Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Química e Física Molecular

Marco Antonio Horn Junior

"Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de resinas
dentárias compostas preparadas com sílica e quitosana"

São Carlos

2016

Marco Antonio Horn Junior

“Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de resinas
dentárias compostas preparadas com sílica e quitosana”

VERSÃO REVISADA

São Carlos

2106

Marco Antonio Horn Junior

“Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de resinas dentárias compostas preparadas com sílica e quitosana”

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências – Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalcheiro

São Carlos

2016

Agradecimentos

Registro aqui meu agradecimento profundo ao Prof. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, pela orientação, principalmente a paciência, amizade e pelo exemplo de profissional e ser humano que é. Também, agradeço imensamente, à Profa. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro, pelas contribuições valiosas e apoio constante.

A todos do LATEQS pela harmoniosa, divertida e produtiva convivência! A todos do Laboratório de Fotoquímica pela recepção, e também divertida e produtiva convivência! Também agradeço a todos do BioMicS pelo café de sempre, obrigado!

O Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pela estrutura excepcional de trabalho, e a todos que contribuem para o bom funcionamento do mesmo.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa concedida e pelos recursos de financiamento à pesquisa.

Agradeço aos meus pais pelo apoio constante, exemplo sem igual e incentivo nas minhas escolhas. A minha irmã pela convivência e troca de ideias sobre tudo.

Agradeço com a mais profunda intensidade a quem alegra meus dias, escuta minhas teorias, embarca nas aventuras e alimenta minha alma com vida. Muito obrigado Naja, por tudo!

Obrigado!

RESUMO

Horn, M.A. **Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de resinas dentárias compostas preparadas com sílica e quitosana.** 125p. Tese de doutorado Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Neste trabalho foi estudada a influência da adição de quitosana e sílica a monômeros dimetacrílicos, BisEMA e TEGDMA, por meio das técnicas de fotocalorimetria, termogravimetria e análise dinâmico mecânica. Os resultados dos experimentos de fotocalorimetria demonstraram que a quitosana aumenta a velocidade de polimerização e o máximo de conversão para alguns sistemas em determinadas concentrações da mesma, já a sílica tem pouco efeito nas reações de fotopolimerização das amostras. Para os experimentos de termogravimetria, a quitosana tem pouca influência na degradação das amostras não alterando significativamente as curvas TGA/DTG, por outro lado a sílica acelerou a degradação térmica das amostras. A avaliação das propriedades mecânicas demonstrou que a quitosana diminui a temperatura de transição vítrea e a resposta elástica dos sistemas não afetando significativamente os valores dos módulos de armazenamento e módulos de perda. A sílica apresentou a tendência de aumento de temperatura de transição vítrea e não alteração da resposta elástica das amostras.

ABSTRACT

Horn, M.A. **Evaluation of thermal and mechanical properties of resin composites prepared with silica and chitosan.** 125p. Doutoral thesis. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

In this work we studied the influence of the addition of chitosan and silica in dimethacrylic monomers, BisEMA and TEGDMA, by photocalorimetry, thermogravimetric analysis and dynamic mechanical analysis. The results of photocalorimetry experiments demonstrated that chitosan can increase the polymerization rate and the degree of conversion for some concentrations. Silica has little effect on photopolymerization reactions of samples. For thermogravimetric experiments, chitosan has little influence on the degradation of samples and does a slightly change the TGA / DTG curves, on the other hand silica accelerated thermal degradation of the samples. The evaluation of mechanical properties showed that chitosan reduces the glass transition temperature and elastic response of the samples but does not affect the values of the storage modulus and loss modulus. Silica showed an effect of increasing glass transition temperature and almost no change in the elastic response of the samples.

Lista de figuras

Figura 1: Garras geralmente utilizadas em equipamentos de DMA.	26
Figura 2: Exemplo de curva DSC obtida e linha de base considerando a contribuição da fonte de radiação.	32
Figura 3: : Fotografia do molde de polidimetilsiloxano, PDMS. Fonte: Autor.	34
Figura 4: Fotografia do sistema LED lab made. Fonte: Autor.	36
Figura 5: Espectro de emissão em potência das fontes de irradiação e espectro de absorção UV-Vis do sistema fotoiniciador.	37
Figura 6: Fotografias mostrando o aspecto geral da fonte de luz, bem como ligada. Fonte: Autor.	38
Figura 7: Espectro de potência da fonte de luz desenvolvida e espectro de absorção da Canforquinona no ultravioleta visível.	39
Figura 8: Porcentagem de conversão de monômero TEGDMA para polímero em diferentes proporções de quitosana.	41
Figura 9: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação, para o sistema TEGDMA na presença das diferentes concentrações de quitosana.	42
Figura 10: Variação da conversão monômero em polímero em diferentes temperaturas do monômero TEGDMA.	45
Figura 11: Variação da conversão máxima em função da temperatura de reação de fotopolimerização.	46
Figura 12: Variação de velocidade de polimerização em diferentes temperaturas de reação.	46
Figura 13: Variação das velocidades máximas de polimerização em função de diferentes temperaturas de polimerização.	47
Figura 14: : Curva R_p em função do grau de conversão para a fotopolimerização, destacando os processos envolvidos na polimerização.	50
Figura 15: Variação de velocidade em função da conversão monômero polímero em diferentes temperaturas.	50
Figura 16: Variação da velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação.	53
Figura 17: Conversão monômero polímero em função do tempo de irradiação.	53
Figura 18: Variação de KF em função do tempo de reação para o sistema com concentração de 0% de Quitosana e 10% de Quitosana.	55

Figura 19: Grau de conversão em função do tempo de reação para o sistema com concentração de 0% de Quitosana e 10% de Quitosana.	55
Figura 20: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão monômero TEGDMA em polímero em diferentes concentrações de quitosana.	57
Figura 21: Porcentagem de conversão de monômero BisEMA para polímero em diferentes proporções de quitosana.	58
Figura 22: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação, para o sistema BisEMA na presença das diferentes concentrações de quitosana.	59
Figura 23: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão monômero TEGDMA em polímero em diferentes concentrações de quitosana.	61
Figura 24: Porcentagem de conversão de sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) em diferentes proporções de quitosana.	63
Figura 25: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) na presença das diferentes concentrações de quitosana.	64
Figura 26: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) na presença das diferentes concentrações de quitosana.	66
Figura 27: Porcentagem de conversão de sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) em diferentes proporções de quitosana.	67
Figura 28: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) na presença das diferentes concentrações de quitosana.	68
Figura 29: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) na presença das diferentes concentrações de quitosana.	70
Figura 30: Porcentagem de conversão de monômero para polímero em diferentes proporções de sílica e quitosana. Sistema BisEMA/TEGDMA (75/25).	72
Figura 31: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) na presença das diferentes concentrações de quitosana.	73
Figura 32: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão monômero/polímero para o sistema polimérico BisEMA/TEGDMA (75/25), na presença das diferentes concentrações de sílica e quitosana.	75

Figura 33: Porcentagem de conversão de monômero para polímero em diferentes proporções de sílica e quitosana. Sistema BisEMA/TEGDMA (50/50).	77
Figura 34: Constante KF em função do tempo de irradiação, para o sistema polimérico BisEMA/TEGDMA (50/50 %, m/m), na presença das diferentes concentrações de sílica e quitosana.	78
Figura 35: Variação de KF em função da conversão monômero/polímero para o sistema polimérico BisEMA/TEGDMA (50/50), na presença das diferentes concentrações de sílica e quitosana.	80
Figura 36: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20 e 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min ⁻¹ , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.	82
Figura 37: Curvas TGA das amostras de TEGDMA/Quitosana na primeira perda de massa.	84
Figura 38: Relação da massa perdida em 200°C e a fração de polímero/quitosana na amostra.	85
Figura 39: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20 e 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min ⁻¹ , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.	86
Figura 40: Curvas TGA das amostras de BisEMA/Quitosana na primeira perda de massa.	87
Figura 41: Relação da massa perdida em 180°C e a fração de polímero/quitosana na amostra.	88
Figura 42: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min ⁻¹ , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.	89
Figura 43: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min ⁻¹ , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.	91
Figura 44: Figura 13: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (75/25), quitosana e sílica (0, 5, 7.5, 10). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min ⁻¹ , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.	93
Figura 45: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (50/50), quitosana e sílica (0, 5, 7.5, 10). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min ⁻¹ , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.	95
Figura 46: Curvas tan δ para o sistema CQ/EDB_CHIT_0, primeira e segunda corrida.	98
Figura 47: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a primeira corrida.	99

Figura 48: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a segunda corrida.	100
Figura 49: Módulo de perda para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a primeira corrida.	100
Figura 50: Módulo de perda para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a segunda corrida.	101
Figura 51: $\tan \delta$ para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a primeira corrida.	102
Figura 52: $\tan \delta$ para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a segunda corrida.	103
Figura 53: Temperaturas de transição vítrea e $\tan \delta$ para a segunda corrida das amostras CQ/EDB_CHIT_x.	104
Figura 54: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ_CHIT_x, para a primeira corrida.	105
Figura 55: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ_CHIT_x, para a segunda corrida.	105
Figura 56: Módulo de perda para os sistemas CQ_CHIT_x, para a primeira corrida.	106
Figura 57: Módulo de perda para os sistemas CQ_CHIT_x, para a segunda corrida.	107
Figura 58: $\tan \delta$ para os sistemas CQ_CHIT_x, para a primeira corrida.	108
Figura 59: $\tan \delta$ para os sistemas CQ_CHIT_x, para a segunda corrida.	108
Figura 60: Temperaturas de transição vítrea e $\tan \delta$ para a segunda corrida das amostras CQ_CHIT_x.	109
Figura 61: Temperaturas de transição vítrea para os sistemas com EDB (CQ/EDB_CHIT_x) e sem EDB (CQ_CHIT_x).	110
Figura 62: $\tan \delta$ para os sistemas com EDB (CQ/EDB_CHIT_x) e sem EDB (CQ_CHIT_x).	111
Figura 63: Curvas de módulo de armazenamento para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).	112
Figura 64: Curvas de módulos de perda para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).	113
Figura 65: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).	114
Figura 66: Temperaturas de transição vítrea e $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).	115
Figura 67: Curvas de módulo de armazenamento para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5).	116
Figura 68: Curvas de módulo de perda para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5).	117
Figura 69: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5).	118

Figura 70: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5).

Lista de tabelas

Tabela 1. Classificação das resinas compostas em relação ao tamanho de partícula, volume e massa de carga usada	16
Tabela 10. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana.....	79
Tabela 2. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do sistema TEGDMA e quitosana.	43
Tabela 3. Conversão no ponto de gel e vitrificação para as diferentes temperaturas de reação para a fotopolimerização de TEGDMA.....	51
Tabela 4. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do sistema BisEMA e quitosana.	60
Tabela 5. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana.	65
Tabela 6 Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana.	69
Tabela 7. Misturas reacionais para o sistema BisEMA/TEGDMA (75/25), contendo sílica, na presença de quitosana	71
Tabela 8. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana.	74
Tabela 9. Experimentos com adição de Sílica e quitosana em porcentagem.	76

Sumário

1.1. Resinas dentárias compostas	14
1.1.1. Fase orgânica; monômeros	15
1.1.2. Fase inorgânica; cargas e aditivos	16
1.1.3. Polímeros.....	17
1.1.4. Fotopolimerização.....	20
1.2. Análise térmica.....	21
1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	22
1.2.1.1. Fotocalorimetria.....	23
1.2.2 Termogravimetria.....	24
1.2.3 Análise Dinâmico Mecânica	25
1.3. Quitosana	26
3.1. Reagentes.....	29
3.2. Equipamentos e métodos	29
3.2.1. Fotocalorimetria.....	30
3.2.2. Termogravimetria.....	33
3.3.3. Análise Dinâmico Mecânica	33
3.3.4. Preparo de amostras.....	34
3.3.5. Fontes de luz	35
3.3.6. Desenvolvimento da fonte de luz para os corpos de prova utilizados em DMA	38
4.1. Fotocalorimetria.....	40
4.1.1. TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)	41
4.1.1.1. Efeito da temperatura na fotopolimerização do TEGDMA	44
4.1.1.2. Efeito da Quitosana no fotopolimerização de TEGDMA.....	51
4.1.2. BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	58
4.1.3. BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	62
4.1.4. BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	66
4.1.5. BisEMA/TEGDMA (75/25), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5)	71
4.1.6. BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5)	76
4.2. Termogravimetria.....	81
4.2.1. TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)	81
4.2.2. BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	85
4.2.3. BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	89

4.2.4. BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	90
4.2.5. BisEMA/TEGDMA (75/25), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5)	93
4.2.6. BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5)	94
4.3 Análise dinâmico mecânica	97
4.3.1. TEGDMA e quitosana 0, 5, 10, 20 e 30%.....	97
4.3.2. BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).....	111
4.3.3. BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5)	116

1. Introdução

1.1. Resinas dentárias compostas

As resinas dentárias compostas utilizadas na recuperação e restauração odontológica representam uma das maiores contribuições à odontologia no último século^{1,2}. Antigamente, quando um dente sofria um dano por cárie ou trauma, o procedimento padrão consistia em repor o tecido por uma amálgama, prótese metálica ou uma cerâmica dentária. Entretanto, o uso de amálgamas e de próteses metálicas é antiestético e, no caso das amálgamas chama atenção pela presença de mercúrio. As cerâmicas dentárias, embora satisfatórias esteticamente, sofrem restrições devido à fragilidade e diminuição de tecido do dente, além do custo elevado. As resinas dentárias tornaram-se populares por apresentarem características positivas em ambos os aspectos, estéticos e de propriedades mecânicas³.

A composição das resinas dentárias compostas tem evoluído significativamente desde a introdução destas como materiais de restauração⁴. Tipicamente as resinas compostas contêm uma fase orgânica e uma fase inorgânica que não reagem entre si. A fase orgânica é composta de monômeros polimerizáveis, sistemas iniciadores da polimerização, estabilizantes e pigmentos perfazendo 15-25% *m/m*. A fase inorgânica é composta de cargas, as quais podem ser óxidos metálicos, silicatos, além de vários outros materiais, totalizando 75-85% *m/m*².

1.1.1. Fase orgânica; monômeros

Nas resinas compostas atuais os monômeros geralmente utilizados são dimetacrilatos, passíveis de uma maior extensão de ligações entrecruzadas, devido à existência de duas duplas ligações vinílicas que polimerizam por via radicalar. Os monômeros mais utilizados são o BisGMA (dimetacrilato de bisfenil glicidila), TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol), UDMA (dimetacrilato de uretana) e BisEMA (dimetacrilato de bisfenol A etoxilado), cujas estruturas são¹:

Cada monômero apresenta propriedades diferentes como massa molar, polaridade, contração da polimerização e viscosidade. Assim, a seleção dos monômeros influencia a reatividade, viscosidade e a contração da polimerização da resina composta, bem como as propriedades mecânicas e a absorção de água da resina curada.²

1.1.2. Fase inorgânica; cargas e aditivos

As propriedades das resinas compostas são consideravelmente influenciadas pelas cargas utilizadas na mesma. A quantidade, o tamanho da partícula e sua distribuição e o tipo de cargas inorgânicas utilizadas na formulação das resinas compostas alteram propriedades como a estabilidade térmica, resistência mecânica (resistência à compressão, resistência à tração, módulo de Young e resistência à abrasão) e a capacidade dessas estruturas em absorver solventes⁵. A classificação dos diferentes tipos de resinas é feita com base no tamanho das cargas utilizadas. A Tabela 1 apresenta um resumo desta classificação⁶.

Tabela 1. Classificação das resinas compostas em relação ao tamanho de partícula, volume e massa de carga utilizada

Propriedade	<i>Macro</i> <i>Particulada</i>	<i>Micro</i> <i>Particulada</i>	<i>Partícula</i> <i>Pequena</i>	<i>Híbrida</i>
Tamanho de partícula / µm	8-12	1-5	0,04-0,4	0,6-1,0
Volume Carga/ %	60-65	20-55	65-75	69-65
Massa Carga / %	70-80	35-60	80-90	75-80

As cargas podem ser, por exemplo, SiO₂ altamente disperso, silicatos e fluorosilicatos de Ba e Sr finamente moídos, fluoreto de itérbio (YbF₃), fluoreto de ítrio (YF₃), óxidos mistos de Si e Zr, entre outros. Geralmente, as cargas utilizadas em resinas compostas são misturas de pelo menos dois materiais diferentes. Por exemplo, YbF₃ pode ter função como radiopaco e YF₃ e fluorosilicatos são adicionados para promoverem a liberação íons de flúor.^{1,2,4}

As resinas compostas podem ainda conter aditivos como, por exemplo, um silano com função de agente de união entre a fase orgânica e inorgânica,

inibidores de polimerização com o objetivo de prevenir polimerizações indesejadas durante o preparo da resina. Ainda, fotoestabilizantes para a prevenção da fotodegradação da resina curada e pigmentos adicionados com o intuito de manter o aspecto estético das resinas compostas.⁶

1.1.3. Polímeros

Polímeros foram originalmente classificados em dois grupos principais, polímeros de condensação e polímeros de adição. Esta classificação proposta por Carothers, baseia-se nas diferenças de quantidade de átomos entre os monômeros e as unidades repetitivas do polímero sintetizado. Polímeros de condensação são aqueles formados por monômeros polifuncionais por meio de reações de condensação com a eliminação de alguma molécula pequena, como por exemplo, água. Assim, devido a esta eliminação, a unidade repetitiva do polímero tem uma quantidade diferente de átomos do que os monômeros utilizados na reação. Exemplos de polímeros de condensação são os poliésteres, poliuretanas, poliamidas e os policarbonatos.^{7,8}

Polímeros de adição foram classificados por Carothers como sendo aqueles formados a partir de monômeros, sem a perda de pequenas moléculas. Ao contrário dos polímeros de condensação, a unidade repetitiva dos polímeros de adição possui a mesma quantidade de átomos do monômero. Os polímeros de adição mais importantes são aqueles formados a partir de monômeros vinílicos. Exemplos de polímeros de adição são polietileno, poliestireno, poli(metacrilato de metila).

Entretanto, a classificar o polímero como de adição ou condensação é difícil, pois um mesmo polímero pode ser sintetizado tanto por processo de adição como de condensação. Para evitar a ambiguidade, as reações de

polimerização são atualmente classificadas pelo mecanismo; polimerização em cadeia, caracterizada pelo crescimento da cadeia pela adição sucessiva de monômeros; e polimerização por etapas, caracterizada pela condensação de dímeros, trímeros e espécies maiores, obtendo-se no final da reação a formação da cadeia polimérica.

Em função da natureza da espécie iniciadora pode-se estabelecer uma classificação dos tipos de polimerização em cadeia: polimerização radicalar, polimerização iônica e polimerização por coordenação.

As polimerizações por via radicalar, são processos de polimerização em cadeia caracterizados por serem rápidos, nos quais se obtém polímeros de alta massa molar, chegando a conversões máximas próximas de 100%. No decorrer da polimerização existe uma mistura de polímero e monômero. Em uma primeira aproximação, a polimerização em cadeia envolve geralmente três processos cinéticos: iniciação, propagação e terminação.^{7,8}

Na etapa de iniciação tem-se a geração de radicais livres no meio reacional, que reagem com o monômero formando um novo radical, agora monomérico.

Na etapa de propagação, o radical monomérico formado na iniciação se adiciona a monômeros, propagando assim a cadeia polimérica e aumentando o tamanho da cadeia, no caso de monômeros bifuncionais além do crescimento da cadeia podem ocorrer ligações de entrecruzamento. Esses entrecruzamentos entre cadeias poliméricas afetam as propriedades mecânicas do polímero formado. Na etapa de terminação podem ocorrer dois processos: combinação ou desproporção. Estes processos são responsáveis pela reação de radicais ainda presentes no meio, terminando a reação de polimerização.

O Esquema 1 apresenta uma representação esquemática da reação de polimerização de um monômero bifuncional.⁶

Esquema 1: Representação esquemática das etapas de polimerização.⁹

A partir deste mecanismo simplificado e usando o tratamento de estado estacionário para as espécies radiculares e, ainda, assumindo que as constantes de terminação sejam independentes do tamanho do macrorradical, pode-se deduzir que a velocidade de polimerização (R_p) está dada por:

$$R_p = \left(\frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2} (f[I]k_i)^{1/2} [M]$$

Equação 1

Sendo, k_p , a constante de propagação, k_t , a constante de terminação, f , a eficiência na formação dos radicais formados pelo fotoiniciador, $[I]$, a concentração do iniciador, k_i , a constante de iniciação e $[M]$, a concentração de monômero.

1.1.4. Fotopolimerização

A fotopolimerização é o principal método utilizado em aplicações de restaurações dentárias.¹⁰ Os processos de fotoiniciação podem ser divididos em unimoleculares; onde a produção de radicais livres envolve apenas o fotoiniciador, ou bimoleculares; em que a produção de radicais livres é resultante da interação entre uma molécula excitada e uma molécula no estado fundamental. Estes processos bimoleculares podem ter poucas etapas ou serem extremamente complexos

O fotoiniciador mais utilizado é a Canforquinona (CQ, 1,7,7-trimetilbíciclo-[2.2.1]-heptano-2,3-diona). Após a ativação fotoquímica, a CQ interage com uma molécula de amina por um processo difusional, ou através de uma associação pré-existente, para formar um exciplexo (complexo no estado excitado). Nesse exciplexo, a amina pode doar um elétron à CQ para formar o par iônico e, depois, transferir um próton para gerar o radical livre amino o qual iniciará a polimerização¹¹. O Esquema 2 apresenta em detalhe o mecanismo de formação de radicais para o sistema fotoiniciador CQ/EDB.

Na Etapa 1, representa-se a absorção de fótons pela molécula de CQ gerando o estado triplete nas carbonilas. A Etapa 2 ilustra a reação das carbonilas no estado excitado com o co-iniciador, no caso uma amina terciária.

Esquema 2. Mecanismo de formação de radicais da CQ.

1.2. Análise térmica

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância é medida em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta programação de temperatura pode envolver o aquecimento ou resfriamento da amostra.^{12, 13, 14}

Mais recentemente o Conselho da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*, ICTAC) propôs a seguinte definição, “*thermal analysis is the study of the relationship between a sample property and its temperature as the sample is heated or cooled in a controlled manner*”, ainda sem tradução oficial para o português.

As técnicas de análise térmica muito embora versáteis e aplicáveis a quase todos os materiais são especialmente apropriadas para o estudo de polímeros. Os eventos térmicos, além de caracterizarem a amostra, provem informações importantes em relação ao efeito da temperatura em propriedades físicas e a caracterização, no caso de uma reação de polimerização, do entrecruzamento das cadeias.

1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia absorvida e/ou emanada de uma amostra e um material de referência inerte, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.^{12, 13, 14}

Pode-se acompanhar os efeitos do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, por exemplo; transições de fase (fusão, ebulição, congelamento, sublimação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de

desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução entre outras que causam variações de calor.

1.2.1.1. Fotocalorimetria

A Fotocalorimetria (PCA) é um método térmico de análise que combina a DSC com uma fonte de radiação eletromagnética possibilitando o estudo de reações fotoquímicas, como por exemplo, a fotopolimerização. A avaliação da cinética de fotopolimerização é possível pois o calor produzido na reação pode ser relacionado, a cada momento, com a conversão de monômero em polímero^{15,16,17}.

A relação do calor da reação (ΔH_t) e o calor teórico da reação ($\Delta H_{theoric}$) fornece a conversão (C%) do monômero em polímero:

$$C\% = 100 \times \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{theoric}} \quad \text{Equação 2}$$

Como as resinas compostas podem conter cargas e outros aditivos não reativos em sua composição, corrige-se o calor da reação por:

$$\Delta H_{resin} = \Delta H_{comp} / X \quad \text{Equação 3}$$

Sendo ΔH_{resin} o calor da reação corrigido, ΔH_{comp} o calor obtido na reação e X a fração de monômeros na resina composta.

A velocidade de polimerização (R_p) pode ser expressa pela Equação 3, sendo K a constante de primeira ordem da reação e $[M]$ a concentração do monômero:

$$R_p = K \cdot [M] \quad \text{Equação 4}$$

A constante K pode ser calculada a partir da Equação 4, sendo dH/dt o fluxo de calor da reação e F a fração dos monômeros não convertidos no máximo da curva DSC:

$$K = \frac{dH/dt}{\Delta H_{theoric} \cdot F} \quad \text{Equação 5}$$

A partir da Equação 3 pode-se calcular a velocidade no pico máximo da curva KF vs. *tempo*. A equação passa a ser:

$$R_p = K \cdot F \cdot [M] \quad \text{Equação 6}$$

1.2.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) é uma técnica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.^{12, 13, 14}

Os resultados das curvas TG fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra e a estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Durante os processos térmicos, a amostra libera um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução; ou interage com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultante em processos que envolvem ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais.

1.2.3 Análise Dinâmico Mecânica

A análise dinâmico mecânica (DMA), relaciona as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas à mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de arranjos moleculares.

Na análise dinâmico-mecânica, em geral, aplica-se uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um material, medindo-se a deformação ou tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou temperatura.¹⁸

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material é governado por sua viscoelasticidade, que é função do tipo de ensaio e da solicitação aplicadas. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso.

Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos e apresentam algumas propriedades dos líquidos e dos sólidos elásticos. Materiais elásticos tem a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia. Por outro lado, os líquidos ou fluídos viscosos tem a capacidade de dissipar energia e não armazená-la, desde que não estejam sob tensão hidrostática. Portanto, quando um material polimérico é deformado, parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada como calor. A energia dissipada como calor é resultante do amortecimento mecânico ou fricção interna.¹⁴

A técnica separa a resposta viscoelástica do material em dois componentes, um real, que é o módulo elástico E' e um módulo imaginário que se deve ao amortecimento ou a componente viscosa, que é o módulo de perda E'' . O módulo elástico indica a rigidez do material e pode ser obtido aplicando

esforços de cisalhamento, tensão, flexão e torção. O módulo de elasticidade é muitas vezes comparado ao obtido nos ensaios de tensão x deformação estáticos. O amortecimento mecânico (fricção interna) é relativo à quantidade da energia dissipada como calor, durante a deformação.¹⁸

A forma para a aplicação do esforço mecânico no corpo de prova é ditado pela garra (do inglês, *clamp*) a ser utilizada. A Figura 1 apresenta os diversos tipos de garras utilizadas em DMA.

Figura 1: Garras geralmente utilizadas em equipamentos de DMA.

A escolha da garra é função da resposta mecânica do material a ser testado, ou seja, a faixa de operação da garra e, claro, a geometria ou forma dos corpos de prova.

1.3. Quitosana

A quitina é um polissacarídeo abundante em exoesqueletos de animais, como moluscos, crustáceos e insetos. A quitina tem sua estrutura formada por

repetições de 2-acetoamido-2-deoxi-(1-4)- β -D-glucose e 2-amino-2-deoxi-(1-4)- β -D-glucose. A quitosana é o derivado desacetilado da quitina.^{19,20} A estrutura da quitina/quitosana é:

Quando *dd* (*degree of deacetylation*, grau de desacetilação) < 40% e *da* (*degree of acetylation*, grau de acetilação) > 60%, ou seja, a unidade de repetição com grupo amino é minoritária tem-se quitina. Ao contrário, quando *dd* > 50% e *da* < 50%, isto é, a unidade de repetição majoritária é aquela com o grupo amino, desacetilado, presente, tem-se a quitosana.

Além de apresentar propriedades desejáveis em aplicações biomédicas, tais como, biodegradabilidade, biocompatibilidade e muco-adesão a quitosana têm sido apontada como um material que pode ser utilizado em resinas dentárias compostas. Destaca-se propriedades tidas como relevantes para a odontologia as propriedades antioxidantes, antimicrobiana, anti-inflamatória, cicatrizante e inibidora da formação de biofilmes.²¹⁻²⁷

O grupamento amino presente na estrutura da quitosana permite reações específicas de modificações química na cadeia da macromolécula, como por exemplo, a preparação de bases de Schiff.²⁸⁻³⁰ A quitosana pode ser funcionalizada também nos grupos hidroxila produzindo novos materiais, com a possibilidade de incorporação de monômeros acrílicos na estruturas.³¹

2. Objetivos

Neste contexto o trabalho teve como objetivo o estudo da influência da adição de quitosana no comportamento térmico e mecânico de formulações similares a resinas compostas, preparadas a partir de monômeros, sílica e quitosana em diferentes proporções; utilizando a termogravimetria (TGA), a fotocalorimetria (PCA) e a análise dinâmico mecânica (DMA).

3. Experimental

3.1. Reagentes

Os principais reagentes utilizados foram os seguintes: TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol - Sigma Aldrich); BisEMA (dimetacrilato de bisfenol A etoxilado - Sigma Aldrich); CQ (canforquinona - Fluka), EDB (etil-*p*-dimetil aminobenzoato - Sigma Aldrich), Quitosana (Sigma Aldrich – grau de desacetilação ~80% e $M_v \sim 130000 \text{ g mol}^{-1}$), Sylgard 184 (PDMS, polidimetilsiloxano- Dow Corning), Sílica 0,2-0,3 μm (Sigma Aldrich). Os reagentes foram usados como recebidos.

3.2. Equipamentos e métodos

Foram utilizados os módulos DSC Q 2000, SDT Q 600 e DMA Q 800, *TA Instruments*. As condições experimentais de cada equipamento serão descritas em maior detalhe a seguir. Os dados obtidos foram analisados com os *softwares* *OriginPro 8 v8.0724* (OriginLab Corp.), *Universal Analysis 2000 v4.5A* (TA Instruments) e *Spectroradiometer v3.3* (Luzchem Research Inc.).

3.2.1. Fotocalorimetria

Nos experimentos fotocalorimétricos foi utilizado um módulo DSC Q 2000 (TA Instruments). O equipamento conta com acessório para a realização de medidas fotocalorimétricas e fonte de irradiação OnmiCure Series 2000. Uma fonte de irradiação baseada em LEDs comerciais foi construída no laboratório simulando a fonte comercial UltraBlue IS (DMC). A massa das amostras foi de 20 ± 2 mg, em temperatura isotérmica de 30°C , suporte de amostra de alumínio, atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} e tempo de irradiação de 10 minutos.

Alguns cuidados experimentais devem ser tomados para a obtenção de medidas com resolução adequada para análise³². Como as reações de polimerização são geralmente exotérmicas e, no caso estudado, se dão por meio de mecanismos radicalares, o desprendimento de calor pode ser muito rápido para a capacidade de aquisição de dados do DSC, sendo recomendado que o número de pontos obtidos pelo equipamento em um dado tempo seja o maior possível.

Cuidados devem ser tomados também com a fonte de luz, para que a intensidade da mesma não seja muito alta. Pode-se, por meio de uma programação adequada do equipamento DSC, avaliar a contribuição da fonte de radiação na resposta do aparelho em um único experimento.

Após a otimização das condições experimentais, chegou-se a uma programação, como apresentada a seguir, que se adequa ao equipamento e a necessidade experimental. Nos experimentos utilizou-se a seguinte programação:

1: Sampling interval 0.10 sec/pt

2: Equilibrate at XX°C^a

3: Isothermal for 1.00 min

4: Mark end of cycle 1

5: Shutter Open (light on)

6: Isothermal for XX min^b

7: Shutter Close (light off)

8: Mark end of cycle 2

9: Isothermal for 1.00 min

10: Mark end of cycle 3

11: Shutter Open

12: Isothermal for 2.00 min

13: Shutter Close

14: Mark end of cycle 4

15: End of method

Os passos 1 a 15 se referem aos passos de programação típicos do DSC Q 2000 da *TA Instruments*, controlado pelo *software Advantage for Q Series v. 2.5.0.256*. Neste caso a segunda abertura do *shutter* permite determinar a contribuição da fonte de radiação à curva DSC obtida. Um exemplo da curva DSC resultante desta programação é apresentado na Figura 2.

---

^a XX representa uma temperatura específica para cada programa de temperatura.

^b XX representa um tempo específico para cada programa

Figura 2: Exemplo de curva DSC obtida e linha de base considerando a contribuição da fonte de radiação.

Assim, ao analisar os resultados e os cálculos, a contribuição da fonte de luz na reação de fotopolimerização é facilmente levada em consideração. Para os cálculos, foi considerada a entalpia calculada de reação da dupla ligação como 57 kJ mol^{-1} .³² No caso, como os monômeros são difuncionais considerou-se a entalpia total teórica da reação como 114 kJ mol^{-1} .

3.2.2. Termogravimetria

Para os experimentos de termogravimetria foi utilizado o equipamento SDT Q 600 (TA Instruments). Utilizou-se suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg. A faixa de temperatura foi entre ambiente e 650°C , com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.3.3. Análise Dinâmico Mecânica

Para os experimentos de análise dinâmico mecânica, o equipamento DMA Q800 (TA Instruments) foi utilizado com a garra *dual cantilever*, em modo de flexão. Os experimentos foram realizados na faixa da temperatura ambiente $\sim 30^{\circ}\text{C}$ a 200°C com razão de aquecimento de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, frequência do esforço de 1 Hz e amplitude de flexão de 15 μm . Ao colocar o corpo de prova na garra, os parafusos que fixam o mesmo foram apertados com torquímetro, até o torque de 0.57 N m (5 lb in), segundo recomendações do fabricante. O corpo de prova deve apresentar as dimensões de 35mm de comprimento, largura de 12-13 mm e espessura de 2-4 mm. Para a obtenção dos corpos de prova, nessas especificações foi confeccionado um molde em silicone já que o primeiro material para a confecção dos moldes para corpo de prova pensado e utilizado foi o Teflon®. Porém, após as fotopolimerizações foi extremamente difícil a retirada do corpo de prova sem danificar o mesmo, geralmente ocorrendo a quebra do mesmo, impossibilitando o uso em experimentos de DMA.

Utilizou-se um *kit* comercial da *DowCorning*, comercializado como *Sylgard 184*, consistindo de um pré-polímero e um agente de cura, basicamente formados por dimetilsiloxanos e derivados. O silicone é um polímero baseado em silício, que reage por mecanismo de condensação entre as moléculas.

Variando-se o tamanho do pré-polímero e o agente de cura ou monômero, tem-se polímeros com diferentes características mecânicas, como dureza. O *Sylgard 184* é só um dos *kits* disponíveis para uso e o polímero obtido é o polidimetilsiloxano.

O molde obtido é maleável, por ser um elastômero³³, sendo a retirada dos corpos de prova facilitada. Na Figura 3 apresenta-se a fotografia do molde de PDMS. Os corpos de prova foram modelados a partir do padrão de policarbonato fornecido no equipamento de DMA, como corpo de prova para verificação de qualidade de medida.

Figura 3: : Fotografia do molde de polidimetilsiloxano, PDMS. Fonte: Autor.

3.3.4. Preparo de amostras

As polimerizações foram em massa, ou seja, em monômero puro. Os monômeros foram misturados de forma a cumprir as concentrações massa/massa (m/m), estabelecidas para cada experimento. O sistema fotoiniciador utilizado, previamente descrito na Introdução, foi a combinação de Canforquinona em concentração de 0,3% (m/m) e a amina EDB, em concentração de 0,375% (m/m). Os dois reagentes são pós e após terem a

massa medida foram adicionados ao monômero ou a mistura de monômeros a ser utilizada em cada experimento.

À mistura reacional de monômeros e sistema fotoiniciador, foram adicionadas concentrações de quitosana (m/m) e ou sílica (m/m) em condições estabelecidas para cada experimento. A homogeneização da mistura reacional se deu de forma manual e padronizada, sendo o uso da amostra se deu na maior brevidade possível para os experimentos envolvendo fotopolimerização. As concentrações das amostras para cada sistema estudado estão apresentadas nos resultados.

3.3.5. Fontes de luz

A Fotocalorimetria (PCA) envolve a utilização do equipamento de DSC acoplado a uma fonte de luz. No caso do equipamento utilizado, a radiação é provida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 200W. Este tipo de lâmpada tem um espectro de emissão característico, com emissão significativa em várias regiões do espectro ultravioleta-visível.

Um dos fatores que guiaram os experimentos deste trabalho foi a simulação mais próxima possível de uma utilização real, desse modo utilizar uma fonte de irradiação comum aos consultórios odontológicos para a fotopolimerização das misturas reacionais seria adequado. As fontes comuns aos consultórios utilizam LEDs para prover a radiação necessária para a fotopolimerização. Um exemplo de fonte comercial existente é a DMC Ultrablue IS (DMC), difere em emissão espectral das lâmpadas halógenas como a de vapor de mercúrio. Os diodos emissores de luz utilizados emitem em uma região mais definida do espectro visível.

A adaptação de uma fonte comercial em um equipamento de DSC como o do Laboratório de Análise Térmica e Química de Soluções (LATEQS) exigiria a construção de uma nova tampa para promover a iluminação. A alternativa mais rápida e de menor custo foi a construção de um mini circuito de LEDs azuis que simulam a fonte comercial e que foram facilmente adaptados ao DSC, a Figura 4 apresenta fotografia do sistema adaptado, o sistema é chamado LED *lab made*.

Figura 4: Fotografia do sistema LED lab made. Fonte: Autor.

Para a comparação dos espectros de emissão, os mesmos foram mensurados com um radiômetro obtendo-se o espectro de intensidade e de potência para cada fonte de iluminação.

A Figura 5 apresenta os espectros de potência da lâmpada de vapor de mercúrio OmniCure, a fonte comercial da DMC e o sistema de LEDs *lab made*, além do espectro de absorção Ultravioleta Visível do sistema fotoiniciador utilizado em concentração de 0,3% (*m/m*) em solução de TEGDMA.

Figura 5: Espectro de emissão em potência das fontes de irradiação e espectro de absorção UV-Vis do sistema fotoiniciador.

O sistema *lab made* simulou satisfatoriamente a fonte comercial DMC, com uma excelente sobreposição espectral e de potência muito similar. Ainda, estas duas fontes tem uma sobreposição espectral de emissão com a absorção da CQ. A CQ tem seu máximo de absorção na região de 470nm, as fontes DMC e LED *lab made* tem máximo de emissão na região de 460nm. A fonte OmniCure, por outro lado, apresenta máximos de emissão nas regiões de 365, 405 e 435 nm.

Estas medidas espectrais fornecem os seguintes resultados, a sobreposição espectral é muito mais acentuada nas fontes com diodos emissores de luz, ou seja, na fonte comercial e na fonte *lab made*. A fonte *lab made* é uma simuladora de fontes comerciais utilizadas em consultórios odontológicos. Por conta disto, os experimentos fotocalorimétricos do trabalho foram realizados com esta fonte.

3.3.6. Desenvolvimento da fonte de luz para os corpos de prova utilizados em DMA

Um dos requisitos para a obtenção de dados confiáveis e de boa qualidade em experimentos de DMA é a qualidade dos corpos de prova utilizados.³³ Assim, além de um bom molde para a obtenção dos corpos de prova, a fonte de luz, que provê a energia para a reação de fotopolimerização é fundamental. Os corpos de prova tem dimensões que não permitem a utilização da fonte de LED *labmade*, ou a fonte de luz comercial DMC, pois o fecho de luz não ilumina a superfície do molde e do corpo de prova não reagido de forma uniforme.

Assim, em parceria com a empresa *Lab Lumens*^c, uma fonte de luz LED de maior dimensão foi desenvolvida. A fonte de luz é composta por quatro LEDs de alta intensidade, em uma calha de alumínio com fonte externa de energia. A Figura 6 apresenta fotografias do sistema.

Figura 6: Fotografias mostrando o aspecto geral da fonte de luz, bem como ligada. Fonte: Autor.

A caracterização da fonte foi realizada por meio do radiômetro, como a fonte LED *labmade*, obtendo-se o espectro de intensidade e potência para a fonte de luz. A Figura 7 apresenta o espectro de potência para a fonte de luz, bem como o espectro de absorção da Canforquinona em concentração de 0,3% (m/m) em solução de TEGDMA no ultravioleta visível.

---

^c www.lablumens.com

Figura 7: Espectro de potência da fonte de luz desenvolvida e espectro de absorção da Canforquinona no ultravioleta visível.

O máximo de emissão da fonte LEDHI tem um máximo de emissão em 445nm, contrastando com um máximo de absorção da CQ em 470nm. Apesar da diferença destes máximos, a sobreposição espectral entre 430-465nm é suficiente para que ocorra a reação de polimerização.

Deste modo os corpos de prova foram preparados adicionando a mistura reacional ao molde de silicone, descrito anteriormente, e em seguida irradiados com a fonte LEDHI por 30 minutos a distância de 10 cm. O maior tempo de irradiação é justificado pelo maior volume de amostra a ser polimerizado.

4. Resultados

4.1. Fotocalorimetria

A Fotocalorimetria (PCA) é uma técnica termoanalítica que possibilita o estudo de reações fotoquímicas como a fotopolimerização. A avaliação e o estudo da cinética de fotopolimerização é importante pois fornece parâmetros sobre a velocidade de polimerização e ainda o grau de conversão de monômero em polímero nos sistemas reacionais, ou seja, a extensão da reação de polimerização.

Para os experimentos fotocalorimétricos, os seguintes sistemas foram estudados, sendo detalhadas nos tópicos específicos. Os sistemas foram pensados para primeiro, avaliar a adição de quitosana ao monômero puro (% em massa):

TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

Posteriormente, avaliar a adição de quitosana em misturas de monômeros em duas proporções (% em massa):

BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

E por último, avaliar a adição de quitosana em misturas de monômero contendo também sílica (% em massa):

BisEMA/TEGDMA (75/25), quitosana e sílica (0; 5; 7,5; 10)

BisEMA/TEGDMA (50/50), quitosana e sílica (0; 5; 7,5; 10)

4.1.1. TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

O primeiro sistema estudo foi o monômero TEGDMA adicionado em diferentes proporções de quitosana. As concentrações de quitosana adicionadas foram de 5, 10, 20 e 30 % (*m/m*), preparadas como descrito anteriormente. A Figura 8 apresenta o gráfico da conversão de monômeros em função do tempo, para as diferentes proporções de quitosana adicionadas.

Figura 8: Porcentagem de conversão de monômero TEGDMA para polímero em diferentes proporções de quitosana.

Os perfis das curvas de conversões de monômero TEGDMA em polímero para as concentrações de quitosana mostram que para todas as adições de quitosana aumentam a conversão das amostras em todo o tempo de irradiação.

A Figura 9 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização, R_p , em função do tempo, para o mesmo sistema, nas mesmas proporções de quitosana.

Figura 9: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação, para o sistema TEGDMA na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Novamente os perfis das curvas de velocidade de polimerização mostram que com a adição de quitosana aos sistemas ocorre um aumento na velocidade de polimerização para todos os sistemas.

Uma forma de comparar os resultados é avaliar as velocidades de polimerização e a conversão aos 60 segundos de irradiação, um tempo de razoável exposição do sistema fotopolimerizável a luz, e comum ao ambiente de uso odontológico. Ainda, as conversões máximas das amostras são um parâmetro a ser comparado. A Tabela 2 apresenta esses parâmetros.

Tabela 2. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do sistema TEGDMA e quitosana.

% Quitosana	R_p @ 60s / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Conversão @ 60s / %	Conversão Máx. / %
0	4,9	8,3	46,9
5	5,9	11,1	55,5
10	7,8	15,7	59,6
20	7,1	10,1	48,5
30	6,6	9,7	51,1

Fica claro que aos 60 segundos de irradiação, as velocidades de polimerização são maiores para as amostras adicionados de quitosana, sendo a velocidade maior a concentração de 10% (*m/m*). Comparando com o sistema sem quitosana o aumento de velocidade foi de 47%.

As conversões em 60s de irradiação mostram que os sistemas com adição de quitosana apresentam maiores extensões de reação quando comparados a amostra sem quitosana. Além disso foi possível notar que as conversões a 60s mostram como a velocidade das polimerizações é diferente, pois cada sistema atinge uma extensão de polimerização diferente neste tempo, sendo que maiores conversões denotam maiores velocidades, corroborando os resultados da velocidade instantânea a 60s. As conversões máximas dos sistemas com quitosana apresentaram maiores extensões. A concentração de 10% de quitosana apresentou a maior conversão total, sendo 21% maior que a amostra sem quitosana.

Os resultados do sistema TEGDMA e quitosana mostram que a adição da mesma altera o processo de fotopolimerização do sistema, aumentando tanto a

conversão quanto a velocidade de polimerização, sugerindo a participação da quitosana no mecanismo de fotopolimerização.

4.1.1.1. Efeito da temperatura na fotopolimerização do TEGDMA

As curvas de velocidade de polimerização apresentaram, em 0, 5 e 10% de quitosana adicionada, ombros resultando em dois momentos de velocidade máxima. Para estudar este comportamento foram executados experimentos de variação de temperatura de reação da fotopolimerização somente do monômero TEGDMA. Para estes estudos especificamente, foi utilizado concentração do sistema fotoiniciador Canforquinona de 0,3% (*m/m*) e EDB de 0,4% (*m/m*). Ainda, neste caso, utilizou-se a lâmpada comercial acoplada do equipamento. As temperaturas utilizadas foram: 0, 10, 20, 30, 40, 60 e 70°C.

A Figura 10 apresenta o gráfico da conversão de monômero em polímero em função do tempo em diferentes temperaturas do monômero TEGDMA.

Figura 10: Variação da conversão monômero em polímero em diferentes temperaturas do monômero TEGDMA.

O aumento da temperatura proporciona um aumento da conversão máxima de monômero em polímero. Por exemplo, no experimento a 70°C, a conversão máxima é aproximadamente 59%, já em 0°C a conversão cai para aproximadamente 40%. Uma diferença de quase 30% entre os valores. A Figura 11 apresenta o gráfico da conversão máxima em função da temperatura de reação.

Figura 11: Variação da conversão máxima em função da temperatura de reação de fotopolimerização.

A Figura 12 apresenta a variação da velocidade de polimerização em diferentes temperaturas de fotopolimerização de TEGDMA.

Figura 12: Variação de velocidade de polimerização em diferentes temperaturas de reação.

O gráfico apresentado na Figura 12, apresenta o mesmo comportamento de duas etapas, mas com uma diferença significativa na segunda etapa da polimerização nas diferentes temperaturas da reação de fotopolimerização. Construindo um gráfico de R_p máximo das duas etapas pode-se ter uma visão mais clara da diferença. A Figura 13 apresenta este gráfico.

Figura 13: Variação das velocidades máximas de polimerização em função de diferentes temperaturas de polimerização.

A primeira velocidade máxima de polimerização apresenta uma pequena variação em função da temperatura, mostrando um leve decréscimo da mesma com o aumento da temperatura. Já na segunda velocidade máxima de polimerização foi observada uma intensa variação com o aumento da temperatura.

A tendência da primeira velocidade de polimerização máxima decrescer com o aumento de temperatura, Figura 8, pode ser explicada pelo maior tempo

de vida dos estados excitados em menores temperaturas. Este efeito pode alterar positivamente a eficiência de iniciação e consequentemente aumentar a velocidade de polimerização.

Com base nos experimentos, podemos explicar o comportamento de polimerização do TEGDMA. Repetindo a Equação 1:

$$R_p = \left(\frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2} (f[I]k_i)^{1/2} [M] \quad \text{Equação 1}$$

A equação resultante do modelo cinético de polimerização radicalar mostra que a velocidade de polimerização é composta de três constantes de velocidade, como já dito, k_i , a constante de velocidade de iniciação, k_p , a constante de propagação e k_t , a constante de terminação. A cada instante de reação, cada uma destas constantes tem seu “peso” na velocidade da polimerização, tornando-se preponderante ou de menor intensidade na resultante.

No instante antes da irradiação, temos a mistura reacional composta do monômero TEGDMA e sistema fotoiniciador CQ/EDB com viscosidade determinada. Ao iniciar-se a irradiação com luz, o sistema fotoiniciador forma radicais que iniciarão a polimerização. Neste tempo de reação, a constante de iniciação, k_i , é preponderante para a resultante da R_p , ou seja, a velocidade de polimerização aumenta consideravelmente em baixa conversão. Assim que a reação prossegue, a constante de propagação, k_p , aumenta, devido a propagação de monômeros e cadeias radicalares, e o sistema começa a apresentar uma elevação na viscosidade. No caso do TEGDMA devido, provavelmente, a estrutura do monômero ocorre um ponto de gel no sistema.

Este ponto de gel é limitador da difusão das cadeias poliméricas maiores ainda em crescimento, fazendo com que a velocidade de polimerização diminua, diminuindo k_p , conseqüentemente.

Porém, radicais menores podem ainda difundir fazendo com que k_p volte a crescer. Ainda, a terminação é inibida pela maior viscosidade do sistema, assim, a constante de terminação, k_t , diminui. Como a velocidade de polimerização é inversamente proporcional a k_t , a R_p é acelerada. Com o prosseguimento da reação a viscosidade é ainda maior e o limite difusional é tal que mesmo monômeros não conseguem difundir pelo sistema que passa por uma mudança de estado, chamada vitrificação. Assim a extensão de reação é inibida e explica-se porque o grau de conversão dificilmente atinge 100%. Nesta etapa a k_t é superior as outras constantes e a R_p começa a decrescer, assim a reação geralmente atinge a sua velocidade máxima neste ponto.

Construindo um gráfico relacionando a R_p em função do grau de conversão é possível observar estes processos. A Figura 14 mostra graficamente os processos descritos acima para a reação que permitem segmentar as regiões onde a reação tem domínios de diferentes constantes de velocidade que resultam na velocidade de polimerização.⁹

Figura 14: : Curva R_p em função do grau de conversão para a fotopolimerização, destacando os processos envolvidos na polimerização.

Pode-se então construir o gráfico de R_p em função da conversão para os experimentos com variação de temperatura. A Figura 15 apresenta este gráfico.

Figura 15: Variação de velocidade em função da conversão monômero polímero em diferentes temperaturas.

Pode-se sumarizar para estas amostras dois parâmetros, a conversão no ponto de gel e a conversão na região da vitrificação do sistema. A Tabela 3 apresenta as conversões no ponto de gel e na vitrificação para as diferentes temperaturas.

Tabela 3. Conversão no ponto de gel e vitrificação para as diferentes temperaturas de reação para a fotopolimerização de TEGDMA.

Temperatura / °C	Conversão / %	
	Ponto de Gel	Vitrificação
70	*	32,6
60	*	32,5
40	3,3	31,6
30	3,3	27,6
20	3,2	26,1
10	3,5	25,8
0	3,5	22,1

*ponto de gel não definido

Com o aumento da temperatura da reação de polimerização o ponto de gel do sistema não varia consideravelmente, até a temperatura de 60°C, indicando que a eficiência da iniciação é similar.

O aumento do grau de conversão no ponto de vitrificação e as velocidades de polimerização máximas demonstram a intensidade da influência da viscosidade do meio reacional, que com o aumento de temperatura da reação é diminuída favorecendo a difusão das espécies e maiores extensões de reação.

4.1.1.2. Efeito da Quitosana no fotopolimerização de TEGDMA

Para avaliar o comportamento da quitosana na fotopolimerização de TEGDMA observado uma hipótese foi formulada e experimentos foram conduzidos para testar a mesma. A hipótese proposta seria que a quitosana participaria do processo de iniciação da fotopolimerização. Por possuir um grupamento amino em sua estrutura macromolecular, existiria a possibilidade da interação da Canforquinona com este grupamento amino formando um radical ativo para reagir com as duplas ligações do monômero. Assim, a fotopolimerização do sistema TEGDMA, Canforquinona em concentração de 0,3% e Quitosana 10% foi estudada. Ainda, o sistema TEGDMA e Canforquinona 0,3% foi testado como branco. Assim, sem adicionar a amina EDB como co-iniciador, pode-se avaliar o efeito da quitosana.

TEGDMA e Canforquinona

O fotoiniciador Canforquinona sendo do tipo II, como já mencionado, significando a necessidade de um co-iniciador.³⁵ Mas em experimento com o sistema TEGDMA e CQ 0,3% o sistema apresentou reação para tempos longos de irradiação. A Figura 16 apresenta a curva de velocidade de polimerização versus tempo para este sistema. Já a Figura 17 apresenta a curva de conversão em função do tempo para o mesmo sistema.

Figura 16: Variação da velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação.

Figura 17: Conversão monômero polímero em função do tempo de irradiação.

Esperar-se-ia que um iniciador do tipo II sem a adição de co-iniciador não iniciasse uma reação de fotopolimerização, mas neste experimento observou-se a polimerização do monômero TEGDMA. A velocidade máxima de polimerização obtida foi de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, consideravelmente abaixo das obtidas para o sistema com EDB. O grau de conversão máximo obtido foi de 49,8% ao fim de 40 minutos de irradiação. Ou seja o sistema sem co-iniciador foi muito menos eficiente que os sistemas com EDB. Provavelmente a interação entre a CQ excitada e o monômero foi suficiente para a formação de radicais e consequente quebra das duplas ligações e formação do polímero.

TEGDMA, Canforquinona e Quitosana

Após o experimento somente com TEGDMA e CQ, o experimento contendo quitosana em concentração de 10% foi realizado. A Figura 18 apresenta a curva de velocidade de polimerização em função do tempo da fotopolimerização do sistema TEGDMA/CQ/Quitosana comparado com o sistema anterior, TEGDMA/CQ. A Figura 19 apresenta as curvas de conversão para os mesmos sistemas.

Figura 18: Variação de R_p em função do tempo de reação para o sistema com concentração de 0% de Quitosana e 10% de Quitosana.

Figura 19: Grau de conversão em função do tempo de reação para o sistema com concentração de 0% de Quitosana e 10% de Quitosana.

A velocidade máxima de polimerização para o sistema TEGDMA/CQ/Quitosana obtida foi de $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e o grau de conversão máximo obtido foi de 52,2% ao fim de 40 minutos de irradiação. Resultados maiores do que para o sistema sem quitosana. Assim, pode-se dizer que a quitosana participa da reação de polimerização, contribuindo no processo de iniciação da fotopolimerização e aumentando a eficiência do mesmo.

O uso de aminas nos sistemas de fotoiniciação é responsável pela coloração amarelada que muitos polímeros apresentam após a reação, devido a oxidação da mesma.³⁵ Assim, o uso de quitosana como co-iniciador, seria interessante, pois além de carga com propriedades biológicas, seria aditivo ativo na fotoiniciação de resinas compostas. Este resultado chama a atenção por estes motivos.

Retomando o sistema TEGDMA e quitosana em adições de (5, 10, 20 e 30%), foi possível construir o gráfico da velocidade de polimerização versus a conversão de monômero em polímero. A Figura 20 apresenta este gráfico.

Figura 20: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão monômero TEGDMA em polímero em diferentes concentrações de quitosana.

A amostra que apresentou melhores resultados de conversão e velocidade de polimerização foi a com 10% de quitosana, o gráfico da Figura mostra que esta amostra é a com maior conversão atingida no momento da vitrificação do sistema, explicando a extensão maior que a reação atinge. As outras amostras apresentam regiões de vitrificação em conversões menores, levando a conversões máximas menores.

4.1.2. BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

Outro sistema estudado foi o monômero BisEMA adicionado em diferentes proporções de quitosana. As concentrações de quitosana adicionadas foram de 5, 10, 20 e 30 % (*m/m*), preparadas como descrito anteriormente. A Figura 21 apresenta o gráfico da conversão de monômeros em função do tempo, para as diferentes proporções de quitosana adicionadas.

Figura 21: Porcentagem de conversão de monômero BisEMA para polímero em diferentes proporções de quitosana.

Os perfis das curvas de conversões de monômero BisEMA em polímero para as concentrações de quitosana mostram que para as adições de até 20% de quitosana existe um aumento da conversão das amostras. A Figura 22 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização, R_p , em função do tempo, para o mesmo sistema, nas mesmas proporções de quitosana.

Figura 22: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação, para o sistema BisEMA na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Para o caso do sistema BisEMA os perfis das curvas de velocidade de polimerização indicam que com a adição de quitosana em certas concentrações aos sistemas ocorre um aumento nas velocidade de polimerização.

A Tabela 4 apresenta os resultados de velocidade de polimerização e conversão aos 60s de irradiação e a conversão máxima dos sistemas.

Tabela 4. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do sistema BisEMA e quitosana.

% Quitosana	R_p @ 60s / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Conversão @ 60s / %	Conversão Máx. / %
0	3,4	16,2	29,5
5	2,8	15,6	31,9
10	3,5	14,7	32,3
20	3,1	18,2	32,8
30	3,5	16,1	29,5

As velocidades de polimerização a 60s são comparáveis para todas as amostras, sem variações significativas entre as mesmas. Já as conversões em 60s de irradiação mostram que os sistemas com adição de quitosana apresentam também pouca variação nas amostras, atingindo conversões similares. As conversões máximas dos sistemas com quitosana apresentaram o mesmo comportamento, sendo iguais, 30% ou levemente maiores para 5, 10 e 20%, sendo 20% a concentração a que apresenta maior diferença entre a amostra sem quitosana, mostrando uma conversão máxima 10% maior.

O gráfico de velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema BisEMA e quitosana em diferentes adições é apresentado na Figura 23.

Figura 23: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão monômero TEGDMA em polímero em diferentes concentrações de quitosana.

No sistema BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20 e 30%) as curvas velocidade/conversão mostram-se bastante semelhantes, ou seja, as reações são bastante similares cineticamente com conversões de vitrificação em valores semelhantes.

Comparando os monômeros, TEGDMA e BisEMA, nota-se que a interação quitosana/monômero é mais efetiva no sistema formado com TEGDMA, levando tanto a conversões maiores como velocidade maiores.

4.1.3. BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

Os experimentos de fotopolimerização apresentados anteriormente, TEGDMA/Quitosana e BisEMA/Quitosana, tiveram o objetivo do entendimento do comportamento de cada monômero durante a etapa de fotopolimerização. O estudo da fotopolimerização de misturas de monômeros, no caso bimonomérico, algo mais realístico ao tratar-se de resinas compostas foi desenvolvido.

Uma mistura de monômeros BisEMA e TEGDMA em proporção de 75/25%, respectivamente, foi feita. Este sistema é baseado no fato de que o BisEMA é um monômero considerado como estrutural e o TEGDMA como diluente.^{36,37} O sistema fotoiniciador foi CQ, 0,3%, EDB, 0,375%. Adicionou-se quitosana as amostras em concentração de 5, 10, 20 e 30%. A Figura 24 apresenta o gráfico da conversão de monômeros em função do tempo, para às diferentes proporções de quitosana adicionadas.

Figura 24: Porcentagem de conversão de sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) em diferentes proporções de quitosana.

Para este sistema bimonomérico as conversões de forma geral aproximam-se entre si, sendo que as amostras com quitosana tem extensão de reação um pouco maior que o sistema sem quitosana, menos para a amostra com adição de 30% de quitosana.

A Figura 25 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização, R_p , em função do tempo, para o mesmo sistema, nas mesmas proporções de quitosana.

Figura 25: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Para o caso do sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) os perfis das curvas de velocidade de polimerização indicam que somente com a adição de 20% de quitosana ocorre um aumento na velocidade de polimerização, as outras amostras apresentam velocidades menores quando comparadas a amostra sem adição de quitosana.

A Tabela 5 apresenta os resultados de velocidade de polimerização e conversão aos 60s de irradiação e a conversão máxima dos sistemas.

Tabela 5. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana.

% Quitosana	R_p @ 60s / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Conversão @ 60s / %	Conversão Máx. / %
0	7,1	24,3	60,8
5	4,9	22,7	63,7
10	5,3	21,6	62,4
20	9,1	24,9	64,4
30	3,2	22,6	54,1

Para o sistema bimonomérico, a adição de quitosana até a concentração de 20% aumentou a conversão máxima das amostras. As velocidades de polimerização apresentaram um leve decréscimo frente a amostra sem quitosana, menos para a amostra com 20% de adição. Este comportamento é semelhante ao sistema BisEMA/Quitosana, apesar das conversões máximas serem maiores, provavelmente pela presença do monômero TEGDMA.

O gráfico de velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema BisEMA e quitosana em diferentes adições é apresentado na Figura 26.

Figura 26: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Analisando o gráfico da Figura 26, pode-se notar que a amostra com 30% de quitosana atinge conversões maiores em menos tempo, vitrificando primeiro e explicando porque a conversão é a menor do grupo de amostras. A amostra sem quitosana apresenta a maior velocidade geral de reação frente as outras amostras.

4.1.4. BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

Uma mistura de monômeros BisEMA e TEGDMA em proporção de 50/50%, respectivamente, foi feita, para diminuir a viscosidade inicial da mistura inicial. O sistema fotoiniciador foi CQ, 0,3%, EDB, 0,375%. Adicionou-se quitosana as amostras em concentração de 5, 10, 20 e 30%. A Figura 27 apresenta o gráfico

da conversão de monômeros em função do tempo, para as diferentes proporções de quitosana adicionadas.

Figura 27: Porcentagem de conversão de sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) em diferentes proporções de quitosana.

Neste sistema, BisEMA/TEGDMA (50/50), de modo geral, as amostras contendo quitosana apresentaram conversões menores do que a amostra sem adição. Sendo a amostra com adição de 20% de quitosana a que mais se aproximou da amostra com maior conversão.

A Figura 28 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização, R_p , em função do tempo, para o mesmo sistema, nas mesmas proporções de quitosana.

Figura 28: Velocidade de polimerização em função do tempo de irradiação para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Os perfis das curvas de velocidade de polimerização mostram que as amostras adicionadas de quitosana apresentam velocidade de polimerização durante a irradiação consideravelmente menores.

A Tabela 6 apresenta os resultados de velocidade de polimerização e conversão aos 60s de irradiação e a conversão máxima para o sistema bimonomérico, BisEMA/TEGDMA (50/50).

Tabela 6 Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana.

% Quitosana	R_p @ 60s / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Conversão @ 60s / %	Conversão Máx. / %
0	9,0	25,1	75,9
5	5,9	17,8	66,3
10	5,8	18,1	67,8
20	2,8	21,3	73,6
30	2,7	19,6	70,1

Para este sistema bimonomérico, a adição de quitosana não aumentou a conversão máxima das amostras, como em experimentos anteriores. As velocidades de polimerização apresentaram decréscimo relacionando ao aumento da concentração de quitosana.

A Figura 29 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero em polímero para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50).

Figura 29: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Analisando o gráfico da Figura 3, pode-se notar que a amostra com o aumento da concentração de quitosana os sistemas atingem a vitrificação em tempos e velocidades menores, explicando porque a conversão é menor que a amostra sem adição de quitosana. A amostra sem quitosana apresenta a maior velocidade geral de reação frente às outras amostras.

4.1.5. BisEMA/TEGDMA (75/25), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5)

Para avaliar o efeito da adição de sílica ao sistema bimonomérico, na presença de quitosana, formularam-se misturas reacionais, como mostrado na Tabela 7, a fim de manter a quantidade de carga em proporção de 10% da massa total.

Tabela 7. Misturas reacionais para o sistema BisEMA/TEGDMA (75/25), contendo sílica, na presença de quitosana

Mistura	<i>Composição / % (m/m)</i>		
	<i>Monômeros / (75/25)</i>	<i>Sílica</i>	<i>Quitosana</i>
Si 0	100	0	0
Si 5	90	5	5
Si 7.5	90	7,5	2,5
Si 10	90	10	0

A Figura 30 apresente o gráfico da conversão do sistema bimonomérico em função do tempo de irradiação para as diferentes proporções de sílica e quitosana adicionadas.

Figura 30: Porcentagem de conversão de monômero para polímero em diferentes proporções de sílica e quitosana. Sistema BisEMA/TEGDMA (75/25).

De forma geral, as conversões apresentaram comportamento muito semelhante, atingindo conversões máximas muito próximas. A Figura 31 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização em função do tempo, para o sistema BisEMA/TEGDMA (75/25), contendo sílica, na presença de quitosana.

Figura 31: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão para o sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) na presença das diferentes concentrações de quitosana.

Os perfis das curvas de velocidade de polimerização mostram que as amostras adicionadas de quitosana e sílica são menos velozes que amostra sem adição de carga.

A Tabela 8 apresenta os resultados de velocidade de polimerização e conversão aos 60s de irradiação e a conversão máxima do sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25).

Tabela 8. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana.

% Sílica	R_p @ 60s / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Conversão @ 60s / %	Conversão Máx. / %
0	7,7	25,4	62,5
5	5,1	21,6	59,8
7.5	6,4	26,1	60,3
10	6,8	24,9	61,9

Para este sistema bimonomérico, a adição de sílica não aumentou a conversão máxima das amostras, e mesmo nas amostras que contem quitosana não existiu aumento da conversão total, mas as conversões atingidas foram similares. As velocidades de polimerização aos 60s apresentaram decréscimo com a adição de sílica e quitosana. Porém o aumento da concentração de sílica, consequentemente a diminuição da proporção de quitosana, promove incremento no valor da velocidade de polimerização.

A Figura 32 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero em polímero para o sistema BisEMA/TEGDMA (75/25).

Figura 32: Variação da velocidade de polimerização em função da conversão monômero/polímero para o sistema polimérico BisEMA/TEGDMA (75/25), na presença das diferentes concentrações de sílica e quitosana.

Relacionando a quantidade de sílica na amostra, o sistema com maior conversão no momento da vitrificação, comparado ao sistema sem aditivos, é o com 10% de sílica. Este sistema, Si 10, apresenta uma velocidade menor que o Si 0, mas uma conversão e vitrificação comparável. As amostras Si 5 e Si 7.5, são adicionados de quitosana, e apresentaram uma menor velocidade e conversão. A diferença de viscosidade dos sistemas é a possível e provável explicação para essas diferenças, já que a sílica tem menor efeito que a quitosana, na viscosidade da mistura reacional.

4.1.6. BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5)

De mesmo modo, avaliou-se efeito da adição de sílica e quitosana ao sistema bimonomérico BisEMA e TEGDMA em proporção de 50/50 em massa. As misturas reacionais formuladas são descritas na Tabela 9.

Tabela 9. Experimentos com adição de Sílica e quitosana em porcentagem.

	<i>Monômeros / (50/50)</i>	<i>Sílica</i>	<i>quitosana</i>
Si 0	100	0	0
Si 5	90	5	5
Si 7.5	90	7,5	2,5
Si 10	90	10	0

A Figura 33 apresenta o gráfico da conversão de monômeros em função do tempo para as diferentes proporções de sílica e quitosana adicionadas.

Figura 33: Porcentagem de conversão de monômero para polímero em diferentes proporções de sílica e quitosana. Sistema BisEMA/TEGDMA (50/50).

Para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) as conversões diminuem como no sistema anterior, mas em maior intensidade. A Figura 34 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização em função do tempo, para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), contendo sílica, na presença de quitosana.

Figura 34: Constante KF em função do tempo de irradiação, para o sistema polimérico BisEMA/TEGDMA (50/50 %, m/m), na presença das diferentes concentrações de sílica e quitosana.

As velocidades de polimerização, analisando o perfil das curvas, apresentam o mesmo comportamento do sistema anterior, com diminuição da velocidade em função da adição de cargas. A Tabela 10 apresenta os resultados de velocidade de polimerização e conversão aos 60s de irradiação e a conversão máxima dos sistemas.

Tabela 10. Velocidades de polimerização, conversão e conversão máxima dos polímeros obtidos a partir do bimonomérico BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana.

% Quitosana	R_p @ 60s / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Conversão @ 60s / %	Conversão Máx. / %
0	8,9	25,2	75,8
5	8,1	17,1	67,5
20	6,1	18,5	65,9
30	5,2	22,3	71,5

Para este sistema bimonomérico, que devido à proporção de monômeros apresenta menor viscosidade antes da polimerização, quando comparado ao sistema anterior, a adição de sílica não aumentou a conversão máxima das amostras, e mesmo nas amostras que contem quitosana houve diminuição da conversão total. As velocidades de polimerização apresentaram decréscimo relacionando ao aumento da concentração de quitosana. A Figura 35 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero em polímero para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50).

Figura 35: Variação de KF em função da conversão monômero/polímero para o sistema polimérico BisEMA/TEGDMA (50/50), na presença das diferentes concentrações de sílica e quitosana.

Relacionando a quantidade de sílica na amostra, o sistema com maior conversão no momento da vitrificação, comparado ao sistema sem aditivos, é, novamente, aquele com 10% de sílica. Este sistema, Si 10, apresenta uma velocidade menor que o Si 0, mas uma conversão e vitrificação comparável. As amostras Si 5 e Si 7.5, são adicionados de quitosana, e apresentaram uma menor velocidade e conversão. Como no caso anterior, isso foi relacionado com a viscosidade resultante da mistura.

4.2. Termogravimetria

As amostras dos sistemas anteriores, TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30); BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30); BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30); BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30); BisEMA/TEGDMA (75/25), quitosana e sílica (0; 5; 7,5; 10); BisEMA/TEGDMA (50/50), quitosana e sílica (0; 5; 7,5; 10); obtidas nos experimentos de fotopolimerização com a fonte LED *lab made* foram estudadas por meio de TGA.

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas pela distribuição de massa molar, ou seja, existe uma distribuição de diferentes tamanhos de cadeia com diferentes massas e graus de polimerização.^{7,8} Por esta razão os experimentos de TGA, especificamente neste caso, tiveram o objetivo primário de avaliar a estabilidade térmica das amostras ao invés de quantificar as variações de massa das mesmas.

4.2.1. TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

As curvas TGA e DTG das amostras do sistema TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30) fotopolimerizadas com fonte LED *labmade* são apresentadas na Figura 36.

Figura 36: (----) Curvas TGA e (---) curvas DTG das amostras de TEGDMA e quitosana (0, 5, 10, 20 e 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera

dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

As curvas TGA apresentadas na Figura 36 mostram que a quitosana se decompõem em três etapas, sendo a primeira relativa a desidratação da amostra com perda de massa de 12% entre 25-120°C. Segue-se a decomposição da quitosana em duas etapas. A primeira entre 200-350°C, com perda de 48% e a segunda entre 350-580°C com perda de 38,5%. Este comportamento está de acordo com a literatura.³⁹

A amostra TEGDMA polimerizada perde os voláteis e/ou monômero livre⁶ entre 110-200°C totalizando 2%. A decomposição ocorre em duas etapas consecutivas entre 200-420°C com perda de 93%. Segue-se a decomposição do material carbonizado entre 420-580°C com perda de 5%.

Os polímeros acrílicos podem apresentar um comportamento de degradação chamado de *random chain scission*, isto é, a quebra aleatória das cadeias poliméricas.⁴⁰

As misturas apresentam comportamento misto entre os dois processos de decomposição da quitosana e de TEGDMA fotopolimerizado. Após desidratação observa-se um primeiro evento entre 175-290°C com perda de massa variável em função da composição das amostras. A temperatura em que o processo ocorre sugere semelhança com a primeira etapa de decomposição da quitosana. Entretanto, por ocorrer em temperatura inferior àquela apresentada pela quitosana sugere interação entre a quitosana e o TEGDMA fotopolimerizado.

Segue-se uma segunda etapa de decomposição, que coincide com a primeira etapa de decomposição do polímero e finalmente ocorre a queima do material carbonizado.

A Figura 37 apresentam o detalhe da região da primeira perda de massa para todas as amostras.

Figura 37: Curvas TGA das amostras de TEGDMA/Quitosana na primeira perda de massa.

Nota-se que, com o aumento da concentração de quitosana, existe um aumento de perda de massa na primeira perda das amostras. A Figura 38 apresenta a perda de massa em porcentagem à temperatura de 200°C. A dependência da massa perdida pelas amostras mostra-se linearmente dependente com a concentração de quitosana adicionada. Esta dependência sugere que a perda das amostras adicionadas de quitosana aumentam devido principalmente a água proveniente da quitosana e menos significativamente pela quantidade de monômero livre.

Figura 38: Relação da massa perdida em 200°C e a fração de polímero/quitosana na amostra.

4.2.2. BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

As curvas TGA e DTG da quitosana e das amostras de BisEMA com adição de quitosana fotopolimerizadas com fonte LED *labmade* são apresentadas na Figura 39.

Figura 39: (----) Curvas TGA e (---) curvas DTG das amostras de BisEMA e quitosana (0, 5, 10, 20 e 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min⁻¹, com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

Da mesma forma que a amostra TEGDMA o BisEMA polimerizado perde os voláteis e/ou monômero livre entre 110-200°C totalizando 3%. A decomposição ocorre em duas etapas consecutivas entre 200-420°C com perda de 90%. Segue-se a decomposição do material carbonizado entre 420-580°C com perda de 7%.

A Figura 40 apresenta o detalhe da região da primeira perda de massa para a quitosana e as amostras BisEMA/Quitosana.

Figura 40: Curvas TGA das amostras de BisEMA/Quitosana na primeira perda de massa.

A Figura 41 apresenta a perda de massa em porcentagem à temperatura de 180°C.

Figura 41: Relação da massa perdida em 180°C e a fração de polímero/quitosana na amostra.

Novamente a dependência da massa perdida pelas amostras mostra-se linearmente dependente com a concentração de quitosana adicionada. Esta dependência sugere que a perda das amostras adicionadas de quitosana aumentam devido principalmente a água proveniente da quitosana e não significativo por monômero livre ou solvente nas amostras. A perda da amostra de polímero puro é de 3% e por esta dependência, se mantém constante para as outras amostras.

4.2.3. BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

As curvas TGA e DTG das amostras fotopolimerizadas com fonte LED *labmade* para o sistema BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30) são apresentadas na Figura 42.

Figura 42: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (75/25) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

As curvas apresentadas mostram que as amostras polimerizadas perdem os voláteis e/ou monômeros livres entre 110-200°C. A decomposição ocorre em duas etapas consecutivas entre 200-400°C e segue-se a decomposição do material carbonizado entre 420-580°C.

É possível observar que a decomposição da mistura BisEMA/TEGDMA (75/25) ocorre com dois picos DTG em 300 e 375°C. Conforme se adiciona quitosana estes picos se deslocam para temperaturas menores, porém sem que haja alteração significativa nas temperaturas de início das respectivas decomposições. Assim, a presença de quitosana faz com que os polímeros se decomponham em intervalos de temperatura mais baixos, sugerindo menor estabilidade dos sistemas, contendo a quitosana.

Cogitou-se inicialmente de fazer estudos de cinética de decomposição térmica para esses sistemas, mas dada a complexidade dos eventos e sua sobreposição fica evidente que estes estudos não seriam conclusivos e os resultados não seriam confiáveis devido à variação de mecanismos e processos térmicos envolvidos.⁴¹

Como é bem conhecido³⁹, a quitosana se decompõe sob ar, após a desidratação, em duas etapas entre 190-420°C e 420-660°C. Considerando-se as possíveis interações da quitosana com os monômeros durante a fotopolimerização, que a primeira etapa de decomposição do biopolímero se dá juntamente com a etapa de degradação do sistema em estudo, sendo difícil identificá-la.

4.2.4. BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

As curvas TGA e DTG para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30) fotopolimerizadas com fonte LED *labmade* são apresentadas na Figura 43.

Figura 43: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

As curvas apresentadas mostram que as amostras polimerizadas perdem os voláteis e/ou monômeros livres entre $110\text{-}190^\circ\text{C}$. A decomposição ocorre em

etapas consecutivas entre 200-450°C e segue-se a decomposição do material carbonizado entre 450-580°C.

As curvas DTG mostram uma sucessão de eventos térmicos, com melhor resolução que a observada no sistema anterior. Após a saída dos voláteis em torno de 40 a 190°C, nota-se um conjunto de picos com intensidade inversamente proporcional ao teor de quitosana em 260°C. Este processo pode estar relacionado com a evolução de polímero/copolímero livre da quitosana.

Segue-se uma etapa de perda de massa, com máximo em torno de 330°C, que a intensidade das derivadas assume valor praticamente constante. Isso foi atribuído a um copolímero contendo quitosana e os dois monômeros.

As perdas de massa com máximo DTG em 375 e 400 mostram diminuição do primeiro evento e, portanto estariam relacionadas com a evolução do monômero/copolímero mais estável, enquanto o segundo pico se define com o aumento do teor de quitosana e seria relacionado com a segunda etapa de decomposição deste biomaterial. O teor de resíduo carbonizado também aumenta na presença da quitosana.

De maneira geral pode-se concluir que a presença da quitosana não afetou de forma significativa a estabilidade térmica do material, seja considerando o início da decomposição, seja considerando as etapas intermediárias. A associação desses resultados com o sistema anterior permite supor que o tamanho das cadeias e o entrecruzamento entre as mesmas seriam controlados pelo TEGDMA, pois aumentando sua concentração elas assumem valor semelhante, independente da concentração de quitosana. Isso poderia estar relacionado com sua menor viscosidade e maior fluidez.

4.2.5. BisEMA/TEGDMA (75/25), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5)

As curvas TGA e DTG para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (75/25), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5) fotopolimerizadas com fonte LED *labmade* são apresentadas na Figura 44.

Figura 44: Figura 13: (----) Curvas TGA e (----) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (75/25), quitosana e sílica (0; 5; 7,5; 10). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

As curvas apresentadas mostram que as amostras polimerizadas perdem os voláteis e/ou monômeros livres entre 110-200°C. A decomposição ocorre em etapas consecutivas entre 200-450°C e segue-se a decomposição do material carbonizado entre 450-580°C.

Nesse caso a decomposição dos sistemas se dá de forma mais homogênea, não sendo possível identificar com clareza a decomposição de frações poliméricas, como no caso anterior.

Analisando as curvas DTG, a presença de sílica sugere quase um processo catalítico da degradação térmica das amostras, pois a decomposição ocorre com maior velocidade, representada pela forma aguda dos picos e em temperaturas menores, quando comparados com o sistema não adicionado desses componentes. Apesar disso as temperaturas de início das decomposições se apresentaram próximas entre si, mostrando que não ocorre algum efeito nesse parâmetro.

4.2.6. BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5)

As curvas TGA das amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5) foram fotopolimerizadas com fonte LED *labmade* são apresentadas na Figura 45.

Figura 45: (----) Curvas TGA e (---) curvas DTG das amostras de BisEMA/TEGDMA (50/50), quitosana e sílica (0; 5; 7,5; 10). Suporte de amostra de alumina sob atmosfera dinâmica de ar e vazão de 100 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

As curvas apresentadas mostram que as amostras polimerizadas perdem os voláteis e/ou monômeros livres entre $110\text{-}190^{\circ}\text{C}$. A decomposição ocorre em etapas consecutivas entre $200\text{-}450^{\circ}\text{C}$ e segue-se a decomposição do material carbonizado entre $450\text{-}580^{\circ}\text{C}$.

As curvas DTG mostram que o sistema livre de cargas, apresenta a decomposição térmica da fração polimérica constituída do monômero menos

estável, seguida do copolímero e da fração polimérica constituída do monômero mais estável. A presença da sílica parece favorecer a formação do bloco copolimérico, tornando menos intenso o primeiro evento e juntando o segundo e o terceiro. As temperaturas, do início de decomposição se apresentam ligeiramente superiores na presença da sílica. Enquanto isso as temperaturas do máximo de degradação são menores quando se adiciona maiores teores de sílica. Nestes casos, a presença de sílica sugere quase um processo catalítico da degradação térmica das amostras, a exemplo do caso anterior.

4.3 Análise dinâmico mecânica

4.3.1. TEGDMA e quitosana 0, 5, 10, 20 e 30%

Os sistemas foram estudados foram os seguintes:

1. TEGDMA como monômero; CQ e EDB, como sistema fotoiniciador e Quitosana, como carga orgânica, variando a concentração do biopolímero em massa em 5, 10, 20 e 30%. Amostras denominadas: CQ/EDB_CHIT_x, onde x corresponde à concentração de quitosana na amostra.

2. TEGDMA como monômero, somente CQ como sistema fotoiniciador e Quitosana como carga orgânica e co-iniciador, variando a concentração em massa em 5, 10, 20 e 30%. Amostras denominadas: CQ_CHIT_x, onde x corresponde à concentração de quitosana na amostra.

Os corpos de prova foram submetidos a programação anteriormente citada, temperatura ambiente ~30°C a 200°C, sendo esta faixa de temperatura pensada como sendo comum a aplicabilidade dos polímeros e a temperaturas mais altas a região das transições vítreas das amostras.

O módulo de armazenamento, E'' , (*storage modulus*) ou elástico representa o quão perto do comportamento de sólido ideal a amostra está, o de perda, E' , (*loss*) o quão perto do comportamento líquido. Os polímeros são materiais viscoelásticos, comportamento intermediário entre o sólido ideal e o líquido ideal.^{18,42-44}

A tangente delta ou de *damping*, $\tan \delta$, é dada pela razão entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda, $\tan \delta = E''/E'$. A temperatura do pico da curva de $\tan \delta$ é associado à temperatura de transição vítrea, na qual as fases amorfas recebem energia suficiente para rotacionar e movimentar segmentos das cadeias poliméricas.^{18,42-44}

Durante os experimentos, a primeira corrida do primeiro corpo de prova apresentou um comportamento de dois picos de transição na curva $\tan \delta$, após o termino da primeira corrida realizou-se uma segunda corrida com o mesmo corpo de prova, obteve-se uma só transição, neste caso associada a transição vítrea, a Figura 46 apresenta a curva $\tan \delta$, para a amostra CQ/EDB_CHIT_0, primeira e segunda corridas. Este comportamento repetiu-se em todas as amostras.

Figura 46: Curvas $\tan \delta$ para o sistema CQ/EDB_CHIT_0, primeira e segunda corrida.

A primeira transição na primeira corrida, em torno de 67 °C, foi associado à movimentação e acomodação de segmentos de cadeias menores intramolecularmente, a segunda em torno 178 °C, a transição vítrea que seria a movimentação de cadeias intermolecularmente e cooperativamente. Na segunda corrida, observa-se à transição associada a transição vítrea em torno de 163 °C.

Para facilitar a visualização do comportamento das diferentes amostras separou-se os resultados em gráficos de módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$. A Figura 47 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a primeira corrida. A Figura 48 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a segunda corrida.

Figura 47: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ/EBD_CHIT_x, para a primeira corrida.

Figura 48: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a segunda corrida.

O módulo de armazenamento para as amostras para o sistema CQ/EDB_Chit_x para a primeira e segunda corrida apresentaram comportamentos semelhantes, ressaltando os maiores módulos da segunda corrida. As amostras CQ/EDB_Chit_0 e CQ/EDB_Chit_5 apresentaram os maiores módulo de armazenamento na faixa de temperatura estudada. A adição de 5% de quitosana na amostra inclusive aumentou o módulo de armazenamento do corpo de prova.

A Figura 49 apresenta as curvas de módulo de perda para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a primeira corrida. E Figura 50 apresenta as curvas de módulo de perda para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a segunda corrida.

Figura 49: Módulo de perda para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a primeira corrida.

Figura 50: Módulo de perda para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a segunda corrida.

Para os módulo de perda das amostras o comportamento foi similar ao dos módulos de armazenamento, ocorrendo um leve decréscimo dos módulos de perda na segunda corrida, provavelmente resultante da maior rigidez dos sistemas após a transição observada em 67 °C. As amostras CQ/EDB_Chit_0 e CQ/EDB_Chit_5 apresentaram os maiores módulos de perda na faixa de temperatura estudada.

Observando o comportamento mecânico das amostras, a adição de quitosana ao monômero TEGDMA não prejudica o comportamento do polímero formado. Aliado ao fato da maior conversão e velocidade de polimerização, a quitosana seria um bom aditivo a em concentrações entre 5-10%.

A Figura 51 apresenta as curvas de $\tan \delta$ para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a primeira corrida. E Figura 52 apresenta as curvas de $\tan \delta$ para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a segunda corrida.

Figura 51: $\tan \delta$ para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a primeira corrida.

Nesses casos observa-se dois picos, conforme discutido acima, Figura 7. Em concordância com o que foi apresentado, a segunda corrida mostra apenas 1 pico na curva de $\tan \delta$. Assim, aparentemente a quitosana não afeta o comportamento geral do material, mas afeta a posição do pico, sua intensidade e a largura dos mesmos. Após a temperatura de transição vítrea os efeitos iniciais da fusão e degradação podem gerar ruídos na resposta da medida.

Figura 52: $\tan \delta$ para os sistemas CQ/EDB_CHIT_x, para a segunda corrida.

A análise das curvas de $\tan \delta$ provem informações importantes das amostras, por meio do valor da mesma, que indica a resposta elástica do material, quanto maior o valor de $\tan \delta$, maior a resposta elástica do material. A temperatura de transição vítrea, T_g , indica a energia necessária para a movimentação cooperativa dos segmentos de cadeia, quanto maior a temperatura, maior a energia necessária para a transição entre o estado vítreo para o viscoso. A Figura 53 apresenta a variação da temperatura de transição vítrea e de $\tan \delta$ para a segunda corrida em função do teor de quitosana de amostra.

Figura 53: Temperaturas de transição vítrea e $\tan \delta$ para a segunda corrida das amostras CQ/EDB_CHIT_x.

A temperatura de transição vítrea decai linearmente com o aumento da concentração de quitosana nas amostras indicando que a movimentação dos segmentos de cadeia responsável pela transição do estado vítreo para o viscoso é facilitado pela presença do biopolímero na amostra.

Por outro lado, os valores de $\tan \delta$ mostram que a presença de quitosana provoca a diminuição da resposta elástica, a qual se torna constante para concentrações de biopolímero maiores ou iguais a 10%. Sugerindo um aumento na capacidade de dissipação de energia, podendo ser útil na aplicação como material odontológico.

Do mesmo modo, as amostras CQ_CHIT_x foram estudadas e para facilitar a análise do comportamento separou-se os resultados em gráficos de módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$. A Figura 54 apresenta as

curvas de módulo de armazenamento para o sistema CQ_CHIT_x para a primeira corrida. E Figura 55 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para o sistema CQ_CHIT_x para a segunda corrida.

Figura 54: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ_CHIT_x, para a primeira corrida.

Figura 55: Módulo de armazenamento para os sistemas CQ_CHIT_x, para a segunda corrida.

Os módulos de armazenamento diminuíram em função da concentração de quitosana, maiores módulos para menores concentrações de quitosana. Um comportamento semelhante ao sistema anterior.

A Figura 56 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para o sistema CQ_CHIT_x para a primeira corrida. E Figura 57 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para o sistema CQ_CHIT_x para a segunda corrida.

Figura 56: Módulo de perda para os sistemas CQ_CHIT_x, para a primeira corrida.

Figura 57: Módulo de perda para os sistemas CQ _CHIT_x, para a segunda corrida.

Os módulos de perda para as amostras CQ_Chit_x apresentaram comportamento similar ao dos módulos de armazenamento, com o decréscimo do módulo com o aumento de concentração de quitosana.

A Figura 58 apresenta as curvas de $\tan \delta$ para o sistema CQ _CHIT_x para a primeira corrida. A Figura 59 apresenta as curvas de $\tan \delta$ para o sistema CQ/EBD_CHIT_x para a segunda corrida.

Figura 58: Tan δ para os sistemas CQ_CHIT_x, para a primeira corrida.

Novamente nota-se a presença de dois picos, como foi discutido anteriormente.

Figura 59: Tan δ para os sistemas CQ_CHIT_x, para a segunda corrida.

A Figura 60 apresenta a variação da temperatura de transição vítrea e de $\tan \delta$ para a segunda corrida.

Figura 60: Temperaturas de transição vítrea e $\tan \delta$ para a segunda corrida das amostras CQ_CHIT_x.

A temperatura de transição vítrea das amostras apresenta um comportamento disperso, variando em até 9°C, já $\tan \delta$ mostra uma tendência de diminuir a resposta elástica do material ao aumentar-se a concentração de quitosana.

Pode-se comparar os sistemas com e sem EDB como co-iniciador, em função da temperatura de transição vítrea, a Figura 61 apresenta o gráfico da temperatura de transição vítrea para o sistema com e sem EDB.

Figura 61: Temperaturas de transição vítrea para os sistemas com EDB (CQ/EDB_CHIT_x) e sem EDB (CQ_CHIT_x).

Os sistemas sem EDB como co-iniciador, apresentaram temperatura de transição vítrea menores que os sistemas com EDB, indicando que a energia necessária para a movimentação cooperativa dos segmentos de cadeia é maior nos sistemas CQ/EDB_CHIT_x.

Os valores de $\tan \delta$, para estes sistemas, podem ser analisados também, a Figura 62 apresenta este gráfico.

Figura 62: $\tan \delta$ para os sistemas com EDB (CQ/EDB_CHIT_x) e sem EDB (CQ_CHIT_x).

As repostas elásticas dos sistemas sem EDB, repetem o comportamento da temperatura de transição vítrea, sendo menores que para os sistemas fotopolimerizados com o co-iniciador. Isto, de modo geral, indica que os sistemas com o co-iniciador EDB, apresentam maior dureza e provavelmente maior quantidade de ligações entrecruzadas nos polímeros formados.

4.3.2. BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30)

Corpos de prova preparados como o descrito do sistema bimonomérico BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30) também foram submetidos a experimentos de DMA. Neste caso o comportamento de rearranjo de cadeias observado no sistema anterior não ocorreu. A Figura 63 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para as amostras do sistema.

Figura 63: Curvas de módulo de armazenamento para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).

O módulo de armazenamento para as amostras do sistema apresentaram comportamentos semelhantes mas com valores maiores de módulo para as amostras com adição concentrações maiores de quitosana. A Figura 64 apresenta as curvas dos módulos de perda para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).

Figura 64: Figura: Curvas de módulos de perda para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).

Os módulos de perda seguem o mesmo padrão anterior para os módulos de armazenamento das amostras, ressaltando que os valores variam em menor intensidade.

A Figura 65 apresenta a variação da temperatura de transição vítrea e de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).

Figura 65: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).

A Figura 66 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea e de $\tan \delta$ para as amostras do sistema.

Figura 66:: Temperaturas de transição vítrea e $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30).

A temperatura de transição vítrea é menor para as amostras com quitosana, atingindo um patamar. Isto indica que a movimentação dos segmentos de cadeia responsável pela transição do estado vítreo para o viscoso é facilitado pela presença do biopolímero na amostra.

Os valores de $\tan \delta$ mostram que a presença de quitosana provoca a diminuição linear da resposta elástica das amostras em função da concentração, sugerindo um aumento na capacidade de dissipação de energia.

4.3.3. BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5)

Para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5), o comportamento de duas transições nos experimentos sucessivos não foi observado. A Figura 67 apresenta as curvas de módulo de armazenamento para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5).

Figura 67: Curvas de módulo de armazenamento para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5, 7.5, 10) e Quitosana (0, 2.5, 5).

O módulo de armazenamento para as amostras do sistema apresentaram comportamentos similares mas com valores maiores de módulo para as amostras com adição de sílica e quitosana. A Figura 68 apresenta as curvas dos

módulos de perda para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5).

Figura 68: Curvas de módulo de perda para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5).

Os módulos de perda seguem o mesmo padrão anterior para os módulos de armazenamento das amostras aumentando para as amostras adicionadas de sílica e quitosana.

A Figura 69 apresenta a variação da temperatura de transição vítrea e de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5).

Figura 69: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5).

A Figura 70 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea e de $\tan \delta$ para as amostras do sistema.

Figura 70: Curvas de $\tan \delta$ para as amostras do sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5).

A temperatura de transição vítrea é menor para a amostra com mais quitosana em sua composição, Si 5, aumentando para a amostra Si 7.5 e ainda mais para a amostra Si 10 indicando que a movimentação dos segmentos de cadeia responsável pela transição do estado vítreo para o viscoso é facilitado pela presença do biopolímero na amostra e dificultado pelo aumento da concentração de sílica no sistema.

Já os valores de $\tan \delta$ apresentaram pouca diferença, sugerindo que a resposta elástica das amostras manteve-se estável independente da carga e concentração da mesma.

5. Conclusão

No tocante a fotopolimerização, a quitosana influencia os sistema da seguinte forma, em geral. Para o sistema TEGDMA/quitosana, verifica-se uma interação que leva a um aumento das velocidades de polimerização e também das conversões dos polímeros formados para todas as concentrações de quitosana. Já no sistema BisEMA/quitosana, esse efeito não se mostra tão evidente, ficando restrito a algumas concentrações de quitosana, no caso de 10 e 20%. Para o sistema bimonomérico, com adição apenas de quitosana, BisEMA/TEGDMA (75/25), o comportamento foi similar ao sistema BisEMA/quitosana, com o aumento da velocidade de polimerização e conversão da reação para algumas amostras, como a adição de 20%. O sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), apresentou de velocidades de polimerização e conversões menores para todas as adições quando comparados com a amostra sem quitosana. Para o sistema BisEMA/TEGDMA (75/25), quitosana e sílica (0, 5, 7.5, 10), as adições de carga as amostras resultaram em diminuição da velocidade de polimerização e na conversão das amostras. O mesmo comportamento foi observado para sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), quitosana e sílica (0, 5, 7.5, 10).

Os experimentos de termogravimetria demonstraram que para o sistema TEGDMA/quitosana o comportamento térmico das curvas TGA sugere interação nas amostras adicionadas de quitosana pelo perfil das curvas obtidas. Já para o sistema BisEMA/quitosana esta sugestão de interação não fica evidente. O sistema bimonomérico, com adição apenas de quitosana, BisEMA/TEGDMA (75/25), e o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), mostraram comportamentos semelhantes, sugerindo que a concentração de TEGDMA nas amostras pode controlar as reações de entrecruzamento e os tamanhos de cadeia formados. Os sistemas BisEMA/TEGDMA (75/25), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5) e

BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5) apresentaram comportamento térmico semelhante onde as amostras com a maior concentração de sílica tiveram sua degradação térmica acelerada em comparação a amostra sem sílica.

Os experimentos de análise dinâmico mecânica para o sistema TEGDMA/EDB/quitosana demonstraram que a adição de quitosana nas amostras diminuem as temperaturas de transição vítrea e também a diminuição das respostas elásticas dos sistemas. O sistema TEGDMA/quitosana apresentaram comportamento semelhante em função da adição de quitosana. Para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50) e quitosana (0, 5, 10, 20, 30) os resultados obtidos mostram que a adição de quitosana levam a temperaturas de transição vítrea menores e repostas elásticas também menores quando comparadas ao sistema sem quitosana. Para o sistema BisEMA/TEGDMA (50/50), Sílica (5; 7,5; 10) e Quitosana (0; 2,5; 5), o aumento da concentração de sílica leva ao aumento da temperatura de transição vítrea. As respostas elásticas das amostras não variam de forma significativa neste sistema.

Referências

---

1. Habib, E.; Wang, R.; Wang, Y.; Zhu, M.; Zhu, X. X.; *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 1-11, 2015.
2. Klapdohr, S.; Moszner, N.; *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 21-45, 2005.
3. Chae, K.; Sun, G.; *Polymer*, 41, 6205-6212, 2000.
4. Ferracane, J. *Dental Materials*, 27, 29-38, 2011.
5. Anseth, K.; Quick, D.; *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 564-572, 2001.
6. Nicholson, J.; *The Chemistry of Medical and Dental Materials*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002.
7. Stevens, M.P.; *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, 1999.
8. Billmeyer, F.W.; *Textbook of polymer science*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1984.
9. Leprince, J.G.; Palin, W.M.; Hadis, M.A.; Devaux, J.; Leloup, G.; *Dental Materials*, 29, 129-156, 2013.
10. Rueggeber, F.; *Dental Materials*, 27, 39-52, 2011.
11. Neumann, M.; Schmitt, C.; Chimelo, G.; Correa, I.; *Dental Materials*, 22, 576-584, 2006.
12. Brown, M.; *Introduction to thermal analysis*, Chapman and Hall, 1988.
13. Haines, P.; *Thermal Methods of Analysis*, Blackie Academic & Professional, 1995.

14. Wendlandt, W., W.; *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, 1981.
15. Abadie, M.J.M.; Appelt, B.K.; *Dental Materials*, 5, 6-9, 1989.
16. Bayou, S.; Mouzali, M.; Abadie, M.J.M.; *Comptes Rendus Chimie*, 8, 903-910, 2005.
17. Morel, M.; Lacoste, J.; Baba, M.; *Polymer*, 46, 9274-9282, 2005.
18. Murayama, T.; *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier, 1978.
19. Zohuriaan-Mehr, M.; *Iranian Polymer Journal*, 14, 235-265, 2005.
20. Pillai, C.; Paul, W.; Sharma, C.; *Progress in Polymer Science*, 34, 641-678, 2009.
21. Flores-Ramírez, N.; Luna-Bárcenas, G.; Vásquez-García, S.; Muñoz-Saldanha, J.; Elizalde-Peña, E.; Gupta, R.; Sanchez, I.; González-Hernández, J.; García-Gaitán, B.; Villaseñor-Ortega, F.; *Journal of Biomaterials Science*, 19, 259-273, 2008.
22. Petri, D.; Donega, J.; Benassi A.; Bocangel, J.; *Dental Materials*, 23, 1004-1010, 2007.
23. Galler, K.; D'Souza, R.; Hartgerink, J.; *Journal of Materials Chemistry*, 20, 8730-8746, 2010.
24. Nair L.; Laurencin, C.; *Progress in Polymer Science*, 32, 762-798, 2007.
25. Ravi Kumar, M.; Muzzarelli, R.; Muzzarelli, C.; Sashiwa H.; Domb, A.; *Chemical Reviews*, 104, 6017-6084, 2004.
26. Tavaría, F. K.; Costa, E. M.; Pina-Vaz, I.; Carvalho, M. F.; Pintado, M. M.; *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, 29, 110-120, 2013.

27. Galler, K. M.; D'Souza, R. N.; Hartgerink, J. D.; *Journal of Materials Chemistry*, 20, 8730-8746, 2010.
28. Guinesi, L.; Cavalheiro, E.; *Thermochimica Acta*, 449, 1-7, 2006.
29. Guinesi, L.; Cavalheiro, E.; *Carbohydrate Polymers*, 65, 557-561, 2006.
30. Guinesi, L.; Cavalheiro, E.; *Thermochimica Acta*, 444, 128-133, 2006.
31. Elizalde-Peña, E.; Flores-Ramírez, N.; Luna-Bárcenas, G.; Vásquez-García, S.; Arámbula-Villa, G.; García-Gaitán, B.; Rutiaga-Quñones, J.; González-Hernández, J.; *European Polymer Journal*, 43, 3963-3969, 2007.
32. Dickens, S.H.; Stansbury, J.W.; Choi, K.M.; Floyd, C.J.E. *Macromolecules*, 36, 6043-6053, 2003.
33. <http://www.dowcorning.com/DataFiles/090276fe80190b08.pdf>, acessado em 23 de fevereiro de 2016.
34. Claro Neto, S.; *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 1, VII, 2012
35. Tsai, L.; Charney, E.; *The Journal of Physical Chemistry*, 73, 2462-2463, 1969.
36. Chiang, T. H.; Hsieh, T. E.; *Polymer International*, 56, 1544-1552, 2007.
37. Lee, K. R.; *International Journal of Material Science*, 4, 119-123, 2014.
38. El-Safty, S.; Akhtar, R.; Silikas, N.; Watts, D. C.; *Dental Materials*, , 8, 1292-1300, 2012.
39. Tirkistani, F.A.A.; *Polymer Degradation and Stability*, 60, 67-70, 1998.
40. Meneghetti, P.; Qutubuddin, S.; *Thermochimica Acta*, 442, 74-77, 2006.
41. Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N.; *Thermochimica Acta*, 520, 1-19, 2011.
42. Menard, P. K.; *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press, 1999.
43. Ward, I. M.; *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley, 1983.
44. Wetton, R. E.; Marsh, R. D. L.; van der Velde, J. G.; *Thermochimica Acta*, 175, 1-11, 1991.

“A ignorância tem cura, a estupidez não”

Kant.