



Universidade Federal do Maranhão
UFMA Campus Imperatriz
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS À BASE DE HIDROXIAPATITA E DE GALACTOMANANA

Lídia Raquel Correia de Aquino

Imperatriz – MA

2015

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS À BASE DE HIDROXIAPATITA E DE GALACTOMANANA

Lídia Raquel Correia de Aquino

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva.

Imperatriz – MA

2015

Aquino, Lídia Raquel Correia de

Preparação e Caracterização de Cimentos à Base de Hidroxiapatita e de Galactomanana / Lídia Raquel Correia de Aquino – Imperatriz, 2015.
106f.

Orientador: Prof. Dr. Cléber Candido da Silva.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de Imperatriz – Maranhão (CCSST) Unidade Bom Jesus / Universidade Federal do Maranhão (UFMA) 2015.

1. Hidroxiapatita 2. Galactomanana 3. Cimentos 4. Endodontia 5. Odontologia.
I. Preparação e Caracterização de cimentos à base de hidroxiapatita e de galactomanana.

CDU 616.314.18

A675p

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS À BASE DE HIDROXIAPATITA E DE GALACTOMANA

Lídia Raquel Correia de Aquino

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Examinada por

Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão
UFMA Campus Imperatriz

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho
Universidade Federal Do Maranhão
UFMA Campus Imperatriz

Prof. Dr. Ricardo Emilio F. Q. Nogueira
Universidade Federal do Ceará
UFC Campus Pici

*Cos meus Pais Fransquinha,
Maria Rosalice e Cirino Barbosa
(em memória) pelos ensinamentos,
conselhos, amor, carinho. Tudo o
que hoje sou, devo a vocês. Dedico
ainda a minha irmã Maria
Valdênia (em memória) por ter sido
exemplo de mulher.*

AGRADECIMENTOS

Muitos foram aqueles que se fizeram presentes nessa etapa da minha vida. Aqui, singelamente, expresso todo o meu carinho e toda a minha gratidão por todos que participaram comigo dessa conquista. E agradeço:

O lavrado constante de Deus, pelo envio do Espírito Santo, minha fonte, pois sei que tudo foi feito por ti; e, sem ti, nada do que foi feito se faz.

Ao Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva, pela orientação, oportunidade, confiança e conhecimentos profissionais compartilhados.

Ao Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça, Manuel Valente de Almeida e Luís Cadillon Costa. Ao aluno de doutorado Pedro Prezas da Universidade de Aveiro. Ao aluno de doutorado Jeferson da Universidade Federal do Ceará pelo auxílio na parte laboratorial desse trabalho.

Aos Laboratórios de Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis na Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM) na Universidade Federal do Ceará – UFC e ao Laboratório de Física da Universidade de Aveiro (UA) – Portugal, pela ajuda laboratorial dessa pesquisa.

À Maria Rosalice, Francisca Correia e a toda minha família pelo amor incondicional, pelos conselhos, pelos ensinamentos e por sempre acreditarem na minha capacidade de vencer os obstáculos da vida e não permitiram que eu resignasse dos meus estudos.

À Hamilton Queiroz, pelo amor, amizade, paciência e companheirismo.

Aos meus amigos, pelo apoio, compreensão, carinho, conselho, amor e amizade.

Aos meus colegas do curso, Ciência dos Materiais: Julieth Daiane, Laurertan Tavares, Jhonatan Oliveira, Glauco Hebert, Edson Paz, Geanso Miranda, Sérgio Alves, Jailton Romão, José Leal e André Cavaignac, pela convivência, colaboração, conselho, apoio e companheirismo.

Aos meus professores do mestrado em Ciência dos Materiais pelo conhecimento compartilhado.

*“É muito melhor perceber um defeito
em si mesmo, do que dezenas no outro,
pois o seu defeito você pode mudar”.*

Dalai Lama

RESUMO

AQUINO, L. R. C. **Preparação e Caracterização de Cimentos à base de Hidroxiapatita e de Galactomanana**. 2015. Dissertação. Programa de Pós-graduação Ciência dos Materiais (UFMA), Imperatriz – MA.

Esta pesquisa tem por objetivo principal preparar e caracterizar cimentos à base de hidroxiapatita (HAp) e galactomanana (Gal) extraída das sementes de *Adenanthera pavonina* L. para uso odontológico. Os constituintes dos cimentos foram: HAp, Gal e catalisadores comerciais JET e LS. A Gal foi extraída de sementes de *Adenanthera pavonina* L; enquanto que a hidroxiapatita (HAp) foi sintetizada por moagem mecânica de alta energia em moinho planetário de bolas. Foram preparados três cimentos: na fase sólida foram utilizados 75% de HAp e 25% de Gal. A fase líquida foi constituída por 0,30 mL de água destilada, para o cimento HAG. Para o cimento HAGJET a fase sólida foi a mesma do cimento HAG e a fase líquida composta por 0,10 mL do catalisador JET e 0,20 mL de água destilada; no cimento HAGLS, sua fase sólida foi constituída por 60% de HAp e a líquida por 40% de solução de Gal e 0,10 mL do catalisador comercial LS. Os constituintes do cimento foram caracterizados por Difração de Raios-X, Análises Térmicas e Espectroscopia no Infravermelho. Os cimentos foram caracterizados pelas técnicas estabelecidas pela norma ISO 6876/2001, tais como: tempo de presa, escoamento, solubilidade. Os cimentos foram caracterizados também, pelo método da cavidade ressonante (para determinar o tempo de presa dos cimentos), grau de intumescimento (GI), microdureza e MEV. Os dados foram analisados usando o teste ANOVA com o teste t ($p < 0,05$). Considerando os resultados obtidos, no DRX, observou-se que a Gal apresentou picos largos característicos de estrutura amorfa e a HAp picos cristalinos confirmando a síntese do material. As análises térmicas confirmaram a decomposição da Gal em temperaturas acima de 300 °C e a estabilidade da HAp. O FTIR exibiu bandas características da HAp e Gal. Os cimentos formados apresentaram um bom tempo de presa, esse tempo foi confirmado pelo método da cavidade ressonante, e escoamento de acordo com a norma ISO 6876/2001. O teste de solubilidade mostrou que apenas o cimento HAGLS está dentro da norma ISO. O cimento HAGLS exibiu menor absorção de água, conseqüentemente, apresenta a maior dureza. Os cimentos, HAG e HAGLS mostram superfície rugosa, o cimento HAGJET revelou uma superfície lisa e plana. Esses resultados sugerem que há possibilidade de desenvolver um cimento endodôntico utilizando Hidroxiapatita e Galactomanana.

Palavras – chave: Hidroxiapatita, Galactomanana, Cimentos, Endodontia, Odontologia.

ABSTRACT

AQUINO, L. R. C. **Preparation and Characterization of Cement-based hydroxyapatite and of galactomannan.** 2015. Dissertation. Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (UFMA), Imperatriz - MA.

This research aims to prepare and characterize cement-based hydroxyapatite (Hap) and galactomannan (Gal) extracted from *Adenanthera pavonina* L. seed for dental use. The cement constituents were: HAp, Gal and catalysts commercial JET and LS. The Gal was extracted from the *Adenanthera pavonina* L seeds; while the hydroxyapatite (HAp) was synthesized by mechanical milling of high energy planetary ball mill. Three cements were prepared: the solid phase used were 75 wt% HAp and 25 wt% Gal. The liquid phase consisted of 0.30 ml of distilled water, for HAG cement. For the solid phase HAGJET cement was the same as HAG cement and the liquid phase composed by a 0.10 mL catalyst commercial JET and 0.20 mL of distilled water. The solid phase of HAGLS cement consists of 60 wt% HAp, the liquid phase of 40 wt% Gal solution and 0.10 mL of commercial catalyst LS. The constituent cements were characterized by X-ray Diffraction, Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy. The cements were characterized by techniques established by ISO 6876/2001, such as setting time, flow, solubility. Furthermore, method of resonant cavity – to determine the setting time of the cements – degrees of swelling, microhardness, morphology. The data were analyzed using 1-way ANOVA with Student's t-test ($p < 0.05$). Considering the results obtained in XRD, it was observed that Gal showed broad peaks characteristic of an amorphous structure and HAP showed crystalline peaks confirming the synthesis of the material. Thermal analysis confirmed the decomposition of Gal at temperatures above 300 °C and the stability of HAp. The FTIR showed characteristic bands of HAp and Gal. The formed cements have a good setting time that time was confirmed by the method of resonant cavity, and flow of according to standard ISO 6876/2001. The solubility test showed that only the HAGLS cement is within ISO standard. The HAGLS cement also exhibited lower water absorption, consequently, shows the highest hardness. The HAG and HAGLS cements show rough surface. The HAGJET cement revealed a smooth and flat surface. Those results suggest that there is potential to develop a sealer used HAp and Gal.

Key - words: Hydroxyapatite, Galactomannan, Cement, Endodontics, Dentistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Arranjo atômico da Hidroxiapatita (HAp).....	27
Figura 2: Corte longitudinal de semente da família Leguminosae contendo endosperma.....	30
Figura 3. Estrutura química da Galactomanana (Gal).....	31
Figura 4. Sementes de <i>Adenanthera pavonina</i> L.	32
Figura 5. Aspecto anatômico e estrutural do elemento dental.....	34
Figura 6. (A) – Polpa do dente danificada por uma cárie; (B) – Remoção da polpa por instrumento endodôntico; (C) – Preenchimento do canal com um material permanente (guta percha e cimento endodôntico); (D) – Canal selado com material obturador.	37
Figura 7. Estrutura do isopreno, isopreno cis-isômero e trans-isômero nos quais estão baseadas a borracha natural e a guta percha.	38
Figura 8. Sequência do processo de extração da Galactomanana (Gal).....	42
Figura 9. Sequência do processo de síntese da Hidroxiapatita (HAp).	43
Figura 10. Sequência do processo da preparação do cimento.	45
Figura 11. Fluxograma da caracterização dos componentes do cimento e dos materiais formados.	46
Figura 12. Moldes para determinação do tempo de presa.	49
Figura 13. Agulha de Gilmore para determinação do tempo de presa.	50
Figura 14. Cavidade ressonante retangular de 2,45 GHz.	51
Figura 15. Espectro da transmissão da cavidade, vazio e com uma mostra de teflon; (A) – Perturbação na cavidade com a amostra deslocando o pico de ressonância para frequências mais baixas; (B) – Cavidade com a amostra ressoa praticamente na mesma frequência da cavidade vazia.....	51
Figura 16. (A) – Seringa utilizada para medida de 0,05 mL do material; (B) – Deposição do material sobre a placa de vidro; (C) – Colocação da placa de vidro de 20 g e uma carga de 100 g sobre a massa do cimento; (D) – Desenho esquemático do teste de escoamento (1: placa de vidro inferior; 2: placa de vidro superior; 3: círculo formado pela massa do cimento após seu escoamento).	53
Figura 17. (A) – Moldes de teflon de 20 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura para preenchimento do material; (B) – Material sobre duas lâminas de vidro para se obter uniformidade da superfície do cimento; (C) – Espécime imersa em água durante o teste de solubilidade.....	54
Figura 18. Difratoograma da Hidroxiapatita (HAp).....	61
Figura 19. Difratoograma da Galactomanana (Gal).....	62

Figura 20. (A) – Curva de TG e (B) – Curva DTG da Hidroxiapatita (HAp).....	63
Figura 21. (A) – Curva de TG e (B) – Curva DTG da Galactomanana (Gal).....	64
Figura 22. Curva DSC da Hidroxiapatita (HAp).....	65
Figura 23. Curva DSC da Galactomanana (Gal).....	66
Figura 24. Espectro no infravermelho da Hidroxiapatita (HAp).....	67
Figura 25. Espectro no infravermelho da Galactomanana (Gal).....	69
Figura 26. Transmissão da cavidade; (A) – Vazia; (B) – Padrão (teflon); (C) – Cimento HAG.	72
Figura 27. Transmissão da cavidade do cimento HAG ao longo do tempo.	73
Figura 28. Transmissão da cavidade; (A) – Vazia; (B) – Padrão (teflon); (C) – Cimento HAGJET.....	75
Figura 29. Transmissão da cavidade do cimento HAGJET ao longo do tempo.....	76
Figura 30. Transmissão da cavidade; (A) – Vazia; (B) – Padrão (teflon); (C) – Cimento HAGLS.....	78
Figura 31. Transmissão da cavidade do cimento HAGLS ao longo do tempo de presa.	78
Figura 32. Intumescimento do cimento HAG, HAGJET e HAGLS em função do tempo de imersão em água.	83
Figura 33. Micrografia do cimento HAG com fator de ampliação 20000X.	86
Figura 34. Micrografia do cimento HAGJET com fator de ampliação 20000X.....	86
Figura 35. Micrografia do cimento HAGLS com fator de ampliação 20000X.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Absorções características no Infravermelho dos grupos presente na Hidroxiapatita (HAp).....	68
Tabela 2. Absorções características no Infravermelho dos grupos presente na Galactomanana (Gal).....	70
Tabela 3. Tempo de presa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média, desvio padrão e coeficiente de variância, $n = 3$. Os resultados mostraram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).....	70
Tabela 4. Valores do fator de qualidade (Q), frequência central (f), adquiridos pelo ajuste da curva lorentziana dos tempos de presa do cimento HAG.....	74
Tabela 5. Valores do fator de qualidade (Q), frequência central (f), adquiridos pelo ajuste da curva lorentziana dos tempos de presa do cimento HAGJET.	77
Tabela 6. Valores do fator de qualidade (Q), frequência central (f), adquiridos pelo ajuste da curva lorentziana dos tempos de presa do cimento HAGLS.	79
Tabela 7. Diâmetros menores e maiores (mm) dos círculos obtidos e o escoamento (mm) dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média e desvio padrão, $n = 3$. Os resultados mostraram que não há diferença significativa entre si ($p < 0,05$).....	80
Tabela 8. Variação da massa (g) e a solubilidade (%) cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média e desvio padrão, $n = 3$. Os resultados mostraram que há diferença significativa entre si ($p < 0,05$)	82
Tabela 9. Valores da dureza Vickers, com carga de 50 gf, expresso em MPa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média e desvio padrão, $n = 3$. Os resultados mostraram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Analysis of Variance
ASPA	Aluminosilicate polycrylate
BISGMA	Bisphenol A glycidyl methacrylate
DCPD	Dihydrate Calcium Hydrogenphosphate
DRX	Difração de raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetric
FCA	Fosfato de cálcio amorfo
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum
Gal	Galactomanana
GI	Grau de Intumescimento
GMTA	Gray Mineral Trioxide Aggregate
HAG	Hidroxiapatita/Galactomanana
HAGJET	Hidroxiapatita/Galactomanana/Líquido JET
HAGLS	Hidroxiapatita/Galactomanana/Líquido LS
HAp	Hidroxiapatita
HEMA	2-hidroxietilmetacrilato
HV	Hardness Vickers
ISO	International Organization Standardization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffractions Standards
M/G	Manose/Galactose
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura ou Microscópio Eletrônico de Varredura
MMA	Metacrilato de Metila
MTA	Mineral Trioxide Aggregate
NIST	National Institute of Standards & Technology

OCP	Octacalcium Phosphate
PTFE	Politetrafluoroetileno
SCENIHR	Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
SRM	Standard Reference Material
TCP	Tricalcium Phosphate
TEGMA	Trietileno glicol dimetacrilato
TG	Thermogravimetric Analysis
TTCP	Tetracálcio fosfato
WMTA	White Mineral Trioxide Aggregate
ZOE	Zinc Oxide and Eugenol
α -TCP	α -Tricalcium Phosphate
β -TCP	β -Tricalcium Phosphate

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
d	Média das diagonais da indentação na amostra
F	Forte (intensidade da banda)
f	Fraca (intensidade da banda)
f	Frequência fundamental de ressonância
K	Coefficiente adimensional de forma da amostra
Lc	Tamanho do cristalito
m	Massa da amostra seca
m	Média (intensidade da banda)
m'	Massa da amostra intumescida
m _f	Massa final da amostra
m _i	Massa inicial da amostra
n	Número de medidas da amostra
P	Carga aplicada na amostra
Q	Fator de qualidade
W	Largura da banda de cavidade
β	Medida da largura do pico de difração
θ	Ângulo de difração de Bragg
ε	Constante dielétrica

Sumário

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE TABELAS	12
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Biomateriais.....	21
2.1.1 Classificação do Biomateriais	21
2.1.1.1 Quanto à sua origem.....	22
2.1.1.2 Quanto a reação biológica	22
2.1.1.3 Quanto à propriedade biológica.....	23
2.1.1.4 Quanto à sua natureza química.....	23
2.1.1.4.1 Biomateriais Metálicos	24
2.1.1.4.2 Biomateriais Cerâmicos.....	24
2.1.1.4.3 Biomateriais Poliméricos.....	28
2.1.1.4.4 Biomateriais Compósitos.....	33
2.2 Odontologia	33
2.3 Endodontia.....	36
2.3.1 Guta percha.....	37
2.3.2 Cimentos Endodônticos	39
3 METODOLOGIA.....	41
3.1 Reagentes.....	41
3.2 Procedimentos	42
3.2.1 Extração da Galactomanana de sementes de <i>Adenantha pavonina</i> L.	42
3.2.2 Solução de Galactomanana das sementes de <i>Adenantha pavonina</i> L.	42
3.2.3 Síntese da Hidroxiapatita (HAp)	43
3.2.4 Preparação dos cimentos	43
3.3 Caracterização do Cimento.....	45
3.3.1 Difração de Raios-X.....	46
3.3.2 Análise Térmica.....	47

3.3.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	48
3.3.4	Determinação do Tempo de Presa.....	48
3.3.5	Método da Cavidade Ressonante.....	50
3.3.6	Análise do Escoamento	52
3.3.7	Solubilidade.....	53
3.3.8	Grau de Intumescimento (GI).....	54
3.3.9	Microdureza Vickers	55
3.3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
3.3.11	Análise Estatística	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Extração da Galactomanana (Gal).....	58
4.2	Síntese da Hidroxiapatita (HAp)	58
4.3	Preparação dos cimentos (HAG, HAGJET e HAGLS).....	59
4.4	Caracterização dos constituintes dos cimentos.....	60
4.4.1	Difração de Raios-X (DRX)	60
4.4.2	Análise Térmica.....	63
4.4.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	66
4.5	Caracterização dos Cimentos	70
4.5.1	Tempo de Presa	70
4.5.2	Método da Cavidade Ressonante.....	71
4.5.3	Teste de Escoamento	80
4.5.4	Solubilidade.....	81
4.5.5	Grau de Intumescimento – GI	83
4.5.6	Microdureza Vickers	84
4.5.7	Morfologia dos Cimentos HAG, HAGJET e HAGLS	85
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
6	PERSPECTIVAS	90
7	REFERÊNCIAS	91
8	APÊNDICE A	105

1 INTRODUÇÃO

A palavra Odontologia tem origem grega, nos termos grego *odous*, significa “dente” e *logos*, que significa “estudo”; portanto, a Odontologia é a ciência voltada para o estudo e o tratamento das doenças dos dentes, da boca e dos ossos da face.

Cunha (1952) [1] compara a trajetória da Odontologia como um grande rio que teve origem na Mesopotâmia, ganhou o velho Egito, percorreu o Mediterrâneo, chegando até a Grécia. Em seguida, foi a Roma e seguiu para a Península Ibérica, chegou à França, Alemanha, Inglaterra e atravessou o Oceano Atlântico, estendendo-se pela América. No decorrer de alguns milênios, e no extenso percurso a Odontologia foi recebendo braços nas mais diversas direções, até chegar ao colosso admirável da atualidade.

Diante do avanço da odontologia, surgiu a necessidade de proporcionar a população serviços especializados, com o intuito de promover e restaurar a saúde dental. Atualmente, o Conselho Federal de Odontologia reconhece como especialidades odontológicas: a cirurgia e traumatologia buco maxilo facial, dentística, disfunção temporo mandibular e dor orofacial, imaginologia e radiologia odontológica, implantodontia, odontologia legal, odontologia do trabalho, odontologia para pacientes com necessidades especiais, odontogeriatrics, odontopediatria, ortodontia, ortopedia funcional dos maxilares, patologia bucal, prótese buco maxilo fácil, prótese dentária, saúde dentária, estomatologia, periodontia e endodontia [2], sendo essa última a de estudo nesta pesquisa.

A Endodontia tem como propósito a preservação do dente, por meio da precaução, diagnóstico, prognóstico, terapêutica e controle da polpa dentária e dos tecidos perirradiculares. A especialidade inclui ainda, métodos conservadores para manter a vitalidade da polpa, cirurgias no tecido e na cavidade pulpar, processos cirúrgicos para-endodônticos e terapêutica das lesões dentárias [2].

Os tratamentos endodônticos abrangem uma sequência de procedimentos interdependentes, no qual todos devem ser executados com muito cuidado e realizados com materiais adequados, inertes ou antissépticos para evitar a microinfiltração bacteriana, danos, inflamações ou reinfecção do canal e dos tecidos apicais e periapicais. Além disso, devem restituir a função normal do dente.

A cárie dentária e os danos traumáticos concebem as maiores ameaças para os dentes. Assim, tem-se intensificado a busca por materiais que apresentem características físicas, químicas e biológicas que possam melhorar os danos causados pela cárie dentária. Dentre

eles, podem-se citar: as pastas que tomam presa ou não, a guta percha associada com cimentos endodônticos e a guta percha plastificada.

Os cimentos podem ser definidos como materiais compostos por uma fase sólida e uma líquida, que ao serem misturados dão forma a uma pasta que endurecem espontaneamente, à temperatura ambiente ou corporal. Enquanto que o cimento odontológico, geralmente, é formado pela reação química entre um ácido e uma base, ou um óxido ou hidróxido [3].

O principal papel do cimento endodôntico consiste na união e preenchimento dos espaços existentes entre a guta percha e as paredes do canal radicular. Atualmente, há uma variedade de cimentos endodônticos comerciais com diversas formulações. Dentre eles, têm-se os cimentos à base de óxido de zinco e eugenol, ionoméricos, à base de hidróxido de cálcio, resinosos e mais recente o agregado de trióxido mineral (MTA).

Estes materiais necessitam seguir critérios, tais como: bom tempo de presa, deve ser insolúvel a fluidos orais, ter um adequado escoamento, possuir estabilidade adimensional, fácil manuseio, apresentar um bom selamento hermético impedindo a infiltração microbiana e de fluidos indesejáveis, além de ser biocompatível e não induzir ao crescimento de microorganismos. Todavia, nenhum cimento comercial apresenta todas essas propriedades [4].

Dessa forma, o mercado endodôntico tem-se intensificado na busca pelo desenvolvimento de novos materiais que apresentem resultados satisfatórios e que se enquadrem em todos os critérios estabelecido para cimento endodôntico. Diante do exposto, este trabalho se concentra na obtenção de cimentos à base de hidroxiapatita (HAp) e galactomanana (Gal) extraídas de sementes de *Adenantha pavonina* L., com resultados satisfatórios e que satisfaça aos requisitos instituído para cimento endodôntico.

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é uma biocerâmica que já vem sendo utilizada na área médica com grandes taxas de sucesso em virtude de sua elevada biocompatibilidade e bioatividade. A hidroxiapatita beneficia o desenvolvimento de tecido ósseo e a formação de uma forte ligação entre a superfície da HAp com o tecido anfitrião [5]. Essa ligação ocorre devido à ausência de distinção, pelas células do organismo, entre a HAp e o tecido ósseo [6].

A elevada biocompatibilidade da hidroxiapatita com o sistema biológico acontece em virtude de sua similaridade química com a fase mineral dos ossos e dentes (esmalte e dentina) [7]; enquanto a bioatividade da HAp favorece a formação de dentina, pela deposição de uma camada superficial de apatita na presença de fluidos pulpare. Essa deposição auxilia na manutenção da integridade do tecido pulpar e induz de maneira mais rápida e eficiente a

formação da neodentina [7]; todavia, a utilização dessa biocerâmica se restringe a regiões que não exijam elevado esforço mecânico, pois a HAp apresenta baixa resistência mecânica.

Dessa forma, a combinação de biocerâmicas com biopolímeros tem se intensificado, uma vez que a convenção desses materiais pode resultar na melhoria das propriedades mecânicas, na ausência de corrosão, menor suscetibilidade à fratura, além de melhorar a biocompatibilidade do cimento [8]. Portanto, para a produção do cimento em combinação com a HAp utilizou-se um biopolímero natural, a galactomanana extraída de sementes de *Adenantha pavonina* L.

O polissacarídeo foi escolhido em virtude de sua fácil obtenção, abundância na natureza e pelo baixo custo, tais fatores torna o produto econômico. Além disso, apresenta biocompatibilidade, biodegradabilidade, elevada estabilidade, não é tóxico, não carcinogênico e atua como um ligante impedindo a dispersão do material em fluidos e/ou solventes, como a água [9].

A elevada cristalinidade da hidroxiapatita e a capacidade que a galactomanana possui de agir como ligante favoreceram a integridade do cimento na presença da água. Os cimentos formados exibiram bom tempo de presa, escoamento e solubilidade dentro da especificação da *International Organization for Standardization – ISO 6876/2001* [10]. Além disso, o tempo de presa dos cimentos foi confirmado pelo Método da Cavidade Ressonante.

O método da Cavidade Ressonante fornece uma maior precisão de seus resultados, referente ao tempo de presa, pois a técnica analisa uma possível perturbação do campo elétrico que pode ocorrer em virtude das propriedades dos componentes dos cimentos.

Dos constituintes que compõem os cimentos, a água é a que possui maior constante dielétrica ($\epsilon = 88$). Assim, uma perturbação maior é fornecida pela presença de água livre nas amostras. Essa perturbação é minimizada à medida que o cimento vai endurecendo. Portanto, o tempo de presa é determinado quando a inserção do material na cavidade ressonante não forneça nenhuma perturbação no campo elétrico.

A presença da galactomanana e de outros polímeros com o metacrilato de metila favoreceu na absorção de água dos cimentos. Essa absorção pode ajudar no aumento do escoamento do material. Os cimentos mostraram também elevada dureza superficial. Portanto, os cimentos à base de hidroxiapatita e de galactomanana se apresentam como a possibilidade de um novo cimento endodôntico com resultados satisfatórios estabelecidos pela ISO e por técnicas adicionais que ajudaram a caracterizar e quantificar os resultados desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

Os biomateriais são “*Substâncias ou combinação de substâncias (com exceção das drogas e dos fármacos) de origem animal ou sintético que podem ser usadas por um período de tempo, como parte ou como um todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo*”. Esta definição foi consolidada na Conferência de Consenso em Biomateriais da *Europe Society for Biomaterials*, realizada em 1986, na cidade de Chester-Inglaterra [8].

A definição de biomateriais consolidada em 1986, foi considerada insuficiente, pois se restringia apenas a materiais não vivos. Diante do exposto, em 1991, foi realizada a Segunda Conferência para o Consenso da Definição de Biomateriais, redefinindo-a para “*materiais com propósito de interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou repor qualquer tecido, órgão ou função do corpo*” [8,11-13].

A capacidade dos biomateriais de permanecer em ambientes biológicos sem ocasionar deterioração e danificação nos tecidos, difere-o das demais classes dos materiais [14]. Um biomaterial deve exibir duas propriedades principais: biocompatibilidade e biofuncionalidade [15].

A *biocompatibilidade* se refere à compatibilidade que um determinado material possui de permanecer no meio biológico sem ocasionar toxicidade, alergenicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade e prejuízo ao organismo a curto e longo prazo [15]. Enquanto, que a *biofuncionalidade* se designa como a capacidade que um material possui para desempenhar resposta tecidual favorável em uma aplicação específica [16].

Os biomateriais devem apresentar uma série de características, tais como: osteocondução, osteoindução, osteogênicidade, ser extinto do organismo em um tempo suficiente para a substituição por um novo osso, ser hidrofílico, atóxico, apresentar baixo custo, não deve ser carcinogênico e nem antigênico. Todavia, é muito difícil ter um biomaterial que apresente todas essas propriedades. Deste modo, cabe ao profissional escolher o biomaterial que disponha de uma maior quantidade dessas características [17].

2.1.1 Classificação do Biomateriais

Os biomateriais podem ser classificados quanto à sua origem (autógenos, alógenos, xenógenos e aloplásticos); reação biológica (bioinertes, bioativos, biotoleráveis e

reabsorvíveis); propriedade biológica (osteocondutor, osteoindutor, osteogênico e osteopromotor) e natureza química (naturais ou sintéticos).

2.1.1.1 Quanto à sua origem

Os biomateriais podem ser autógenos, alógenos, xenógenos e aloplásticos. Nos *autógenos* o material orgânico a ser implantado é proveniente do próprio indivíduo (como exemplo, o osso esponjoso), tendo como vantagem a possibilidade de manutenção da viabilidade celular [18]. A grande desvantagem desse biomaterial consiste na quantidade insatisfatória para o preenchimento, como consequência, ocasiona lesões no local doador, aumentando o risco de infecção e de hematomas [19].

Quando o material a ser implantado é proveniente de outros indivíduos sendo da mesma espécie, chamamos *alógenos*. Podendo ser obtidos de cadáveres. A vantagem principal desse tipo de enxerto é a eliminação de uma região doadora. Embora seja viável a implantação, esse processo oferece riscos de contaminação e rejeição no ato da implantação [20,21].

Os materiais *xenógenos* são originados de indivíduo de espécie diferente, como por exemplo, o osso de origem bovina utilizado em implantes. Enquanto que os *aloplásticos* são biomateriais sintéticos encontrados comercialmente em biocerâmicas, fosfato tricálcico (TCP), hidroxiapatita e ligas de titânio [22].

2.1.1.2 Quanto a reação biológica

Pela interação com o tecido e o meio fisiológico, os biomateriais são divididos em: bioinertes, bioativos, biotoleráveis e reabsorvíveis. Os materiais *bioinertes* são aqueles que são aceitos pelo organismo, onde não há, praticamente, liberação de nenhum tipo de componente tóxico que possa reagir com os tecidos vizinhos [22]. Contudo, em 1986, na Inglaterra foi realizada a Conferência da Sociedade Europeia para Biomateriais, onde ficou determinado que o termo *bioinertes* não deveria mais ser utilizado, uma vez que todo material leva algum tipo de resposta ao tecido hospedeiro, no entanto, o termo bioinerte ainda é comum nas descrições dos biomateriais [11]. A alumina ($\alpha - Al_2O_3$), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2), são exemplo de cerâmicas bioinertes [23].

Os materiais *bioativos* são aqueles que permitem a osteointegração do tecido ósseo, por ligação química, na ausência de invólucros fibrosos. Os materiais bioativos, permitem ainda, a osteocondução por promover uma resposta biológica particular na interface do

material que procede da união entre o tecido e o material implantado. Os principais materiais dessa classe são: os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HAp) e os compostos de fosfato de cálcio [24].

Os materiais *biotoleráveis* são aceitos apenas pelo organismo, ou seja, os tecidos adjacentes, desenvolvidos na camada envoltória do tecido fibroso, não permitem a inserção desses materiais e, quanto maior for a espessura dessa camada menor será a tolerabilidade dos tecidos ao material implantando. Os polímeros sintéticos e a grande maioria dos metais são considerados materiais biotoleráveis [25].

Os materiais *reabsorvíveis* são aqueles que após um determinado período de tempo em contato com os tecidos são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Além disso, eles não necessitam de intervenções cirúrgicas para a retirada do material, conseqüentemente, são de bastante interesse para aplicações clínicas. Os principais são: cerâmicas α -tricálcio fosfato (α -TCP), β -tricálcio fosfato (β -TCP), hidroxiapatita (HAp), tetracálcio-fosfato (TTCP), octacálcio fosfato (OCP) [25].

2.1.1.3 Quanto à propriedade biológica

Nesse tipo de classificação, o biomaterial, pode ser: osteocondutor, osteoindutor, osteogênico e osteopromotor. A *osteocondução* é a capacidade que alguns materiais possuem em conduzir a formação óssea na sua superfície quando implantados no tecido ósseo [26].

A *osteocondução* ocorre quando os espaços e/ou poros existentes na estrutura do biomaterial são preenchidos por vasos, promovendo, a indução da deposição do osso imaturo na estrutura [27]. A *osteoindução* acontece pela formação de um novo osso, ou seja, alguns materiais têm a capacidade de formar tecido ósseo quando inseridos em tecidos não ósseos pelo recrutamento de células imaturas [28].

A ação da *osteogênese* é designada pela capacidade que o material possui de formar matriz óssea pelas células ósseas vivas e remanescentes no enxerto do biomaterial [26]; enquanto que o processo *osteopromotor* é caracterizado pelo isolamento anatômico de um local, por meios físicos (membranas ou barreiras) permitindo a seleção e o desenvolvimento de um grupo de células, predominantemente células osteoblásticas [29].

2.1.1.4 Quanto à sua natureza química

Pela sua natureza química, os biomateriais podem ser classificados em: naturais ou sintéticos. O colágeno puro ou misturado com outros compostos e o osso retirado do próprio

ou de outro indivíduo ou de outra fonte animal (como o osso bovino), são considerados biomateriais naturais. Por sua vez, os biomateriais sintéticos podem ser considerados como: metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos [22].

2.1.1.4.1 Biomateriais Metálicos

Nos últimos anos, tem aumentado a demanda por biomateriais para substituir ou reparar partes do corpo humano devido à crescente expectativa de vida e pelo aumento de acidentes relacionados com os meios de transportes e esportes radicais [30]. Entre os diversos materiais usando na produção de implantes, destacam-se os materiais metálicos, onde cerca de 70 a 80% são feitos de biomateriais metálicos [31].

A utilização dos materiais metálicos inicia no século 19 e tem sua expansão com a Revolução Industrial [32]. Esses materiais são indispensáveis na área da medicina, em virtude da sua dureza, boa resistência mecânica, elevada tenacidade, facilidade de fabricação, baixo custo, elasticidade e rigidez [30,33].

Em função dessas propriedades e da capacidade de substituir a função dos tecidos duros, os materiais metálicos são muito importantes e utilizados em múltiplas aplicações clínicas como: implantes ortopédicos, fixadores ósseos, articulações artificiais, fixadores externos, reconstrução do tecido falhado [31,33]. Além disso, são utilizados na prática odontológica e ortodôntica [34].

Dentre os diversos biomateriais metálicos os aços inoxidáveis, as ligas de Cobalto-Cromo-Molibdênio (Co-Cr-Mo), as ligas de Cobalto-Níquel-Cromo-Molibdênio (Co-Ni-Cr-Mo) e as ligas de titânio puro e Ti-6Al-4V, são os mais utilizados, pois são biocompatíveis, resistentes a corrosão e ao desgaste. Além de apresentar elevada ductilidade [31] e possuir uma ampla aplicação em ortopedia, principalmente em próteses articuladas [30].

2.1.1.4.2 Biomateriais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são formados por compostos inorgânicos não metálicos. Esses materiais são utilizados como biomateriais em virtude da ausência de toxicidade, serem inertes a maior parte dos fluidos corpóreos, serem quimicamente estáveis, fácil conformação e preço acessível [8]. Além disso, apresentam estrutura semelhante aos compostos inorgânicos pertencentes ao osso, exibem excelente biocompatibilidade e possuem um tempo elevado de

degradação *in vivo* [35]. Todavia, os materiais cerâmicos, geralmente, são frágeis e apresentam baixa rigidez estrutural [8].

As biocerâmicas são classificadas como bioinertes e bioativas. Os materiais que não ocasionam nenhuma resposta ao tecido vivo são designadas cerâmicas inertes, embora esse termo não seja considerado pela Conferência da Sociedade Europeia para Biomateriais [36]. Enquanto que as cerâmicas *bioativas* são aquelas que têm a capacidade de induzir uma atividade biológica na presença do biomaterial implantado [37].

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) foi a primeira cerâmica a ser utilizada como biomaterial, relatada por Dressman, em 1894 [38]. O emprego do gesso não teve um avanço significativo, devido à baixa resistência mecânica, rápida degradação e fragmentação do material em virtude de sua completa reabsorção pelo organismo [8].

Em 1970, surgiu a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), primeira biocerâmica com uso mais expandido, em virtude da sua excelente biocompatibilidade e elevada resistência mecânica [8]. Além disso, apresenta alta estabilidade química, inércia biológica e resistência ao desgaste [36]. A alumina vem sendo utilizada em confecções de próteses de quadril e joelhos, com a finalidade de substituir, completamente, os ossos danificados ou partes deles [8].

Atualmente, existem outras cerâmicas utilizadas como biomateriais, dentre elas a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio, os biovidros e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio [8]. Dentre essas biocerâmicas, os fosfatos de cálcio têm despertado um amplo interesse médico e biológico devido à sua ocorrência natural no homem e em distintas espécies [39], excelente biocompatibilidade, não apresenta toxicidade local e sistêmica, capacidade de originar função e expressão celular. Além de ser osteocondutora e bioativa [40].

Dentre as biocerâmicas de fosfatos de cálcio podem-se citar: os fosfatos de cálcio amorfos (FCA), a brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a monetita (CaHPO_4), o fosfato octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), fosfato tricálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e a hidroxiapatita (HAp) [41], sendo a mais difundida entre elas, pois apresenta composição e estrutura similares à fase mineral dos ossos e dentes humanos (cerca de 95%) [42].

- **Hidroxiapatita (HAp)**

A hidroxiapatita (HAp) é formada por um fosfato de cálcio hidratado com fórmula química $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ e razão Ca/P de 1,67 [37]. A palavra hidroxila se refere à hidroxila (OH^-) presente na estrutura da HAp, enquanto o termo *apatita* vem do grego *enganar*, *iludir*

ou *lograr*. Devido à capacidade de incorporar outros íons na sua estrutura, a HAp, diversas vezes, é confundida com as variadas estruturas minerais dos grupos dos fosfatos de cálcio. A palavra apatita é uma designação de estrutura e não de composição [43].

A HAp ocupa lugar de destaque entre as biocerâmicas, pois apresenta biocompatibilidade, bioatividade e semelhança estrutural com a fase mineral dos tecidos ósseos e dentes. Consequentemente, possui uma vasta aplicação no campo da medicina e na odontologia [44]. Essa biocerâmica está disponível em diversas formas, como: reabsorvíveis ou não reabsorvíveis, na forma particulada ou em bloco, podendo também ser encontrada como porosa ou densa [45].

Pela complexidade da sua estrutura, a HAp é capaz de “acolher” outros elementos químicos, permitindo a substituição do cálcio (Ca) e do fosfato (P). Segundo a fórmula geral, $(M_{10}(XO_4)_6Y_2)$, os elementos Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ podem substituir o elemento M; o XO_4 pode ser substituído pelos compostos de PO_4^{3-} , CO_3 , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{3-} , SiO_4^{3-} ; enquanto o elemento X, pode ser substituído por OH^- , F^- , Cl^- , Br^- [46].

A hidroxiapatita apresenta estequiometria e cristalografia definida. Sua estrutura pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$, caracterizado por um sistema perpendicular aos três eixos “a” equivalentes (a_1 , a_2 e a_3), constituindo entre si um ângulo de 120° . As dimensões de célula unitária cristalina correspondem a: $a = b = 9,423 \text{ \AA}$ e $c = 6,875 \text{ \AA}$. Essa célula é formada por 10 íons de cálcio (Ca^{2+}), 6 íons de fosfatos (PO_4^{3-}) e 2 íons de hidroxila (OH^-) [47].

Os íons de Ca^{2+} estão dispostos em dois sítios, sendo 4 íons no sítio I, tetraédricos (Ca_I) e 6 íons no sítio II, octaédricos (Ca_{II}). Os íons do Ca_I estão alinhados em colunas, enquanto os íons do Ca_{II} estão dispostos em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. A presença de dois sítios de íons Ca_I e Ca_{II} , afeta as características estruturais da HAp [48]. A Figura 1 representa a estrutura da hidroxiapatita.

Os átomos de cálcio e fósforos desenvolvem um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de elevada simetria (eixo c). O empilhamento de triângulos equiláteros dos íons de óxidos (O^{2-}) e de cálcio (Ca^{2+}) ligados entre si pelos íons de fosfato formando uma coluna que estrutura a hidroxiapatita [41,44]. A $0,9 \text{ \AA}$, logo abaixo do plano desenvolvido pelos triângulos de cálcio, estão situados os átomos de oxigênio dos íons hidroxila e um ângulo de aproximadamente 30° com direção c é formado pela ligação O-H [50].

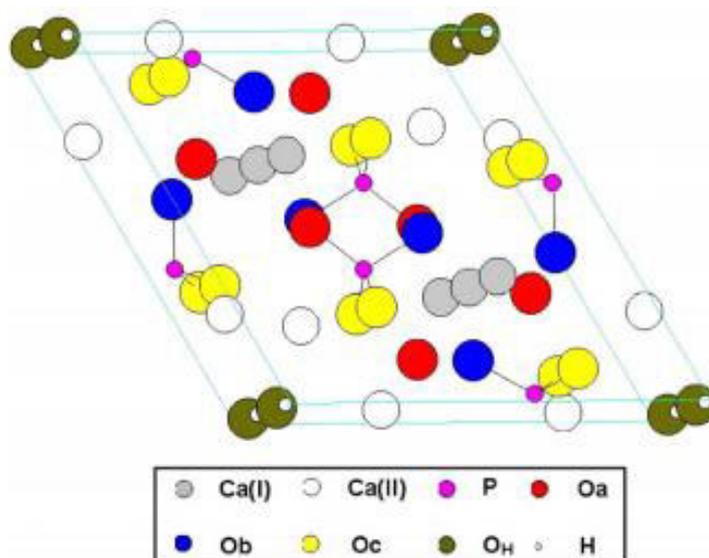


Figura 1. Arranjo atômico da Hidroxiapatita (HAp).

Fonte: MA *et al.*, (2008) [49].

Os tetraedros dos grupos fosfatos desenvolvem dois tipos de plano basal. O primeiro plano é ocupado por átomos de cálcio situados no sítio I. Cada célula unitária é ocupada por íons do Ca(I) localizados em $z = 0$ e $z = \frac{1}{2}$ do parâmetro cristalino. Enquanto que o segundo é composto por íons de Ca(II) localizados em $z = \frac{1}{4}$ e $z = \frac{3}{4}$. A distinção entre a estrutura hexagonal e monoclínica é feita no interior desses planos [50].

A síntese da HAp pode ser realizada por diferentes métodos, dentre eles: aquoso, hidrotermal, seco, moagem mecânica de alta energia, entre outros [51,52]. O método aquoso produz HAp pelo método de precipitação e neutralização. A precipitação utiliza sais de fosfatos ou cloreto de cálcio com o hidrogenofosfato de amônio com pH elevado, tratado com o hidróxido de amônio concentrado [51,53].

A neutralização envolve reações de ácido ortofosfórico, em solução com suspensão de hidróxido de cálcio [51,53]. A desvantagem desse método incide na necessidade de grandes quantidades de lavagem do precipitado com água para a eliminação do nitrato de amônio [53]. O método hidrotermal envolve a produção de cristais perfeitos de HAp, que depende das variações de pressão, tempo e temperatura [54,55].

A síntese pelo método seco ocorre no estado sólido, forma hidroxiapatita com boa cristalinidade. Na moagem mecânica de alta energia são utilizado hidróxido de cálcio e fosfato monoácido de cálcio em quantidade estequiométrica [52]. A vantagem desse método consiste na ausência de fusão dos reagentes e proporciona excelente cristalinidade ao material [52].

A hidroxiapatita apresenta compatibilidade com o meio fisiológico, possui estrutura cristalográfica e composição química semelhante à apatita óssea, é bioativa e osteocondutora. Deste modo, facilita a promoção do crescimento ósseo ao redor do implante em um curto intervalo de tempo, devido às ligações de natureza química com o tecido ósseo [56].

Diante dessas explicações, a HAp vem sendo utilizada em diversas aplicações, tais como: segunda fase de composição de alguns materiais compósitos; revestimentos de próteses metálicas para implantes; reparo de defeitos ósseos; aumento de rebordo alveolar; regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução bucomaxilofacial, reparo e substituição de paredes orbitais [8].

Na odontologia, a hidroxiapatita é utilizada para reparar perdas ósseas após a restauração ou extração de um dente, revestimentos de pinos de titânio usados como implantes na substituição da raiz [57] e, em combinação com outros materiais, para tratamentos endodônticos. Como se observa no trabalho de Chen *et al.*, (2011) [58] que analisaram a combinação do bisfenol A-metacrilato de glicidila (BisGMA)/trietileno glicol dimetacrilato (TEGMA) – BisGMA/TEGMA com hidroxiapatita para o tratamento do canal radicular.

Domingo *et al.*, (2003) [59], estudaram o comportamento da água e as propriedades mecânicas do BisGMA e TEGMA ou 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) combinado com a hidroxiapatita para aplicações em restaurações dentárias. Vitti *et al.*, (2013) [60] avaliaram as propriedades físico-químicas do cimento endodôntico comercial MTA (agregado trióxido mineral) associado com HAp e DCPD (hidrogenofosfato de cálcio diidratado) para tratamentos endodônticos.

Tschoppe *et al.*, (2011) [61] realizaram um estudo *in vitro* do efeito da hidroxiapatita na remineralização dos dentifrícios do esmalte bovino e lesões da subsuperfície da dentina. Shojai *et al.*, (2010) [62], analisaram a incorporação de nanopartículas fibrosas de hidroxiapatita de alta cristalinidade como melhoria das propriedades mecânicas da camada adesiva. Os autores avaliaram também a resistência de união do material com a dentina.

2.1.1.4.3 Biomateriais Poliméricos

O âmbar, a seda, a celulose, o amido e a borracha natural foram os primeiros materiais poliméricos de origem natural a serem utilizados pelo homem. Os polímeros sintéticos surgiram a partir do século XVIII com a evolução da tecnologia e a síntese da Química Orgânica. No entanto, o primeiro polímero totalmente sintético só foi criado em 1907, por

Leo Baekeland. Esse polímero foi desenvolvido através de uma reação com fenol e formaldeído, originando a Baquelite [63].

A palavra polímero é originada pela junção de duas palavras gregas *poli* (muitas) e *mero* (partes). Portanto, polímero consiste na formação de macromoléculas de elevada massa molar (ordem de 10^3 a 10^6 g/mol), formadas por milhares de unidade de repetições, designadas de meros, ligadas entre si por ligações covalentes [64]. Os polímeros são classificados em *homopolímeros* quando a cadeia apresenta apenas um tipo de mero e *copolímeros* quando a cadeia principal é constituída por duas ou mais unidades repetidas de meros [65].

A aplicação dos materiais poliméricos como biomaterial ocorre em virtude das suas propriedades mecânicas serem semelhantes aos sistemas biológicos [66], fácil produção, excelente biocompatibilidade, são biodegradáveis, pode formar uma variedade de compostos pelas reações de polimerização. Além disso, pode se modificar para atender às diferentes situações que o material venha a requerer [67, 68].

Os polímeros sintéticos são obtidos a partir da polimerização de diversos monômeros que satisfazem à composição do material. Os plásticos, as borrachas e os materiais fibrosos são considerados polímeros sintéticos [69]. Os polímeros sintéticos podem ser: biodegradáveis e não biodegradáveis. O polietileno, polipropileno, fluoropolímeros, poliamidas, poliacrilatos e poliésteres são exemplos de alguns polímeros sintéticos que não são biodegradáveis [8].

As principais vantagens desses materiais consistem na biocompatibilidade, biodegradação, exibe superfície hidrofóbica, não sofrem degradação. Além disso, proporcionam uma síntese fácil, produção viavelmente econômica e estabilidade térmica melhor que os polímeros naturais [70]. As desvantagens dos materiais sintéticos são: baixa resistência mecânica, ao longo do tempo sofre redução de tamanho e pode favorecer reação tóxica local devido à liberação de produtos ácido [71].

Os polímeros naturais podem ser obtidos de fontes naturais, seja de origem animal ou vegetal. Nos polímeros naturais de origem animal têm-se o colágeno, quitina, quitosana, queratina, seda e elastina; enquanto que os de origem vegetal podem ser encontrados no amido, celulose e pectina [70].

Os polímeros naturais apresentam uma vasta aplicação na área biomédica devido à semelhança estrutural com os componentes dos tecidos, não apresentam toxicidade, são biocompatíveis e biodegradáveis, podem absorver água, é facilmente alterado, baixo custo e de fácil acesso [16,72]. As desvantagens desses materiais consistem na dificuldade em avaliar

a taxa de degradação *in vivo*, baixa resistência mecânica, elevada resposta fisiológica e alto potencial para rejeição [73].

Dos biopolímeros estruturais e de reservas energéticas os mais importantes são os polissacarídeos [74]. Esses materiais são formados por unidades básicas denominadas monossacarídeos, unidas por ligações glicosídicas [75]. Os polissacarídeos podem ser obtidos a partir de: algas, plantas, frutas, tubérculos, cereais e sementes.

Os polissacarídeos obtidos de sementes são divididos em: reservas ou estruturais. Esses polímeros incluem as xiloglucanas, glucanas, mananas e galactomananas obtida, principalmente de endospermas de plantas [76].

- **Galactomanana das sementes de *Adenantha pavonina* L.**

As galactomananas são polissacarídeos neutros, cuja extração geralmente é feita do endosperma de sementes da família Fabaceae (leguminosas) e, em quantidades menores das famílias Palmae, Annonaceae, Convolvulaceae, Ebenaceae e Loganiaceae. A função principal da galactomanana consiste na manutenção e regulação da água no decorrer da germinação da planta [77]. Seu esqueleto polimérico é constituído por uma cadeia principal e por grupos laterais [78].

As sementes das galactomananas são compostas por casca, endosperma e embrião (Figura 2) e devem apresentar um estado de maturação que corresponda à integridade da molécula, isto é, período anterior à quebra enzimática para o uso do monossacarídeo [78]. Há outras fontes de polissacarídeos de onde pode ser extraída galactomanana, tais como: fungos, bactérias e algas [79].

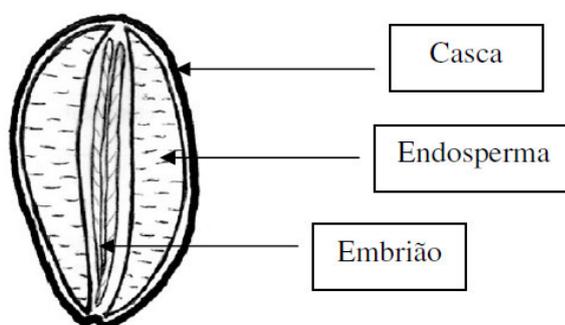


Figura 2: Corte longitudinal de semente da família Leguminosae contendo endosperma

Fonte: Dakia et al., (2008) [80].

As sementes da galactomanana possuem uma estrutura química típica, com uma cadeia linear formada por unidades de β -D-manose, com ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4). Enquanto que os grupos laterais são constituídos por uma unidade de α -D-galactose unida por ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 6) às unidades de D-manose na cadeia linear, como mostra a Figura 3 [77, 81].

As propriedades físico-químicas e a conformação das galactomananas estão relacionadas com a proporção manose:galactose (M/G) e pela distribuição de galactose ao longo da cadeia principal. A relação M/G pode variar de acordo com a sua origem e com a espécie da planta promotora da galactomanana, variando de 1:1 (*Lótus penduculatus*, subfamília Faboideae) a 5,26:1 (*Sophora japônica*, subfamília Faboideae) [82].

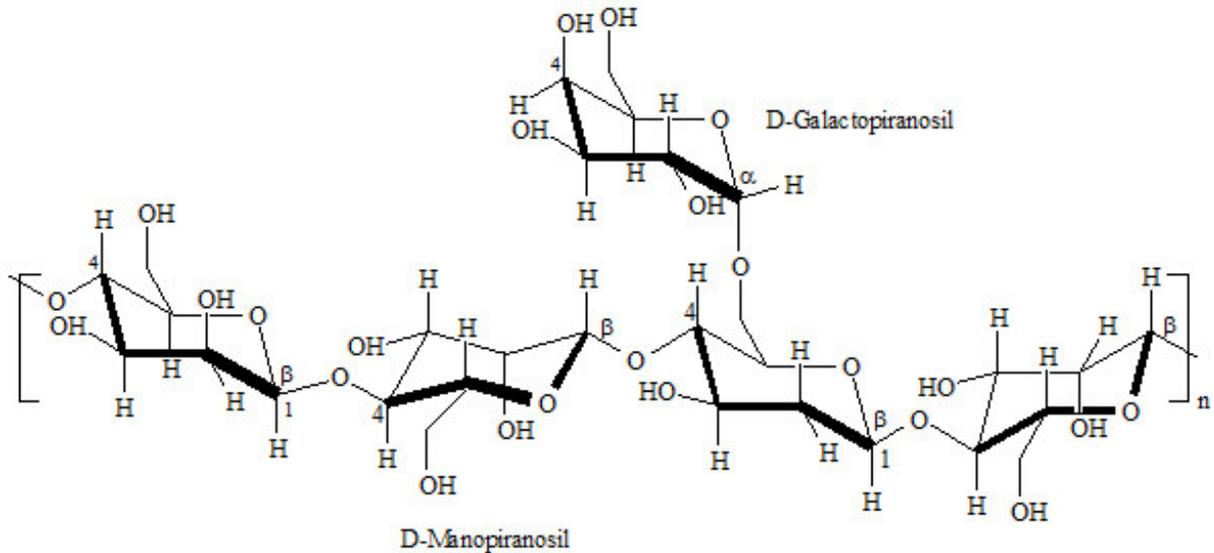


Figura 3. Estrutura química da Galactomanana (Gal).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A proporção M/G altera a solubilidade das galactomananas, pois esta diminui com a diminuição do conteúdo de galactose presente no polissacarídeo [83]. Além disso, afeta a susceptibilidade à degradação enzimática e a interação molecular [84].

A família Leguminosae (Fabacea) é a terceira maior entre as angiospermas, apresentando 19.325 espécies, agrupadas em 727 gêneros [85]. Na sua germinação, a galactomanana é um polissacarídeo de reserva do endosperma, sendo degradada por três enzimas: α -galactosidase, β -manase e β -manosídeo-hidrolase. Essa degradação leva à liberação de energia [86].

Um das fontes de galactomananas são as sementes da espécie *Adenanthera pavonina* L., conhecida como tento-vermelho, olho de dragão ou Carolina, (Figura 4) pertencente à família da Leguminose, sendo uma planta nativa da Ásia e da África tropical, aclimatada na Europa [87].

As sementes são constituídas por um tegumento vermelho brilhante e um endosperma gomoso e espesso, com dimensões médias de 0,93 cm de comprimento; 0,90 cm de largura e 0,62 cm de espessura [88]. Apresentam uma razão M/G aproximadamente 1:35, composta por quantidades pequenas de outros monossacarídeos [89].

A estrutura da galactomanana de *Adenanthera pavonina* L. é típica das galactomananas da família da leguminosas, ou seja, é formada por uma cadeia linear de D-manose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) com ramificações de galactose ligada a unidades de D-manosil da principal cadeia unida por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 6) [88].



Figura 4. Sementes de *Adenanthera pavonina* L.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além dos endospermas das sementes de *Adenanthera pavonina* L., as folhas e a madeira possuem utilização. A madeira e as folhas são usadas na construção civil e úteis contra diarreia e inflamação da mucosa intestinal, respectivamente [90].

Fitoquimicamente, as sementes de *Adenanthera pavonina* L. possui o *o*-acetiletanolamina, apresentando atividade anti-inflamatória [91], suas folhas possuem octacosanol, dulcitol, glucosídeos de β -sitosterol e estigmasterol. Por sua vez, a sua casca fornece estigmasterol glicosídeo [92] e sua vagem contém glicosídeos, saponinas e esteroides [93].

A galactomanana das sementes de *Adenanthera pavonina* L. tem sido amplamente usada na indústria farmacêutica, têxtil, cosméticos, alimentos e no tratamento de doenças do sangue, em inflamações, artrite, reumatismo, cólera, paralisia, epilepsia [91].

2.1.1.4.4 Biomateriais Compósitos

O avanço da tecnologia moderna tem impulsionado o desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades superiores às fornecidas pelos materiais já existentes, como: ligas metálicas, cerâmicas e polímeros. Essas lacunas vêm sendo supridas pelo desenvolvimento de novos materiais, denominados materiais compósitos [94].

A combinação de dois ou mais componentes com fases distintas, pode ser considerados como um material compósito, cujas propriedades apresentem melhorias em relação às características dos seus componentes iniciais [95,96].

Os materiais compósitos são formados por uma matriz e um reforço. A matriz é considerada a fase mais fraca e continua, enquanto que o reforço à fase mais resistente e dispersa, sendo separados por uma interface de fundamental importância. Assim, a fase reforço se dispersa na fase matriz [8].

A fase reforço, geralmente, é constituída por fibras ou partículas e a matriz por materiais poliméricos, proporcionando rigidez e reforço ao composto e, quanto maior a quantidade de reforço maior será a resistência do compósito formado [96].

Os materiais compósitos apresentam uma série de vantagens em relação às outras classes de materiais, dentre as propriedades, estão: menor densidade, menor suscetibilidade à fratura por fadiga, corrosão menor que a dos materiais metálicos, não são magnéticos. Além disso, podem ser cortados, moldados e usinados para se adaptarem às necessidades existentes [30]. Essas características dependem das propriedades dos constituintes dos materiais utilizados para fazer o compósito [8].

2.2 Odontologia

A odontologia tem como objetivo principal restituir a forma e a função dos elementos dentais, que foram parcial ou totalmente destruídos pela cárie ou por algum trauma [98]. Esse objetivo pode ser alcançado através de tratamentos clínicos, como: impedir o desenvolvimento de processos patológicos, alívio da dor, cura da cárie, terapêutica

periodontal, aprimoramento do aparelho mastigatório e otimização da aparência estética do dente [30].

A moderna ciência odontológica define que a gengiva, o periodonto, o cimento e o osso alveolar são formações que cercam os dentes e têm um papel fundamental na mastigação, na estética facial e no preparo dos alimentos para serem ingeridos [98]. Por sua vez, a formação do aparelho mastigador se dá pelos órgãos dentários (dentes e periodonto), maxila, mandíbula, articulação temporo-mandibular, músculos mastigadores, músculos cutâneos, língua, glândulas salivares, vasos e nervos [99].

Os dentes são compostos por órgãos mineralizados (esmalte e dentina), são esbranquiçados, resistentes e inseridos em osso próprio, chamados de osso alveolar, onde são vinculados à maxila e a mandíbula [100]. Do ponto de vista anatômico, o dente é constituído por três partes distintas: coroa, colo e raiz (Figura 5).

A *coroa* é a porção mais resistente e visível do dente, exibindo uma superfície lisa, polida e brilhante. O *colo* se encontra entre a coroa e a raiz. A *raiz* tem a finalidade de fixar o dente no osso alveolar [100]. Do aspecto estrutural o dente pode ser formado por quatro partes: esmalte, dentina, cimento e polpa. A Figura 5 resume os principais constituintes do elemento dental.

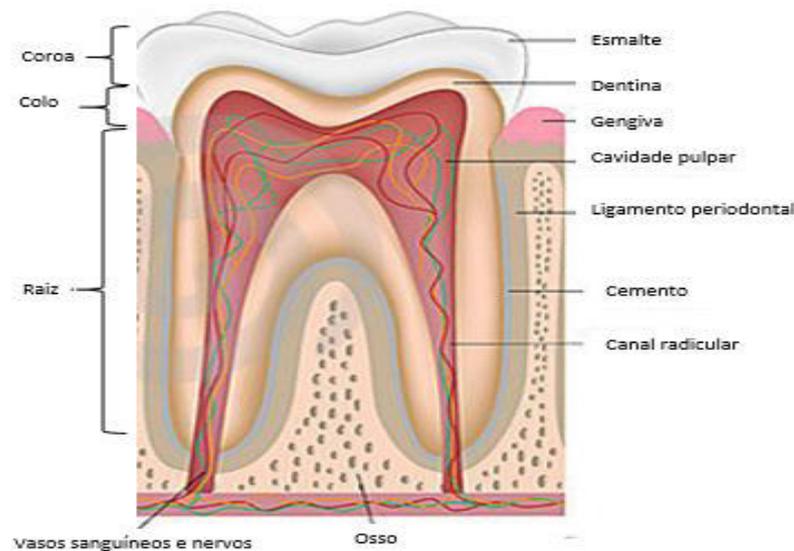


Figura 5. Aspecto anatômico e estrutural do elemento dental.

Fonte: Página do Google imagens¹. Adaptada pelo autor.

¹Disponível em: <<https://www.google.com/imghp>> Acesso em fev. de 2015.

O *esmalte* dentário é formado por aproximadamente 96% de materiais inorgânicos, predominantemente, por agrupamentos de cristais de hidroxiapatita, e por material orgânico de natureza basicamente proteica e água. É considerado o tecido mais mineralizado do organismo [30]. “*O esmalte não exhibe vitalidade e nem capacidade de neoformação; todavia, pode incidir interações iônicas na cavidade bucal e mudanças na sua estrutura cristalina*” [101].

A *dentina* apresenta-se como um tecido duro, elástico, avascular que rodeia uma estrutura, designada *câmara pulpar*. Ela é considerada um tecido conjuntivo especializado, constituindo a maior parte do dente e sendo responsável pelo desenvolvimento de quase toda a estrutura dentária [100]. Seu processo de formação (dentinogênese) é biológico, que se inicia na odontogênese (dentina primária) e permanece durante toda a vida (dentina secundária fisiológica) [102].

A *dentina* é composta por 70% da parte inorgânica (hidroxiapatita) e 30% de materiais orgânicos (colágeno e água). Ela exhibe túbulos dentários, que se apresentam em agrupamentos os quais cruzam a dentina por toda a sua espessura, contendo os prolongamentos citoplasmáticos de células, denominadas odontoblastos. Os odontoblastos, são responsáveis pela vitalidade da dentina. Além disso, promovem a reparação natural da dentina, ou seja, são estimulados a promover a deposição de mais dentina sobre a área afetada [30].

A *polpa dental* é um órgão vivo, situado na parte interna do dente (câmara pulpar e canal radicular) é constituída por um tecido conjuntivo frouxo, vasos sanguíneos e canal radicular. Ela tem como função: nutrir, proteger, induzir o processo de reparo e promover o desenvolvimento da dentina [30]. O *cemento*, tecido mineralizado que recobre toda a dentina, tem como função principal a inserção de fibras de ligamento periodontal à raiz do dente.

Como suporte ao elemento dental, tem-se o *osso alveolar* e o *ligamento periodontal*. Os processos alveolares caracterizam-se por serem um tecido conjuntivo especializado, mineralizado, constituindo por aproximadamente 67% de cristais de hidroxiapatita, matriz orgânica, colágeno tipo I (28%) e 5% de proteínas não-colagenosas, que são: osteonectina, osteocalcina, proteína morfogênica óssea, proteoglicanos ósseos e sialoproteínas óssea [30]. Ele tem por função a fixação dos dentes no maxilar pelos alvéolos dentários.

O *ligamento periodontal* é um tecido conjuntivo de espessura média de 0,2 mm, que circunda toda a porção radicular do dente. Ele é composto por dois tipos de fibras: as colágenas e as oxitalânicas estão distribuídas em feixes guiados em diversas orientações para proporcionar o suporte [30]. Tem a finalidade de unir os dentes aos ossos do maxilar e mandíbula [103].

2.3 Endodontia

No passado, a odontologia fazia intervenções para aliviar a dor de origem dentária. No entanto, quando essas intervenções não eram suficientes, o dente era retirado. A partir de 1911, a ciência odontológica buscou metodologias satisfatórias para otimizar as intervenções odontológicas. Vinte e sete anos depois, os pesquisadores, iniciaram diversos estudos que tinham por base constituir uma técnica asséptica e não traumática, destinadas ao tratamento dos canais radiculares, com a finalidade de recuperar o dente sem a necessidade de retirá-lo [104], definido tratamento endodôntico.

A Endodontia é o ramo da odontologia que se ocupa do estudo da morfologia, fisiologia e patogênese dos tecidos pulpare e perirradiculares dos dentes humanos. O tratamento endodôntico tem como objetivo, recuperar o dente quando ocorrem danos na polpa e nos tecidos perirradiculares por lesões cariosas, desgaste dentário, exposição acidental durante procedimentos cirúrgicos ou por algum traumatismo [105, 106]. Dependendo das condições da polpa, periodonto e periápice existem um tratamento específico a ser executado. Os tratamentos endodônticos são classificados em conservadores, radicais ou cirúrgicos [100].

A terapêutica conservadora consiste nos capeamentos diretos ou indiretos, pulpotomia, apexogênese e apacificação [100]. O *capeamento pulpar indireto* consiste na permanência da dentina pigmentada e desmineralizada nas cavidades profundas do dente antes da restauração, ou seja, a inserção de um material adequado diretamente sobre a dentina desmineralizada [105]; enquanto que, o *capeamento pulpar direto* pode ser descrito como o procedimento onde se cobre a polpa dentária exposta com um cimento ou curativo, isto é, o tratamento é realizado diretamente na polpa dental. O objetivo final é manter a vitalidade da polpa [105,107].

A *pulpotomia* trata da remoção da polpa coronária, preservando a vitalidade da polpa radicular, sob condições assépticas e não traumáticas. Essa é uma técnica vantajosa por manter a vitalidade radicular do dente, no entanto, apresenta mortificação pulpar ou formação de cálculos pulpares (nódulos). Em geral, quanto mais jovem for o dente do paciente, maiores serão as chances de sucesso da pulpotomia [108].

O termo *apexogênese* é empregado quando o procedimento de induzir o desenvolvimento apical é realizado em dente com polpa viva [109]. Enquanto que a *apacificação* consiste na indução da formação radicular [110].

A *terapêutica radical* pode ser descrita como tratamento endodôntico ou do canal, tendo como objetivo final a restituição da função normal do dente, ou seja, quando a cárie

atinge a polpa dentária (Figura 6 a) é realizada terapêutica para recuperar a vitalidade do dente, esse processo é realizado em duas etapas. Na primeira, é feita uma abertura no dente, para dar acesso ao nervo, em seguida, é feita uma limpeza para eliminação de micro-organismos e tecido pulpar vivo ou necrosado (Figura 6 b) [111].

No segundo processo, acontece a obturação do canal radicular, que objetiva o preenchimento total, antes ocupado pela polpa dentária, dos sistemas do canal radicular recém descontaminado, por um material adequado, a fim de evitar a microinfiltração bacteriana do meio oral e subprodutos irritantes entre coroa/periápice e vice-versa (Figura 6 c) [111].

A massa do material obturador, geralmente, é composta por guta percha (material sólido) combinado com algum cimento endodôntico [112,113]. Quando as possibilidades de tratamento (conservadores e radicais) não forem mais possível para a terapêutica dentária, tem-se os *recursos cirúrgicos*.

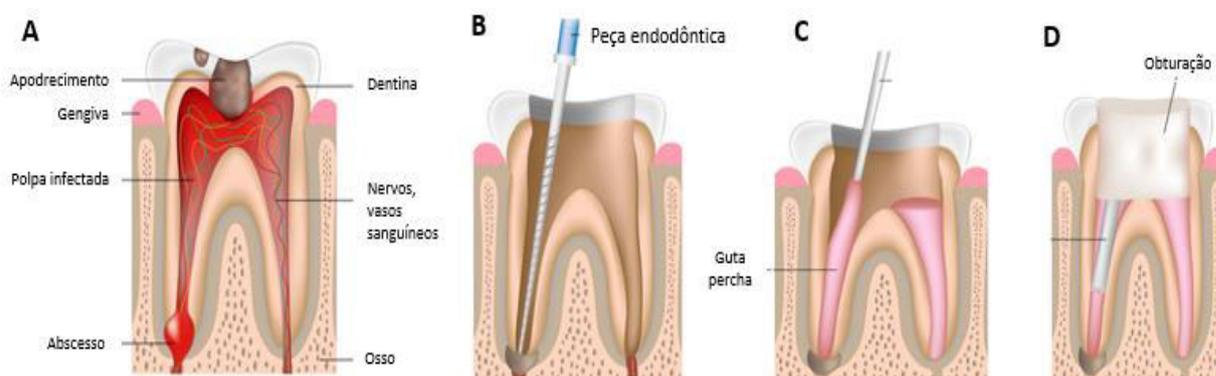


Figura 6. (A) – Polpa do dente danificada por uma cárie; (B) – Remoção da polpa por instrumento endodôntico; (C) – Preenchimento do canal com um material permanente (guta percha e cimento endodôntico); (D) – Canal selado com material obturador.

Fonte: Página do Google imagens². Adaptada pelo autor.

2.3.1 Guta percha

A guta percha é uma substância vegetal extraída da árvore da família das Sapotáceas, do gênero *Pallaquium* e *Minuspos*. Foi inserida no Reino Unido em 1843 e, vem sendo usada na Endodontia por mais de 100 anos. Constituída, quimicamente, por um polímero de

² Disponível em: <<https://www.google.com/imghp>> Acesso em fev. de 2015.

isopreno (2-metil-1,3-butadieno), designado isômero geométrico, por apresentar diferentes arranjos estruturais com a mesma composição, como mostra a Figura 7 [105].

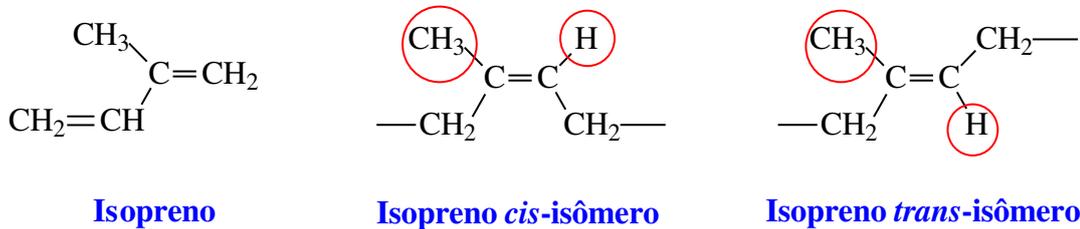


Figura 7. Estrutura do isopreno, isopreno *cis*-isômero e *trans*-isômero nos quais estão baseadas a borracha natural e a guta percha.

Fonte: Elaborada pelo autor.

São acrescentadas uma série de substâncias à guta percha, apresentando como produto final uma composição básica: 20% de guta percha; 60 a 75% de óxido de zinco (agente antibacteriano) proporcionando rigidez ao material; 1,5 a 17% de sulfato de bário (radiopacificador) e plastificantes – resinas ou ceras (1 a 4%). A guta percha pode ser encontrada na forma de cones [114] e fabricados em diferentes diâmetros e tamanhos de acordo com a necessidade do método de obturação.

Os cones de guta percha proporcionam algumas vantagens, como: fácil adaptação às irregularidades do canal, boa aceitação nos tecidos periapicais, são radiopacos, apresentam estabilidade dimensional, podem ser plastificados por meios físico-químicos, são fáceis de serem removidos do canal radicular e não modificam a cor da coroa dos dentes [114].

A guta percha oferece, também, biocompatibilidade com o elemento dental e com os diferentes cimentos associados a estes e apresenta baixo custo. Todavia, apresenta resistência mecânica pequena e baixa adesividade facilitando a deslocação quando submetida à pressão. Por isso, faz-se necessário a complementação do preenchimento com cimentos endodônticos [114].

O emprego dos cimentos no tratamento endodôntico é necessário para facilitar e lubrificar a inserção dos cones no canal, preencher as irregularidades não completadas pela guta percha e diminuir as interfaces existentes [111], além disso, tem a capacidade de unir os cones com as paredes do canal [115].

2.3.2 Cimentos Endodônticos

O cimento endodôntico é um material em estado plástico, sendo de fundamental importância para o sucesso do tratamento. Ele otimiza o processo de selamento da parede dentária com os cones de guta percha e preenche as lacunas e irregularidades dos canais principais, além de lubrificar o canal durante a obturação [116, 117].

Grossman (apud 1982) relata que para ser um cimento endodôntico ideal, ele deve apresentar alguns requisitos [118]. Dentre eles, podem-se citar:

- Apresentar aderência adequada quando misturado, para facilitar a adesividade entre o cimento obturador e as paredes do canal após a presa;
- Estabelecer um bom selamento hermético;
- Ser de fácil manipulação;
- Passível de uso em diferentes técnicas de obturação;
- Apresentar estabilidade adimensional e não se degradar com o tempo;
- Proporcionar escoamento adequado, que permita o total preenchimento do canal;
- Ser biocompatível com os tecidos adjacentes, ou seja, não irritar os tecidos perirradiculares;
- Ser insolúvel aos fluídos orais, mas solúvel em solvente comum, caso seja necessário retirar o cimento;
- Apresentar um tempo de presa que permita ao profissional realizar todo o procedimento;
- Exibir radiopacidade que possa ser vista em radiografia;
- Não sofrer contração ao tomar presa;
- Ser bacteriostático ou, pelo menos, não excitar o desenvolvimento de bactérias;
- Não manchar a estrutura dentária;
- O pó do cimento deve apresentar nanopartículas para facilitar a homogeneização com a fase líquida;
- Deve difundir-se lentamente.

No mercado, há diversos tipos de cimentos endodônticos disponíveis, que são classificados de acordo com o seu constituinte básico. Dentre eles destacam-se os cimentos à base de: óxido de zinco e eugenol (ZOE), hidróxido de cálcio, resinosos, ionômero de vidro e o mais recente, denominado agregado trióxido mineral (MTA) [111,119]. Atualmente,

nenhum cimento disponível no mercado atende a todos os critérios estabelecidos para cimento endodôntico.

3 METODOLOGIA

Esta pesquisa foi realizada no laboratório da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis na Universidade Federal do Maranhão – UFMA em Imperatriz/Brasil e no Departamento de Física da Universidade de Aveiro – UA em Aveiro/Portugal.

3.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes materiais para a obtenção dos cimentos em estudo:

- Sementes de *Adenantha pavonina* L., coletadas na Universidade Federal do Ceará – UFC (Fortaleza – Ceará);
- Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Sigma/Aldrich ($\geq 96,0\%$);
- Fosfato monoácido de cálcio (CaHPO_4) Sigma/Aldrich ($\geq 98,0\%$);
- Acetona P.A. ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) Sigma/Aldrich ($\geq 99,5\%$)
- Água destilada;
- Catalisador comercial LS:
 - Composição: ácido fosfórico, óxido de zinco, hidróxido de alumínio e água;
 - Fabricante: Coltene;
 - Marca comercial: Cimento LS[®].
- Catalisador comercial JET:
 - Composição: metacrilato de metila (MMA) e dimetil-p-toluidina (amina terciária);
 - Fabricante: Clássico;
 - Marca comercial: JET[®].

3.2 Procedimentos

3.2.1 Extração da Galactomanana de sementes de *Adenanthera pavonina* L.

A galactomanana foi extraída de sementes de *Adenanthera pavonina* L. O método consistiu no aquecimento das sementes em água destilada (30 minutos após ebulição), para inativar as enzimas endógenas presentes nas sementes, e posterior intumescimento por um período de 24 horas. Em seguida, as sementes foram lavadas e, os endospermas separados, manualmente, do embrião e do tegumento. Depois da separação, os endospermas foram desidratados em acetona e, em seguida foi realizada a pulverização do material [120, 121] (Figura 8).

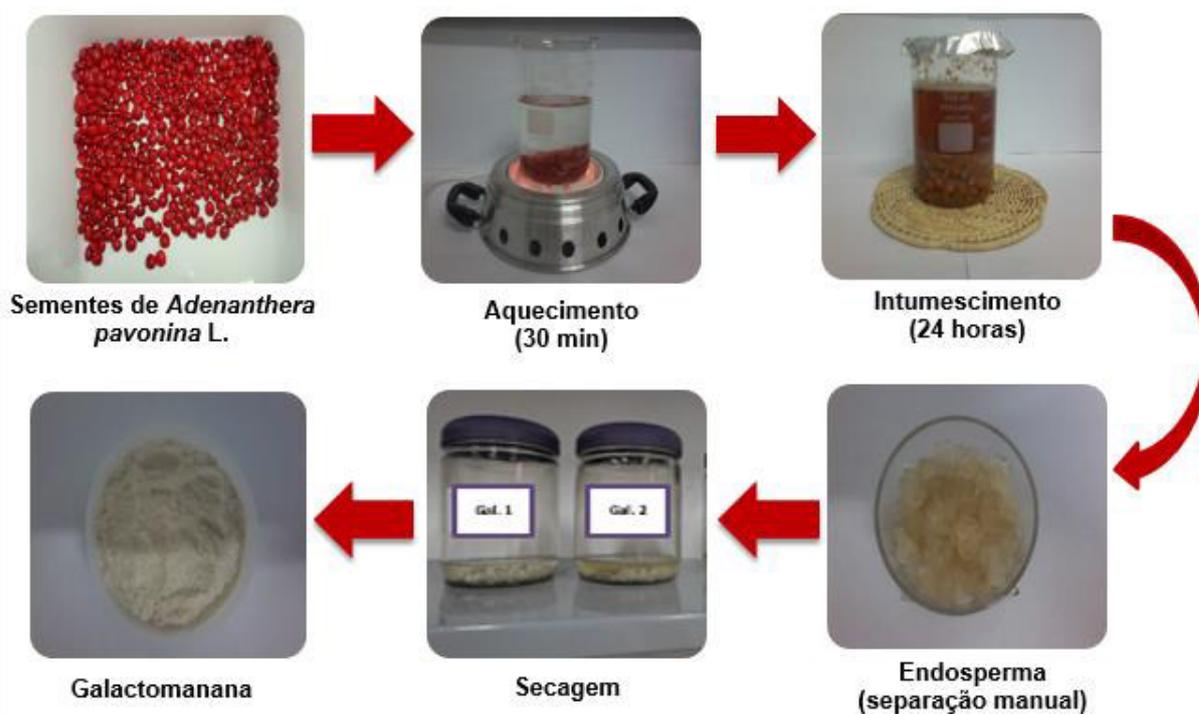


Figura 8. Sequência do processo de extração da Galactomanana (Gal).

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Solução de Galactomanana das sementes de *Adenanthera pavonina* L.

A solução de galactomanana (10%) foi preparada pela solubilização e homogeneização de 0,5 g do pó de Gal em 5 mL de água destilada.

3.2.3 Síntese da Hidroxiapatita (HAp)

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) foi sintetizada por moagem mecânica de alta energia em moinho de bolas planetário Fritsch modelo Pulverisette 5 (Figura 9). Os componentes utilizados na síntese da HAp foram o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaHPO_4 , em quantidades estequiométricas (Reação 1). A moagem foi realizada por 20 horas, com rotação de 370 rpm [120]. A proporção da massa do pó para a massa das bolas foi de 1/6. A cada 30 minutos de moagem, foram realizadas pausas de 10 minutos para evitar o calor excessivo do moinho [122-124].



Figura 9. Sequência do processo de síntese da Hidroxiapatita (HAp).

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.4 Preparação dos cimentos

Os cimentos foram preparados pelo método empírico. O método é feito através de tentativas e erros, ou seja, a técnica se baseia em um conjunto de dados de um fenômeno natural e a partir da análise desses dados chega-se a uma determinada conclusão.

Três tipos de cimentos foram desenvolvidos e divididos em três grupos: no grupo 1 a homogeneização do pó (HAp e Gal) foi realizada com água destilada. A quantidade de pó (HAp e Gal) foi determinada pelo método empírico. A cada quantidade de HAp e Gal estabelecida era realizada a homogeneização com água destilada e após o seu tempo de presa, o cimento era imerso em aproximadamente 50 mL de água destilada, com o intuito de observar o comportamento do material na presença do solvente.

Observou-se que, com uma quantidade maior de HAp e uma quantidade inferior de Gal, na presença de água, o material se fragmentava. O processo inverso favorecia a uma excessiva absorção do solvente, devido a grupos hidrofílicos presente na Gal. Portanto, após,

a experimentação de cada quantidade do pó, determinou-se que a quantidade ideal de HAp e Gal seria de 75% (m/m) e 25% (m/m), respectivamente, para o grupo 1. A quantidade de água utilizada para a homogeneização do pó (HAp e Gal) foi acertada em 0,30 mL.

No grupo 2, a quantidade ideal de HAp e de Gal foi de 75% (m/m) e 25% (m/m), respectivamente. Determinada de acordo com o método realizado no grupo 1. A homogeneização do pó foi realizada com 0,10 mL do catalisador comercial JET e 0,20 mL de água destilada. Essas quantidades foram acertadas pelo método empírico.

No grupo 3, as quantidades de pó de HAp e da solução de Gal (10% m/v) foram de 60% (m/m) e 40% (m/m), respectivamente. O processo para se determinar essas quantidades foi o mesmo processo utilizado nos grupos 1 e 2. A quantidade do catalisador comercial LS utilizado para a homogeneização do cimento foi de 0,10 mL. A seguir são mostrados os passos de preparação dos cimentos para cada grupo (1, 2 e 3).

3.2.4.1 Grupo 1 – Cimento Hidroxiapatita/Galactomanana e Água (HAG)

Para a preparação do pó do cimento HAG foram utilizados 75% (m/m) de HAp e 25% (m/m) de Gal. Após a pesagem, o material foi homogeneizado em almofariz de ágata. Em seguida, foi colocado sobre uma placa de vidro e dividido, com uma espátula metálica, em quatro porções equivalentes. Uma dessas porções foi dividida em duas partes equivalentes. Depois da divisão, fez-se a homogeneização de cada porção a 0,30 mL de água destilada, com intervalos de 10 segundos até a completa homogeneização do pó ao líquido.

3.2.4.2 Grupo 2 – Cimento Hidroxiapatita/Galactomanana/líquido JET (HAGJET)

O método empregado para a preparação do pó do cimento HAGJET foi semelhante à metodologia aplicada no grupo 1, diferindo apenas em um dos líquidos utilizados. Neste grupo foi empregado 0,10 mL do catalisador comercial JET para a homogeneização de cada porção do pó, com intervalos de 10 segundos até a completa homogeneização dos constituintes do cimento com o líquido. Posteriormente, foram adicionadas 0,20 mL de água destilada, para uma homogeneização mais eficaz do material.

3.2.4.3 Grupo 3 – Cimento Hidroxiapatita/Galactomanana/líquido LS (HAGLS)

Na preparação do cimento HAGLS foram utilizados 60% (m/m) de HAp e 40% (m/m) de solução de Gal (10% m/v), sendo homogeneizados em um almofariz de ágata. Em seguida, o material foi colocado sobre uma placa de vidro e dividido, com uma espátula metálica, em quatro porções equivalentes. Uma dessas porções foi dividida em duas partes equivalentes; logo após, foi realizada a homogeneização de cada porção a 0,10 mL do catalisador comercial LS, com intervalos de 10 segundos. A Figura 10 apresenta a metodologia utilizada para a preparação do material em estudo.

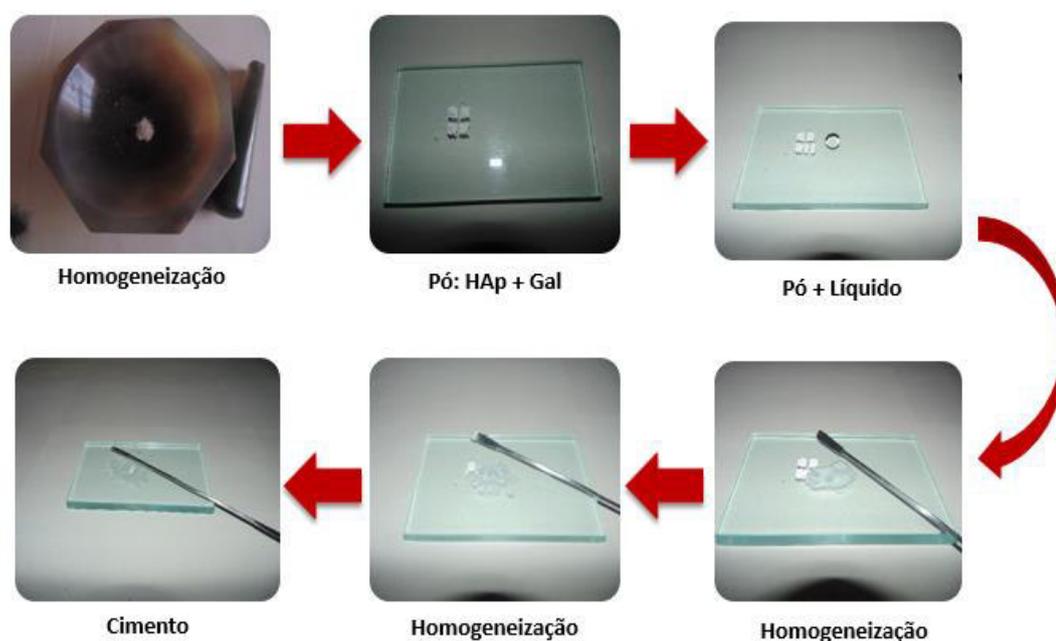


Figura 10. Sequência do processo da preparação do cimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Caracterização do Cimento

A produção dos cimentos requer técnicas de caracterização necessárias para a identificação das fases desejadas, estrutura material, estabilidade térmica, rugosidade e morfologia do material, bem como, tempo de presa, resistência, absorção de água, escoamento e solubilidade. A Figura 11 apresenta as técnicas empregadas nesta pesquisa para a caracterização dos constituintes dos cimentos e do material formado.

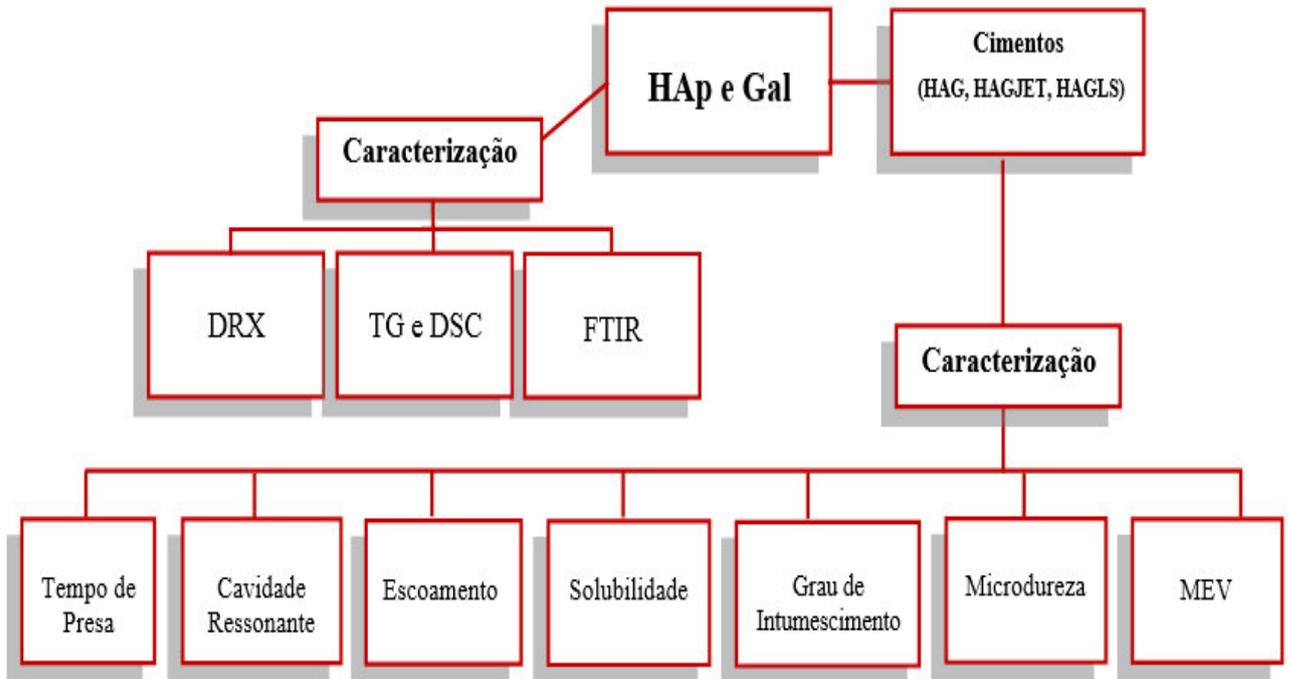


Figura 11. Fluxograma da caracterização dos componentes do cimento e dos materiais formados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-x foi descoberta por Von Laue, em 1912. Desde então, tem se mostrado uma caracterização importante para a fonte de conhecimento da ciência e da indústria. Atualmente, é o método de maior interesse no esclarecimento das estruturas, proporcionando uma via prática e apropriada para a identificação qualitativa dos compostos cristalinos [125].

A identificação das fases do material foi realizada em Difratorômetro de raios-X Miniflex modelo II Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30kV e corrente de 15mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 10 a 60° em 2θ e de passo 0,02° com tempo de contagem de 2,0 s/passos. Para a identificação das fases cristalinas utilizou-se o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffractions Standards*).

A análise do tamanho do cristalito (L_c) das fases da HAp foi calculado utilizando a Equação de Scherrer [141].

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq.1}$$

Onde k é um coeficiente adimensional que depende do formato do material estudado e, das condições de medida (com valor entre 0,9 e 1,0), λ é o comprimento de onda, para radiação $\text{CuK}\alpha$; β é a medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para a metade. Esse ponto é chamado de *Full Width at Half Maximum* (FWHM) e θ o ângulo de difração de Bragg.

Para determinar a contribuição instrumental do alargamento dos picos de referência, cujas caracterizações são conhecidas e certificadas, utilizou-se uma amostra padrão LaB6 do *National Institute of Standards & Technology* (NIST). Esse padrão LAB6 de referência (Standard Reference Material – SRM 660) é utilizado como modelo para calibrar a posição e as formas das linhas de difração. Neste trabalho a contribuição instrumental foi estimada a $w_{inst} = 0.087^\circ$ [126]. O parâmetro β é calculado pela seguinte equação. Onde w_{exp} corresponde a largura a meia altura de cada fase.

$$\beta = \sqrt{w_{exp}^2 - w_{ins}^2} \quad \text{Eq.2}$$

3.3.2 Análise Térmica

O termo análise térmica é definido como “*Um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura*” [127].

Esses grupos de técnicas incluem a *Termogravimetria* (TG), que mede o ganho ou perda de massa em função da temperatura ou do tempo, resultando em uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição e oxidação). A análise termogravimétrica pode fornecer a derivada da curva termogravimétrica (DTG), cujas curvas ajudam na visualização e no esclarecimento das etapas da curva TG [128].

A *Análise Térmica Diferencial* (DTA) é uma técnica que se baseia na medida da diferença de temperatura de uma amostra comparada com uma substância inerte (referência), submetidas a um aquecimento ou resfriamento [128]. A *Calorimetria Exploratória Diferencial* (DSC) permite medir a diferença do fluxo de calor entre uma amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte) em função da temperatura [129].

As curvas de TG e DTG foram obtidas em um instrumento da SHIMADZU modelo TG-60 com faixa de temperatura entre 10 a 800 °C, com razão de aquecimento de 5 °C/min, atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min e cadinho de alumina com massa de aproximadamente 5 mg.

A curva do DSC foi obtida em um instrumento da SHIMADZU modelo DSC-60 com faixa de temperatura entre 25 a 500 °C, com razão de aquecimento de 5 °C/min, atmosfera inerte de N₂ e cadinho de alumínio com massa de aproximadamente 5 mg.

3.3.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia se fundamenta nas vibrações dos átomos presentes nas moléculas e estuda a interação da radiação eletromagnética com a amostra [130,131]. Em decorrência, obtém-se um espectro vibracional no infravermelho por absorção, sendo possível a observação de espectro por emissão [130].

O processo de absorção no infravermelho acontece quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Plank e a diferença de energia entre dois estados vibracionais possui o mesmo valor [130]. Após a absorção, as moléculas são excitadas a um estado de maior energia, processo quantizado, correspondendo a variações de energia na ordem de 8 a 40 KJ/mol [132]. Embora esse processo seja quantizado, o espectro geralmente aparece como uma série de bandas, em vez de linhas, devido à mudança de nível de energia vibracional corresponder a uma série de níveis rotacionais [131].

O comprimento de onda (μm) ou o número de onda (cm^{-1}) representam as posições das bandas no espectro de infravermelho, enquanto que a absorbância (A) ou porcentagem de transmitância (%T) representam as intensidades das bandas de absorção. As intensidades das bandas podem também ser representadas em termos semiquantitativos tais como: F = forte, m = média e f = fraca [131].

Para as análises, os pós de HAp e Gal foram misturados com KBr e prensados sob vácuo em forma de pastilhas. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro da SHIMATZU FTIR-283B com transformada de Fourier na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4 Determinação do Tempo de Presa

O fenômeno que abrange o desenvolvimento das propriedades mecânicas do cimento no início do seu endurecimento é denominado de Presa. Há dois períodos que distingue este

tempo: início e fim [133]. O início é definido pelo tempo que decorre entre a adição do líquido até o começo das reações com os constituintes do cimento. Esse período ocorre por meio do acréscimo súbito da viscosidade [134, 135].

O final do tempo de presa é caracterizado quando o cimento se torna indeformável e se apresenta como um bloco monolítico (rígido). Esse tempo de presa não pode ser tão extenso, pois o mesmo deve retornar sua atividade construtiva em um tempo razoável [134, 135]. A determinação do tempo de presa foi realizada de acordo com a especificação da *International Organization for Standardization – ISO 6876/2001* [10] para cimentos endodônticos.

O teste foi conduzido homogeneizando-se o cimento de acordo com a metodologia supracitada nesse trabalho (Figura 10). Em seguida as amostras foram colocadas em um molde com diâmetro de 10 mm e altura de 3,5 mm (Figura 12). Decorrido o tempo de 120 s a partir do início da homogeneização abaixou-se a agulha do tipo Gilmore com ponta cilíndrica plana de 2 mm de diâmetro, 11 mm de comprimento e massa de 100 g (Figura 13), perpendicular à superfície da amostra. A agulha de Gilmore era abaixada de 10 em 10 minutos, até a tomada da presa do material.

O tempo de presa foi determinado como o tempo decorrido entre o início da espatulação e o tempo no qual a agulha não pudesse mais tocar o fundo do cilindro, na qual a massa do cimento foi inserida e quando a ponta da agulha não apresentasse resíduos do material. Foram realizadas três determinações para cada grupo do cimento, obtendo-se uma média aritmética que representou o tempo de presa dos materiais.



Figura 12. Moldes para determinação do tempo de presa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

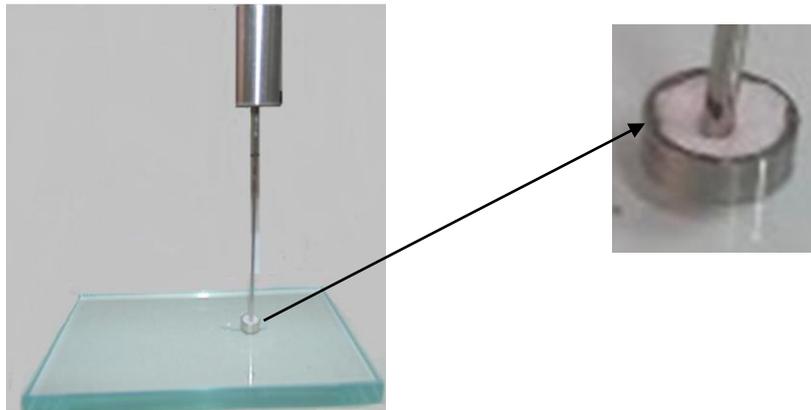


Figura 13. Agulha de Gilmore para determinação do tempo de presa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.5 Método da Cavidade Ressonante

O método da cavidade ressonante foi utilizado para determinar o tempo de presa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS. Uma cavidade ressonante é definida por uma região dielétrica demarcada por paredes condutoras, que pode armazenar energia. Caracterizada por uma frequência fundamental de ressonância, f_0 , e por um fator de qualidade, Q , na qual $f_0 = QW$, sendo W a largura da banda da cavidade à frequência de ressonância [136].

A geometria da cavidade (retangular, circular), o modo ressonante e as características do material a ser inserido no interior da cavidade, são propriedades fundamentais para determinar os valores da frequência fundamental de ressonância e do fator de qualidade. Quando o material é inserido na cavidade os valores de f_0 e Q sofrem mudanças devido às propriedades da amostra em estudo [137].

O fator de qualidade de uma cavidade preenchida é a razão entre sua frequência de ressonância (f_0) e a frequência lateral na qual a potência cai à metade do valor central, ou seja, a largura da banda da cavidade à frequência de ressonância (W). Deste modo, quanto maior for o fator de qualidade, menor será a largura da banda e, conseqüentemente, mais seletiva será a cavidade em relação à frequência de excitação.

As cavidades ressonantes mais comuns apresentam extremidades fechadas com um guia de onda retangular (ou circular) com paredes condutoras. A Figura 14 ilustra uma cavidade retangular de 2,45 GHz com uma abertura na posição $c/2$ [138].



Figura 14. Cavidade ressonante retangular de 2,45 GHz.

Fonte: Devesa, 2008 [137].

Quando se insere uma amostra na cavidade, ocorre uma perturbação do campo elétrico, devido às propriedades do material que compõem a amostra [139]. “*Esta perturbação é tanto mais mensurável quanto maior for o campo elétrico nesse espaço*” [137]. A Figura 15 ilustra as variações típicas (frequência e amplitude de transmissão) que acontece quando se introduz uma amostra na cavidade vazia.

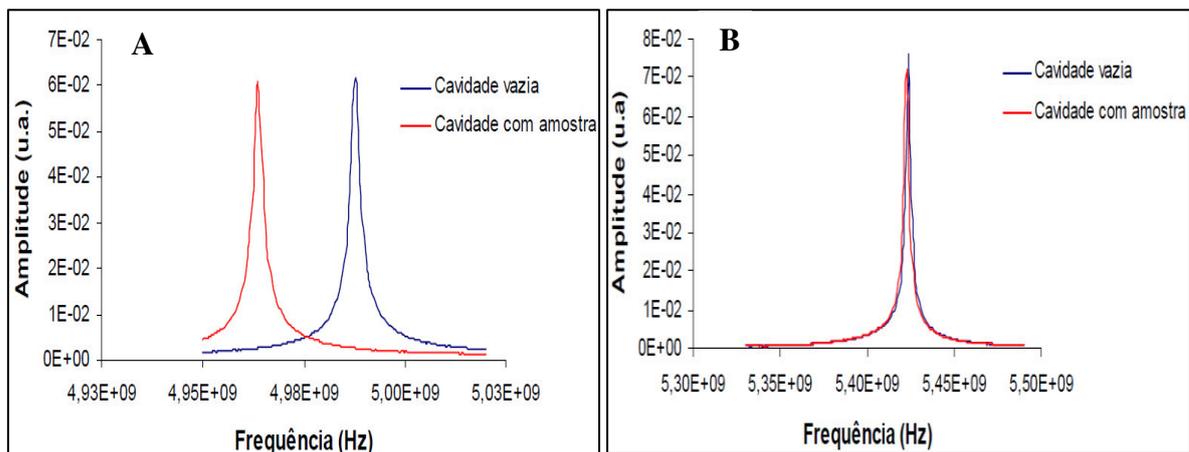


Figura 15. Espectro da transmissão da cavidade, vazio e com uma mostra de teflon; (A) – Perturbação na cavidade com a amostra deslocando o pico de ressonância para frequências mais baixas; (B) – Cavidade com a amostra ressoa praticamente na mesma frequência da cavidade vazia.

Fonte: Reis, 2007 [138].

Para que a inserção da amostra na cavidade produza perturbação na frequência da cavidade e apresente resultados aceitáveis é necessário que o material possua condições

adequadas, ou seja, a amostra precisa ter dimensões muito reduzidas quando comparada com a própria cavidade [137].

A escolha dos dados experimentais foi realizada com recurso ao analisador de rede HP 8353D, em uma cavidade de 2,45 GHz e tempo padrão de 180 min. O analisador afere as propriedades de reflexão e transmissão dos dispositivos de redes. Este aparelho mede os parâmetros S_{nm} , que distinguem a potência transmitida ou refletida por um respectivo sinal. Onde o índice n refere-se à porta do equipamento em teste, na qual o sinal está a emergir e o índice m à porta do equipamento em teste onde o sinal incide. Sendo, portanto, a análise dos dados do material em estudo nesta pesquisa realizada em transmissão (S_{12}).

Como amostra padrão para a análise da cavidade foi utilizado o polímero sintético politetrafluoroetileno (PTFE), mais conhecido como teflon. As medidas foram realizadas na Universidade de Aveiro, através do projeto APCINTER-000277/14 cooperações internacionais, iniciado em julho de 2014.

3.3.6 Análise do Escoamento

Segundo Grossman (1976) [140], o escoamento é determinado pela capacidade que o cimento possui de penetrar nas irregularidades estreitas da dentina, constituindo, assim, um importante fator na obturação de canais laterais ou secundários. A capacidade de fluxo dos cimentos foi determinada através do teste de escoamento realizado de acordo com a especificação ISO 6876/2001 [10].

O teste foi conduzido homogeneizando-se o cimento de acordo com a metodologia descrita. Após a homogeneização, com o auxílio de uma seringa descartável graduada em 0,05 mL (Figura 16 a), o cimento foi colocado sobre o centro de uma placa de vidro lisa e plana, com dimensões de 40 x 40 x 5 mm (Figura 16 b). Decorrido 180 s do início da homogeneização do cimento, outra placa de vidro lisa e plana (aproximadamente 20 g) foi posta sobre a amostra, e, em seguida, foi colocado um peso com massa de 100 g, totalizando 120 g sobre o cimento (Figura 16 c).

Após 10 minutos do início da homogeneização dos cimentos, o peso foi retirado e, o diâmetro do círculo resultante do escoamento do material, foi medido em duas direções perpendiculares entre si (Figura 16 d), com o auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm (Mitutuyo), obtendo-se o diâmetro médio do círculo. Foram realizadas três determinações para cada amostra do cimento.

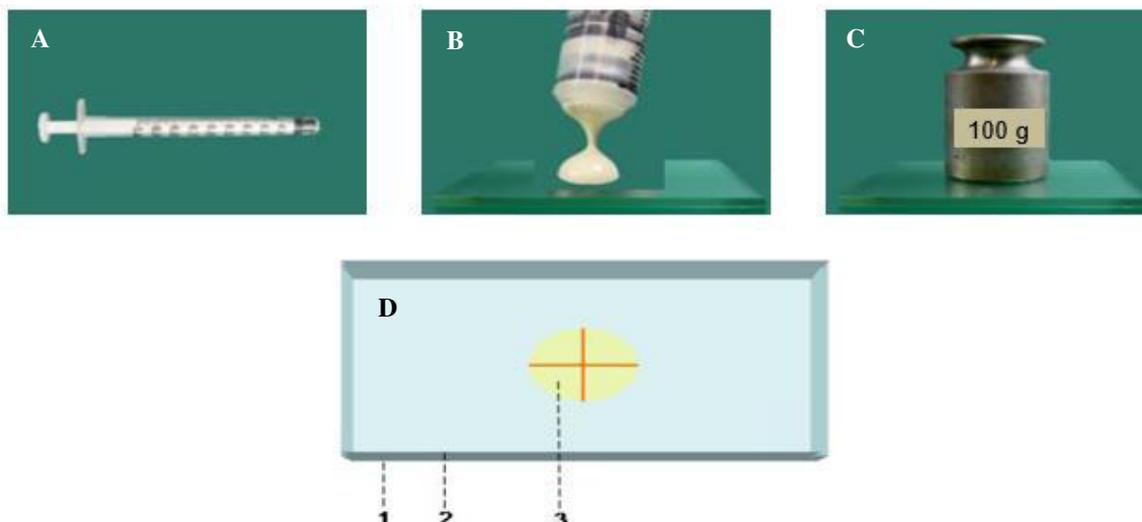


Figura 16. (A) – Seringa utilizada para medida de 0,05 mL do material; (B) – Deposição do material sobre a placa de vidro; (C) – Colocação da placa de vidro de 20 g e uma carga de 100 g sobre a massa do cimento; (D) – Desenho esquemático do teste de escoamento (1: placa de vidro inferior; 2: placa de vidro superior; 3: círculo formado pela massa do cimento após seu escoamento).

Fonte: Souza, 2007 [141]. Adaptada pelo autor.

3.3.7 Solubilidade

A solubilidade dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS foi determinada de acordo com a norma ISO 6876/2001 [10]. Após a homogeneização dos cimentos, eles foram inseridos em anéis de Teflon de 20 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura, até o seu completo preenchimento (Figura 17 a). Os anéis, preenchidos com o material foram postos sobre placas de vidro e, em seguida outra placa foi colocada sobre os anéis de Teflon. Uma leve pressão foi feita com o propósito de manter a espessura do material uniforme (Figura 17 b).

O conjunto foi levado a uma câmara, mantido a uma temperatura de $37 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $95 (\pm 5) \%$ pelo período de 50% mais longo que o tempo de presa de cada cimento. Após esse período, as amostras foram removidas dos moldes e pesadas com uma precisão de 0,0001 g (SHIMADZU AVY 220 balança analítica). As amostras de cada um dos cimentos foram colocadas em uma placa de Petri (essas placas foram pesadas antes da utilização para o teste, obtendo-se a massa inicial) contendo 50 mL de água destilada (17 c).

Após, a imersão dos cimentos na placa de Petri, o material foi colocado em um sistema mantido a $37 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $95 (\pm 5) \%$ por um período de 24 h. Decorrido esse período, as amostras foram descartadas e as placas de Petri foram colocadas numa estufa a $100 ^\circ\text{C}$. Após, a completa evaporação da água, pesaram-se as placas novamente e determinou-se a solubilidade de cada material.

A solubilidade dos cimentos foi determinada como a diferença entre a massa final e a massa inicial da placa de Petri (Equação 3). Onde m_i corresponde à massa inicial da placa de Petri e m_f corresponde à massa final da placa de Petri. Foram realizadas três determinações para cada cimento formado

$$m\% = m_f - m_i \quad \text{Eq.3}$$

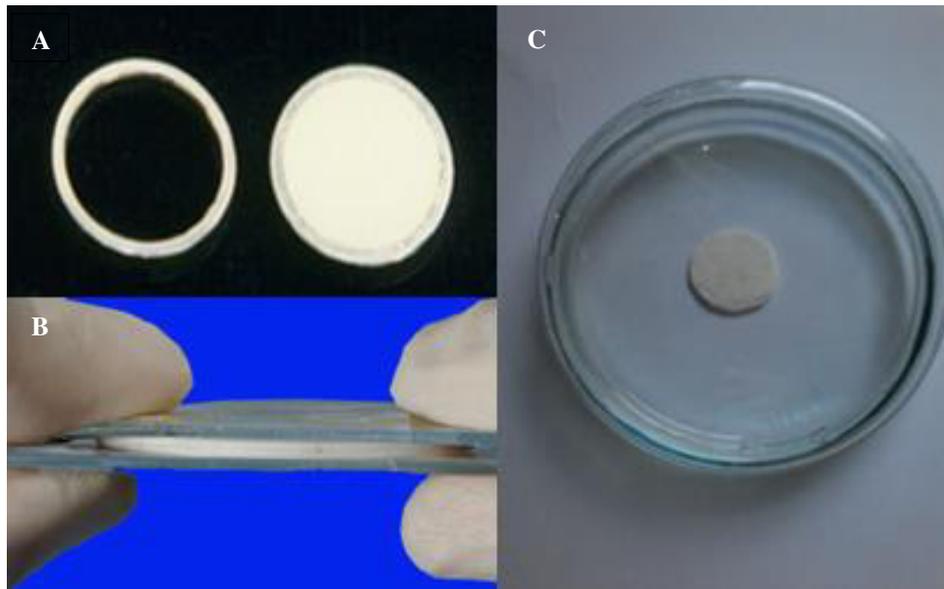


Figura 17. (A) – Moldes de teflon de 20 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura para preenchimento do material; (B) – Material sobre duas lâminas de vidro para se obter uniformidade da superfície do cimento; (C) – Espécime imersa em água durante o teste de solubilidade.

Fonte: Página do Google imagens³. Adaptada pelo autor.

3.3.8 Grau de Intumescimento (GI)

Define-se intumescimento como o processo de dissolução de um polímero em um determinado solvente [142]. Esse processo ocorre em dois estágios: no primeiro ocorre a difusão das moléculas do solvente dentro do polímero, produzindo à intumescência do material. O segundo é caracterizado pela dissolução do polímero, devido à superação das forças presentes no material pela inserção de fortes interações polímero-solvente.

Izák *et al.*, (2007) [143] descreveram que o resultado do processo de intumescimento é um balanço entre os fenômenos repulsivos e atrativos, cujos fenômenos envolve: a

³ Disponível em: <<https://www.google.com/imghp>> Acesso em dez. de 2014.

termodinâmica, a homogeneização da rede polimérica com o solvente, a relação entre grupos de cargas fixas e íons livres e as forças elásticas e atrativas das intercadeias do polímero.

O grau de intumescimento pode ser calculado como a razão entre o volume atual e o volume no estado seco [144], ou ainda pela quantidade da massa do fluido absorvida pelo polímero em relação à sua massa inicial, ou seja, a diferença do peso intumescido e o peso seco, dividida pelo peso seco [145-147].

Para a determinação do grau de intumescimento do material, as amostras dos cimentos foram pesadas com precisão de 0,0001 g (SHIMADZU AVY 220 balança analítica) depois do seu tempo de presa e colocadas em uma placa de Petri com aproximadamente 50 mL de água destilada e mantidas por diferentes intervalos de tempo a temperatura ambiente.

Cumpridos os intervalos de tempo pré-estabelecidos, as pastilhas foram removidas dos meios com auxílio de pinça e cuidadosamente enxugadas entre duas folhas de papel filtro, para retirar o excesso de água, e em seguida foram pesadas. O período correspondente ao tempo de imersão foi de 90 minutos com intervalos de 15 minutos. A determinação do grau de intumescimento (GI) foi calculada pela equação 4. Foram realizadas três determinações para cada cimento (técnica adaptada pelo autor).

$$GI = \frac{m' - m}{m} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

m' é a massa da amostra intumescida.

m é a massa da amostra seca.

3.3.9 Microdureza Vickers

A dureza do material é definida pela sua capacidade de resistir a uma deformação estável quando o mesmo permanece em contato com um penetrador (ou indentador) sobre uma carga aplicada. Os indentadores podem ser esféricos (teste Brinell), piramidais (teste Vickers) ou cônicos (teste Rockwell) [148,149].

Os testes de dureza são classificados por meio de diversos métodos tais como: o tipo de medição, a carga aplicada, a natureza do ensaio (estáticos, dinâmicos ou riscamento) e a magnitude da aplicação das cargas que podem ser consideradas como macro, micro e nanodureza [150].

Os testes de macrodureza utilizam cargas de 1 kgf ou acima deste valor (Dureza Rockwell e Brinell). O uso de cargas menores com faixa entre 1gf e 1kgf são consideradas ensaios de microdureza (Dureza Vickers e Knoop), cuja aplicações mais comuns das cargas são de 100 e 500 gf. Por sua vez, os testes de nanodureza empregam cargas que podem ser de até 0,1 mN, com faixa de medição de 20 nm [150].

O ensaio Vickers se baseia na aplicação de um penetrador com ponta de diamante na forma piramidal (ângulo de abertura de 136°) com base quadrada sobre a superfície da peça de teste por meio de determinada carga aplicada. Depois da retirada da carga, ocorre à medida das diagonais da indentação, em seguida, o valor da dureza é calculado pela relação entre a força aplicada e a área da indentação [148], como mostra a equação abaixo.

$$HV = 1,8544P/d^2 \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

HV = Dureza Vickers (Kgf/mm²);

P = carga aplicada (Kgf);

d = média das diagonais da indentação (mm).

Para a análise da microdureza superficial foi empregado o microdurômetro da SHIMATZU com um indentador de diamante Vickers utilizando uma carga de 50 gf durante 30 segundos. Foram feitas três determinações para cada cimento formado. As medidas foram realizadas na Universidade de Aveiro, através do projeto APCINTER-000277/14 cooperações internacionais, iniciado em julho de 2014.

3.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos equipamentos mais utilizados na observação e análise das propriedades microestruturais, fornecendo informações sobre morfologia e topografia das superfícies do material sólido. Sua utilização é muito comum na biologia, odontologia, farmacologia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia [151,152].

O MEV é um instrumento que produz imagens de alta resolução (até 300.000 X), com emissão de feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo). Apresenta aplicação de diferença de potencial variando de 0,5 a 30 kV, incidindo na amostra e ocasionando variação na aceleração dos elétrons [152].

A emissão incidente sobre o material sólido gera uma série de emissão de sinais na forma de elétrons (secundário, retroespalhados, absorvidos, transmitido, difratado) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X), sendo captados por detectores adequados, ampliados e processados por um aparelho analisador para cada tipo de sinal [153].

A caracterização do MEV foi utilizada para analisar a morfologia e a superfície do material. As amostras dos cimentos foram fixadas em um suporte metálico sobre uma fita de carbono e metalizadas com uma camada de carbono. As análises foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN modelo VEGA3. As medidas foram realizadas na Universidade de Aveiro, através do projeto APCINTER-000277/14 cooperações internacionais, iniciado em julho de 2014.

3.3.11 Análise Estatística

Para cada ensaio dos cimentos: tempo de presa, escoamento, solubilidade, grau de intumescimento e microdureza os dados foram estatisticamente tabulados usando gráficos e tabelas e analisados por Análise de Variância (ANOVA) com o teste t de Student ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração da Galactomanana (Gal)

A galactomanana extraída das sementes de *Adenanthera pavonina* L. foi escolhida por apresentar estrutura química estabelecida, fácil acesso, não possuir nenhum valor agregado na sua aquisição e em combinação com os materiais cerâmicos pode otimizar as propriedades mecânica e a biocompatibilidade [154].

Além disso, a galactomanana apresenta baixa toxicidade, elevada estabilidade, biocompatibilidade [154] e previne a degradação do cimento na presença de água [155], pois a Gal age como um ligante, impedindo a dispersão do material.

A extração da galactomanana foi realizada manualmente, onde os endospermas foram separados do embrião. Esse método apresenta vantagem, pois as células dos endospermas exibem uma quantidade pequena de citoplasma após a maturação da semente e, separá-lo do embrião é um passo importante para a purificação do polissacarídeo [77].

O rendimento da galactomanana foi adquirido pelo cálculo da porcentagem. O cálculo é feito com base na massa de Gal obtida após o método da extração em relação à massa inicial das sementes. Portanto, a partir de 50,0 g das sementes de *Adenanthera pavonina* L., obteve-se o total de 6,5 g de galactomanana. Portanto, obtendo um rendimento de 13%.

O rendimento da galactomanana adquirido nesse trabalho foi semelhante aos rendimentos referidos em outros estudos utilizando sementes de *Adenanthera pavonina* L. Sousa (2009) [121] obteve rendimento de 13% e Cerqueira *et al.*, (2009) [81] obteve rendimento de 17,1%.

4.2 Síntese da Hidroxiapatita (HAp)

A hidroxiapatita foi sintetizada pelo método de mecanossíntese ou moagem mecânica. Esta técnica foi escolhida em virtude da sua flexibilidade, procedimento simples e barato. Não necessita de fusão dos constituintes, apresenta baixa temperatura no processamento do material. Além disso, não há necessidade de tratamento pré e pós-moagem e forma pós nanocristalinos sem a necessidade de tratamento térmico [156].

O rendimento da hidroxiapatita foi adquirido pelo cálculo da porcentagem, a partir da massa de HAp obtida após a síntese do material em relação à massa inicial dos reagentes utilizados. Portanto, a partir de 20,0 g da mistura dos reagentes Ca(OH)_2 e CaHPO_4 , obteve-se

o total de 19,40 g de hidroxiapatita, após a sua síntese, e rendimento de 97%. Não apresentando perda significativa de massa.

A biocerâmica à base de fosfato de cálcio, hidroxiapatita, foi selecionada para a produção do cimento em virtude da sua presença natural no corpo humano, como por exemplo, no esmalte, dentina, cemento e ossos [157], por ser biocompatível com os tecidos dentários, atóxica, não carcinogênica e não alérgica.

A hidroxiapatita é bioativa, ou seja, induz a formação e interação do tecido ósseo sobre a sua superfície. Assim, ajuda na formação da dentina pela deposição de uma camada superficial de apatita na presença de fluidos pulpares. Apresenta-se como o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos [158], sendo estável em condições de pH, pressão de oxigênio e temperatura biológica [6].

4.3 Preparação dos cimentos (HAG, HAGJET e HAGLS)

A formação do cimento é iniciada pela mistura do pó com o líquido ocorrendo à dissolução do pó ao líquido. Durante a dissolução, a massa apresenta características específicas denominadas “fase da mistura”. Essas fases de mistura são divididas em: arenosa, pegajosa e plástica [159].

A fase arenosa consiste no completo envolvimento do líquido ao pó de HAp e de Gal, sendo que a fase líquida preenche os espaços vazios do pó. Após, esse processo ocorre a fase pegajosa, tornando o material mais viscoso e aderente. Por sua vez, a fase plástica é considerada a etapa final do procedimento, onde o cimento torna-se manipulável e não adere nas mãos, sendo a etapa final do procedimento.

Os percentuais ideais de HAp e Gal que estabilizaram a desintegração do cimento em água foram de 75% (m/m) e 25% (m/m), respectivamente, determinados pelo método empírico. A quantidade de água foi estimada em 0,30 mL no *grupo 1* e 0,20 mL no *grupo 2*. Pois, uma quantidade acima desses valores aumentava o tempo de presa do material, enquanto que uma quantidade inferior não homogeneizava por completo o pó do cimento. A quantidade do catalisador comercial JET foi respeitada em 0,10 mL, pois uma quantidade superior (> 0,10 ml) não homogeneizava por completo o pó do cimento HAGJET e diminuía seu escoamento.

A preparação do cimento no *grupo 3* diferiu dos demais materiais (HAG e HAGJET), tanto nas quantidades como no estado sólido, uma vez que o cimento se desintegrava ao ser imerso em água, devido a fraca interação do catalisador comercial LS com o pó (HAp e Gal)

do cimento. Neste sentido, optou-se pela solução de Gal (10% m/v). Portanto, o percentual de pó de HAp e solução de Gal ideal foram de 60% (m/m) e 40% (m/m), respectivamente. Estes percentuais estabilizam a desintegração e a absorção de água do cimento. Todos os cimentos formados apresentaram boa miscibilidade entre seus constituintes.

4.4 Caracterização dos constituintes dos cimentos

4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para iniciar o estudo da aplicabilidade da hidroxiapatita e da galactomanana para a formação dos cimentos é necessário identificar as fases cristalográficas e/ou amorfas presentes nos constituintes do cimento. Assim, foram realizadas as medidas de difração de raios-X para identificar e analisar as fases do material em estudo.

- **Hidroxiapatita (HAp)**

O difratograma obtido (Figura 18) da HAp (amostra verde – sem tratamento térmico) apresentou uma única fase, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com sistema cristalino hexagonal. Os picos mostrados na Figura 18 correspondem à ficha padrão de difração de número 203027 do *Joint Committee on Powder Diffractions Standards – JCPDS*.

A cristalinidade de um material pode ser avaliada qualitativamente pelos picos de difração de raios-X, uma vez que, quanto mais cristalino for um material, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos no difratograma. Portanto, observa-se que a hidroxiapatita é cristalina, pois o difratograma (Figura 18) apresenta picos intensos e pontiagudos.

Ao calcular o tamanho médio do cristalito pela equação de Scherrer a partir do difratograma da hidroxiapatita (Figura 18) confirma-se que a amostra é nanocristalina e nanométrica, pois o tamanho médio do cristalito foi de $23,61 \text{ nm} \pm 0,70 \text{ nm}$. Segundo o *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks – SCENIHR*, um material é considerado nanométrico quando na sua estrutura, seja internamente ou na sua superfície, apresentar uma ou mais dimensões na ordem de 100 nm ou menos [37].

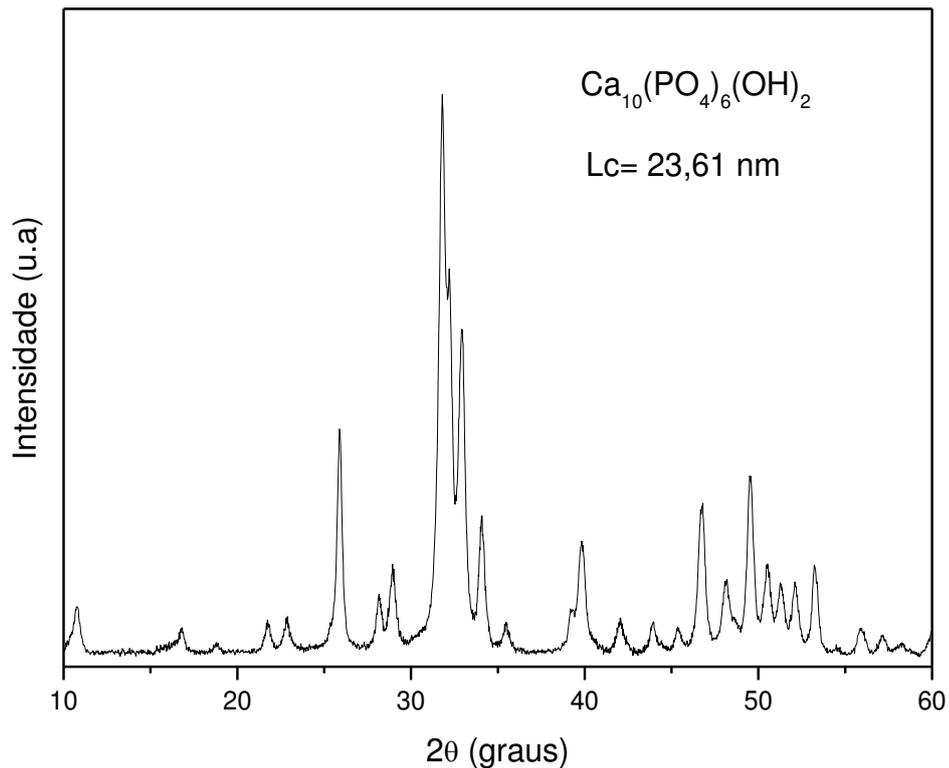


Figura 18. Difratoograma da Hidroxiapatita (HAp).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na prática odontológica é importante que os constituintes do cimento tenham tamanhos nanométricos e morfologia adequada para facilitar a sua penetração nos túbulos dentários [160], bem como controlar a interação do material com as proteínas (adsorção, configuração e bioatividade), modular uma perfeita adesão dos osteoblastos e ter um longo prazo de funcionalidade [161].

Os materiais nanométricos são mais biocompatíveis, promovem a adesão, a osteointegração, a proliferação dos osteoblastos e a deposição de minerais que contém cálcio na sua superfície. Além disso, podem melhorar as propriedades mecânicas do material [162].

- **Galactomanana (Gal)**

Na Figura 19, encontra-se o difratograma da Galactomanana utilizada como ligante neste trabalho. A natureza amorfa do polissacarídeo é confirmada pela presença de picos largos não delimitados e de baixa intensidade (Figura 19) [163] em virtude do elevado grau de desordem estrutural no arranjo molecular da galactomanana.

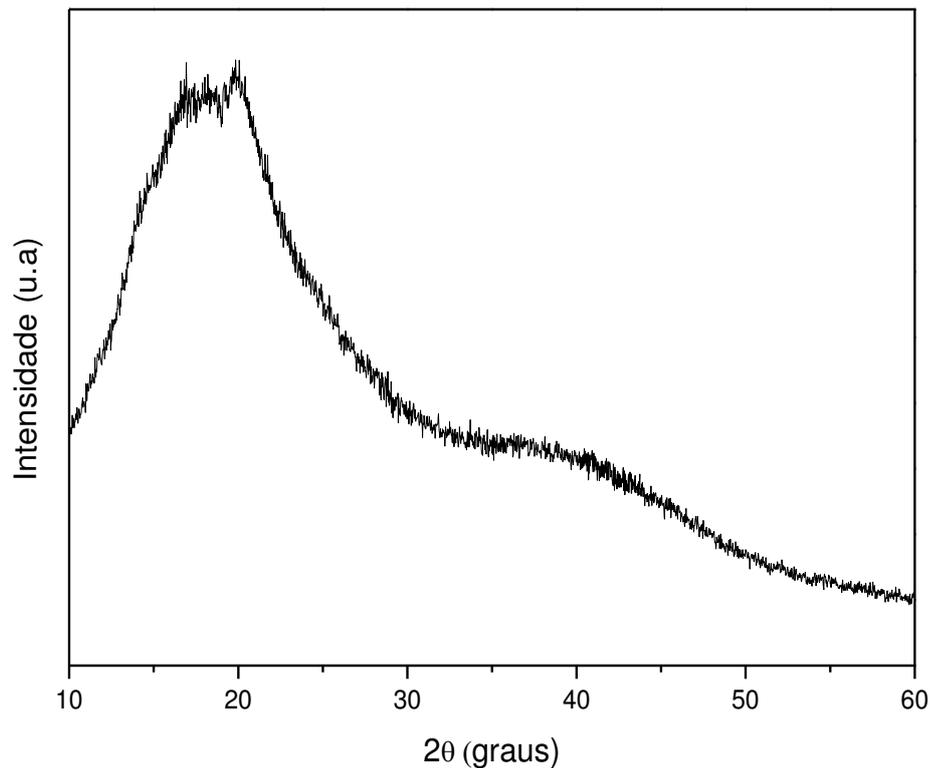


Figura 19. Difratograma da Galactomanana (Gal).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O dente é formado basicamente por: esmalte, dentina, cimento e polpa. O esmalte e a dentina são formados por materiais inorgânicos (hidroxiapatita) e materiais orgânicos (polímeros naturais e água), sendo que a dentina apresenta canalículos designado dentina intercanalicular, fase rica em matriz orgânica, e dentina peritubular [6].

O difratograma da Gal (Figura 19) indica que o material pode ser um polímero. Como o dente é também formado por polímeros naturais e a galactomanana é um polímero natural subteme-se que sua utilização proporcionará uma melhor interação e aceitabilidade do cimento formado com as paredes dentárias, ou seja, aperfeiçoará o processo de biocompatibilidade dos cimentos.

As apatitas amorfas também estão presentes na formação dos dentes, cerca de 20 a 30%. A permanência do material amorfo é muito importante, pois eles podem ser absorvidos rapidamente quando houver a necessidade de cálcio adicional no fluido fisiológico [164]. Essa característica também favorece a utilização da galactomanana, pois o difratograma (Figura 19) mostrou que a Gal é amorfa. Deste modo, pode ajudar na reabsorção do material caso seja necessário.

4.4.2 Análise Térmica

A Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimétrica Derivada (DTG) foram utilizadas para verificar a estabilidade térmica da HAp e as etapas de decomposição da Gal. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada com o propósito de verificar o fluxo de calor associado com as transições da amostra em função da temperatura e do tempo.

- **TG/DTG da Hidroxiapatita (HAp)**

A Figura 20 apresenta as curvas de TG e DTG da hidroxiapatita pura sem tratamento térmico.

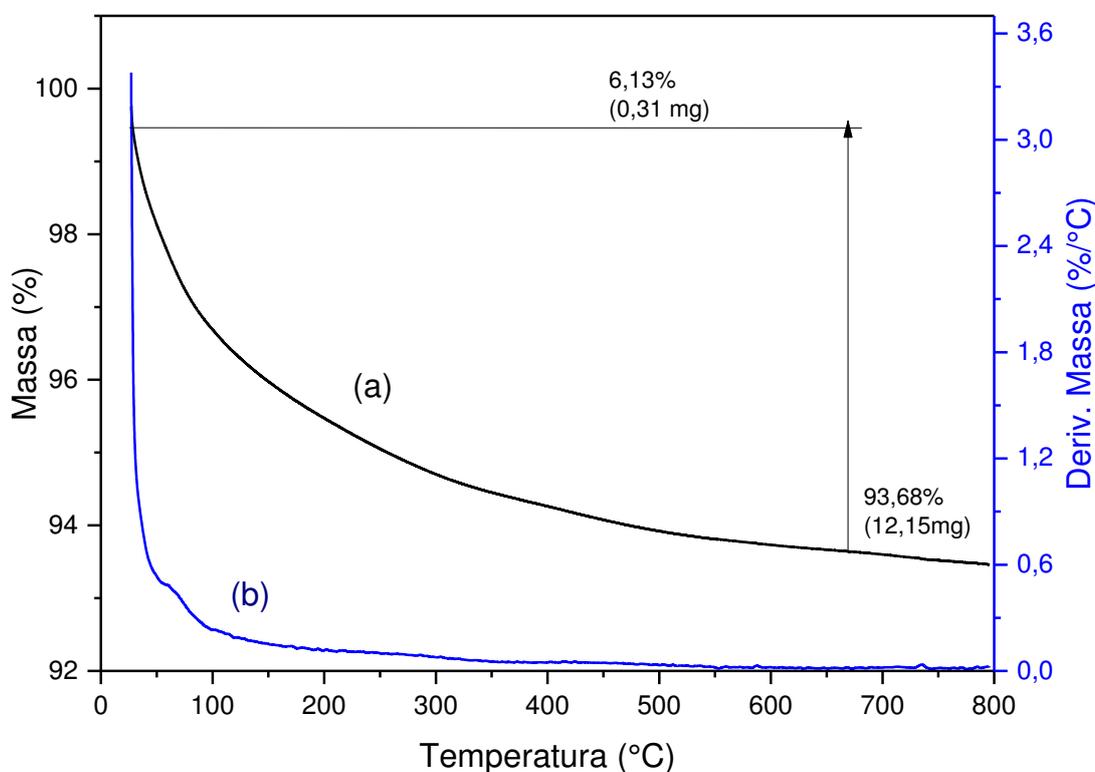


Figura 20. (A) – Curva de TG e (B) – Curva DTG da Hidroxiapatita (HAp).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se, pela curva TG que a hidroxiapatita é termicamente estável, apresentando apenas uma pequena perda de massa entre 50 a 120 °C, atribuída a desidratação do material. A água adsorvida é termicamente instável entre 25-200°C, a perda da água não modifica os parâmetros de rede do material [165]. Além disso, a curva de DTG (Figura 20 b) mostra que a partir de 120 °C a taxa de perda de massa praticamente se mantém constante, equivalendo cerca de 93,68% da massa inicial da HAp (5,00 mg).

- **TG/DTG da Galactomanana (Gal)**

A Figura 21 apresenta as curvas TG e DTG da Galactomanana. Observa-se pela curva TG que a decomposição da galactomanana acontece em duas etapas, a primeira no intervalo de temperatura entre 50 a 150 °C com a perda de massa de 12,77%, atribuída a desidratação do material, devido à presença de grupos funcionais de caráter hidrofílico [166].

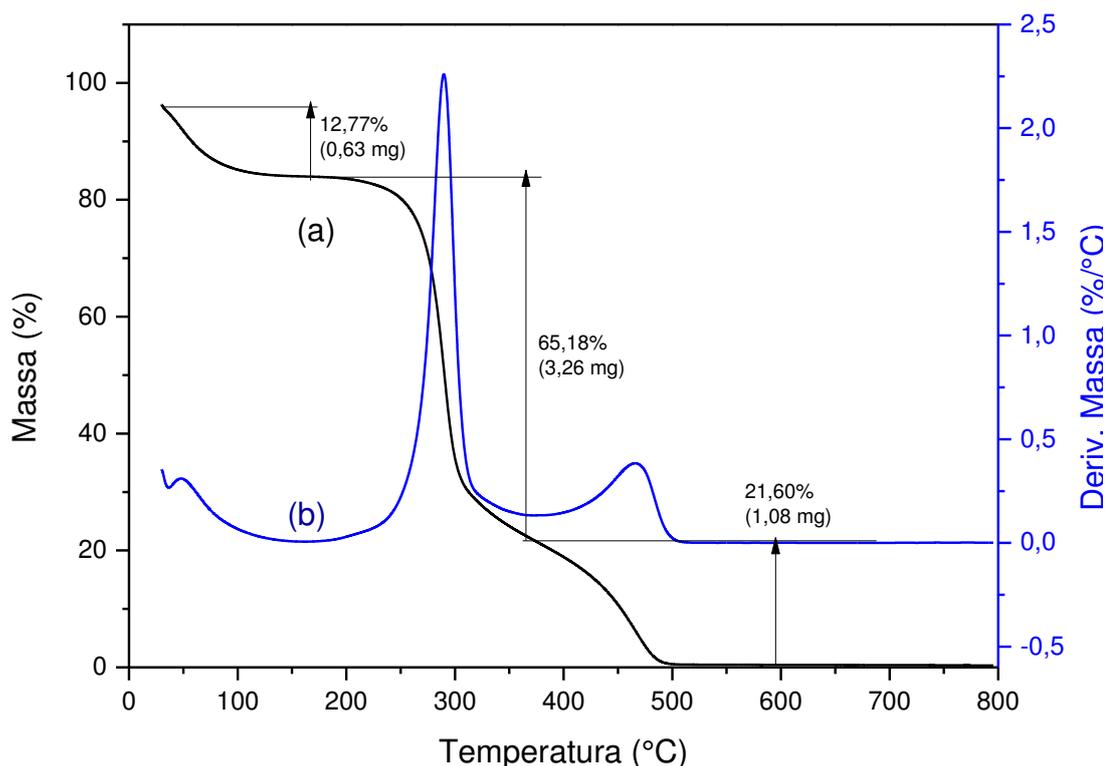


Figura 21. (A) – Curva de TG e (B) – Curva DTG da Galactomanana (Gal).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A hidratação da galactomanana ocorre devido à estrutura desordenada dos polissacarídeos, confirmada pelo difratograma da Gal (Figura 19). A segunda etapa ocorre entre 250 a 320 °C demonstrando perda de massa de 65,18%. Essa perda de massa está associada à decomposição térmica da cadeia principal da galactomanana.

Pela derivada da curva termogravimétrica - DTG em função da temperatura é possível verificar entre 400 a 510 °C a decomposição final do polissacarídeo, resultando na perda de 99,55% da massa inicial de Gal.

- **DSC da Hidroxiapatita (HAp)**

A Figura 22 mostra a curva de estabilidade térmica por DSC da hidroxiapatita, não sendo observada nenhuma transição térmica do material. A estabilidade térmica da HAp foi confirmada pelas curva de TG (Figura 20), não sendo verificada nenhuma perda de massa da HAp entre a faixa de temperatura de 25 a 500 °C.

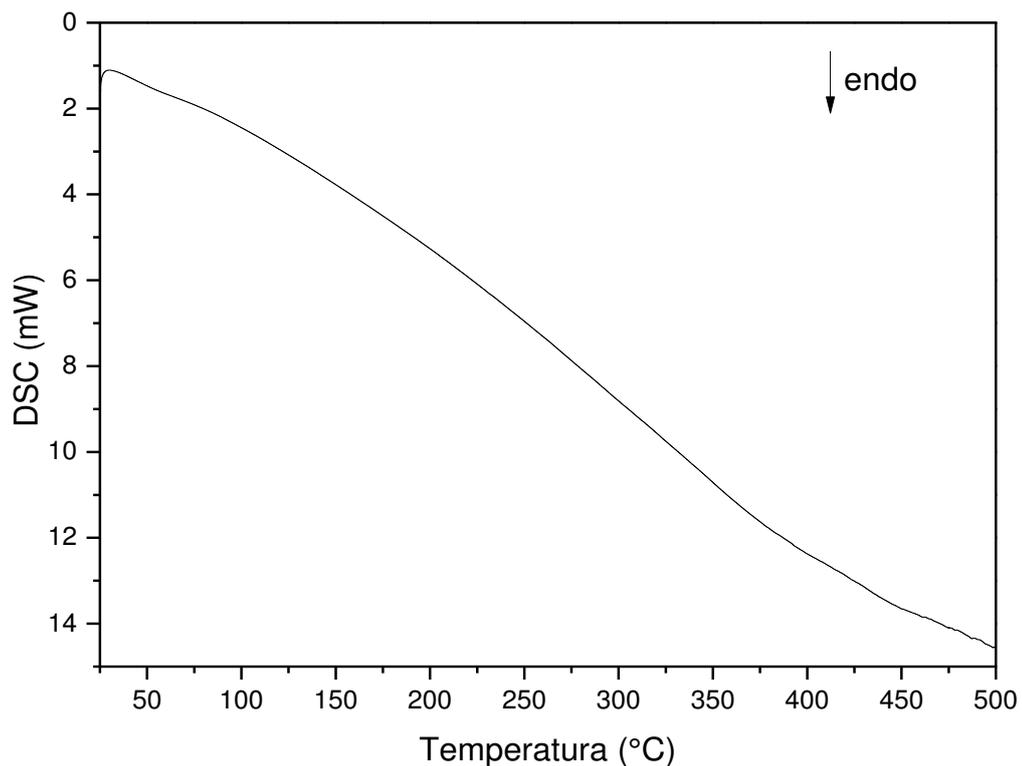


Figura 22. Curva DSC da Hidroxiapatita (HAp).

Fonte: Elaborada pelo autor.

- **DSC da Galactomanana (Gal)**

Na Figura 23, é apresentada a curva de estabilidade térmica por DSC para a amostra do polissacarídeo de *Adenantha pavonina* L. Pela curva é possível observar que apenas uma transição endotérmica foi detectada, em 304,3 °C. Essa transição está relacionada com a decomposição do polímero.

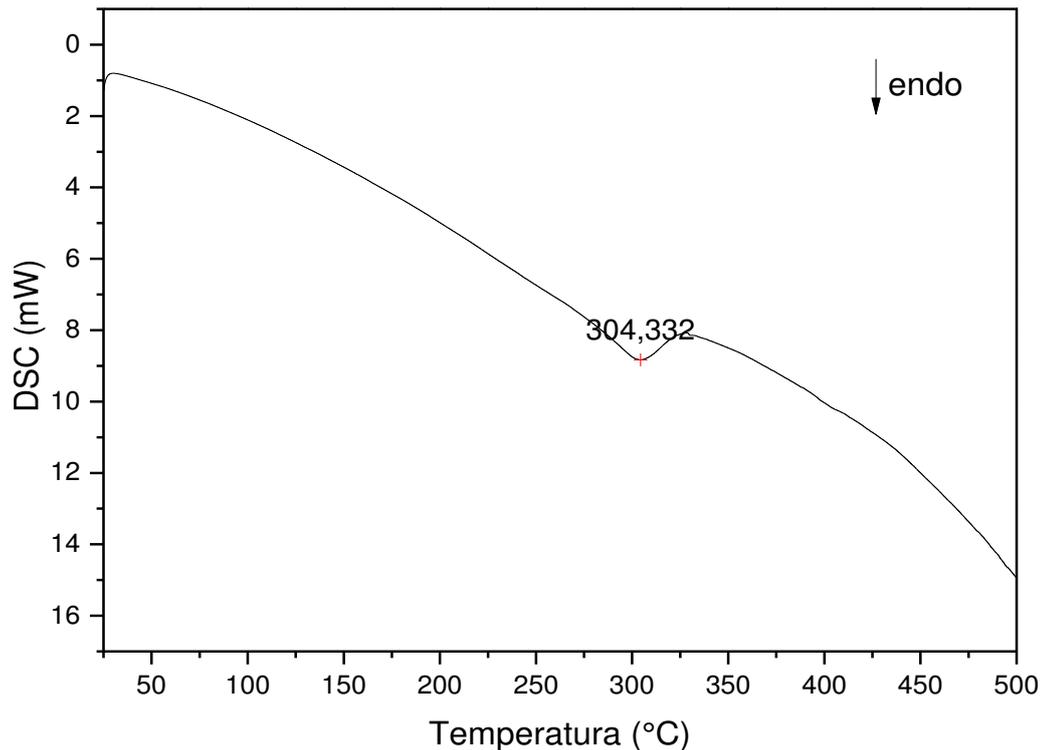


Figura 23. Curva DSC da Galactomanana (Gal).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante o tratamento endodôntico, a guta percha é plastificada sob condições apropriadas e controladas, evitando alterações permanentes e/ou mudanças nas suas propriedades químicas. O superaquecimento, cerca de 300 °C pode ocasionar a degradação da guta percha [167].

De acordo com os dados da análise térmica (TG, DTG e DSC) da HAp e Gal, observa-se que a hidroxiapatita é termicamente estável a temperaturas acima de 300 °C e a galactomanana é estável até a temperatura de 304 °C. Portanto, o uso de fonte de calor (até 300°C) para plastificar a guta percha não afetará as propriedades físico-químicas do material utilizado para a produção dos cimentos em estudo.

4.4.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A análise por espectroscopia na região do infravermelho permitiu identificar e classificar bandas vibracionais, características de grupos funcionais presentes na hidroxiapatita e galactomanana.

- **Hidroxiapatita (HAp)**

O espectro de FTIR, mostrado na Figura 24, corresponde à hidroxiapatita sintetizada pela mecanossíntese. O espectro apresenta bandas características de grupos fosfato, carbonatos e hidroxila. A banda de absorção na região de 608 cm^{-1} é referente ao modo de deformação (ν_4) P-O e em 567 cm^{-1} (ν_4) O-P-O. A banda em 1038 cm^{-1} refere-se ao modo (ν_3) P-O com estiramento fora do plano e um ombro em 962 cm^{-1} atribuída ao modo simétrico (ν_1) P-O-P [168].

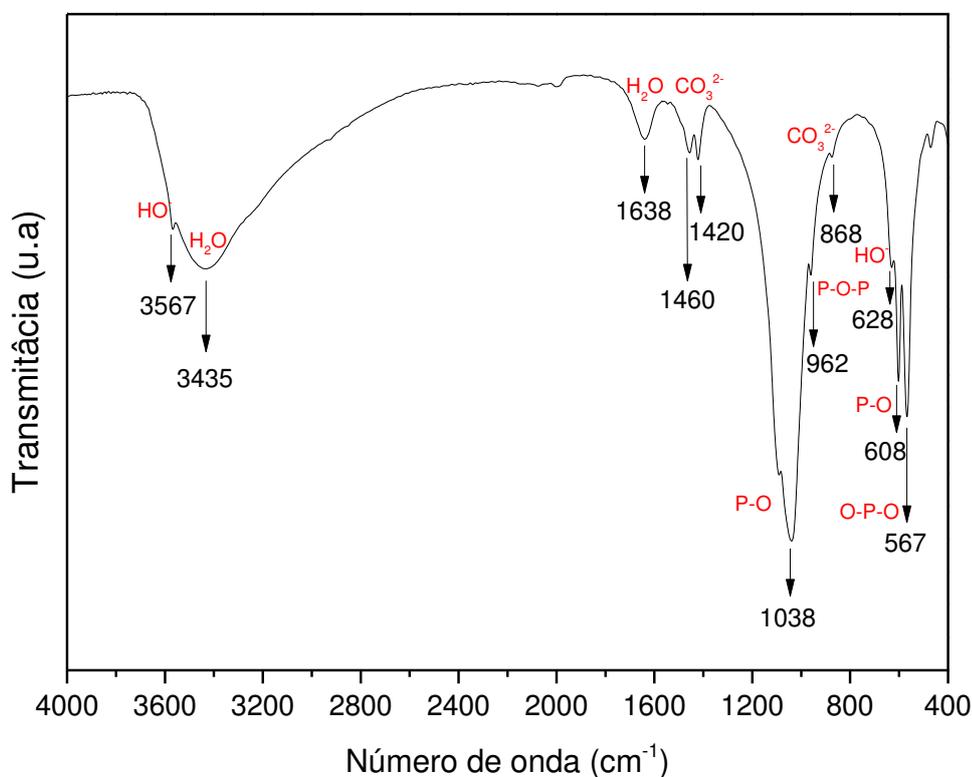


Figura 24. Espectro no infravermelho da Hidroxiapatita (HAp).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As bandas em 628 cm^{-1} e 3567 cm^{-1} são atribuídas à vibração “*bending*” e a vibração “*stretching*”, respectivamente. Associado à presença do íon hidroxila (OH^-) na rede da apatita. Esses resultados também foram observados nos estudos de Silva *et al.*, (2002) [122] e Mamani (2009) [169]. O espectro mostra ainda uma larga banda na faixa de $3528\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$ e uma banda estreita na região de 1638 cm^{-1} atribuídas à vibração OH^- em virtude da deformação da molécula de H_2O . As bandas em 1420 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e um ombro 868 cm^{-1}

são vibrações atribuídas aos grupos carbonatos (CO_3^{2-}) [122]. A Tabela 1 apresenta as absorções características no Infravermelho dos grupos funcionais presente na hidroxiapatita.

Tabela 1. Absorções características no Infravermelho dos grupos presente na Hidroxiapatita (HAp)

Grupo funcional	Tipo de vibração	Número de ondas (cm^{-1})
Íon fosfato (PO_4^{2-})	ν_{as} P-O-P	962
	ν_s P-O	1038
	ν_s O-P-O	567
	ν_s O-P	608
Íon Carbonato (CO_3^{2-})	ν_s C-O	1460-1420
	O-C=O	868
Íon hidróxido (OH)	δ O-H	628
	ν_s O-H	3567
	ν O-H (H_2O)	3528-3340
	δ O-H (H_2O)	1638

ν_s = deformação axial simétrico; ν_{as} = deformação axial assimétrica; δ = deformação angular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

- **Galactomanana (Gal)**

A Figura 25 mostra o espectro de FTIR da galactomanana extraída das sementes de *Adenanthera pavonina* L. O espectro apresenta uma banda forte e larga na região de 3600 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento vibracional do grupo OH⁻ da presença de água e álcoois [170]. Outra banda é observada na faixa de transmitância em 2920 cm^{-1} referente às vibrações simétricas e assimétricas do grupamento CH_2 [171].

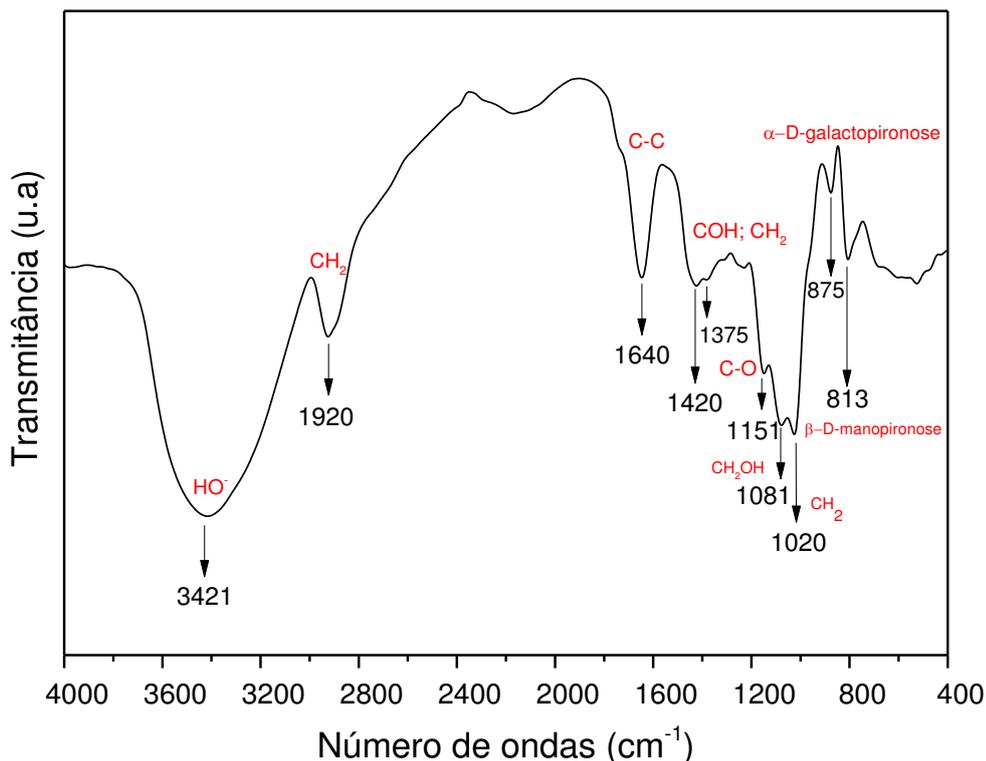


Figura 25. Espectro no infravermelho da Galactomanana (Gal).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O estiramento das conformações anoméricas das unidades de α -D-galactopironose e β -D-manopironose, pode ser observado nas bandas em 813 cm^{-1} e 875 cm^{-1} , respectivamente [172]. A banda em 1020 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento vibracional do grupo CH_2 , enquanto que a banda em 1081 cm^{-1} é devido ao estiramento do álcool primário CH_2OH presente na estrutura da galactomanana [171].

Observa-se ainda outra banda em 1151 cm^{-1} referente à ligação do módulo tensão angular vibracional $\delta(\text{C}-\text{O})$ devido ao anel de piranose [172]. As regiões entre 1375 e 1420 cm^{-1} é observada em virtude das deformações simétricas dos grupos COH e CH_2 . Enquanto, que a banda em 1640 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do anel de galactose e manose [171]. A Tabela 2 apresenta as absorções características no Infravermelho dos grupos funcionais presentes na galactomanana.

Tabela 2. Absorções características no Infravermelho dos grupos presente na Galactomanana (Gal)

Tipo de vibração	Número de ondas (cm⁻¹)
ν_s -CH ₂	2920
ρ -CH ₂	1020
α -D-galactopironose	813
β -D-manopironose	875
δ C-O	1151
ν_s COH	1420-1375
ν_s CH ₂ OH	1081
ν_s C-C	1640
ν_s O-H	3600-3200

ν_s = estiramento simétrico; ρ = deformação angular assimétrica no plano; δ = deformação angular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Caracterização dos Cimentos

4.5.1 Tempo de Presa

A Tabela 3 apresenta à média, o desvio padrão e o coeficiente de variância do tempo de presa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS, de acordo com a norma ISO 6876/2001 [10]. O tempo de presa de cada material mostrou diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

Tabela 3. Tempo de presa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média, desvio padrão e coeficiente de variância, $n = 3$. Os resultados mostraram diferença significativa entre si ($p < 0,05$))

Cimentos	Tempo de Presa (min)	Coeficiente de variância (%)
HAG	183,33 ± 5,77	3,14
HAGJET	143,33 ± 5,77	4,03
HAGLS	116,66 ± 5,77	4,94

Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo de presa dos cimentos endodônticos é clinicamente importante, pois ele sugere o intervalo de tempo disponível para a realização do tratamento após a preparação do cimento. Esse tempo não pode ser muito longo e nem muito curto, uma vez que, um prolongado tempo de presa pode danificar o comportamento clínico e favorecer a deterioração do cimento e, assim, beneficiar a penetração de agentes irritantes e liberação de prováveis produtos tóxicos. Por sua vez, um tempo muito curto pode não ser suficiente para o tratamento completo do canal radicular [173].

Observa-se pelos dados contidos na Tabela 3 que dentre os cimentos em estudo, o HAG ofereceu o maior tempo de presa (183,33 min), devido à ausência de um ativador na sua composição. Por sua vez, os cimentos HAGJET (143,33 min) e HAGLS (116,66 min) exibiram os menores tempos de presa, característica atribuída aos ativadores químicos presente nas amostras. Todavia, o tempo de presa do cimento HAGJET foi maior do que o cimento HAGLS em virtude da quantidade de água que foi utilizada para melhorar a homogeneização do material e pela presença do polímero metacrilato de metila, que favorece na absorção de água, aumentando, assim, o tempo de presa do cimento.

Ao comparar o tempo de presa dos cimentos HAG (183,33), HAGJET (143,33) e HAGLS (116,66) com alguns cimentos endodônticos comerciais, como: Endosequence BC[®] (162 min); MTA Fillapex[®] (150 min); AH PLUS[®] (690 min); ThermaSeal[®] (1380 min); GuttaFlow[®] (42 min); PCS[®] (1578 min) analisados por Zhou *et al.*, (2013) [174]. Observa-se, no geral, que os cimentos formados no presente estudo apresentam um menor tempo de presa, quando comparados com os cimentos endodônticos comerciais.

4.5.2 Método da Cavidade Ressonante

O tempo de presa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS foi confirmado pelo método da cavidade ressonante descrita na seção 3.3.5.

4.5.2.1 Cimento HAG

A Figura 26 mostra o espectro de frequência para a cavidade na faixa de 2,45 GHz em diferentes tempos. Pelo gráfico, observa-se a transmissão da cavidade, no vazio, com a amostra padrão (teflon) e com o cimento HAG.

Nota-se que a inserção do cimento na cavidade produz uma clara perturbação, refletindo no deslocamento do pico de ressonância para frequências mais baixas, devido à presença de água livre no material e, quanto maior for a quantidade de água presente no cimento, maior será a

perturbação no campo elétrico no interior da cavidade, pois dos componentes dos cimentos, a água, é a substância que possui a maior constante dielétrica ($\epsilon = 80$).

A água livre exibe uma relaxação na região das micro-ondas, conseqüentemente, reflete no componente imaginário da permissividade complexa, ϵ'' ; então, quanto maior for a quantidade de água presente no material, maior será a perturbação do campo elétrico no interior da cavidade ressonante [138]. Essa perturbação varia à medida que o cimento vai endurecendo, ou seja, à medida que a água vai saindo da amostra.

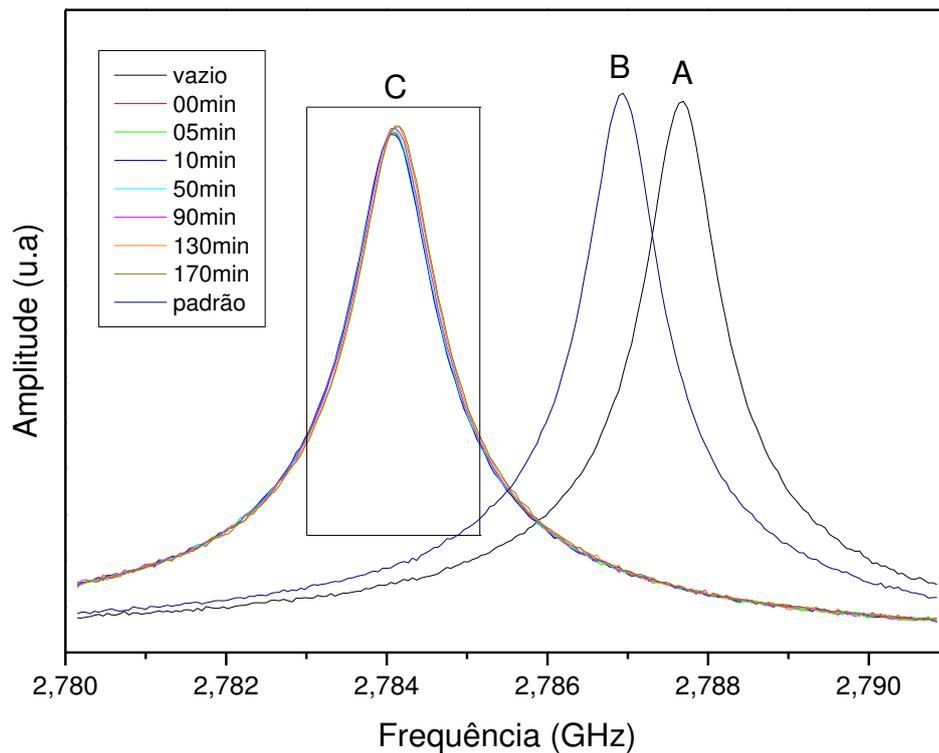


Figura 26. Transmissão da cavidade; (A) – Vazia; (B) – Padrão (teflon); (C) – Cimento HAG.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo de presa do cimento HAG medido através do método estabelecido pela norma ISO 6876/2001 foi de 183,33 minutos. Esse tempo não foi confirmado nessa técnica, pois os gráficos mostraram que em 170 minutos (Figura 27) não houve, praticamente, nenhum deslocamento dos picos para frequências mais altas, próximas à amostra padrão, indicando que a água livre presente no material estava desaparecendo, sugerindo o final do tempo de presa do cimento. Para uma observação mais clara da transmissão da cavidade do cimento HAG, foi realizada uma ampliação do gráfico, mostrado na Figura 27.

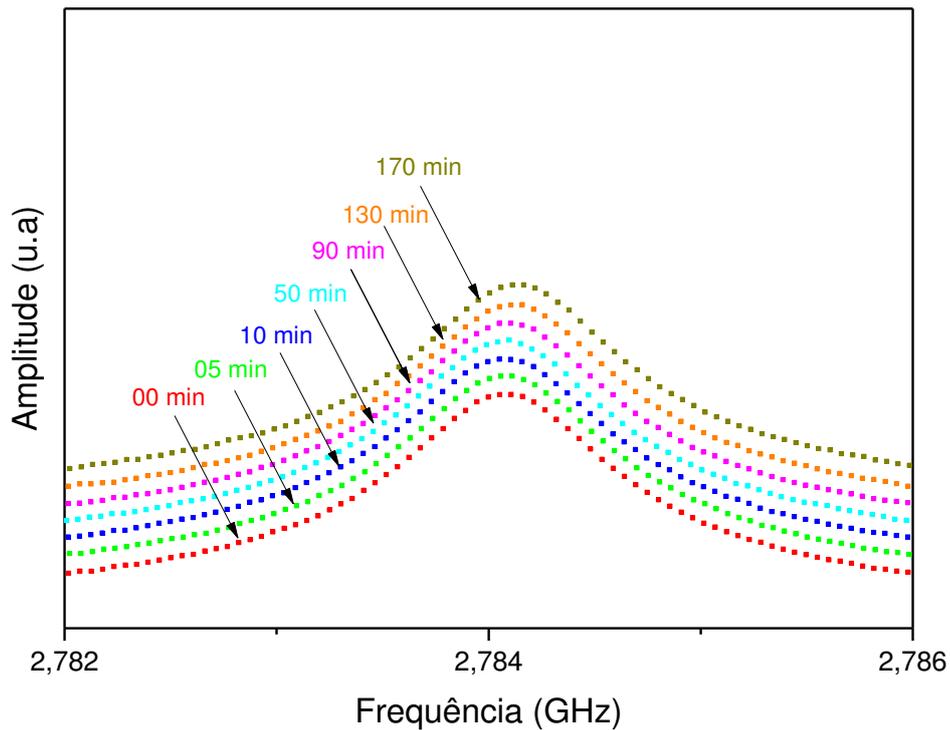


Figura 27. Transmissão da cavidade do cimento HAG ao longo do tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O método da cavidade ressonante apresenta maior precisão nos seus resultados, uma vez que, a perturbação no campo elétrico é ocasionada devido às propriedades dos componentes do cimento e, se torna cada vez menor com a diminuição da constante dielétrica, que diminui à medida que a quantidade de água diminui; enquanto que a metodologia proposta pela especificação ISO 6876/2001, realiza apenas uma análise superficial para determinar o tempo de presa do cimento, não sendo possível indicar se o material tomou presa por completo.

Outro evento a ser considerado nesse método é o fator de qualidade e a frequência central. Os cálculos foram obtidos através de um ajuste de uma curva lorentziana aos pontos experimentais adquiridos pelos picos de ressonância do cimento em cada intervalo de tempo. A Tabela 4 demonstra os valores dos fatores de qualidade e frequências centrais obtidos para o cimento HAG em diferentes intervalos de tempo.

Pelos dados da Tabela 4, é possível notar que o fator de qualidade (Q) aumenta à medida que o tempo de presa do cimento avança. Isso ocorre em virtude da diminuição da condutividade, provocando uma menor perturbação na cavidade ressonante. Indicando, portanto, que o cimento está endurecendo ao longo do tempo.

A frequência central (f) permanece constante ao longo do tempo, mudando apenas para a amostra padrão (teflon). Confirmando que o material com o decorrer do tempo ressoa praticamente na mesma frequência, sugerindo que em 170 minutos o cimento HAG não obteve por completo o final do tempo de presa. O índice 0 e l , representa a cavidade vazia e a cavidade com a amostra, respectivamente.

Tabela 4. Valores do fator de qualidade (Q), frequência central (f), adquiridos pelo ajuste da curva lorentziana dos tempos de presa do cimento HAG.

Cimento HAG	Q_l (10^3)	f_l (GHz)	Q_0 (10^3)	f_0 (GHz)
Vazio	-	-	1,928	2,7877
Padrão	1,947	2,7869	1,928	2,7877
00 min	1,677	2,7841	1,928	2,7877
05 min	1,684	2,7841	1,928	2,7877
10 min	1,685	2,7841	1,928	2,7877
50 min	1,688	2,7841	1,928	2,7877
90 min	1,691	2,7841	1,928	2,7877
130 min	1,705	2,7841	1,928	2,7877
170 min	1,709	2,7841	1,928	2,7877

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5.2.2 Cimento HAJET

A Figura 28 mostra uma perturbação provocada pela inserção do cimento HAGJET na cavidade ressonante, a partir da medição da transmissão da cavidade padrão (teflon) e vazia, resultando no deslocamento dos picos para menores frequências. A perturbação é ocasionada em virtude da presença de água livre na amostra. Observa-se, na Figura 28 com o decorrer do

tempo, ocorre o “estreitamento” das curvas e o deslocamento dos picos para frequências mais altas. Sugerindo, portanto, que o cimento está endurecendo.

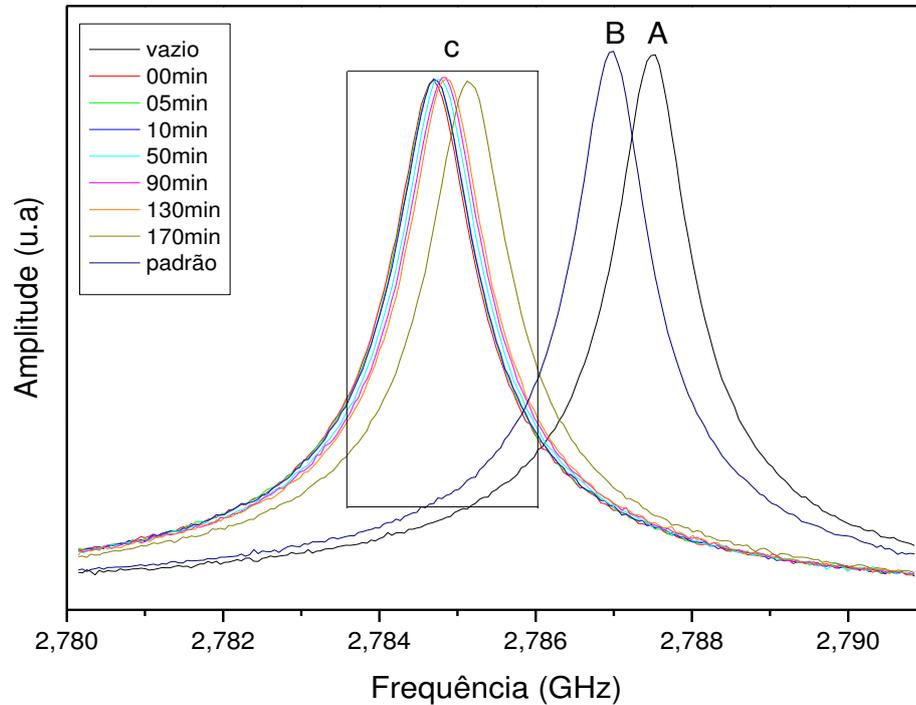


Figura 28. Transmissão da cavidade; (A) – Vazia; (B) – Padrão (teflon); (C) – Cimento HAGJET.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 29 mostra com mais clareza como a frequência de ressonância da cavidade é afetada pela inserção da amostra do cimento HAGJET. Na Figura 29, é possível verificar que a evolução do endurecimento do cimento diminui a condutividade do material, conseqüentemente, desloca os picos de ressonância para frequências mais altas, próximas à amostra padrão. A diminuição da constante dielétrica ocorre devido à diminuição da presença de água livre, como foi descrito na seção acima.

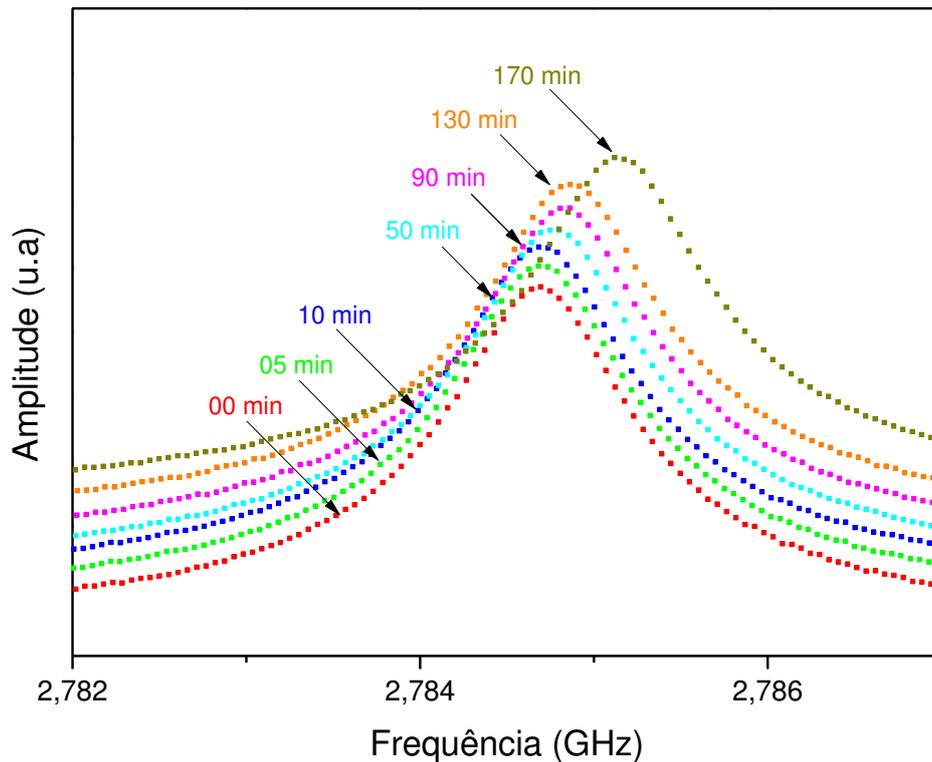


Figura 29. Transmissão da cavidade do cimento HAGJET ao longo do tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelo método da ISO verificou-se que o tempo de presa final do cimento HAGJET foi de 143,33 min. Esse tempo não foi confirmado nessa técnica, pois na Figura 29, observa-se que o tempo de presa do cimento HAGJET aparentemente se inicia aproximadamente entre 10 a 50 minutos. Isso ocorre devido à precisão do método da cavidade ressonante.

O fator de qualidade e a frequência central do cimento HAGJET foram obtidos através do ajuste lorentziano das curvas adquiridas em cada ponto experimental pelos picos de ressonância da amostra em cada intervalo de tempo, como mostra a Tabela 5.

Pelos dados da Tabela 5, observa-se que a frequência central do cimento HAGJET diminui nos primeiros minutos em virtude das propriedades do material e aumenta com o decorrer do tempo, chegando próximo à frequência central da cavidade padrão. O fator de qualidade também aumenta ao longo do tempo, pois a presença de água livre está diminuindo. Esses dois eventos confirmam o final do tempo de presa do cimento. Verifica-se ainda que o fator de qualidade e a frequência central da cavidade vazia e da amostra padrão permaneceram constantes ao longo do tempo.

Tabela 5. Valores do fator de qualidade (Q), frequência central (f), adquiridos pelo ajuste da curva lorentziana dos tempos de presa do cimento HAGJET.

Cimento HAGJET	Q_l (10^3)	f_l (GHz)	Q_0 (10^3)	f_0 (GHz)
Vazio	-	-	1,926	2,7877
Padrão	1,947	2,7869	1,918	2,7877
00 min	1,739	2,7847	1,926	2,7877
05 min	1,746	2,7847	1,926	2,7877
10 min	1,748	2,7847	1,926	2,7877
50 min	1,758	2,7848	1,926	2,7877
90 min	1,768	2,7848	1,926	2,7877
130 min	1,777	2,7848	1,926	2,7877
170 min	1,797	2,7851	1,926	2,7877

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5.2.3 Cimento HAGLS

Dado seguimento no estudo do tempo de presa dos cimentos pelo método da cavidade ressonante, na Figura 30 é mostrada a alteração da frequência com a inserção do cimento HAGLS, provocando uma perturbação do campo elétrico no interior da cavidade. É notório que nos primeiros minutos o deslocamento das curvas para regiões de mais baixa frequência não é tão significativo e os picos ressoam praticamente na mesma frequência da amostra padrão. No entanto, com o decorrer do tempo há um aumento na perturbação da cavidade deslocando os picos para regiões de baixa frequência. Essa análise é observada com mais clareza na Figura 31.

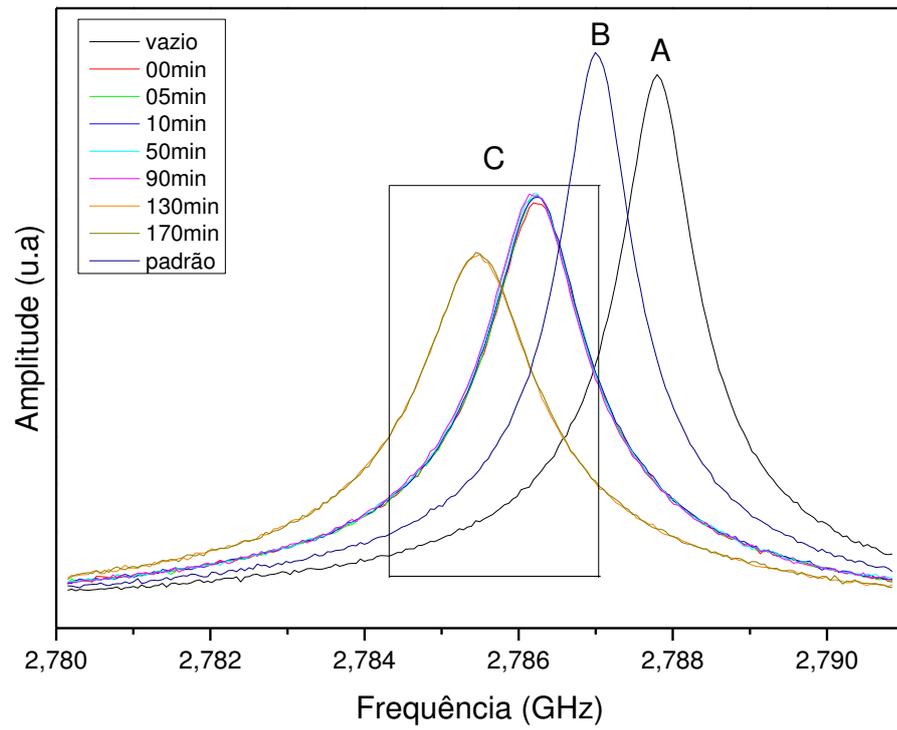


Figura 30. Transmissão da cavidade; (A) – Vazia; (B) – Padrão (teflon); (C) – Cimento HAGLS.
Fonte: Elaborada pelo autor.

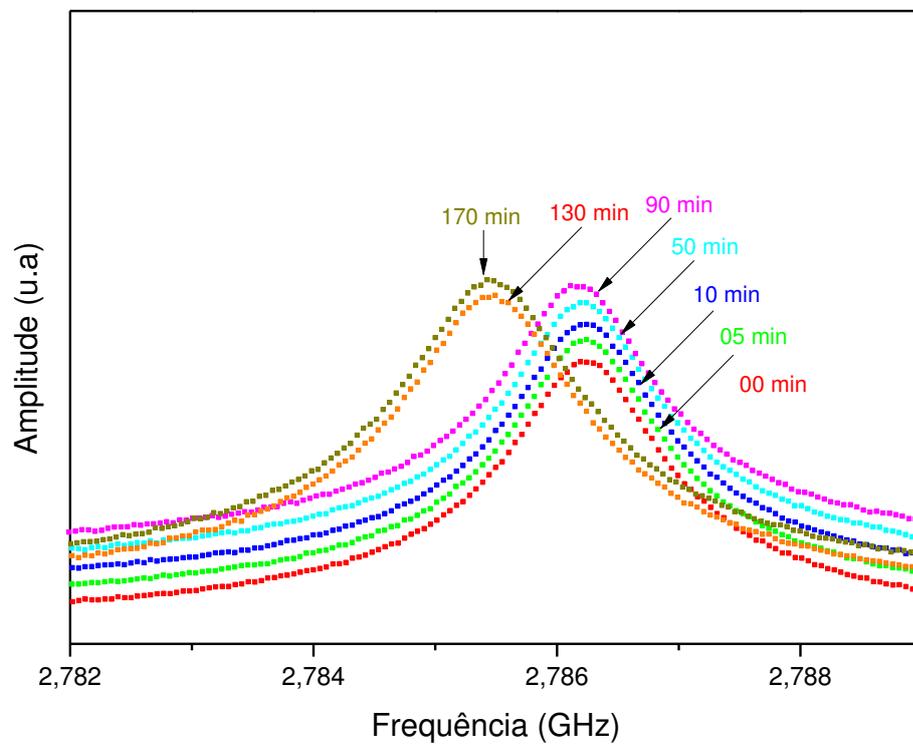


Figura 31. Transmissão da cavidade do cimento HAGLS ao longo do tempo de presa.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como já foi descrito, a presença da água livre afeta o deslocamento das curvas para regiões de altas frequências com o endurecimento do material. Observa-se que, quando a água presente na amostra não é uma água livre, o inverso acontece, ou seja, a água ligada estruturalmente ao material desloca as curvas para regiões de baixas frequências com a evolução do endurecimento do cimento. Além disso, observa-se na Figura 31 que o final do tempo de presa foi em 170 minutos, pois nenhuma variação na frequência da cavidade foi observada após esse tempo.

O fator de qualidade e a frequência central do cimento HAGLS foram obtidos através do ajuste lorentziano das curvas adquiridas em cada ponto experimental dos picos de ressonância da amostra em cada intervalo de tempo, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Valores do fator de qualidade (Q), frequência central (f), adquiridos pelo ajuste da curva lorentziana dos tempos de presa do cimento HAGLS.

Cimento HAGLS	Q_l (10^3)	f_l (GHz)	Q_0 (10^3)	f_0 (GHz)
Vazio	-	-	1,876	2,7878
Padrão	1,933	2,787	1,876	2,7878
00 min	1,512	2,7862	1,876	2,7878
05 min	1,522	2,7862	1,876	2,7878
10 min	1,513	2,7862	1,876	2,7878
50 min	1,524	2,7862	1,876	2,7878
90 min	1,523	2,7862	1,876	2,7878
130 min	1,318	2,7854	1,876	2,7878
170 min	1,318	2,7855	1,876	2,7878

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos dados obtidos na Tabela 6 verifica-se que a frequência central do cimento HAGLS nos primeiros 90 minutos ressoa praticamente na mesma frequência da cavidade

padrão (teflon) e a partir de 90 minutos a frequência central da amostra se afasta da frequência padrão, como foi descrito no tópico acima. O fator de qualidade também diminuiu ao longo do tempo, indicando o alargamento das curvas e o deslocamento para regiões de baixas frequências com o final do tempo de presa, devido à presença da água estrutural na amostra.

4.5.3 Teste de Escoamento

O estudo do escoamento dos cimentos endodônticos é de grande interesse clínico, uma vez que sua finalidade no tratamento do canal radicular consiste em preencher os espaços existentes entre os cones de guta-percha e as paredes dentárias. Portanto, os cimentos devem ter a capacidade de fluir para os espaços não ocupados pelo material sólido, proporcionando o selamento do sistema dos canais radiculares [175]. Entretanto, esse escoamento não pode ser excessivo, para não haver a possibilidade de extravasamento do material na região periapical [176].

Durante a realização do teste de escoamento dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS pela norma ISO 6876/2001 [10], verificou-se uma constante uniformidade dos discos comprimidos, não sendo necessária nenhuma repetição de acordo com a padronização no início do experimento. A média e o desvio padrão do escoamento dos cimentos em estudo, representado pela média dos diâmetros (mm) dos discos formados após a remoção do peso, estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7. Diâmetros menores e maiores (mm) dos círculos obtidos e o escoamento (mm) dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média e desvio padrão, n = 3. Os resultados mostraram que não há diferença significativa entre si (p < 0,05).

Cimentos	Menor diâmetro (mm)	Maior diâmetro (mm)	Escoamento (mm)
HAG	25,50 ± 1,22	26,50 ± 1,16	26,00 ± 0,71
HAGJET	23,75 ± 0,18	24,61 ± 0,38	24,13 ± 0,54
HAGLS	25,04 ± 1,36	25,63 ± 1,80	25,35 ± 0,43

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos dados obtidos foi possível notar que todos os cimentos apresentaram valores de escoamento acima do recomendado pela norma ISO 6876/2001 [10], assinalando que, nos

testes de escoamento, as médias dos discos obtidos devem ter pelo menos 20 mm de diâmetro. Os escoamentos dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS não mostraram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

A capacidade de penetração dos cimentos nos sistemas do canal radicular depende, ainda, do tamanho da partícula, tempo de presa, temperatura, taxa de cisalhamento, taxa de inserção e diâmetro interno dos canais [177]. Embora não tenha ocorrido diferença significativa entre os valores de escoamento dos cimentos analisados, o HAGJET apresentou o menor escoamento devido à presença do ativador na sua composição, gerando contração no material no decorrer da presa do cimento.

4.5.4 Solubilidade

Dentre as diversas propriedades físicas dos cimentos endodônticos, a solubilidade tem uma importância fundamental, pois a elevada solubilidade e a desintegração dos cimentos propiciam o aparecimento de sítios vazios no interior do material obturado, beneficiando à infiltração de fluidos teciduais e comprometendo a vedação e o selamento do sistema de canais radiculares [178]. Portanto, esses materiais devem ser insolúveis ou apresentarem baixa solubilidade em contato com fluidos orgânicos [179],

Pela norma ISO 6876/2001 [10], a solubilidade de um cimento endodôntico é calculada em porcentagem e não pode exceder a 3% em massa e o corpo de prova não deve apresentar sinais de desintegração. A Tabela 8 demonstra os valores da variação percentual da massa e a solubilidade de cada material.

Os valores obtidos (Tabela 8) correspondem aos resultados da diferença entre a massa final e a massa inicial da placa de Petri ($m_f - m_i$), expressos em porcentagem. Foram encontradas diferenças significativas entre os cimentos HAG e HAGLS, e cimentos HAGJET e HAGLS. Não se observou diferença significativa entre os cimentos HAG e HAGJET ($p < 0,05$).

Tabela 8. Variação da massa (g) e a solubilidade (%) cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média e desvio padrão, n = 3. Os resultados mostraram que há diferença significativa entre si ($p < 0,05$))

Cimentos	Massa Inicial	Massa Final	Perda de Massa	Solubilidade (%)
HAG	0,5790	0,5362	0,0428	4,28 ± 0,96
HAGJET	0,5454	0,4977	0,0477	4,77 ± 0,50
HAGLS	0,7962	0,7699	0,0263	2,63 ± 0,15

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que os cimentos HAG e HAGJET apresentaram solubilidade superior à permitida pela norma ISO ($\leq 3\%$). Apenas o cimento HAGLS se mostrou em concordância com a norma. A alta solubilidade dos cimentos HAG e HAGJET pode ser atribuída ao volume de água utilizado na preparação do material, uma vez que, quanto maior a quantidade de água no material maior será a sua solubilidade.

A presença do polímero pode também influenciar na perda de massa, pois eles têm a capacidade de gerar processos de adsorção e de dispersão no sistema água/cimento, favorecendo a exposição do material para reações com a água [180]. Além da Gal, o cimento HAGJET apresenta outro polímero em sua composição, o metacrilato de metila. Deste modo, contribuiu para o aumento da solubilidade na presença do solvente.

O cimento HAGLS demonstrou o menor valor de solubilidade, estando de acordo com a especificação ISO ($\leq 3\%$). Isso ocorreu, pois a única quantidade de água utilizada para homogeneização do material foi a quantidade presente na composição do catalisador comercial LS. Além disso, o cimento HAGLS apresenta somente um polímero na sua composição, a galactomanana. Esses fatores foram essenciais para a diminuição da solubilidade do material na presença do solvente.

Os cimentos HAG e HAGJET exibiram solubilidade maior que o permitido pela norma ISO 6876/2001, entretanto, alguns cimentos endodônticos comerciais, tais como: iRoot SP[®] (20,64%), MTA Fillapex[®] (14,89%) e Sealapex[®] (5,65%) analisados por Borges *et al.*, (2012) [181] apresentaram elevadas taxas de solubilidade. Assim, ao comparar a solubilidade desses cimentos com o material que foi formado, observa-se que os cimentos HAG e HAGJET apresentaram menor solubilidade, mesmo não estando dentro da especificação da ISO 6876/2001.

4.5.5 Grau de Intumescimento – GI

O aumento no volume de um material quando imerso em um determinado solvente é denominado de intumescimento [182]. A absorção de água pode ter efeitos benéficos sobre as propriedades dos cimentos endodônticos, pois pode favorecer a expansão do material, promovendo uma adequada vedação. Entretanto, a absorção excessiva de água pode causar a formação de microfissura, deterioração do material e diminuição das propriedades físicas/mecânicas [183].

O teste do grau de intumescimento foi realizado nos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS para verificar a quantidade de solvente que os mesmos podem absorver. A Figura 32 mostra a dependência do grau de intumescimento com o intervalo de tempo de imersão para cada cimento formado. Não houve diferença significativa na absorção de água entre os cimentos HAG e HAGJET ($p < 0,05$).

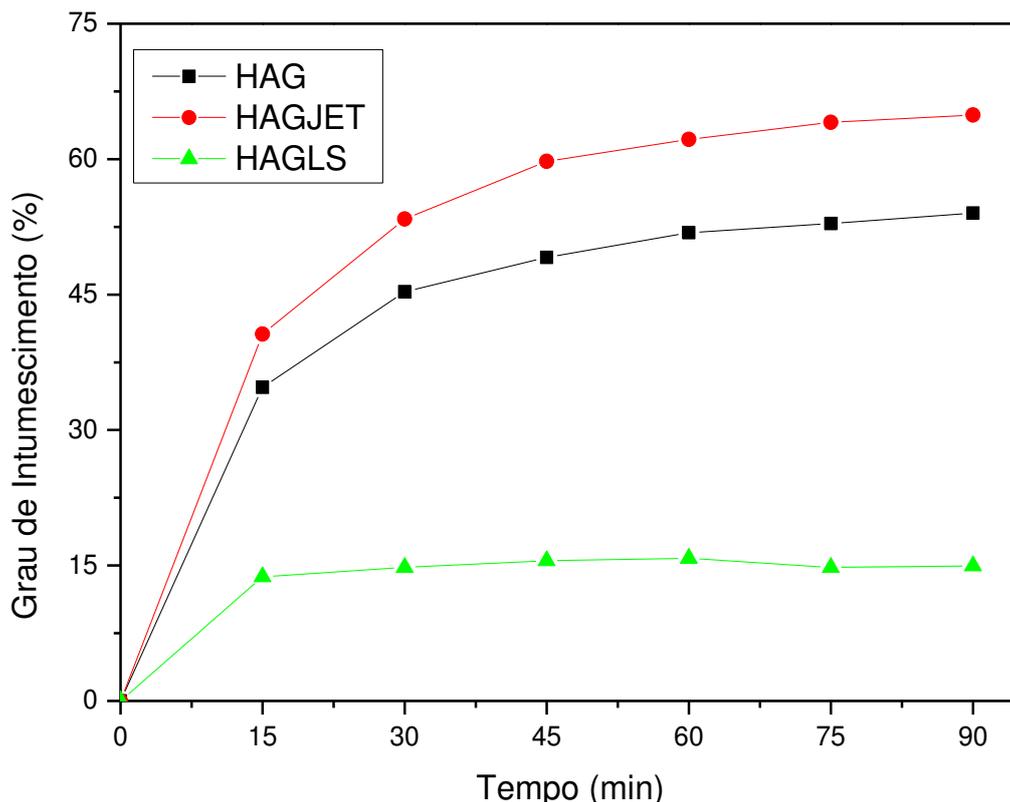


Figura 32. Intumescimento do cimento HAG, HAGJET e HAGLS em função do tempo de imersão em água.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas *GI* versus tempo (min) mostraram que no início (0 a aproximadamente 15 minutos) o processo de intumescimento ocorre rapidamente e passa a ser mais lento à medida que o tempo de imersão aumenta, indicando que as amostras estão próximas de atingirem o

equilíbrio. Dos cimentos analisados o HAG e o HAGJET apresentaram a maior absorção de água, enquanto que o HAGLS apresentou menor absorção. O cimento HAGJET apresentou o maior grau de intumescimento em virtude das propriedades dos constituintes desse material, pois além da presença da galactomanana, outro polímero foi utilizado, o monômero metacrilato de metila.

A galactomanana exibe uma estrutura de unidades glicosídicas, geralmente, três grupos hidroxilas, na qual formam pontes de hidrogênio com moléculas de água, que aprisionam essas moléculas e, deste modo, favorece a hidratação do polissacarídeo [184]. O metacrilato de metila apresenta características hidrofílicas atribuídas à presença de unidades polares em suas cadeias poliméricas [185], assim, beneficia o aumento da absorção de água.

O cimento HAGLS demonstrou uma menor absorção de água. Essa baixa absorção pode ser atribuída à presença do catalisador comercial LS que não apresenta uma quantidade excessiva de grupo hidrofílicos na sua composição, com exceção da água. A absorção de água pode favorecer a expansão do material melhorando a capacidade de vedação dos cimentos em estudo [60]. Entretanto, uma absorção excessiva pode diminuir as propriedades mecânicas do material, tais como modo de elasticidade, rendimento nas forças e na capacidade do mecanismo de deformação [186].

4.5.6 Microdureza Vickers

Para se alcançar um bom desempenho nas restaurações com cimentos endodônticos [187], esses materiais devem possuir uma alta dureza superficial, pois a diminuição no valor da microdureza pode indicar a degradação superficial do cimento, assim, contribuir para o acúmulo da placa bacteriana [188].

A Tabela 9 apresenta os valores de dureza Vickers, expresso em megapascal (MPa) dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS. Os valores de microdureza dos cimentos mostraram diferença significativa entre si ($p < 0,05$). Como foi discutido na seção 4.5.5 o cimento HAGJET apresentou maior absorção de água. Consequentemente, foi o material que apresentou o valor de menor dureza (Tabela 7). Provavelmente, isso ocorreu devido à presença de compostos hidrofílicos, tais como metacrilato de metila, galactomanana e água, visto que, a excessiva absorção de água pode diminuir as propriedades mecânicas dos cimentos. Além disso, pode mudar sua estabilidade dimensional [186].

Tabela 9. Valores da dureza Vickers, com carga de 50 gf, expresso em MPa dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS (média e desvio padrão, n = 3. Os resultados mostraram diferença significativa entre si (p < 0,05)

Cimentos	Microdureza (MPa)
HAG	325,6 ± 0,21
HAGJET	203,0 ± 0,36
HAGLS	470,7 ± 0,45

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor de maior dureza foi encontrado para o cimento HAGLS. Esse fenômeno pode ser atribuído pela sua capacidade de absorver menos água e pelas propriedades do catalisador comercial LS, que apresenta uma menor competência para absorver água. Favoreceu, assim, na integridade da propriedade mecânica do material.

4.5.7 Morfologia dos Cimentos HAG, HAGJET e HAGLS

A morfologia dos cimentos foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 33-35 mostram as micrografias dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS, respectivamente, com fator de ampliação de 20000X.

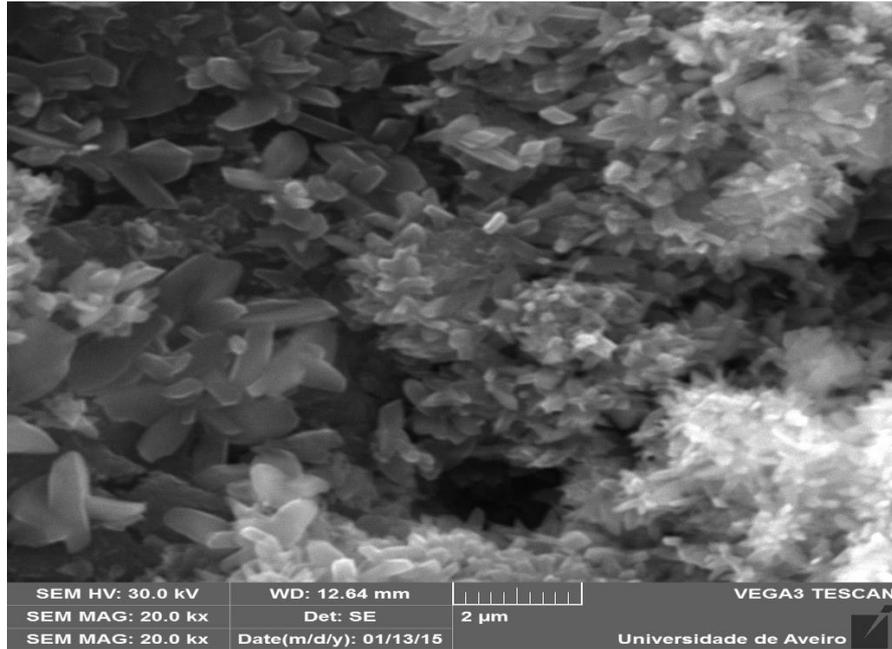


Figura 33. Micrografia do cimento HAG com fator de ampliação 20000X.

Fonte: Elaborada pelo autor.

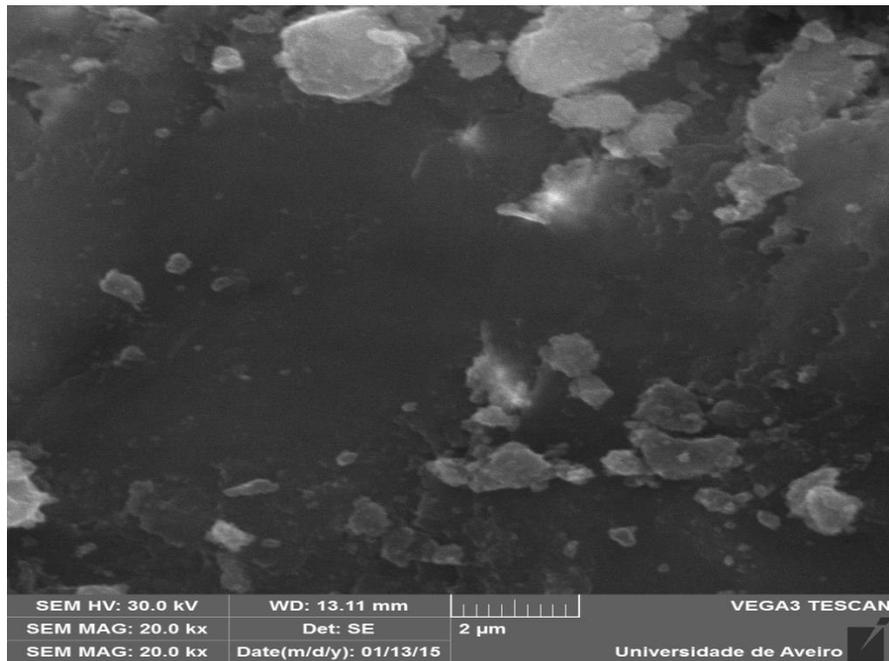


Figura 34. Micrografia do cimento HAGJET com fator de ampliação 20000X.

Fonte: Elaborada pelo autor.

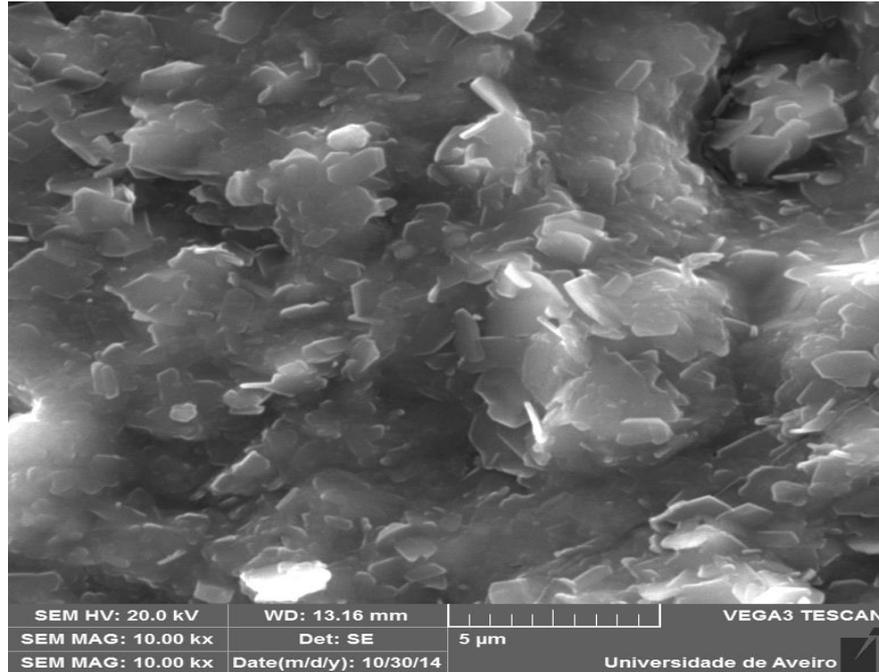


Figura 35. Micrografia do cimento HAGLS com fator de ampliação 20000X.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A micrografia do cimento HAG, Figura 33, mostra uma superfície rugosa e grãos com aspectos facetados e agulhados. A Figura 34 revela que o cimento HAGJET apresenta uma superfície mais lisa e uma menor rugosidade. Enquanto que a micrografia do cimento HAGLS, Figura 35, mostrou uma superfície rugosa com partículas na forma de placas, formando agregados entre si. A rugosidade dos cimentos pode ser atribuída à mudança no tamanho médio das partículas e/ou pelo processo de produção dos cimentos.

A rugosidade pode fornecer uma melhor adesão do cimento com as paredes dentárias. No entanto, um cimento com uma superfície excessivamente rugosa pode levar a uma maior área de superfície e, assim, contribuir para o acúmulo de bactérias [189].

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A preparação dos cimentos HAG, HAGJET e HAGLS teve como componente principal a hidroxiapatita, biocerâmica sintética, e um polímero natural, a galactomanana extraída das sementes de *Adenantha pavonina* L. Constatou-se que os cimentos formados apresentaram uma boa miscibilidade entre seus constituintes.

A técnica utilizada para síntese da HAp mostrou-se satisfatória, pois é um método barato, não necessita de fusão dos componentes e o material produzido apresenta excelente cristalinidade, confirmado pela difração de raios-X.

Pelo DRX foi possível verificar que todos os picos associados à fase da HAp estavam presentes. O caráter amorfo da Gal também foi verificado pela mesma técnica. Essa característica pode auxiliar na reabsorção do cimento, caso seja necessário.

Pelas análises térmicas foi possível verificar a estabilidade da hidroxiapatita e a decomposição da galactomanana em temperaturas acima de 300 °C. As medidas de espectroscopia infravermelho mostraram bandas de absorção características da hidroxiapatita e da galactomanana.

O tempo de presa dos cimentos (HAG, HAGJET e HAGLS) determinado pela ISO 6876/2001 mostraram que os cimentos apresentaram bom tempo de presa. Esse tempo foi confirmado pelo método da cavidade ressonante. Ambos os testes comprovaram que o maior tempo de presa foi a do cimento HAG devido à ausência do ativador na sua composição.

Pelos dados do escoamento, constatou-se que os cimentos se enquadram nas designações da norma ISO 6876/2001 recomendada para cimentos endodônticos. Entretanto os resultados da solubilidade comprovaram que apenas o cimento HAGLS condiz com a norma ISO 6876/2001.

O cimento HAGLS apresentou menor absorção de água e maior valor de dureza. Por sua vez, o HAG e HAGJET absorveram a maior quantidade de água e demonstraram menor dureza devido à elevada absorção do solvente.

Pelas micrografias foi possível verificar que os cimentos HAG e HAGLS apresentam superfície rugosa, podendo, assim, melhorar a adesão entre o cimento e as paredes dentárias. As micrografias revelaram ainda, que todos os cimentos mostraram coalescência entre suas partículas.

Pelos resultados, os cimentos (HAG, HAGJET e HAGLS) formados de maneira economicamente viável, confirmam suas possibilidades de uso na Endodontia. Embora, os

cimentos não tenham sido submetidos aos testes de radiopacidade e análise bacteriostática “*in vitro*” e “*in vivo*”.

A principal inovação dos cimentos formados no presente estudo, em relação aos materiais similares existentes; foi à presença da hidroxiapatita, componente principal do esmalte e da dentina associada com a galactomanana, extraída das sementes de *Adenantha pavonina* L. A Gal é um polímero natural de fácil obtenção e de grande abundância na natureza. O polímero teve a função de agir como um ligante e impedir a dispersão do material na presença de fluidos.

6 PERSPECTIVAS

- Estudar a cinética dos catalisadores comerciais JET e LS nos cimentos HAGJET e HAGLS;
- Caracterizar e estudar outras propriedades dos cimentos em estudo: avaliação da liberação de íons de cálcio, pH, mudança dimensional e radiopacidade;
- Analisar *in vitro* e *in vivo* a biocompatibilidade e a adesão dos cimentos na estrutura dentária.

7 REFERÊNCIAS

- [1]. CUNHA, E. M. S. *História da odontologia no Brasil*. 2. ed. Rio de Janeiro; Científica; 1952: Guanabara, 2001.
- [2]. MEDEIROS, U. V. *Fundamentos de Odontologia do Trabalho*. 1. ed. São Paulo: Grupo Editorial Nacional/Livraria Editora Santos, v. 1, p. 409, 2011.
- [3]. BARROS, C. M. B. **Avaliação do selamento apical em retrobturação através do MTA incorporado com diferentes veículos e materiais**. Dissertação (mestrado). Universidade Potiguar, 2008.
- [4]. CANDEIRO, G. T. M.; CORREIA, F. C.; DUARTE M. A. H.; RIBEIRO-SIQUERIA, D. C.; GAVINI, G. Evaluation of Radiopacity, pH, Release of Calcium Ions and Flow a Bioceramic Root Canal Sealer. **J. Endod**, v. 38, p. 842-47, 2012.
- [5]. SANTOS, M. H.; OLIVEIRA, M. O.; SOUZA, L. P. F.; MANSUR, S. H.; VASCONCELOS, W. L. Syntesis control and characterization of dydroxyapatite prepared by wet precipitation process. **Materials Research**, v. 7, p. 625-630, 2004.
- [6]. ROSSATO, J. H. H.; CAMARATTA, R.; VOLKEMER, T. M. Síntese e avaliação das propriedades bactericidas de hidroxapatita nanométrica parcialmente substituídos com íons de prata. **Disciplinarum Scientia**, v. 15, p. 75-85, 2014.
- [7]. DELFINO, C. S.; RIBEIRO, C.; VIEIRA, G. F.; BRESSIAN, A. H. A.; TURBINOP, M. L. Use of new materials for pulp capping (hydroxyapatite - HAp and tricalcium phosphate - β -TCP). **Ceramics**, v. 56, p. 381-388, 2010.
- [8]. WEINAND, W. R. **Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e a sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis**. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.
- [9]. SUMATHI, S.A., R.R. Release behaviour of drugs from Tamarind Seed Polysaccharide tablets. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, v. 5, p. 12-18, 2002.
- [10]. ISO-6876. Dental Root Canal Sealing Materials. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization; 2001.
- [11]. Willian, D. F. *Definitions in biomaterials*. 1. ed. New York: Elsever, 1987.
- [12]. SILVER, F.; DOILLON, C. Biocompatibility interations and implantable materials. **New York: VCR**, v.1, p. 306, 1989.

- [13]. GIL, M. H; FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. **Química** **100**, p.72-74, 2006.
- [14]. DOROZHKIN, S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates. **Biomaterials**, v. 31, p. 1465-85, 2010.
- [15]. COELHO, W. T.G.; FERNANDES, J. M.; VIEIRA, R.S.; THURMER, M. B.; DOS SANTOS, L.A.; SANTOS, L.A Effect on mechanical strength of tricalcium phosphate cement by additions of sodium alginate. **Materials Science**, v. 727, p. 1181-1186, 2012.
- [16]. VEIGA, L. G. **Biomateriais Poliméricos**. TCC (monografia). Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. Sorocaba, 2011.
- [17]. CHIAPASCO, M. R. E. **Cirurgia pré-implante nas atrofia dos maxilares: reabilitação oral com prótese implantossuportada para casos complexos**. São Paulo: Ed Santos. Cap. 3, p. 131-62, 2007.
- [18]. ALMEIDA F. E.; ASSIS, C. M.; VERCIK, L. O.; GUASTALDI, A. C. Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-cp modificada Por aspersão térmica, **Química Nova**, v. 30, p. 1-10, 2007.
- [19]. TAGA, E. M. Biomateriais para uso em clínica médico-odontológico. **Revista Brasileira de Cirurgia e Implantodontia**, v. 3, p. 59-69, 1996.
- [20]. KAYAIGA, R.; MILLER, W. V.; GUDINO, M. D. L. Tissue transplant transmitted infections. **Transfusion**, v. 31, p. 277-284, 1991
- [21]. STEVES, M. M. Biomaterials for bone tissue engineering: review. **Materials**, v. 5, p. 18-25, 2008.
- [22]. PIRES, G. **Biomateriais Derivados de quitosana e hidroxiapatita com potencial para preenchimento ósseo**. Tese (doutorado). Departamento de Química Inorgânica. Instituto de Química. Campinas, 2010.
- [23]. AOKI, H. Hydroxyapatite of great promise for biomaterials. **Osaka University Knowledge Archive**, v. 17, p. 107-112, 1998.
- [24]. MACHADO, J. **Desenvolvimento de cimento ósseo de fosfato de cálcio como suporte para o crescimento de tecidos**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2007.
- [25]. CAMILO, C. C. **Escafolds para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânicas e in vitro**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Carlos. São Paulo 2006.
- [26]. CARVALHO, P. S. P.; ROSA, A. L.; BASSI, A. P. F.; PEREIRA, L. A. V. D. Biomateriais aplicado a implantodontia. **Revista Implantinews**, v. 7, p. 56-65, 2010.

- [27]. MUSTER, D: *Biomateriaux et biomateriels en chirurgie osseuse et dentaire (2^a partie)*. *Encyclopédie Médico-Chirurgicale - Stomatologie*, Paris: Editions Techniques, v. 22, p. 2-26, 1993.
- [28]. HARDIN, C. K. Banked bone. *Otolaryngol. Clin North Am*, v. 27, p. 911-25, 1994.
- [29]. NOVAES Jr, A. B. *Biomateriais em regeneração*. In: Rielson C; Elenice G, Periodontia, cirurgia para implantes, cirurgia e anestesiologia. 1. ed. São Paulo: Ed Artes Médicas, v.5. p.453-72, 2002.
- [30]. ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; Mansur, H. S. *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*. In: JANSEN, W. C.; GIOVANNINI, J. F. G.; NEVES, A. D.; SEGURA, M. E. C. Biomateriais em odontologia. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 1. ed, p. 457-478, 2006.
- [31]. NIINOMI, M.; NAKAI, M. HIEDA, J. Development of new mettalic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, v. 8, p. 3888-3903, 2012.
- [32]. PARK, J. B.; LAKES, R. S. *Biomaterials: an introduction*. Springer, New York, 2007.
- [33]. HANAWA, T. Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro. *Science and Tecnology*, v. 3, p. 289-95, 2002.
- [34]. CHE, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering*, v. 87, p. 1-57, 2015.
- [35]. ABUKAWA, H. The engineering of craniofacial tissues in the laboratory: A review of scaffolds and implant coatings. *Dental Clinics of North American*, v. 50, p. 205-216, 2006.
- [36]. KAWACHI, E. Y. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, n. 23, p. 518-522, 2000.
- [37]. CUNHA, M. A. *Síntese e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada obtidos por aspersão de solução em chama*. Escola de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- [38]. KRIEGER, *Biocerâmica*, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- [39]. LEGEROS, R. Z. Properties of Osteoconduction Biomaterials. Calcium Phosphates. *Clin Ortho Res*, v. 395, p. 81-98, 2002.
- [40]. DALOPICULA, S. S.; VIDIGAL Jr, G. M. CONZ, M. B.; CARDOSO, E. S. Características físico-químicas dos biomateriais utilizados em enxertos ósseos. Uma revisão crítica. *Implantnews*, v. 3, p. 487-91, 2006.
- [41]. TERRA, J.; DOURADO, E. R.; EON, J. G.; ELLIS, D. E.; GONZALES, G.; ROSSI, A. M. The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, p. 568-577, 2009.

- [42]. SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico odontológica**. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.
- [43]. KOOPS, F. A. **síntese de hidroxiapatita reforçada com alumina obtida através de aspersão de solução por chama**. TCC (graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.
- [44]. CARVALHO, E. V. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Federal do Ceará, 2013
- [45]. WENECK, L. T. **Enxerto em seio maxilar com hidroxiapatita e PRP**. TCC (monografia). Centro de Pós-Graduação da Academia de Odontologia, Rio de Janeiro, 2007.
- [46]. C. C. SILVA; FILHO, F. P. SOMBRA, A. S. B.; ROSA, J. L. V.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Study of structural and photoluminescent properties of $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$. **J. Fluoresc**, v. 18, p. 253-259, 2008.
- [47]. LEGEROS, R. Z.; BLEIWAS, C.; RETINO, M.; ROHANIZADEH, R.; LEGEROS, J. P. Zinco effect on the in vitro formation of calcium phosphates: relevance to clinical inhibition of calculus formation. **Am J Dent**, v. 12, p. 65-71, 1999.
- [48]. RAYNAULD, S.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLANT, D.; LAVAL, J. P. Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffractometry. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, p 355-366, 2001.
- [49]. MA, X.; ELLIS, D. E. Initial stages of hydration and Zn substitution/occupation on hydroxyapatite (0 0 0 1) surfaces. **Biomaterials**, v. 29, p. 257-265, 2008.
- [50]. MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro, 1999.
- [51]. VALENTE, M.G. **Síntese da hidroxiapatita e sua aplicação com biomaterial**. Tese (doutorado). Autarquia Associada da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.
- [52]. C.C. SILVA.; PINEHIRO, A. G.; MIRANDA, M. A. R.; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 553-558, 2003.
- [53]. OSAKA, A; MIURA, Y.; TAKEUCHI, K.; ASADA M.; TAKAHASHI, K. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.2, p. 51-55, 1991.
- [54]. HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction An Introduction to Bioceramics. (Advanced series in bioceramics, 1). Florida: Hench and Wilson, **World Scientific Publishing Co.**, v. 1, 1993.

- [55]. LEGEROS, R. Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. **Monography in Oral Science**, v. 15, p. 1-201, 1991.
- [56]. VAZ, G. J. **Propriedades das biocerâmicas porosas de fosfato de cálcio obtidas com matérias primas de origem orgânica e inorgânica**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto. Belo Horizonte, 2007.
- [57]. STEVES, M. M.; GEORGE, J. H. Exploring and Engineering the cell Surface Interface. **Review, Materials and Biology, SCIENCE**, v. 310, p. 1135-1138, 2005.
- [58]. CHEN, L.; YU, Q.; WANG, Y.; LI, HAO. BisGMA/TEGMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers. **Dental Materials**, v. 27, p. 1187-1195, 2011.
- [59]. DOMINGO, C.; ARCÍS, R. W.; OSORIO, E.; FANOVICH, M. A.; RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R.; TOLEDANO, M. Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials. **Dental Materials**, v. 19, p. 478-486, 2003.
- [60]. VITTI, R. P.; PRATI, C. SINHORETI, M. A. C.; ZANCHI, C. H.; SILVA, M. G. S.; OGLIARI, F. A.; PIVA, E.; GANDOLFI, M. G. Chemical–physical properties of experimental rootcanal sealers based on butyl ethylene glycoldisalicylate and MTA. **Dental Materials**, v. 29, p. 1287-1294, 2013.
- [61]. TSCHOPPE, P.; ZANDIM, D. L.; MARTUS, P.; KIELBASSA, A. M. Enamel and dentine remineralization by nano-hydroxyapatite toothpastes. **Journal of Dentistry**, v. 39, p. 430-437, 2011.
- [62]. SHOJAI, M. S.; ATAI, M.; NODEHI, A.; KHANLAR, L. N. Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: synthesis and application. **Dental Materials**, v. 26, p. 471-482, 2010.
- [63]. ALMEIDA, J. F. S. L. **Preparação e caracterização de hidrogéis para aplicações biomédicas**. Tese (doutorado). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Coimbra, 2010.
- [64]. CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos Polímeros**. 1º Edição. Editora Líber, São Paulo, Brasil. (2002)
- [65]. SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. **Conhecendo materiais poliméricos**. Instituto de Ciências exata e da terra. Universidade Federal do Mato Grosso. Mato Grosso, 2003.
- [66]. BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, L. A. R. Polímeros bioabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 13-21, 2005.
- [67]. SUNH, H, Recent advances in biomaterials. **Yonsei Medical Journal**, v. 39, p. 87-86, 1988.

- [68]. SRIDHAR, T. M.; MUDALI, K., M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316 L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2337-2359, 2003.
- [69]. MATSUI, M.; MUNARO, M.; AKCELRUD, L. C.; Chitin/polyurethane blends: a thermal and morphological study. **Polymer**, v. 59, p. 1090-1098, 2010.
- [70]. SIONKAWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterial: review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1254-1276, 2001.
- [71]. ABUKAWA, H. The engineering of craniofacial tissues in the laboratory: A review of scaffolds and implant coatings. **Dental Clinics of North American**, v. 50, p. 205-216, 2006.
- [72]. KAPLAN, D. L. **Introduction to Biopolymers from renewable resources**. In: *Biopolymers from renewable resources*, Springer-Verlag, p. 1-29, 1998.
- [73]. HAYASKSI, T. Biodegradable Polymers for Biomedical Uses. **Polymer Science**, v.19, p. 663-702, 1994.
- [74]. AMARAL, I. F.; BARBOSA, M. A.; BARRIAS, C. C.; CAVALHEIRO, J.; FERRAZ M. P.; GRANJA, P. L.; LOPES M. A.; MARTINS M. C. L.; MONTEIRO F. J.; RIBEIRO C. C.; SANTOS, J. D.; SOUSA, S. R.; QUEIROZ, A. C. *Biomateriais. In: Biotecnologia*. **Lidel**, p. 377-397, 2003.
- [75]. GONZALES, R. A. **Plant cell culture: a practical approach**. Oxford University Press, 1994.
- [76]. CUNHA, P. L. R. Polissacarídeos da biodiversidade Brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 3, p. 649-660, 2009.
- [77]. BUCKERIDGE, M. S.; DIETRICH, S. M. C.; LIMA, D. U. Galactomannans as the reserve carbohydrate in legume seeds. **Developments in Crop Science**, v. 26, p. 283-316, 2000.
- [78]. SALVAGGIO, M. O. **Galactomanana de sementes de espécies Brasileiras: otimização da extração, caracterização físico-químico e por espalhamento de luz**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências – Bioquímica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
- [79]. FERREIRA, A. L. **Propriedades Vibracionais de Polissacarídeos Naturais**. Dissertação (mestrado). Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.
- [80]. DAKIA, P.A.; BLECKER, C.; ROBERT, C.; WATHLET, B.; PAQUOT, M. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 807-818, 2008.
- [81]. CERQUEIRA, M. A.; PINHEIRO, A. C.; SOUSA, B. W.; LIMA, A. M. P.; RIBEIRO, C.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, J. A.; MOREIRA, R. A.; COIMBRA, M. A.; GONÇALVES, M. P.; VICENTE, A. A. Extraction, purification and characterization of

galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, 408-414, 2009.

[82]. LEITNER, S. C. S. **Estudo de polissacarídeos da semente de *Sthyphnodendron barbatiman* (barbatimão)**. Dissertação (mestrado). Departamento de Bioquímica do Centro de Ciências Biológicas da universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1991.

[83]. MATOS, F. C. **Caracterização físico-química de galactomananas de *Adenantha pavonina* (Carolina) e *Delonix regia* (Flambuoyant) reticuladas com trimetafosfato de sódio**. Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em Ciências Farmacêuticas. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, São Paulo 2008.

[84]. MAHAMMAD, S.; COMFORT, D. A.; Robert, M. K.; KHUAN, S. A. Rheological properties of guar galactomannan solutions during hydrolysis with galatomannans and alfa-galactosidade enzyme mixtures. **Biomacromoleculares**, v. 8, p. 949-956, 2007.

[85]. LEWIS, G. P. B. D.; SCHRIRE, B. A.; MACKINDER, J. M. L. Legumes of the world. **Kew Scientist**, v. 28, p. 1-8, 2005.

[86]. MCCLEARY, B.V.; DEA, I.C.M.; WINDUST, J.; COOKE, D. Interaction properties of D-galactose-depleted guar galactomannan samples. **Carbohydrate Polymers**, v. 4, p. 253-270, 1984.

[87]. ALVES, R. C. **Caracterização de gomas extraídas de seis tipos de sementes de leguminosas**. Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

[88]. TAVARES, R. O. **Galactomanana de *Adenantha pavonina* L. Aplicação para o isolamento de lectinas galactose-específicas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

[89]. MACÊDO, A. A. M.; SOMBRA, A. S. B.; MAZZETTO, S. E.; C. C. SILVA. Influence of the polysaccharide galactomannan on the dielectrical characterization of hydroxyapatite ceramic. **Composites**, v. 44, p. 95-99, 2013.

[90]. LUCYSZYN, N. **Galactomananas: novas fontes do biopolímero e aplicações na indústria alimentícia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

[91]. MUJAHID, M.; SIDDIQUI, H. H.; HUSSAIN, A.; HUSSAIN, D. M. Hepatoprotective effects of *Adenantha pavonina* (Linn.) against anti-tubercular drugs-induced hepatotoxicity in rats. **Pharmacognosy Journal**, v. 5, p. 286-290, 2013.

[92]. KHARE, C. P. *Indian Medicinal Plants – An illustred dictional*. Berlin: Springer-Verlag: p. 601, 2007.

[93]. HOMES F. N. *A dictionary of useful everyday plants and their common names*. **Cambridge University Press**: p. 15, 1974.

- [94]. ASHBY, M. F. Criteria for selection the components of composites. **Acta Metall**, v. 41, p. 1313-1335, 1993.
- [95]. CALLISTER, W. D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**/William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch: tradução Sergio Murilo Stamile Soares; revisão técnica José Roberto Moraes d'Almeida. – [Reimpr.]. – Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [96]. CUPERTINO, L. F. **Modelagem do módulo de young em nanocompósitos através de inteligência computacional**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2009.
- [97]. VIEIRA, G. F.; CAROLI, A.; GAROFALO, J. C.; MATSON, E. **Escultura Dental Com o Auxílio do Método geométrico** - Revisão Anatômica. 4. ed. Ribeirão Preto: Ad-Tech Comunicações, v. 1, p. 91, 2004.
- [98]. FIGÚM, M. E.; GARINO, R. R. **Anatomia odontológica funcional y aplicada**. Buenos Aires: El Ateneo, 1980.
- [99]. NEVES, J. B. Otimização da estética. **Implantodontia Oral**, v. 3, p. 35-55, 2001.
- [100]. E'GUES, M. A. M. **Compósito de colágeno com silicato e hidroxiapatita como material para endodontia**. Dissertação (mestrado). Programa Pós-Graduação Interunidades em Bioengenharia. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.
- [101]. FELSZEGHY, S. Type X collagen in human enamel development: a possible role in mineralization. **Acta Odontol Scand**, v. 58, p. 171-176, 2000.
- [102]. SAAD, K.; CREMA, V. O.; REIS, L. C. Influência da Melatonina sobre a emodelação do Osso Alveolar em Ratos Submetidos a Tratamento Ortodôntico. In: 24 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica e 2ª Reunião da Federação Latinoamericana/IADR, 2007, **Atibaia. Brazilian Oral Research**. São Paulo: SBPqO, v. 21. p. 228-228, 2007.
- [103]. TEN CATE, A. R. **Histologia Bucal, Desenvolvimento, Estrutura e Função**. 5. ed., Rio de Janeiro, 2001.
- [104]. SCHMIDT, I. I. F. **Estudo das propriedades dos diferentes cimentos endodônticos**. TCC (monografia). Pós-graduação da Faculdade Ingá-UNINGÀ. Passo Fundo, 2008.
- [105]. NOORT, R. V. **Introdução aos materiais dentários**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010.
- [106]. MAIA, M. O. N. **Comportamento térmico de cones de guta-percha**. Dissertação (mestrado). Faculdade de Odontologia, Universidade Estácio de Sá. Rio de Janeiro, 2009.
- [107]. BARBOSA, S. V. **Terapêutica endodôntica**. São Paulo: Santos, 1999.
- [108]. HOLLAND, R.; SOUZA, V.; RUSSO, M. C. Mineral trioxide aggregate repair of lateral root perforations. **Journal of Endodontics**, v. 27, p. 281-284, 2001.

- [109]. SAAD, A. Y.; EGYPT, C. Calcium hydroxide and apexogenesis. **Oral Surgery**, v. 66, p. 499-501, 1988.
- [110]. MORSE, D. R.; LARNIE, J. O.; YESILOY, C. Apexification: review of the literature. **Quintessence International**, v. 21, p. 589-598, 1990.
- [111]. BLANCO, M. A. **Avaliação da incorporação de nanopartículas de quitosana ao cimento endodôntico AH PLUS™**. Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.
- [112]. BARTHEL, C. R.; ZIMMER, S.; WUSSOGK, R.; ROULET, J. F. Long-Term bacterial leakage along obturated roots restored with temporary and adhesive fillings. **J Endod. Sep**; v, 27, p.559-62. 2001.
- [113]. LOPES H.; P. E SIQUEIRA JR., *Endodontia biologia e técnica*. 3ª ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2010.
- [114]. SIQUEIRA JR, J.; RÔÇAS, I. N.; LOPES, H. P. Materiais Obturadores. **Endodontia – Biologia e Técnica**, p. 427-450, 1999.
- [115]. ERIKSEN, H. M. ORSTAVIK, D.; KEREKES, K. Healing of apical periodontitis after endodontic treatment using three different root canal sealers. **Endod Dent Traumatol**. v, 4, p. 114-117, 1988.
- [116]. GUTAMANN, J. L.; WITHERSPOON, D. E. **Obturação do Sistema de canais radiculares limpo e modelado**. In: COHEN, S.; BURNS, R. C. Caminhos da polpa. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 7. Ed, p.234-341. 2009.
- [117]. HENSTON, J. Root Canal Sealers & its Role in Successful Endodontics – A Review. **Annals of Dental Research**, v. 2, p. 68-78, 2012.
- [118]. DESAI, S.; CHANDLER, N. Calcium Hydroxide-Based Root Canal Sealers: A Review. **Journal of Endodontics**, v. 35, p. 475-480, 2009.
- [119]. BERNARDES R; CAMPELO, A. A.; JUNIOR, D. S. S.; PEREIRA, L. O.; DUARTE, M. A. H.; MORAES, I. G.; BRAMANTE, C. M. Evaluations of the Flow Rate of 3 Endodontic sealers: Sealer 26, H Plus, and MTA Obtura. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontics**, v, 109, p. 47-49, 2010.
- [120]. MACÊDO, A. A. M. **Estudo de Biopolímeros para Modificação da Porosidade durante à Sinterização da Hidroxiapatita**. Tese (Doutorado) Programa de pós-graduação em biotecnologia (RENORBIO). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- [121]. SOARES, C. E. A. **Caracterização Estrutural e Potencial da Galactomanana de *Adenantha pavonina* L. como a matéria prima para produção de filmes comestíveis bioativos**. Tese (doutorado). Universidade federal do Ceará. Fortaleza, Fortaleza, 2009.
- [122]. C.C. SILVA; THOMAZIN, A. G.; PINEHIRO, A. G.; LANCIOTTI JR, F.; SASAKI, J. M.; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Optical properties of hydroxyapatite obtained by

mechanical alloying. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 63, p. 1745-1757, 2002.

[123]. C. C SILVA; PINHEIRO, A. G.; MIRANDA, M. A.; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 553-558, 2003.

[124]. C.C. SILVA; GRAÇA, M. P. F.; SOMBRA, A. S. B.; VALENTE, M. A. Structural and electrical study of calcium phosphate obtained by a microwave radiation assisted procedure. **Physica B**, v. 404, p. 1503-1508, 2009.

[125]. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[126]. C.C. SILVA; ROCHA, H. H. B.; FREIRE, F. B. A.; SANTOS, M. R. P.; SABOIA, K. D. A.; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Hydroxyapatite screen-printed thick films: optical and electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 260-268, 2005.

[127]. WENDLANT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley and Sons, 2. ed., 1986.

[128]. MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 1ª ed. São Paulo: Editora, 2002.

[129]. AQUINO, F. M.; MELO, D. M. A.; PIMENTEL, P. M.; BRAGA, R. M.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A. E.; COSTA, A. F. Characterization and thermal behavior of PrMO₃ (M=Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatina. **Materials Research**, v. 47, p. 2605-2609, 2012.

[130]. SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora: Unesp, São Paulo, 1995.

[131]. HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. TCC (graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

[132]. PAIVA, D. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. CA: Cengage Learning, 2009.

[133]. VEDACIT. **Manual Técnico**. 5ª Edição, 2005. Disponível em www.vedacit.com.br/ Acesso em: setembro-outubro 2014.

[134]. MUNIZ, M. V. **A influência dos aditivos aceleradores e retardadores de pega sobre a pasta de cimento Portland**. TCC (graduação). Engenharia Civil, Universidade Federal de Feira de Santana. Feira de Santana, 2008.

[135]. SEGRE, N. C.; JOEKES, I. Use of tire rubber particles as addition to cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1421-1425, 2000.

[136]. MONTGOMERY, C. G. **Principles of microwave circuits**. Dover Publications Inc., New York, 1965.

- [137]. DEVESA, S. M. **Propriedades eléctricas de polímeros para aplicações industriais na banda das micro-ondas**. Dissertação (mestrado). Departamento de Física. Aveiro, 2004.
- [138]. REIS, M. F. S. **Estudo da presa do cimento por medidas eléctricas**. Dissertação (mestrado). Departamento de Física. Universidade de Aveiro. Aveiro, 2007.
- [139]. COSTA, L. M. C. M. **Propriedades eléctricas de vidros com alguns iões de terras raras**. Tese (doutorado). Departamento de Física. Universidade de Física. Aveiro. 1995.
- [140]. GROSSMAN, L. I. Physical properties of root canal cements. **J Endod**, v. 2, p. 166-75, 1976.
- [141]. SOUZA, S. F. C. Cimentos resinosos endodônticos: selamento apical, aspectos micromorfológicos, características físicas e resistência de união à dentina. Tese (doutorado). Programa de pós-graduação em Odontologia. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- [142]. BILLMEYER, I. R. F. *Textbook of polymer Science*. New York, Interscience, 1984.
- [143]. IZÁK, P.; HOVORKA, S.; BARTOVSKÝ, T.; BARTOVSKÀ, L.; CRESPO, J. G. Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids, **Journal of Membrane Science**, v. 296, p. 131-138, 2007.
- [144]. RATNER, B. D. An introduction to materials in medicine. **Biomaterials science**, p. 494. 1996.
- [145]. CHEN, R. H. Development of N,O-(Carboxymethyl)chitosan/collagen matrixes as a wound dressing. **Biomacromolecules**, v.7, p.1058-1064, 2004.
- [146]. CAMPOS, M. G. N.; GROSSO, C. R. F.; CÁDENAS, G.; MEI, L. H. I. Effects of neutralization process on preparation and characterization of chitosan membranes for wound dressing. **Macromolecular Symposium**, v.229, p.253-257, 2005.
- [147]. ZHANG, Y.; HUANG, X.; DUAN, B.; WU, L.; LI, S.; YUAN, X. Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes. **Colloid. and Polym. Sci.**, v. 285, p .855-863, 2007.
- [148]. CHIAVERINI, V. *Tecnologia Mecânica – Estrutura e propriedades das ligas metálicas*. 2ª. Ed. São Paulo – Ed. Pearson Education do Brasil, 1986.
- [149]. **American Society for Metals** – Metals Handbook: v, 8 – Mechanical Testing and Evaluation, 9 ed. Ohio: Metals Park, 2000.
- [150]. BERTOL, H. C. **Determinação de critérios para aceitação de medições de dureza realizadas com durômetros portáteis em regiões de soldas**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgicas e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

- [151]. DEDAVID, B. A. GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: amostras poliméricas, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [152]. ARAUJO, T. S.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S.; CRUZ, P. D. A. S. Production and characterization of pure and Cr³⁺ doped hydroxyapatite for biomedical applications as fluorescent probes. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2236-2243, 2007.
- [153]. MANSUR, H. S.; PEREIRA, M.; ORÉFICE, R. cap. 7 – Técnica de caracterização de materiais. In: Rodrigo Oréfice, Herman Mansur; Marioalda Pereira (org.). **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. 1ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora Cultura Médica, v.1, p. 185-236, 2005.
- [154]. OLIVEIRA, A. P.; MOTISUKE, M.; BEPPU, M. M.; ZAVAGLIA, C. A. C.; HIGA, O.; RODAS, A. Cimentos de fosfato de cálcio contendo solução de quitosana a diferentes pHs. **Anais... 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA BIOMÉDICA**. p. 255–258. 2008.
- [155]. SANTOS JR, A. R.; BARBANTI, S. H.; DUEK, E. A. R.; DOLDER, H.; WADA, R. S.; WADA, M. L. F. Vero cell growth and differentiation on poly(L-lactic acid) membranes of different pore diameters. **Artificial Organs**, v. 25, p. 7-13, 2001.
- [156]. C.C. SILVA; SOMBRA, A. S. Raman spectroscopy measurements of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1031-1033, 2004.
- [157]. SAXTON, C.A. – Arch. – **Oral Biol.**, v. 13, p. 243-246, 1968.
- [158]. MOTTA, L. M. **Obtenção e caracterização de Biomateriais compósitos de quitina/hidroxiapatita**. Dissertação (mestrado). Instituto de Macromoléculas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [159]. ANUSAVICE, K. J. **Materiais Dentários**. 10ª Ed. São Paulo: Guanabara Koogan Editora, 2002.
- [160]. COHEN S. E HARGREAVES K., N. **Caminhos da polpa**. 9ª ed. Rio de Janeiro, 2007.
- [161]. FERRAZ, M. P.; MONTEIRO, F. J.; MANUEL, M. Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies. **J. Applied Biomaterials & Biomechanics.**, v. 2, p. 74-80, 2004.
- [162]. XU, J. L.; KHOR, K. A.; DONG, Z. L.; GO, Y. W.; KAMAR, R.; CHEANG, P. Hydroxyapatite powders produced in a radio frequency (rf) thermal plasma. **Materials Science and Engineering**, v. 374, p. 101-108, 2004.
- [163]. VENDRUSCOLO, C. W.; ANDREAZZ, I. F.; GANTER, J. L. M. S.; FERRERO, C.; BRESOLIN, T. M. B. Xanthan and Galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 296, p. 1-11, 2005.

- [164]. LEGEROS, R. Z., Calcium phosphate in oral biology and medicine. **Monographs in oral Science**, v. 15, p. 1-20, 1991.
- [165]. GOUVEIA, D. S.; COUTINHO, A. C. S.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Effect of Mg²⁺ addition during HA nanoparticles synthesis using ultrasonic irradiation. **Key Engineering Materials**, v. 361-63, p. 203-206, 2008.
- [166]. TORABINEJAD, M.; HONG, C.; MCDONALD F.; PITT, F. T. R. Physical and chemical properties of a new root-end filling materials. **J Endod.**, v. 21, p. 349-53, 1995.
- [167]. FERREIRA, C. M.; GURGEL FILHO, E. D.; SILVA Jr, J. B. A.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A.; GOMES, B. P. F. A.; SOUSA FILHO, F. J. Brazilian gutta-percha points. Parte II: thermal properties. **Braz Oral Res**, v. 21, p. 29-34, 2007.
- [168]. FILHO, F.; NOGUEIRA, R.; GRACA, M.; VALENTE, M.; SOMBRA, A.; SILVA, C.; Filho, F. P. Structural and mechanical study of the sintering effect in hydroxyapatite doped with iron oxide. **Physica. B, Condensed Matter**, v. 403, p. 3826-3829, 2008.
- [169]. MAMANI, J. B. **Estruturas e propriedades de nanopartículas preparadas via Sol-Gel**. Tese (doutorado) Instituto de Física – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- [170]. YUEN, S. N.; CHOI, S. M.; PHILLIPS, D. L.; MA, C. Y. Raman and FTIR spectroscopy study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1091–1098, 2009.
- [171]. WANG, J. SOMASUNDARAN, P. Study of galactomannose interaction with solids using AFM, IR and allied techniques. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 373- 383, 2007.
- [172]. FIGUEIRÓ, D.S.; GÓES J.C.; MOREIRA, R.A.; SOMBRA A. S. B. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan – collagen films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 313-320, 2004.
- [173]. ALLAN, N. A.; WALTON, R. E.; SHAFFER, M. Setting time for endodontic sealers under clinical usage and in vitro conditions. **J Endod**, v. 27, p.421-423, 2001.
- [174]. ZHOU, H.; SHEN, Y.; ZHENG, W. LI LI; ZHENG, Y.; HAAPASALO, M. Physical properties of 5 root canal sealers. **Basic Research-Technology- JOE**, v 39, n. 10, 2013.
- [175]. SIQUEIRA JR., J., FAVIERI, A., GAHYVA, S. M. Antimicrobial activity and flow rate of newer and established root canal sealers, **Journal of Endodontics**, v. 26, n. 5, pp. 274-277, 2000.
- [176]. ALMEIDA, J. F. A.; GOMES, B. P. F. A.; FERRAZ, C. C. R. Filling of artificial lateral canals and microleakage and flow of five endodontic sealers, **International Endodontic Journal**, v. 40, p. 692-699, 2007.
- [177]. ØRSTAVIK D. Materials used for root canal obturation: technical, biological and clinical testing. **Endod Topics**, v.12, p. 25–38, 2005.

- [178]. SCELZA, M. F. Z.; SCELZA, P.; COSTA, R. F.; CÂMARA, A. Estudo Comparativo das propriedades de escoamento, solubilização e desintegração de alguns cimentos endodônticos. **Pesq Bras Odontoped Integr.**, v. 6, p. 243-247, 2006.
- [179]. SCHÄFER, E.; ZANDBIGLARI, T. Solubility of root-canal sealers in water and artificial saliva. **Int, Endod. J.**, v. 36, p. 660-669, 2009.
- [180]. ZHANG, W.; LI, Z.; PENG, B. Assessment of a new root canal sealer's apical sealing ability. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.**, v. 107, p. e79-82, 2009.
- [181]. BORGES, R. P.; SOUSA-NETO, M. D.; Versiani, M. A. Changes in the surface of four calcium silicate-containing endodontic materials and an epoxy resin-based sealer after a solubility test. **Int Endod J**, v. 45, p. 419–28, 2012.
- [182]. MEI, L.H.I.; LEITE, R.C.; Felisberti, M.I. Hidrogéis de poli(álcool vinílico): caracterização do grau de intumescimento e de reticulação para aplicação em liberacao controlada de drogas, **III Congresso Brasileiro de Polimeros**, 269-272, 1995.
- [183]. SIDERIDOU I, TSERKI V, PAPANASTASIOU G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylates-based dental resins. **Biomaterials**, v. 24, p. 1381–7, 2003.
- [184]. ALVES, R. C. **Caracterização de gomas extraídas de seis tipos de sementes de leguminosas**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.
- [185]. KÜÇÜK, I.; KUYULU, A.; OKAY, O. Effect of diluents on the porous structure of crosslinked poly(methylmethacrylate) beads. **Polymer Bulletin**, v. 4, p. 511, 1995.
- [186]. HASHIMOTO, T. M.; WADGAONKAR B.; SVIZERO N.; CARVALHO, R. M, Yiu C, et al. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. **Biomaterials**, v. 26, p.6449–59, 2005.
- [187]. NEMA N.; VILCHEZ B.; LAFUENTE, J. D. Effect of polishing method on surface microhardness of composit. **J Dent Res.**, v. 79, 2000.
- [188]. BASTING T.; SERRA M. C.; RODRIGUES JR. In situ microhardness evaluation of glass-ionomer/composite resin hybrid materials at different post-irradiation times. **J Oral Rehabil.**, v. 29, n. 1, p. 1187-95, 2002.
- [189]. MOUROUZIS P, KOULAOUZIDOU EA, VASSILIADIS L, HELVATJOGLU-ANTONIADES M. Effects of sonic scalling on the surfasse roughness of restorative materials. **J Or Sci**, v. 51, p. 607-14, 2009.

8 APÊNDICE A

- **Publicação Internacional**

Título: Preparation and characterization of cement-based hydroxyapatite and galactomannan extracted from *Adenantha pavonina* L. seeds.

Autores: Aquino, L. R. C.; A. A. M. Macêdo; M. P. F. Graça; M. A. Valente; C.C. Silva.

Título da Revista: Elsevier Editorial System (tm) for Dental Materials.

Submetido: 11 de abril de 2015.

- **Patente Submetida**

Título: Cimento à base de Hidroxiapatita e Galactomanana (*Adenantha pavonina* L.).

Autores: Aquino, L. R. C.; Souza, E. V. O.; A. A. M. Macêdo; C.C. Silva.

- **Conferência Internacional**

Título: Evaluation of swelling material based on hydroxyapatite for biomedical area.

Autores: Aquino, L. R. C.; A. A. M. Macêdo; C.C. Silva.

Congresso: XIII Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat.

Cidade: João Pessoa – PB, Brazil.

Período: 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.

- **Conferência Nacional**

Título: Avaliação do cimento odontológico à base de hidroxiapatita nanométrica.

Autores: Aquino, L. R. C.; A. A. M. Macêdo; C.C. Silva.

Congresso: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat

Cidade: Cuiabá – Mt, Brasil.

Período: 09 a 13 de novembro de 2014.

Título: Caracterização morfológica do cimento odontológico à base de hidroxiapatita

Autores: Aquino, L. R. C.; A. A. M. Macêdo; C.C. Silva.

Congresso: I Encontro de Pós-Graduação.

Cidade: São Luiz – MA, Brasil.

Período: 18 a 21 de novembro de 2014.