



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIANA EVANGELISTA NUNES

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UM CIMENTO
ENDODÔNTICO POR MEIO DA MODELAGEM
MATEMÁTICA**

Londrina
2023

MARIANA EVANGELISTA NUNES

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UM CIMENTO
ENDODÔNTICO POR MEIO DA MODELAGEM
MATEMÁTICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Matemática da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de MESTRE em Matemática Aplicada e Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Eliandro Rodrigues Cirilo

Londrina

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

E92c Evangelista Nunes, Mariana .
Comportamento reológico de um cimento endodôntico por meio da modelagem matemática / Mariana Evangelista Nunes. - Londrina, 2023.
90 f.

Orientador: Eliandro Rodrigues Cirilo.
Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada e Computacional, 2023.
Inclui bibliografia.

1. Reologia - Tese. 2. Modelagem Matemática - Tese. 3. Cimento Endodôntico - Tese. 4. Tixotropia - Tese. I. Rodrigues Cirilo, Eliandro. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada e Computacional. III. Título.

CDU 51

MARIANA EVANGELISTA NUNES

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UM CIMENTO
ENDODÔNTICO POR MEIO DA MODELAGEM
MATEMÁTICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Matemática da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de MESTRE em Matemática Aplicada e Computacional.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eliandro Rodrigues Cirilo
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Antonio Castelo Filho
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Rodrigo Rossetto Pescim
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 28 de fevereiro de 2023.

À minha família, com amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, e pelas forças concedidas para vencer todos os obstáculos.

Aos meus pais, Luiz Carlos Nunes e Josimara Evangelista, pelo apoio incondicional e por sempre estarem ao meu lado nas minhas escolhas. O apoio que me deram foi fundamental para que conseguisse terminar a graduação e iniciasse o mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eliandro Rodrigues Cirilo, por seu apoio, dedicação, orientações, paciência e todos os incentivos.

Aos professores do PGMAC, pela disposição e pelas aulas ministradas, em que puderam compartilhar seus conhecimentos.

Aos professores integrantes da banca, pela disponibilidade, colaboração e contribuição para a melhoria deste trabalho.

Aos meus colegas do PGMAC, pelo companheirismo nos momentos mais difíceis, e nas alegrias em cada conquista, em especial ao Bernardo de Abreu, que esteve comigo desde o início desta jornada.

Agradeço a todos os amigos, pela motivação, torcida e pelos momentos de diversão. Particularmente, agradeço ao George Martin e ao Dante Neto, pela amizade, apoio e força nos momentos em que mais precisei.

Este trabalho foi realizado com apoio da empresa Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A, de Londrina. Agradeço pelo suporte financeiro e técnico por meio da bolsa de mestrado. Além disso, agradeço também ao convênio FAUEL (Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da UEL) por gerenciar a bolsa de mestrado (contrato 009/2021).

A todos que de alguma forma tornaram possível a conclusão desta pesquisa.

"Não importa o que aconteça, continue a nadar."
(WALTERS, GRAHAM; *PROCURANDO NEMO*,
2003)

NUNES, Mariana Evangelista. **Comportamento reológico de um cimento endodôntico por meio da modelagem matemática**. 2023. 90f. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

O cimento endodôntico a base de agregado de trióxido mineral (MTA) é constituído pelas pastas base e catalisadora. O objetivo deste trabalho foi estudar a caracterização reológica, em diferentes lotes, das pastas e do cimento endodôntico. Para tanto, investigou-se, a partir de vários modelos reológicos, o modelo que descreve a melhor relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para as pastas e para o cimento. Foram selecionados cinco lotes de cada fluido, e o reômetro *Brookfield* RST-CPS foi utilizado para as medições. As leis reológicas foram deduzidas de acordo com os modelos: Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley e Casson. Os parâmetros dos modelos e as medidas de ajustes foram calculados por meio de códigos computacionais. Utilizou-se o Método Levenberg-Marquardt, da plataforma computacional Octave versão 5.2.0. Adicionalmente, analisou-se o domínio de existência dos parâmetros, o coeficiente de determinação ajustado, o erro percentual absoluto médio e a matriz de correlação. A partir disso, os resultados mostraram que o Ostwald-de Waele foi o modelo reológico mais representativo para caracterizar a pasta base e o cimento endodôntico. Já a pasta catalisadora teve o modelo Casson para melhor representação. Os diferentes lotes das pastas e do cimento apresentaram comportamento não newtoniano e tixotrópico. Assim sendo, utilizou-se a Spline Cúbica Natural para estabelecer uma lei geral que relacionasse todos os lotes de estudo sobre o modelo reológico que melhor ajustou-se à característica do fluido. Desta forma, foi possível realizar uma análise comparativa entre o critério de qualidade, especificado pela empresa fabricante do cimento, e a lei geral calculada neste trabalho. Observou-se que resultados foram satisfatórios para descrever a variação da viscosidade dos fluidos nos lotes.

Palavras-chave: Modelagem Matemática. Reologia. Cimento Endodôntico. Tixotropia. Método de Levenberg-Marquardt.

NUNES, Mariana Evangelista. **Rheological behavior of an endodontic cement through mathematical modeling**. 2023. 90f. Dissertation (Master's in Applied and Computational Mathematics) – State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

Endodontic cement based on mineral trioxide aggregate (MTA) consists of base and catalyst pastes. The objective of this work was to study the rheological characterization, in different lots, of pastes and endodontic cement. For this purpose, based on various rheological models, the model that describes the best relationship between shear stress and shear rate for pastes and cement was investigated. Five lots of each fluid were selected, and the Brookfield RST-CPS rheometer was used for measurements. The rheological laws were deduced according to the models: Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley and Casson. Model parameters and fit measures were calculated using computational codes. The Levenberg-Marquardt Method, from the computational platform OCTAVE version 5.2.0, was used. Additionally, the domain of existence of the parameters, the adjusted coefficient of determination, mean absolute percentage error and the correlation matrix were analyzed. From this, the results showed that the Ostwald-de Waele was the most representative rheological model to characterize the base paste and the endodontic cement, and for the catalyst paste, the Casson model was the best representation. The different lots of pastes and cement showed non-Newtonian and thixotropic behavior. Therefore, the natural cubic spline was used to establish a general law that correlates all study lots on the rheological model that best adjusted to the characteristic of the fluid. In this way, it was possible to carry out a comparative analysis between the quality criterion, specified by the cement manufacturer, and the general law calculated in this work. It was observed that the results were satisfactory for describing the variation in the viscosity of the fluids in the lots.

Keywords: Mathematical Modeling. Rheology. Endodontic Cement. Thixotropy. Levenberg-Marquardt Method.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Etapas do tratamento endodôntico.	16
2.1	Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico.	22
2.2	Curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo.	23
2.3	Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo.	24
2.4	Curva de histerese para fluidos tixotrópicos.	26
2.5	Diferentes geometrias apresentadas pelos reômetros rotacionais: a) cilindro concêntricos; b) cone-placa; c) placa-placa.	29
3.1	Diagrama da coleta de dados.	31
3.2	Reômetro <i>Brookfield</i> , RST-CPS.	34
4.1	Curva de escoamento do Lote 56821.	41
4.2	Curva de escoamento do Lote 57151.	42
4.3	Curva de escoamento do Lote 57286.	42
4.4	Curva de escoamento do Lote 57287.	43
4.5	Curva de escoamento do Lote 57715.	43
4.6	Comportamento tixotrópico da pasta base.	44
4.7	Histerese do Lote 56821.	45
4.8	Histerese do Lote 57151.	45
4.9	Histerese do Lote 57286.	46
4.10	Histerese do Lote 57287.	46
4.11	Histerese do Lote 57715.	47
4.12	Histerese da pasta base.	48
4.13	Representação gráfica da Spline Cúbica que interpola os lotes analisados da pasta base.	50
4.14	Gráfico da tensão de cisalhamento referente à pasta base.	51
4.15	Gráfico da viscosidade referente à pasta base.	51
4.16	Curva de escoamento do Lote 57119.	53
4.17	Curva de escoamento do Lote 57121.	54
4.18	Curva de escoamento do Lote 57291.	54
4.19	Curva de escoamento do Lote 57293.	55
4.20	Curva de escoamento do Lote 57714.	55
4.21	Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57119.	57
4.22	Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57121.	58
4.23	Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57291.	58

4.24	Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57293.	59
4.25	Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57714.	59
4.26	Histerese do Lote 57119.	60
4.27	Histerese do Lote 57121.	61
4.28	Histerese do Lote 57291.	61
4.29	Histerese do Lote 57293.	62
4.30	Histerese do Lote 57714.	62
4.31	Histerese da pasta catalisadora.	63
4.32	Representação gráfica da Spline Cúbica que interpola os lotes analisados da pasta catalisadora.	65
4.33	Gráfico da tensão referente à pasta catalisadora.	66
4.34	Gráfico da viscosidade referente à pasta catalisadora.	67
4.35	Curva de escoamento do Lote 57245.	69
4.36	Curva de escoamento do Lote 57322.	69
4.37	Curva de escoamento do Lote 57558.	70
4.38	Curva de escoamento do Lote 57651.	70
4.39	Curva de escoamento do Lote 57731.	71
4.40	Histerese do Lote 57245.	72
4.41	Histerese do Lote 57322.	72
4.42	Histerese do Lote 57558.	73
4.43	Histerese do Lote 57651.	73
4.44	Histerese do Lote 57731.	74
4.45	Histerese do cimento endodôntico.	75
4.46	Representação gráfica da Spline cúbica que interpola os lotes analisados do cimento endodôntico.	77
4.47	Gráfico da tensão referente ao cimento endodôntico.	78
4.48	Gráfico da viscosidade referente ao cimento endodôntico.	78
4.49	Critério de análise para a pasta base.	79
4.50	Critério de análise para a pasta catalisadora.	80
4.51	Critério de análise para o cimento endodôntico.	81

LISTA DE TABELAS

2.1	Modelos reológicos para fluidos independentes.	28
3.1	Matérias-primas das pastas base e catalisadora.	32
3.2	Critério de análise das matérias-primas críticas da pasta base.	32
3.3	Critério de análise das matérias-primas críticas da pasta catalisadora.	33
3.4	Critério de análise da pasta base, pasta catalisadora e do cimento endodôntico.	33
3.5	Classificação do coeficiente de determinação.	39
4.1	Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados da pasta base.	40
4.2	Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes da pasta base.	41
4.3	Cálculo da histerese para a pasta base.	47
4.4	Parâmetros reológicos do modelo Ostwald-de Waele para a pasta base.	48
4.5	Valores obtidos para os coeficientes que determinam a Spline da pasta base.	49
4.6	Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados da pasta catalisadora.	52
4.7	Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes da pasta catalisadora.	53
4.8	Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados da pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico.	56
4.9	Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes da pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico.	57
4.10	Cálculo da histerese para a pasta catalisadora.	63
4.11	Parâmetros reológicos do modelo Casson para a pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico.	64
4.12	Valores obtidos para os coeficientes que determinam a Spline da pasta catalisadora.	65
4.13	Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados do cimento endodôntico.	68
4.14	Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes do cimento endodôntico.	68
4.15	Cálculo da histerese para o cimento endodôntico.	74
4.16	Parâmetros reológicos do modelo Ostwald-de Waele para o cimento endodôntico.	75
4.17	Valores obtidos para os coeficientes que determinam a Spline do cimento endodôntico.	76

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ANSI/ADA	American National Standard/American Dental Association
d_k	Direção de Levenberg-Marquardt
$EPAM$	Erro percentual absoluto médio
\overline{EPAM}	Média aritmética do erro percentual médio
ISO	International Organization for Standardization
I	Matriz identidade
J	Matriz jacobiana
K	Índice de consistência [$Pa.s^n$]
l	Lotes
l_u	Lotes conhecidos
MTA	<i>Mineral Aggregate trioxide</i>
m	Número total de observações/medidas
n	Índice de comportamento do escoamento
p	Número de parâmetros
r	Coefficiente de correlação
R_{aj}^2	Coefficiente de determinação ajustado
$\overline{R_{aj}^2}$	Média aritmética coeficiente de determinação ajustado
α	Coefficiente da Spline Cúbica Natural da função $k(l)$
β	Coefficiente da Spline Cúbica Natural da função $n(l)$
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento [s^{-1}]
η	Viscosidade aparente [$Pa.s$]
θ	Vetor do parâmetro desconhecido
λ_k	Parâmetro de Levenberg-Marquardt
μ	Coefficiente da Spline Cúbica Natural da função $\tau_o(l)$
τ	Tensão de cisalhamento [Pa]
τ_o	Tensão de cisalhamento inicial [Pa]
χ_k^{aju}	Valor experimental
χ_k^{exp}	Valor predito pelo modelo ajustado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CIMENTO ENDODÔNTICO	19
2.2	REOLOGIA	21
2.2.1	Classificação do Comportamento Reológico	22
2.2.2	Conceito de Tixotropia	24
2.2.3	Modelos Reológicos	26
2.2.4	Equipamentos para Medidas Reológicas	28
3	MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1	COLETA DE DADOS	31
3.2	MATÉRIA-PRIMA	32
3.3	EQUIPAMENTOS	34
3.3.1	Reômetro	34
3.3.2	Medidas Reológicas	35
3.4	MÉTODOS	35
3.4.1	Método de Levenberg-Marquardt	37
3.4.2	Métodos Estatísticos	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA BASE	40
4.1.1	Análise dos Dados Reológicos	40
4.1.2	Comportamento Reológico	44
4.1.3	Lei Geral	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA CATALISADORA	52
4.2.1	Análise dos Dados Reológicos	52
4.2.2	Comportamento Reológico	60
4.2.3	Lei Geral	64
4.3	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DO CIMENTO ENDODÔNTICO	67
4.3.1	Análise dos Dados Reológicos	67
4.3.2	Comportamento Reológico	71
4.3.3	Lei Geral	75
4.4	CRITÉRIO DE QUALIDADE	79

5	CONCLUSÃO	82
5.1	PASTA BASE	82
5.2	PASTA CATALISADORA	82
5.3	CIMENTO ENDODÔNTICO	82
5.4	CRITÉRIO DE QUALIDADE	83
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	84
	REFERÊNCIAS	85

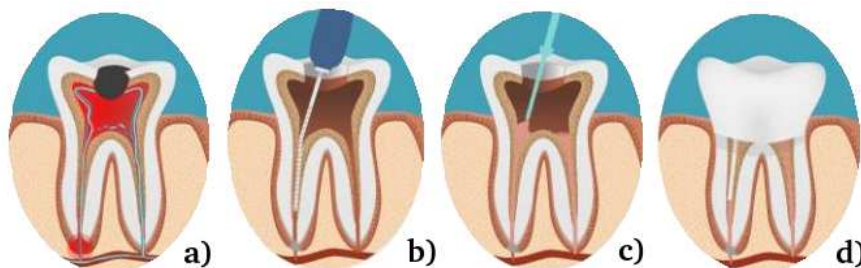
1 INTRODUÇÃO

Atualmente é comum a realização do tratamento de canal dentário em crianças e adultos. É um procedimento odontológico que consiste na extração de polpa dentária por conta da existência de cárie em estágio avançado. Mais precisamente, o tratamento de canal é denominado obturação endodôntica.

O principal objetivo da obturação endodôntica é selar tridimensionalmente o sistema de canais radiculares. Sendo assim, o sucesso do tratamento endodôntico depende principalmente da eliminação dos microorganismos presentes na infecção do canal radicular, que é realizada através do preparo químico-mecânico, das substâncias irrigadoras e do preenchimento total do sistema de canais radiculares [28].

A Figura 1.1 ilustra as etapas subsequentes do tratamento endodôntico: a) A polpa do dente danificada por uma cárie. b) A polpa é removida e os canais radiculares são limpos antes da restauração. c) O canal é preenchido por um material obturador. d) O dente é selado completamente.

Figura 1.1: Etapas do tratamento endodôntico.



Fonte: adaptado de [55].

A obturação do Sistema de Canais Radiculares (SCR) – última etapa do tratamento endodôntico – é realizada com materiais em formato de cones e cimentos.

Com muitas opções de cimentos endodônticos no mercado, torna-se cada vez mais difícil a escolha do melhor material pelo cirurgião dentista. Uma nova formulação de agregado de trióxido mineral (MTA) tem sido amplamente estudada, é um pó branco ou cinza de partículas hidrofílicas finas que endurecem na presença de umidade [51].

Um cimento obturador endodôntico à base de MTA é um cimento pasta-pasta, constituído por pasta base e pasta catalisadora. A pasta base contém uma composição a base de disalicilato, e para a pasta catalisadora temos o princípio ativo MTA. Misturando as pastas, obtém-se um polímero iônico.

Um cimento endodôntico ideal deve fluir ao longo de toda a superfície da parede do canal, para preencher todos os vazios e lacunas entre o material obturador do núcleo e a dentina, e finalmente, aderir tanto à dentina quanto à guta-percha [68]. Neste contexto, a Reolo-

gia auxilia a modelar a melhor composição do cimento, facilitando a sua fluidez e preenchendo o máximo possível os espaços vazios.

Muitos trabalhos acadêmicos vêm sendo realizados atualmente a respeito da caracterização reológica de diversos fluidos. Normalmente, são analisadas as curvas de escoamento (tensão de cisalhamento \times taxa de deformação) ou curvas de viscosidade (viscosidade aparente \times taxa de deformação), por meio das quais o comportamento reológico do produto é avaliado.

Diferentes modelos matemáticos, empíricos, podem ser ajustados aos dados experimentais e parâmetros reológicos, principalmente a viscosidade absoluta ou a viscosidade aparente, resultam desses ajustes. Contudo, a principal função de um modelo reológico é representar matematicamente a relação entre os valores experimentais da tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, e assim permitir o tratamento analítico do escoamento.

Um cuidado muito importante que se deve tomar ao caracterizar reologicamente um fluido é em relação à escolha do modelo empírico que descreve o comportamento. Tanto os cálculos estatísticos, quanto os parâmetros reológicos, devem ser minuciosamente, individual e comparativamente avaliados, a fim de que o modelo adotado seja o mais simples e representativo possível.

Em vários trabalhos tem sido comum atribuir um determinado comportamento reológico a um fluido, baseando-se apenas em um único ajuste, que não raramente é considerado satisfatório apenas pela sua adequação visual, sem qualquer análise estatística, ou matemática, que os sustente.

A viscosidade é considerada um dos principais parâmetros reológicos e mede a resistência do fluido ao escoamento, quando uma taxa de deformação é aplicada. O comportamento de um fluido durante o seu processo pode variar significativamente, pois a consistência e a composição do material podem ser alteradas devido a etapas de mistura, aquecimento, resfriamento, homogeneização, aeração, fermentação, cristalização, etc., contribuindo, portanto, para a modificação da viscosidade [32] [6].

Em muitas operações industriais, medir a viscosidade de um fluido é importante para o controle de qualidade das matérias-primas e para a avaliação do efeito das variações, tanto nas condições de processamento sobre os produtos durante a fabricação, como no produto final. O conhecimento da viscosidade pode contribuir para a otimização de processos, a redução dos custos nos ingredientes e a melhoria da consistência do produto [63]. Em particular, nas empresas de tecnologia e inovação para a área odontológica, critérios de qualidade são fundamentados na reologia de alguns de seus produtos. Após verificados, tais critérios se consolidam como uma inovação de negócio.

A motivação deste trabalho é atender a demanda de uma empresa em obter respaldo matemático referente a um tipo de cimento endodôntico, no qual o objetivo foi estudar as características de cinco lotes das pastas base e catalisadora, e do cimento endodôntico através do ajuste dos modelos reológicos de Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley e Casson,

e ainda caracterizar seus comportamentos reológicos. Além disso, uma lei geral foi proposta para descrever todo o domínio, ou seja, todos os lotes de interesse.

Este trabalho, estruturado em capítulos, mostra no Capítulo 2 embasamentos teóricos pertinentes à análise dos resultados, bem como antecedentes bibliográficos encontrados. O Capítulo 3 descreve a metodologia utilizada na condução dos experimentos; os resultados e as discussões estão apresentados no Capítulo 4. Nos Capítulos 5 e 6, respectivamente, apresentam-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO ENDODÔNTICO

O sucesso do tratamento endodôntico depende da limpeza, modelagem e obturação do canal radicular [25]. Na obturação, os cimentos endodônticos, junto da guta-percha¹, atuam como agentes ligantes entre o material sólido e a dentina do canal radicular, fazendo com que haja selamento da região do forame apical² e o preenchimento das irregularidades e das variações presentes no sistema de canais radiculares [43][64]. Essas variações, por sua vez, apresentam-se como áreas de difícil acesso, como deltas apicais, canais acessórios, ramificações e espaços em que a guta-percha é incapaz de alcançar, reforçando, assim, a importância desempenhada pelo cimento obturador [30].

A capacidade de selamento está diretamente relacionada com várias propriedades físicas e químicas dos cimentos endodônticos, portanto, a escolha adequada do material obturador pode influenciar no sucesso do tratamento e facilitar a realização da técnica de trabalho [26][49].

No mercado existem vários tipos de cimentos endodônticos disponíveis, classificados quanto ao seu constituinte básico, dentre os principais podem ser à base de óxido de zinco e eugenol, hidróxido de cálcio, ionômero de vidro, resinas epóxi, silicato de cálcio [1]. Esses cimentos são biomateriais formados pela mistura de diferentes componentes, geralmente em pó (base) e líquido (ácido), ou duas pastas as quais podem ser comercializadas na forma de bisnaga ou através de uma seringa automistura.

Para serem comercializados, cimentos endodônticos devem apresentar requisitos físico-químicos e biológicos estabelecidos pela International Organization for Standardization (ISO) ou pela American National Standard/American Dental Association (ANSI/ADA). Apesar de existir grande variedade de cimentos endodônticos, nenhum material ainda cumpriu todos os requisitos exigidos [64].

Um cimento endodôntico ideal deve promover facilidade de inserção, tempo de trabalho e de presa adequada. Não apresentar contração de polimerização para evitar infiltração, possuir uma fluidez que permita o preenchimento adequado do conduto, ter excelente radiopacidade, não manchar a estrutura dentária, ser biocompatível, bioativo, bactericida e permitir remoção [24].

Os cimentos à base de óxido de zinco e eugenol são muito utilizados nas clínicas. Trata-se de um produto constituído por um pó e um líquido, no qual o líquido é uma solução à base de eugenol que em união com o pó (base de óxido de zinco) dá origem a um

¹Substância vegetal extraída sob a forma de látex de árvores classificadas como *Palagenicemgutta*, da família sapotácea (*Gatah* = goma e *pertja* = árvore).

²Abertura natural do dente, encontrada na ponta da raiz, por onde uma artéria, veia e nervo entram no dente e se misturam com o tecido mole interno do dente, chamado polpa.

cimento destinado exclusivamente à obturação de canais radiculares, junto a material obturador endodôntico (guta-percha). Estudos indicam que o eugenol, dadas as suas propriedades, apresenta um leve efeito analgésico, possibilitando assim excelentes resultados aos pacientes. As propriedades físico-químicas e biológicas do cimento dependem do tamanho de partículas da fase sólida (pó), pureza das matérias-primas, condições do ambiente clínico (umidade relativa do ar e temperatura) e do tempo e modo de espatulação [34].

Cimentos à base de hidróxido de cálcio possuem diversos efeitos biológicos benéficos, embora apresentem alguns requisitos físico-químicos inconvenientes, como, por exemplo, a falta de radiopacidade, pouco escoamento e solubilização com o tempo. Desai e Chandler [18] estudaram as principais características desses cimentos e alegaram que as duas maiores razões para o amplo uso deles são a estimulação de reparação dos tecidos periapicais e os seus efeitos antimicrobianos. Ademais, sua toxicidade mostrou-se mais amena quando comparada a outros tipos de cimentos.

Em relação aos cimentos à base de ionômero de vidro têm sido amplamente utilizados na odontologia pelo seguimento de suas propriedades benéficas tais como atividade antimicrobiana, efeito cariostático, adesão química à estrutura dentária e biocompatibilidade. Shalhav *et al.* [56] revelaram que esses cimentos apresentaram uma potente porém curta atividade antimicrobiana, a qual se mostrou mais eficaz quando o cimento estava fresco e quase nula no período após 24 horas da manipulação.

Os cimentos à base de resina epóxi apresentam uma ótima adesão com as paredes dentinárias e uma significativa penetração nos túbulos dentinários [47]. Além disso, ainda apresentam uma excelente capacidade de selamento apical.

Cimentos biocerâmicos ou à base de silicato de cálcio criam o desejo de ser uma alternativa eficaz na obturação dos canais radiculares por apresentarem biocompatibilidade e bioatividade, manterem o pH elevado durante o uso e apresentarem capacidade de selamento [44]. Este resultado é atribuído à presença de fosfato de cálcio, que estimula o processo osteogênico, formando hidróxido de cálcio durante a sua reação de hidratação, que, por sua vez, é capaz de interagir com as células do tecido, resultando na formação de cristais de hidroxiapatita e carbonatoapatita, caracterizando também sua bioatividade [46][14]. Segundo resultados de estudos, cimentos biocerâmicos têm o potencial de promover a regeneração óssea quando são involuntariamente extruídos através do forame apical durante a obturação do canal radicular ou a reparação das perfurações radiculares [3].

Finalmente, o cimento endodôntico de estudo no presente trabalho é um cimento biocerâmico de obturação de canais radiculares à base de MTA (em inglês - *mineral trioxide aggregate*) e silicato de cálcio. É apresentado na forma pasta/pasta sendo composto de resina de salicilato, resina natural, resina de diluição, tungstato de cálcio, nanopartículas de sílica, MTA e pigmentos, além do silicato de cálcio. Ferreira *et al.* [21] demonstraram que este cimento dispõe de propriedades físico-químicas adequadas, como radiopacidade, escoamento satisfatório e pH alcalino. Contudo, Faraoni *et al.* [20] mostraram que o cimento à base

de MTA apresentou tempo de presa inicial maior do que o descrito pelo fabricante. Resultados relacionados à resposta biológica deste cimento são conflitantes. Quando recém-misturado, este material apresentou alta citotoxicidade e genotoxicidade [7]. Quando este cimento foi implantado em tecido subcutâneo de ratos, permaneceu tóxico mesmo após 90 dias [69]. Silva, Santos e Zaia [57] verificaram que o cimento endodôntico à base de MTA apresentou um efeito citotóxico grave nas células de fibroblastos no período imediato. Além disso, esse efeito não diminuiu com o tempo. O nível de citotoxicidade permaneceu moderado mesmo cinco semanas após a mistura. Todavia, Salles *et al.* [50] observaram que, apesar de apresentar efeitos tóxicos iniciais, a citotoxicidade diminuiu e o cimento apresentou bioatividade adequada, estimulando locais de nucleação para a formação de cristais de apatita em cultura de células de osteoblastos humanos.

Ou seja, cada cimento endodôntico apresenta vantagens e desvantagens. A procura por um material ideal é constante e motiva o estudo das propriedades dos materiais já existentes e a pesquisa pelo desenvolvimento de novos. Diante disso, um dos objetivos deste trabalho é avaliar as características do comportamento reológico deste último cimento.

2.2 REOLOGIA

A reologia surgiu como uma ciência no começo do século XX e se dedica ao estudo das deformações e do escoamento dos materiais. A origem do nome vem da fusão dos radicais gregos *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) [37]. A reologia estuda o modo como os materiais respondem à aplicação de uma tensão, com o intuito de prever a força necessária para causar uma deformação ou escoamento [66].

Na reologia são estudados tanto os materiais sólidos quanto os fluidos. Cada um desperta uma característica de interesse de estudo. Nos materiais sólidos a característica de maior interesse é a elasticidade, enquanto nos materiais fluidos a propriedade de maior interesse é a viscosidade.

A viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento quando submetida a uma tensão. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante. A viscosidade de um material depende de diversos fatores, os quais se destacam: a natureza físico-química do material, a temperatura, a pressão, a taxa de cisalhamento e o tempo [12].

O comportamento reológico dos materiais reais é muito variado e complexo. Um mesmo material pode ter diferentes comportamentos reológicos de acordo com as condições a que ele esteja submetido, isto é, podem apresentar um comportamento newtoniano simples, até um comportamento não newtoniano, que pode ou não ser dependente do tempo [62].

2.2.1 Classificação do Comportamento Reológico

O comportamento reológico dos fluidos são divididos em newtoniano e não newtoniano, dependendo da relação que apresentam entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada. Essa relação foi estabelecida por Newton em 1687, sendo representada pela equação a seguir [8]

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

em que,

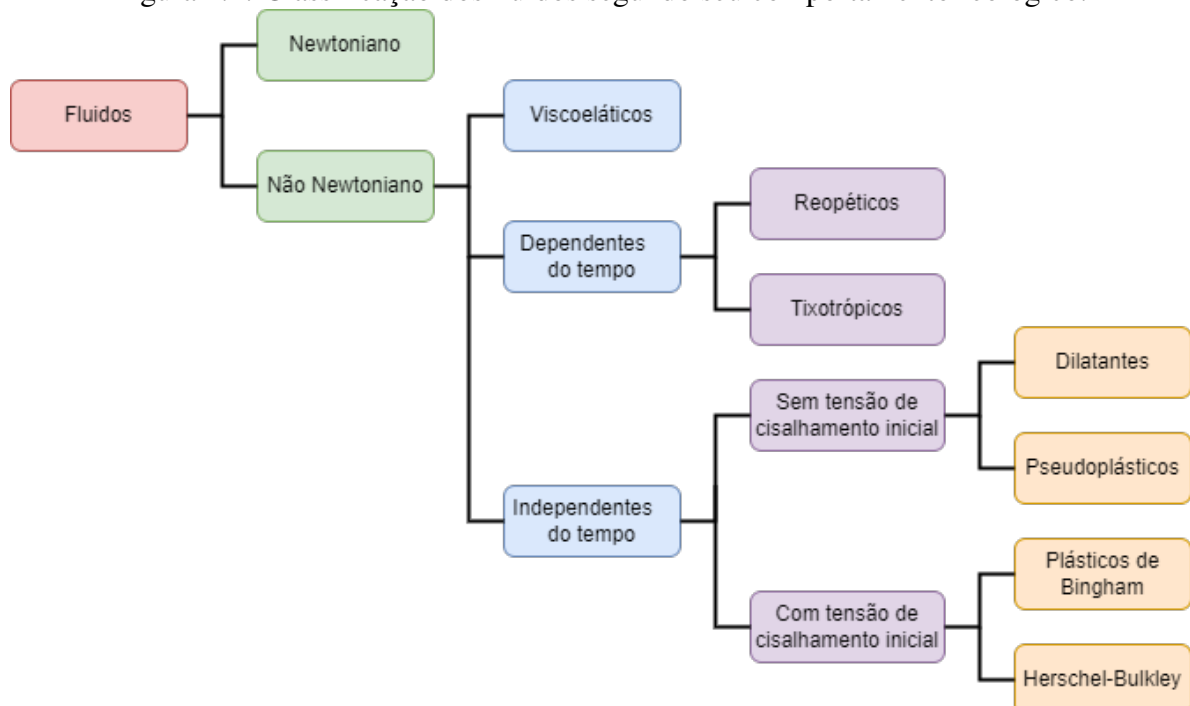
τ - tensão de cisalhamento[Pa];

η - viscosidade [Pa.s];

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento [s^{-1}].

Os fluidos newtonianos (exemplos: ar, água, leite, soluções de sacarose, mel e óleos vegetais) são caracterizados por apresentar uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento aplicada, dependendo apenas da temperatura e da composição do fluido. De outro modo, os fluidos não newtonianos apresentam uma relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada, e podem apresentar dependência ou independência do tempo. Os fluidos não newtonianos são classificados em três grandes grupos, viscoelásticos, dependentes do tempo e independentes do tempo, conforme pode ser visto na Figura 2.1.

Figura 2.1: Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico.



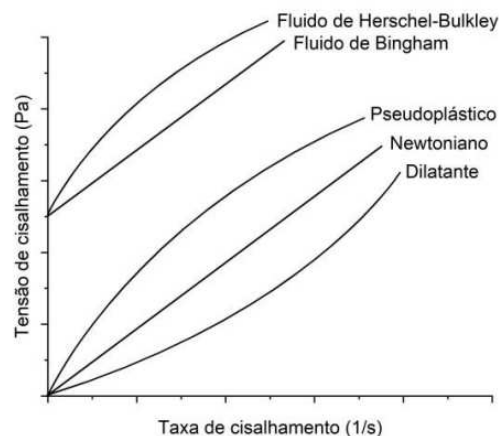
Fonte: adaptado de [10] [9].

Fluidos viscoelásticos (exemplos: massa de farinha de trigo, gelatinas, queijos, manteiga de amendoim, plasma sanguíneo e marshmallow) são aqueles que possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas ou sólidos com propriedades viscosas, ou seja, são materiais que possuem propriedades elásticas e viscosas acopladas. Estas substâncias possuem resistência à deformação proporcional ao efeito usual, viscoso, acrescido de um efeito adicional, elástico, que é função do tempo [5]. Quando a velocidade de deslocamento de um fluido viscoelástico é repentinamente aumentada, há um tempo de relaxação no qual a tensão varia do seu valor original até um novo valor, em regime estacionário. Um modelo que descreve este tipo de comportamento é o Modelo de Maxwell.

Os fluidos independentes do tempo não são afetados pelo histórico anterior de cisalhamento e são classificados em função da variação da viscosidade aparente. Se o fluido apresenta uma diminuição da viscosidade aparente ao longo das taxas de deformação é denominado pseudoplástico (exemplos: polpa de frutas, caldos de fermentação, melado de cana e sangue); se a viscosidade do fluido aumentar com as taxas de deformação aplicadas, é chamado de dilatante (exemplos: suspensões de amido, soluções de farinha de milho e açúcar, lama e areia). A pseudoplasticidade e a dilatância são propriedades independentes do tempo [17].

Alguns fluidos requerem uma tensão inicial para iniciar o escoamento. Os fluidos tipo Plástico de Bingham (exemplos: fluidos de perfuração de poços de petróleo, algumas suspensões de sólidos granulares) apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação e o tipo Herschel-Bulkley (exemplo: iogurte, purê de tomate e mel de flora silvestre), também denominado Bingham generalizado, é aquele cuja relação funcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é do tipo não linear. Esses materiais possuem uma estrutura interna capaz de impedir o escoamento para valores de tensão de cisalhamento inferiores a um valor limite (τ_o). Quando a tensão de cisalhamento é maior que o valor limite, a estrutura interna colapsa, favorecendo o escoamento do material como um fluido [58]. A Figura 2.2 mostra esquematicamente as curvas de escoamento referentes à classificação dos tipos de fluidos independentes do tempo.

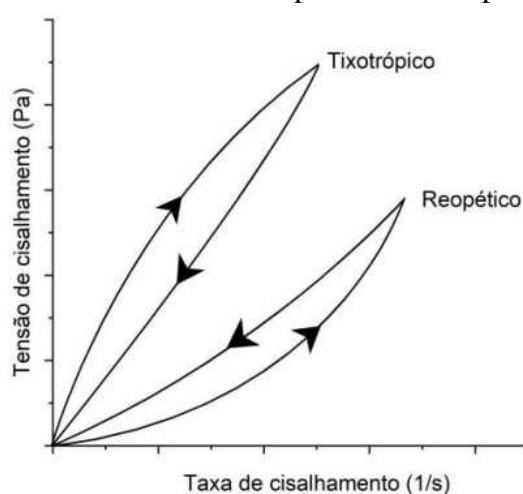
Figura 2.2: Curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo.



Fonte: [35].

No caso dos fluidos dependentes do tempo, a viscosidade aparente é função da duração da taxa de deformação. Alguns fluidos como suspensões, emulsões e espumas são fluidos dependentes do tempo e exibem comportamento tixotrópico ou reopético. Quando mantidas constantes, a temperatura, a composição e a taxa de deformação, os fluidos tixotrópicos diminui a viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento e os fluidos reopéticos exibem um aumento na viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento. Ambos os fenômenos podem ser irreversíveis, reversíveis ou parcialmente reversíveis [60]. A Figura 2.3 mostra esquematicamente as curvas de escoamento referentes à classificação dos tipos de fluidos dependentes do tempo.

Figura 2.3: Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo.



Fonte: [35].

Segundo resultados de estudos, o escoamento pseudoplástico (sem limite de escoamento) resulta de um comportamento tixotrópico imediatamente concluído (exibindo um intervalo de tempo infinitamente curto para ir do valor de viscosidade inicial para um valor de viscosidade limite final), enquanto que o escoamento dilatante resulta do comportamento reopético também imediatamente concluído [67].

Em uma análise inicial, os fluidos viscoplásticos poderiam ser considerados com um comportamento tixotrópico, uma vez que apresentam uma “viscosidade infinita” até que seja superada a tensão de escoamento, quando essa viscosidade diminui e o material começa a fluir [15].

Neste trabalho modelamos os fluidos de trabalho, ou seja, as pastas que compõem o cimento endodôntico, por meios reológicos tipo não newtoniano.

2.2.2 Conceito de Tixotropia

A tixotropia é um dos fenômenos no campo da reologia de fluidos complexos, como o petróleo, pastas de cimentos, géis, tintas, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Oferece um desafiador e amplo campo de estudos.

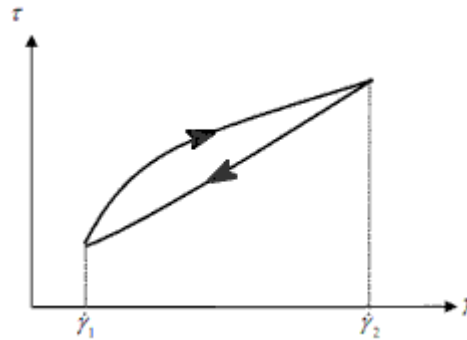
O termo tixotropia mudou significativamente de conceito ao longo dos anos desde seu primeiro uso na literatura. O primeiro trabalho a introduzir adequadamente o termo tixotropia foi o de Peterfi em 1927, em que ele descreveu um material que era liquidificado por agitação e que solidificava novamente após um certo tempo, sem qualquer mudança visível no sistema. A palavra tixotropia é derivada das palavras gregas: *thixis* (agitação) e *trepo* (virar ou mudança).

Barnes *et al.* [4] definem tixotropia como: uma diminuição gradual na viscosidade quando um material é submetido a tensão de cisalhamento, seguida por uma recuperação gradual da estrutura quando a tensão é removida. Outros autores apresentam uma definição muito semelhante, mas com o mesmo significado, ou seja, a tixotropia é caracterizada como um decréscimo contínuo da viscosidade no tempo quando uma amostra que tenha estado previamente em repouso é submetida ao escoamento e uma subsequente recuperação da viscosidade no tempo quando o escoamento é descontinuado [40].

O complexo comportamento reológico dos materiais tixotrópicos pode ser entendido em termos de sua microestrutura, que também depende do histórico de cisalhamento. As partículas desses materiais se atraem frequentemente, mas de forma relativamente fraca. Elas causam a formação de agregados, ou flocos, que geralmente se desenvolvem em uma rede de partículas que preenche o espaço. Como as ligações entre as partículas são fracas, uma força externa pode fazer com que esses agregados quebrem durante o fluxo imposto no material. Como resultado, a rede se divide em agregados menores durante o fluxo, que diminuem ainda mais à medida que a taxa de cisalhamento aumenta [40].

Em seu trabalho, Cheng e Evans [13] mostraram uma das formas mais comuns de se evidenciar um comportamento tixotrópico, em que a variação da viscosidade é usada com uma taxa de cisalhamento constante. Espera-se que o fluido diminua seu valor de viscosidade ao longo do tempo desse teste. No entanto, outras maneiras de mensurar o fenômeno têm sido propostas. A técnica de histerese apresentada por Green e Weltmann [23] é uma delas. Durante o ensaio, uma dada taxa de cisalhamento máxima é submetida ao fluido e, em seguida, a taxa de cisalhamento é reduzida até zero. O resultado esperado de um fluido newtoniano é que o caminho das rampas ascendente (taxa de cisalhamento crescente) e descendente (taxa de cisalhamento decrescente) sejam idênticas, ou seja, duas curvas sobrepostas. Porém, isso não acontece para um fluido tixotrópico. A Figura 2.4 mostra um comportamento típico de um fluido tixotrópico, em que é possível notar uma área entre as curvas, nomeada de histerese. Quanto maior o valor da área, mais tixotrópico torna-se o fluido, determinando, assim, a magnitude da tixotropia.

Figura 2.4: Curva de histerese para fluidos tixotrópicos.



Fonte: adaptado de [36].

2.2.3 Modelos Reológicos

Um modelo reológico descreve o comportamento reológico dos fluidos através de uma expressão matemática, obtida empiricamente. Os modelos relacionam parâmetros reológicos, como tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade, podem também relacionar parâmetros práticos, como a concentração, a temperatura, entre outros.

Ao longo da história da reologia, foram vários os modelos propostos. A escolha do modelo a ser utilizado está em função das características do fluido [48]. Os modelos usualmente utilizados são: Ostwald-de Waele, Bingham, Herschel-Bulkley e Casson.

O modelo de Ostwald-de Waele, também conhecido *Power-law*, é um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento reológico de fluidos, devido a sua fácil aplicação [8]. A equação 2.2 descreve este modelo:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

em que,

τ – tensão de cisalhamento [Pa];

K – índice de consistência [Pa.sⁿ];

n – índice de comportamento do escoamento [adimensional];

$\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento [s⁻¹].

A avaliação do parâmetro n da equação (2.2) define o comportamento do fluido em newtoniano ou não newtoniano. Os fluidos newtonianos apresentam valor de n igual a 1 e índice de consistência igual a viscosidade (η). Mas os fluidos não newtonianos apresentam valor de n diferente de 1, sendo que, para o fluido pseudoplástico, o índice de comportamento do escoamento (n) é menor que 1, e a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Caso contrário, ocorre para fluido dilatante: o índice de comportamento do escoamento (n) é maior que 1 e a viscosidade aparente aumenta com a taxa de cisalhamento.

A viscosidade aparente para fluidos não newtonianos, é determinada pela equação (2.3)

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (2.3)$$

O modelo Plástico de Bingham ou propriamente conhecido apenas por modelo de Bingham, é uma adaptação do modelo de Ostwald-de Waele para fluidos newtonianos. O que os distingue é a presença de uma tensão de cisalhamento inicial. A representação matemática desse modelo é dada pela equação (2.4)

$$\tau = \tau_o + K \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

em que,

- τ – tensão de cisalhamento [Pa];
- τ_o – tensão de cisalhamento inicial [Pa];
- K – índice de consistência [$Pa.s^n$];
- $\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento [s^{-1}].

O modelo de Herschel-Bulkley é apropriado para escrever o comportamento de fluidos não newtonianos. Uma importante característica deste modelo é a presença de uma tensão de cisalhamento inicial [60], que o diferencia do modelo de Ostwald-de Waele. A equação (2.5) mostra o modelo de Herschel-Bulkley

$$\tau = \tau_o + K \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

em que,

- τ – tensão de cisalhamento;
- τ_o – tensão de cisalhamento inicial;
- K – índice de consistência;
- $\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento;
- n – índice de comportamento.

O modelo de Herschel-Bulkley, embora admita mais parâmetros dentre os modelos apresentados, pode ser considerado o mais abrangente. Basta observar que, em sua equação matemática, fazendo-se $\tau_o = 0$, reduz-se à equação de Ostwald-de Waele e, ainda nessa situação, se $n = 1$, obtém-se a equação de Newton. Mesmo que τ_o seja diferente de zero, caso $n = 1$, têm-se a equação de Bingham. Dessa forma, todos os modelos mostrados podem ser considerados casos particulares da equação de Herschel-Bulkley.

O modelo de Casson é bastante similar ao modelo de Bingham, pois ambos apresentam uma tensão de cisalhamento inicial. No entanto, os valores dos parâmetros do fluido são diferentes, dependendo dos limites dos dados da análise matemática. O modelo de Casson é apresentado através da equação (2.6)

$$\tau^{1/2} = \tau_o^{1/2} + (K \dot{\gamma})^{1/2} \quad (2.6)$$

em que,

- τ – tensão de cisalhamento;
- τ_o – tensão de cisalhamento inicial;
- K – índice de consistência;
- $\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento.

A Tabela 2.1 apresenta outros modelos reológicos utilizados para descrever comportamento de fluidos independentes do tempo.

Tabela 2.1: Modelos reológicos para fluidos independentes.

Modelo	Equação*
Casson Modificado [41]	$\tau^{1/2} = \tau_o^{1/2} + K_1 (\dot{\gamma})^{n_1}$
Ellis [19]	$\dot{\gamma} = K_1 \tau + K_2 (\tau)^{n_1}$
Herschel-Bulkley Generalizado [42]	$\tau^{n_1} = (\tau_o)^{n_1} + K_1 (\dot{\gamma})^{n_2}$
Carreau [11]	$\eta = \eta_\infty + (\eta_o - \eta_\infty) [1 + (K_1 \dot{\gamma})^2]^{\frac{(n_1-1)}{2}}$
Cross [16]	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_o - \eta_\infty}{1 + (K_1 \dot{\gamma})^{n_1}}$

* K_1, K_2 e n_1, n_2 são constantes arbitrárias e índices de potência, respectivamente, determinados a partir de dados experimentais.

Fonte: adaptado de [60].

2.2.4 Equipamentos para Medidas Reológicas

Os reômetros são os instrumentos mais amplamente utilizados para medir as propriedades reológicas dos fluidos. Esses equipamentos podem apresentar diferentes configurações, nas quais as mais comuns são: sistemas capilares e sistemas rotacionais [29].

O termo viscosímetro é mais limitado, e se refere a dispositivos que medem apenas a viscosidade. Cada tipo de instrumento apresenta suas vantagens e desvantagens.

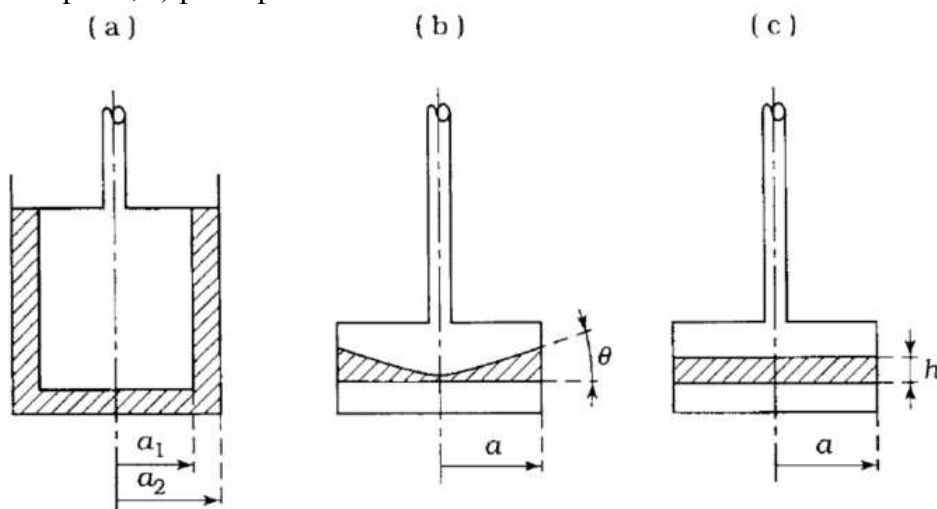
Os sistemas capilares possuem em um arranjo bastante simples e de fácil operação. O fluido escoar no interior de um tubo de seção circular, devido à diferença entre as pressões de entrada e saída do mesmo, que podem ser geradas pela gravidade ou por outros meios mecânicos [66]. A partir dos dados geométricos e experimentais, calcula-se a viscosidade do fluido.

Os sistemas rotacionais, por sua vez, baseiam-se na rotação de um corpo cilíndrico, cônico ou circular, imerso em um líquido, o qual experimenta uma força de resistência viscosa quando se impõe uma velocidade rotacional ao sistema [53].

As principais vantagens na utilização dos reômetros rotacionais, quando comparados aos capilares, é que esses equipamentos permitem o uso de pequenas amostras de produtos e podem fornecer uma medida contínua da relação da taxa de deformação e tensão de cisalhamento, e uma faixa mais ampla da taxa de deformação, permitindo também uma análise mais adequada de comportamentos dependentes do tempo [65].

De um modo geral, os equipamentos rotacionais podem ser classificados em relação à variável controlada (tensão ou deformação controlada) e em relação à geometria do sensor (cilindros concêntricos, cone-placa e placa-placa, ilustrados na Figura 2.5).

Figura 2.5: Diferentes geometrias apresentadas pelos reômetros rotacionais: a) cilindro concêntricos; b) cone-placa; c) placa-placa.



Fonte: [66].

Nos reômetros de tensão controlada impõe-se uma tensão predefinida determina-se a taxa de cisalhamento resultante; já no caso dos reômetros de deformação controlada, ocorre exatamente o contrário, ou seja, uma taxa de cisalhamento é imposta e a tensão resultante é determinada.

O reômetro rotacional de cilindros concêntricos é projetado para causar o cisalhamento no fluido localizado entre os dois cilindros concêntricos, sendo que um gira e o outro permanece estacionário. A velocidade de rotação é mantida constante, a uma determinada taxa de deformação. Assim, a tensão de cisalhamento é obtida por meio da medida do torque no cilindro de medida. Quando os sensores são cilíndricos e concêntricos existem ainda dois tipos de sistemas: Searle, em que o cilindro externo é fixo e o interno é movimentado, e Couette, em que o cilindro externo se movimenta e o interno é fixo [60].

O reômetro rotacional placa-placa é constituído de duas placas paralelas em forma de disco, com uma certa distância entre elas. Com a variação da distância entre as placas, obtêm-se diferentes faixas de taxa de deformação. Melhores taxas de deformação são obtidas com placas de maior diâmetro e menor distância entre elas. Da mesma maneira que os cilindros concêntricos, qualquer uma das duas partes pode girar, para medir o torque necessário [22].

O reômetro rotacional cone-placa é recomendado para condições de baixas taxas de cisalhamento. O arranjo desse reômetro é composto de uma placa plana horizontal e um cone invertido, cujo vértice situa-se muito próximo à placa [39]. A vantagem deste sistema em relação ao de placa-placa é que a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é constante ao longo da superfície do cone, portanto, cada ponto de medida corresponde a um valor de $\dot{\gamma}$ e não a uma média de valores.

Para o presente trabalho foi utilizado o reômetro rotacional da *Brookfield* modelo RST-CPS, com taxa de cisalhamento controlada e geometrias placa-placa e cone-placa.

3 MATERIAL E MÉTODOS

As informações e a coleta de dados do presente estudo foram adquiridas no próprio laboratório da empresa fabricante do cimento endodôntico, localizado na cidade de Londrina, estado do Paraná.

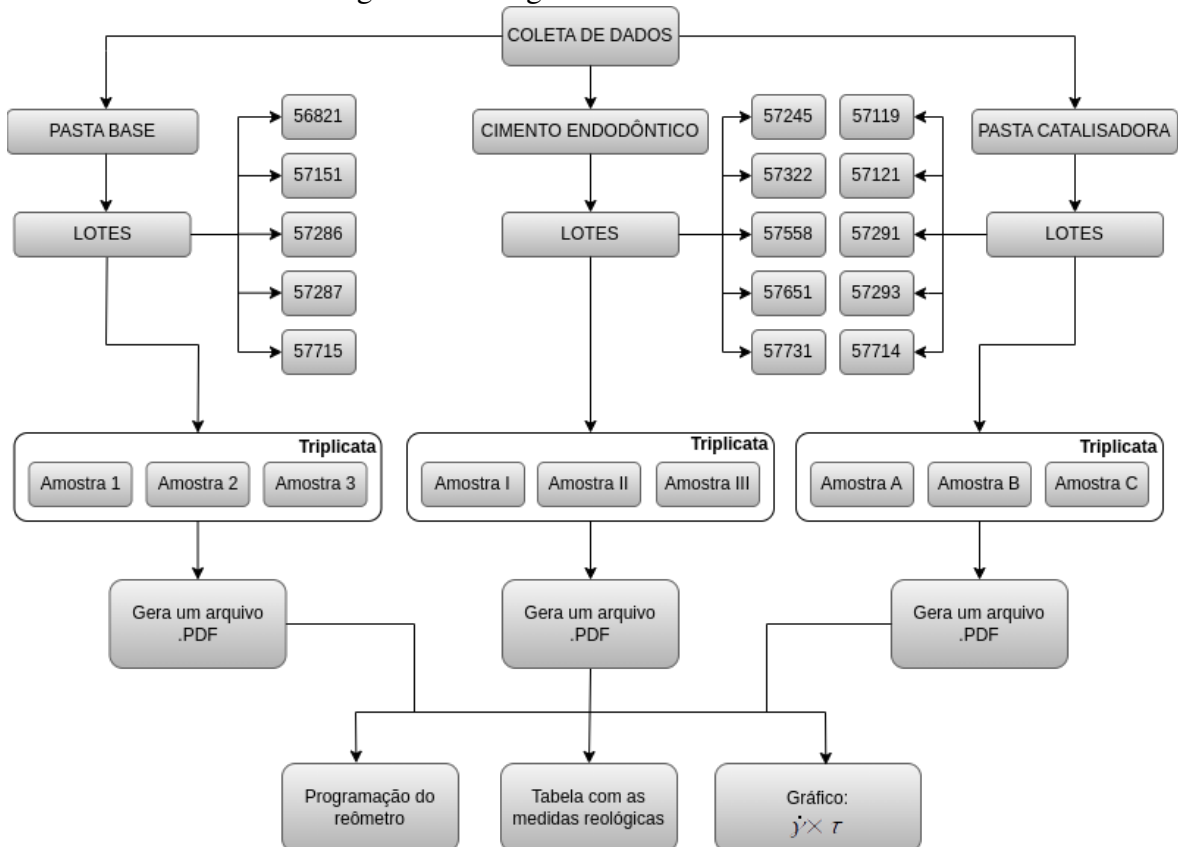
Para os ajustes dos modelos, assim como para os métodos estatísticos, utilizou-se a plataforma computacional octave versão 5.2.0 para a construção de códigos que permitam obter os parâmetros dos modelos ajustados.

3.1 COLETA DE DADOS

A coleta de dados foi realizada a partir de cinco diferentes lotes das pastas base e catalisadora, e do cimento endodôntico. Os lotes referentes à pasta base foram identificados como 56821, 57151, 57286, 57287, 57715. E os lotes da pasta catalisadora como 57119, 57121, 57291, 57293, 57714. Já os lotes do cimento endodôntico foram identificados como 57245, 57322, 57558, 57558, 57651, 57731. Diante disso, para cada um dos lotes foram verificadas as medidas reológicas de três amostras distintas, nomeadas como triplicatas.

A extração dos dados experimentais ocorreu conforme o processo exibido na Figura 3.1.

Figura 3.1: Diagrama da coleta de dados.



Fonte: a Autora.

Durante as medições, os registros foram encontrados pelo *software* Rheo3000, que fornece medidas reológicas compiladas em um arquivo *.PDF*. Esse arquivo contém: parâmetros de programação do reômetro, tabela com as medidas reológicas, e um gráfico da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em relação a tensão de cisalhamento (τ). A partir da tabela descrita anteriormente, com as medidas reológicas, criou-se novos arquivos de dados em formato *.CSV*, para todos os lotes das pastas, formando-se então o banco de dados. Essa conversão entre formatos de arquivos foi necessária para possibilitar a entrada dos dados reológicos no código computacional, desenvolvido para o presente trabalho, na plataforma Octave.

3.2 MATÉRIA-PRIMA

Para a fabricação das pastas que compõem o cimento endodôntico, são necessárias algumas matérias-primas. Deste modo, segundo o fabricante, as pastas base e catalisadora são compostas pelas matérias-primas, seguindo as seguintes proporções, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Matérias-primas das pastas base e catalisadora.

PASTA BASE		PASTA CATALISADORA	
Matéria-Prima	%	Matéria-Prima	%
Oxido 35	1,0	Oxido 01	4,1
Reagente 30	42,5	Pasta Titânio	5,6
Óxido 05	2,5	Clinquer Branco MTA-Fillapex	41,5
Óxido 34	6,0	Resina Catalisadora Fillapex	48,8
Resina Base Fillapex	48,0		
Total	100,0	Total	100,0

O Reagente30 e a Resina Base Fillapex são as matérias-primas de maior importância na produção da pasta base, compondo 90,5% desta. Na pasta catalisadora as matérias-primas de maior importância são o Clínquer Branco MTA-Fillapex e a Resina Catalisadora Fillapex, compondo 90,3% desta.

Dentre as matérias-primas apresentadas (Tabela 3.1), a Resina Base Fillapex da pasta base, Clinquer branco MTA-Fillapex e Resina Catalisadora Fillapex da pasta catalisadora são chamadas de matérias-primas críticas, ou seja, são matérias-primas produzidas pela própria empresa.

Tabela 3.2: Critério de análise das matérias-primas críticas da pasta base.

PASTA BASE	
Matéria-Prima Crítica	Critério de Análise
Resina Disalicilato	HPLC [80,00 – 100,00] %
	Viscosidade [0,04 – 0,09] Pa.s
Resina Base Fillapex	Viscosidade [0,04 – 0,09] Pa.s

Um curioso fato sobre a pasta base é que a matéria-prima crítica Resina Base Fillapex depende de outra matéria-prima crítica, chamada de Resina Disalicilato. O critério

de análise dessas matérias-primas são o HPLC (teor de pureza) e a viscosidade. A Tabela 3.2 apresenta as especificações utilizadas no critério de análise da empresa.

A Tabela 3.3 apresenta o critério de análise das matérias-primas críticas referente a pasta catalisadora, de acordo com as especificações.

Tabela 3.3: Critério de análise das matérias-primas críticas da pasta catalisadora.
PASTA CATALISADORA

Matéria-Prima Crítica	Critério de Análise
Clínquer branco MTA-Fillapex	Teor de CaO livre [4,0 – 6,0] %
	Tempo de Presa [10 – 15] <i>min</i>
	D90 [9,0 – 12,0] μ_m
	D50 [9,0 – 12,0] μ_m
Resina Catalisadora Fillapex	HPLC [0,4 – 5,0] %
	Viscosidade [0,60 – 1,30] Pa.s

A análise da qualidade de aceitação das pastas e do cimento endodôntico para o processo de liberação, segue algumas especificações, as quais estão expostas na Tabela 3.4. Esta análise é feita a partir de ensaios executados após 24 horas da fabricação das pastas. Os resultados calculados nos respectivos critérios são anotados em uma carta controle.

Dessa maneira, para as pastas base e catalisadora são realizadas as análises da amostra em triplicatas, e o cimento endodôntico em duplicatas.

Os critérios de análise tanto das pastas base e catalisadora quanto do cimento endodôntico devem cumprir a faixa de aceitação estipulada da viscosidade em dois pontos diferentes da tixotropia. Assim, valores ótimos de tixotropia, junto de um valor ideal de limite de escoamento, asseguram melhores condições de processo e manutenção da estabilidade de produtos [45].

Tabela 3.4: Critério de análise da pasta base, pasta catalisadora e do cimento endodôntico.

Material	Critério de análise
Pasta base	Vis. na Taxa de cisalhamento 4 (1/s) 150,00 – 280,00 (Pa.s)
	Vis. na Taxa de cisalhamento 5 (1/s) 120,00 – 280,00 (Pa.s)
	Tixotropia -9,00 – 11,00 (kPa/s)
Pasta catalisadora	Vis. na Taxa de cisalhamento 300 (1/s) 6,00 – 10,00 (Pa.s)
	Vis. na Taxa de cisalhamento 500 (1/s) 4,80 – 8,00 (Pa.s)
	Tixotropia 50,00 – 300,00 (kPa/s)
Cimento endodôntico	Vis. na Taxa de cisalhamento 60 (1/s) 18,00 – 24,00 (Pa.s)
	Vis. na Taxa de cisalhamento 100 (1/s) 14,00 – 20,00 (Pa.s)
	Tixotropia 20,00 – 100,00 (kPa/s)

3.3 EQUIPAMENTOS

3.3.1 Reômetro

As medidas reológicas foram feitas no reômetro rotativo RST- CPS, fabricado pela *Brookfield*, ver Figura 3.2. O RST-CPS é um reômetro com geometrias (*Spindle* cone-placa (RCT 25-1) e placa-placa (RPT-25) usado para pequenos volumes de amostra e uma ampla variação das taxas de cisalhamento. De modo geral, os reômetros rotacionais podem operar em dois modos: controlando a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) ou a tensão de cisalhamento (τ).

O reômetro é conectado a um computador para controlar sua operação, na qual possui um *software* (Rheo3000) embutido no sistema de aquisição de dados, que fornece diretamente os valores de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, e permite a escolha de alguns modelos teóricos para o ajuste dos dados.

O controle de temperatura foi feito usando um sistema RST-CPS-PO com controle de temperatura do óleo Peltier, que pode levar o sistema a temperaturas de 0 °C a 180 °C. A temperatura de trabalho foi de 25°C.

O reômetro RST-CPS apresenta os seguintes componentes, conforme mostrado na figura abaixo:

Figura 3.2: Reômetro *Brookfield*, RST-CPS.



Fonte: [2].

Componentes:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1 Cabeça do reômetro | 7 Acoplamento do <i>spindle</i> de medição |
| 2 Leitor de código de barra | 8 Alavanca |
| 3 Rodinha de calibragem | 9 Placa inferior de medição |
| 4 <i>Spindle</i> (cone ou placa) | 10 Parafuso de nivelamento |
| 5 Nível de bolha | |
| 6 Tela de toque | |

3.3.2 Medidas Reológicas

As medidas reológicas foram feitas de acordo com o protocolo estabelecido pela empresa fabricante do cimento endodôntico estudado. Sendo assim, as amostras para a realização dos ensaios foram acessadas 24 horas após sua fabricação e antes do processo de envase em seringas ou bisnagas, ou seja, no momento de liberação do produto.

Para determinação das taxas e tensões de cisalhamento, o *spindle* foi acoplado ao equipamento e a amostra foi adicionada a placa inferior de medição, conectada ao equipamento, deste modo, a cabeça do reômetro é abaixada e se inicia o processo. Para a garantia de temperatura, o sistema foi deixado em repouso no reômetro por um minuto, antes de iniciar as medidas reológicas.

A geometria (*spindle*) utilizada para realizar os ensaios da pasta base foi de placa-placa com 25 mm de diâmetro, separadas por uma distância entre as placas (*gap*) de 1,0 mm. Em relação à pasta catalisadora e o cimento endodôntico, utilizou-se uma geometria cone-placa, com um *gap* de 0,05 mm .

As medidas reológicas para a pasta base foram obtidas inicialmente a uma rotação constante na taxa de cisalhamento de $1,9 \text{ s}^{-1}$, em seguida variando a taxa de cisalhamento de $1,9$ a $8,0 \text{ s}^{-1}$ (rampa ascendente) e de $8,0$ a $0,0 \text{ s}^{-1}$ (rampa descendente), com um tempo total de ensaio de 180 segundos e 15 pontos experimentais tomados. No entanto, para a investigação, os pontos na rotação constante foram descartados, uma vez que o interesse é puramente no estado em que acontece a fluidez.

Em relação à pasta catalisadora, as informações foram obtidas variando a taxa de cisalhamento de $0,0$ a $500,0 \text{ s}^{-1}$ (rampa ascendente) e de $500,0$ a $0,0 \text{ s}^{-1}$ (rampa descendente), com um tempo total de ensaio de 360 segundos e 45 pontos tomados para cada rampa.

As medidas reológicas do cimento endodôntico partiram da variação da taxa de cisalhamento de $0,0$ a $100,0 \text{ s}^{-1}$ (rampa ascendente) e de $100,0$ a $0,0 \text{ s}^{-1}$ (rampa descendente), com um tempo total de ensaio de 360 segundos e 45 pontos tomados para cada rampa.

3.4 MÉTODOS

Os problemas das áreas de ciências como Física, Biologia, Economia, etc., podem ser modelados por um conjunto de equações. Logo, é importante o desenvolvimento da teoria matemática para lidar com esses modelos. Em particular, tais modelos podem ser do tipo linear, em que a partir da uma matriz $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$, e do vetor $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^m$, o objetivo é encontrar $x \in \mathbb{R}^n$, tal que

$$Ax = b. \quad (3.1)$$

Apesar da grande aplicabilidade desses modelos para problemas do mundo real, existem casos que não podem ser tratados no contexto linear. Nesses casos, considera-se

uma função F , cujo objetivo é a busca pelo vetor θ , tal que

$$F(\theta) = 0 \quad (3.2)$$

no contexto dos mínimos quadrados.

A seguir é descrito como modelar e resolver um problema pela técnica de mínimos quadrados não linear. Essa abordagem pode lidar com vários problemas do mundo real, como em modelos de difusão de produtos [59], análise de dados [27] e tratamento de imagens [61].

Considere o sistema (3.2). Para uma estimativa de p parâmetros $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p)$, a solução do problema é fundamentada na minimização da função dada por

$$F(\theta) = \sum_{i=1}^m [f(x_i) - H(\theta, x_i)]^2 \quad (3.3)$$

em que,

$F(\theta)$ – função objetivo;

θ – vetor dos parâmetros desconhecido;

$f(x_i)$ – valor encontrado por observação/experimentação;

$H(\theta, x_i)$ – valor estimado;

p – número total de parâmetros;

m – número total de medidas, sendo $m \geq p$.

Em uma notação mais geral, escreve-se

$$f(x_i) - H(\theta, x_i) = r_i(\theta), \quad (3.4)$$

então a equação (3.3) é dada por

$$F(\theta) = \sum_{i=1}^m [r_i(\theta)]^2 \equiv \text{Res}(\theta). \quad (3.5)$$

Para minimizar a função objetivo, dada pela equação (3.5), é necessário que

$$\frac{\partial F(\theta)}{\partial \theta_j} = 2 \sum_{i=1}^m r_i(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta_j} r_i(\theta) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (3.6)$$

ou ainda

$$\sum_{i=1}^m r_i(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta_j} r_i(\theta) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (3.7)$$

que equivale a escrever

$$J^T(\theta).r(\theta) = \mathbf{0}, \quad (3.8)$$

de modo que $\mathbf{0}$ é um vetor nulo, enquanto que $J(\theta)$ e $R(\theta)$ são tais que

$$J(\theta) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \theta_1} r_1(\theta) & \frac{\partial}{\partial \theta_2} r_1(\theta) & \dots & \frac{\partial}{\partial \theta_p} r_1(\theta) \\ \frac{\partial}{\partial \theta_1} r_2(\theta) & \frac{\partial}{\partial \theta_2} r_2(\theta) & \dots & \frac{\partial}{\partial \theta_p} r_2(\theta) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial}{\partial \theta_1} r_m(\theta) & \frac{\partial}{\partial \theta_2} r_m(\theta) & \dots & \frac{\partial}{\partial \theta_p} r_m(\theta) \end{pmatrix} \quad r(\theta) = \begin{pmatrix} r_1(\theta) \\ r_2(\theta) \\ \dots \\ r_m(\theta) \end{pmatrix}.$$

Desta forma o ponto em questão é resolver o sistema (3.8). Existem diversos métodos matemáticos para lidar com essa questão. Para o presente trabalho escolheu-se o método de Levenberg-Marquardt, pois o mesmo em geral apresenta melhor performance computacional se comparado ao tradicional método dos mínimos quadrados [54].

3.4.1 Método de Levenberg-Marquardt

Para garantir uma boa definição das direções de minimização, Levenberg [31] originalmente propôs introduzir um parâmetro $\lambda_k \geq 0$ na diagonal de $J^T(\theta_k)J(\theta_k)$ ao sistema de Gauss-Newton, o qual pode não estar bem definido quando $J^T(\theta_k)J(\theta_k)$ não seja definida positiva. Dado um ponto inicial θ_0 , o método de Levenberg-Marquardt, aplicado ao problema (3.8), visa encontrar, a cada iteração k , uma direção d_k que seja solução do sistema linear

$$[(J^T(\theta_k)J(\theta_k) + \lambda_k I)] d_k = -J^T(\theta_k) r(\theta_k) \quad (3.9)$$

em que,

d_k – direção de Levenberg-Marquardt;

λ_k – parâmetro de Levenberg-Marquardt ou parâmetro de *damping*;

I – matriz identidade.

Uma observação importante é que o parâmetro λ afeta tanto a direção quanto o tamanho do passo e não requer uma busca linear para encontrar o tamanho ideal do passo em cada iteração. Marquardt [38] provou que à medida que o parâmetro λ aumenta no sistema (3.9), a direção d_k tende à direção de máxima descida, enquanto que se λ se aproximar de zero a direção de minimização tende à direção de Gauss-Newton. Desta forma, tal parâmetro deve ser grande o suficiente para fazer com que a função objetivo diminua, se aproximando de zero nas etapas finais do algoritmo para resgatar a convergência quadrática do Método de Gauss-Newton.

Para o presente trabalho o método de Levenberg-Marquardt – cujo algoritmo já está implementado em biblioteca octave – foi incorporado ao código computacional para ajustar os modelos reológicos aos dados experimentais, escrito para o desenvolvimento do presente trabalho. A vantagem do uso da biblioteca é que para cada ajuste de dados, ela também calcula diversos valores estatísticos. Utilizou-se os resultados da matriz de correlação e do coeficiente de determinação (R^2).

3.4.2 Métodos Estatísticos

Para comparar os modelos reológicos ajustados aos dados experimentais, utilizou-se, além do domínio de existência dos parâmetros, alguns métodos estatísticos, como a matriz de correlação, o coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2), e o erro percentual absoluto médio (EPAM). Em particular, os coeficientes de determinação ajustados (R_{aj}^2) e o erro percentual absoluto médio (EPAM) são definidos pelas equações (3.10) e (3.11), respectivamente

$$R_{aj}^2 = 1 - (1 - R^2) \left[\frac{m - 1}{m - (p + 1)} \right] \quad (3.10)$$

$$\text{EPAM}(\%) = \frac{100}{m} \sum_{k=1}^m \left| \frac{\chi_k^{exp} - \chi_k^{aju}}{\chi_k^{exp}} \right| \quad (3.11)$$

em que,

- m – número total de observações;
- p – quantidade de parâmetros do modelo;
- χ_k^{exp} – valor experimental;
- χ_k^{aju} – valor predito pelo modelo ajustado.

O EPAM é uma métrica que mostra a porcentagem de erro em relação aos valores reais, ou seja, o modelo que apresentar o menor valor EPAM é o que melhor explica os dados [33]. Por outro lado, o coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) é uma métrica percentual da qualidade de ajuste de um modelo, em que seus valores variam entre 0 e 1, deste modo, o modelo que apresentar valor de R_{aj}^2 mais próximo de 1, é considerado o mais explicativo em relação aos dados experimentais.

Com o objetivo de uma análise mais acurada dos resultados, considera-se também as médias aritméticas dos coeficientes de determinação ajustados ($\overline{R_{aj}^2}$) e do erro percentual absoluto médio ($\overline{\text{EPAM}}$) dos diferentes lotes das pastas, a fim de que o modelo seja o mais representativo possível.

Ademais, calcula-se a magnitude dos coeficientes da matriz de correlação para investigar o relacionamento entre os parâmetros do modelo. Em outras palavras, em termos de magnitude, as alterações sofridas por um parâmetro implicam em alterações em um outro parâmetro. Por exemplo, denotada abaixo por M_{OW}^{L56821} , a matriz de correlação referente ao

lote 56821 do modelo de Ostwald-de Waele, tem-se especificamente destacado em vermelho o coeficiente $C_{K,n}^{OW}$, que é o coeficiente da matriz de correlação do modelo Ostwald-de Waele, cuja magnitude quantifica o relacionamento entre K e n .

$$M_{OW}^{L56821} = \begin{bmatrix} 1,00000 & -0,97655 \\ -0,97655 & 1,00000 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{K,K}^{OW} & C_{K,n}^{OW} \\ C_{n,K}^{OW} & C_{n,n}^{OW} \end{bmatrix}$$

Analogamente, segue abaixo a matriz de correlação do modelo de Herschel-Bulkley, no que diz respeito ao lote 57119 (M_{HB}^{L57119}). Observa-se que para este modelo existem três parâmetros a serem determinados, logo, relacionando-se entre si, tem-se representado os coeficientes pelas cores azul, vermelha e verde.

$$M_{HB}^{L57119} = \begin{bmatrix} 1,00000 & -0,93432 & 0,91861 \\ -0,93432 & 1,00000 & -0,99888 \\ 0,91861 & -0,99888 & 1,00000 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{\tau_o,\tau_o}^{HB} & C_{\tau_o,K}^{HB} & C_{\tau_o,n}^{HB} \\ C_{K,\tau_o}^{HB} & C_{K,K}^{HB} & C_{K,n}^{HB} \\ C_{n,\tau_o}^{HB} & C_{n,K}^{HB} & C_{n,n}^{HB} \end{bmatrix}$$

Por exemplo, denotando-se o coeficiente de correlação por r , seu valor varia entre -1 e 1 e sua interpretação depende do valor numérico e do sinal. A Tabela 3.5, adaptada da referência [52], apresenta a classificação do coeficiente de correlação.

Tabela 3.5: Classificação do coeficiente de determinação.

Coeficiente de correlação	Correlação
$0,8 \leq r < 1$	Forte positiva
$0 < r < 0,8$	Positiva
$-0,8 < r < 0$	Negativa
$-1 < r \leq -0,8$	Forte negativa

Entende-se que o coeficiente positivo define variações na mesma direção, negativo significa em direção oposta, ou seja, quando o valor de um parâmetro aumenta, o valor do outro parâmetro diminui.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA BASE

4.1.1 Análise dos Dados Reológicos

Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros dos modelos reológicos de Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley e Casson para a caracterização reológica da pasta base, em diferentes lotes, com os respectivos coeficiente, de determinação ajustado, (R_{aj}^2) e erro percentual absoluto médio (EPAM). Lembrando que os dados experimentais na taxa de cisalhamento constante foram desconsiderados nesta análise.

Tabela 4.1: Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados da pasta base.

Modelos	Lotes	Parâmetros			Medidas de ajuste	
		τ_o	K	n	R_{aj}^2	EPAM(%)
Bingham	56821	247,7243	147,1970		0,8111	22,57
	57151	250,1271	148,6362		0,7856	26,61
	57286	233,1220	134,6475		0,8267	19,21
	57287	271,9965	114,2920		0,7442	23,05
	57715	93,7136	130,2814		0,8352	18,70
Ostwald-de Waele	56821		342,3481	0,6710	0,8370	19,59
	57151		353,0332	0,6586	0,8168	22,73
	57286		313,0807	0,6748	0,8506	17,42
	57287		327,1867	0,6043	0,7817	20,42
	57715		206,1344	0,8095	0,8451	17,41
Herschel-Bulkley	56821	-466,9425	737,7491	0,4347	0,8466	16,54
	57151	-200,6492	510,8370	0,5430	0,8236	19,68
	57286	-437,0876	678,9964	0,4376	0,8596	16,15
	57287	-767,0929	1011,4711	0,3007	0,7995	16,99
	57715	-150,9529	318,5555	0,6557	0,8479	17,46
Casson	56821	85,7560	99,4263		0,8259	21,08
	57151	89,8203	98,9606		0,8032	24,68
	57286	79,2547	91,4059		0,8402	18,34
	57287	110,9683	69,8970		0,7650	21,70
	57715	19,7844	105,5199		0,8405	17,99

O modelo de Herschel-Bulkley não se mostrou adequado para descrever a reologia da pasta base. A tensão inicial (τ_o) resultante do ajuste apresentou valores negativos, o que é inaceitável, considerando o significado físico do parâmetro.

Além disso, observa-se que o modelo de Ostwald-de Waele apresentou os melhores ajustes para os lotes, pois admite os maiores valores de R_{aj}^2 , todos superiores a 0,78 e os menores valores EPAM, todos inferiores a 23%. Adicionalmente, $\overline{R_{aj}^2} = 0,8262$ e $\overline{EPAM} =$

19,51, o que indica que o modelo está sob valores aceitáveis em comparação aos dados.

Dessa forma, para uma escolha mais eficiente do modelo que represente a reologia da pasta base, analisou-se os coeficientes da matriz de correlação resultantes dos ajustes, os quais se apresentam organizados na Tabela 4.2, de acordo com seus respectivos lotes e modelos. Evidentemente, pela tabela, os parâmetros apresentam uma correlação forte e negativa, ou seja, os parâmetros estão fortemente correlacionados e à medida que um parâmetro aumenta o outro diminui. Porém, foram descartados os valores referentes ao modelo Herschel-Bulkley, pois o parâmetro τ_o ficou inconsistente.

Tabela 4.2: Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes da pasta base.

Lotes	Bingham $C_{\tau_o, K}^{BI}$	Ostwald-de Waele $C_{K, n}^{OW}$	Casson $C_{\tau_o, K}^{CS}$
56821	-0,91304	-0,97655	-0,97998
57151	-0,90897	-0,97550	-0,97913
57286	-0,91713	-0,97724	-0,98073
57287	-0,91718	-0,97488	-0,97993
57715	-0,90901	-0,98043	-0,98124

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostram os dados experimentais da pasta base, e as respectivas curvas ajustadas aos dados. Ressalta-se, que visualmente qualquer modelo estaria adequado. Mas com base nos dados estatísticos, o modelo Ostwald-de Waele ficou consolidado como o melhor modelo para a pasta base.

Figura 4.1: Curva de escoamento do Lote 56821.

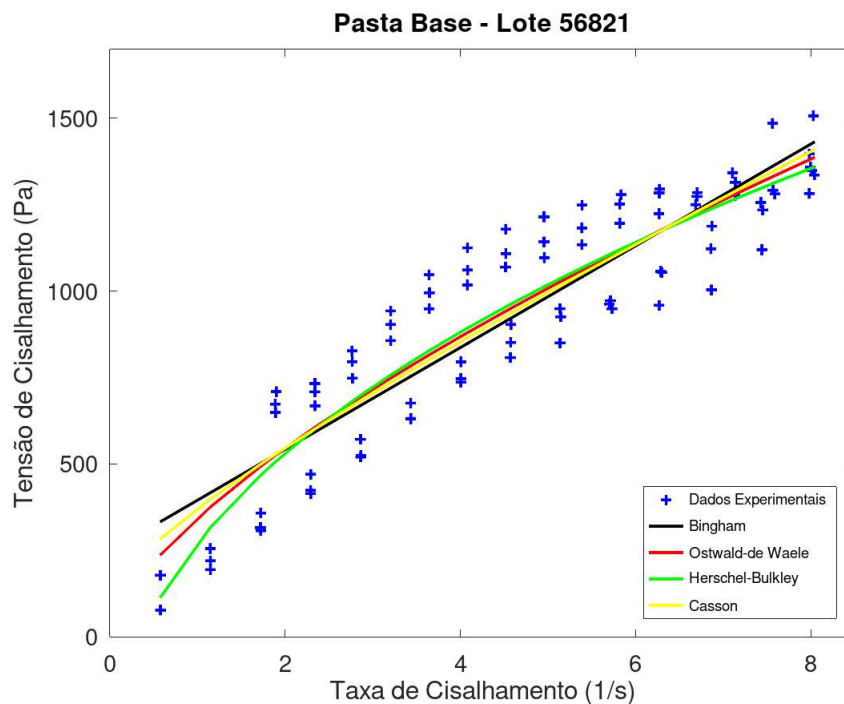


Figura 4.2: Curva de escoamento do Lote 57151.

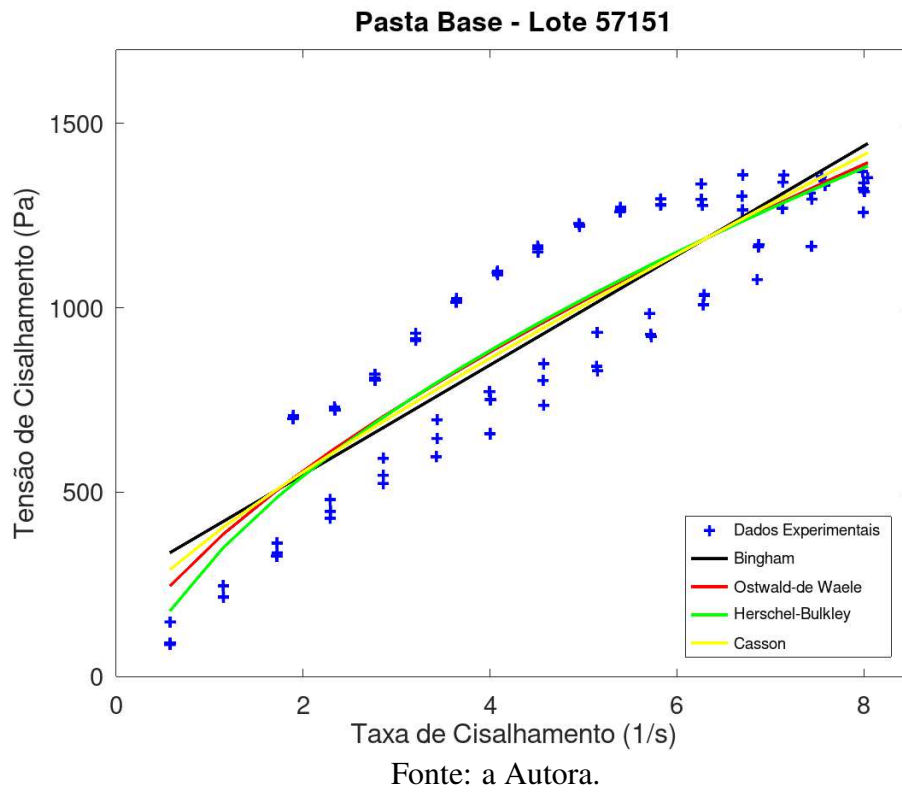


Figura 4.3: Curva de escoamento do Lote 57286.

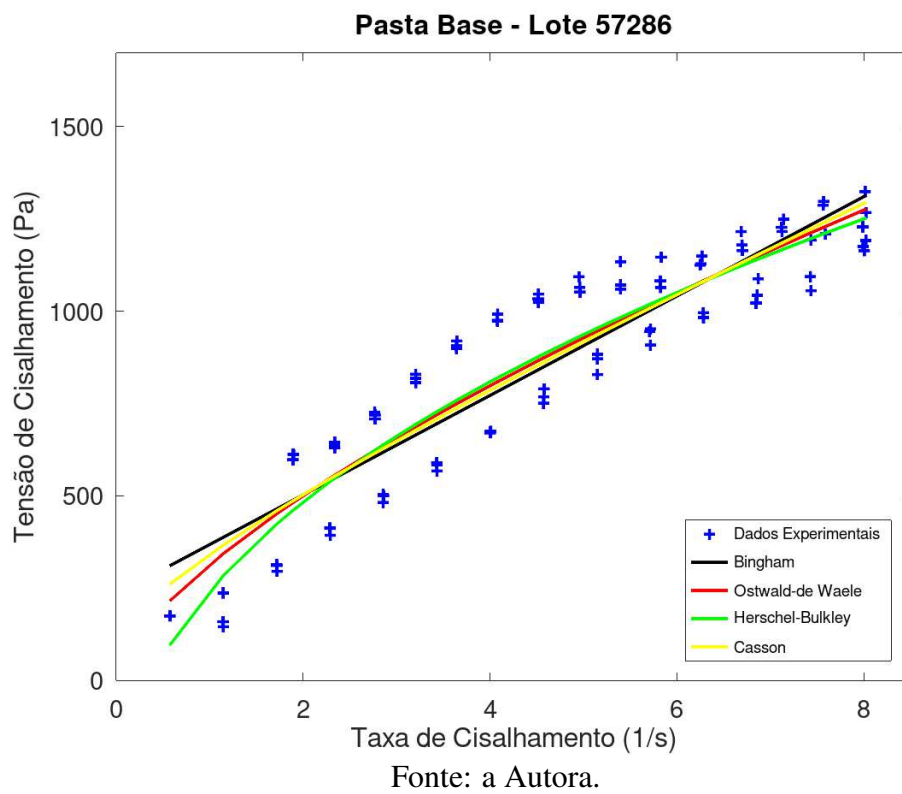


Figura 4.4: Curva de escoamento do Lote 57287.

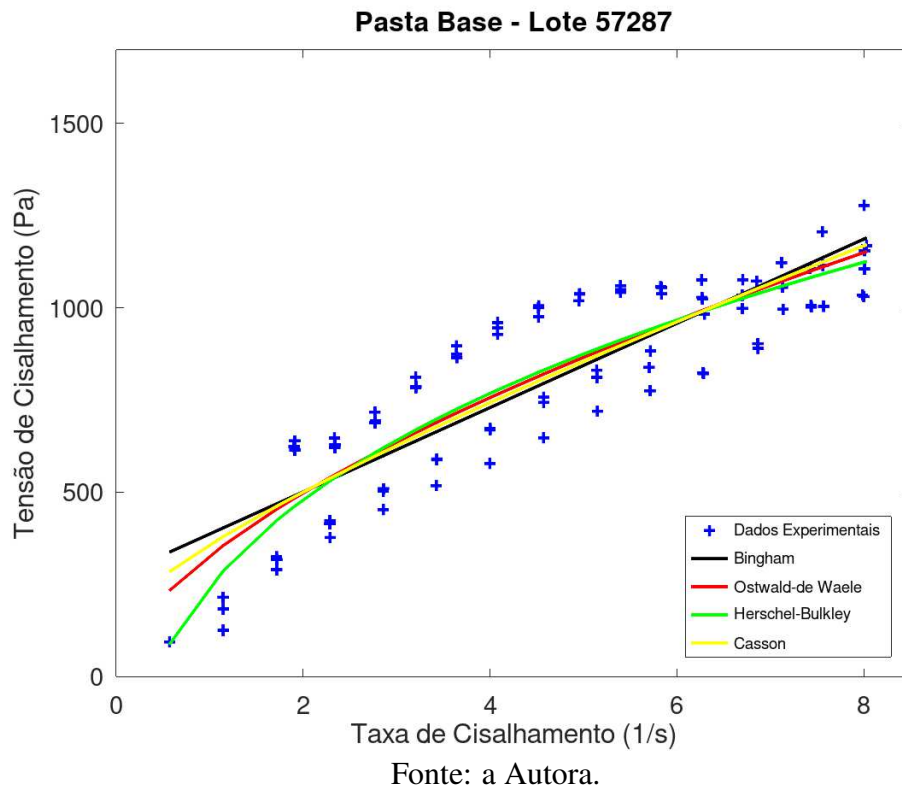
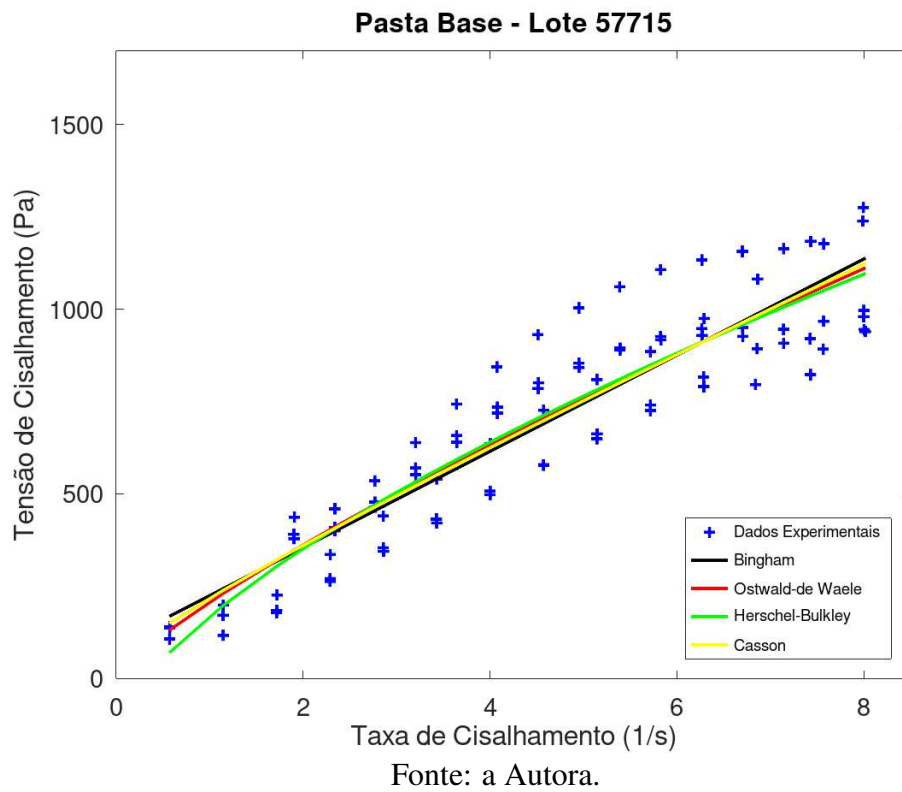


Figura 4.5: Curva de escoamento do Lote 57715.

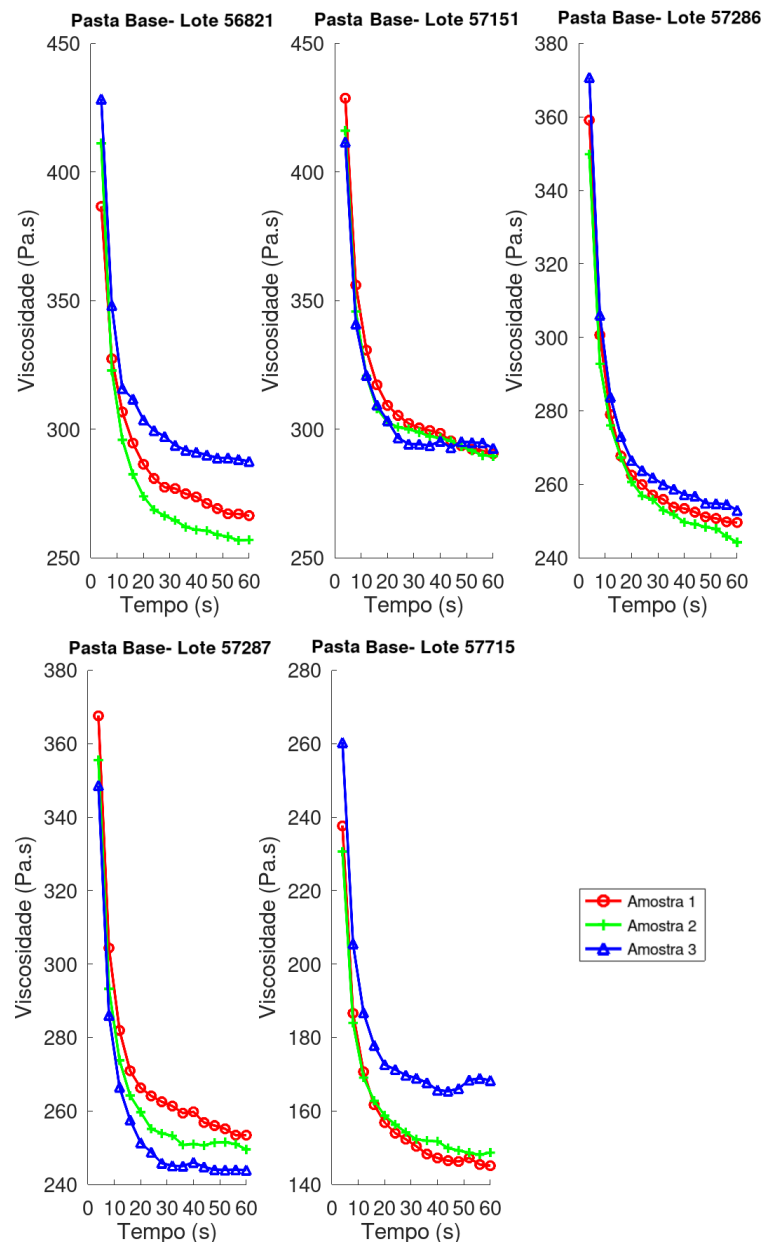


4.1.2 Comportamento Reológico

Para o estudo do comportamento reológico da pasta base nos cinco diferentes lotes, foram realizados ensaios preliminares em triplicatas, no equipamento RST-CPS marca *Brookfield*, a uma temperatura de 25°C, como descrito no Capítulo 3 (Item 3.3.2). Avaliou-se as possibilidades de um comportamento tixotrópico, e a existência de histerese no fluido em questão.

As medidas realizadas na taxa de cisalhamento constante permitiu a verificação de um comportamento tixotrópico para a pasta base. A viscosidade diminuiu com o tempo de cisalhamento, como pode ser observado na Figura 4.6.

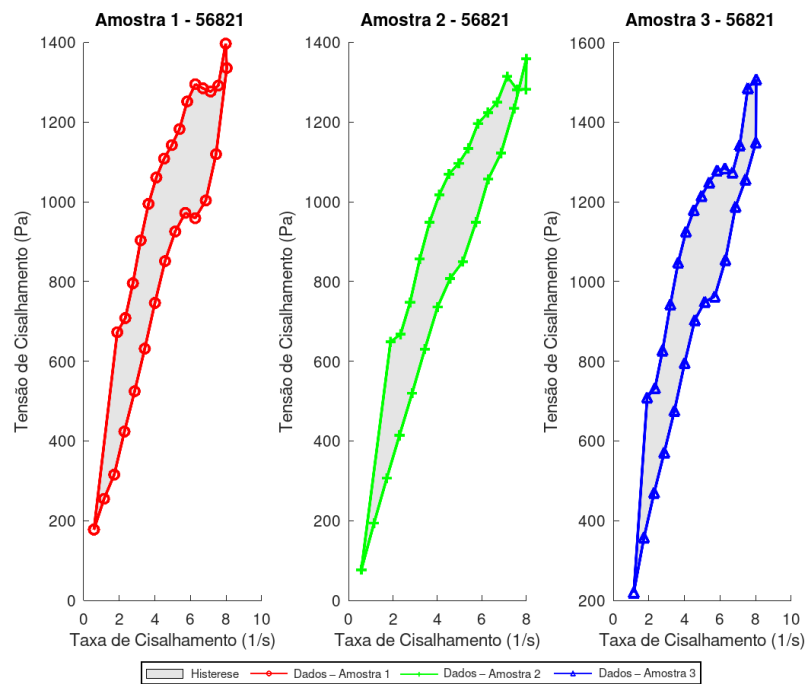
Figura 4.6: Comportamento tixotrópico da pasta base.



Fonte: a Autora.

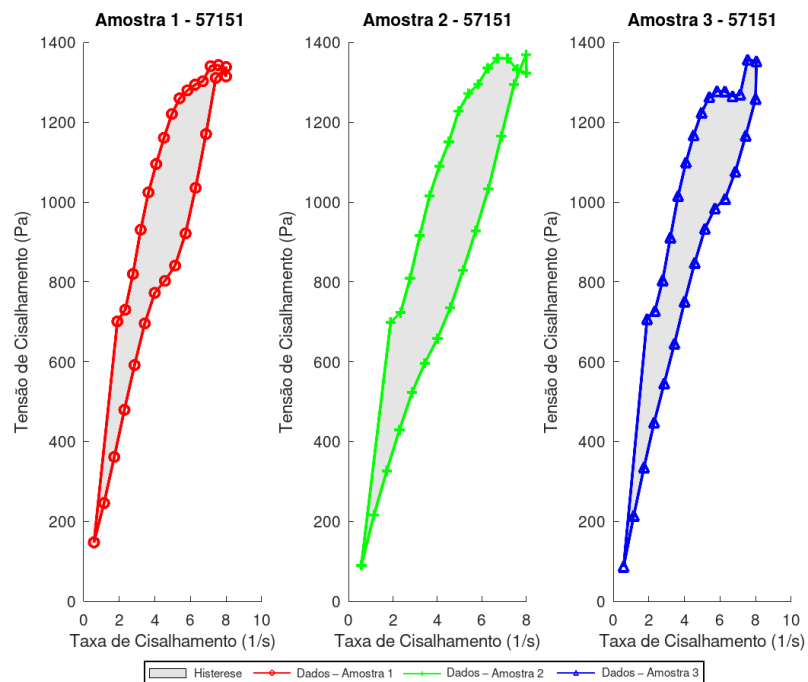
As Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 mostram a variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, iniciando com uma pequena taxa de cisalhamento e aumentando gradativamente até 8,0 (1/s), e em seguida voltando no sentido descendente observando-se assim a existência de uma curva de histerese .

Figura 4.7: Histerese do Lote 56821.



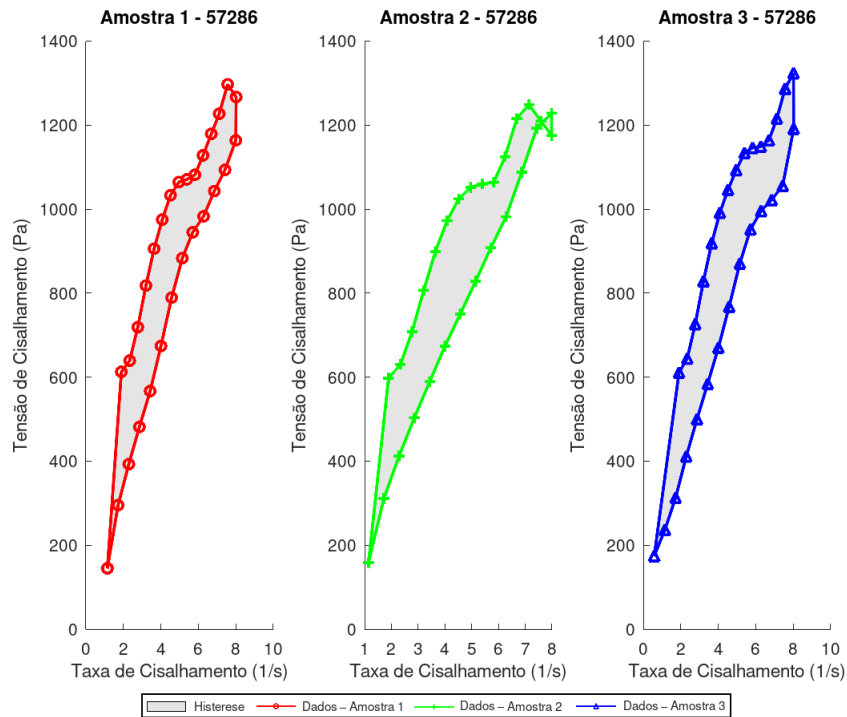
Fonte: a Autora.

Figura 4.8: Histerese do Lote 57151.



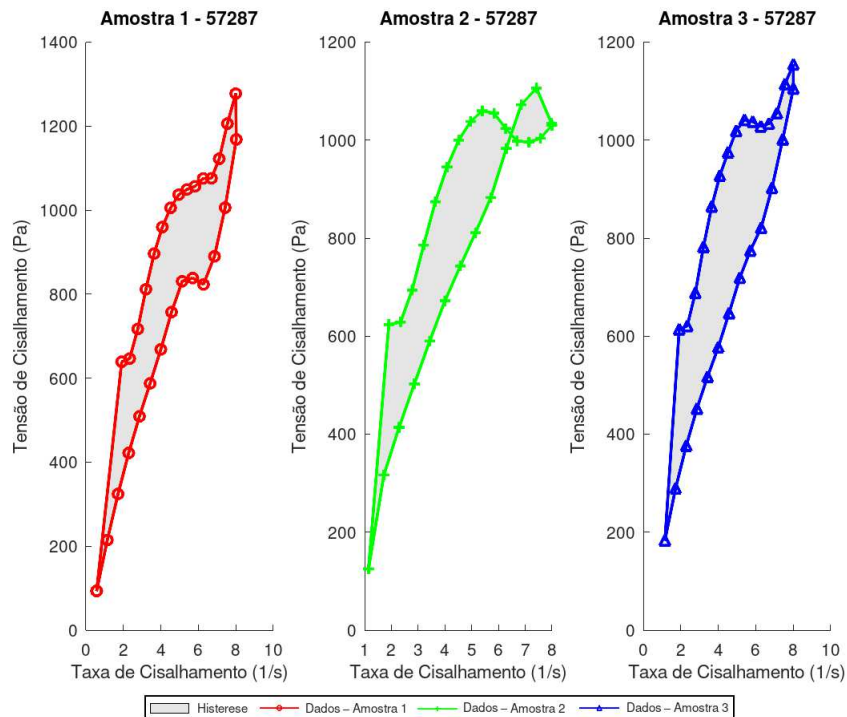
Fonte: a Autora.

Figura 4.9: Histerese do Lote 57286.



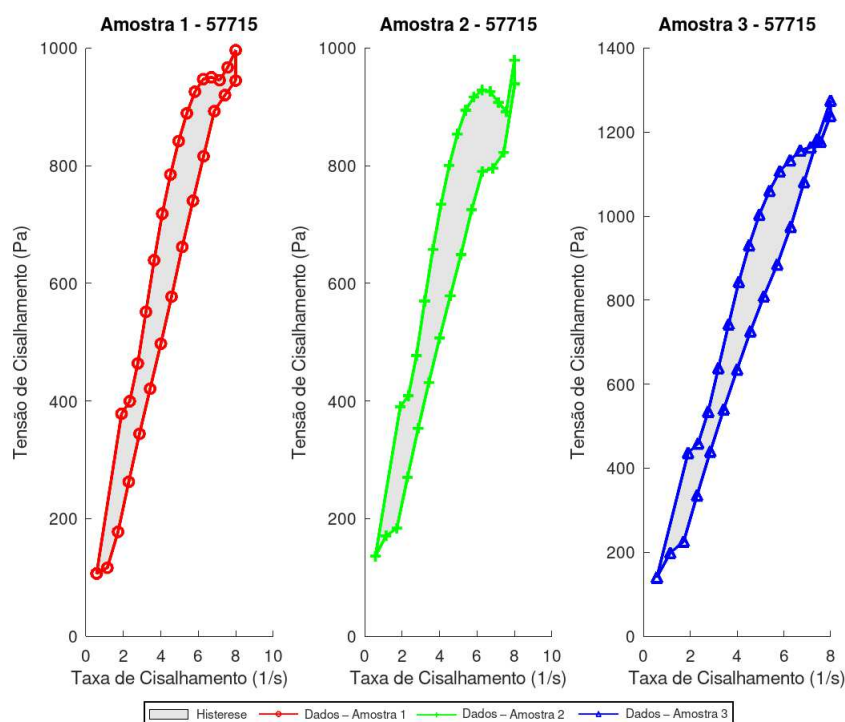
Fonte: a Autora.

Figura 4.10: Histerese do Lote 57287.



Fonte: a Autora.

Figura 4.11: Histerese do Lote 57715.



Fonte: a Autora.

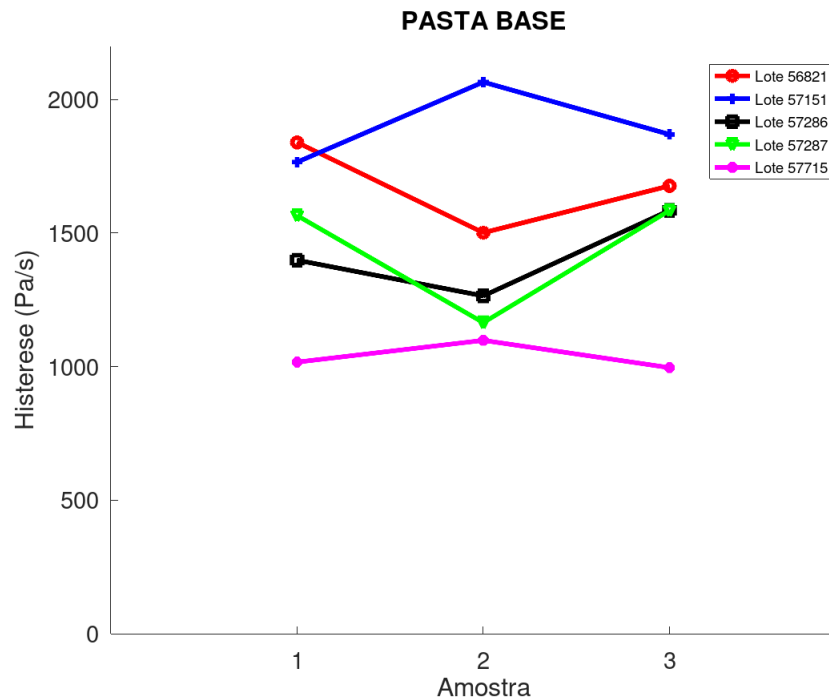
A fim de um estudo mais detalhado do comportamento reológico da pasta base, realizou-se o cálculo separadamente da histerese para cada lote e amostra coletada, e os valores destes estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Cálculo da histerese para a pasta base.

Lotes	Triplicata		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
56821	1839,4496	1501,1827	1676,6552
57151	1765,4591	2065,2751	1869,3117
57286	1398,3441	1264,6440	1584,9498
57287	1565,5146	1161,5419	1584,2398
57715	1016,8234	1098,1925	996,0107

Sendo assim, por meio da Figura 4.12, com todos os valores calculados da histerese, nota-se que não há nenhum padrão (ou tendência) evidente dos valores da histerese para os lotes. Contudo, destaca-se apenas que a pasta base possui uma histerese inferior a 2066 e superior a 996.

Figura 4.12: Histerese da pasta base.



Fonte: a Autora.

4.1.3 Lei Geral

A dedução de uma lei geral que descreva a pasta base se faz correlacionando todos os lotes estudados sobre o modelo reológico que melhor se ajustou à característica do fluido. Para isto, utiliza-se a Interpolação Spline Cúbica Natural. Desta forma, a lei geral da viscosidade fica estabelecida para todo o domínio de interesse, ou seja, para todos os lotes. Esta modelagem é descrita a seguir.

Concluiu-se, na Seção 4.1.1, que o modelo reológico de Ostwald-de Waele é mais representativo para caracterizar a pasta base. A Tabela 4.4 traz os valores dos parâmetros dos lotes 56821, 57151, 57286, 57287 e 57715.

Tabela 4.4: Parâmetros reológicos do modelo Ostwald-de Waele para a pasta base.

Parâmetros (Ostwald-de Waele)	Lotes				
	56821	57151	57286	57287	57715
K	342,3481	353,0332	313,0807	327,1867	206,1344
n	0,6710	0,6586	0,6748	0,6043	0,8095

Escrevendo o modelo geral de Ostwald-de Waele também em função dos lotes analisados (denotado por l), a lei geral fica sob

$$\tau(\dot{\gamma}, l) = K(l) \dot{\gamma}^{n(l)} \quad (4.1)$$

cujas funções $K(l)$ e $n(l)$ devem ser determinadas. Agora, a finalidade é encontrar uma expressão para estas funções que possibilite representar uma lei para todos os lotes.

Para facilitar a utilização dos dados, a identificação dos lotes 56821, 57151, 57286, 57287, 57715 será feita por 1, 2, 3, 4, 5, respectivamente. Logo, utilizando da Interpolação Spline Cúbica Natural, as funções de $K(l)$ e $n(l)$ são encontradas a partir de polinômios de grau 3, como segue

$$\begin{aligned} {}^u K(l) &= \sum_{i=0}^3 \{ {}^u \alpha_i (l - l_u)^i \} \\ {}^u n(l) &= \sum_{i=0}^3 \{ {}^u \beta_i (l - l_u)^i \} \end{aligned} \quad u = 2, 3, 4, 5 \quad (4.2)$$

em que ${}^u \alpha_i$ e ${}^u \beta_i$ são os coeficientes, com l representando lotes de modo que l_u significam os nós, valores dos lotes conhecidos.

Substituindo as equações (4.2) em (4.1), tem-se

$${}^u \tau(\dot{\gamma}, l) = \sum_{i=0}^3 \{ {}^u \alpha_i (l - l_u)^i \} \dot{\gamma} \left[\sum_{i=0}^3 \{ {}^u \beta_i (l - l_u)^i \} \right], \quad u = 2, 3, 4, 5. \quad (4.3)$$

Pelas equações (4.2), conclui-se que, para obter $K(l)$ e $n(l)$ é necessário que sejam determinados 4 coeficientes para cada um dos i valores assumidos por u , isto é, deve-se determinar 16 coeficientes. Conseqüentemente, considerando os valores dos parâmetros do modelo de Ostwald-de Waele (Tabela 4.4), os coeficientes da Spline Cúbica Interpolante de ${}^u K(l)$ e ${}^u n(l)$, nos nós l_u , podem ser visualizados na Tabela 4.5.

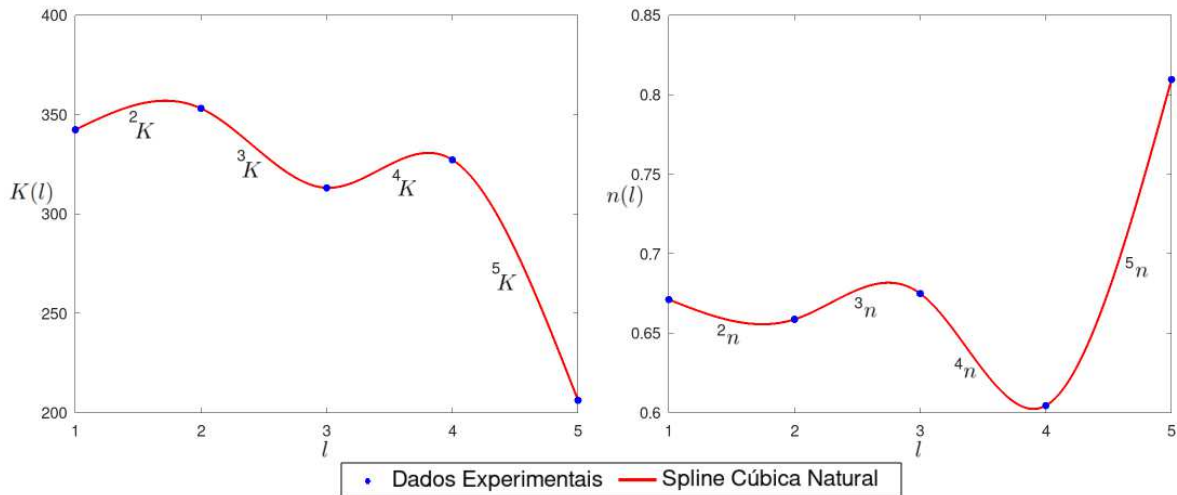
Tabela 4.5: Valores obtidos para os coeficientes que determinam a Spline da pasta base.

u	${}^u \alpha_3$	${}^u \alpha_2$	${}^u \alpha_1$	${}^u \alpha_0$	Intervalo
2	-19,8385	-59,5155	-28,9919	353,0332	$1 \leq l \leq 2$
3	48,5549	86,1492	-2,3581	313,0807	$2 \leq l \leq 3$
4	-69,6851	-122,9060	-39,1149	327,1867	$3 \leq l \leq 4$
5	40,9686	0,0000	-162,0210	206,1344	$4 \leq l \leq 5$

u	${}^u \beta_3$	${}^u \beta_2$	${}^u \beta_1$	${}^u \beta_0$	Intervalo
2	0,0187	0,0563	0,0251	0,6586	$1 \leq l \leq 2$
3	-0,0653	-0,1395	-0,0579	0,6748	$2 \leq l \leq 3$
4	0,1270	0,2416	0,0440	0,6043	$3 \leq l \leq 4$
5	-0,0805	0,0000	0,2856	0,8095	$4 \leq l \leq 5$

As curvas que representam as Splines determinadas para as funções $K(l)$ e $n(l)$, sendo o domínio considerado como os valores (lotes) pertencentes ao intervalo $[1,5]$, podem ser visualizadas na Figura 4.13, junto dos pontos que foram utilizados para determiná-las.

Figura 4.13: Representação gráfica da Spline Cúbica que interpola os lotes analisados da pasta base.



Fonte: a Autora.

Dividindo a equação (4.1) por $\dot{\gamma}$, encontra-se a viscosidade aparente escrita da forma

$$\eta(\dot{\gamma}, l) = K(l) \dot{\gamma}^{n(l)-1} \quad (4.4)$$

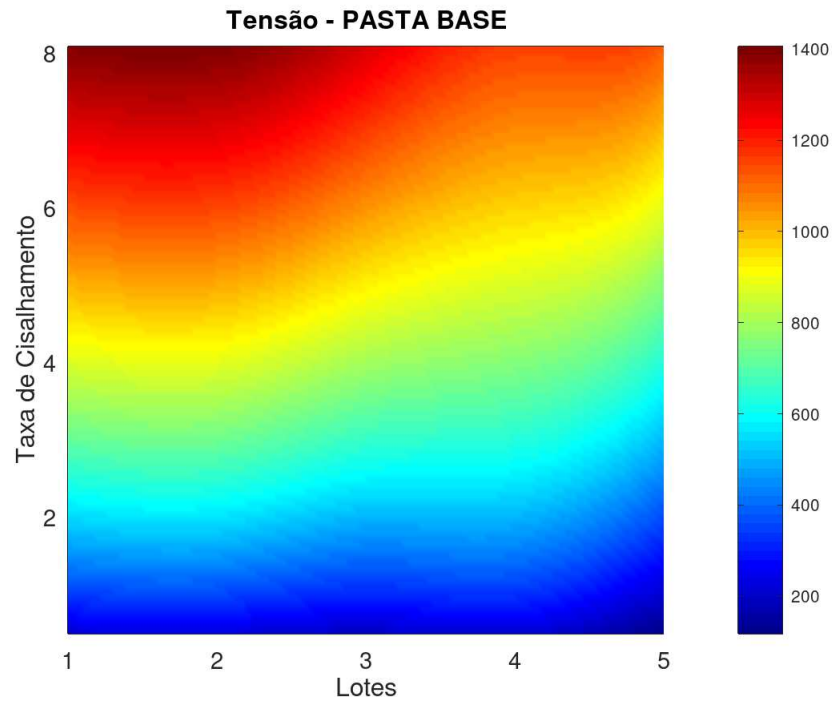
lembrando que $K(l)$ e $n(l)$ são as equações (4.2). Portanto, uma lei da viscosidade para a pasta base seria dada por

$${}^u\eta(\dot{\gamma}, l) = \sum_{i=0}^3 \left\{ {}^u\alpha_i (l - l_u)^i \right\} \dot{\gamma}^{\left[\sum_{i=0}^3 \left\{ {}^u\beta_i (l - l_u)^i \right\} - 1 \right]}, \quad u = 2, 3, 4, 5. \quad (4.5)$$

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam, por um mapa de cor, a lei geral para a tensão de cisalhamento e viscosidade, as quais são expressas pelas equações (4.3) e (4.5), respectivamente. Observa-se que a partir destes gráficos de mapa de cor é possível notar o comportamento da tensão de cisalhamento e da viscosidade ao longo dos cinco lotes analisados.

Entende-se que o ideal, na comparação entre os lotes, seria ter um mapa de cor por faixas horizontais de cores diferentes à medida que a taxa de cisalhamento variasse. Desta forma, teria-se uma padronização acurada entre os lotes.

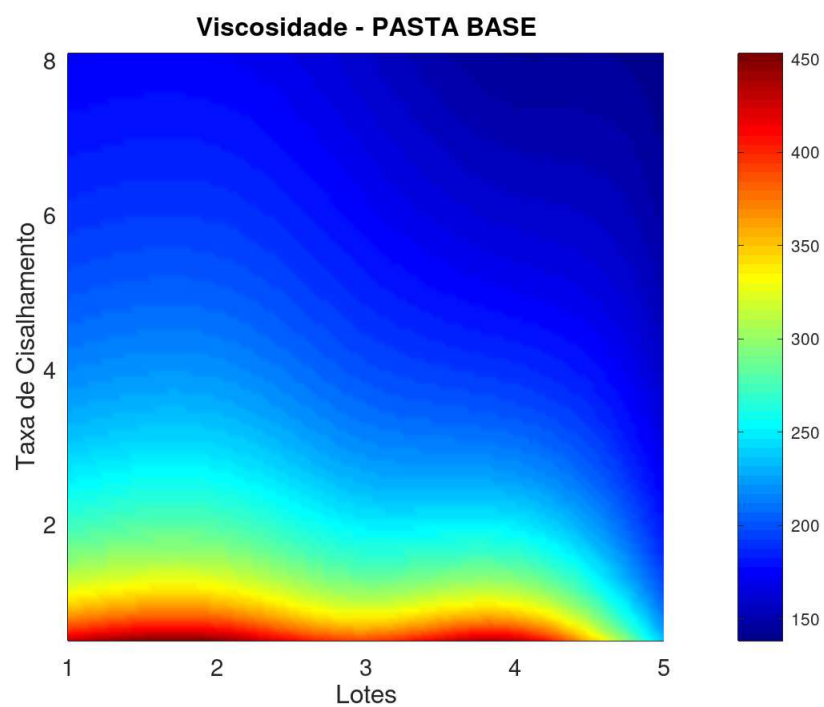
Figura 4.14: Gráfico da tensão de cisalhamento referente à pasta base.



Fonte: a Autora.

A partir da Figura 4.14 observa-se que a tensão de cisalhamento dos lotes aumenta conforme a taxa de cisalhamento aumenta. O que de fato concorda com as análises realizadas anteriormente. Porém, não se tem uma flagrante padronização entre os lotes, ou seja não temos faixas horizontais explícitas.

Figura 4.15: Gráfico da viscosidade referente à pasta base.



Fonte: a Autora.

Já o valor da viscosidade nos lotes diminui conforme a taxa de cisalhamento aumenta. Os resultados encontrados pela lei geral são coerentes com os dados, mas também não exibem uma explícita padronização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA CATALISADORA

4.2.1 Análise dos Dados Reológicos

Na Tabela 4.6 são apresentados os parâmetros e as medidas de ajustes dos modelos reológicos de Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley e Casson para a caracterização da pasta catalisadora. Todos os modelos são candidatos a modelar a fluidez da pasta catalisadora. Observa-se que os modelos de Bingham e Herschel-Bulkley foram os que apresentaram os melhores ajustes, com os maiores R_{aj}^2 , superiores a 0,33, e os menores EPAM, inferiores a 20%. Porém, considerou-se o modelo Herschel-Bulkley como o melhor ajuste.

Tabela 4.6: Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados da pasta catalisadora.

Modelos	Lotes	Parâmetros			Medidas de ajuste	
		τ_o	K	n	R_{aj}^2	EPAM (%)
Bingham	57119	2312,5376	3,1574		0,3378	14,81
	57121	1951,7038	3,2565		0,5302	12,84
	57291	1824,8219	2,7806		0,3564	19,95
	57293	1778,6357	2,9531		0,6457	8,89
	57714	1977,3496	3,0308		0,4206	14,67
Ostwald-de Waele	57119		1362,2069	0,1551	0,2001	16,54
	57121		928,5004	0,2049	0,4028	13,97
	57291		938,1916	0,1857	0,2569	20,55
	57293		873,6935	0,1987	0,4462	11,06
	57714		1050,9406	0,1798	0,2734	15,85
Herschel-Bulkley	57119	2240,0056	1,8641	1,0993	0,3369	14,12
	57121	1990,7602	1,8321	1,0890	0,5325	12,79
	57291	1861,2295	1,4527	1,0987	0,3573	19,88
	57293	1863,1189	0,7300	1,2175	0,6457	8,82
	57714	2007,8472	1,3453	1,1205	0,4196	14,43
Casson	57119	1944,2371	0,5879		0,2877	15,35
	57121	1552,6960	0,7550		0,4886	13,12
	57291	1484,1171	0,5932		0,3223	20,16
	57293	1425,8586	0,6684		0,5650	9,61
	57714	1619,7831	0,6319		0,3668	15,06

As médias aritméticas calculadas para o modelo Bingham foram $\overline{R_{aj}^2} = 0,4581$ e $\overline{EPAM} = 14,23$, e para o modelo Herschel-Bulkley calculou-se $\overline{R_{aj}^2} = 0,4584$ e $\overline{EPAM} = 14,01$. O que ratifica que o modelo Herschel-Bulkley seria a melhor modelagem da pasta catalisadora. Nota-se que o coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) do modelo Herschel-Bulkley, assim

como dos demais modelos, é baixo, porque há muita dispersão nos dados, o que será tratado mais adiante.

Ademais, os valores dos coeficientes da matriz de correlação para os diferentes lotes da pasta catalisadora são apresentados na Tabela 4.7, observa-se que os parâmetros também estão fortemente correlacionados. Em particular, o modelo Herschel-Bulkley apresentou correlações acima de 85%.

Tabela 4.7: Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes da pasta catalisadora.

Lotes	Bingham	Ostwald-de Waele	Herchel-Bulkley			Casson
	$C_{\tau_o,K}^{BI}$	$C_{K,n}^{OW}$	$C_{\tau_o,K}^{HB}$	$C_{\tau_o,n}^{HB}$	$C_{K,n}^{HB}$	$C_{\tau_o,K}^{CS}$
57119	-0,87081	-0,99129	-0,88621	0,86695	-0,99887	-0,95516
57121	-0,87089	-0,99245	-0,88904	0,86996	-0,99887	-0,95690
57291	-0,87092	-0,99206	-0,88769	0,86863	-0,99888	-0,95624
57293	-0,87093	-0,99233	-0,86996	0,85113	-0,99900	-0,95679
57714	-0,87090	-0,99193	-0,88439	0,86536	-0,99891	-0,95615

Os dados experimentais da pasta catalisadora – dos lotes 57119, 57121, 57291, 57293, 57714 – e as curvas dos ajustes dos modelos reológicos, são dispostos nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

Figura 4.16: Curva de escoamento do Lote 57119.

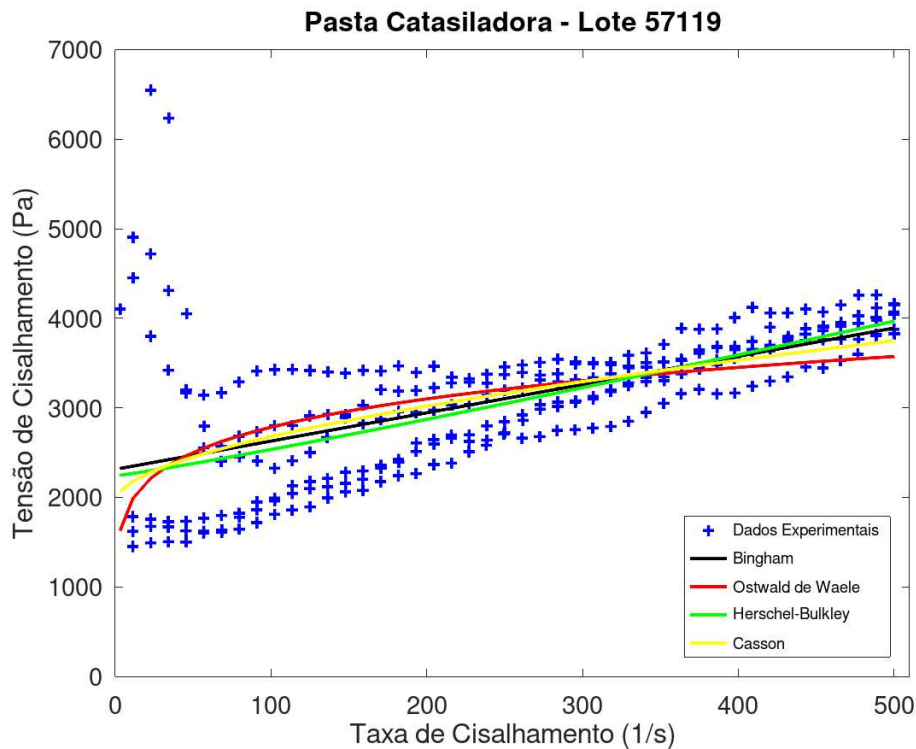


Figura 4.17: Curva de escoamento do Lote 57121.

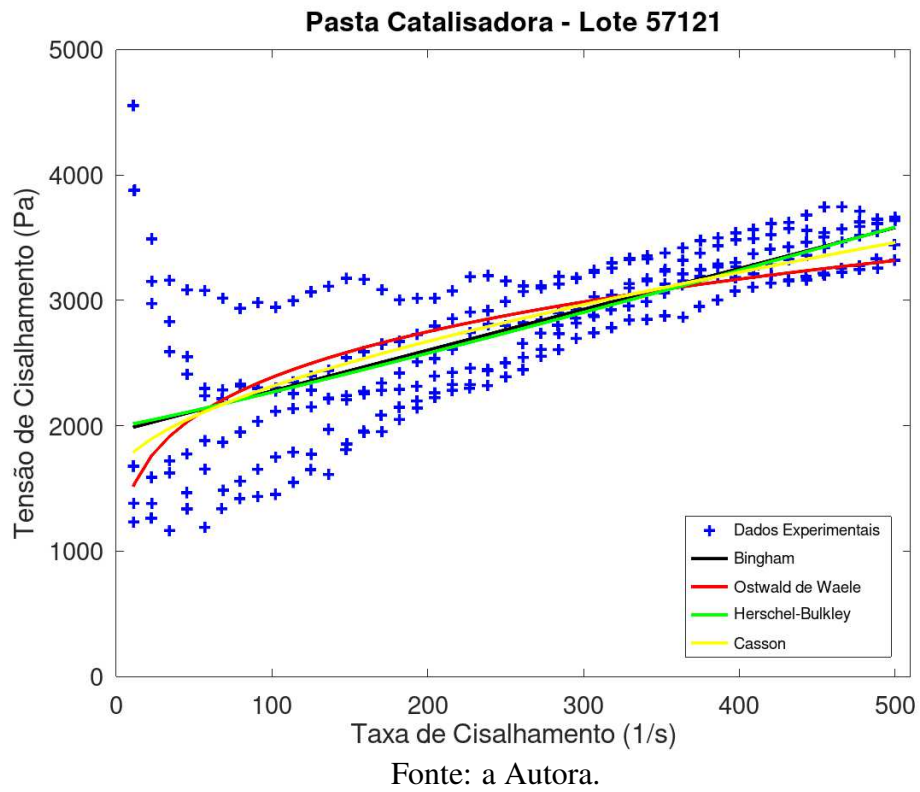


Figura 4.18: Curva de escoamento do Lote 57291.

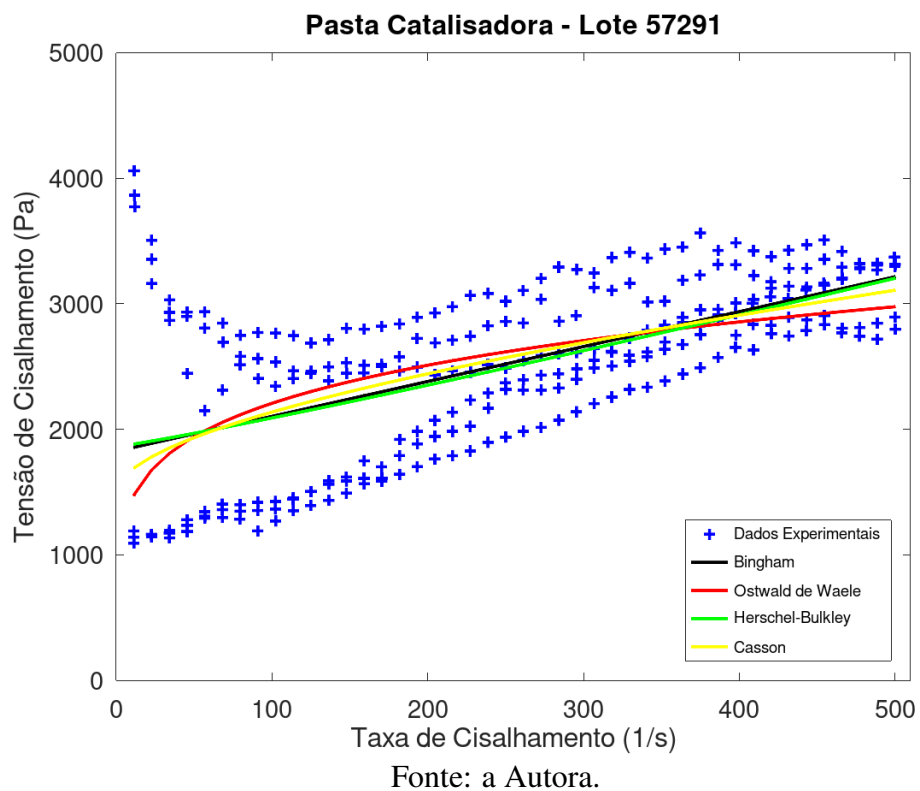


Figura 4.19: Curva de escoamento do Lote 57293.

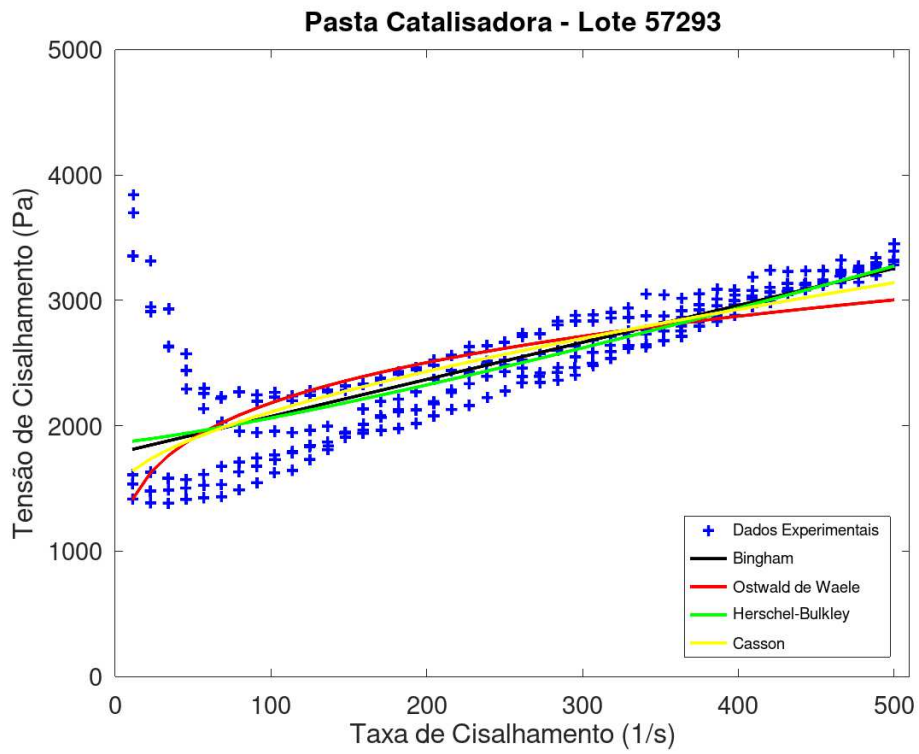
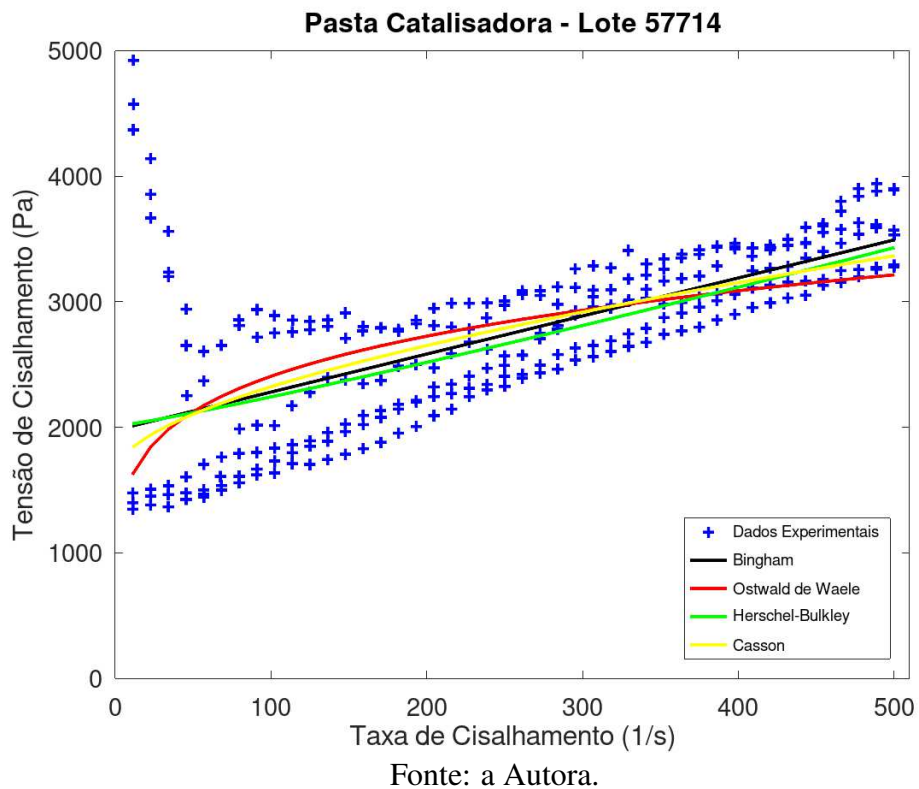


Figura 4.20: Curva de escoamento do Lote 57714.



Entretanto, pôde-se verificar uma anomalia nos dados da pasta catalisadora nas primeiras taxas de cisalhamento, nas quais a tensão de cisalhamento sofre um pico, conseqüentemente, o que reflete na dificuldade dos modelos a se ajustarem aos dados. Esse se apresenta na Tabela 4.6, quando os coeficientes de determinação ajustados (R_{aj}^2) se mostraram em valores relativamente baixos.

O que pode explicar este fenômeno é o fato de a pasta catalisadora apresentar um leve comportamento viscoelástico nas baixas taxas de cisalhamento. Portanto, faz-se necessário realizar novas simulações sem o efeito viscoelástico, pois neste trabalho utilizou-se modelos reológicos que impossibilitam a caracterização destes tipos de fluidos. Deste modo, retirou-se 10% da taxa de cisalhamento na rampa ascendente. A Tabela 4.8 mostra os parâmetros dos modelos reológicos, coeficientes de determinação ajustados (R_{aj}^2) e erros percentuais absolutos médios ($EPAM$) para a pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico. De acordo com os valores apresentados, quando comparados às medidas de ajustes calculados anteriormente, pode-se perceber um aumento considerável na precisão. No entanto, o modelo reológico de Casson se destacou, mostrando os melhores ajustes para caracterizar a pasta catalisadora.

Tabela 4.8: Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados da pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico.

Modelos	Lotes	Parâmetros			Medidas de ajuste	
		τ_o	K	n	R_{aj}^2	$EPAM(\%)$
Bingham	57119	1897,0247	4,3577		0,7270	11,01
	57121	1707,8134	3,9631		0,7410	10,31
	57291	1548,4396	3,5798		0,5667	16,91
	57293	1549,3100	3,6169		0,8962	6,09
	57714	1653,5510	3,9687		0,7438	10,99
Ostwald-de Waele	57119		569,7201	0,3079	0,7259	10,81
	57121		506,9106	0,3107	0,7440	10,27
	57291		459,3935	0,3106	0,5795	16,19
	57293		464,3904	0,3092	0,8588	7,14
	57714		480,3888	0,3169	0,7357	10,86
Herschel-Bulkley	57119	1834,3584	6,8943	0,9282	0,7291	10,90
	57121	1625,6898	4,9583	0,9010	0,7450	10,15
	57291	1477,7240	6,2924	0,9123	0,5692	16,71
	57293	1513,7460	4,9334	0,9512	0,8966	6,01
	57714	1609,6601	5,6723	0,9442	0,7448	10,90
Casson	57119	1320,1864	1,4296		0,7379	10,55
	57121	1184,1791	1,3104		0,7543	9,88
	57291	1072,8037	1,1853		0,5813	16,35
	57293	1077,7662	1,1887		0,8934	6,10
	57714	1136,9042	1,3368		0,7512	10,44

Dessa forma, o modelo reológico de Casson atingiu as melhores médias, em que $\overline{R_{aj}^2} = 0,7436$ e $\overline{EPAM} = 10,66$. É importante mencionar ainda que todos os modelos tiveram valores de R_{aj}^2 e $EPAM$ bem próximos um dos outros, sejam eles superiores a 0,56 e

inferiores a 17%, respectivamente.

Os valores dos coeficientes da matriz de correlação para os diferentes lotes da pasta catalisadora, sem o efeito viscoelástico, são apresentados na Tabela 4.9. Em particular, todos os coeficientes da matriz de correlação do modelo de Casson, considerando-se três algarismos significativos, foram equivalentes -0,966, mostrando, assim, uma correlação forte e negativa entre os parâmetros.

Tabela 4.9: Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes da pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico.

Lotes	Bingham	Ostwald-de Waele	Herchel-Bulkley			Casson
	$C_{\tau_o,K}^{BI}$	$C_{K,n}^{OW}$	$C_{\tau_o,K}^{HB}$	$C_{\tau_o,n}^{HB}$	$C_{K,n}^{HB}$	$C_{\tau_o,K}^{CS}$
57119	-0,88711	-0,99517	-0,93432	0,91861	-0,99888	-0,96611
57121	-0,88709	-0,99519	-0,93752	0,92188	-0,99885	-0,96617
57291	-0,88712	-0,99519	-0,93623	0,92057	-0,99886	-0,96618
57293	-0,88712	-0,99518	-0,93146	0,91567	-0,99890	-0,96617
57714	-0,88710	-0,99525	-0,93236	0,91660	-0,99890	-0,96635

Os dados experimentais e as curvas dos ajustes dos modelos reológicos referentes a pasta catalisadora, sem o efeito viscoelástico, são dispostos nas Figuras 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25. Nota-se que aparentemente qualquer um dos modelos propostos neste trabalho poderia modelar a reologia da pasta. Mas, fundamentado nos métodos estatísticos, o modelo Casson seria o mais representativo para a pasta catalisadora.

Figura 4.21: Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57119.

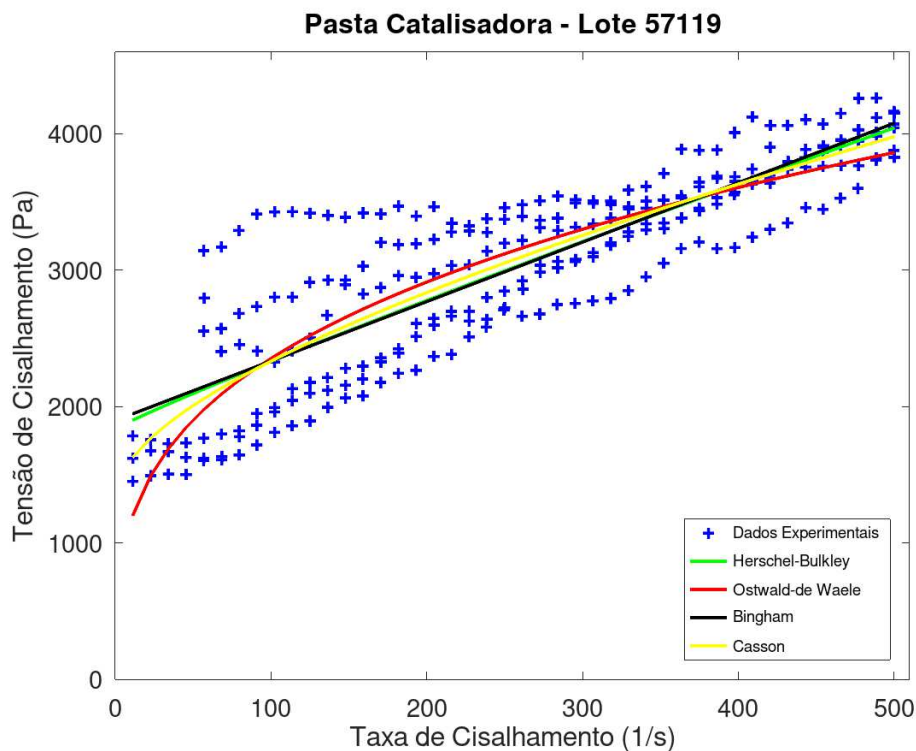


Figura 4.22: Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57121.

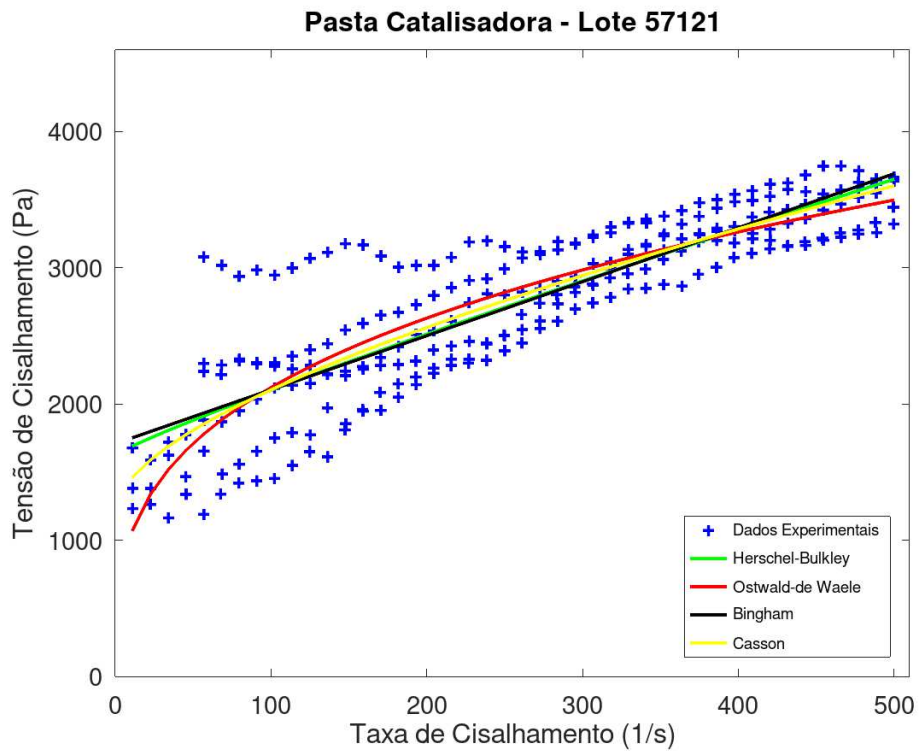


Figura 4.23: Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57291.

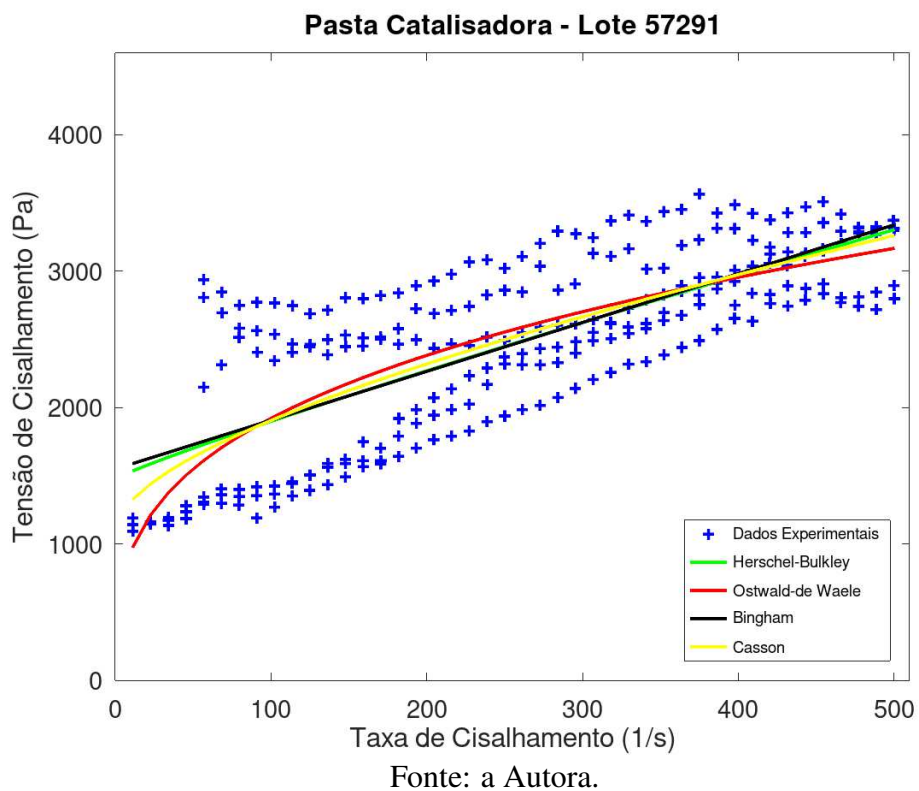


Figura 4.24: Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57293.

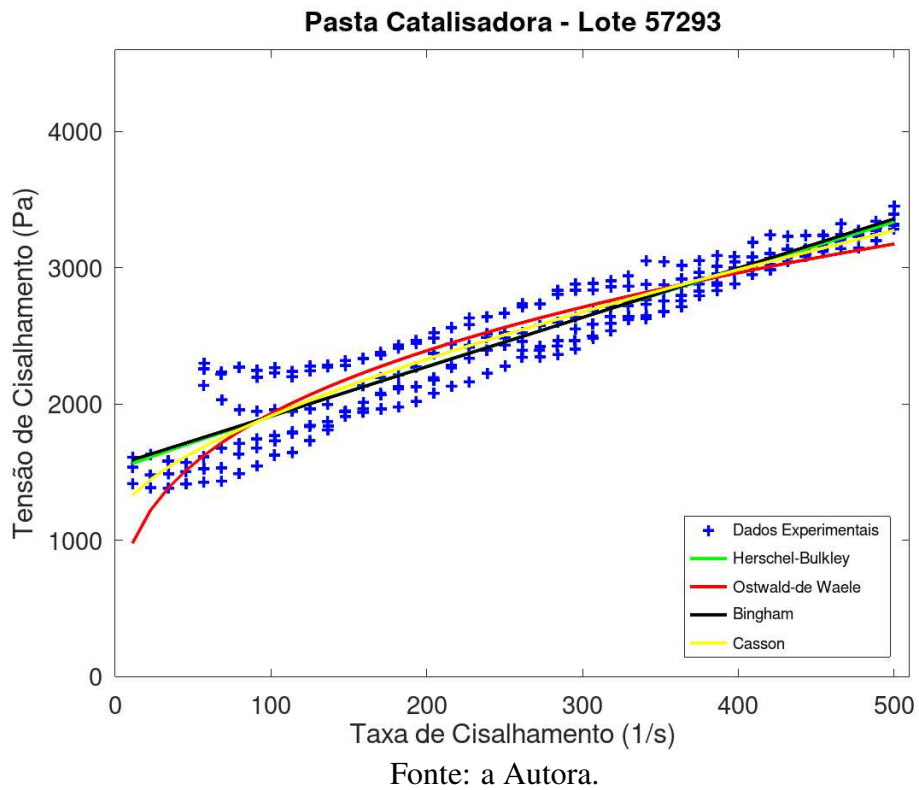
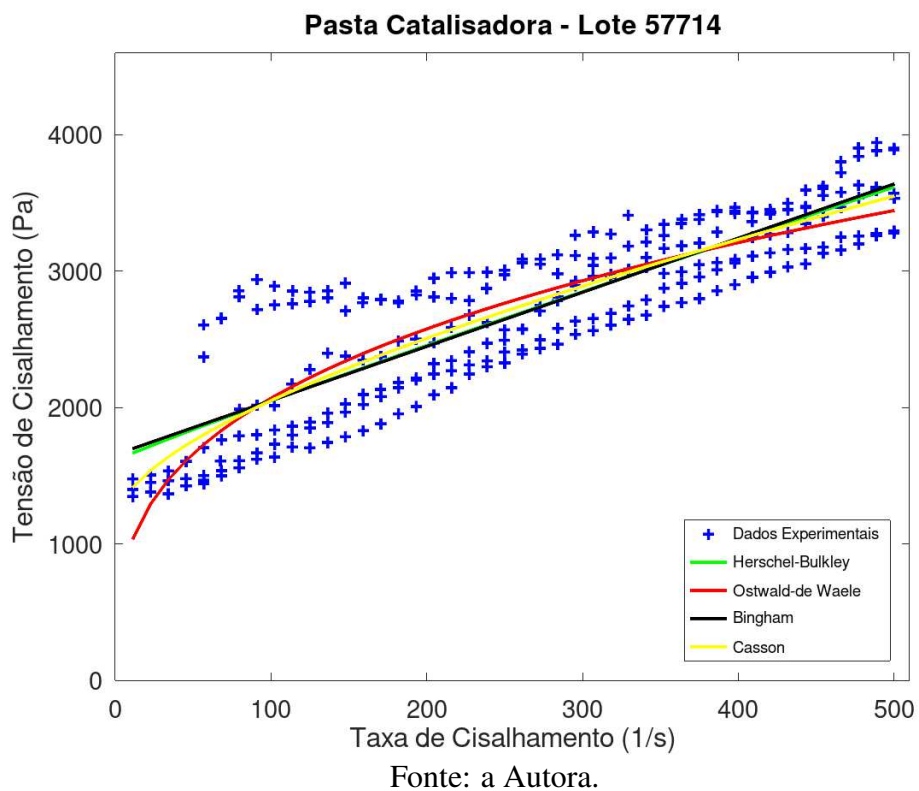


Figura 4.25: Curva de escoamento sem o efeito viscoelástico do Lote 57714.

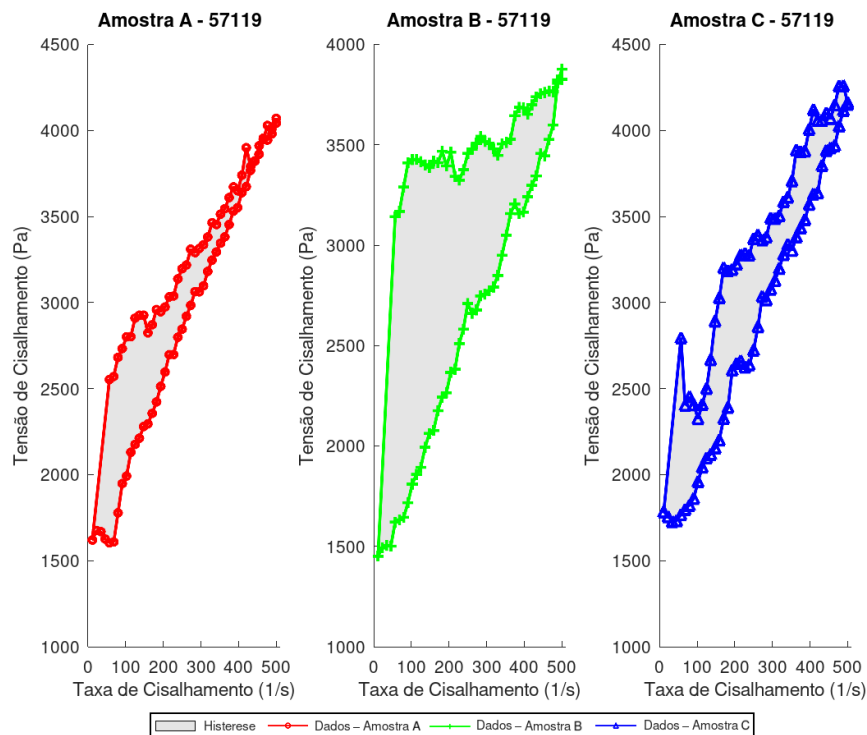


De acordo com os dados e o protocolo estabelecido pela empresa, observa-se que a pasta catalisadora, comparada com a pasta base, possui um *range* (amplitude) maior da taxa de cisalhamento, conseqüentemente, uma maior tensão de cisalhamento. Este comportamento pode ser explicado pelo motivo de a pasta catalisadora ser mais cremosa do que a pasta base, o que implica em uma resistência maior ao escoamento.

4.2.2 Comportamento Reológico

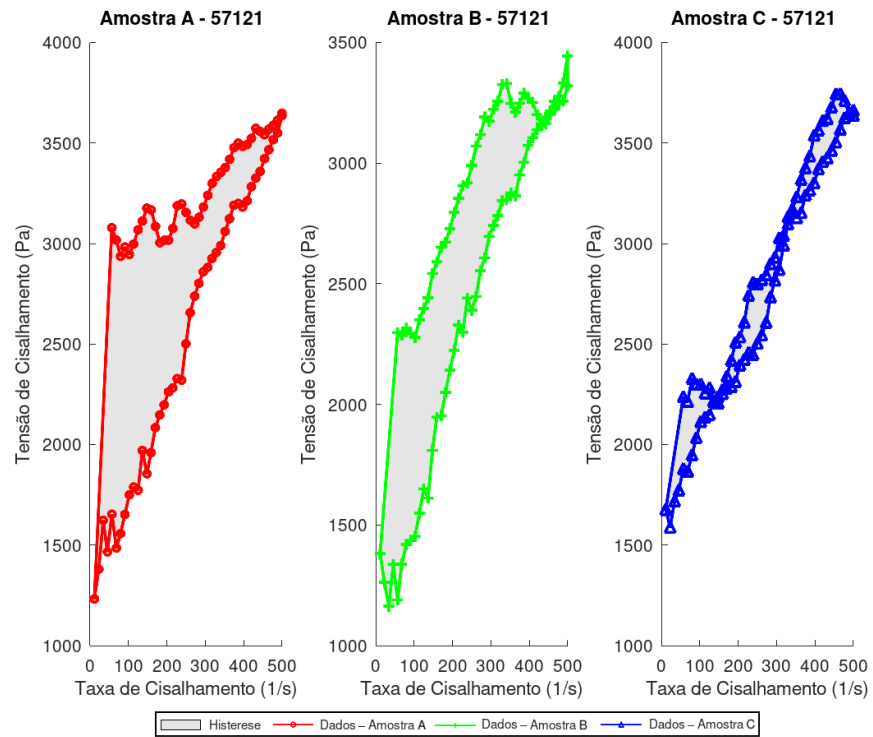
Nos ensaios reológicos, em sentido ascendente e descendente com a taxa de cisalhamento, observa-se efeitos de histerese (área entre as rampas ascendente e descendente). Isto leva a concluir que as amostras dos lotes da pasta catalisadora utilizados nos ensaios apresentam comportamento dependente do tempo, e, portanto exibem tixotropia. Ou ainda, nota-se que todos os lotes apresentam uma relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Portanto, seu comportamento é caracterizado como não newtoniano, conforme verificado nas Figuras 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30.

Figura 4.26: Histerese do Lote 57119.



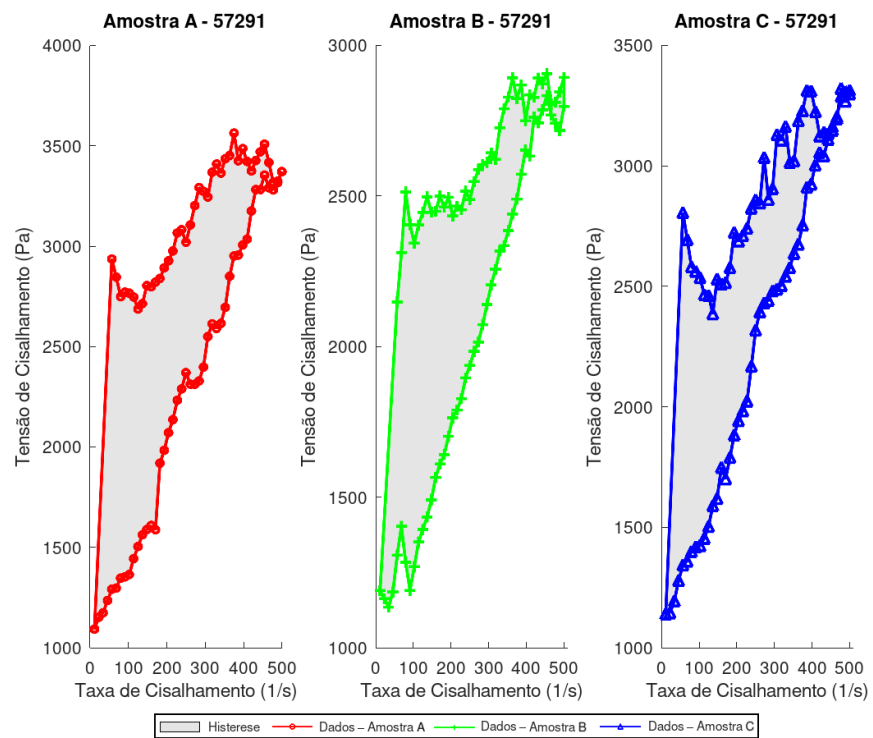
Fonte: a Autora.

Figura 4.27: Histerese do Lote 57121.



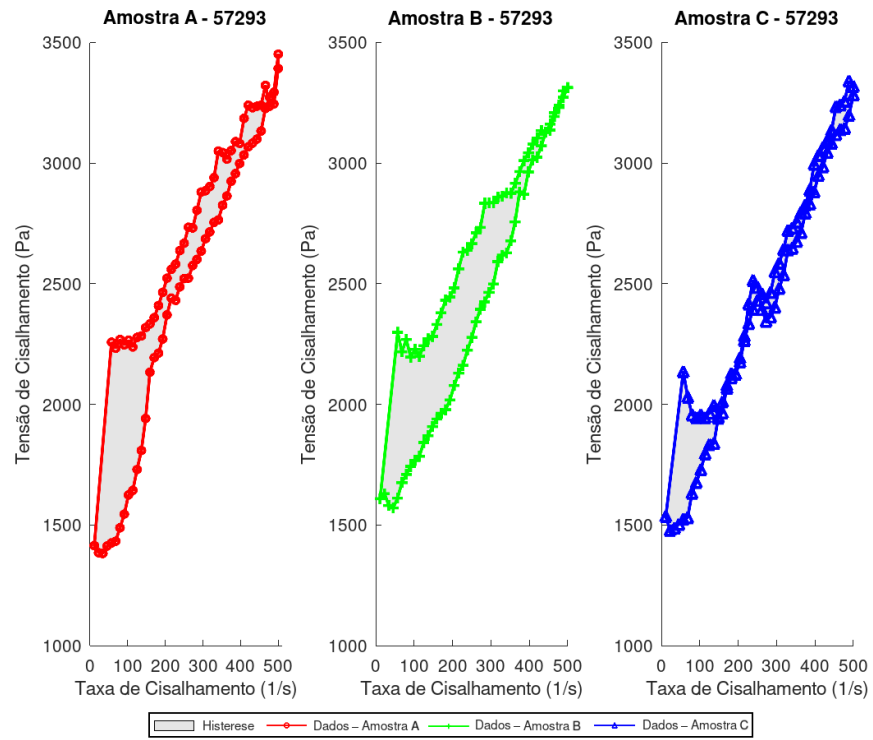
Fonte: a Autora.

Figura 4.28: Histerese do Lote 57291.



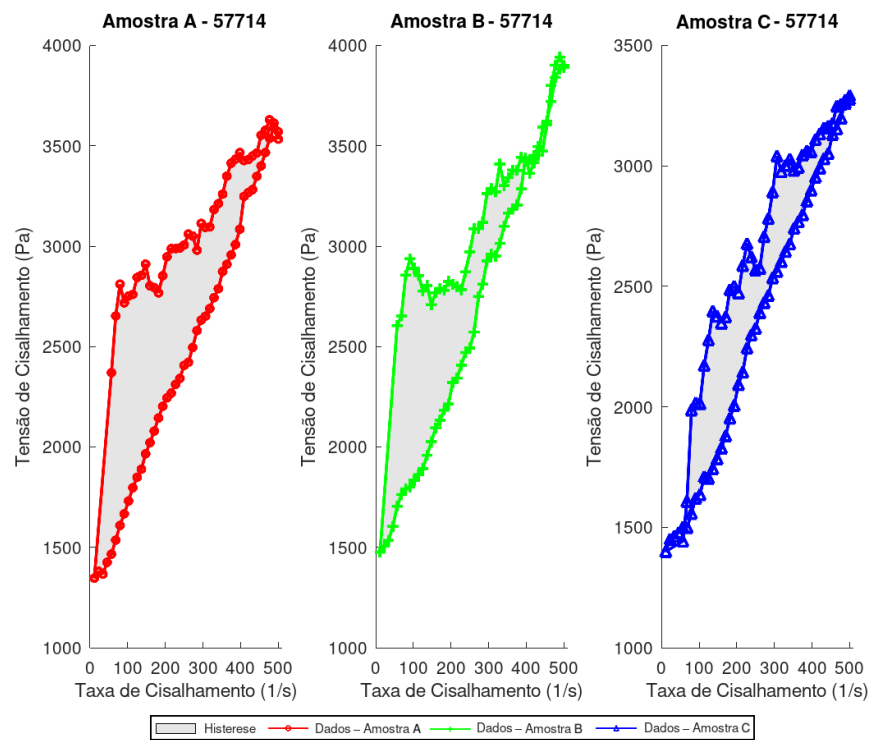
Fonte: a Autora.

Figura 4.29: Histerese do Lote 57293.



Fonte: a Autora.

Figura 4.30: Histerese do Lote 57714.



Fonte: a Autora.

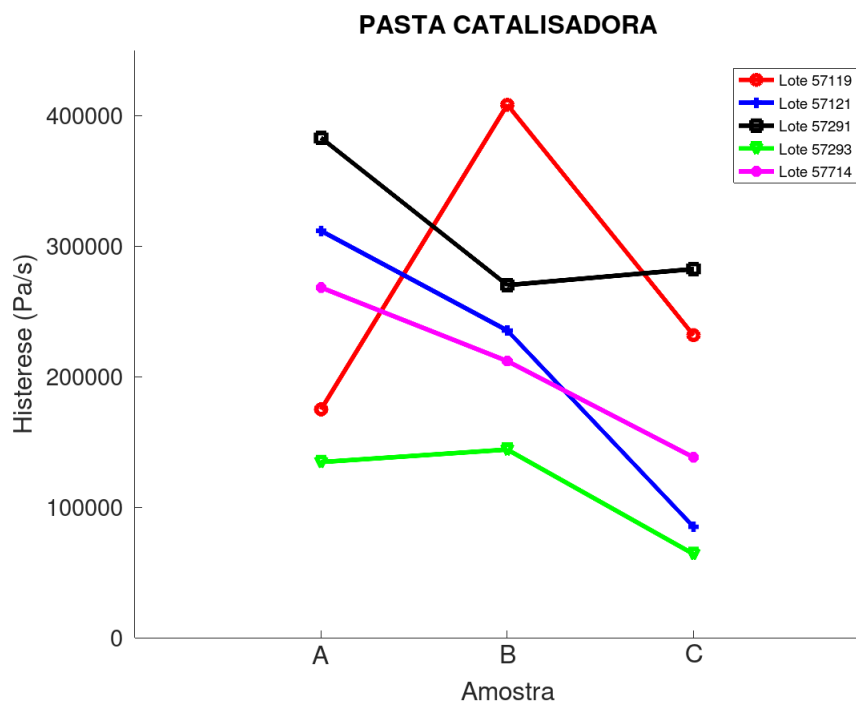
O cálculo da histerese representada na Figuras 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30 referente às amostras dos lotes da pasta catalisadora são dispostos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Cálculo da histerese para a pasta catalisadora.

Lotes	Triplicata		
	Amostra A	Amostra B	Amostra C
57119	174893,1454	408144,0673	231649,9371
57121	311524,4937	235239,1822	84937,2006
57291	382742,9602	270013,0708	282314,4850
57293	134496,8192	144048,5088	64077,2324
57714	268142,6738	211816,6268	138119,1988

Diante disso, observe a Figura 4.31 para uma melhor visualização da distribuição dos valores calculados da histerese. Nota-se que, assim como na pasta base, a pasta catalisadora também não apresenta um explícito padrão comportamental nos valores da histerese entre os lotes. O que se pode concluir é que a pasta catalisadora abrange uma histerese inferior a 408200 e superior a 64000.

Figura 4.31: Histerese da pasta catalisadora.



Fonte: a Autora.

4.2.3 Lei Geral

O conceito para se calcular as leis gerais reológicas da pasta catalisadora parte da mesma ideia realizada com a pasta base, que é correlacionar todos os lotes estudados sobre o modelo reológico que melhor descreve a característica do fluido, utilizando a Interpolação Spline Cúbica Natural. E então a lei geral fica estabelecida para todo o domínio de interesse.

O modelo reológico de Casson apresentou-se mais representativo para caracterizar a pasta catalisadora. A Tabela 4.11 mostra os valores dos parâmetros do modelo que melhor se ajustou aos dados dos lotes 57119, 57121, 57291, 57293 e 57714.

Tabela 4.11: Parâmetros reológicos do modelo Casson para a pasta catalisadora sem o efeito viscoelástico.

Parâmetros (Casson)	Lotes				
	57119	57121	57291	57293	57714
τ_o	1320,1864	1184,1791	1072,8037	1077,7662	1136,9042
K	1,4296	1,3104	1,1853	1,1887	1,3368

Considerando o modelo reológico de Casson, também como função dos lotes (l), a lei geral para a tensão de cisalhamento ajustada assume a forma

$$\tau(\dot{\gamma}, l) = \left[\tau_o^{\frac{1}{2}}(l) + (K(l) \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (4.6)$$

cujas funções $\tau_o(l)$ e $K(l)$ devem ser determinadas. A finalidade é encontrar uma expressão para estas funções que possibilite contemplar todas as nuances de todos os lotes.

Para facilitar a utilização dos dados, assim como foi feito para a pasta base, as identificações dos lotes 57119, 57121, 57291, 57293 e 57714 foram 1, 2, 3, 4, 5, respectivamente. Logo, utilizando a Interpolação Spline Cúbica Natural, as funções de $\tau_o(l)$ e $K(l)$ são encontradas a partir de polinômios de grau 3, como segue

$$\begin{aligned} {}^u\tau_o(l) &= \sum_{i=0}^3 \{ {}^u\mu_i (l - l_u)^i \} \\ & \qquad \qquad \qquad u = 2, 3, 4, 5 \quad (4.7) \\ {}^uK(l) &= \sum_{i=0}^3 \{ {}^u\alpha_i (l - l_u)^i \} \end{aligned}$$

onde ${}^u\mu_i$ e ${}^u\alpha_i$ são os coeficientes, com l representando lotes de modo que l_u significam os nós, valores dos lotes conhecidos.

Substituindo as equações (4.7) em (4.6), tem-se

$${}^u\tau(\dot{\gamma}, l) = \left[\left(\sum_{i=0}^3 \{ {}^u\mu_i (l - l_u)^i \} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\sum_{i=0}^3 \{ {}^u\alpha_i (l - l_u)^i \} \dot{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad u = 2, 3, 4, 5. \quad (4.8)$$

Utilizando os valores da Tabela 4.11, os coeficientes da Spline Cúbica Interpolante de ${}^u\tau_o(l)$ e ${}^uK(l)$, nos nós l_u , podem ser visualizados na Tabela 4.12.

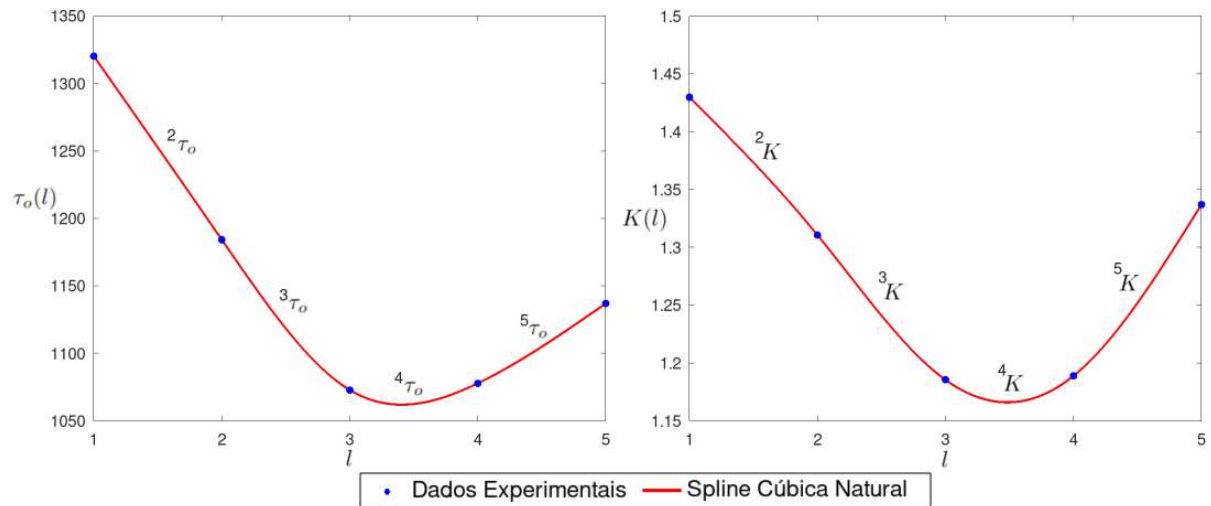
Tabela 4.12: Valores obtidos para os coeficientes que determinam a Spline da pasta catalisadora.

u	${}^u\mu_3$	${}^u\mu_2$	${}^u\mu_1$	${}^u\mu_0$	Intervalo
2	-0,7445	-2,2337	-137,4965	1184,1791	$1 \leq l \leq 2$
3	28,3548	82,8309	-56,8993	1072,8037	$2 \leq l \leq 3$
4	-20,9690	19,9238	45,8554	1077,7662	$3 \leq l \leq 4$
5	-6,6412	0,0000	65,7793	1136,9042	$4 \leq l \leq 5$

u	${}^u\alpha_3$	${}^u\alpha_2$	${}^u\alpha_1$	${}^u\alpha_0$	Intervalo
2	0,0081	0,0245	0,1355	1,3104	$1 \leq l \leq 2$
3	0,0349	0,0803	-0,0796	1,1853	$2 \leq l \leq 3$
4	0,0026	0,0884	0,0891	1,1887	$3 \leq l \leq 4$
5	-0,0294	0,0000	0,1775	1,3368	$4 \leq l \leq 5$

As curvas que representam as Splines determinadas para as funções $\tau_o(l)$ e $K(l)$, podem ser visualizadas na Figura 4.32, junto aos pontos que foram utilizados para determiná-las.

Figura 4.32: Representação gráfica da Spline Cúbica que interpola os lotes analisados da pasta catalisadora.



Fonte: a Autora.

Dividindo a equação (4.6) por $\dot{\gamma}$, encontra-se a viscosidade aparente escrita da forma

$$\eta(\dot{\gamma}, l) = \frac{1}{\dot{\gamma}} \left[\tau_o^{\frac{1}{2}}(l) + (K(l) \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (4.9)$$

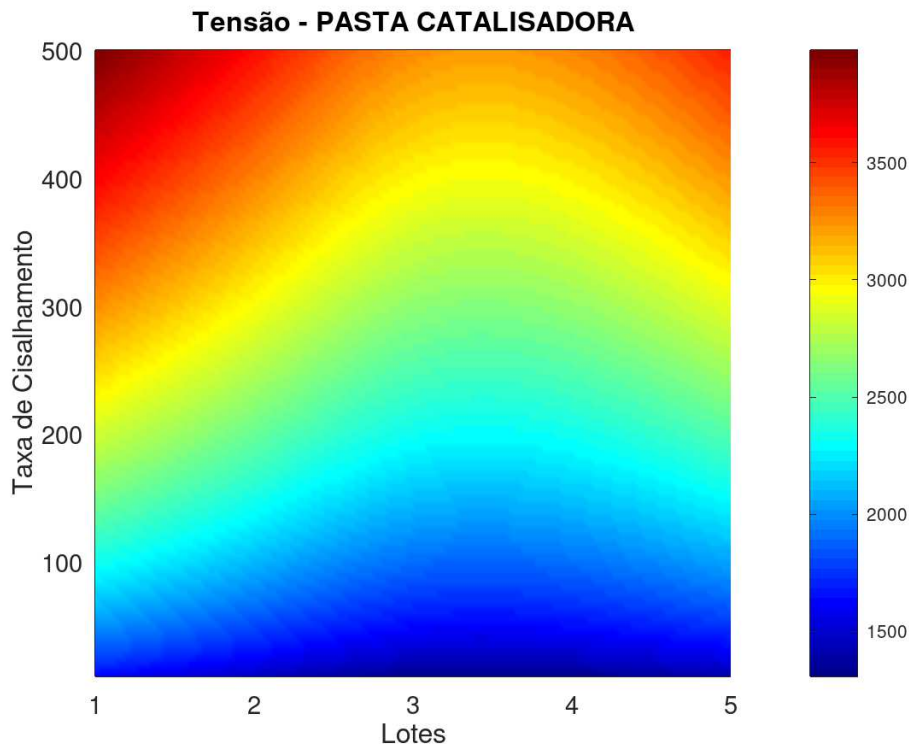
lembrando que $\tau_o(l)$ e $K(l)$ são as equações (4.7).

Portanto, uma lei da viscosidade para a pasta catalisadora seria dada por

$${}^u\eta(\dot{\gamma}, l) = \frac{1}{\dot{\gamma}} \left[\left(\sum_{i=0}^3 \{ {}^u\mu_i (l - l_u)^i \} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\sum_{i=0}^3 \{ {}^u\alpha_i (l - l_u)^i \} \dot{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad u = 2, 3, 4, 5. \quad (4.10)$$

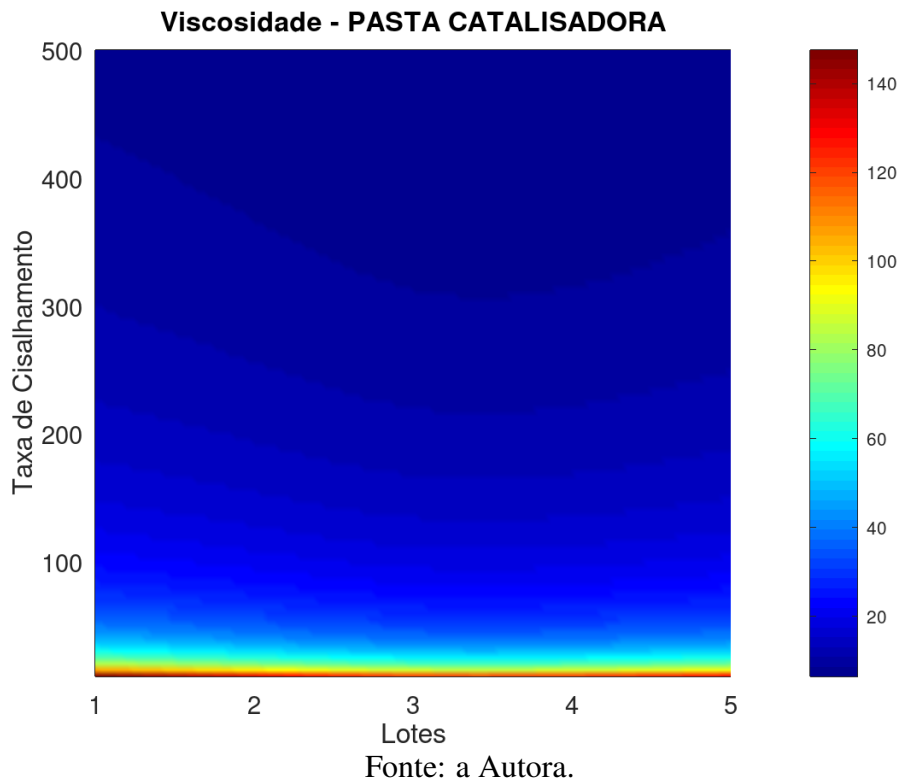
A Figura 4.33 mostra a lei geral para a tensão de cisalhamento, calculada a partir da equação (4.8). Verifica-se que, à medida que a taxa de cisalhamento dos lotes aumenta, a tensão de cisalhamento também aumenta. Além disso, pelo mapa de cor, à medida que se caminha pelos lotes e os observa sob um mesmo valor da taxa de cisalhamento fica evidente a variação no mapa de cor. Isso mostra que não há um acurado padrão entre os lotes. Ou seja, a pasta nos diferentes lotes podem talvez manifestar diferentes comportamentos reológicos, que, consequentemente, relaxa o padrão de qualidade desta pasta.

Figura 4.33: Gráfico da tensão referente à pasta catalisadora.



Da mesma forma, a Figura 4.34 mostra a lei geral para a viscosidade, expressa pela equação (4.10). Observa-se que a viscosidade dos cinco lotes diminui consideravelmente nas primeiras taxas de cisalhamento e mantém uma estabilidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Figura 4.34: Gráfico da viscosidade referente à pasta catalisadora.



4.3 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DO CIMENTO ENDODÔNTICO

4.3.1 Análise dos Dados Reológicos

A Tabela 4.13 mostra os parâmetros dos modelos reológicos de Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley e Casson para a caracterização reológica do cimento endodôntico, em cada lote estudado, com os respectivos coeficientes de determinação (R_{aj}^2) e erro percentual absoluto médio (EPAM). A avaliação dos parâmetros reológicos permitiu, com os mesmos argumentos utilizados na análise da pasta base, o descarte do modelo de Herschel-Bulkley, que apresentou valores negativos para a tensão inicial, exceto o Lote 57731 .

Além disso, o modelo de Ostwald-de Waele apresentou os melhores ajustes para os lotes, com os maiores valores de R_{aj}^2 , todos superiores a 0,83 e os menores valores EPAM, todos inferiores a 17%. Adicionalmente, as médias aritméticas também foram calculadas, $\overline{R_{aj}^2} = 0,9049$ e $\overline{EPAM} = 12,40$.

Tabela 4.13: Parâmetros e medidas de ajuste, referentes aos modelos reológicos ajustados aos dados do cimento endodôntico.

Modelos	Lotes	Parâmetros			Medidas de ajuste	
		τ_o	K	n	R_{aj}^2	EPAM (%)
Bingham	57245	453,4948	18,7098		0,9018	15,61
	57322	334,6846	17,4088		0,9128	15,33
	57558	451,5325	14,8393		0,8661	16,21
	57651	461,8981	18,7346		0,9142	14,94
	57731	326,5498	15,1876		0,8175	21,54
Ostwald-de Waele	57245		144,6499	0,5918	0,9257	11,21
	57322		101,2194	0,6458	0,9300	10,66
	57558		154,1898	0,5373	0,8957	12,53
	57651		147,5889	0,5884	0,9375	10,68
	57731		100,8637	0,6205	0,8354	16,91
Herschel-Bulkley	57245	-25,1828	153,0193	0,5818	0,9256	11,01
	57322	-7,1502	102,4526	0,6439	0,9298	10,51
	57558	-9,4933	157,1050	0,5343	0,8954	12,44
	57651	-12,1245	151,1968	0,5843	0,9373	10,62
	57731	12,3497	94,9861	0,6322	0,8346	16,90
Casson	57245	198,4459	11,2359		0,9186	13,07
	57322	129,4216	11,3240		0,9251	12,82
	57558	220,3909	8,1606		0,8869	13,97
	57651	203,5622	11,1887		0,9309	12,46
	57731	134,1423	9,5204		0,8302	19,16

Ademais, os valores dos coeficientes da matriz de correlação para os diferentes lotes da pasta catalisadora são apresentados na Tabela 4.14, observa-se que os parâmetros também estão fortemente correlacionados. Em particular, o modelo Ostwald-de Waele apresentou correlações acima de 99%.

Tabela 4.14: Valores dos coeficientes da matriz de correlação referentes aos lotes do cimento endodôntico.

Lotes	Bingham	Ostwald-de Waele	Casson
	$C_{\tau_o, K}^{BI}$	$C_{K, n}^{OW}$	$C_{\tau_o, K}^{CS}$
57245	-0,87086	-0,99401	-0,96971
57322	-0,87084	-0,99461	-0,97124
57558	-0,87085	-0,99332	-0,96807
57651	-0,87086	-0,99397	-0,96960
57731	-0,87087	-0,99434	-0,97053

Os dados experimentais do cimento endodôntico – dos lotes 57245, 57322, 57558, 57651, 57731 – e as curvas dos ajustes dos modelos reológicos são dispostos nas Figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39. Nota-se que aparentemente qualquer um dos modelos propostos neste trabalho poderia modelar a reologia do cimento. Mas fundamentado nos métodos estatísticos o modelo Ostwald-de Waele seria o mais representativo para o cimento endodôntico.

Figura 4.35: Curva de escoamento do Lote 57245.

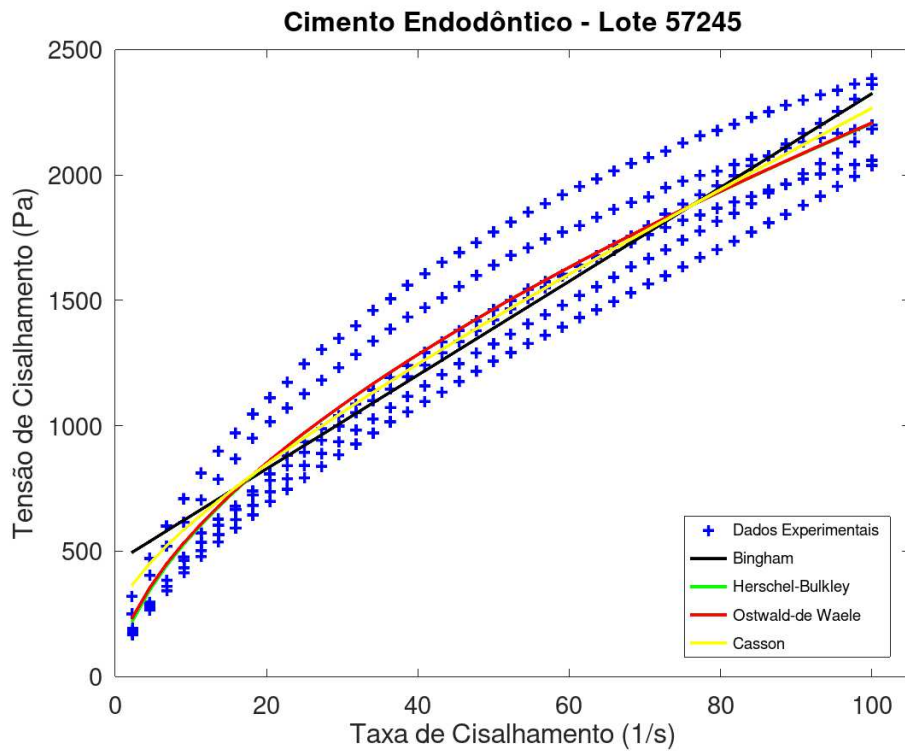


Figura 4.36: Curva de escoamento do Lote 57322.

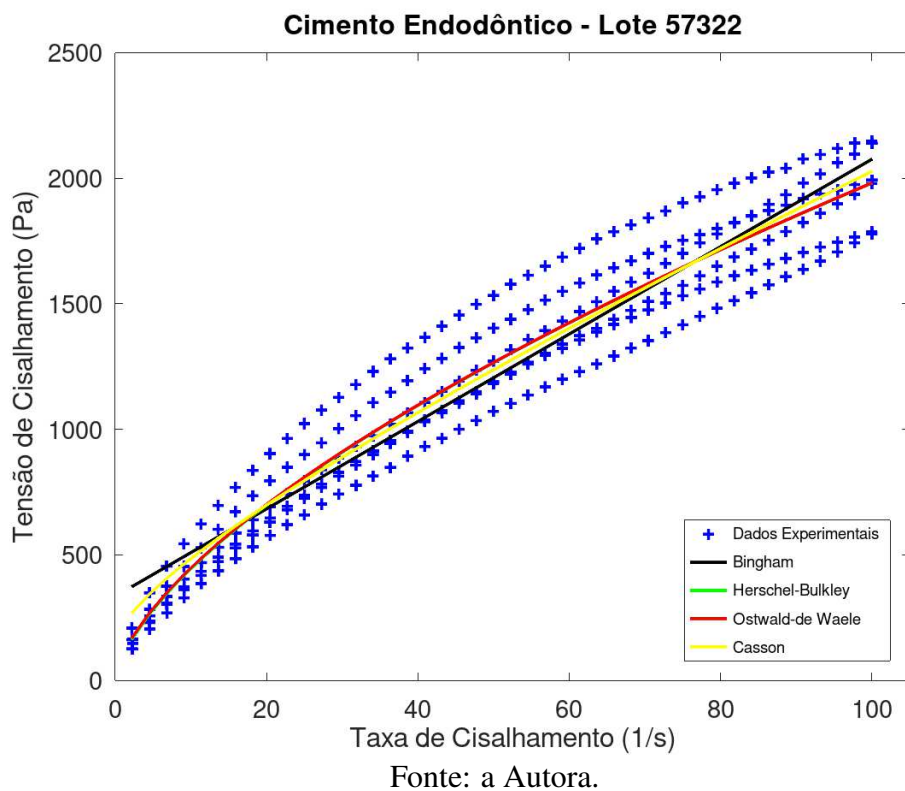


Figura 4.37: Curva de escoamento do Lote 57558.

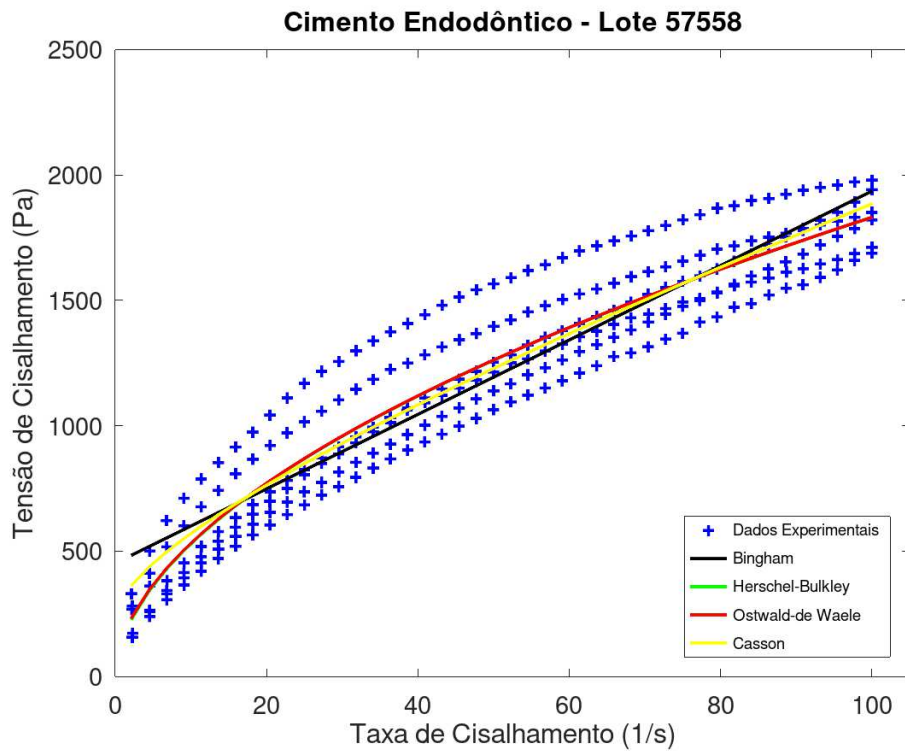


Figura 4.38: Curva de escoamento do Lote 57651.

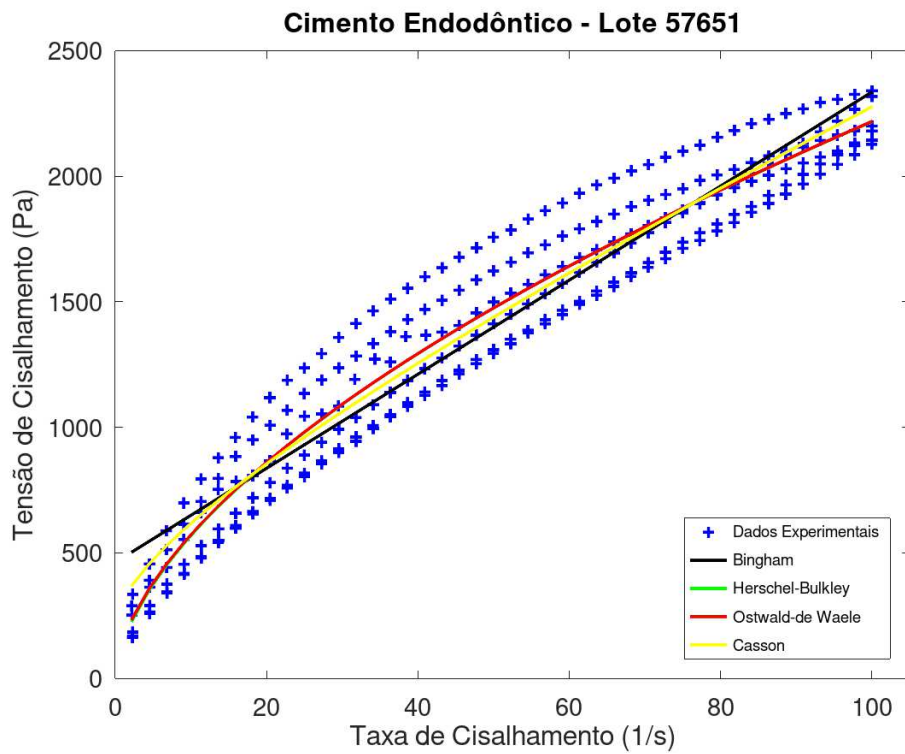
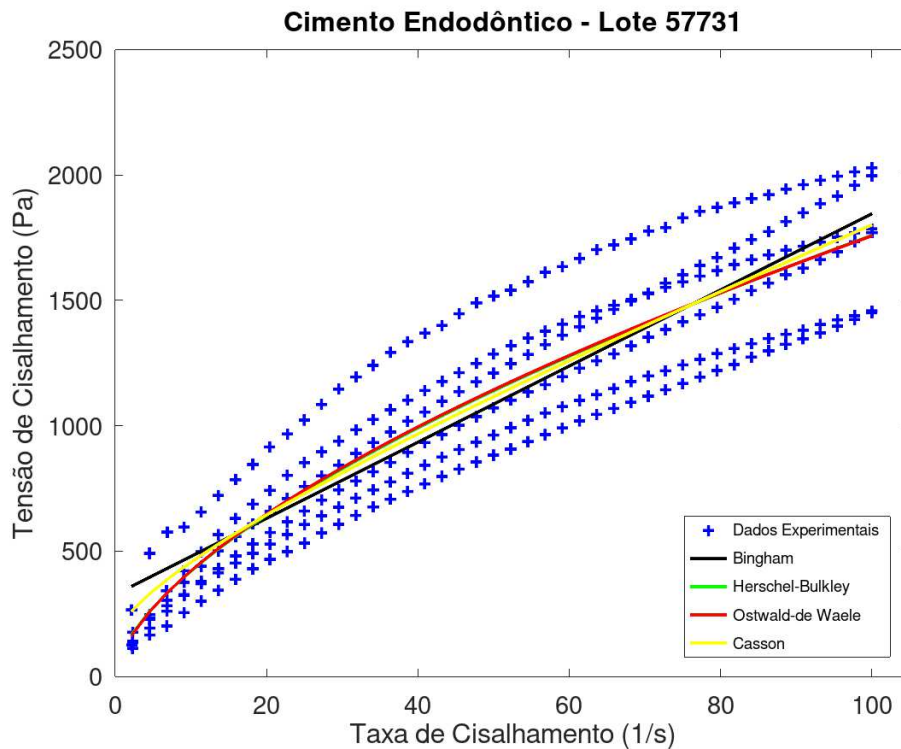


Figura 4.39: Curva de escoamento do Lote 57731.

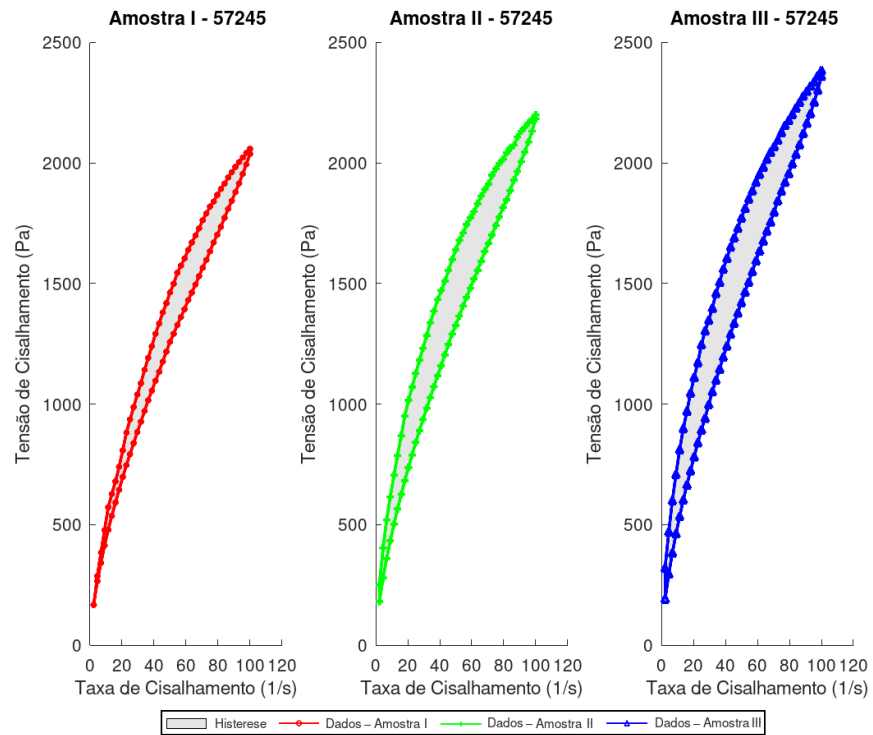


Os perfis das curvas de ajustes do modelo Ostwald-de Waele e de Herschel-Bulkley foram muito semelhantes. Nos gráficos (Figuras 4.35 a 4.39) é possível notar que a curva do ajuste do modelo de Heschel-Bulkley não é visível devido à sobreposição da curva do modelo de Ostwald-de Waele. O que de fato explica os valores dos coeficientes de determinação ajustados (R_{aj}^2) estarem bem próximos um do outro.

4.3.2 Comportamento Reológico

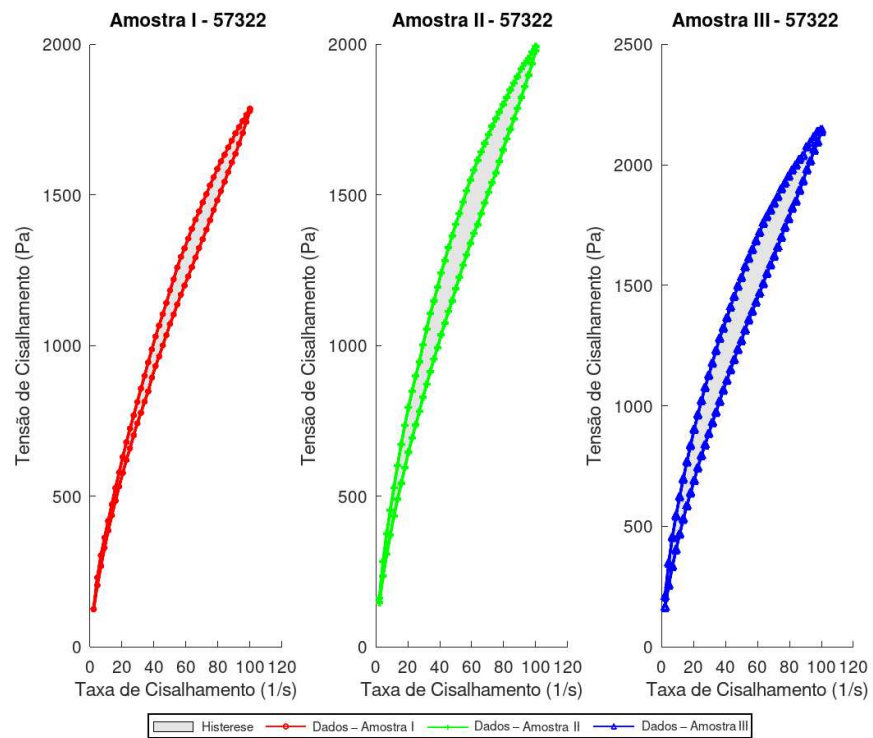
Nas curvas de escoamento, nota-se que todos os lotes apresentam uma relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Assim, seu comportamento é caracterizado como não newtoniano, como pode ser visto nas Figuras 4.40, 4.41, 4.42, 4.43 e 4.44. Além do mais, observa-se um efeitos de histerese, o que leva a concluir que as amostras dos lotes do cimento endodôntico utilizados nos ensaios apresentam comportamento dependente do tempo, e, portanto exibem tixotropia.

Figura 4.40: Histerese do Lote 57245.



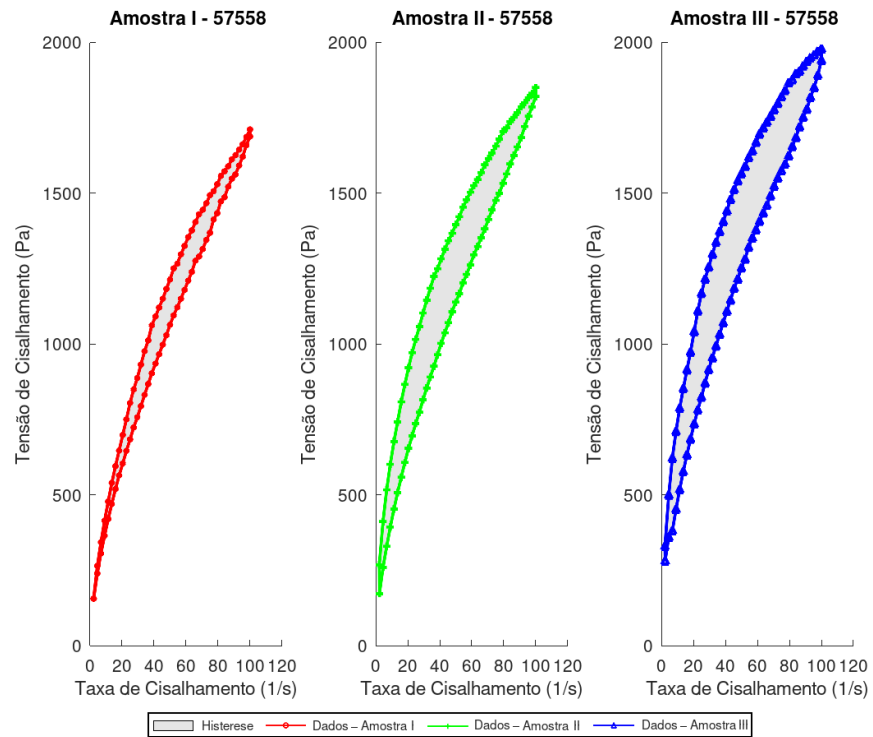
Fonte: a Autora.

Figura 4.41: Histerese do Lote 57322.



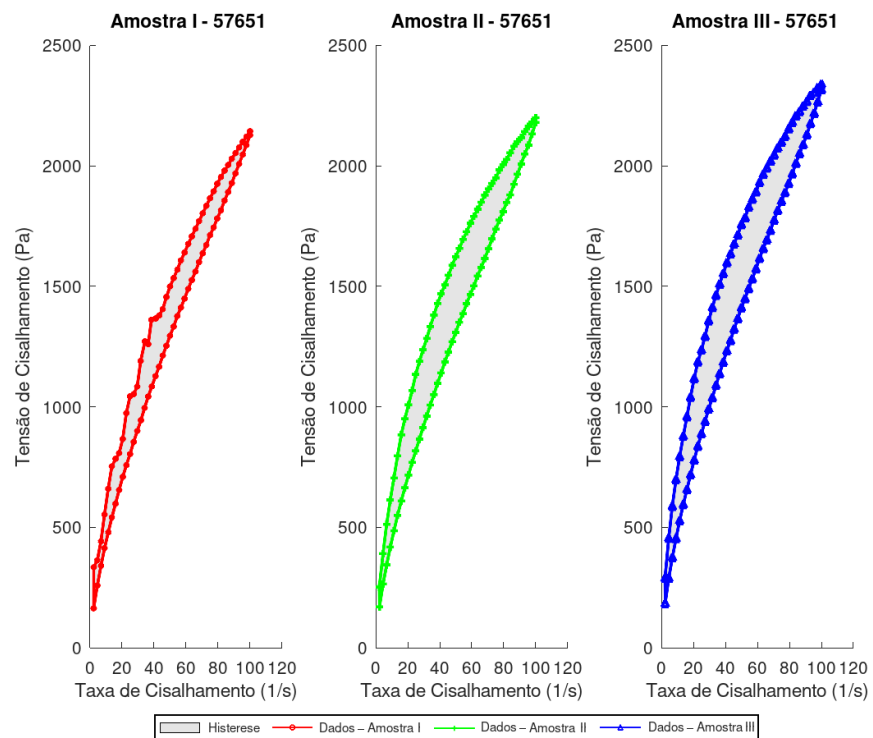
Fonte: a Autora.

Figura 4.42: Histerese do Lote 57558.



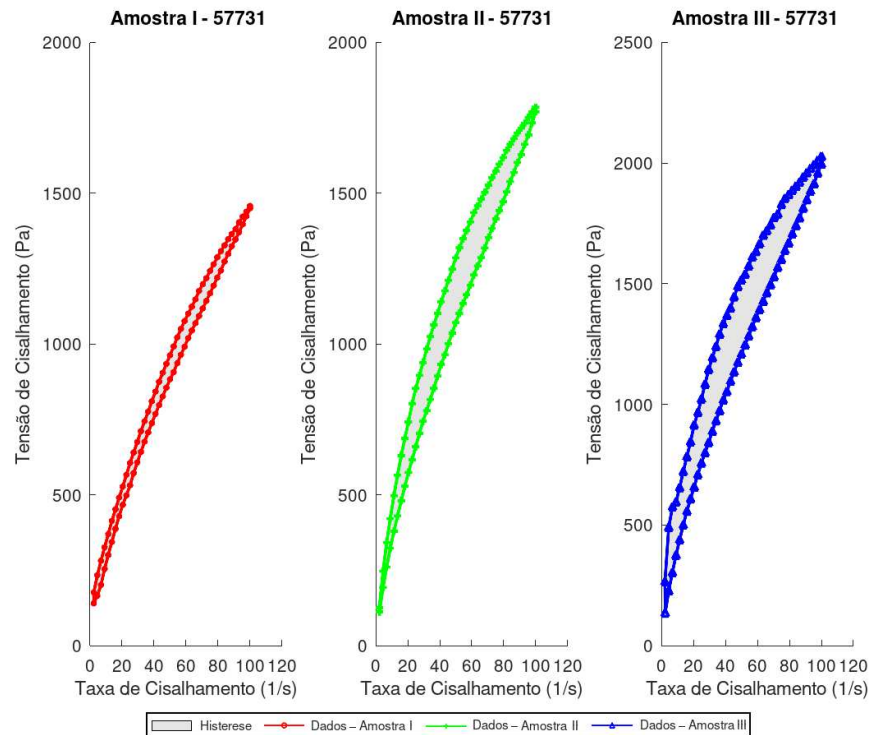
Fonte: a Autora.

Figura 4.43: Histerese do Lote 57651.



Fonte: a Autora.

Figura 4.44: Histerese do Lote 57731.



Fonte: a Autora.

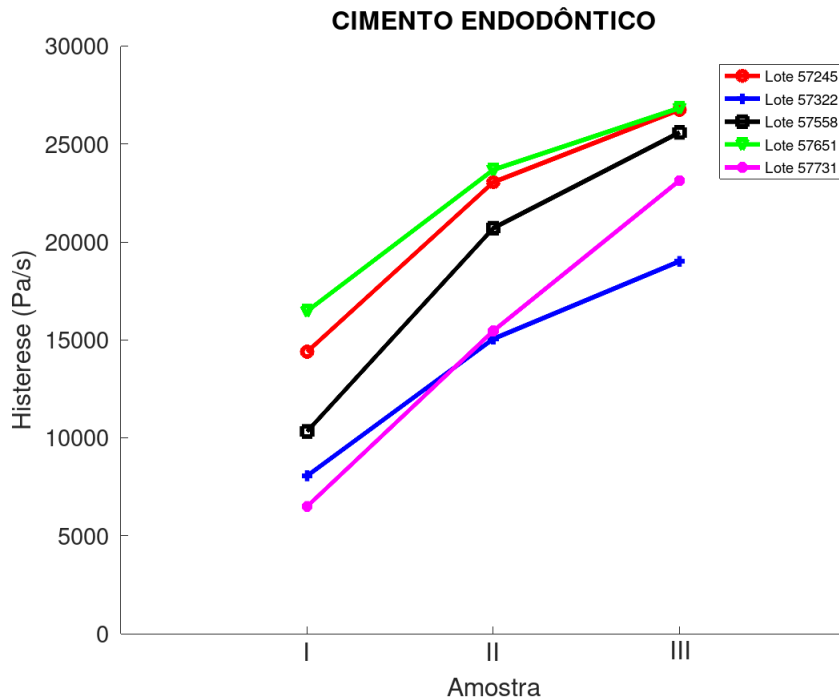
O cálculo da histerese representada nas Figuras 4.40, 4.41, 4.42, 4.43 e 4.44 referente as amostras dos lotes do cimento endodôntico são dispostos na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Cálculo da histerese para o cimento endodôntico.

Lotes	Triplicata		
	Amostra I	Amostra II	Amostra III
57245	14394,2437	23048,8918	26749,6090
57322	8059,7839	15050,0779	19012,2005
57558	10325,6628	20705,2229	25591,3944
57651	16466,8374	23685,0008	26837,0978
57731	6498,0497	15458,8156	23137,5440

Deste modo, a Figura 4.45 mostra para uma melhor visualização a distribuição dos valores calculados da histerese. Nota-se que, diferentemente das pastas, o cimento endodôntico segue um padrão nos valores da histerese entre lotes, em que a cada ensaio realizado o valor da histerese aumenta.

Figura 4.45: Histerese do cimento endodôntico.



4.3.3 Lei Geral

Da mesma forma que foi calculada a lei geral das pastas base e catalisadora, a partir do modelo reológico que melhor descreve a característica do fluido, calculou-se também a lei geral para o cimento endodôntico.

O modelo reológico de Ostwald-de Waele apresentou-se mais representativo para caracterizar o cimento. A Tabela 4.16 mostra os valores dos parâmetros do modelo que melhor descreve os dados dos lotes 57245, 57322, 57558, 57651 e 57731.

Tabela 4.16: Parâmetros reológicos do modelo Ostwald-de Waele para o cimento endodôntico.

Parâmetros (Ostwald-de Waele)	Lotes				
	57245	57322	57558	57651	57731
K	144,6499	101,2194	154,1898	147,5889	100,8637
n	0,5918	0,6458	0,5373	0,5884	0,6205

Considerando o modelo de Ostwald-de Waele também em função dos lotes (l), a lei geral para a tensão de cisalhamento ajustada assume a forma

$$\tau(\dot{\gamma}, l) = K(l) \dot{\gamma}^{n(l)} \quad (4.11)$$

cujas funções $K(l)$ e $n(l)$ devem ser determinadas.

A identificação dos lotes 57245, 57322, 57558, 57651, 57731 é por 1, 2, 3, 4, 5, respectivamente. Utilizando a Interpolação Spline Cúbica Natural, as funções de $K(l)$ e $n(l)$ ficam dadas como

$$\begin{aligned} {}^u K(l) &= \sum_{i=0}^3 \{ {}^u \alpha_i (l - l_u)^i \} \\ {}^u n(l) &= \sum_{i=0}^3 \{ {}^u \beta_i (l - l_u)^i \} \end{aligned} \quad u = 2, 3, 4, 5 \quad (4.12)$$

em que ${}^u \alpha_i$ e ${}^u \beta_i$ são os coeficientes, com l representando lotes de modo que l_u significam os nós, valores dos lotes conhecidos.

Substituindo as equações (4.12) em (4.11), tem-se

$${}^u \tau(\dot{\gamma}, l) = \sum_{i=0}^3 \{ {}^u \alpha_i (l - l_u)^i \} \dot{\gamma} \left[\sum_{i=0}^3 \{ {}^u \beta_i (l - l_u)^i \} \right], \quad u = 2, 3, 4, 5. \quad (4.13)$$

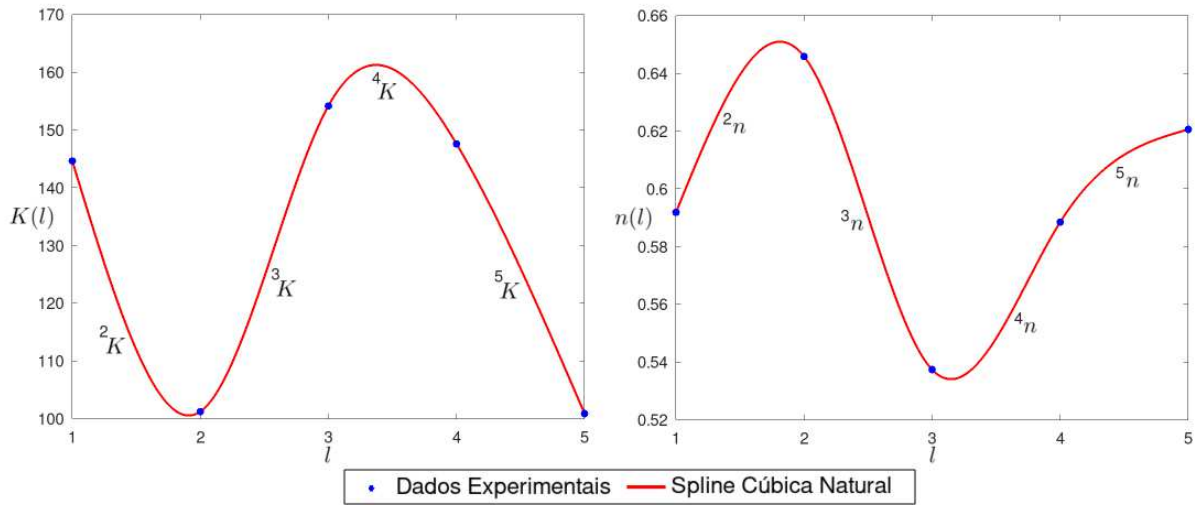
Utilizando os valores dos parâmetros do modelo de Ostwald-de Waele (Tabela 4.16), os coeficientes da Spline Cúbica Interpolante de ${}^u K(l)$ e ${}^u n(l)$, nos nós l_u , podem ser visualizados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores obtidos para os coeficientes que determinam a Spline do cimento endodôntico.

u	${}^u \alpha_3$	${}^u \alpha_2$	${}^u \alpha_1$	${}^u \alpha_0$	Intervalo
2	29,3602	88,0808	15,2900	101,2194	$1 \leq l \leq 2$
3	-50,4004	-63,1204	40,25043	154,1898	$2 \leq l \leq 3$
4	16,2690	-14,3131	-37,1831	147,5889	$3 \leq l \leq 4$
5	4,7710	0,0000	-51,4963	100,8637	$4 \leq l \leq 5$
u	${}^u \beta_3$	${}^u \beta_2$	${}^u \beta_1$	${}^u \beta_0$	Intervalo
2	-0,0552	-0,1657	-0,0565	0,6458	$1 \leq l \leq 2$
3	0,1138	0,1756	-0,0466	0,5373	$2 \leq l \leq 3$
4	-0,0779	-0,0581	0,0708	0,5884	$3 \leq l \leq 4$
5	0,0193	0,0000	0,0127	0,6205	$4 \leq l \leq 5$

As funções $K(l)$ e $n(l)$ podem ser visualizadas na Figura 4.46, junto aos pontos que foram utilizados para determiná-las.

Figura 4.46: Representação gráfica da Spline cúbica que interpola os lotes analisados do cimento endodôntico.



Fonte: a Autora.

Dividindo a equação (4.11) por $\dot{\gamma}$, encontra-se a viscosidade aparente escrita da forma

$$\eta(\dot{\gamma}, l) = K(l) \dot{\gamma}^{n(l)-1} \quad (4.14)$$

lembrando que $K(l)$ e $n(l)$ são as equações (4.12).

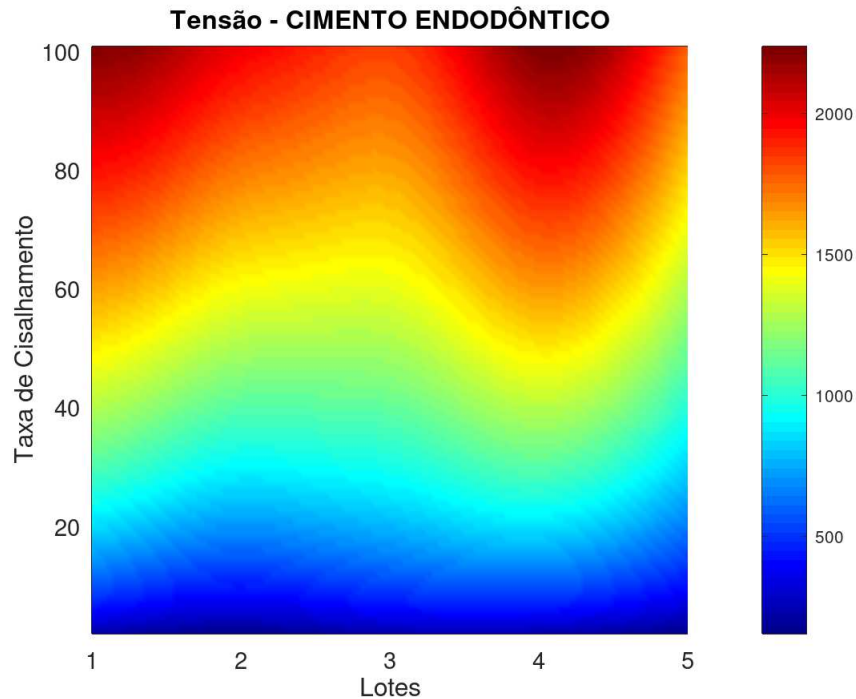
Portanto, uma lei da viscosidade para o cimento endodôntico seria dada por

$${}^u\eta(\dot{\gamma}, l) = \sum_{i=0}^3 \{ {}^u\alpha_i (l - l_u)^i \} \dot{\gamma} \left[\sum_{i=0}^3 \{ {}^u\beta_i (l - l_u)^i \} - 1 \right], \quad u = 2, 3, 4, 5. \quad (4.15)$$

As Figuras 4.47 e 4.48 apresentam, graficamente por um mapa de cor a lei geral para a tensão de cisalhamento e para a viscosidade, as quais são expressas pelas equações (4.13) e (4.15), respectivamente.

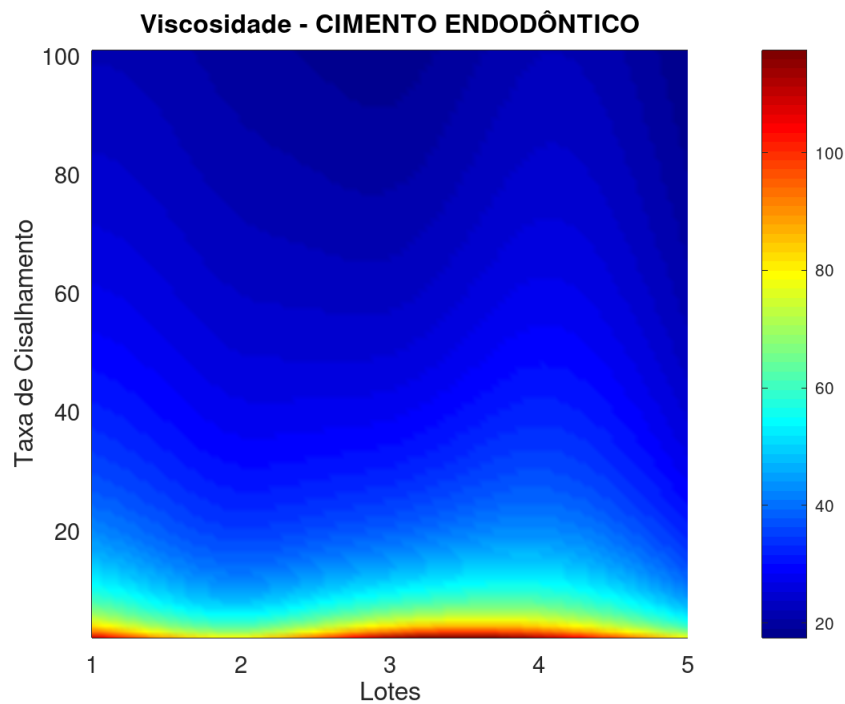
O que se percebe para o cimento endodôntico é que a tensão de cisalhamento dos lotes aumenta conforme a taxa de cisalhamento aumenta. E a viscosidade diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta. Os resultados encontrados pela lei geral do cimento endodôntico estão em acordo com os dados.

Figura 4.47: Gráfico da tensão referente ao cimento endodôntico.



Observa-se que os lotes 1 e 4 são semelhantes e configuram uma padronização acurada entre os mesmos. Todavia, é evidente a variação em um mesmo valor da taxa de cisalhamento nos mapas de cor entre os lotes, o que mostra que não há padrão acurado entre todos os lotes do cimento. Observe novamente as Figuras 4.47 e 4.48.

Figura 4.48: Gráfico da viscosidade referente ao cimento endodôntico.



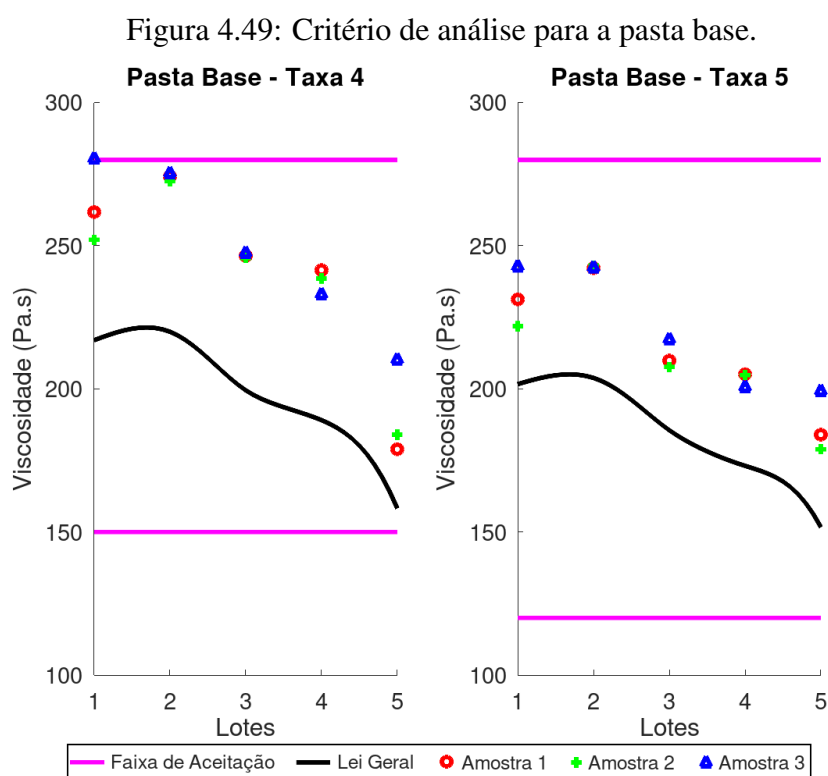
4.4 CRITÉRIO DE QUALIDADE

O critério de qualidade das pastas e do cimento endodôntico segue algumas especificações, como descrito no Capítulo 3 (item 3.2). Dentre os critérios está a tixotropia, a qual foi calculada nas seções 4.1.2, 4.2.2, e 4.3.2, a partir da histerese, o que diz respeito aos resultados da pasta base e da pasta catalisadora foram valores (na maioria) das amostras dentro da faixa de aceitação, ao contrário dos valores calculados do cimento endodôntico, em que a maioria apresentou valores fora da faixa de aceitação.

Conforme a faixa de aceitação da tixotropia referente à pasta base, exposta na Tabela 3.4, o intervalo impõe a possibilidade em se obter valores negativos. Visto neste presente trabalho que a pasta base em nenhum lote e amostra apresentou valores negativos, vale o empenho de revisar esta faixa de aceitação e diminuir o intervalo de análise, sendo um intervalo dentro dos números positivos. Para estabelecer este intervalo, o ideal é prolongar a investigação para um número massivo de lotes, para assim estabelecer uma faixa de aceitação aprimorada.

Ademais, a viscosidade também é um importante critério a respeito da qualidade dos fluidos. Deste modo, foi realizada uma análise dos valores dos critérios calculados nos ensaios e a lei geral, visando avaliar a faixa de aceitação definida pela empresa.

A Figura 4.49 mostra os valores das amostras dos lotes calculados nas taxas de cisalhamento 4 e 5 (1/s) com a respectiva faixa de aceitação, e a lei geral. Observa-se que os resultados são satisfatórios, se mantendo dentro da faixa de aceitação.

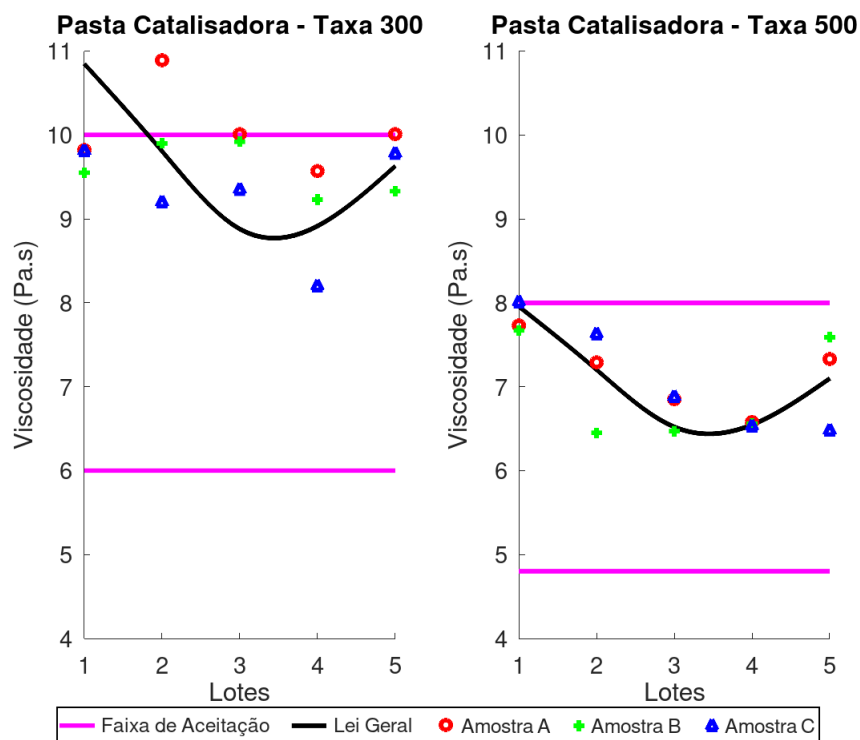


Fonte: a Autora.

Ressalta-se que os lotes 1, 2, 3, 4 e 5 referem-se aos lotes 56821, 57151, 57286, 57287 e 577715 da pasta base, e os da pasta catalisadora referem-se aos lotes 57119, 57121, 57291, 57293 e 57714. Desta forma, os mesmos lotes utilizados na análise da pasta catalisadora se misturaram com um certo lote da pasta base, o qual não foi possível ser identificado na carta controle, para assim estabelecer uma identificação aos lotes do cimento endodôntico. Logo, a identificação 1, 2, 3, 4 e 5 do cimento segue a sequência dos lotes da pasta catalisadora que o constitui.

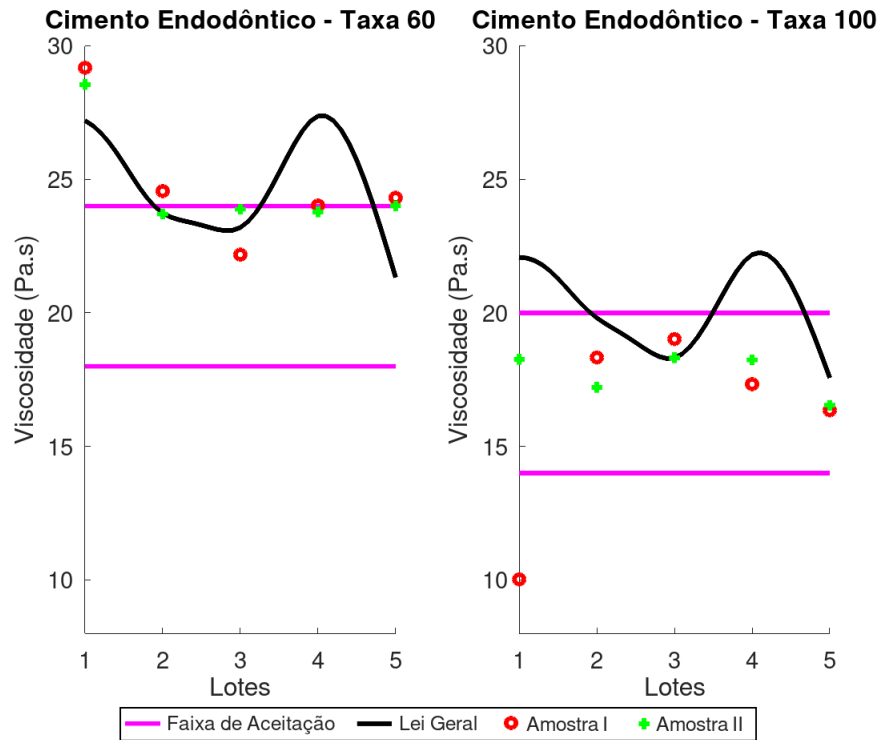
Diferentemente da pasta base, a pasta catalisadora e o cimento endodôntico apresentaram valores da viscosidade de algumas amostras fora da faixa de aceitação. Consequentemente, a lei geral exibiu trechos fora da faixa de aceitação, mas foi representativa para descrever a variação da viscosidade dos lotes nas taxas especificadas, conforme mostram as Figuras 4.50 e 4.51.

Figura 4.50: Critério de análise para a pasta catalisadora.



Fonte: a Autora.

Figura 4.51: Critério de análise para o cimento endodôntico.



Fonte: a Autora.

Por consequência, do que já foi discutido sobre a padronização acurada dos lotes, o ideal para se ter um padrão de qualidade de excelência seria possuir a lei geral dada por uma reta na horizontal, o que implicaria descrever valores de viscosidades iguais independentemente da amostra e ou lote.

5 CONCLUSÃO

Finalmente, o estudo realizado permite concluir que:

5.1 PASTA BASE

A fluidez da pasta base pode ser melhor caracterizada pelo modelo $\tau = K \dot{\gamma}^n$ (Ostwald-de Waele), com coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2), superior a 0,78 e erro percentual absoluto médio (EPAM), inferior a 23%.

A viscosidade diminuiu ao longo do tempo a partir de uma taxa de cisalhamento constante, demonstrando um comportamento tixotrópico. A lei geral calculada e comparada com os critérios de análise do fabricante mostrou-se adequada e dentro da faixa de aceitação.

5.2 PASTA CATALISADORA

Resultados preliminares mostraram um efeito viscoelástico nas primeiras taxas de cisalhamento, contudo, os modelos reológicos não se ajustaram bem aos dados experimentais, mantendo valores do coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) inferiores a 0,65. Entretanto, novas curvas de escoamento foram obtidas e os modelos de Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley e Casson apresentaram bons coeficientes de determinação ajustado quando ajustados aos dados experimentais, mas as análises das medidas de ajuste confirmaram que o modelo $\tau^{1/2} = \tau_o^{1/2} + (K \dot{\gamma})^{1/2}$ (Casson) é o que melhor descreve as características reológico do fluido.

Os diferentes lotes da pasta apresentaram um comportamento não newtoniano, dependente do tempo e tixotrópico. E as amostras coletadas apresentaram viscosidades nas taxas específicas próximas à faixa de aceitação superior, e com alguns poucos valores fora desta faixa. Porém, a lei geral ficou de acordo com os valores da viscosidade estabelecidos nas taxas de verificação.

5.3 CIMENTO ENDODÔNTICO

A partir dos resultados obtidos pôde-se concluir que o modelo de Ostwald-de Waele foi o que apresentou os melhores ajustes dentre os modelos aplicados, resultando nos maiores R_{aj}^2 , todos superiores a 0,83, e nos menores EPAM, todos inferiores a 17%.

Assim como nas pastas, o cimento endodôntico apresentou um comportamento tixotrópico. A lei geral calculada para o cimento endodôntico não se manteve no espaço da faixa de aceitação, mas foi representativa para descrever a variação da viscosidade dos lotes nas taxas especificadas.

5.4 CRITÉRIO DE QUALIDADE

A tixotropia é um dos critérios de análise de grande potencial para obter uma qualidade de excelência do produto. A faixa de aceitação determinada pela empresa necessita ser mais investigada e aprimorada para os fluidos em questão. Acredita-se que um estudo mais estendido com um número maior de lotes pode (talvez) mostrar algum padrão no comportamento dos valores da histerese e, deste modo, estabelecer uma nova faixa de aceitação.

Portanto, como a tixotropia sinaliza um indicador de padronização, faz-se necessário um novo estudo da faixa de aceitação da viscosidade nas taxas de cisalhamento especificadas de cada fluido. O estado da arte, a partir de uma modelagem matemática mais apurada, com uma quantidade massiva de lotes, a fim de obter um melhor critério de qualidade, poderá estabelecer um critério de excelência.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A experiência adquirida com o desenvolvimento desta pesquisa possibilitou ver alguns pontos que ainda necessitam ser explorados, esclarecidos ou melhorados. Lista-se alguns deles abaixo:

– Utilizar uma estratégia inédita, que não seja a interpolação por Spline, para uma quantidade massiva de lotes, possibilitando uma análise que aprimore o critério de qualidade dos fluidos;

– Propor um modelo matemático que permita descrever o aspecto reológico do cimento endodôntico a partir das proporções quantitativas das pastas base e catalisadora. O que, por sua vez, traria mais homogeneidade ao produto final e padronização ao comportamento reológico;

– Realizar análises reológicas fundamentadas em modelos capazes de descrever comportamentos viscoelásticos, por exemplo, investigar a correlação dos modelos: Oldroyd B, PTT e Maxwell. Isso ampliaria, então, a modelagem do problema e o aproximaria ainda mais do real fenômeno de fluidez.

REFERÊNCIAS

- [1] AL-HADDAD, A., AND AZIZ, Z. A. C. A. Bioceramic-based root canal sealers: A review. *International journal of biomaterials 2016* (2016), 1–10.
- [2] AMETEK BROOKFIELD. *Operating Instructions for the RST Rheometer*. Instrumentation specialty controls division.
- [3] BAE, W. J., CHANG, S. W., LEE, S. I., KUN, K. Y., AND ANS E. C. KIM, K. S. B. Human periodontal ligament cell response to a newly developed calcium phosphate-based root canal sealer. *Journal of Endodontics* 36, 10 (2010), 1658–1663.
- [4] BARNES, H. A., HUTTON, J. F., AND WALTERS, K. *An introduction to rheology*, vol. 3. Elsevier, 1989.
- [5] BENNETT, C. O., AND MEYERS, J. E. *Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa*. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, 1982.
- [6] BHATTACHARYA, S. N. *Rheology: fundamentals and measurements*. Royal Melbourne Institute of Technology, Australia, 1997.
- [7] BIN, C. V., VALERA, M. C., CAMARGO, S. E. A., RABELO, S. B., SILVA, G. O., BALDUCCI, I., AND CAMARGO, C. H. R. Cytotoxicity and genotoxicity of root canal sealers based on mineral trioxide aggregate. *Journal of Endodontics* 38 (2012), 495–500.
- [8] BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., AND HASSAGER, O. *Dynamics of Polymeric Liquids*. 2. ed. Fluid Mechanics, New York: Wiley-Interscience, 1997.
- [9] BORTOLOTI, M. A. A. *Uma Formulação de Elementos Finitos para Problemas de Escoramentos Pseudoplásticos*. PhD thesis, Petrópolis, RJ: LNCC, 2006.
- [10] BRODKEY, R. S. *The phenomena of fluid motions*. Dover Publications, Inc., New York, 1967.
- [11] CARREAU, P. J. *Ph.D. Dissertation. Dept. of Chemical Engineering*. University of Wisconsin, Madison, 1968.
- [12] CASTRO, A. G., COVAS, J. A., AND DIOGO, A. C. *Reologia e Suas Aplicações Industriais*. 1. ed. Ciência e Técnica (Instituto Piaget), Lisboa, Portugal, 2001.
- [13] CHENG, D. C. H., AND EVANS, F. Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *British Journal of Applied Physics* 16, 11 (1965), 1599–1617.

- [14] COSTA, F., SOUZA, P. G., AND FERNANDES, M. H. Osteogenic and angiogenic response to calcium silicate-based endodontic sealers. *Journal of Endodontics* 42, 1 (2016), 113–119.
- [15] COUSSOT, P., NGUYEN, Q. D., HUYNH, H. T., AND BONN, D. *Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids*. Physical Review Letters, Rio de Janeiro, 2002.
- [16] CROSS, M. M. Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science* 20, 5 (1965), 417–437.
- [17] DAUBERT, C. R., AND FOEGEDING, E. A. Rheological principles for food analysis. in s. s. nielsen (ed.), ed. 3. *Food analysis* (2003), 507–508.
- [18] DESAI, S., AND CHANDLER, N. Calcium hydroxide-based root canal sealers: A review. *Journal of Endodontics* 35, 4 (2009), 475–480.
- [19] ELLIS, S. B. *Thesis, Lafayette College*. Pa. Cited in: Whorlow, R.W. *Rheological Techniques*, Halsted Press (Div. of John Wiley Sons), New York, 1927.
- [20] FARAONI, G., FINGER, M. S., DO C. MASSON, M., AND VICTORINO, F. R. Avaliação comparativa do escoamento e tempo de presa do cimento mta fillapex. *RFO-UPF* 18, 2 (2013), 180–184.
- [21] FERREIRA, M. M., ABRANTES, M., FERREIRA, H., CARRILHO, E. V., AND BOTELHO, M. F. Comparison of the apical seal on filled root canals with topseal vs mta fillapex sealers: A quantitative scintigraphic analysis. *Open Journal of Stomatology* 3 (2013), 128–132.
- [22] GEHRKE, T. *Reometria de suco concentrado de frutas*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1996.
- [23] GREEN, H., AND WELTMANN, R. N. Equations of thixotropic breakdown for rotational viscometer. *Industrial Engineering Chemistry Analytical Edition* 18, 3 (1946), 167–172.
- [24] GROSSMAN, L. I. An improved root canal cement. *The journal of the american dental association*. 56, 3 (1958), 381–385.
- [25] HARGREAVES, K. M. *Caminhos da Polpa*. 10 ed. Editora Elsevier, Rio de Janeiro, 2011.
- [26] HOLLAND, R., AND DE. SOUZA, V. Ability of a new calcium hydroxide root canal filling material induce hard tissue formation. *Journal of Endodontics* 11, 12 (1985), 535–543.
- [27] JOHNSON, M. L., CORREIA, J. J., YPHANTIS, D. A., AND HALVORSON, H. R. Analysis of data from the analytical ultracentrifuge by nonlinear least-squares techniques. *Biophysical Journal* 36, 3 (1981), 575–588.

- [28] KAYAOGU, G., ERTEN, H., AND ALAÇAM, T. Short-term antibacterial activity of root canal sealers towards enterococcus faecalis. *International Endodontic Journal* 38, 7 (2005), 483–488.
- [29] KLEIN, B. *Rheology and stability magnetite dense media*. Tese de doutorado, University of British Columbia Library, Vancouver, 1992.
- [30] KONTAKIOTIS, E. G., TZANETAKIS, G. N., AND LOIZIDES, A. L. A comparative study of contact angles of four different root canal sealers. *Journal of Endodontics* 33 (2007), 299–302.
- [31] LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics* 2, 2 (1944), 164–168.
- [32] LEWIS, M. J. *Propriedades físicas dos alimentos y de los sistemas de procesado*. Acribia: Zaragoza, 1993.
- [33] LIMA-FILHO, L. M. A., SILVA, J. A. A., AND G. M. CORDEIRO, R. L. C. F. Modelagem do crescimento de clones de eucalyptus usando o modelo de chapman-richards com diferentes distribuições simétricas dos erros. *Ciência Florestal* 22, 4 (2012), 777–785.
- [34] LOPES, H. P., AND JUNIOR, J. F. S. *Endodontia biologia e técnica*. 3 ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2010.
- [35] MACHADO, A. M. L., NOBERTO, C. C., FILHO, F. E. D., SILVA, W. M. M., DE A. L. BABADOPULOS, L. F., AND JÚNIOR, M. S. M. Estudo comparativo entre os parâmetros reológicos de tintas acrílicas arquitetônicas. *Ambiente Construído* 22, 1 (2022), 223–240.
- [36] MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos, ênfase na indústria do petróleo*. ed.1. Interciência, Rio de Janeiro, 2002.
- [37] MACOSCO, C. W. *Rheology: principles, measurements and applications*. WILEY-VCH Publishers, New York, 1994.
- [38] MARQUARDT, D. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics* 11, 2 (1963), 431–441.
- [39] MENDONÇA, E. Estudo do comportamento reológico de iogurtes comerciais. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2002.
- [40] MEWIS, J., AND WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science* 147 (2009), 214–227.

- [41] MIZRAHI, S., AND BERK, Z. Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment. *Journal Texture Studies* 3, 1 (1972), 69–79.
- [42] OFOLI, R. Y., MORGAN, R. G., AND STEFFE, J. F. generalized rheological model for inelastic fluid foods. *Journal of Texture Studies* 18, 3 (1987), 213–230.
- [43] ORSTAVIK, D. Materials used for root canal obturation: technical, biological and clinical testing. *Endodontic Topics* 12 (2005), 25–38.
- [44] PATIL, P., BANGA, K. S., PAWAR, A. M., PIMPLE, S., AND GANESHAN, R. Influence of root canal obturation using gutta-percha with three different sealers on root reinforcement of endodontically treated teeth. an in vitro comparative study of mandibular incisors. *Journal of conservative dentistry* 20, 4 (2017), 241–244.
- [45] PETRI, H. M. Reologia ajuda a determinar as propriedades dos alimentos. *Engenharia de Alimentos* 30 (2000), 32–38.
- [46] PRATI, C., AND GONDOLFI, M. G. Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications. *Dent Mater* 31, 4 (2015), 351–370.
- [47] RAHIMI, M., JAINAEN, A., PARASHOS, P., AND MESSER, H. H. Bonding of resin-based sealers to root dentin. *Journal of Endodontics* 35, 1 (2009), 121–124.
- [48] RAO, M. A., AND ANANTHESWARAM, R. C. Rheology of fluids in food processing. *Food Technology* 36, 2 (1982), 116–126.
- [49] RAY, H. A., AND TROPE, M. Periapical status of endodontically treated teeth in relation to the technical quality of the root filling and the coronal restoration. *International Endodontic Journal* 28, 1 (1995), 12–18.
- [50] SALLES, L. P., GOMES-CORNÉLIO, A. L., GUIMARÃES, F. C., HERRERA, B. S., BAO, S. N., ROSSA-JUNIOR, C., GUERREIRO-TANOMARU, J. M., AND TANOMARU-FILHO, M. Mineral trioxide aggregate-based endodontic sealer stimulates hydroxyapatite nucleation in human osteoblast-like cell culture. *Journal of Endodontics* 38 (2012), 971–976.
- [51] SANTOS, A. D., MORAES, J. C. S., ARAÚJO, E. B., YAKIMITU, K., AND FILHO, W. V. V. Physico-chemical properties of mta and a novel experimental cement. *International Endodontic Journal* 38, 7 (2005), 443–447.
- [52] SANTOS, C. M. L. S. A. *Estatística Descritiva - Manual de Auto-aprendizagem*. 3. ed. Edições Sílabo, Lisboa, 2007.
- [53] SCHRAMM, G. *A practical approach to rheology and rheometry*. Gebrueder HAAKE GmbH, Federal Republic of Germany, 2nd edition, 1998.

- [54] SCHWERTNER, A. E. Método de levenberg-marquardt para problemas de otimização de menor valor ordenado. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2019.
- [55] SESC-PR. Tratamento de canal. Disponível em: <https://www.sescpr.com.br/2021/11/tratamento-de-canal/>. Acesso em: 02 de janeiro de 2023, 2021.
- [56] SHALHAV, M., FUSS, Z., AND WEISS, E. In vitro antibacterial activity of a glass ionomer endodontic sealer. *Journal of Endodontics* 23, 10 (1997), 616–619.
- [57] SILVA, E. J., SANTOS, C. C., AND ZAIA, A. A. Long-term cytotoxic effects of contemporary root canal sealers. *Journal of Applied Oral Science* 21, 1 (2013), 43–47.
- [58] SKELLAND, A. P. H. *Non-Newtonian Flow and Heat Transfer*. John Wiley and Sons, New York, 1967.
- [59] SRINIVASAN, V., AND MASON, C. H. Nonlinear least squares estimation of new product diffusion models. *Marketing science* 6, 2 (1986), 169–178.
- [60] STEFFE, J. *Rheological methods in food process engineering*. 2. ed. Freeman Press, East Lansing, USA, 1996.
- [61] SZELISKI, R., AND KANG, S. B. Recovering 3d shape and motion from image streams using nonlinear least squares. *Journal of Visual Communication and Image Representation* 5, 1 (1994), 10–28.
- [62] TABILO-MUNIZAGA, G., AND BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* 67 (2005), 147–156.
- [63] VENDRÚSCULO, A. T. Comportamento reológico e estabilidade física de polpa de carambola (averrhoa carambola l). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [64] VERSIANI, M. A., CARVALHO-JUNIOR, J. R., PADILHA, M. I. A. F., LACEY, S., PASCON, E. A., AND SOUSA-NETO, M. D. A comparative study of physicochemical properties of ah plus and epiphany root canal sealants. *International Endodontic Journal* 39, 6 (2006), 464–471.
- [65] VIDAL-BEZERRA, J. R. M. B. *Comportamento reológico da polpa de manga (Mangifera indica L-Keitt)*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2000.
- [66] VLIET, T. V., AND LYKLEMA, H. *Rheology*. 2005, ch. 6, pp. 1–88.

- [67] WAZER, J. R. V., LYONS, J. W., KIM, K. Y., AND COLWELL, R. E. *Viscosity and flow measurement: a laboratory handbook of rheology*. Interscience Publisher, New York, 1966.
- [68] WU, M. K., VAN, B., AND WESSELINK, P. R. Diminished leakage along root canals filled with gutta-percha without sealer over time: a laboratory study. *International Endodontic Journal* 33, 2 (2000), 121–125.
- [69] ZMENER, O., LALIS, R. M., PAMEIJER, C. H., CHAVES, C., KOKUBU, G., AND GRANA, D. Reaction of rat subcutaneous connective tissue to a mineral trioxide aggregate-based and a zinc oxide and eugenol sealer. *Journal of Endodontics* 38, 9 (2012), 1233–1238.