

LENÇÓIS DE BORRACHA UTILIZADOS EM ODONTOLOGIA: PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E ÓPTICAS

Amara E.C. Santos, Vanessa Macedo, Regina C.R. Nunes*

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Caixa Postal 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Correo electrónico: rcnunes@ima.ufrj.br

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Agosto 2015

RESUMO

A utilização de lençóis de borracha é uma prática comum em odontologia, em especial na endodontia. A perda da integridade em algumas marcas é observada durante as sessões endodônticas. Segundo a literatura, estes filmes são constituídos por composições vulcanizadas de borracha natural (NR). O objetivo deste trabalho foi a caracterização, com base na engenharia reversa de cinco marcas comerciais de lençóis usados em endodontia, por meio dos seguintes ensaios: pirólise, fusibilidade, calcinação, pesquisa de cloro, solubilidade, extração com solventes, ácido resistência, análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), espectrometria no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Neste trabalho foi possível concluir que todas as amostras são de composição vulcanizada de borracha natural, mas apresentam formulações distintas, identificadas principalmente com base nas propriedades dinâmico-mecânicas, análise termogravimétrica e microscopia óptica, corroborando os comportamentos em uso.

Palavras-chave: Identificação, lençóis de borracha, engenharia reversa, endodontia.

ABSTRACT

The use of rubber dam is a common practice in dentistry in special in endodontics. The integrity loss of some types of rubber dam has been observed during endodontic sessions. According to the literature, these films are composed of vulcanized natural rubber (NR). The aim of this work was the characterization, based on reverse engineering, of five different rubber dam used in endodontics. The used tests were: pyrolysis, fusibility, calcination, chlorine research, solubility, solvent extraction, acid resistance, thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), Infrared Spectroscopy (IR), and Scanning Electron Microscopy (SEM). In this work it was possible to conclude that all specimens are vulcanized natural rubber composition, but have different formulations, especially identified by dynamic mechanical properties, optical microscopy and thermogravimetric analysis, confirming the behavior in use.

Keywords: Identification, rubber dam, reverse engineering, endodontic.

INTRODUÇÃO

O uso do lençol de borracha para isolamento do campo operatório torna-se imprescindível no tratamento do canal radicular. Segundo a literatura, estes filmes são constituídos por composições vulcanizadas de borracha natural (NR) [1]. A vulcanização promove melhoria nas propriedades dos materiais, pois com a interligação das cadeias, a massa molar do polímero é aumentada, resultando em expressivas modificações estruturais [2,3].

Métodos de análises para composições vulcanizadas foram revisados por vários autores que destacaram em seus estudos as dificuldades frente as análises de composições de borracha após vulcanização (ou cura) por não serem mais solúveis nem fundirem. A identificação da borracha ou mistura de borrachas em uma composição elastomérica curada e a comprovação da presença dos aditivos são tarefas trabalhosas para o químico, devido a grande quantidade de componentes na formulação, como: cargas (orgânica e/ou inorgânica), agentes de processamento, e agentes de cura,

entre outros [3–8].

A utilização da engenharia reversa envolve uma redução significativa do tempo necessário para desenvolvimento e/ou adaptação de um produto, uma vez que partindo de algo pré-existente algumas etapas do processo tradicional são eliminadas, e o foco é direcionado para a análise do material em questão com o intuito de obter detalhes de sua composição e de suas características [9]. A engenharia reversa usada na análise de artefato de borrachas é uma tentativa de assegurar que uma formulação correta esteja sendo utilizada no produto e que o mesmo se encontra dentro da especificação, bem como permite aos fabricantes executarem uma análise dos artefatos presentes no mercado, para uma aplicação específica, permitindo avaliar a necessidade de novos materiais ou de modificações. É possível também identificar se há capacidade de competição de seu produto com os demais já consolidados no ramo comercial [6].

São objetivos deste trabalho, caracterizar lençóis utilizados em procedimentos odontológicos aplicando também a engenharia reversa, e evidenciar possíveis diferenças entre produtos comerciais no que se refere a aspectos qualitativos e quantitativos das amostras escolhidas. Neste trabalho, são discutidas as propriedades físico-químicas relacionadas à estrutura molecular de diferentes lençóis de borracha, as propriedades térmicas, as propriedades dinâmico-mecânicas relacionadas ao desempenho do artefato, e as propriedades ópticas, como consequência da composição final.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados cinco lençóis de borracha usados em endodontia, de diferentes fornecedores, e denominados neste trabalho como A, B, C, D, e E. Os resultados das análises realizadas estão discutidos a seguir.

Pirolise e fusibilidade. Os ensaios de pirólise e fusibilidade são realizados em conjunto. Durante a pirólise, as gotículas condensadas nas regiões frias do tubo durante o ensaio, foram removidas para a caracterização por espectrometria de infravermelho com transformada de *Fourier* [3,10,11].

Calcinação. A calcinação das diferentes amostras foi realizada com base na norma ASTM D 297. Inicialmente a queima foi feita em bico de *Bunsen* e posteriormente em mufla a 550°C, durante 1 hora ASTM D 297 [12].

Pesquisas de cloro. O teste foi realizado com base no ensaio de *Beilstein* seguindo técnica descrita na literatura [11]. A presença de cloro é indicada por lampejos azuis ou esverdeados durante a queima, em bico de *Bunsen*, de amostragem em alça de cobre.

Solubilidade. A solubilidade das amostras foi avaliada nos seguintes solventes: água, metanol, acetona, n-heptano, acetato de etila, diclorometano, clorofórmio, benzeno e

tetrahidrofurano. O comportamento das amostras foi observado após 10 minutos e após 24 horas de contato com os solventes, em temperatura ambiente [3].

Ácido resistência. Esta técnica avalia o tempo de resistência à oxidação dos elastômeros submetidos à ação de uma mistura 1:1 em volume, de ácido sulfúrico e ácido nítrico, concentrados, a 40°C [7,8].

Extração com solvente. Neste trabalho a extração foi realizada em *Soxlet* utilizando acetona como solvente. A metodologia está descrita na norma ASTM D 297 [12].

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Foram obtidos espectros de FTIR utilizando as amostras pirolisadas, nas condições de 20 varreduras com resolução 4 cm⁻¹. O equipamento usado foi um espectrofotômetro de infravermelho, *Excalibur 3100, Varian*. Durante a pirolise, os voláteis condensados nas paredes do tubo foram recolhidos e analisados segundo a técnica de formação de filme vazado em janela de brometo de potássio (KBr) [10,13].

Análise termogravimétrica (TGA). Nesta técnica foi usado o analisador termogravimétrico (TGA) da *TA Instruments*, modelo Q500, nas seguintes condições de análise: faixa de temperatura da ambiente a 800°C em N₂ e até 950°C em O₂; Taxa de aquecimento 10°C/minuto [14,15a].

Análise dinâmico–mecânica. Os testes foram realizados no analisador dinâmico–mecânico da *TA Instruments*, marca Q800, nas seguintes condições experimentais: faixa de temperatura –80 a 40°C; velocidade aquecimento 2°C/minuto; frequência 1 Hz; deformação por tração 0,01%. Os resultados permitiram quantificar o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta (E''/E' = tan δ) [15b].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão as características preliminares dos lençóis de borracha usados em endodontia estudados neste trabalho. Os valores se referem a média aritmética de três determinações.

Pirólise, fusibilidade e calcinação. Com base nas características de fusibilidade e/ou solubilidade que determinam a escolha de processamento tecnológico adequado, os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Os polímeros termorrígidos, por aquecimento ou outra forma de tratamento assumem estrutura reticulada com ligações cruzadas tornando-se infusíveis e insolúveis [16]. Neste trabalho todas as amostras queimaram, mas não fundiram e exibiram o mesmo tipo de degradação durante a pirólise, sendo caracterizado como material termorrígido, isto é curado ou vulcanizado. A queima liberou voláteis que se condensaram nas paredes do tubo e geraram resíduo no fundo do tubo. As amostras A, B, D

e E formaram gotículas de coloração castanha e a Amostra C resultou em liquido condensado de coloração esverdeada que deverá ser consequência da presença de pigmento azul no material. Os resultados de FTIR para os materiais de pirolise estão mostrados na Figura 1.

Tabela 1. Características preliminares lençóis de borracha usados em endodontia.

Identificação	Coloração	Largura mm	Comprimento mm	Espessura mm	Peso g	Densidade* g/cm ³
Amostra A	verde	160	160	0,163	3,6413	0,93
Amostra B	verde	150	150	0,167	3,7844	0,93
Amostra C	azul	131	131	0,196	3,6305	0,93
Amostra D	lilás	140	140	0,174	3,5363	0,95
Amostra E	verde	152	152	0,202	4,5514	0,94

*ASTM D 297

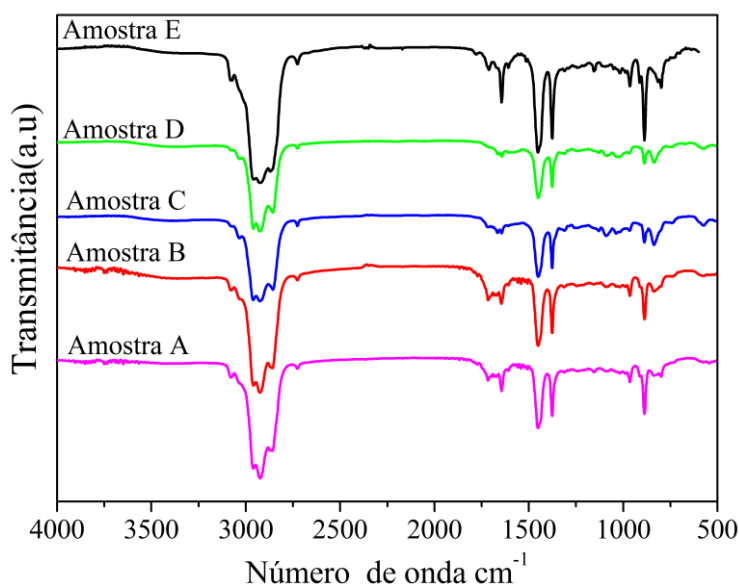


Figura 1. Infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das amostras pirolisadas A, B, C, D, e E de lençóis de borracha usados em endodontia.

Segundo literatura [10,17–20] as bandas de interesse para borracha natural estão presentes nos espectros obtidos e são elas (em cm⁻¹), 2.962 (C–H estiramento CH₃), 2.927 (C–H estiramento CH₂), 2.855 (C–H estiramento de CH₃ e CH₂), 1.664 (C = C estiramento), 1.450 (C–H deformação angular de CH₂), 1.375 (C–H deformação angular de CH₃), 1.127 (C–H deformação angular), 837 (deformação C = CH fora do plano).

Os resultados permitem concluir que todas as amostras analisadas são composições de

borracha natural (poliisopreno).

Na Tabela 2 estão os resultados do teor de cinzas e as características após calcinação de lençóis de borracha usados em endodontia.

Para três das cinco amostras analisadas, o teor de cinzas situou-se na faixa de 2 a 3%. As cinzas das amostras apresentaram coloração fortemente amarela a quente e branca a frio, exceto a amostra C que apresentou resíduo acinzentado a quente e a frio. Ao término do aquecimento, restou um resíduo incombustível, não negro (branco ou amarelado), que indica a presença de pigmento ou carga mineral na amostra. O comportamento das amostras, exceto C, isto é cor branca a frio, porém intensamente amarela a quente, pode indicar a presença de óxido de zinco usado frequentemente como ativador de vulcanização em borracha. As cinzas da amostra B exibiram reação neutra quando em contato com papel de tornassol rosa úmido e a das amostras A, C, D, e E apresentaram reação básica. Este comportamento indica possível presença de cálcio, magnésio ou sódio nestas últimas [3].

Tabela 2. Teor de Cinzas e características após calcinação de lençóis de borracha usados em endodontia.

<i>Amostra</i>	<i>Teor de Cinzas %</i>	<i>Coloração das Cinzas</i>
A	2,28	Amarela/Branca
B	2,01	Amarela/Branca
C	0,61	Cinza/Cinza
D	2,54	Amarela/Branca
E	3,65	Amarela/Branca

Solubilidade. Outro ensaio que comprova a classificação das amostras analisadas como termorrígidas, foi o teste de solubilidade, usando solventes de distintas polaridades como água, metanol, acetona, n-heptano, acetato de etila, diclorometano, clorofórmio, benzeno e tetrahidrofurano. As amostras não dissolveram nos solventes usados, e o inchamento foi detectado nos solventes apolares [3].

Os resultados permitiram concluir que as amostras estão curadas e que a matriz de borracha é apolar corroborando os resultados de FTIR (poliisopreno).

Extração com solventes. Neste trabalho foi usada a acetona para a extração das diferentes amostras após a comprovação de que todas estão curadas e trata-se de polímero apolar. Esta técnica possibilita a remoção de resinas, enxofre livre, plastificantes, auxiliares de processamento, óleos minerais ou ceras, antioxidantes, aceleradores orgânicos e ácidos graxos. Também é possível a extração de parte de matérias betuminosas, óleos, hidrocarbonetos de alta massa molar e sabões. Os materiais extraídos são chamados de extrato cetônico. Considerando a possibilidade de que o

polímero presente nos materiais seja borracha natural (NR), poliisopreno, os percentuais de material extraído, menores que 5%, indicam a boa qualidade do polímero utilizado nas composições [12].

Tabela 3. Extrato cetônico de lençóis de borracha usados em endodontia.

<i>Identificação</i>	<i>Extrato cetônico (%)</i>
Amostra A	2,70
Amostra B	2,96
Amostra C	2,83
Amostra D	4,49
Amostra E	2,74

Os resultados mostram que o teor de extraíveis na amostra D foi maior que as demais amostras em estudo, confirmando a diferença de formulações usadas neste tipo de artefato.

Ácido resistência e pesquisa de cloro. As amostras apresentaram tempo de resistência à ação de uma mistura 1:1 em volume, de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados, a 40°C, menor do que 1 minuto. Segundo Mano e Mendes [3] o tempo de resistência menor do que 3 minutos a 40° C caracteriza um grupo de elastômeros do qual fazem parte a borracha natural (NR), poliisopreno (IR) e policloropreno (CR). NR e IR tem a mesma formula estrutural porem o IR é obtido em solução e não é comercializado na forma de látex. Como estes lençóis de borracha têm origem na tecnologia de látex, fica descartado o uso de IR nestas amostras [1].

A pesquisa de cloro se fez necessária e o teste foi realizado com base no ensaio de *Beilstein*. O resultado em todas as amostras, para este teste deu negativo descartando a possibilidade da presença de e policloropreno. Este resultado também está de acordo com o inchamento em solventes que no caso das borrachas cloradas deveria ocorrer com os solventes polares testados [3].

Análise termogravimétrica (TGA). As diferentes amostras foram caracterizadas quanto à resistência térmica, por análise termogravimétrica, TGA, cujos resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Análise termogravimétrica (TGA) de lençóis de borracha usados em endodontia.

<i>Amostras</i>	<i>Temperatura de degradação máxima (°C)</i>	<i>Material volátil %</i>	<i>Material orgânico %</i>	<i>Resíduo %</i>
A	380,17	1,87	96,10	2,03
B	378,55	2,16	95,31	2,53
C	377,46	1,86	96,32	1,82
D	379,36	4,42	92,33	3,25
E	366,60	2,16	94,32	3,52

Os resultados mostram percentuais de composição bastante parecidos de material orgânico, na

faixa de 92 a 96%. Quanto ao material volátil, a amostra de maior % foi a D, corroborando os resultados da extração por solvente analisada anteriormente, o que indica presença de materiais de mais baixo peso molecular nesta amostra. A porcentagem em resíduo ficou na faixa de 1 a 3%, sendo o mais baixo valor para a amostra C, e mais alto para a amostra E podendo a técnica ser comparada a da determinação do % em cinzas analisada anteriormente.

As temperaturas de degradação máxima de todas as amostras por TGA foram similares, em torno e 380°C com exceção da amostra E que foi de 366,60°C. Todos estes resultados podem ser relacionados a presença do mesmo polímero porem com alguma diferença entre as formulações usadas.

Análise dinâmico–mecânica (DMA). As amostras foram também analisadas no analisador dinâmico–mecânico (DMA) cujos resultados em função da temperatura estão mostrados na Tabela 5 e ilustrados na Figuras 2a e 2b, para o módulo elástico (E') e para tangente delta ($\tan \delta$) respectivamente.

Tabela 5. Análise dinâmico–mecânica: módulo de elasticidade (E') e temperatura de transição vítrea das amostras dos lençóis usados em odontologia.

Amostras	$E_a'(30^\circ\text{C})$ MPa	T_g °C	$E_a'(T_g)$ MPa
A	2,67	- 48,71	59,24
B	1,73	- 48,23	46,21
C	1,54	- 47,09	50,79
D	2,01	- 48,17	40,27
E	1,61	- 43,25	26,90

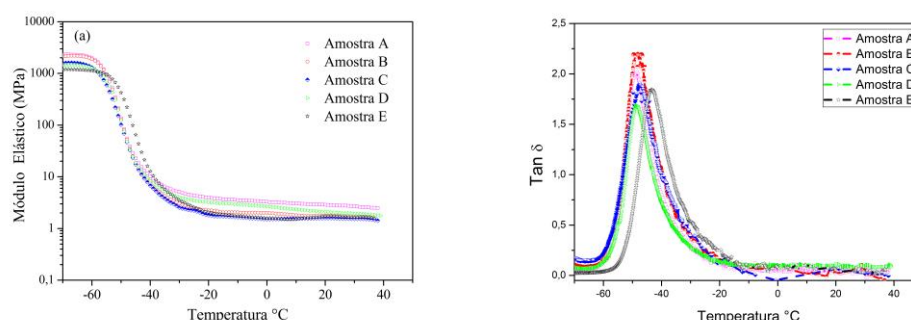


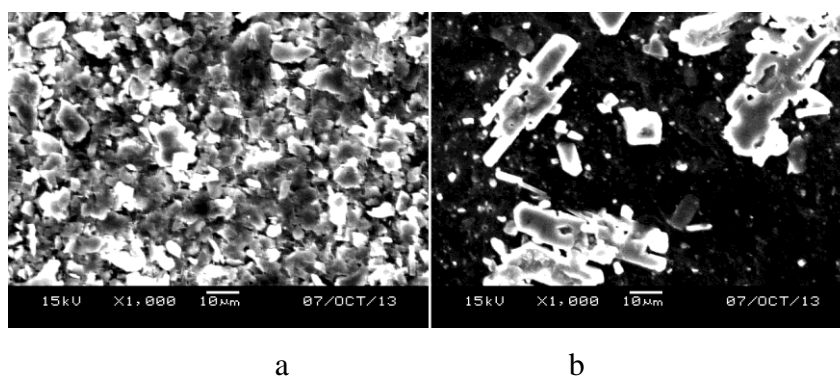
Figura 2. (a) Módulo de elasticidade (E') por DMA de lençóis de borracha usados em Odontologia, (b) $\tan \delta$ por DMA de lençóis de borracha usados em odontologia.

O módulo elástico a 30°C pode ser relacionado à formação de ligações cruzadas, que neste caso é maior para a composição A e menor para a C. Na prática de endodontia o lençol de borracha de pior desempenho é a amostra C e de melhor desempenho é a amostra E que apresenta um valor intermediário entre os resultados obtidos. Este resultado pode ser justificado pela literatura que

indica um valor ótimo para o desempenho mecânico referente à formação de ligações cruzadas [21].

Os resultados de DMA comprovam que a matriz elastomérica das diferentes amostras é de um mesmo polímero, pelo aparecimento de uma única temperatura de transição vítrea. A T_g é maior para a amostra E, e o módulo de elasticidade é menor para esta amostra nesta temperatura, significando maior rigidez molecular, o que pode ser justificado pela presença maior de % de resíduo, como mostrado na Tabela 4, provavelmente oriundo da incorporação de cargas minerais. O balanço de propriedades entre teor de carga e de ligações cruzadas fez com que a temperatura e degradação máxima fosse menor para a amostra E (Tabela 4).

Microscopia eletrônica de varredura (SEM). As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, cujas fotomicrografias para o melhor (amostra E) e pior desempenho em uso (amostra C) estão mostradas na Figura 4a e 4b, respectivamente. A homogeneidade na distribuição e dispersão dos componentes é uma das justificativas para os comportamentos diferenciados em uso.



Figuras 4a e 4b. Amostras E e C com aumento de 1000 X (SEM).

CONCLUSÕES

- ✓ As amostras apresentam características de material termorrígido por serem infusíveis e insolúveis.
- ✓ Embora insolúveis as amostras incharam em solventes apolares corroborando os resultados de FTIR que identificaram a presença de poliisopreno (borracha natural).
- ✓ As diferentes amostras apresentaram apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g) determinada pelo ensaio dinâmico-mecânico (DMA) comprovando a presença de apenas uma matriz elastomérica.
- ✓ As diferenças entre as composições puderam ser identificadas pela análise termogravimétrica (TGA), dinâmico mecânica (DMA) e morfológica (SEM) sendo também

homogeneidade na distribuição e dispersão dos componentes uma das justificativas para os comportamentos diferenciados em uso.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao apoio financeiro do *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)*, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do *Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ)*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Svec TA, Powers JM, Ladd GD, Meyer TN, *J. Endodont.*, **22**(5), 253 (1996)
- [2] Mano EB, Mendes LC “*Introdução a Polímeros*”, 1ª edição. São Paulo (Brasil): Edgard Blücher Ltd, 1998, p.75–89 (Cap. 12, Polímeros de Interesse Industrial– Borrachas)
- [3] Mano EB, Mendes LC “*Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras*”, 1ª edição. São Paulo (Brasil). Edgard Blücher Ltd., 2000 p.143–197 (Cap. 22, Ensaio Empregados na Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras).
- [4] Schnecko H, Angerer G, *Kaut. Gummi. Kunstst.*, **41**(2), 149 (1988)
- [5] Crompton R. *Determination of Additives in Polymers and Rubbers*, 1ª edição. Rapra Technology – Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK (2007).
- [6] Forrest MJ “*Rubber Analysis Polymers Compounds*”, Rapra Technology. Shropshire, **12**(7), 158 (2001)
- [7] Dutra RCL, Diniz MF, *Polímeros*, **3**(3), 25 (1993)
- [8] Dutra RCL, Mano EB, *Rev. Quim. Ind.*, 663 (1988)
- [9] Mury LGM, Fogliatto FS, *Rev. Prod.*, **11**(2), 5 (2002)
- [10] Norma ASTM D 3677, *Standard Test Methods for Rubber—Identification by Infrared Spectrophotometry*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2010
- [11] Mano E B, *Rev. Quim. Ind.*, **1**, 13 (1961)
- [12] Norma ASTM D 297, *Standard Test Methods for Rubber Products—Chemical Analysis*, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2007
- [13] Silverstein RM, Webster, FX, Kiemle DJ. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª edição Rio de Janeiro (Brasil): LTC, 2007, p.70–122 (Cap.2 Espectrometria no Infravermelho)
- [14] Gonçalves MC, “Microscopia eletrônica de varredura” en Canevarolo SV, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo (BR): Editorial ArtLiber, 2007.
- [15] Lucas EF, Soares, BG, Monteiro, EC “*Caracterização de Polímeros*, 1ª edição Rio de Janeiro (BR): E–papers Serviços Editoriais, 2001, a) p.217–245 (Cap. 9, Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica Derivativa (DTG)), b) p.287–330. (Cap.11 Análises Termomecânicas: Análise termomecânica (TMA) e Análise termodinâmico–mecânica (DMTA)).
- [16] Gaseley KF, Gorton ADT, Pendle TD “*Technological Processing of Natural Rubber Latex*” en Roberts A D, *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford (UK). Oxford University Press, 1990
- [17] Rippel MM, Leite CAP, Galembeck F, *J. Colloid. Interf. Sci.* **268**, 330 (2003)
- [18] Phinyocheep P, Duangthong S, *J. Appl. Polym. Sci.* **78**, 1478 (2000)
- [19] Salomon G, Van Der Schee AC, *Rubber. Chem. Technol.*, **28**(1), 213 (1955)
- [20] Arroyo M, Lopez–Manchado M A, Herrero B, *Polymer*, **44**, 2447 (2003)
- [21] Coran AY “*Vulcanization*” en Mark JE, Erman B, Eirich FR (editors), *Science and Technology of Rubber*, New York (USA), Academic Press, 1994