quesitos formulados. Na média, 54 % das respostas recomendaram medicação intracanal em todas as condições clínicas. Os compostos fenólicos, como grupo, foram recomendados mais freqüentemente para tratamento de emergências em odontalgias e dentes sintomáticos. O formocresol foi recomendado mais freqüentemente para o tratamento de dentes necróticos.

Salles *et al.* (1994) avaliaram, em testes de longa duração, a partir do modelo experimental em hamsters sírios dourados, a carcinogênese química

bucal, induzida pelo uso do DMBA a 0,5 %. A análise comparativa macro e microscópica das alterações provocadas pela aplicação tópica do formocresol diluído a 1/5 e glutaraldeído a 2% sobre a mucosa lingual lateral, precedida ou não por escarificação após 7, 13 e 20 semanas, permitiu verificar que o formocresol diluído a 1/5 e o glutaraldeído a 2% induzem alterações epiteliais hiperplásicas nos locais das aplicações, mas sem modificações morfológicas que caracterizam displasia epitelial. Os autores constataram que não houve indução à formação de papilomas e carcinomas nos animais, tal como ocorreu com o DMBA a 0.5%.

Um estudo para verificar o efeito do formocresol nos tecidos periapicais, após pulpectomia em ratos, foi realizado por Yamasaki *et al.* em 1994. O protocolo consistiu de pulpectomia na raiz mesial do primeiro molar inferior direito. No Grupo A, foi colocada uma ponta de papel contendo solução salina. No grupo B foi deixada no canal radicular uma ponta de papel absorvente contendo formocresol e no grupo C, foi colocada uma gota de formocresol e uma ponta de papel absorvente contendo formocresol foi deixada no canal radicular. Os tecidos periapicais foram examinados histológica e histometricamente a 3, 7, 14 e 28 dias após a inserção e foram contadas as células inflamatórias e fibroblastos no tecido apical de granulação. Histologicamente, no Grupo A, a inflamação observada foi pequena aos 14 e 28 dias, enquanto que no Grupo B e C, uma moderada inflamação persistiu. Histometricamente, a área do ligamento periodontal no Grupo B e C foi aumentada significativamente, comparada com o Grupo A, aos 7, 14 e 28 dias, embora a contagem de fibroblastos no Grupo B e C diminuíssem comparativamente com o Grupo A, aos 7, 14 e 28 dias. Os autores argumentaram

que esses resultados demonstram que o formocresol retarda a cicatrização dos tecidos periapicais.

Cohen *et al.* (1998) realizaram pesquisa com o objetivo de mensurar a quantidade de formaldeído liberado por três tipos de cimentos endodônticos (AH Plus, EZ-fill e AH 26). A liberação de formaldeído foi analisada, usando HPCL, que pode detectar quantidade igual a 0,25 ppm. O sistema de duas pastas do AH Plus propiciou a menor quantidade de liberação de formaldeído, seguido pelo EZ-Fill. Ambos os cimentos (EZ-Fill e AH 26) são baseados em mistura pó e líquido. Os autores acreditam que a diminuta liberação de formaldeído propiciada pelo AH Plus permite o seu uso como cimento endodôntico.

Em 1999, Leyhausen *et al.* relataram que estudos prévios *in vitro* e *in vivo* demonstram que o cimento AH26, à base de resina epóxica pode ser genotóxico e citotóxico. O estudo dos autores objetivou determinar os efeitos de citotoxicidade e genotoxicidade do cimento AH Plus, através de teste de inibição de crescimento com fibroblastos do ligamento periodontal de humanos e teste de vapores alcalinos *in vivo*. Os testes de Ames foram realizados com extratos de AH Plus. O material causou ausência ou pequena injúria celular. Além disso, foi verificada ausência de genotoxicidade e mutagenicidade promovida pelo AH Plus. Os autores orientaram que esses dados devem ser levados em consideração, quando da escolha do cimento endodôntico.

A liberação de formaldeído por alguns cimentos endodônticos foi investigada por Leonardo *et al.* (1999) que avaliaram a liberação do fármaco pelo Endométhasone, o AH Plus e o Top Seal. Foi utilizada espectroscopia eletrônica e

infravermelho para determinar o conteúdo de formaldeído após o endurecimento do material. Os resultados mostraram que o Endométhasone liberou formaldeído em maiores quantidades. Os autores concluíram que o AH Plus e o Top Seal têm composição química similar e liberam formaldeído em concentração mínima.

Willemsen & Siers (1999) comentaram que o uso do formaldeído em odontologia tem sido discutido por anos, e questionaram quais os produtos odontológicos que contêm formaldeído e a possibilidade que eles possam ter de apresentarem efeitos sistêmicos. Também relataram as indicações para o uso do produto e as alternativas. Concluíram que são disponíveis boas alternativas para o uso do produto.

Ersev *et al.* (1999) realizaram estudo com o objetivo de determinar *in vitro* os efeitos citotóxicos e mutagênicos de cimentos endodônticos de várias composições químicas. O material manipulado foi deixado, por 24 horas e por uma semana, imersa em meio de cultura de células (teste de citotoxicidade) e em solução fisiológica salina ou dimetil sulfóxido (teste de mutagenicidade). As diferenças entre os valores citotóxicos do cimento endodôntico em células L-929 foram quantificadas colorimetricamente (Teste MTT). Os resultados mostraram que o Tubli Seal, Endométhasone N, CRCS e Ketac Endo não foram mutagênicos no Teste Ames. Misturas de cimento AH 26 sem prata, nos dois tempos testados, foram ligeiramente mutagênicas para as *Salmonellas typhimurium* TA100. Esses resultados apontam para a possibilidade de que o cimento manipulado AH 26 livre de prata possa conter pequenas quantidades de duas substâncias também consideradas mutagênicas: o Éter Diglicilicil Bis-fenol A e o formaldeído.

Koch (1999) investigou a liberação de formaldeído por três diferentes cimentos endodônticos: uma resina fenólica, uma resina epóxica e um cimento de óxido de zinco e eugenol contendo paraformaldeído. A presença de formaldeído foi medida logo após a manipulação do cimento e após dois tempos de envelhecimento de dois dias e de duas semanas. Também foi avaliado o efeito de diferentes tamanhos das amostras. A análise foi realizada através da reação do formaldeído com acetilacetona e amônia. Os resultados mostraram que é difícil definir um padrão de teste *in vitro* que possa ser aplicado universalmente para a definitiva determinação de liberação de formaldeído de cimentos endodônticos. O autor também conclui que é difícil uma previsão da liberação de formaldeído *in vivo*, a partir dos cimentos endodônticos.

Em 2001, Koch *et al.* avaliaram *in vitro* a liberação de formaldeído de cimentos endodônticos endurecidos. Dez embalagens de AH 26, Amabarut e N2 foram mantidas em ambiente seco, por seis meses. Foi obtida uma quantia de 100 a 200 mg de cada amostra, através do desgaste feito com broca esférica. Essa quantidade de material foi armazenada em água destilada. A concentração do formaldeído imersa em água foi aferida por cromatografia de alta tecnologia para exame em líquido. A média de liberação de formaldeído por mg foi de: 6,6 (\pm 2,5) μ g para o AH 26 e 8,3 (\pm 1,0) μ g para o Amubarut. Uma menor liberação de formaldeído foi detectada nas amostras de N2. Os autores concluíram que a liberação de formaldeído de cimento manipulado é baixa, embora não esteja excluída a possibilidade de uma reação alérgica em pacientes sensíveis.

Lovschall *et al.* (2002) orientaram que os padrões internacionais para os procedimentos pré-clínicos sobre a citotoxicidade de materiais dentários recomendam o uso de células. O objetivo de seu estudo foi de investigar a relativa susceptibilidade de fibroblastos de polpas dentais humanas, células epiteliais bucais humanas e células de câncer cervical da linhagem HeLa expostas a idênticas características citotóxicas. O teste químico foi realizado com formaldeído liberado de materiais dentários como resinas compostas, cimentos de ionômero de vidro e cimentos endodônticos. Os dados da citotoxicidade, incluindo relação de dose resposta e valores TC (50) foram avaliados em três diferentes análises. Nas condições experimentais em que o trabalho foi desenvolvido, os autores concluem que as células teciduais humanas parecem ser mais sensíveis à toxicidade do formaldeído, do que as células cancerosas da linhagem HeLa.

Tai *et al.* (2002) relataram que os cimentos endodônticos frequentemente são colocados em contato direto com os tecidos vivos, portanto devem ter boa biocompatibilidade. Assim, os efeitos patológicos, principalmente genotoxicidade, têm sido estudados sistematicamente sobre células eucarióticas. Os autores objetivaram examinar o potencial genotóxico de resinas e cimentos à base de óxido de zinco e eugenol, usando o sistema de teste em mamífero. Nesse estudo foram investigados redução de brometo tetrazólico e teste de precipitação de DNA. A análise de fragmentação de DNA foi realizada para investigar o efeito da citotoxicidade e genotoxicidade de quatro diferentes cimentos endodônticos em cultura de células V79. Os resultados mostraram que todos os cimentos endodônticos testados mostraram-se citotóxicos. A citotoxicidade decresceu para

os cimentos na ordem do N2, AH 26, AH Plus, Canals. O N2 foi o mais tóxico dos cimentos testados. Os resultados sugerem que os cimentos avaliados nesse estudo mostram diferentes efeitos dependendo dos tipos e dos componentes. Os cimentos endodônticos, contendo formaldeído e digliether Bis-fenol A, mostram ser não apenas citotóxico, mas genotóxico. Assim o sistema de teste em mamífero pode ser usado rotineiramente para avaliação da genotoxicidade de materiais dentários em futuras investigações.

Kaplan *et al.* (2003) realizaram um estudo com o objetivo de determinar a fluidez e as reações do tecido subcutâneo a cinco cimentos endodônticos. Os materiais utilizados foram Procosol, AH 26, Endométhasone, Sealapex e Endion. O estudo foi feito em ratos. Os resultados mostraram que o Endion e o Procosol apresentaram as maiores reações histológicas, as quais eram delimitadas por tecido fibroso. O AH 26, o Endométhasone e o Sealapex produziram reações de menor tamanho e com limites mais definidos. Os autores concluíram que não houve relação entre a fluidez e o grau de resposta inflamatória. O Procosol e o Endion produziram a mais severa reação tecidual, embora o Endométhasone, Sealapex e o AH 26 produziram as menores reações.

O Resorcinol é um cimento endodôntico, que segundo Schwandt & Gound (2003) é utilizado em terapia endodôntica em muitos países. Observam os autores que os odontólogos americanos devem familiarizar-se com o material. Os autores relataram que o material contém dois produtos potencialmente tóxicos: o resorcinol (pó) e o formaldeído (líquido). O material poderá conter também óxido de zinco ou sulfato de bário para melhorar a radiopacidade. Quando são

adicionados 10% à mistura, a polimerização acontece, o que pode formar um cimento duro e avermelhado. Os autores ainda relatam que o cimento irá fixar tecido e destruir bactérias através do material. Assim, o material tem sido usado sem instrumentação do canal e sem que a obturação atinja seu comprimento correto. Pouca literatura existe a respeito do índice de sucesso dessa terapêutica.

Dois casos de parestesia do nervo dentário inferior foram relatados por Yatsunami *et al.* (2003). O agente causador foi medicamento utilizado no canal radicular. No primeiro caso, a parestesia parece ter sido atribuída à infiltração do hidróxido de cálcio ao canal mandibular, através do canal radicular do segundo molar inferior esquerdo. No segundo caso, a parestesia parece ter sido consequência da infiltração do formaldeído através dos canais radiculares do segundo molar inferior direito. A parestesia foi aliviada nos dois casos por irrigação com soro fisiológico em combinação com vitamina B12 e tiosulfato de adenosina.

Boj *et al.* (2003) realizaram pesquisa com o objetivo de estudar a nefrotoxicidade aguda do formaldeído, causada pelo componente formocresol. O estudo foi feito em ratos e os resultados mostraram que a avaliação histológica das amostras dos rins não mostrou qualquer tipo de lesão, o que também não foi encontrado em outros tecidos. O uso de formaldeído em doses clínicas ou em quantidade equivalente a 100 pulpotomias não produziu danos ao tecido renal e os níveis na urina e no sangue não mostraram alterações significativas após 48 horas do uso do produto.

Um estudo *in vitro* foi desenvolvido em 2003 por Jukic *et al.* que pesquisaram a citotoxicidade e ação mutagênica produzida pelo AH 26 e pelo AH Plus. Foram determinados os efeitos citotóxicos em hamster chineses V79 através da contagem de células viáveis, após a incubação com extratos de AH 26 e AH Plus. Em um grupo de experimentos, os materiais foram misturados, endurecidos por uma hora e então misturados com dimetil sulfóxido (DMSO) por uma hora, 24 h e 7 dias. Num outro grupo, o AH26 e o AH Plus foram misturados e deixados 1 h, 24 h e 7 dias em solução salina, então esmagados e imersos em DMSO por 24 horas. Os efeitos citotóxicos dessas incubações foram então avaliados. Foram escolhidas três concentrações para examinar os efeitos mutagênicos do AH 26 e AH Plus: 5,57, 16,7 e 55,7 µg/ mL. A análise das alterações da estrutura cromossômica foi realizada em linfócitos humanos de acordo com os procedimentos padrões. Ambos os materiais mostraram-se tóxicos em doses maiores do que 55,7 µg/mL, exceção feita ao AH 26, após sete dias do endurecimento. O AH Plus também se mostrou tóxico em concentração de 16,7 µg/ mL, exceto para 7 dias após o endurecimento. Nem o AH 26 nem o AH Plus induziram um significativo aumento das alterações cromossômicas ou indução de formação de micronúcleos em qualquer tempo de endurecimento ou concentração. Assim, os autores concluíram que foi possível confirmar o efeito mutagênico do AH 26 e do AH plus em linfócitos humanos em condições *in vitro* altamente controladas.

Miletic *et al.* (2003) realizaram um estudo *in vitro* para pesquisar a ação citotóxica e mutagênica do AH 26 e do AH Plus. O efeito citotóxico em células de

hamster V79 foi determinado pela contagem de células viáveis, após a incubação em extratos de AH 26 e AH Plus. Em um grupo do estudo, os materiais foram manipulados, tomaram presa por uma hora e então imersos em dimetil sulfóxido (DMSO) por 1 h, 24 h e 7 dias. No outro grupo, o AH 26 e o AH Plus foram manipulados e tomaram presa por 1 h, 24 h e 7 dias em solução salina, então foram quebrados e imersos em DMSO por 24 h. Foram avaliados os efeitos citotóxicos desses vapores. Nenhum dos materiais induziu um aumento de aberrações cromossômicas ou indução da formação de micronúcleos em qualquer tempo ou concentração. Assim, os autores concluíram que não houve ação mutagênica no AH 26 ou no AH Plus em linfócitos humanos em condições altamente controladas *in vitro*.

A possível relação entre a exposição de trabalhadores ao formaldeído e câncer linfohematopoiético foi estudada por Hauptmann *et al.* (2004). O contingente pesquisado consistiu de 25.619 trabalhadores (de 865 a 708 pessoas por ano) empregados em um parque industrial dos Estados Unidos, desde Janeiro de 1966 a dezembro de 1994. Os autores analisaram exposição ao formaldeído (exposição máxima, exposição média, exposição cumulativa e duração da exposição) e mortalidade provocada pelo linfohematopoiético maligno, usando as taxas de mortalidade padrão e relativa. A análise estatística mostrou que entre os profissionais observados houve 2099 mortes por câncer, sendo 178 mortes de malignicências hematopoiéticas. O risco relativo de câncer de nasofaringe (9 mortes) aumentou com a exposição média e cumulativa, com aumentos dos picos de exposição e duração da exposição ao formaldeído. Não houve uma associação

clara da exposição do formaldeído com câncer de pulmão (744 mortes), pâncreas (93 mortes), cérebro (62 mortes) ou próstata (145 mortes). Houve também 69 mortes por leucemia. Os riscos relativos para leucemia não foram associados com exposição cumulativa, mas ligeiramente associados com a duração da exposição. Os riscos relativos para a doença de Hodgkin também aumentou com a maior exposição ao formaldeído. Assim, os autores concluem que a exposição ao formaldeído pode causar leucemia, particularmente a leucemia mielóide em humanos. Os autores sugerem cautela na obtenção de conclusões definitivas.

Koseoglu *et al.* (2006) apresentam o relato clínico de um caso de parestesia que ocorreu devido à extrusão do cimento endodôntico Endométhasone. Os autores relatam que o material é neurotóxico e contém formaldeído e eugenol. Relatam que a literatura indica para estes casos a imediata descompressão cirúrgica do material extruído até o canal mandibular. A cirurgia de remoção do material foi feita três semanas após o tratamento endodôntico. A parestesia cessou apenas quatro meses após a cirurgia, o que sugere segundo os autores, que os efeitos neurotóxicos do Endométhasone são reversíveis com sua remoção, três semanas após a sobre obturação ter ocorrido.

Cortes *et al.* (2007) relataram que muitos estudos têm questionado os efeitos tóxicos do formocresol, incluindo a distribuição sistêmica. Realizaram estudo com o objetivo de determinar se havia risco de ocorrência de lesões hepáticas, após o uso de injeção intravenosa de formaldeído em doses usadas em múltiplas pulpotomias em ratos. Avaliaram alterações histológicas e bioquímicas. Os resultados mostraram que doses muito altas de formaldeído injetadas em

ratos, doses maiores do que aquelas usadas para múltiplos tratamentos pulpares em sessão única em Odontopediatria, não mostraram sinais de toxicidade em fígado de ratos.

3 PROPOSIÇÃO

O presente estudo teve os seguintes objetivos:

avaliar a composição química, da parte inorgânica e a liberação de formaldeído após a manipulação de sete cimentos endodônticos disponíveis no mercado brasileiro. São eles: Target Canal Sealer (Konne), Endo Fill (Dentsply-Brasil), Sealer 26 (Dentsply - Brasil), Endométhasone N (Septodont - França), Pulp Canal Sealer EWTEWT (Kerr – Os Estados Unidos da América), Endo CPM Sealer (EGEO S.R.L. - Argentina) e Obtura (Angelus- Brasil).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

4.1.1 Parte experimental

Os exames laboratoriais foram realizados no Instituto de Química da UNESP (Araraquara).

Os cimentos endodônticos a serem testados: Target Canal Sealer (Konne), Endo Fill (Dentsply-Brasil), Sealer 26 (Dentsply - Brasil), Endométhasone N (Septodont - França), Pulp Canal Sealer EWTEWT (Kerr – U.S.A), Endo CPM Sealer (EGEO S.R.L. - Argentina) e Obtura (Angelus- Brasil); foram manipulados de acordo com as recomendações de cada fabricante e a massa resultante foi acondicionada em um recipiente de Alumínio medindo 5 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura. No interior desta porta-amostra há um furo de 2 cm de diâmetro e profundidade de 2 mm onde a amostra é colocada. Imediatamente, os dados de difração de raios X foram coletados com um difratômetro RIGAKU RINT 2000 (Figura 1) operando nas seguintes condições: 50 kV, 150 mA, radiação $\lambda\text{CuK}_{\alpha}$ monocromatizado por um cristal de grafite e fendas de divergência igual a 2 mm e recepção igual a 0,6 mm. As coletas foram realizadas no intervalo de 2θ de 10 a 90° com tamanho de passo de 0,02° e tempo por passo igual a 10 s. As análises de Rietveld foram realizadas através do programa GSAS. Os detalhes relativos a este método podem ser obtidos no anexo 1.

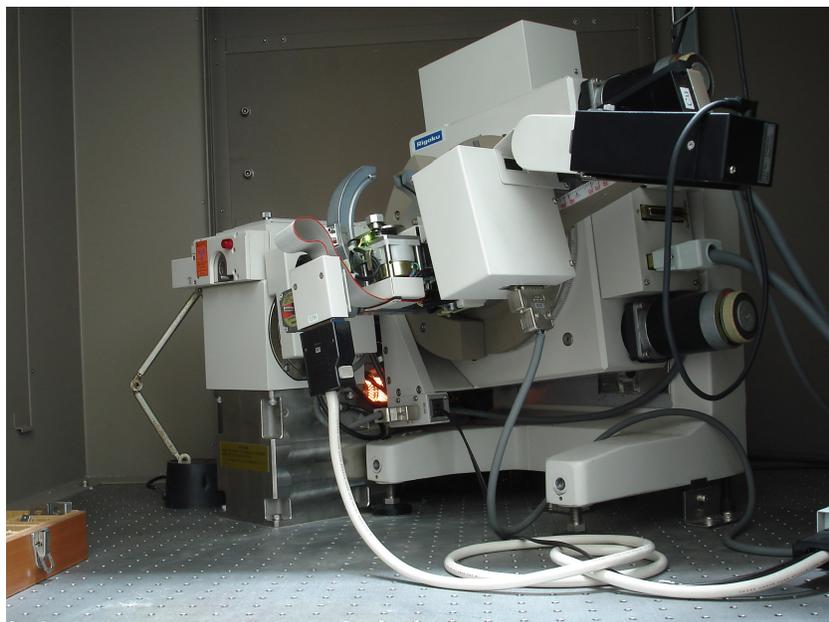


Figura 1 - Foto do difratômetro RIGAKU RINT 2000

4.2 VERIFICAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO, APÓS A MANIPULAÇÃO DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

Os exames laboratoriais foram realizados no Instituto de Química da UNESP (Araraquara).

A verificação da liberação de formaldeído foi feita através da Cromatografia e os testes laboratoriais foram realizados no Instituto de Química da UNESP (Araraquara). A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial, denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela, sendo, por isso, denominada fase móvel.

4.2.1 Método de extração das amostras de resina

As amostras foram preparadas, segundo o indicado por cada fabricante. Os corpos-de-prova (amostras) foram moldados em *blister* de cápsulas farmacêuticas, deixados em repouso por 24 h (para secagem completa), retirados do *blister* e extraídos com 2 mL de metanol em ultra-som durante 15 min. Após a extração, as amostras foram filtradas (em membrana de Teflon, com 0,22 μm de malha) para eliminação completa de sólidos indesejáveis. O filtrado foi analisado via cromatografia em fase gasosa.

As análises foram efetuadas, tomando-se, primeiramente, como branco, uma amostra de água (solvente utilizado no procedimento de extração). O cromatograma dessa amostra de água é mostrado na Figura 2.

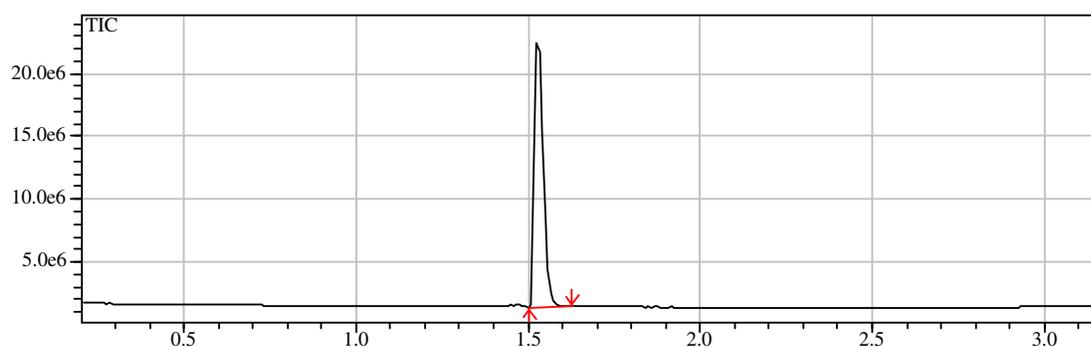


Figura 2 - Cromatograma da água utilizada para fazer a extração. O eixo horizontal mostra o tempo de retenção e o vertical, a intensidade da liberação do formaldeído.

Uma amostra de água foi enriquecida com formaldeído e analisada (Figura 2).

O cromatograma mostra um pico adicional (com tempo de retenção em 1,472 min, que está destacado por um círculo) que não apareceu na figura 2. O espectro de massas dessa substância (figura 4) apresentou massa molecular de 30 u.m.a., massa correspondente ao formaldeído e uma fragmentação com $m/z = 29$ u.m.a. e que se constituiu no fragmento base (100 %), mostrada na Figura 3. Desse modo, nós temos dois parâmetros de identificação do formaldeído (o tempo de retenção em 1,472 min e o espectro de massa, com massa molecular de 30 u.m.a.). Esses dois parâmetros é que serão utilizados na identificação do formaldeído nas amostras de resina (Figura 5).

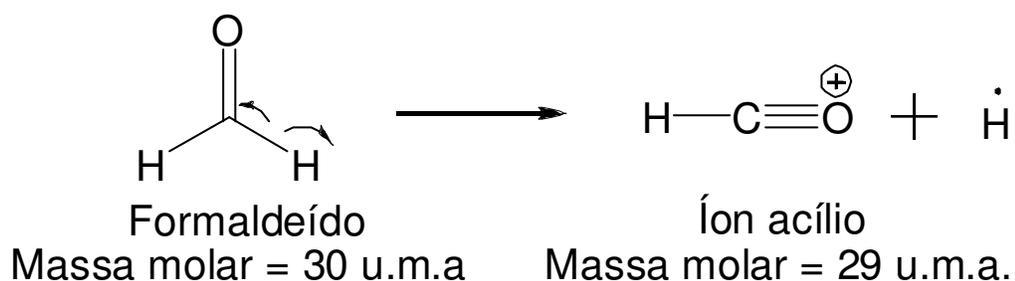


Figura 3 - Representação esquemática da conversão do Formaldeído em íon acílio

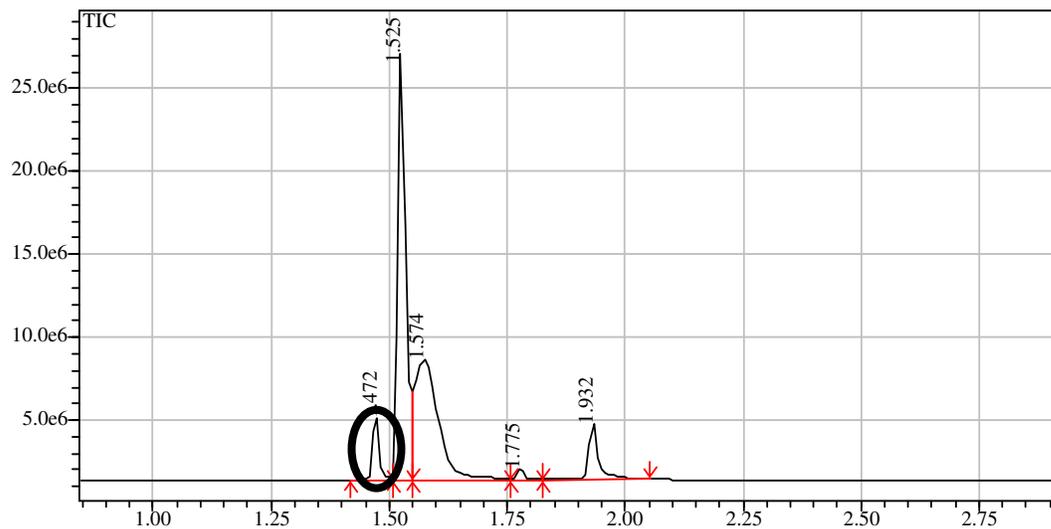


Figura 4 – Cromatograma da água utilizada para extração das resinas enriquecidas com formaldeído.

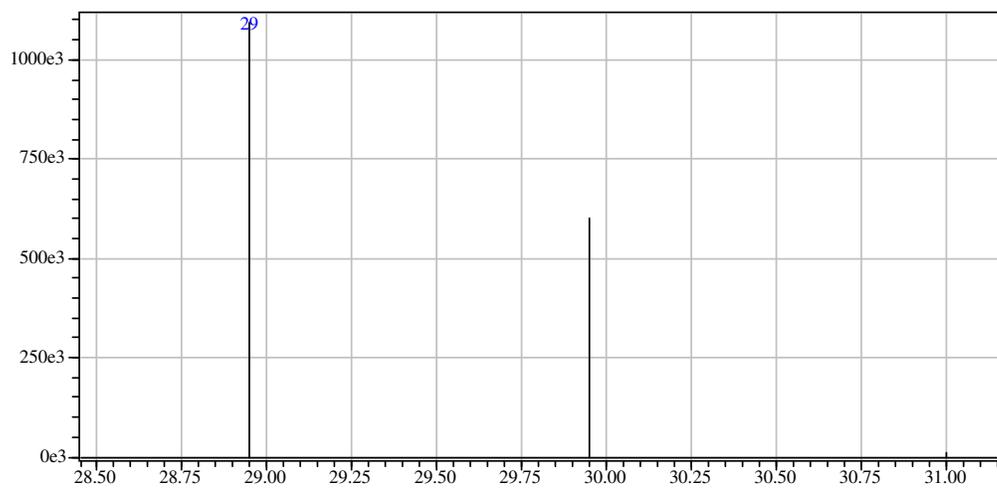


Figura 5 – Espectro de massas da substância com tempo de retenção em 1,471 minutos, apontando massa molecular de 30 unidades de massa atômica (que é exatamente a massa molecular do formaldeído).

O equipamento utilizado para as análises foi um cromatógrafo em fase gasosa 17 A, acoplado a um espectrômetro de massa QP 5050 A, ambos da SHIMADZU (Figura 6 e Figura 7), utilizando impacto eletrônico como tipo de ionização. Todas as análises foram efetuadas no modo positivo, usando 70 eV como energia de ionização.

A coluna utilizada foi uma DB 5 MS (Phenomenex), com 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μm . A temperatura do injetor foi de 280°C e a temperatura do detector foi de 300 °C. A rampa de aquecimento utilizada começou em 30°C, aumentando a uma taxa de 10 °C/min até 200 °C e mantida em 200 °C por dez minutos (Figura 8 e Figura 9).



Figura 6 - Vista geral do equipamento (Cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas) utilizado nas análises



Figura 7 - Detalhe do injetor automático



Figura 8 - Interior do cromatógrafo em fase gasosa. Foto do forno de aquecimento e da coluna cromatográfica



Figura 9 - Foto mais detalhada do forno de aquecimento e da coluna

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

Para todos os cimentos endodônticos avaliados foi realizada primeiramente a análise inicial em difratografia de raios X e, depois o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, mas optou-se por apenas demonstrar estes passos para o cimento endodôntico Target Canal Sealer (Konne) como forma ilustrativa. As figuras relativas a estes procedimentos para os outros materiais foram colocadas no Anexo 2.

5.1.1 Target Canal Sealer (Konne)

A Figura 10 ilustra o difratograma de raios X do lote pesquisado (gráfico preto), juntamente com os padrões de difração de raios X das fases identificadas na amostra, as quais são: sulfato de bário (gráfico vermelho), subcarbonato de bismuto (gráfico verde) e óxido de zinco (gráfico azul). Não foram observados picos de difração das fases resina natural e tetraborado de sódio, indicando que esses constituintes são encontrados em pequena quantidade ou que são fases não cristalinas, e, portanto não contribuem para o perfil de difração de raios X observado.

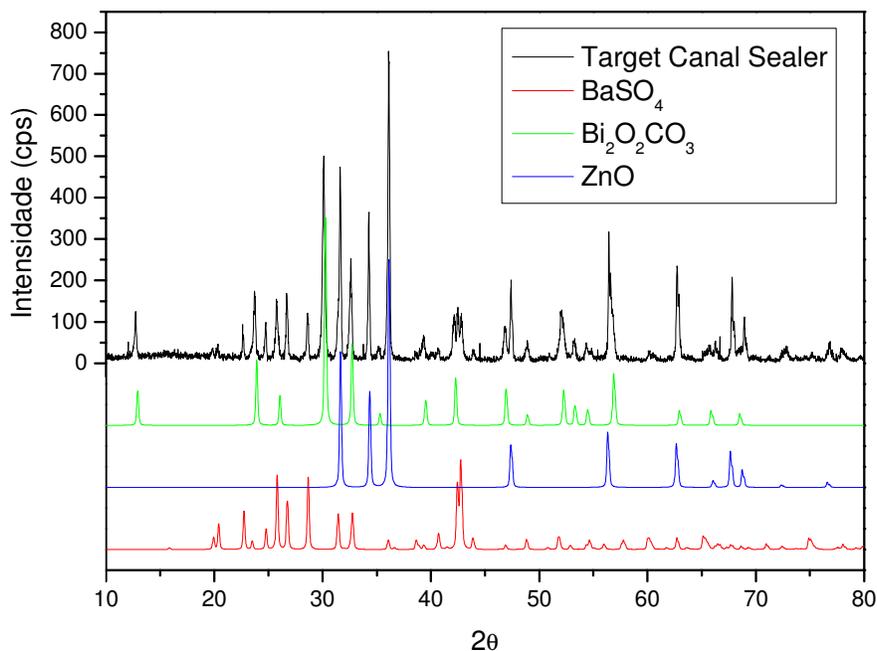


Figura 10 - Difratoograma de raios X da amostra Target Canal Sealer (Konne)

Uma vez identificadas às fases cristalinas presentes na amostra, foi realizado o refinamento estrutural através do método de Rietveld. No gráfico final após o refinamento, ilustrado na Figura 11, o gráfico vermelho (+++) representa o difratograma de raios X experimental. O gráfico verde ilustra o difratograma de raios X teórico, calculado pelo programa, considerando as fases presentes. As barras verticais abaixo do gráfico representam as posições dos picos de Bragg (1913) para as fases consideradas no refinamento, a saber: óxido de zinco (azul), sulfato de bário (vermelho) e subcarbonato de bismuto (preto). O gráfico rosa, abaixo dos demais gráficos, representa a diferença entre o difratograma experimental (+++) e o calculado (gráfico verde) e, portanto é um indicativo da qualidade do refinamento, pois, quanto mais próximos de uma linha, mais o modelo teórico se aproximou do DRX experimental.

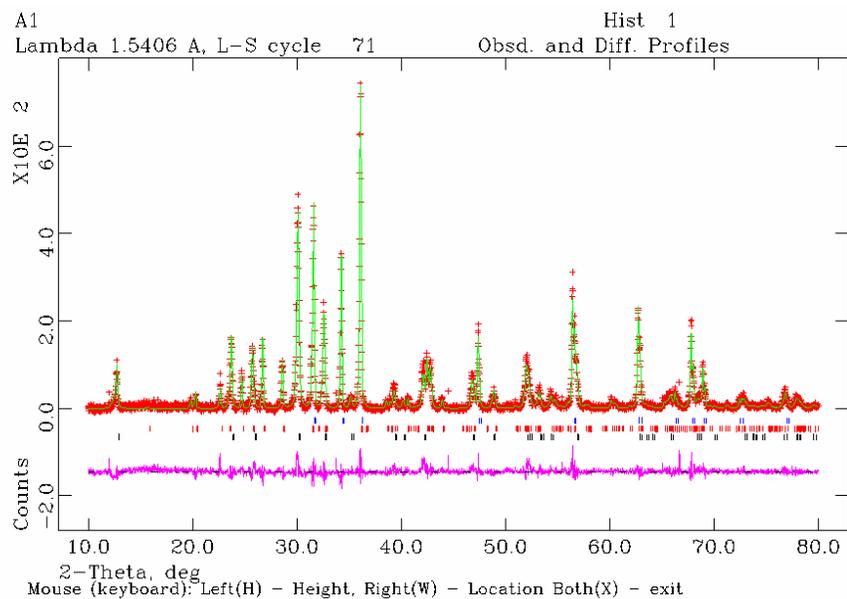


Figura 11 - Gráfico final após o refinamento por Rietveld da amostra Target Canal Sealer (Konne).

Após o refinamento, a análise quantitativa de fases, realizada pelo programa GSAS, indicou a composição listada na tabela abaixo (Tabela 1).

Conforme observado, o cimento Target Canal Sealer é constituído basicamente de óxido de zinco (60,10 %), sulfato de bário (20,80 %) e subcarbonato de bismuto (19,10 %). Resina natural e tetraborato de sódio não foram consideradas no refinamento, por não terem sido identificados no difratograma de raios X, conforme Figura 10.

Tabela 1 – Fases e porcentagem encontradas no lote pesquisado do cimento Target Canal Sealer (Konne).

Fases	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	BaSO_4	ZnO
Porcentagem	19,10	20,80	60,10

5.1.2 Endo Fill (Dentsply)

A Tabela 2 lista as porcentagens de fases obtidas no final do refinamento. Observe que, o resultado sugere que o material possui uma grande quantidade de ZnO.

Tabela 2 – Fases e porcentagem encontradas no lote pesquisado do cimento Endo Fill (Dentsply)

Fases	Bi ₂ O ₂ CO ₃	BaSO ₄	ZnO
Porcentagem	17,89	14,66	67,45

5.1.3 Sealer 26 (Dentsply)

A porcentagem das fases cristalinas presentes, obtidas após a análise por Rietveld, são listadas na tabela abaixo. Conforme verificado, a composição do cimento é basicamente hidróxido de cálcio e óxido de bismuto. Dióxido de titânio foi também identificado (11,54%). Apesar de não haver a indicação, por parte do fabricante, da presença de óxido de ferro, a sua presença foi observada em concentração menor que 1% (Tabela 3).

Tabela 3 – Fases e porcentagens encontradas no lote pesquisado do cimento Sealer 26 (Dentsply)

Fases	Bi ₂ O ₃	Ca(OH) ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Porcentagem	36,41	52,04	11,54	<<0,1

5.1.4 Endométhasone N (Septodont)

Conforme tabela abaixo (Tabela 4), a análise quantitativa de fases indicou a presença de 22,04% de sulfato de bário e 77,96% de óxido de zinco.

Tabela 4 - Fases e porcentagens encontradas no lote pesquisado do cimento

Endométhasone N (Septodont)

Fases	BaSO₄	ZnO
Porcentagens	22,04	77,96

5.1.5 Pulp Canal Sealer EWT (Kerr)

A análise quantitativa de fases resultou em uma composição de 27,34% de prata e 72,66% de óxido de zinco, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Fases e porcentagem encontradas no lote pesquisado cimento Pulp

Canal Sealer EWT (Kerr)

Fases	Ag	ZnO
Porcentagem	27,34	72,66

5.1.6 Endo CPM Sealer (EGEO)

As porcentagens de fases são listadas na Tabela 6. É possível observar a discrepância entre a composição informada pelo fabricante e a obtida na análise. Os principais constituintes do cimento são silicato de cálcio (MTA), sulfato de bário e carbonato de cálcio, correspondendo a 42,22%, 25,64% e 18,80%, respectivamente. Verifica-se que a quantidade de cloreto de cálcio obtida é bem inferior a quantidade informada e que a quantidade de sulfato de bário e carbonato de cálcio é acima da informada pelo fabricante.

Tabela 6 – Fases e porcentagem encontradas no lote pesquisado do cimento Endo CPM Sealer (EGEO)

Fases	Bi_2O_3	Ca_3SiO_5	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	SiO_2	BaSO_4	CaCO_3	CaCl_2
Porcentagem	7,47	42,22	1,01	4,21	25,64	18,80	0,65

5.1.7 Obtura (Angelus)

A composição obtida, após a análise quantitativa, é listada na Tabela 7. Os principais constituintes do cimento são os silicatos de cálcio e de magnésio.

Tabela 7 – Fases e porcentagem encontrados no lote pesquisado do cimento Obtura

Fases	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	BaSO_4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	MgSiO_3
Porcentagem	58,51	8,14	16,65	16,70

Um resumo da composição indicada pelos fabricantes vs. a obtida neste estudo pode ser visualizada na Tabela 8.

Tabela 8 - Súmula dos resultados observados em relação à composição

COMPONENTES				
Material (fabricante)	Descrito pelo fabricante	% (*)	Após análise (parte inorgânica)	%
Target Endo Sealer (Konne) – a base de óxido de zinco e eugenol	Óxido de Zinco	-	SIM	60,1
	Tetraborato de Sódio	-	(**)	-
	Sulfato de Bário	-	SIM	20,8
	Subcarbonato de Bismuto	-	SIM	19,1
	Resina natural	-	(**)	-
Endo Fill (Dentsply) – a base de óxido de zinco e eugenol	Protóxido de Zinco	40,5	SIM	67,5
	Resina hidrogenada	28	(**)	-
	Subcarbonato de Bismuto	16	SIM	17,9
	Sulfato de Bário	15	SIM	14,7
	Borato de Sódio Anidro p.a.	0,5	(**)	-
Sealer 26 (Dentsply) – a base de resina/hidróxido de cálcio	Trióxido de Bismuto	-	SIM	36,4
	Hidróxido de Cálcio	-	SIM	52,0
	Hexametileno Tetramina	-	(**)	-
	Dióxido de Titânio	-	SIM	11,5
	Óxido de Ferro	-	SIM	< 0,1
Endométhasone N (Septodont) - a base de óxido de zinco e eugenol	Acetato de hidrocortisona	1	(**)	-
	Di-iodo de ditimol	-	(**)	-
	Sulfato de Bário	-	SIM	22,0
	Óxido de Zinco	-	SIM	78,0
	Estearato de Magnésio	-	(**)	-
Pulp Canal Sealer EWT (Kerr) – a base de óxido de zinco e eugenol	Prata precipitada	30	SIM	27,34
	Óxido de Zinco	41,2	SIM	72,66
	Aristol	12,8	(**)	-
	Resina branca	16	(**)	-
Endo CPM Sealer (EGEO) – a base de MTA (***)	Óxido de Silício	7	SIM	4,2
	Carbonato de Cálcio	10	SIM	18,8
	Trióxido de Bismuto	10	SIM	7,5
	Sulfato de Bário	10	SIM	25,6
	Cloreto de Cálcio	10	SIM	0,7
	Alginato de/e propilenoglicol	1	(**)	-
	Citrato de Sódio	1	(**)	-
	Óxido de Cálcio (Silicato de Cálcio e gipsita)	-	SIM	43,2

Continua

COMPONENTES				
Materiais (fabricante)	Descrito pelo fabricante	% (*)	Após análise (parte inorgânica)	%
Obtura (Angelus) – cimento a base de MTA	Silicato de Cálcio	-	SIM	58,5
	Silicato de Magnésio	-	SIM	16,7
	Hidróxido de Cálcio	-	SIM	16,7
	Sulfato de Bário	-	SIM	8,1

(*) Percentual da sua composição não descrito pelos fabricantes; (**) Componentes não-cristalinos ou em [] muito pequenas para serem encontrados na difratografia; (***) Conforme o fabricante (51%) é de uma mistura de MTA (SiO₂, K₂O, Al₂O₃, SO₃, CaO, e Bi₂O₃).

5.2 AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO

O tempo de retenção em 1,472 minutos e o espectro de massa, (com massa molecular de 30 u.m.a.) são o indicativos da presença de formaldeído. Esse dado foi constatado em todas as amostras verificadas (Figura 12 a Figura 18). Essa substância foi invariavelmente encontrada, após a manipulação dos cimentos testados.

Os resultados são mostrados a seguir e o formaldeído está sempre identificado com um círculo no seu tempo de retenção.

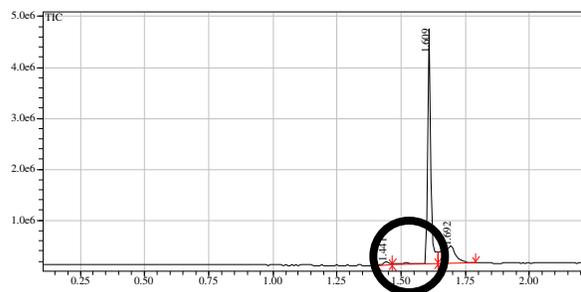


Figura 12 – Gráfico do cimento Target Canal Sealer (Konne), demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)

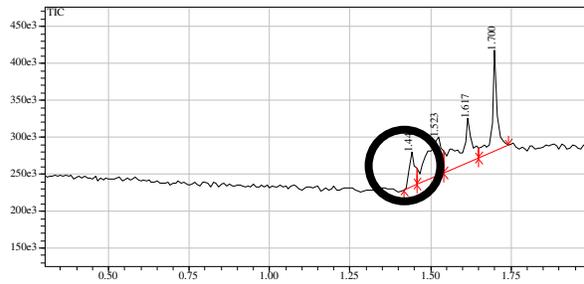


Figura 13 - Gráfico do cimento Endo Fill (Dentsply), demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)

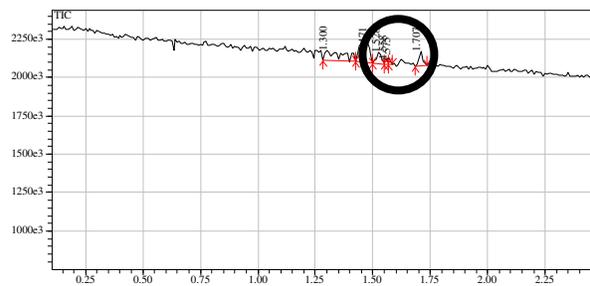


Figura 14 - Gráfico do cimento Sealer 26 (Dentsply), demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)

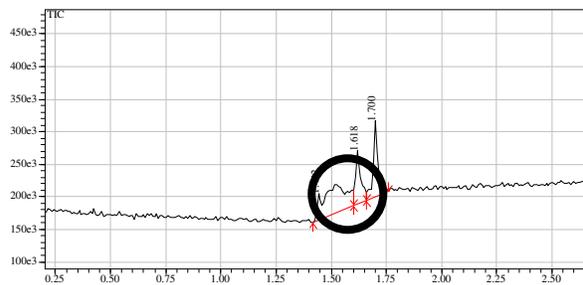


Figura 15 - Gráfico do cimento Endométhasone N (Septodont), demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)



Figura 16 - Gráfico do cimento Pulp Canal Sealer EWT(Kerr), demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)

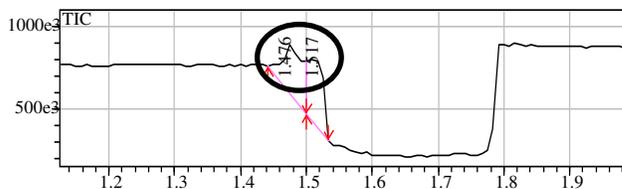


Figura 17 - Gráfico do cimento Endo CPM Sealer (EGEO), demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)

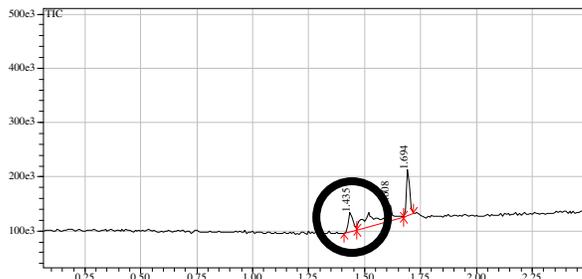


Figura 18 - Gráfico do cimento Obtura (Angelus) demonstrando a presença de formaldeído (círculo preto)

6 DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento, este capítulo foi dividido em duas partes, conforme os dois itens anteriores, sendo eles: 1) Composição química dos cimentos endodônticos; 2) liberação de formaldeído.

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

Nesse estudo a composição química dos cimentos endodônticos foi testada com um método denominado de Difração de raios X. Esse método tem sido muito utilizado para a caracterização química de um composto (Russel, 1994).

Esse método consiste na utilização de raios X, em comprimento de onda específicos, que são selecionados por difração. Quando esse feixe de raios X entra em contato com uma determinada estrutura, ele sofre difração, e a medida dos ângulos de difração emergente permite avaliar a distância dos átomos de uma determinada estrutura cristalina. Com esses dados da estrutura cristalina, podem-se fazer inferências do que exatamente é composto dado material. Com base nesta premissa, fica evidente que apenas materiais com estruturas cristalinas irão sofrer difração, quando submetidos a um feixe de raios X. Um cristal é, em geral, um sólido, na qual os seus constituintes estão ordenados de maneira bem definida e tridimensional (Cullity & Stook, 2001).

Além disso, existem outros problemas no uso desta técnica de mensuração. Dentre eles destacam-se: 1) os compostos presentes necessitam ter

uma estrutura cristalina bem formada e de tamanho adequado; 2) componentes em baixa quantidade não são passíveis de serem mensurados e; 3) numa dada amostra, quanto maior o número de fases cristalinas presentes, maior a dificuldade de identificação (Skoog *et al.*, 2002).

Com base nisso, fica fácil de entender que vários componentes dos cimentos endodônticos, por não ser um cristal, ou não apresentar uma grade cristalina, não puderam ser mensurados, na técnica de Difração de raios X, utilizada neste estudo (Tabela 8). Alguns outros componentes indicados pelos fabricantes podem ser considerados amorfos, sob o ponto de vista da estrutura química. É o caso, por exemplo, da resina hidrogenada para o cimento endodôntico Endo Fill (Dentsply). O fabricante indica que esse componente está presente em uma concentração ao redor de 28%, mas não foi detectada no produto, possivelmente por encontrar-se na forma amorfa e, portanto, não difrata, quando os raios X incidem sobre o composto ().

Em outros casos, alguns componentes, conforme indicado pelos fabricantes, estão presentes em ínfima quantidade, cerca de 1%. São exemplos: Borato de Sódio Anidro do cimento endodôntico Endo Fill (Dentsply); acetato de hidrocortisona do cimento endodôntico Endométhasone N (Septodont) e; Alginato de propilenoglicol, propilenoglicol e Citrato de Sódio do cimento endodôntico Endo CPM Sealer (EGEO) (Tabela 8).

Observe-se que apenas dois compostos foram encontrados em concentrações ao redor de 1%, o Óxido de Ferro para o cimento endodôntico Sealer 26 (Dentsply) e o Cloreto de Cálcio para o cimento endodôntico Endo CPM

Sealer, respectivamente com percentuais, ao redor de 0,1 e 0,7 (Tabela 8). A explicação para esses compostos terem sido detectados reside no fato de que esses materiais apresentam uma grade cristalina bem definida, o que certamente contribuiu para a técnica de mensuração utilizada neste estudo.

Contudo, o fato mais relevante é a falta de informação, por parte dos fabricantes, em relação ao percentual dos seus componentes. Apenas três dos sete cimentos endodônticos pesquisados apresentaram, na sua bula e/ou especificação técnica, a composição. São eles: Endo fill (Dentsply), Pulp Canal Sealer EWT(Kerr) e Endo CPM Sealer (EGEO). Isso faz com que seja muito difícil avaliar, se a falta de componentes, quando comparados com o descrito pelo fabricante e, não detectado na presente análise por difração de raios X, seja pela presença em concentrações muito pequenas ou devido ao composto ser um componente amorfo.

É o caso da resina natural e de tetraborato de sódio para o cimento endodôntico Target Canal Sealer (Konne); do Hexametileno Tetramina do cimento endodôntico Sealer 26 (Dentsply), do acetato de hidrocortisona, di-iodo de ditimol e estearato de magnésio do cimento Endométhasone N (Septodont) e do sal Aristol e da resina branca do cimento endodôntico Pulp Canal Sealer EWT(Kerr).

Já foi demonstrado que os cimentos endodônticos Endométhasone (Septodont) e Pulp Canal Sealer EWT(Kerr) possuem na sua composição di-iodo de ditimol ou Aristol (Tabela 8). Contudo, o autor (Savioli, 1998) analisou os materiais por uma técnica conhecida como análise de Espectroscopia em

Infravermelho que permite a análise de materiais orgânicos diferente do método usado no presente estudo.

Obviamente, o percentual exato de cada componente, pode ser considerado um segredo industrial e/ou comercial. Contudo, seria aconselhável que os fabricantes indicassem uma faixa percentual de cada componente, a fim de possibilitar uma maior chance de análise adequada de um determinado material, no que diz respeito à sua seleção.

Em alguns países, para que o produto seja comercializado, ele necessita apresentar uma ficha denominada “ficha de dados de segurança do material” (Material Safety Data Sheet), onde os componentes que possam causar algum dano à saúde das pessoas devem ser mencionados, e os percentuais aproximados devem estar indicados. Dos materiais avaliados neste estudo, apenas no Pulp Canal Sealer EWT(Kerr) foi encontrada, a ficha mencionada acima.

São praticamente inexistentes os estudos sobre avaliação da composição dos cimentos endodônticos disponíveis no mercado, em especial pela técnica de Difração de raios X. Isso torna, por um lado, a discussão difícil de ser executada, por outro, mostra a originalidade da presente investigação.

A análise da composição dos cimentos endodônticos avaliados permite indicar que: os cimentos endodônticos classificados como à base de óxido de zinco e eugenol (Target Pulp Sealer, Konne; Endo Fill, Dentsply; Endométhasone N, Septodont e; Pulp Canal Sealer, Kerr) são realmente cimentos que possuem essa base, em especial, quando avaliado a composição do material. Estes

cimentos endodônticos possuem entre 60,1 e 78% de Óxido de Zinco e de 14,7 a 22% de Sulfato de Bário. Apenas dois, Target Pulp Sealer (Konne) e Endo Fill (Dentsply), apresentaram Óxido de Bismuto em diferentes fases, numa concentração entre 17,9 e 19%. O material Pulp Canal Sealer EWT(Kerr) não apresentou traços nem de Sulfato de Bário, nem de Óxido de Bismuto. Esse material foi o único dos cimentos endodônticos à base de óxido de zinco e eugenol que apresentou Prata na sua composição (Tabela 8). O cimento endodôntico Pulp Canal Sealer EWT(Kerr) é considerado, de acordo com Maisto (1973), um cimento de Rickert (1925), que foi um dos primeiros cimentos endodônticos a ser disponibilizado no mercado odontológico. Dessa maneira, esse material, não apresentava a adição de outros componentes para a melhoria das suas propriedades físico-químicas. A adição de Prata a esse material melhora sensivelmente a sua radiopacidade. Mesmo assim, não foram encontrados estudos que comparassem outras propriedades físico-químicas, quando da presença ou ausência de prata associada ao óxido de zinco.

Já o componente Sulfato de Bário e Óxido de Bismuto, nas proporções avaliadas dentro deste estudo, é responsável pela radiopacidade do material. De acordo com Savioli *et al.* (1994), cimentos endodônticos com esses componentes dentro das proporções mensuradas neste estudo são materiais que apresentam excelente radiopacidade, menor alteração dimensional, menor solubilidade e tempo de endurecimento, espessura do filme e escoamento semelhantes a um típico cimento de Grossman (1981). Contudo, quando o cimento possui apenas Sulfato de Bário, como no caso do cimento endodôntico Endométhasone N

(Septodont), apesar de excelente radiopacidade, tempo de endurecimento e espessura do filme, um cimento semelhante a esse material apresentou menor estabilidade dimensional e solubilidade, assim como demonstrado por Savioli (1998).

O Sealer 26 (Dentsply) é considerado um cimento híbrido, pois pode ser considerado à base de resina ou de hidróxido de cálcio. Com base nos resultados deste estudo, e na metodologia aplicada, esse material deveria ser classificado como à base de hidróxido de cálcio, devido à presença de cerca de 50% deste componente na formulação do material. Vale a pena lembrar novamente que, com o método aplicado, tornou-se impossível a mensuração da presença de resina nesse material.

Quando comparado aos cimentos à base de óxido de zinco e eugenol, o Sealer 26 apresenta baixa radiopacidade, mesmo com aditivos como o Trióxido de Bismuto e Dióxido de Titânio na sua composição. Esse cimento também apresenta uma grande espessura de película, o que deve ser atribuída a granulometria do pó do material e menos à composição química propriamente dita. Entretanto, devido à presa se dar através da formação de um polímero, apresenta baixíssima alteração dimensional e menor solubilidade ao longo do tempo (Fidel, 1993).

Os cimentos endodônticos Endo CPM Sealer (EGEO) e Obtura (Angelus) são considerados à base de MTA e, de acordo com os nossos resultados, essa observação está correta, ou seja, os cimentos endodônticos testados neste estudo possuem na sua composição basicamente: óxidos de

cálcio, tais como carbonato de cálcio, silicato de cálcio e hidróxido de cálcio, assim como já demonstrado por Ferreira *et al.* (2005). O MTA a ser usado como material para obturação de canais radiculares tem a sua composição é muito semelhante ao cimento Portland, que é muito utilizado na construção civil (Torabinejad *et al.*, 1995; Estrela *et al.*, 2000; Camiller *et al.*, 2005; Dammaschke *et al.*, 2005), e também ao cimento de MTA utilizado em endodontia, com finalidades que vão desde o capeamento de polpas até o fechamento de perfurações radiculares (Roberts *et al.*, 2008).

Infelizmente, os cimentos endodônticos à base de MTA com a finalidade exclusiva de obturação dos canais radiculares são mais recentes e poucos estudos são encontrados na literatura com relação a esses materiais. Esses cimentos, entretanto, têm estado em grande evidência devido as suas propriedades biológicas e ao seu amplo espectro de uso (Roberts *et al.*, 2008).

O cimento endodôntico Endo CPM Sealer (EGEO) apresentou, genericamente, todos os compostos informados na composição. O principal componente verificado está de acordo com o descrito pelo fabricante e trata-se do Trióxido agregado mineral (MTA) de fase Ca_3SiO_5 (Tabela 8). Como já mencionado, as fases Alginato de propilenoglicol, citrato de sódio e propilenoglicol não foram observados, mas a pequena quantidade e a característica amorfa dessas estruturas devem ter contribuído para esse fato.

Outro cimento endodôntico similar ao Cimento Portland avaliado neste estudo é o cimento à base de MTA Obtura (Ângelus). Como esse material ainda se encontra em fase experimental, devendo em breve estar disponível no

mercado, o fabricante não forneceu nenhuma orientação sobre a composição do material. Contudo, a empresa fabricante do Obtura tem larga experiência na produção de MTAs, já que possui um MTA cinza e branco com excelentes propriedades físico-químicas, biológicas e mecânicas, quando comparado ao MTA convencional, cinza (Holland *et al.*, 2002). Foi demonstrado pelos resultados do presente estudo que o material apresenta as fases sulfato de bário, silicato de cálcio, hidróxido de cálcio e silicato de magnésio, como principais constituintes da composição do cimento, e que tipicamente representam um cimento à base de MTA (Torabinejad *et al.*, 1995; Estrela *et al.*, 2000; Camiller *et al.*, 2005; Dammaschke *et al.*, 2005).

Uma diferença entre os materiais citados neste estudo e o cimento de Portland é que, nos cimentos endodônticos a base de MTA, foi adicionado Sulfato de Bário, para dar ao material radiopacidade. Isso é semelhante ao que foi feito nos cimentos à base de MTA anteriormente lançados no mercado, só que para esses materiais a radiopacidade foi conseguida através da inclusão do óxido de bismuto (Camiller *et al.*, 2005; Dammaschke *et al.*, 2005).

Uma diferença entre os MTAs anteriormente formulados e o cimento de Portland é o tamanho das partículas. Enquanto no cimento Portland, as partículas são grandes e apresenta uma grande variação, no MTA elas são compostas de partículas menores e mais uniformes (Damaschke *et al.*, 2005). Isso também deve ocorrer para os cimentos à base de MTA para uso para obturação dos canais radiculares.

Obviamente, outros estudos mais pormenorizados sobre a composição química desses materiais necessitam ser realizados, pois têm sido demonstradas pequenas variações de composição nos estudos já publicados (Torabinejad *et al.*, 1995; Estrela *et al.*, 2000; Camiller *et al.*, 2005; Dammaschke *et al.*, 2005).

O que é o mais importante de ser mencionado, finalizando esta primeira parte da discussão, é que: apenas três dos sete cimentos endodônticos pesquisados apresentaram, na sua bula e/ou especificação técnica, a composição. São eles: Endo fill (Dentsply), Pulp Canal Sealer EWT(Kerr) e Endo CPM Sealer (EGEO). Contudo, quando se compara a descrição dada pelos fabricantes com os percentuais encontrados neste estudo, em geral, os percentuais são muito diferentes, em especial para os dois cimentos endodônticos à base de óxido de zinco e eugenol (Endo fill - Dentsply e Pulp Canal Sealer EWT- Kerr).

Os dados do presente estudo sugerem que para esses dois cimentos endodônticos, a quantidade de óxido de zinco é maior do que a aquela informada pelo fabricante. Já, para o cimento endodôntico Endo CPM Sealer (EGEO), ocorreram algumas discordâncias entre a mensuração feita no presente estudo e a indicada pelo fabricante, mas isso é perfeitamente aceitável, tratando-se de materiais à base de MTA, por apresentarem grande número de componentes..

6.2 LIBERAÇÃO DE FORMALDEÍDO

A liberação de substâncias de materiais endodônticos pode ocorrer em vários momentos, tais como: imediatamente após a sua manipulação ou durante o tempo em que está em uso dentro da cavidade radicular, em processos como o de desgaste, erosão, química, entre outros. Também quando os materiais são removidos, devido à necessidade de realização de um novo procedimento de obturação endodôntica, por exemplo, pode ocorrer a liberação de substâncias desses materiais (Leonardo *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2001)

Um importante requisito para um cimento endodôntico, de acordo com Grossman (1981), é a compatibilidade biológica destes materiais com os tecidos apicais e periapicais, já que sempre existe íntimo contato entre esses e os cimentos obturadores. Dessa maneira, o uso de materiais que não induzam respostas inflamatórias e/ou imunológicas é preferível.

A presença do formaldeído ou a liberação dessa substância, após a manipulação de alguns cimentos endodônticos, tem sido mensurada (Spangberg, 1974; Spangberg *et al.*, 1993; Koch, 1999; Cohen *et al.*, 1998; Leonardo *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2001). No passado, muita atenção foi dada a cimentos endodônticos que liberavam formaldeído, em especial devido ao fato de que a quantidade de formaldeído liberada por cimentos endodônticos é muito maior (Spangberg, 1974; Spangberg *et al.*, 1993; Koch, 1999; Cohen *et al.*, 1998; Leonardo *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2001), quando comparado a resinas compostas

(Oysaed *et al.*, 1988), adesivos para prótese total (Ekstrand *et al.*, 1993) ou resinas acrílicas para prótese total (Ruyter, 1980).

A liberação do formaldeído de cimentos endodônticos foi anteriormente bem aceita por clínicos e pesquisadores, devido ao fato de que esse material é um conhecido desinfetante, contribuindo significativamente com a melhoria da atividade antimicrobiana do material que o contém (Geurtsen & Leyhausen, 1997). Entretanto, a eficácia dessa desinfecção, tem sido reputada como muito baixa (Broisman *et al.*, 1978, Tronstad *et al.*, 1985).

Possíveis efeitos sistêmicos e localizados têm sido discutidos para os materiais restauradores, em geral, mas especialmente para os cimentos endodônticos (Oilo, 1992; Geurtsen & Leyhausen, 1997) e o formaldeído parece ter papel preponderante nas respostas biológicas destes materiais.

Efeitos adversos localizados, tais como parestesia do nervo alveolar-inferior (mandibular) já foram atribuídos à liberação de formaldeído de um cimento obturador que foi extravasado para fora do canal radicular (Gumru & Yalcin 1991; Koseoglu *et al.*, 2006). Alguns outros relatos têm indicado que formaldeído liberado por esses materiais pode provocar reações alérgicas, seja após a manipulação (Forman & Ord, 1986; Ebner & Kraft, 1991; El-Sayed *et al.*, 1995) seja duas semanas após (Koch, 1999). Esse autor demonstrou que é difícil definir um padrão de teste *in vitro* que possa ser aplicado universalmente para a definitiva determinação de liberação de formaldeído de cimentos endodônticos e ainda conclui que é difícil uma previsão da liberação de formaldeído *in vivo*, a partir dos cimentos endodônticos. A literatura existente não é capaz de delimitar as

quantidades de liberação de formaldeído que podem representar agressividade aos tecidos periapicais e ao organismo humano.

Também tem sido relacionada ao formaldeído a sua capacidade carcinogênica e mutagênica (Lewis & Chester, 1981; Orstavik & Hongslo, 1985). Esses fatores têm sido de tal forma verdadeira que a Comissão Americana de Produtos para o Consumidor (1980) e a Academia Americana de Ciências (1982) tem divulgado, há mais de duas décadas, o risco do uso de produtos que liberam formaldeído.

Observe que, na região apical e do periápice de dentes humanos, existe um íntimo contato com os materiais utilizados, quando de uma obturação dos canais radiculares. Em geral, após esse procedimento, uma resposta inflamatória pode acontecer, com os macrófagos sendo os mais importantes participantes na região. Quando o cimento obturador tem contato direto ou indireto com os tecidos periapicais e apicais, há um estímulo dos macrófagos e uma liberação por essas células de vários mediadores celulares, entre os quais as citocinas. Da mesma forma, são liberados reagentes oxidantes intermediários (peróxido de hidrogênio) e reagentes intermediários nitrogenados (óxido nítrico). A produção de peróxido de hidrogênio é indicativa de citotoxicidade, porque para fagocitar uma partícula estranha, há necessidade de aumentar o metabolismo mitocondrial (explosão oxidativa), liberando peróxido de hidrogênio, conforme descreve Leonardo *et al.* (2000). Quanto mais citotóxico for o material, maior a resposta inflamatória para fagocitá-lo, com o resultante aumento da liberação de peróxido de hidrogênio.

Como uma das finalidades do tratamento endodôntico é o reparo dos tecidos periapicais inflamados, pequenas quantidades de agentes com potencial irritante podem retardar ou até mesmo impedir a regeneração tecidual na região (Koch, 1999; Leonardo *et al.*, 1999).

Geurtsen & Leyhausen (1997) indicaram que vários cimentos endodônticos à base de óxido de zinco e eugenol têm sido considerados altamente citotóxicos, em parte devido à liberação de formaldeído, mas também de outros componentes, tais como o eugenol. Vários estudos já demonstraram a liberação de formaldeído desses materiais, em especial o cimento endodôntico Endométhasone (Septodont) usado neste estudo, bem como outros materiais à base de óxido de zinco e eugenol (Spangberg, 1974; Spangberg *et al.*, 1993; Koch, 1999; Cohen *et al.*, 1998; Leonardo *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2001).

Dessa maneira, apesar de nenhum dos fabricantes dos cimentos endodônticos à base de óxido de zinco e eugenol indicarem a presença de formaldeído na composição do seu produto, todos os materiais testados (Target Pulp Sealer, Konne; Endo Fill, Dentsply; Endométhasone N, Septodont e; Pulp Canal Sealer, Kerr) apresentaram formaldeído após manipulação, segundo o método utilizado neste estudo.

Quimicamente não existe possibilidade de o metanol utilizado na pesquisa ter sido o responsável pelo aparecimento do formaldeído.

Entretanto, a não indicação do formaldeído na composição não significa um erro dos fabricantes, pois esse pode ser um subproduto da reação de presa do material, como ocorre com os cimentos endodônticos à base de resina

(Spangberg *et al.*, 1993). A formação de formaldeído dentro de um cimento obturador resinoso específico (AH 26, De Trey) é atribuída a reação química que ocorre entre o bis-fenol A e o hexametilenotetramina. Essa liberação foi confirmada por outros estudos para o AH 26 (De Trey) (Cohen *et al.*, 1998; Leonardo *et al.*, 1999). Esse deve ser o motivo pelo qual, o cimento endodôntico híbrido, à base de resina e/ou de hidróxido de cálcio, Sealer 26 (Dentsply) também apresentou formaldeído dentro dos resultados deste estudo.

Contudo, como já demonstrado por outros autores (Spangberg *et al.*, 1993; Koch, 1999), a liberação chega ao seu pico após 48h. Como materiais à base de resina têm uma estabilidade química maior, quando comparados a materiais à base de óxido de zinco e eugenol, os primeiros devem ocasionar uma menor agressão às regiões apical e do periápice, quando comparados aos materiais à base de óxido de zinco e eugenol, em especial, os que conhecidamente apresentam formaldeído, como o Endométhasone (Septodont) (Geurtsen & Leyhausen, 1997).

Na realidade, com base na presença de formaldeído na composição, o Sealer 26 (Dentsply) deve ser considerado um cimento endodôntico à base de resina, pois, conforme Geurtsen & Leyhausen (1997), cimentos à base de hidróxido de cálcio não possuem na sua composição ou nos subprodutos da reação, nenhum ingrediente caracterizado como citotóxico e mutagênico, assim como o formaldeído.

O resultado mais surpreendente dentro desta segunda parte foi a presença de formaldeído nos cimentos endodônticos Endo CPM Sealer (EGEO) e

Obtura (Angelus) que são considerados à base de MTA. Infelizmente, não se tem uma explicação plausível para esse fato e futuros estudos devem ser conduzidos para elucidar esse ocorrido. Como todos os cimentos endodônticos testados apresentaram formaldeído na composição ou como subproduto da reação, a pergunta que caberia ser feita é: qual material deveria ser escolhido? Infelizmente, esta é uma resposta difícil de ser obtida, em especial porque vários outros requisitos deveriam ser observados (Grossman, 1981) previamente à seleção do material. No caso específico do formaldeído, infelizmente a literatura não revela dados exatos sobre quais as quantidades desse componente que podem ter efeitos deletérios sobre o ser humano. Seguramente estudos adicionais poderão trazer maior conhecimento sobre esse fator e, isso contribuiria para a decisão clínica. Além disso, a liberação de formaldeído não deve ser considerada o único componente com propriedades agressivas às estruturas periapicais e apicais, já que muitos outros compostos possuem um efeito agressivo e podem contribuir para impedir ou retardar o reparo na região (Geurtsen & Leyhausen, 1997).

7 CONCLUSÃO

De acordo com a metodologia proposta e com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

- 1 A composição química, com ênfase à parte inorgânica, de cinco dos sete cimentos endodônticos avaliados, através de Difractometria de Raios X, demonstrou alguma discrepância entre o que foi mensurado e o que foi anunciado pelo fabricante. São eles: Target Canal Sealer (Konne), Endo Fill (Dentsply), Sealer 26 (Dentsply), Endométhasone N (Septodont) e Pulp Canal Sealer (Kerr);
- 2 Todos os componentes inorgânicos enunciado pelos fabricantes dos cimentos estudados foram detectados pela difração dos raios x;
- 3 O cimento endodôntico Endo CPM Sealer (EGEO) apresentou uma composição química muito próxima do que foi informada pelo fabricante:
- 4 Um componente não anunciado pelo fabricante e que foi detectado no estudo, foi o óxido de ferro no Sealer 26;
- 5 O cimento endodôntico Obtura (Angelus), por ainda ser experimental, não teve a sua composição liberada pelo

fabricante. Contudo, as análises encontraram: sulfato de bário (58,5%), silicato de cálcio (8,1%), hidróxido de cálcio (16,7%) e silicato de magnésio (16,7%);

- 6 A presença de formaldeído, avaliada através de Cromatografia, demonstrou que todos os sete cimentos endodônticos avaliados apresentaram formaldeído na sua composição.

REFERÊNCIAS

- 1 Ashcroft NW, Mermin ND. Solid State Physics. New York: Harcourt; 1976.
- 2 Badan M. Oxigenargentoterapia. Pacini e Picolomini. 1949.
- 3 Barkhordar RA, Nguyen NT. Paresthesia of the mental nerve after overextension with AH26 and gutta-percha: report of a case. J Am Dent Assoc. 1985; 110(20): 202-3.
- 4 Berger CR. Endodontia. São Paulo: Pancast; 2002.
- 5 Boj JR, Marco I, Cortés O, Canald C. The acute nephrotocicity of systemically administered formaldehyde in rats. Eur J Paediatr Dent. 2003; 4(1): 16-20.
- 6 Bragg WL. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. Proc Cambridge Philosop Society. 1913; 17: 43-57.
- 7 Broisman H, van Houte J, Gron P, Krakow AA. Antimicrobial effects of N2. Oral Surg 1978; 45(1): 116-22.
- 8 Camilleri J, Montesin FE, Brady K, Sweeney R, Curtis RV, Ford TR. The constitution of mineral trioxide aggregate. Dent Mater. 2005; 21(4): 297-303.

- 9 Cohen BI, Pagnillo MK, Musikant BL, Deutsch AS. Formaldehyde evaluation from endodontic materials. *Oral Health*. 1998; 88(12): 37-9.
- 10 Cortés O, Fernandez J, Boj JR, Canalda C. Effect of formaldehyde on rat liver in doses used in pulpotomies. *J Clin Pediatr Dent*. 2007; 31(3): 179-82.
- 11 Cullity BD, Stook SR. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3.ed. New Jersey: Prentice Hall; 2001.
- 12 Curson L, Kirk EEJ. An assessment of root canal sealing cements. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*. 1968; 26(2): 229-36.
- 13 Dammaschke T, Gerth HU, Zuchner H, Schafer E. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white ProRoot MTA and two Portland cements. *Dent Mater*. 2005; 21(8): 731-8.
- 14 Ebner H, Kraft D. Formaldehyde-induced anaphylaxis after dental treatment? *Contact Dermatitis*. 1991; 24(4): 307-9.
- 15 Egle JL. Retention of inhaled formaldehyde, propionaldehyde, and acrolein in the dog. *Arch Environ Health*. 1972; 25(2): 119-24.
- 16 Ekstrand K, Hensten-Pettersen A, Kullmann A. Denture adhesives: cytotoxicity, microbial contamination, and formaldehyde content. *J Prosthet Dent*. 1993; 69(3): 314-7.

- 17 el Sayed F, Seite-Bellezza D, Sans B, Bayle-Lebey P, Marguery MC, Bazex J. Contact urticaria from formaldehyde in a root-canal dental paste. *Contact Dermatitis*. 1995; 33(5): 353.
- 18 Engstrom B, Spangberg LSW. Effects of root canal filling material N2 when used for filling after partial pulpectomy. *Sven Tandlok Tidskr*. 1969; 62(9): 815-29.
- 19 Ersev H, Schmalz G, Bayirli G, Schweikl H. Cytotoxic and mutagenic potencies of various root canal filling materials in eukaryotic and prokaryotic cells in vitro. *J Endod*. 1999; 25(5): 359-63.
- 20 Estrela C, Bammann LL, Estrela CR, Silva RS, Pecora JD. Antimicrobial and chemical study of MTA, Portland cement, calcium hydroxide paste, Sealapex and Dycal. *Braz Dent J*. 2000; 11(1): 3-9.
- 21 Estrela C. *Ciência Endodôntica. Obtenção dos canais radiculares*. São Paulo: Artes Médicas; 2004.
- 22 Ferreira MB, Kairalla E, Hoshina RA, Lage-Marques JL. Análise de espectrometria de fluorescência de Raios-X e Difractometria de Raios-X dos cimentos MTA, CPM e CPM Sealer. *Braz Oral Res*. 2005; 19(Suppl): 165.
- 23 Fidel RAS. *Estudo das propriedades físico-químicas de alguns cimentos obturadores dos canais radiculares contendo hidróxido de cálcio [Tese]*. Ribeirão Preto: FORP/USP; 1993.

- 24 Forman GH, Ord RA. Allergic endodontic angio-edema in response to periapical endomethasone. *Br Dent J.* 1986; 160(10): 348-50.
- 25 Friedrich W, Knipping P, von Laue M. [Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen". *Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Classe der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.* 1912: 303-22.
- 26 Gergely JM, Difiore PM. Intracanal medication in endodontic treatment: a survey of endodontic program. *Gen Dent.* 1993; 41(4): 328-31.
- 27 Geurtsen W, Leyhausen G. Biological aspects of root canal filling materials-
-histocompatibility, cytotoxicity, and mutagenicity. *Clin Oral Investig.* 1997; 1(1): 5-11.
- 28 Godoy G, Nagen F. Biocompatibilidade do AH 26 contendo proporções variáveis de hidrocortisona. *Estomat Cult.* 1975; 9(1): 7-15.
- 29 Gofmekler VA. Effect on embryonic development of benzene and formaldehyde in inhalation experiments. *Gig Sanit.* 1968; 38: 327-32.
- 30 Goldmacher VS, Thilly WG. Formaldehyde is mutagenic for cultured human cells. *Mutat Res.* 1983; 116 (3/4): 417-22.

- 31 Gomes BPFA, Pedroso JA, Jacinto RC, Vianna ME, Ferraz CCR, Zaia AA *et al.* *In Vitro* Evaluation of the Antimicrobial Activity of Five Root Canal Sealers. *Braz Dent J.* 2004; 15(1): 30-5.
- 32 Gomes-Filho JE, Watanabe S, Bernabé PFE, de Moraes Costa MT. A mineral trioxide aggregate sealer stimulated mineralization. *J Endod.* 2009; 35(2): 256-60.
- 33 Goodman LS, Gilman A. *The pharmacological basis of therapeutics.* 5. ed. New York: Macmillan Publishing; 1975.
- 34 Grossman LI. *Práctica Endodóntica.* 4.ed. Buenos Aires: Mundi; 1981.
- 35 Gumru OZ, Yalcin S. Surgical treatment of paresthesia following over-extension of root canal filling material: a case report. *J Nihon Univ Sch Dent.* 1991; 33(1): 49-53.
- 36 Guttuso J. Histologic study of rat connective tissue responses to endodontic materials. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol.* 1963: 713-27.
- 37 Hauptmann M, Lubin JH, Stewart PA, Hayes RB, Blair A. Mortality from solid cancers among workers in formaldehyde industries. *Am J Epidemiol.* 2004; 159(12): 1117-30.
- 38 Hill RJ, Madsen IC. The effect of profile step width on the determination of crystal structure parameters and estimated standard deviations by X-ray Rietveld analysis. *J Appl Cryst.* 1986; 19: 10-8.

- 39 Holland R, de Souza V, Nery JM, Faraco Júnior IM, Bernabé PFE, Otoboni Filho JÁ, Dezan Junior E. Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tubes filled with a white mineral trioxide aggregate. *Braz Dent J.* 2002; 13(1): 23-6.
- 40 Holmstrom M, Wilhelmsson B, Hellquist H. Histological changes in the nasal mucosa in rats after long-term exposure to formaldehyde and wood dust. *Acta Otolaringol.* 1989; 108(3/4): 274-84.
- 41 Judd PL, Kenny DJ. Formocresol Concerns. A review. *J Can Dent Assoc.* 1987; 53(5): 401-4.
- 42 Jukic S, Anic I, Gaaraj-Vrhovac V, Osmak M. Examination of cytotoxicity and mutagenicity of AH26 and AH Plus sealers. *Int Endod J.* 2003; 36(5): 330-5.
- 43 Kaplan AE, Ormaechea MF, Picca M, Canzobre MC, Ubios AM. Rheological properties and biocompatibility of endodontic sealer. *Int Endod J.* 2003; 36(8): 527-32.
- 44 Koch MJ Formaldehyde release from root-canal sealers: influence of method. *Int Endod J.* 1999; 32(1): 10-6.
- 45 Koch MJ, Wunstel E, Dipi-ing FH, Stein G. Formaldehyde release from ground root canal sealer in vitro. *J Endod.* 2001; 27(6): 396-400.

- 46 Koseoglu BG, Tanrikulu S, Subay RK, Sencer, S. Anesthesia following of a root canal sealer in the mandibular canal: a case report. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2006; 101(6): 803-6.
- 47 Laban P. Clinical evaluation of a root canal cement that contains paraformaldehyde. *J Am Dent Assoc.* 1976; 93(3): 583-5.
- 48 Laskin S, Sellakumar AR, Kuschner M, Nelson N, Lamendola S, Rush GM, *et al.* Nasal cancer in the rat induced by gaseous formaldehyde and hydrogen chloride. *Apud* Report of the Federal Panel on Formaldehyde. *Environ Health Perspect.* 1982; 43(2): 139-68.
- 49 Lassala A. *Endodoncia.* 3. ed. Barcelona: Salvat; 1979.
- 50 Leal JM. Materiais obturadores de canais radiculares. In: Leonardo MR, Leal JM. *Endodontia. Tratamento dos canais radiculares.* São Paulo: Panamericana; 1998. P.547-606.
- 51 Leonardo MR, Da Silva LAB, Tanomaru M, Santana, R. Release of formaldehyde by 4 endodontic sealers. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 1999; 88(2): 221-5.
- 52 Leonardo MR. *Endodontia. Tratamento de canais radiculares. Princípios técnicos e biológicos.* São Paulo: Artes Médicas; 2005.

- 53 Leonardo RT, Consolaro A, Carlos IZ, Leonardo MR. Evaluation of cell culture cytotoxicity of five root canal sealers. *J Endod.* 2000; 26(6): 328-30.
- 54 Lewis BB, Chestner SB. Formaldehyde in dentistry: a review of mutagenic and carcinogenic potential. *J Am Dent Assoc.* 1981; 103(3): 429-34.
- 55 Leyhausen G, Heil J, Reifferscheid G, Waldmann P, Geurstsen W. Genotoxicity and citotoxicity of the epoxy resin-based root canal sealer AH Plus. *J Endod.* 1999; 25(2): 109-13.
- 56 Lovschall H, Eiskjaer M, Arenholt-Bindsley D. Formaldehyde cytotoxicity in three human cell types assessed in three different assays. *Toxicol In Vitro.* 2002; 16(1): 63-9.
- 57 Lucena-Martin C, Ferer-Luque CM, Gonzalez-Rodriguez MP, Robles-Gijon V, Vajas-Rodriguez DE, Mondelo JM. A comparative study of apical leakage of Endomethasone, Topseal, and Roeko Seal sealer cements. *J Endod.* 2002; 28(6): 423-6.
- 58 Maisto OA. *Endodoncia.* Buenos Aires: Mundi; 1973.
- 59 Malorny G, Rietbrock N, Schreiner M. Oxidation of formaldehyde to formic acid in blood, a contribution to the metabolism of formaldehyde. *Arch Exp Pathol Pharmacol.* 1965; 250: 419-36.

- 60 Meryon SD, Brook AM. In vitro comparison of the cytotoxicity of twelve endodontic materials using a new technique. *Int Endod J.* 1990; 23(4): 203-10.
- 61 Miletic I, Jukic S, Anic D, Zeljezic V, Garaj-Wrhovac V, Osmak M. Examination of cytotoxicity and mutagenicity of AH26 and AHPlus sealers. *Int Endod J.* 2003; 36(5): 330-5.
- 62 Mueller R, Schumann D. Leukoplakia induced repeated deposition of formalin in rabbit oral mucosa: long-term experiments with a new "oral tank". *Exptl Pathol.* 1978; 16(1): 36-42.
- 63 Myers DR, Pashley DH, Whitford G, Mckinney RV. Tissue changes induced by the absorption of formocresol from pulpotomy sites in dogs. *Pediatric Dent.* 1983; 5(1): 6-8.
- 64 Myers DR, Pashley DH, Whitford GM, Sobel RE, Mckinney RV. The acute toxicity of high doses of systemically administered formocresol in dogs. *Pediatric Dent.* 1981; 3(1): 37-41.
- 65 Myers DR, Shoaf HK, Dirksen TR, Pashley DH, Whitford GM, Reynolds KE. Distribution of ¹⁴C-formaldehyde after pulpotomy with formocresol. *J Am Dent Assoc.* 1978; 96(5): 805-13.
- 66 National Academy of Sciences. Formaldehyde: an assessment of its health effect. Washington DC: The Academy; 1982.

- 67 Neiburger FJ. Patient comfort using three methods of endodontic therapy: traditional, paraformaldehyde, and hybrid sealer. *J Am Dent Assoc.* 1993; 77(4): 36-9.
- 68 Nguyen NT. Obturation of the root canal system. In: Cohen S, Burns R. *Pathways of the pulp.* 6. ed. Saint Louis: Mosby; 1994. p.193-280.
- 69 Oilo G. Biodegradation of dental composites/glass-ionomer cements. *Adv Dent Res.* 1992; 6: 50-4.
- 70 Orstavik D, Hongslo JK. Mutagenicity of endodontic sealers. *Biomaterials.* 1985; 6(2): 129-32.
- 71 Oysaed H, Ruyter IE, Sjovik Kleven IJ. Release of formaldehyde from dental composites. *J Dent Res.* 1988; 67(10): 1289-94.
- 72 Paiva JG, Antoniazzi JH. *Endodontia. Bases para a prática clínica.* São Paulo: Artes Médicas; 1988.
- 73 Pashley EL, Meyers DR, Pashley, DH, Whitford, GM. Systemic distribution of ¹⁴C formaldehyde from formocresol-treated pulpotomy sites. *J Dent Res.* 1980; 59(3): 603-8.
- 74 Phillips RW. *Skinner's Science of Dental Materials.* 8. ed. Philadelphia: Saunders; 1981.

- 75 Pupo J, Biral RR, Benatti O, Abe A, Valdrighi L. Antimicrobial effects of endodontic filling cements on microorganisms from root canal. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol.* 1983; 55(6): 622-7.
- 76 Ranly DM. Assessment of the systemic distribution and toxicity of formaldehyde following pulpotomy treatment: part one. *J Dent Child.* 1985; 52(6): 431-5.
- 77 Report of the Federal Panel on Formaldehyde. *Environmental Health Perspectives.* 1982; 43: 139-68.
- 78 Rickert VG. *Apud* Belizzi R, Cruse WP. A historic review of endodontics. 1689-1963 part 3. *J Endod.* 1980; 6(5): 576-89.
- 79 Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst.* 1969; 2: 65-71.
- 80 Roberts HW, Toth JM, Berzins DW, Charlton DG. Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: a review of the literature. *Dent Mater.* 2008; 24(2): 149-64.
- 81 Russel JB. *Química Geral.* 2. ed. São Paulo: Makron; 1994.
- 82 Ruyter IE. Release of formaldehyde from denture base polymers. *Acta Odontol Scand.* 1980; 33(1): 17-27.

- 83 Salles CLF, Consolaro A, Pavarini A, Taveira LAA. Avaliação do potencial carcinogênico do formocresol diluído a 1/5 e do glutaraldeído a 2% no modelo experimental dmba-induced model. Rev FOB. 1994; 2(3): 5-11.
- 84 Sampaio JMP. Obturação. In: Paiva JG, Alvares S. Endodontia. São Paulo: Atheneu; 1979. P.300-13.
- 85 Saunders WP, Saunders EM, Herd D, Stephens E. The use of glass ionomer as a root canal sealer – a pilot study. Int Endod J. 1992; 25(5): 238-44.
- 86 Savioli RN, Silva RG, Romanni NF, Pécora, JD. Influência de cada componente do cimento de Grossman sobre as propriedades físicas de estabilidade dimensional, solubilidade, desintegração e radiopacidade. Rev Paul Odontol. 1994; 16(4): 6-10.
- 87 Savioli RN. Avaliação das propriedades físico-químicas de alguns tipos de cimentos endodônticos a base de óxido de zinco – eugenol [Tese]. Ribeirão Preto: FORP/USP; 1998.
- 88 Schwandt NW, Gound TG. Resorcinol-formaldehyde resin "Russian Red" endodontic therapy. J Endod. 2003; 29(7): 435-7.
- 89 Shumilina AV. Menstrual and reproductive functions in worker with occupational exposure to formaldehyde. Gig Tr Prof Zabol. 1975; 12: 18-21.

- 90 Simões Filho AP. Contribuição para o estudo de materiais obturadores de canais radiculares. Verificação da solubilidade e desintegração [Tese]. Araraquara: UNESP; 1969.
- 91 Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Princípios de análise instrumental. 5.ed. São Paulo: Bookman; 2002.
- 92 Spangberg LSW, Barbosa SV, Lavigne GD. AH 26 releases formaldehyde. J. Endod. 1993; 19(12): 596-8.
- 93 Spangberg LSW. Biologic effect of root canal filling materials: the effect on bone tissue of two formaldehyde-containing root canal filling pastes, N2 and Riebler's paste. Oral Surg Oral Med Oral Pathol. 1974; 38(6): 934-44.
- 94 Swenberg JA, Kerns, WD, Mitchel, RJ, Gralia, E, Pavkov KL. Induction of squamous cell carcinoma of the rat nasal cavity by inhalation exposure to formaldehyde vapor. Cancer Res. 1980; 40(9): 3398-402.
- 95 Tai KW, Huang FM, Huang MS, Chang YC. Assessment of the genotoxicity of resin and zinc-oxide eugenol-based root canal sealers using an in vitro mammalian test system. J Biomed Mater Res. 2002; 14(59): 73-7.
- 96 Tanomaru JM, Tanomaru-Filho M, Hotta JH, Watanabe E, Ito IY. Antimicrobial activity of endodontic sealers based on calcium hydroxide and MTA. Acta Odontol Latinoam. 2008; 21(2): 147-51.

- 97 The American Consumer Products Commission. The hazard of formaldehyde [alert sheet]. US Consumer Product Safety Commission Bulletin. Washington DC: The Commission; 1980.
- 98 Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. J Endod. 1995; 21(7): 349-53.
- 99 Tronstad L, Yang Z-P, Trope M, Barnett F, Hammond BF. Controlled release of medicaments in endodontic therapy. Endod Dent Traumatol. 1985; 1(4): 130-4.
- 100 Uotila L, Koivusalo M. Formaldehyde dehydrogenase from human liver, purification, properties, and evidence for the formation of glutathione thiol esters by the enzyme. J Biol Chem. 1974; 249(23): 7653-63.
- 101 Usdin VR, Arnold GB. Transfer of formaldehyde to guinea pig skin. Gellerte Res Inst Report. 1979; 378-391.
- 102 Walton RE, Torabinejad M. Principles and practice of Endodontics. Philadelphia: Saunders; 1989.
- 103 Watanabe F, Matsunaga T, Suejima T, Inata Y. Study on aldehyde carcinogenicity. Communication I. Experimentally induced rat sarcomas by repeated injection of formalin. Gan. 1954; 45(2/3): 451-2.

- 104 Watanabe F, Sugimoto, S. Studies on the carcinogenicity of aldehydes. Part II. Seven cases of transplantable sarcomas of rats developed in the area of repeated subcutaneous injections of urotropin (hexamethylenetetramine). *Gan*. 1955; 46(2/3): 365-7.
- 105 Willemsen WL, Siers ML. Formaldehyde in dental materials. *Ned Tijdschr Tandheelkd*. 1999; 106(8): 295-7.
- 106 Wilson AD, Kent BE. The glass-ionomer cement a new translucent dental filling material. *J Appl Chem Biotechnol*. 1971; 21: 312-8.
- 107 Yamasaki M, Nakamura H, Kameyama Y. Irritating effect of formocresol after pulpectomy in vivo. *Int Endod J*. 1994; 27(5): 245-51.
- 108 Yatsushashi T, Nakagawa K, Matsumoto M, Kasahara M, Igarashi T, Ichinohe T, *et al*. *Bull Tokyo Dent Coll*. 2003; 44(4): 209-12.

ANEXO 1

TEORIA DENTRO DO MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

Friedrich *et al.* (1912) propuseram que os cristais, por apresentarem periodicidade e distâncias interatômicas da ordem de Angstroms, poderiam funcionar como uma rede de difração para os raios-X, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas que formam os planos de átomos.

Considera-se um feixe de raios X paralelo, monocromático, incidindo num conjunto de átomos regularmente arranjados em planos paralelos de átomos num cristal. Seja d a distância entre os planos de átomos e θ o ângulo entre o plano de átomo e o raio incidente. Verifica-se que os raios espalhados estão em fase e a interferência é construtiva, quando a direção dos raios difratados coincidirem com o plano de átomos considerado, e quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas por planos diferentes for igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ , conforme a equação de Bragg (1913):

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Sendo n (número inteiro) igual à ordem da difração.

A equação de Bragg (1913) pode ser simplificada fazendo-se $d = d'/n$,

ou seja:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

O princípio da lei de Bragg (1913) é mais bem visualizado através da figura abaixo (Figura 19). Quando o raio A toca o plano P de átomos o raio B ainda não chegou ao plano Q. Assim, os dois raios irão ser difratados em fase quando o raio B percorrer um número inteiro de comprimentos de onda entre os pontos G e H. Observe que os raios difratados, D e E, estão em fase.

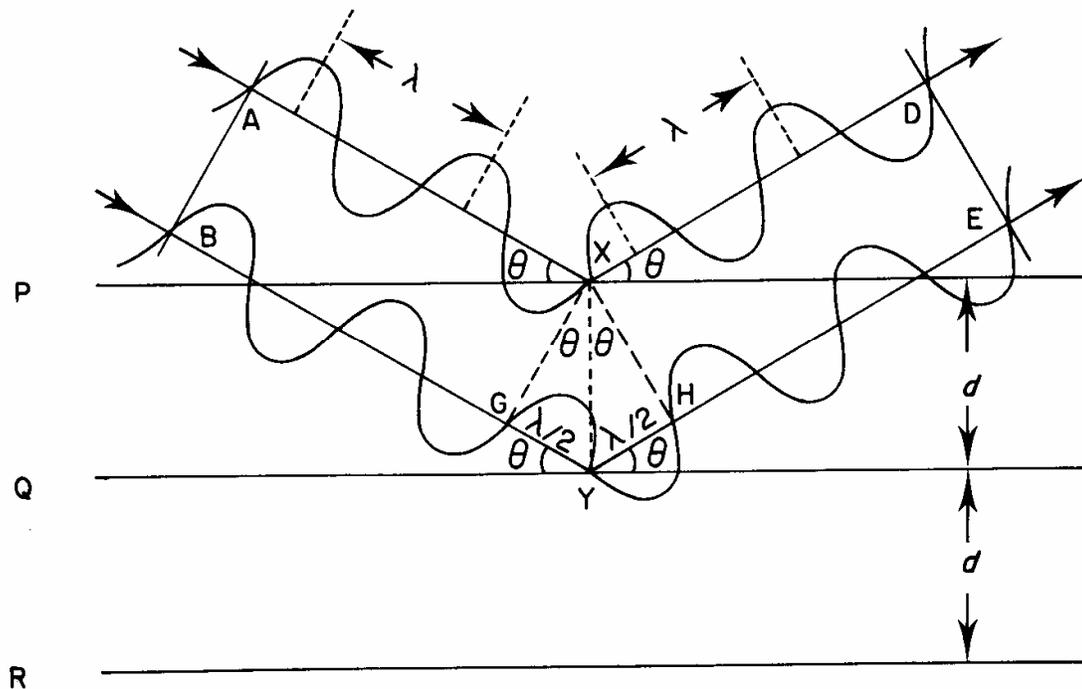


Figura 19 – Desenho esquemático ilustrando a Lei de Bragg (1913).

O difratograma de raios X consiste na representação da intensidade dos raios difratados em função do ângulo de difração 2θ . A partir dos ângulos de difração (θ) podem-se obter as distâncias interplanares (d). Essas distâncias são características para cada arranjo cristalino de átomos, permitindo inferir e relacionar propriedades físicas e químicas dos materiais.

Método de Rietveld

Rietveld (1969) indicou que o processo para determinar a estrutura cristalina pode ser entendido por dois estágios distintos. O primeiro, chamado de determinação de estrutura cristalina, envolve intuição química e física, métodos diretos, métodos de Fourier e Patterson, e outras técnicas para elaborar o modelo aproximado para a estrutura que incorpora dimensões da cela unitária, grupo espacial, composição química e informações com respeito à vizinhança imediata a cada átomo. O segundo estágio, chamado de refinamento da estrutura determinada, envolve a obtenção dos valores dos parâmetros ajustáveis no modelo que dão o melhor ajuste entre as intensidades de difração de raios X previstas e as observadas experimentalmente. Essa etapa visa extrair informações precisas sobre as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação, movimento térmico, ocupação de sítio e distribuição de elétrons, adequados para a estrutura obtida.

Para a análise computacional, os padrões de difração de raios X são gravados na forma de imagens digitalizadas com os valores das intensidades numéricas, γ_i , para cada incremento i do passo 2θ . Quando os dados são

coletados em comprimento de onda constante, os incrementos são usualmente passos no ângulo de espalhamento da intensidade, γ_i , para cada passo i . A ordem de grandeza de passo é de 0.01 a $0.05^\circ 2\theta$. O efeito do perfil do comprimento do passo na determinação de parâmetros de estrutura cristalina tem sido estimado por Hill & Madsen (1986), utilizando a estatística de Durbin-Watson (Hill & Madsen, 1986), 'd'. Os valores dos índices convencionais R_p e R_{WP} demonstraram um ajuste de dados apropriado e não influenciado pelo tamanho do passo, mas o fator de Bragg (1913), R , decresce para um valor limite com a diminuição do tamanho do passo.

O método Rietveld (1969) resume-se em comparar as intensidades observadas com as calculadas a partir dos dados do arquivo que contém todos os parâmetros referentes ao material. Para ajustar as duas curvas o procedimento dos mínimos quadrados é utilizado para todas as intensidades simultaneamente.

A quantidade minimizada no refinamento do mínimo quadrado é o residual S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (\gamma_i - \gamma_c)^2$$

Sendo que: $w_i = 1/\gamma_i$, γ_i igual a intensidade observada para o i ésimo passo e γ_c igual a intensidade calculada para o i ésimo passo.

Um padrão de difração de pó de um material cristalino pode ser como uma coleção dos perfis de reflexões individuais, cada qual tendo a altura, a posição e a largura de pico, as quais decaem gradualmente com a distância da posição do pico, e uma área integrada, a qual é proporcional às intensidades de Bragg (1913), $I_{\mathbf{K}}$, onde \mathbf{K} é definido como os índices de Miller (Ashcrof & Mermin, 1976), \mathbf{h} , \mathbf{k} e \mathbf{l} . $I_{\mathbf{K}}$ é proporcional à área do valor absoluto do fator de estrutura, $|\mathbf{F}_{\mathbf{K}}|^2$. Muitas reflexões de Bragg (1913) contribuem para a intensidade, γ_i , observada para todos os pontos escolhidos arbitrariamente, \mathbf{i} , no padrão. As intensidades calculadas, γ_{ic} , são determinadas a partir dos valores calculados de $|\mathbf{F}_{\mathbf{K}}|^2$ do modelo de estrutura pela somatória das contribuições calculadas das reflexões de Bragg (1913) (i.e., dentro de uma faixa especificada) adicionadas às contribuições da linha base, \mathbf{ib} :

$$\gamma_{ic} = S \sum_{\mathbf{K}} L_{\mathbf{K}} |\mathbf{F}_{\mathbf{K}}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{K}}) P_{\mathbf{K}} \mathbf{A} + \gamma_{bi}$$

Onde: \mathbf{S} é o fator de escala; \mathbf{K} representa os índices de Miller \mathbf{h} , \mathbf{k} , e \mathbf{l} , para uma reflexão de Bragg (1913); $L_{\mathbf{K}}$ contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; ϕ é a função de perfil de reflexão; $P_{\mathbf{K}}$ é a função de orientação preferida; \mathbf{A} é o fator de absorção; $\mathbf{F}_{\mathbf{K}}$ é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg (1913) e γ_{bi} é a intensidade para o i -ésimo passo.

Esta equação pode ser estendida para uma mistura de até oito fases que são refinadas simultaneamente e através da análise comparativa dos fatores de escala globais para cada fase pode-se determinar o método mais adequado para a análise quantitativa das fases. O fator de absorção efetiva (**A**) difere com a geometria do aparelho e é constante para cada difratômetro de raios X.

O procedimento de minimização pelo mínimo quadrado leva a um conjunto de equações normais com derivadas de intensidades calculadas, γ_{ci} , com respeito a cada parâmetro ajustável. As equações são solucionadas pela inversão da matriz normal com elementos M_{jk} formalmente dada por:

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i [(\gamma_i - \gamma_{ci}) \frac{d^2 \gamma_{ci}}{dx_j dx_k} - (\frac{d\gamma_{ci}}{dx_j})(\frac{d\gamma_{ci}}{dx_k})]$$

com x_j e x_k iguais aos parâmetros ajustáveis.

Os parâmetros refinados simultaneamente pelo método de análise Rietveld (1969) abrangem os parâmetros referentes a cada fase presente e os parâmetros globais. Os primeiros parâmetros são: x_j , y_j e z_j (coordenadas de posição), B_j o parâmetro do termo isotrópico e N_j o multiplicador de ocupação de sítio, todos para o j-ésimo átomo na célula unitária. Além do fator de escala, parâmetros de largura (perfil da espécie), parâmetros de rede, fator de temperatura global (parâmetros térmicos), parâmetros termo-anisotrópicos

individuais, orientação preferida, tamanho de cristalito e microtensão (através do parâmetro de perfil).

Os parâmetros globais são: 2θ - zero, perfil de instrumento, perfil de assimetria, *background*, comprimento de onda, deslocamento da amostra, transparência e absorção da amostra.

ANEXO 2

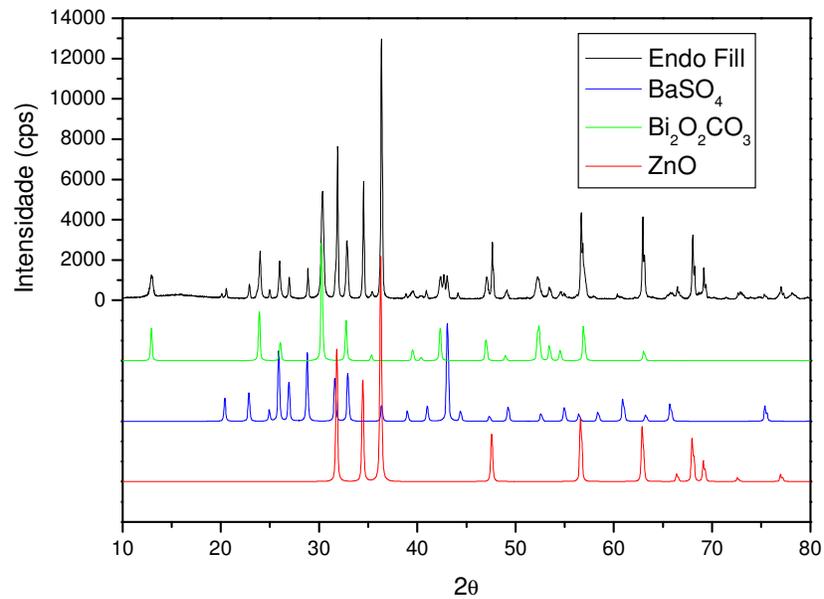


Figura 20 - Difratoograma de raios X da amostra Endo Fill (Dentsply)

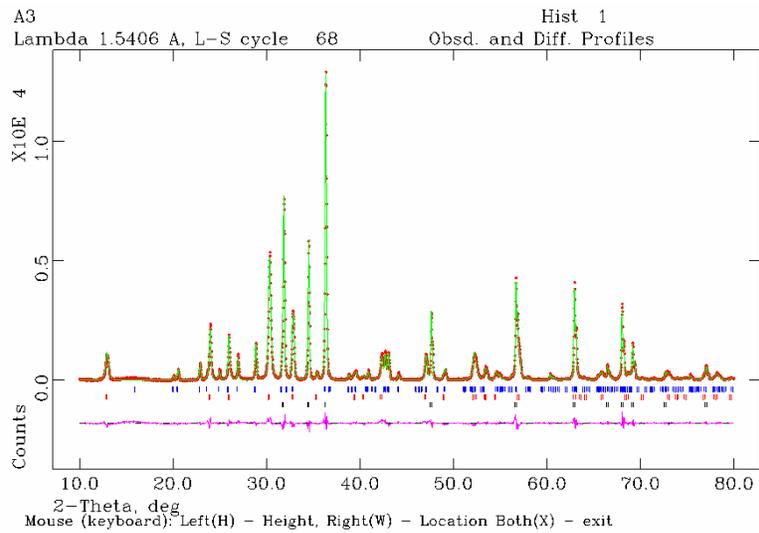


Figura 21 - Gráfico final, após o refinamento por Rietveld da amostra Endo Fill (Dentsply)

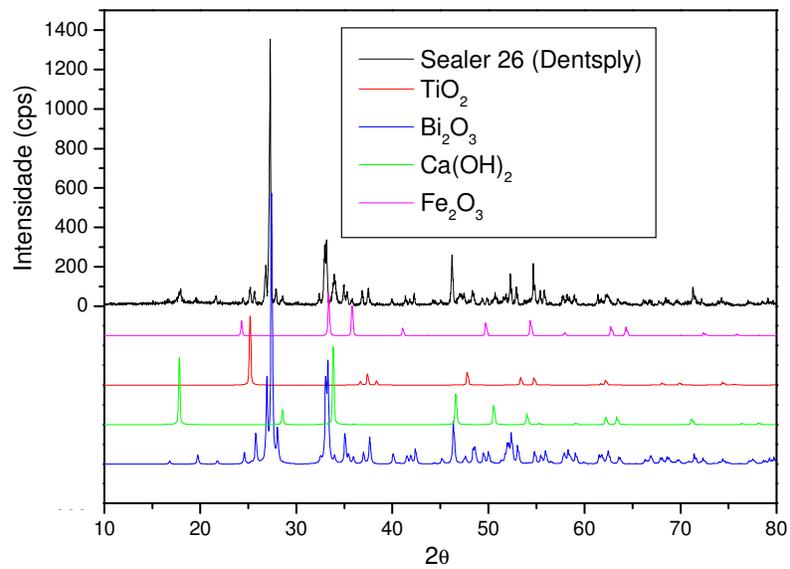


Figura 22 - Difratoograma de raios X da amostra Sealer 26 (Dentsply)

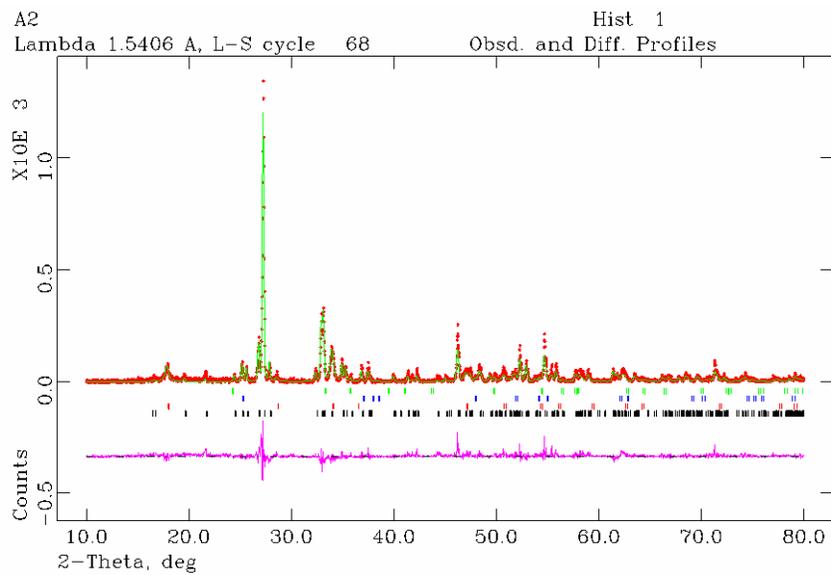


Figura 23 - Gráfico final após o refinamento por Rietveld da amostra Sealer 26 (Dentsply)

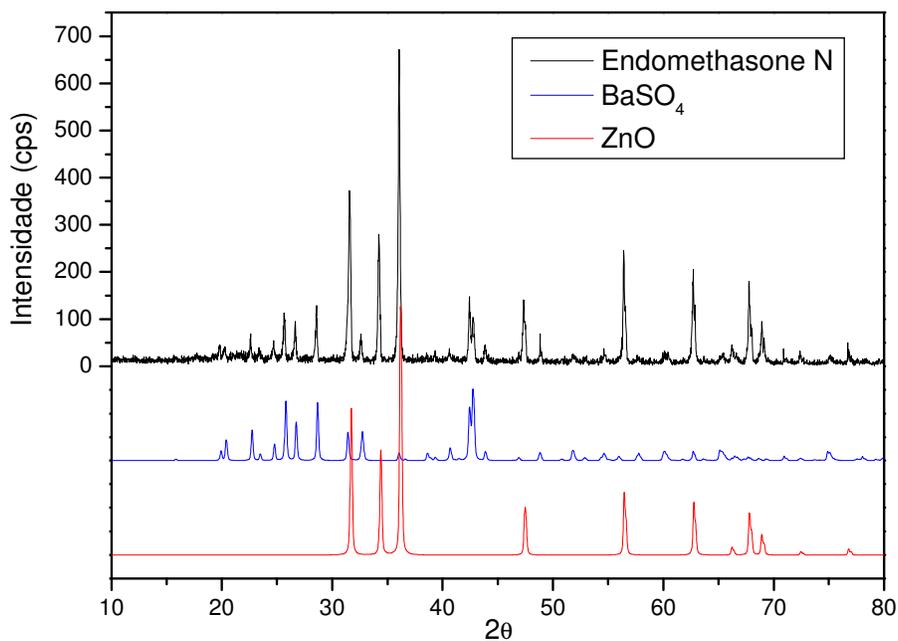


Figura 24 - Difratoograma de raios X da amostra Endométhasone N (Septodont)

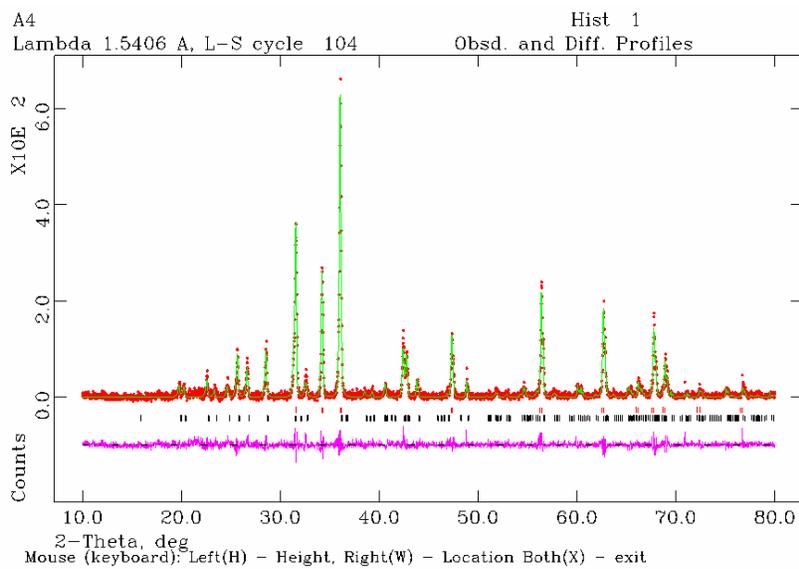


Figura 25 - Gráfico final, após o refinamento por Rietveld, da amostra Endométhasone N (Septodont)

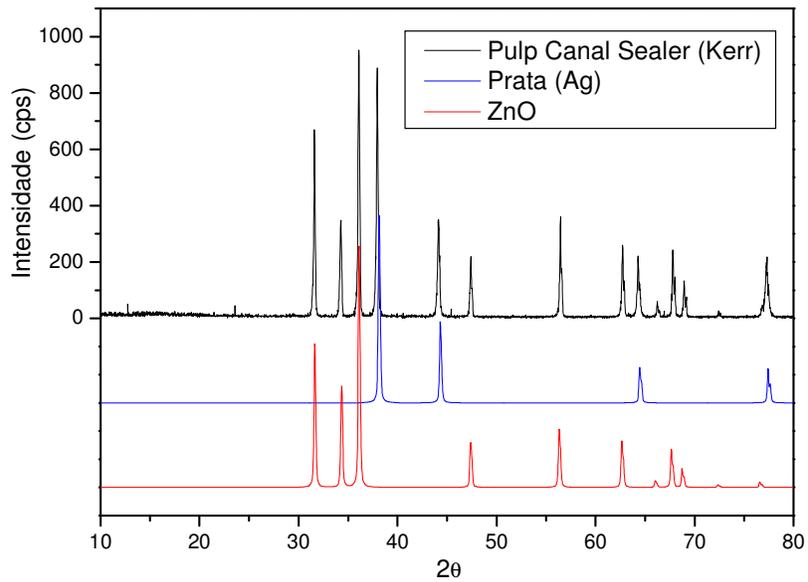


Figura 26 - Difratoograma de raios X da amostra Pulp Canal Sealer EWT(Kerr)

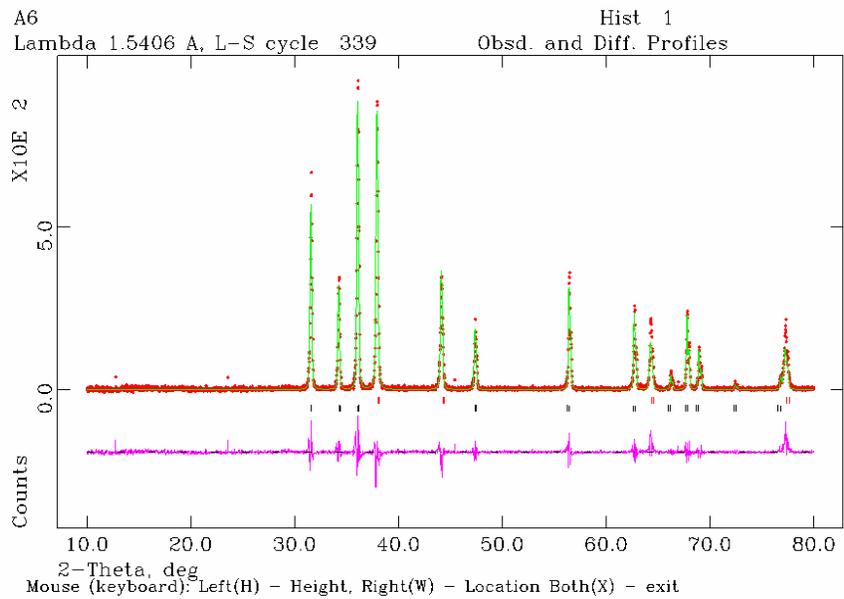


Figura 27 - Gráfico final, após o refinamento por Rietveld, da amostra Pulp Canal Sealer EWT(Kerr)

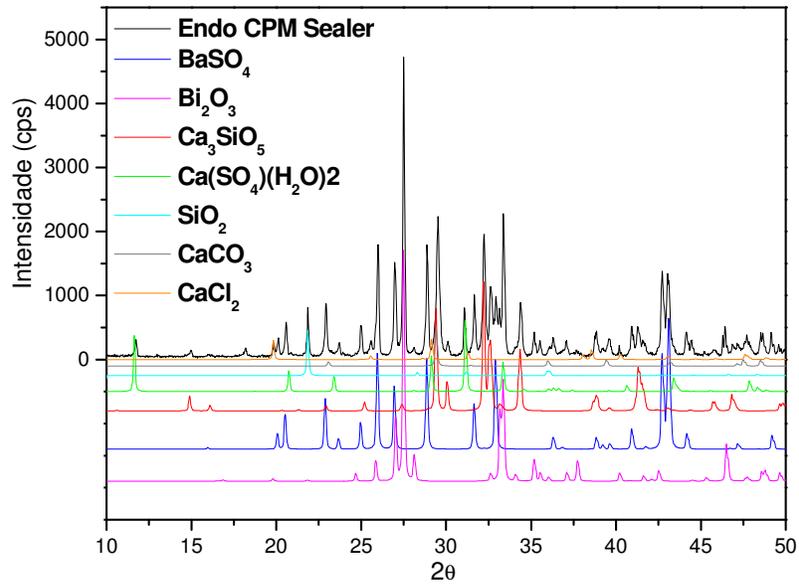


Figura 28 - Difratoograma de raios X da amostra Endo CPM Sealer (EGEO)

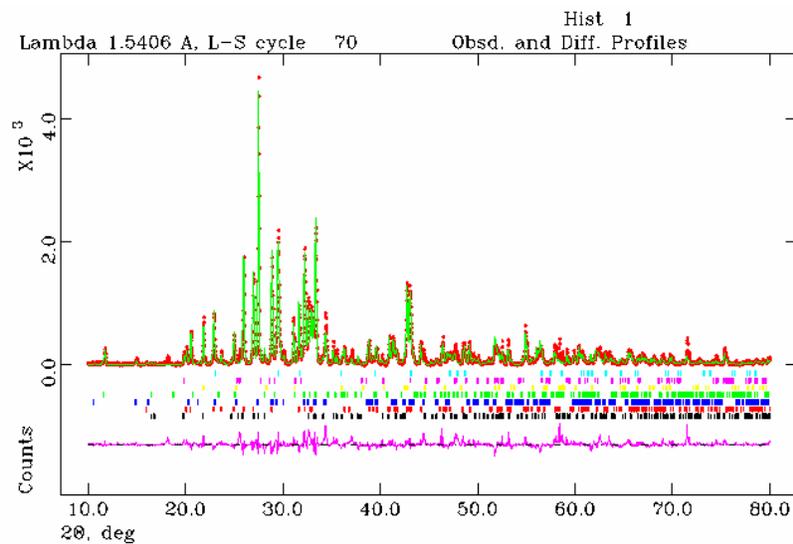


Figura 29 - Gráfico final, após o refinamento por Rietveld, da amostra Endo CPM Sealer (EGEO)

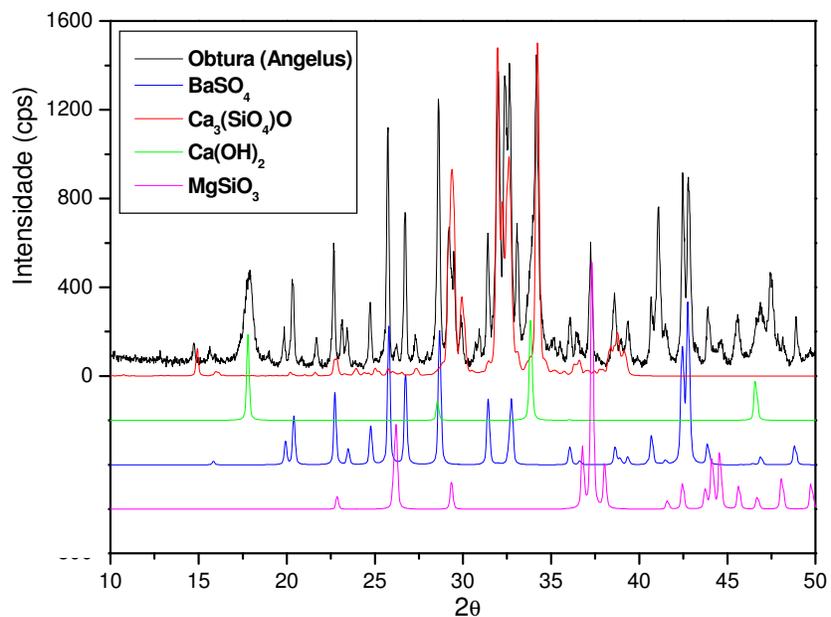


Figura 30 - Difratoograma de raios X da amostra Obtura (Ângelus)

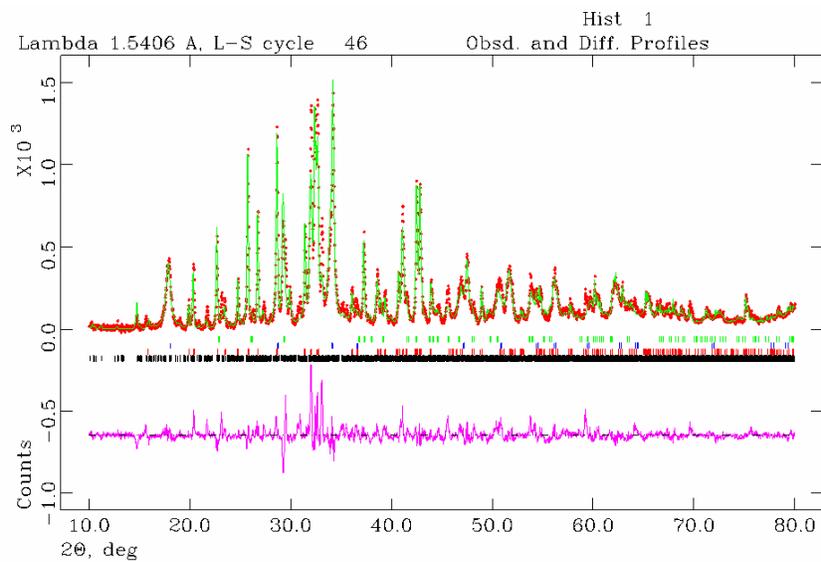


Figura 31 - Gráfico final após o refinamento por Rietveld da amostra Obtura (Ângelus)