UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JÚLIO DE MESQUITA FILHO

RAFAEL TURRA ALARCON

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E GRAU DE CONVERSÃO DE POLÍMEROS DIMETACRILATOS COM DIFERENTES COINICIADORES NÃO TÓXICOS

Bauru
2015

RAFAEL TURRA ALARCON

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E GRAU DE CONVERSÃO DE POLÍMEROS DIMETACRILATOS COM DIFERENTES COINICIADORES NÃO TÓXICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Bannach

Bauru

2015

Alarcon, Rafael Turra.
Síntese, caracterização térmica e grau de conversão de polímeros dimetacrilatos com diferentes coiniciadores não tóxicos/ Rafael Turra Alarcon, 2015.

54 f.

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Bannach

Monografia (Graduação)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

RAFAEL TURRA ALARCON

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E GRAU DE CONVERSÃO DE POLÍMEROS DIMETACRILATOS COM DIFERENTES COINICIADORES NÃO TÓXICOS

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Gilbert Bannach

Prof. Dr. Flávio Junior Caires

Prof. Dr. Daniel Rinaldo

Bauru, 18 de Dezembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a toda a minha família, por terem me dado total apoio durante graduação e por terem sempre me incentivado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Gilbert Bannach, pela oportunidade de realizar minha IC, pela confiança em mim depositada, por todos os ensinamentos, e pela amizade durante esses anos.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Rinaldo e ao Prof. Dr. Flávio Junior Caires por fazerem parte da minha banca e por sempre terem me ajudado nas pesquisas.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho por sempre ter me ajudado e explicado inúmeras reações orgânicas.

Agradeço ao Dr. Marcos Vinícius de Almeida pela ajuda em vários momentos na pesquisa e pela amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Massao Ionashiro por ter cedido os equipamentos de seu laboratório para a realização de algumas análises durante esses anos.

Agradeço ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro por ter contribuído com materiais e equipamentos do seu laboratório.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e a sua equipe pelas medidas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por fim agradeço a todos os meus companheiros do grupo de pesquisa e aos meus amigos que fiz durante os cinco anos da graduação.

RESUMO

A síntese de polímeros a partir da técnica de fotopolimerização é muito utilizada atualmente na área de materiais, médica e odontológica. Para tal síntese utilizam-se monômeros dimetacrilatos e fotoiniciadores, o sistema iniciador mais comum é canforquinona/amina terciária (etil-*p*-dimetilaminobenzoato). Entretanto é de conhecimento que tais aminas são tóxicas, assim o presente trabalho estudou a substituição da mesma por coiniciadores não tóxicos como glicerol e inositol. Para tanto foram utilizados as técnicas de MIR para calcular o grau de conversão de monômeros para polímeros, bem como Análise Termogravimétrica – Análise Térmica Diferencial (TGA-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que foram úteis para determinar estabilidade térmica, taxa máxima de degradação, etapas de degradação e de volatilização dos monômeros. Após os estudos, os polímeros não indicaram diferenças significativas no comportamento térmico, e o sistema mais eficiente e com maior velocidade é o canforquinona/amina seguido do canforquinona/glicerol.

Palavras-chave: Fotopolimerização, Análise Térmica, Coiniciadores não tóxicos.

ABSTRACT

The photopolimerization it is be widely used nowadays in different fields as materials, medicine and dentistry. To occur that synthesis is utilized dimethacrylates monomers and photoinitiators, the photoinitiator system more usual is camphorquinone/tertiary amine (ethyl-*p*-dimethylaminobenzoate). However is knowledge that tertiary amines are toxics, so the aim of this work is replace toxic amine compounds to non-toxic compounds as glycerol and inositol. Therefore was used the FTIR technic to calculate the monomers conversion degree as well as Thermogravimetric Analysis – simultaneous differential thermal analysis (TG-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to evaluate thermal stability, combustion rate, degradation steps, oxidation and volatilization of all samples. The study shown no significant difference about thermal behavior of all polymers, the initiators system for efficient and more fastness was camphorquinone/tertiary amine system followed by camphorquinone/glycerol system.

Keywords: Photopolymerization, Thermal analysis, Non-toxic coinitiator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grupos funcionais em resinas adesivas: acrílica (a), metacrílica (b) e metacrilamida (c). 2
Figura 2: Estrutura do monômero uretano dimetacrilato. 3
Figura 3: Estruturas do iniciador canforquinona (a) e dos coiniciadores etil-*p*-dimetilaminobenzoato (b), glicerol (c) e inositol (d). 4
Figura 4: Molde utilizado para polimerização. 13
Figura 5: Equipamento D-200 da DMC. 13
Figura 6: Equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch. 14
Figura 7: Equipamento DSC 1 Star^{e} System da Mettler-Toledo. 15
Figura 8: Equipamento Vertex 70 da Bruker 15
Figura 9: Mecanismo de reação dos fotoiniciadores. 17
Figura 10: Produção de novos radicais (a) e etapas de propagação e terminação nos monômeros dimetacrilatos (b). 18
Figura 11: Polímeros sintetizados: PCQ (a), PCQA (b), PCQG (c) e PCQI (d). 18
Figura 12: TG-DTA e DTG do polímero PCQ. 20
Figura 13: TG-DTA e DTG do polímero PCQA. 20
Figura 14: TG-DTA e DTG do polímero PCQG 21
Figura 15: TG-DTA e DTG do polímero PCQI. 21
Figura 16: DSC do polímero PCQ 24
Figura 17: DSC do polímero PCQA 24
Figura 18: DSC do polímero PCQG. 25
Figura 19: DSC do polímero PCQI 25
Figura 20: Todos os espectros MIR do polímero PCQ em 6 minutos de polimerização. 26
Figura 21: Todos os espectros MIR do polímero PCQA em 6 minutos de polimerização 27
Figura 22: Todos os espectros MIR do polímero PCQG em 6 minutos de polimerização 27
Figura 23: Todos os espectros MIR do polímero PCQI em 6 minutos de polimerização 28
Figura 24: Espectros MIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQ. 29
Figura 25: Espectros MIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQA. 29
Figura 26: Espectros MIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQG 30
Figura 27: Espectros MIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQI 30
Figura 28: Grau de conversão para a amostra PCQ. 32

Figura 29: Grau de conversão para a amostra PCQA. 32
Figura 30: Grau de conversão para a amostra PCQG. 33
Figura 31: Grau de conversão para a amostra PCQI..... 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura dos eventos térmicos (θ °C) e perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG-DTA dos polímeros.....22

Tabela 2: Grau de conversão (%) dos monômeros com os diferentes sistemas iniciadores.....34

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação para o grau de conversão de um polímero. 10

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **2**
1.1 MONÔMEROS DE RESINA ADESIVA 2
1.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO **3**
1.2.1 AMINAS TERCIÁRIAS **6**
1.2.2 GLICEROL **7**
1.2.3 INOSITOL **7**
1.3 ANÁLISE TÉRMICA **8**
1.3.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG) **8**
1.3.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) **9**
1.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) **9**
1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) **10**
2 OBJETIVOS **10**
3 PARTE EXPERIMENTAL **14**
3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE FOTOINICIADORES **14**
3.2 PREPARO DAS MISTURAS MONOMÉRICAS **14**
3.3 PREPARO DOS POLÍMEROS **14**
3.4 TERMOGRAVIMETRIA-ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG-DTA) **15**
3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) **16**
3.6 GRAU DE CONVERSÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) **17**
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **19**
4.1 MECANISMO DE REAÇÃO **19**
4.2 ANÁLISE TG-DTA E DTG DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS **19**
4.3 ANÁLISE DSC DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS **22**
4.4 GRAU DE CONVERSÃO POR FTIR **26**
5 CONCLUSÃO **36**
6 BIBLIOGRAFIA **38**

1. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O interesse na fotoquímica de polímeros tem crescido nas últimas décadas devido não somente ao grande número de novas aplicações como também à repercussão do ponto de vista econômico, técnico e ecológico. A fotopolimerização tem recebido a atenção especial devido às incontáveis aplicações e a sua importância na área de materiais.[1]

A fotopolimerização de resinas dimetacrilatos têm sido largamente empregadas na odontologia como material para restauração, selamento de fissuras, cimentação, e como adesivos dentários, além de serem utilizados na indústria para produção de uma grande variedade de outros produtos como revestimentos para fibras ópticas, lentes de contato, e materiais para impressão.[2-4]

1.1 MONÔMEROS DE RESINAS ADESIVAS

Existem dois tipos básicos de monômeros de resinas adesivas, os monômeros com um grupo funcional (polímeros lineares) e os de *cross-link*, o primeiro tipo tem somente um grupo C=C (grupo vinil) que pode ser polimerizado, enquanto o segundo tipo pode ter de dois a mais grupos C=C. Os monômeros acrílicos e metacrílicos são os grupos mais comuns em tais resinas, o sistema acrílico é facilmente polimerizado por iniciadores radicalares. Os monômeros com a classe acrílica são mais reativos que o os metacrílicos, entretanto tem uma biocompatibilidade menor e é mais tóxica, a principal vantagem do metacrílico é por ser menos sensível a polimerização é também menos sensível ao gás oxigênio (pode iniciar facilmente a polimerização) sendo mais fáceis de aplicar. Ambos são hidrolisáveis em água, para resolver tal problema foi inventada uma nova classe para tais resinas, a metacrilamida, sendo bem mais resistente á água tendo um comportamento hidrofóbico. Na Figura 1, podem-se observar as principais funções das resinas adesivas.[5-7]

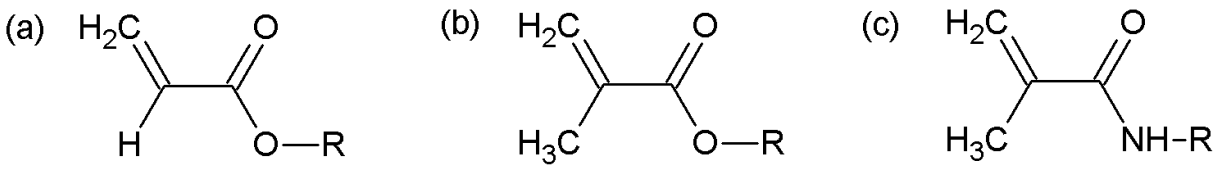
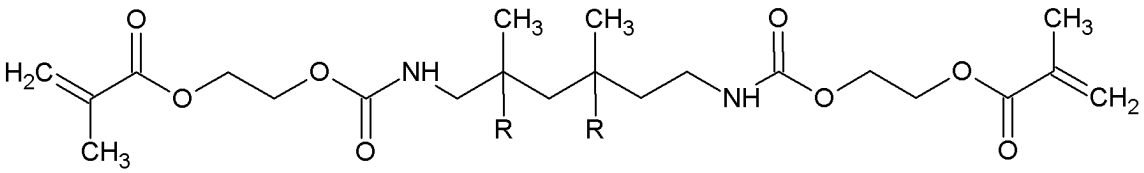


Figura 1. Grupos funcionais em resinas adesivas: acrílica (a), metacrílica (b) e metacrilamida (c).

Os monômeros dimetacrilatos são os mais utilizados em resinas adesivas. As resinas formadas por tais monômeros têm vantagens maiores se comparado aos polímeros lineares, são mais resistentes, tem melhores propriedades mecânicas e não são solúveis em água, isso tudo devido a formação de *cross-link* das mesmas.[5-7]

Um dos mais comuns monômeros dimetacrilatos utilizado em resinas fotopolimerizadas é o Uretano Dimetacrilato (UDMA) que tem peso molecular de 470,56 g/mol; densidade de 1,11g/cm^3 e viscosidade entre 5000-10000 mPa.s. O mesmo é transparente, incolor, tem baixo odor e é hidrofóbico.[5-7] Para o estudo, tal monômero foi utilizado, a estrutura pode ser vista na Figura 2.



R = H ou CH_3 (~1:1)

Figura 2. Estrutura do monômero uretano dimetacrilato.

1.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO

Para ocorrer à polimerização, emprega-se fotoiniciadores, os mesmos produzem espécies reativas que dão início à reação, um dos métodos mais utilizados é o sistema de dois componentes (Tipo II), onde utiliza-se um iniciador como a canforquinona (Figura 3-a) e coiniciadores como as aminas terciárias. O sistema tipo II funciona muito bem com aminas terciárias, entretanto já é de conhecimento que tais aminas podem ser tóxicas e mutagênicas.[8,9] Para substituição de aminas terciárias como o etil-*p*-dimetilaminobenzoato (Figura 3-b) podem ser utilizados álcoois.[10] Dessa maneira visando princípios de segurança e da química verde é importante o estudo da utilização de poliálcoois de baixa toxicidade como o glicerol (Figura 3-c) e o inositol (Figura 3-d).

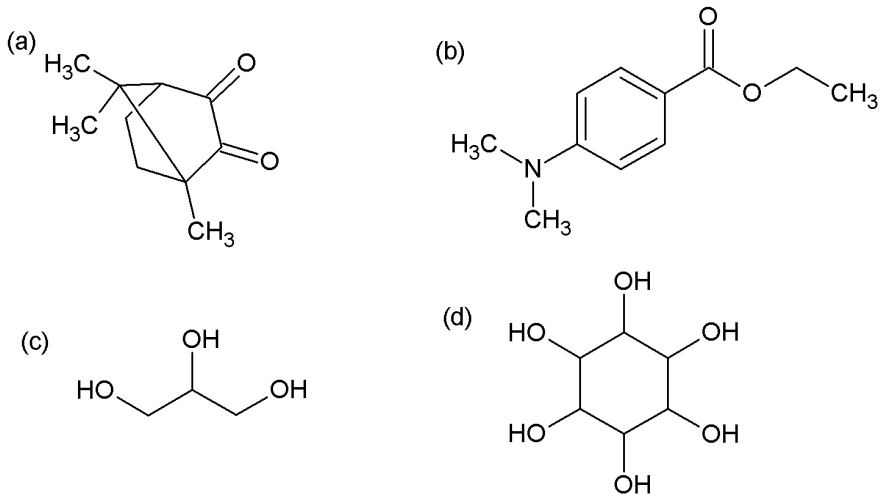


Figura 3. Estruturas do iniciador canforquinona (a) e dos coiniciadores etil-*p*-dimetilaminobenzoato (b), glicerol (c) e inositol (d).

1.2.1 AMINAS TERCIÁRIAS

Já é de conhecimento em inúmeros estudos que aminas secundárias e terciárias são tóxicas e carcinogênicas em humanos. No processo de polimerização inúmeras aminas terciárias podem ser utilizadas como coiniciadores, principalmente aminas terciárias ligadas a anéis aromáticos. Após a polimerização as aminas que não sofreram reação podem ser lixiviadas, assim permanecendo no corpo das pessoas em polímeros ósseos ou dentários, bem como contaminar a água em polímeros de aplicação convencional.[8,9]

Tais aminas terciárias no corpo humano e na água podem ser reagidas com nitritos, formando-se assim *N*-nitrosaminas, as mesmas são muito mais tóxicas que seus reagentes de partida. Grupos de pesquisas atuais buscam identificar e retirar as mesmas da água que consumimos.[14-19]

1.2.2 GLICEROL

Quimicamente, o glicerol é um tri-hidroxilado com três carbonos, cujo nome sistemático é 1,2,3-propanotriol (Figura 3-c). É um líquido incolor, inodoro, de sabor adocicado e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou da petroquímica. É miscível em água e álcool em todas as proporções e pouco miscível em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. Na indústria de alimentos, o glicerol é utilizado como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Como produto farmacêutico, sua aplicação se deve à sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes.[20-22]

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, também considerado como substância "GRAS" (*Generally Regraded as Safe*) pelo *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos, e seguramente permitido em alimentos enlatados.[20] No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 45, de 3 de Novembro de 2010.[21]

Estudos mostraram que a administração de 5% de glicerol em animais e humanos não causou toxicidade ou efeitos indesejáveis nestes organismos, relata-se apenas que uma leve irritação da pele pode ocorrer com o contato de glicerol não diluído, devido à retirada de água da pele em função de seu forte poder higroscópico.[20,21,23]

1.2.3 INOSITOL

O Inositol é um composto cíclico com seis hidroxilas, é conhecido também como cicloexanoexol (Figura 3-d). Faz parte do metabolismo de plantas e animais e funciona como um fato de crescimento para os mesmos, bem como para micro-organismos, está associado a vitaminas do complexo B, pode ser isolado nos músculos cardíacos. Tem sabor doce, é solúvel em água, pouco solúvel em álcool e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns.[24]

Estudos mostram que o inositol pode ser um substituto da metformina no tratamento da diabetes, tendo o mesmo modo de ação, entretanto sem os efeitos colaterais da mesma. Está

sendo utilizado também para tratamento em mulheres com Síndrome do Ovário Policístico e contra Síndrome do Desconforto Respiratório Agudo em crianças com pouca idade.[25-30]

1.3 ANÁLISE TÉRMICA

Embora versáteis e aplicáveis a quase todos os materiais, as técnicas termoanalíticas são, especialmente, apropriadas para o estudo de polímeros devido à alta relação das propriedades desses compostos com a temperatura.[34]

As técnicas termoanalíticas (TGA-DTA E DSC) são amplamente utilizadas para verificar a estequiometria, ligações com água, decomposição térmica, estabilidade térmica, cinética de reações, transição vítrea, rearranjo molecular, cristalização, ponto de fusão, entre outras propriedades.[31-37]

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) dá a seguinte definição para Análise Térmica: "Análise Térmica (TA) é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada".[38]

1.3.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura. [39-41]

Os trabalhos mais comuns utilizam o modo conhecido como *Termogravimetria Dinâmica*, em que um programador submete a amostra a uma variação crescente de temperatura, a uma razão constante, enquanto se monitora a variação em sua massa. Com tal técnica foi possível acompanhar a variação de massa na etapa de volatilização e a estabilidade dos diferentes polímeros e suas respectivas etapas de degradação, bem como se os diferentes iniciadores interferiram na estabilidade e cura térmica dos polímeros formados.[42-44]

1.3.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

É uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência Tr, e a da amostra Ta, ou seja ($Tr - Ta = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear. [39] Tal técnica foi utilizada simultaneamente com a Termogravimetria, com isso foi possível medir a diferença de temperatura nos eventos de volatilização e decomposição da amostra.

1.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

É a técnica na qual se mede a diferença de fluxo de calor (ou energia) fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.[45]

Através dessa técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.[39] Com esta técnica pode-se acompanhar nos polímeros, os efeitos de transição vítrea, cristalização, recristalização, fusão, degradação entre outras propriedades.[31-37]

1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (MIR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade em polímeros está situada entre 4.000 e 400 cm^{-1}, a mesma é conhecida como região do IR médio (MIR).[46,47]

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permitem a obtenção, através do exame do espectro e consulta de tabelas, de informações estruturais. É neste fato que se baseia para fazer a identificação de estruturas.[46,47] Dessa forma o FTIR é a técnica mais utilizada e mais fácil para determinar o grau de conversão (GC) de um polímero, a partir de várias varreduras é possível relacionar a conversão dos monômeros pelo pico situado próximo de 1640cm^{-1} (1637cm^{-1}para o UDMA) referente as vibrações de estiramento da função C=C, onde é feito a primeira medida com o monômero sem inicio da polimerização (medida padrão 0) e varias outras medidas conseguintes com o sistema em polimerização. Através da Equação 1, pode-se construir um gráfico de Conversão X Tempo.[48-60]

$$\mathbf{GC = \{1 - [(T_{t=0}\,(1637cm^{-1}) \,/\, T_{t=x}\,(1637cm^{-1})]\} \times 1000}$$

Equação 1: Calculo para o grau de conversão de um polímero.

2. OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal, sintetizar polímeros utilizando o monômero dimetacrilato (UDMA) com diferentes coiniciadores (Etil-*p*-dimetilaminobenzoato, glicerol e inositol) através da fotopolimerização e caracterizá-los através de técnicas termoanalíticas como Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), bem como a utilização da Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR) para o estudo de conversão dos monômeros em polímero e a influência de cada coiniciador nessa conversão. Os seguintes estudos foram realizados.

- Observaram-se ocorrências de mudanças nas propriedades físicas ou químicas utilizando os diferentes coiniciadores.

- Submeteram-se às amostras à análise térmica utilizando TG-DTA e DSC, assim avaliando-se as propriedades térmicas, físicas e químicas dos polímeros sintetizados.

- Polimerizou-se o monômero com diferentes coiniciadores no equipamento MIR, para assim calcular seu grau de conversão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE FOTOINICIADORES

As soluções de fotoiniciadores foram preparadas com a dissolução de Canforquinona juntamente com os diferentes coiniciadores Etil-*p*-dietilaminobenzoato e glicerol em acetona, esta dissolução ocorreu em três pequenos frascos âmbar, após a total dissolução, a solução foi armazenada evitando-se exposição à luz.

No primeiro frasco foram adicionados 0,01mol de canforquinona em 10mL de acetona. No segundo foram adicionados 0,01mol tanto de canforquinona como de Etil-*p*-dietilaminobenzoato em 10mL de acetona. No frasco três foi utilizado o glicerol no lugar da Etil-*p*-dietilaminobenzoato. No caso do Inositol, 0,001mol do mesmo foi adicionado diretamente no monômero.

3.2 PREPARO DAS MISTURAS MONOMÉRICAS

O monômero UDMA (0,01mol) foi adicionado em 4 frascos diferentes, nos mesmos foram adicionados as diferentes soluções de fotoiniciadores, no total de 0,3 mL em cada frasco. Durante 10 minutos a mistura foi agitada para total homogeneização, e por mais 10 minutos a mistura permaneceu em repouso para eliminação de bolhas de ar presentes.

3.3 PREPARO DOS POLÍMEROS

Cada mistura foi inserida em um pequeno molde de teflon circular de 1,5 mm de profundidade e 3 mm de diâmetro (Figura 4).

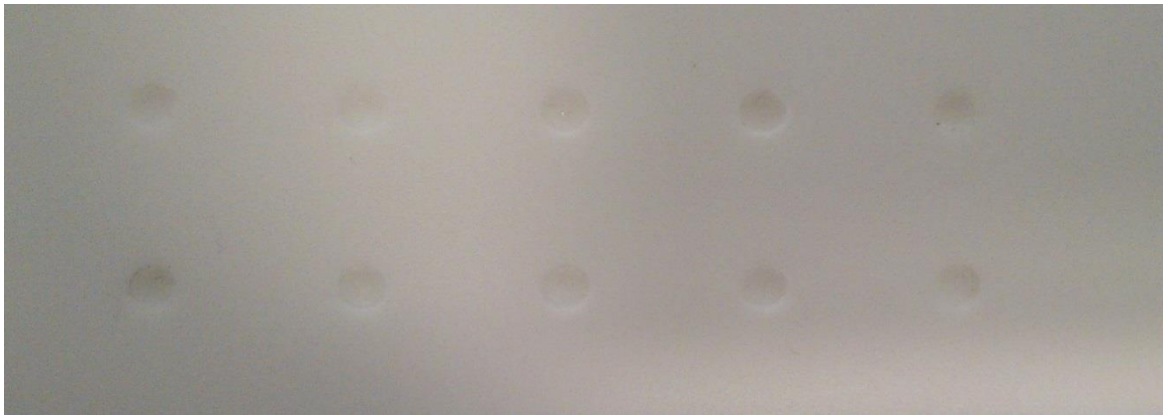


Figura 4. Molde utilizado para polimerização.

A polimerização teve início a partir da luz azul. Foi utilizado o equipamento D-2000 (DMC. Ltda) que utiliza um LED para emitir a luz com comprimento de onda entre 430nm - 490nm (luz Azul). A mesma pode ser vista na Figura 5. A polimerização ocorreu durante 240 segundos, após percorrido tal tempo, foi obtido o polímero de UDMA utilizando somente Canforquinona como iniciador (PCQ), utilizando sistema CQ/Amina (PCQA), sistema CQ/Glicerol (PCQG) e sistema CQ/Inositol (PCQI).

Figura 5. Equipamento D-200 da DMC.

3.4 TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG-DTA)

O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio da associação das técnicas TGA-DTA. As curvas TGA-DTA dos

polímeros foram obtidas através do equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch (Figura 6). Utilizando-se cadinhos de α-alumina 70 μL com massas de amostra próximas a 15 mg e razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30,0-800,0 °C.

Figura 6. Equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch.

3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^{e} System (Figura 7). Utilizando-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio 40 μL com massas de amostra próximas a 9 mg e razão de aquecimento de 10 ºC min^{-1} em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1}, no intervalo de -35,0 °C até estabilidade térmica de cada polímero em estudo com isotermas de 10 minutos em -35,0°C.

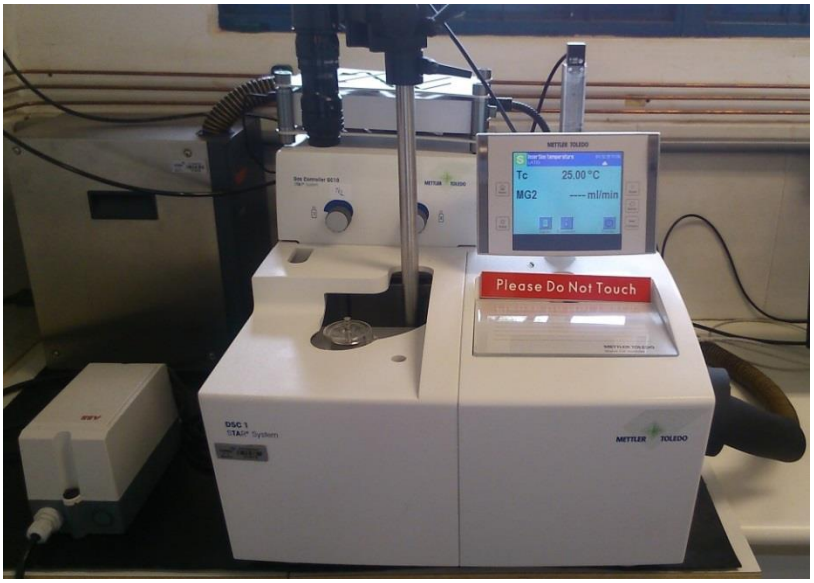


Figura 7. Equipamento DSC 1 Star^{e} System da Mettler-Toledo.

3.6 GRAU DE CONVERSÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 (Figura 8), no intervalo de 1680 a 1500 cm^{-1}, foi obtido um espectro a cada 10 segundos durante 6 minutos, dando um total de 36 espectros para cada polímero. Desta forma foi possível calcular o grau de conversão dos monômeros para os polímeros.

Figura 8. Equipamento Vertex 70 da Bruker.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MECANISMO DE REAÇÃO

A canforquinona (CQ) é excitada por uma luz entre 400-550 nm, assim removendo via cisão homolítica um H de um carbono ligado à amina terciária gerando o radical que iniciará a propagação do polímero. Uma ressonância pode ocorrer na CQ, entre o segundo grupo carbonílico e o radical produzido na primeira etapa, assim formando um novo radical no oxigênio, esse novo radical pode remover mais um H de uma amina terciária ou dos poliálcoois (Etapa de iniciação, Figura 9). É de conhecimento que os radicais formados na CQ não iniciam a polimerização devido à ressonância em sua estrutura.[10]

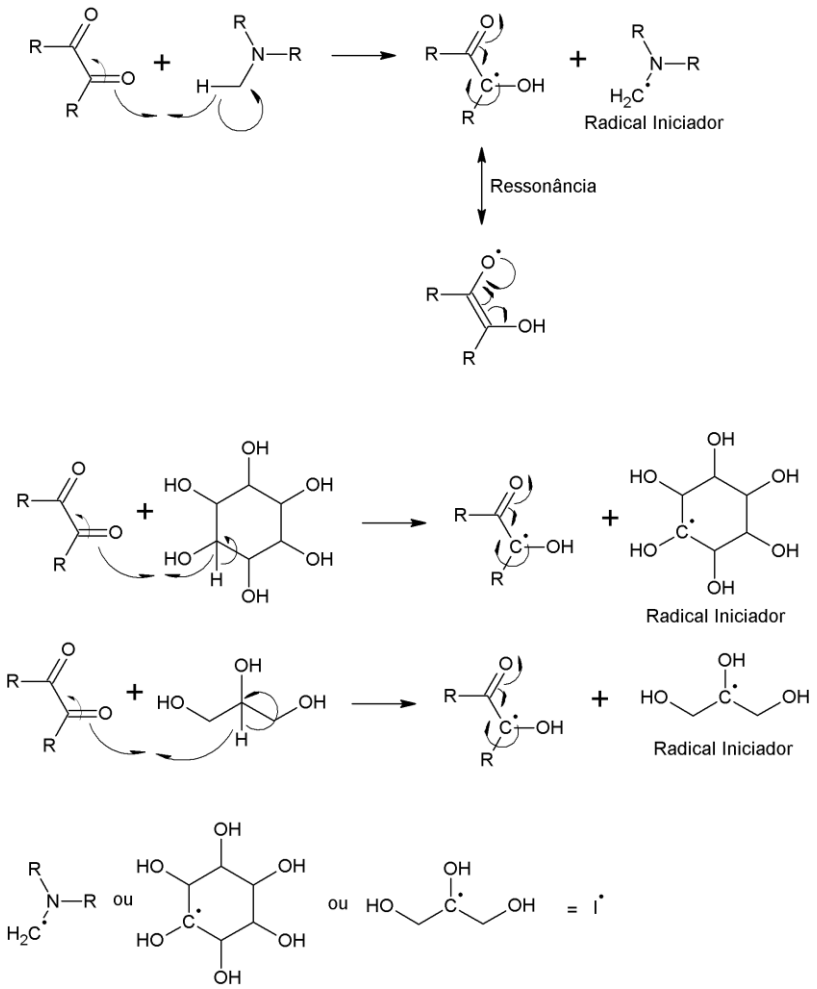


Figura 9. Mecanismo de reação dos fotoiniciadores.

O radical primário provoca a cisão homolítica da ligação π (C=C) dos monômeros dimetacrilatos, produzindo assim novos radicais (etapa de propagação).[11-13] Dois radicais podem ser formados: o terciário [estável, (A)] e o primário [menos estável, (B), Figura 10-a], ambos podem propagar a polimerização (Figura 10-b).

A etapa de terminação pode ocorrer de acordo com dois processos de reação. Na primeira reação pode ocorrer uma ligação entre o radical formado no monômero dimetacrilato e um radical de qualquer dos coiniciadores. O segundo processo envolve uma ligação entre dois radicais presentes nos monômeros, como pode ser visto na Figura 10-b.

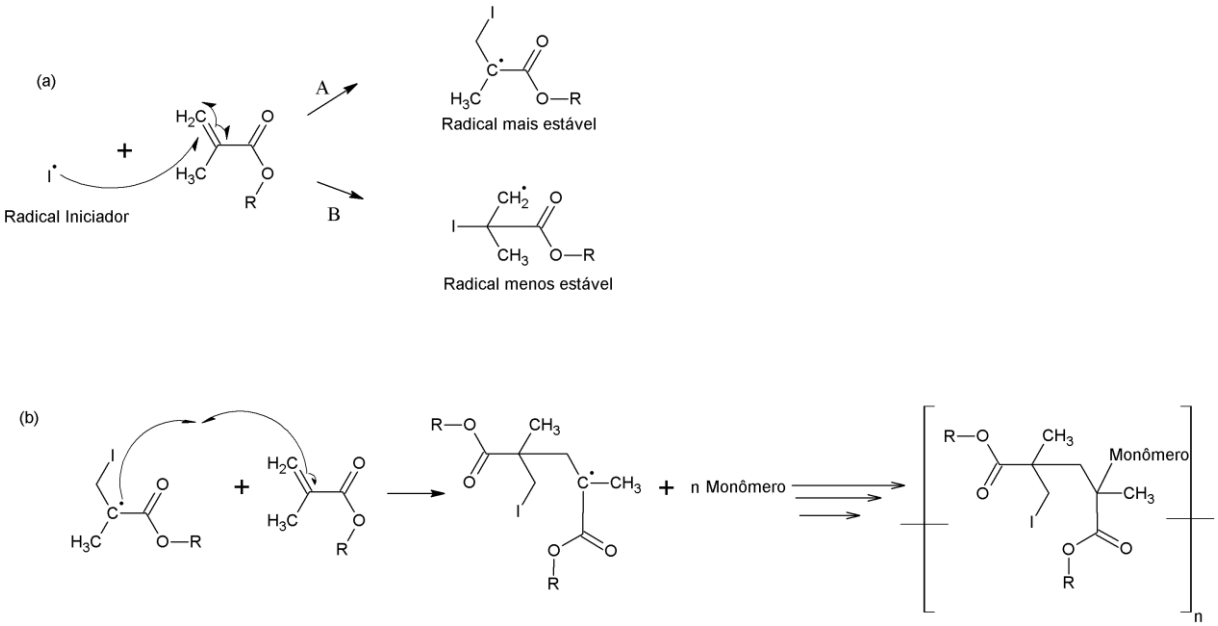


Figura 10. Produção de novos radicais (a) e etapas de propagação e terminação nos monômeros dimetacrilatos (b).

Todos os polímeros sintetizados com os diferentes sistemas iniciadores podem ser vistos na Figura 11.

Figura 11. Polímeros sintetizados: PCQ (a), PCQA (b), PCQG (c) e PCQI (d).

4.2 ANÁLISE TGA-DTA E DTG DOS POLÍMEROS SÍNTETIZADOS

As curvas TGA-DTA e DTG dos polímeros PCQ, PCQA, PCQG e PCQI podem ser vistos nas Figuras 12 a 15. A ferramenta matemática da derivada foi utilizada na curva TG, a fim de ajudar na determinação da estabilidade térmica, etapas de decomposição e taxas de decomposição térmica máxima da primeira etapa de decomposição dos polímeros.

A amostra PCQ tem estabilidade térmica até 175,0 °C, à mesma tem quatro etapas de perda de massa, a primeira sendo perda de voláteis e outras três decomposições. Para a primeira decomposição é possível determinar uma taxa de decomposição térmica máxima de 8,03 %/min ou 1,18 mg/min. Ao final da análise foi observado uma massa residual de 0,55 %, referente a um material carbonáceo.

A amostra PCQA mostra uma estabilidade térmica até 180,0 °C, à mesma tem quatro etapas de perda de massa, a primeira sendo perda de voláteis e outras três decomposições. A partir da DTG foi determinado a taxa de decomposição térmica máxima de 6,92 %/min ou 1,02 mg/min para a primeira etapa de decomposição. Não é observado resíduo após o final da análise.

A PCQG mostra estabilidade térmica até 170,0 °C, o polímero mostra as mesmas quatro etapas, sendo uma de perda de voláteis e três etapas de decomposição térmica. A taxa de decomposição térmica máxima da mesma é de 7,68 %/min ou 1,15 mg/min. É a amostra que mais teve resíduo carbonáceo, sendo de 5,20 %.

A última amostra analisada foi a PCQI, que tem estabilidade térmica até 170,0 °C, a mesma mostra igualmente todas as etapas já mencionadas. Tem uma taxa de decomposição térmica máxima de 7,82 %/min ou 1,19 mg/min. O resíduo final foi de 0,23%.

Todas as etapas de decomposição de todos os polímeros analisados estão associadas a eventos exotérmicos, os mesmos podem ser vistos detalhadamente na Tabela 1.

Foi possível determinar a estabilidade térmica de todos os polímeros, não houve grande variação de estabilidade entre as amostras, o que indica que o coiniciador na porcentagem utilizada não influenciou na mesma. A taxa de combustão de todas as amostras é muito semelhante, indicando que o coiniciador utilizado também não tem influência nesse aspecto.

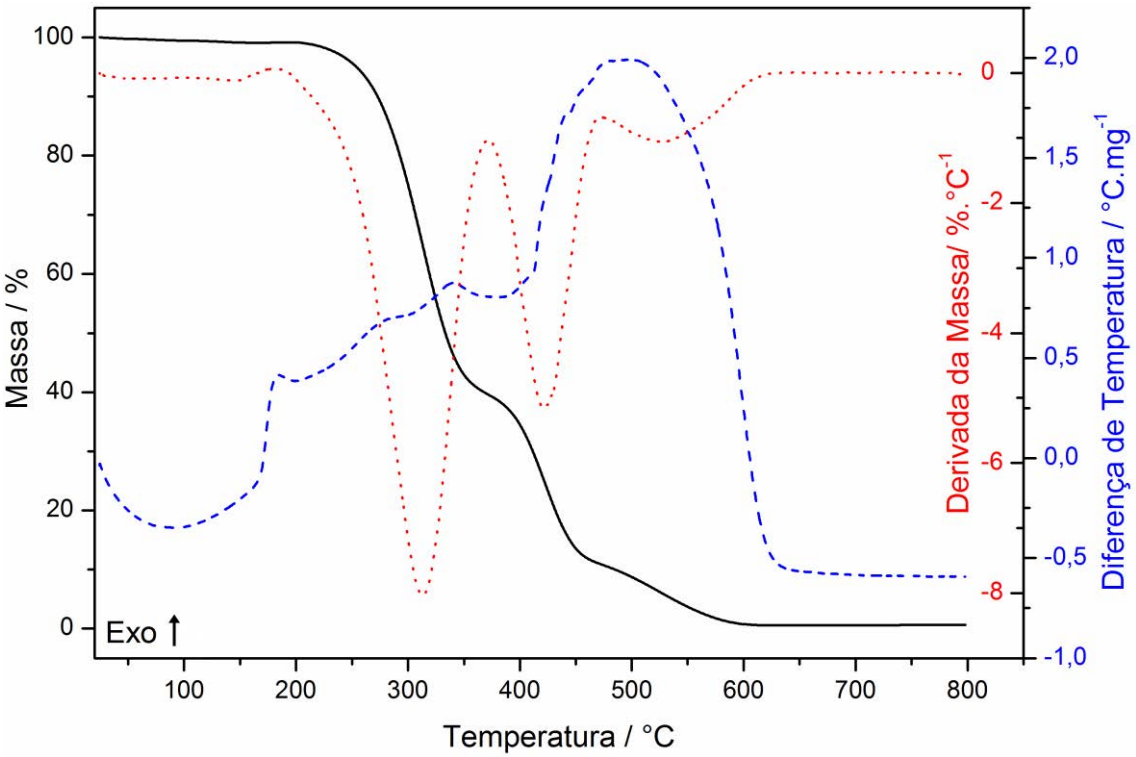


Figura 12. TG-DTA e DTG do polímero PCQ (massa inicial = 14,72mg)

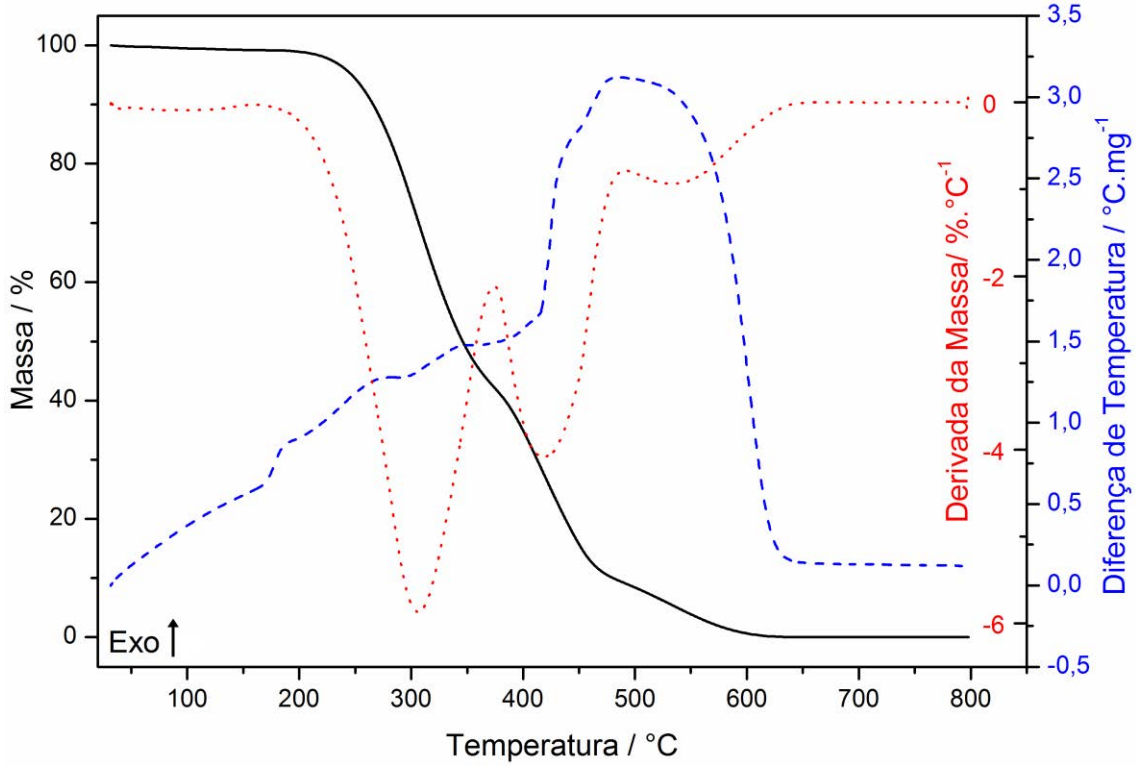


Figura 13. TG-DTA e DTG do polímero PCQA (massa inicial = 14,85mg)

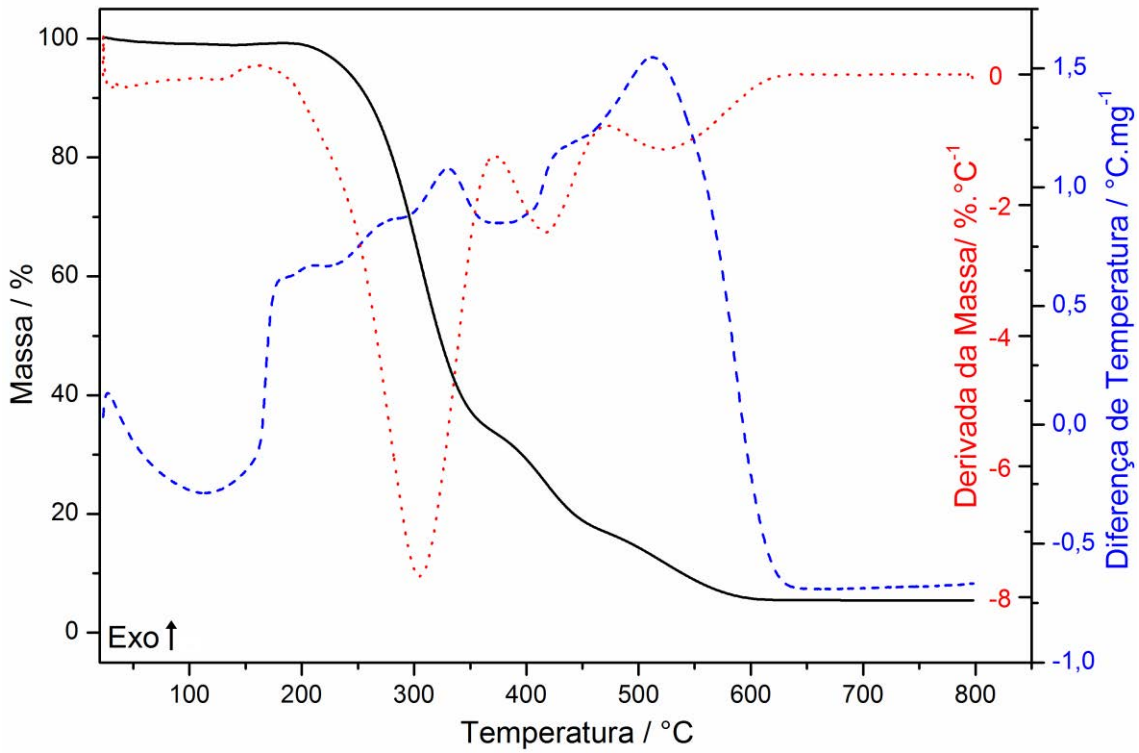


Figura 14. TG-DTA e DTG do polímero PCQG (massa inicial = 15,07mg)

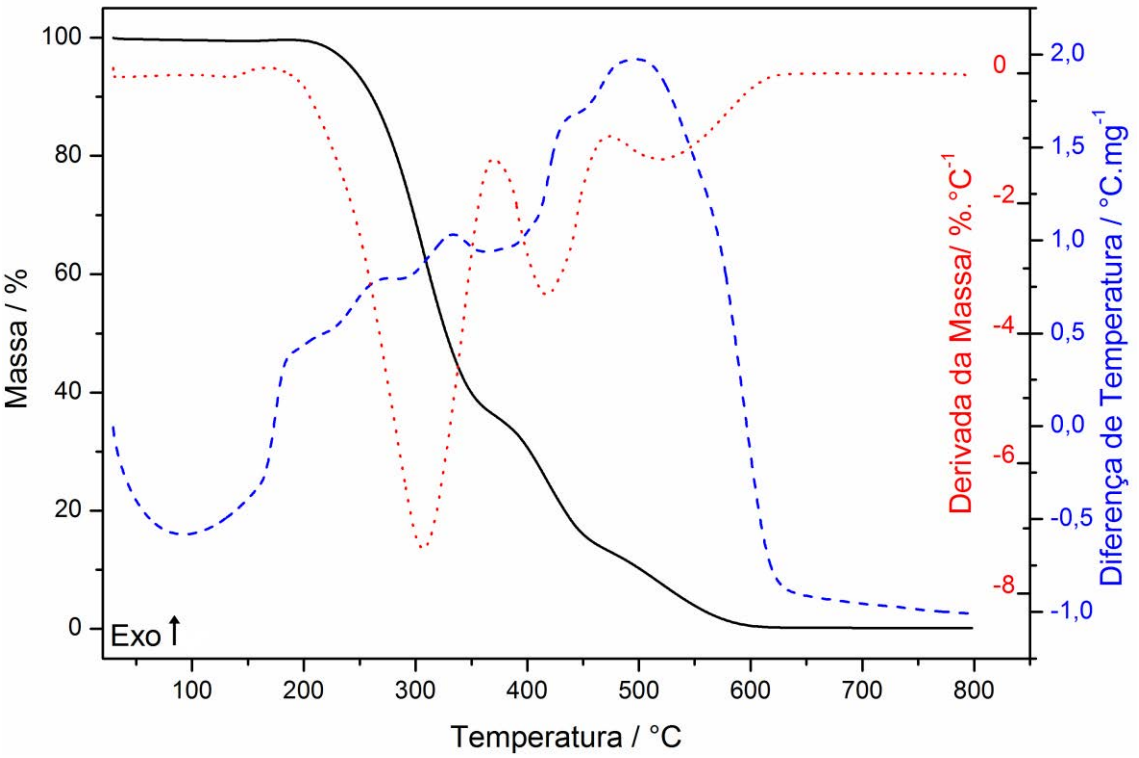


Figura 15. TG-DTA e DTG do polímero PCQI (massa inicial = 15,33mg)

Tabela 1. Temperatura dos eventos térmicos (θ °C) e perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG-DTA dos polímeros.

Etapas de volatilização e de decomposição térmica					
Polímeros com diferentes iniciadores		**Etapa de volatilização**	**Primeira decomposição**	**Segunda decomposição**	**Terceira decomposição**
PCQ	θ °C	30,0-175,0	175,0-370,5	370,5-470,6	470,6-635
	Perda/%	0,89	59,40	28,70	10,46
	Pico/°C	-	184,4 (exo) 246,7-310,5 (exoterma) 340,6 (exo)	370,5-635 (exoterma)	370,5-635 (exoterma)
PCQA	θ °C	30,0-180,0	180,0-372,5	372,5-476,3	476,3-643,0
	Perda /%	0,86	56,62	32,25	10,27
	Pico /°C	-	185,2 (exo) 241,4-301,3 (exoterma) 308,8-372,5 (exoterma)	388,4-643,0 (exoterma)	388,4-643,0 (exoterma)
PCQG	θ °C	30,0-170,0	170,0-372,1	372,1-469,3	469,3-640,0
	Perda /%	1,09	62,52	16,62	11,57
	Pico /°C	-	170,0-233,0 (exoterma) 245,3-298,7 (exoterma) 329,7 (exo)	400,7-462,6 (exoterma)	511,5 (exo)
PCQI	θ °C	30,0-170,0	180,0-371,8	371,8-468,3	468,3-640,0
	Perda /%	0,50	63,54	22,31	13,42
	Pico /°C	-	170,0-220,0 (exoterma) 238,7-294,5 (exoterma) 333,9 (exo)	400,3-452,4 (exoterma)	454,6-640,0 (exo)

4.3 ANÁLISE DSC DOS POLÍMEROS SÍNTETIZADOS

Todos os polímeros foram submetidos a ciclos de resfriamento até -35,0 °C (com isotermas de 10 minutos nessa temperatura) e aquecimento até a temperatura de 170,0 °C. Os eventos térmicos observados estão marcados em vermelho nas curvas DSC.

A curva DSC do PCQ pode ser vista na Figura 16. No primeiro ciclo de resfriamento entre 25,0 °C até -35,0 °C não se observa qualquer evento térmico. No primeiro ciclo de aquecimento é observada uma endoterma entre as temperaturas de 20,0 °C a 160,0 °C referente à volatilização acetona e possível água adsorvida, a mesma tem $\Delta H_{volat.}$=18,1$_4$ J/g. No segundo ciclo de resfriamento não é observado qualquer evento térmico. No segundo ciclo de aquecimento é observado que o polímero se degrada na temperatura de 150 °C, o mesmo torna-se ligeiramente amarelado. No terceiro ciclo de resfriamento após parcial degradação do polímero, não se observa qualquer evento térmico.

PCQA tem sua curva DSC mostrada na Figura 17. No primeiro ciclo de resfriamento entre 25,0°C até -35,0 °C não é observado qualquer evento térmico. Na primeira etapa de aquecimento é observada uma endoterma entre 20,0-160,0 °C referente à volatilização com $\Delta H_{volat.}$=15,6$_8$ J/g. No segundo ciclo de resfriamento não é observado qualquer evento térmico. No segundo ciclo de aquecimento, como esperado não é observado evento de desidratação e é evidenciada uma parcial degradação do polímero com início em 150°C.

A curva DSC do PCQG pode ser vista na Figura 18. No primeiro ciclo de resfriamento entre 25,0°C até -35,0 °C não é observado qualquer evento térmico. Na primeira etapa de aquecimento é observada somente uma endoterma entre 15,0-165,0 °C referente a volatilização com $\Delta H_{volat.}$=15,1$_7$ J/g. Nos segundo ciclo de aquecimento é evidenciado a degradação do polímero em 145°C.

A curva do PCQI pode ser observada na Figura 19. No primeiro ciclo de resfriamento entre 25,0°C até -35,0 °C não é observado qualquer evento térmico. No primeiro ciclo de aquecimento é observada uma endoterma entre 20,0-160,0 °C referente à volatilização e com $\Delta H_{volat.}$=18,9$_5$ J/g No segundo ciclo de resfriamento não é observado qualquer evento térmico. No segundo ciclo de aquecimento é observado o começo da degradação do polímero em 130 °C, o mesmo apresentou uma maior degradação comparando-se os outros três polímeros.

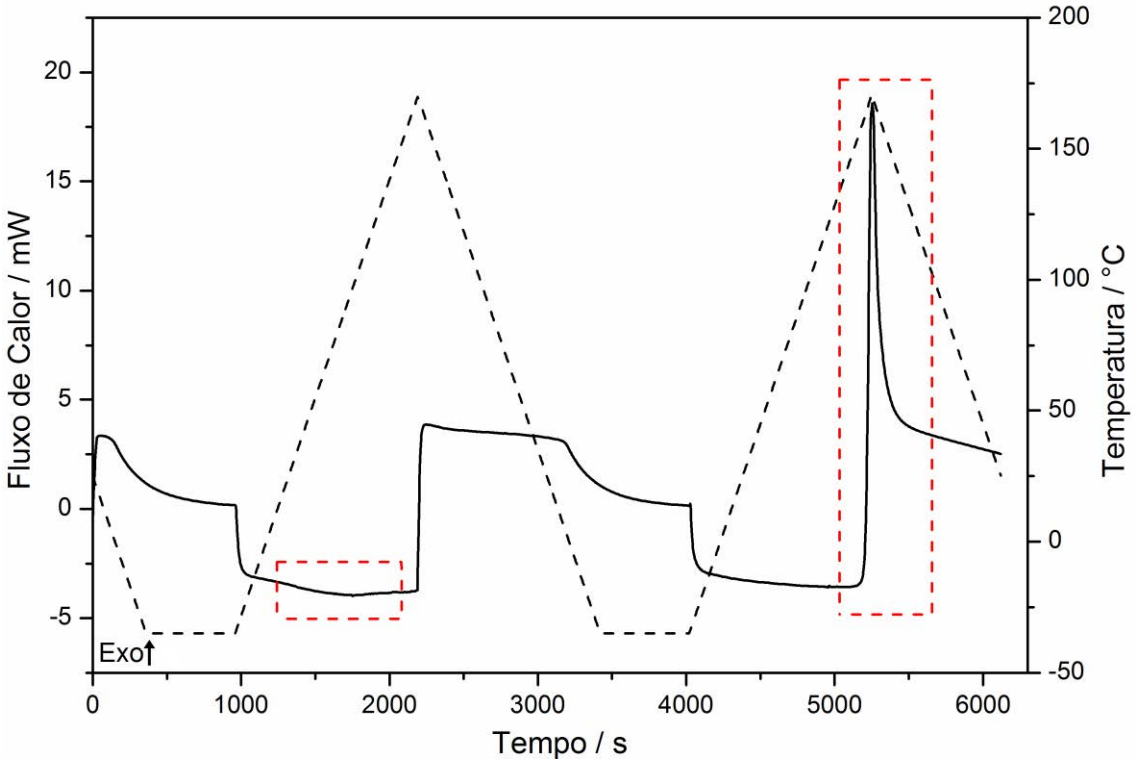


Figura 16. DSC do polímero PCQ (massa inicial = 9,32mg)

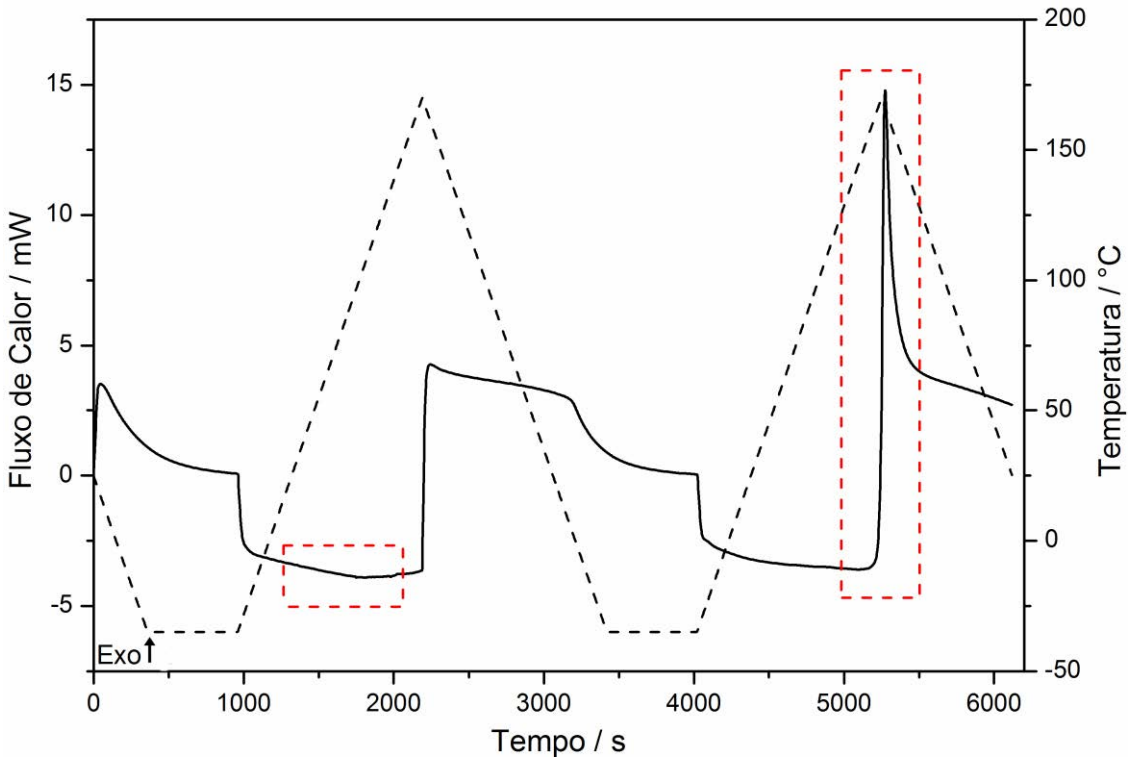


Figura 17. DSC do polímero PCQA (massa inicial = 9,96mg)

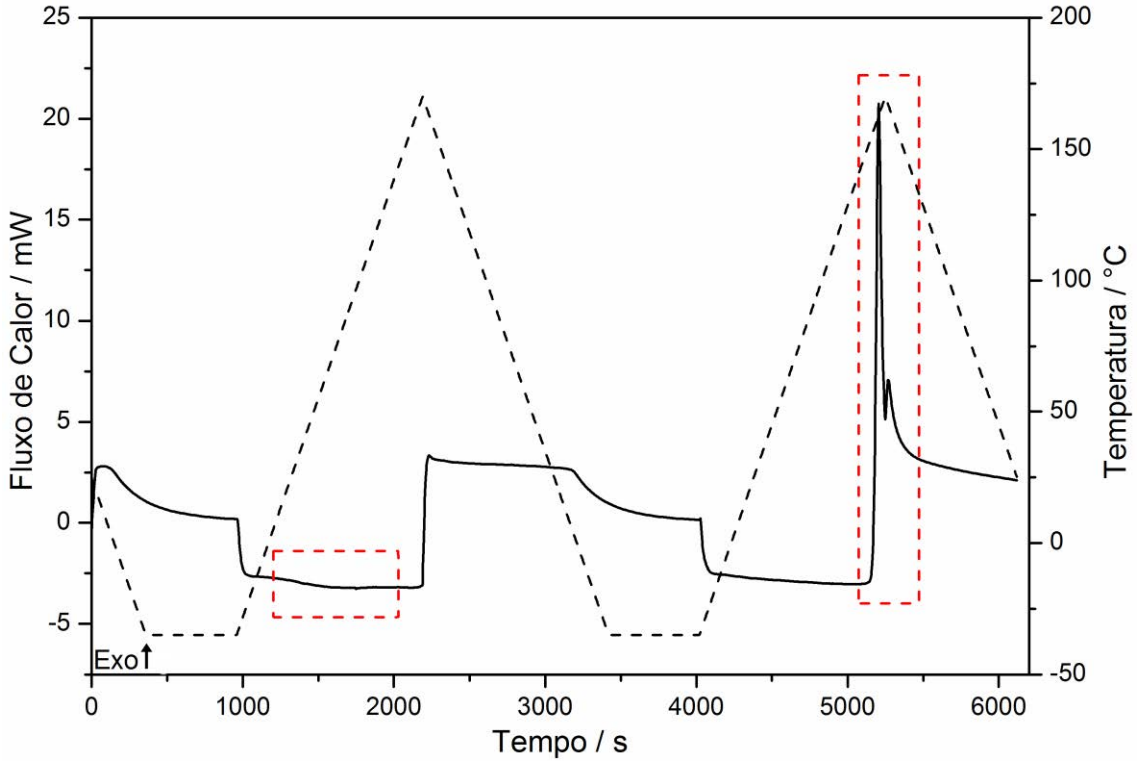


Figura 18. DSC do polímero PCQG (massa inicial = 8,71mg)

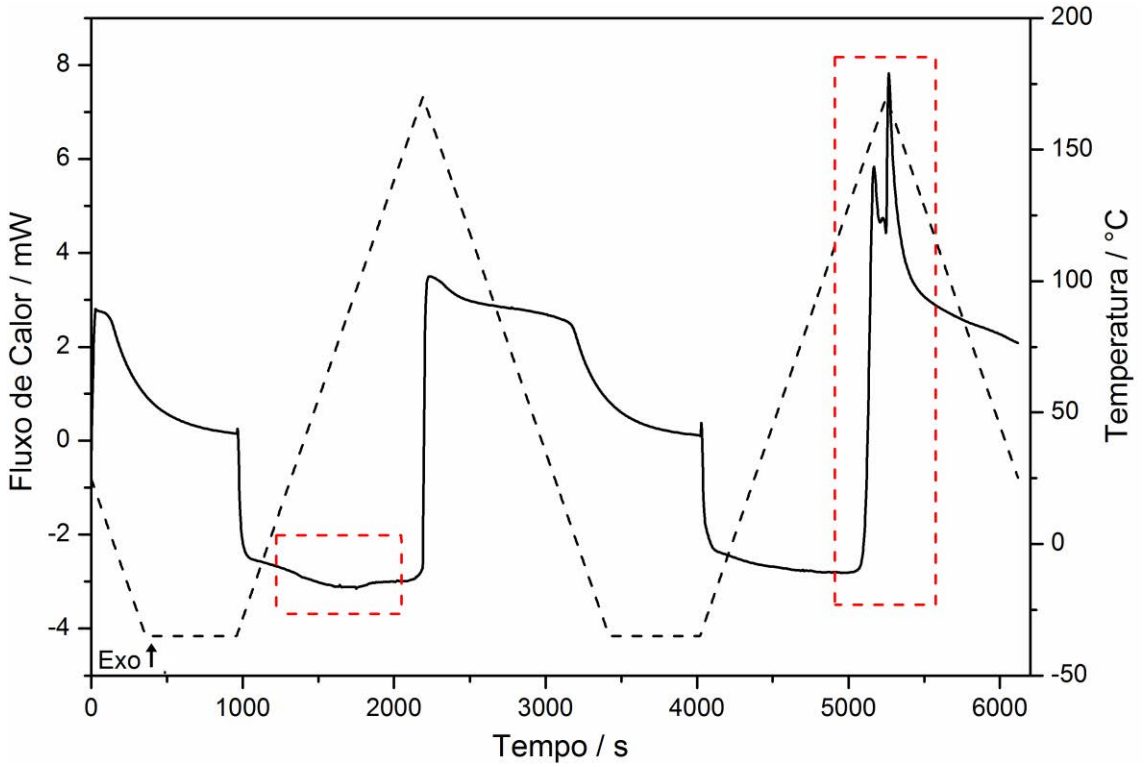


Figura 19. DSC do polímero PCQI (massa inicial = 9,64mg)

4.4 GRAU DE CONVERSÃO POR FTIR

Para se calcular o grau de conversão dos monômeros para polímeros, foi determinada a região de interesse do espectro de infravermelho, que se deu na região entre 1680 a 1500 cm^{-1}. Deste modo foi observada a variação do pico em 1637,36 cm^{-1} que se refere ao estiramento C=C. Durante 6 minutos foi feito as medidas dos espectros, sendo um espectro a cada 10 segundos, perfazendo um total de 36 espectros para cada amostra. Os 36 espectros de cada uma das amostras podem ser vistas nas Figuras 20 a 23.

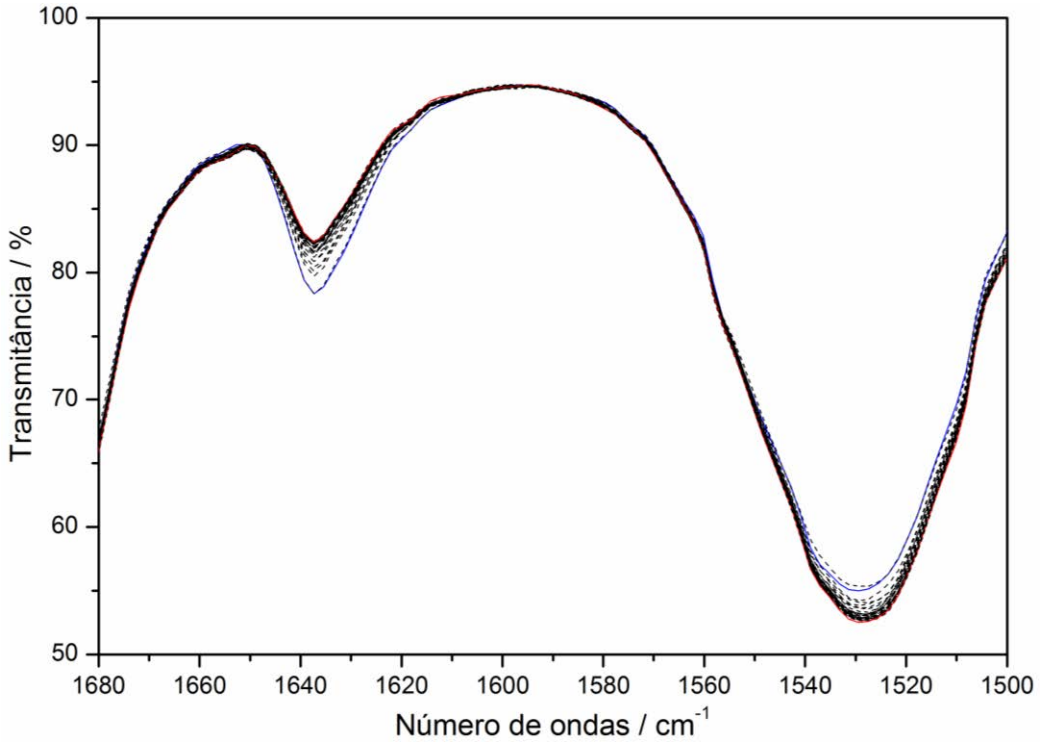


Figura 20. Todos os espectros FTIR do polímero PCQ em 6 minutos de polimerização

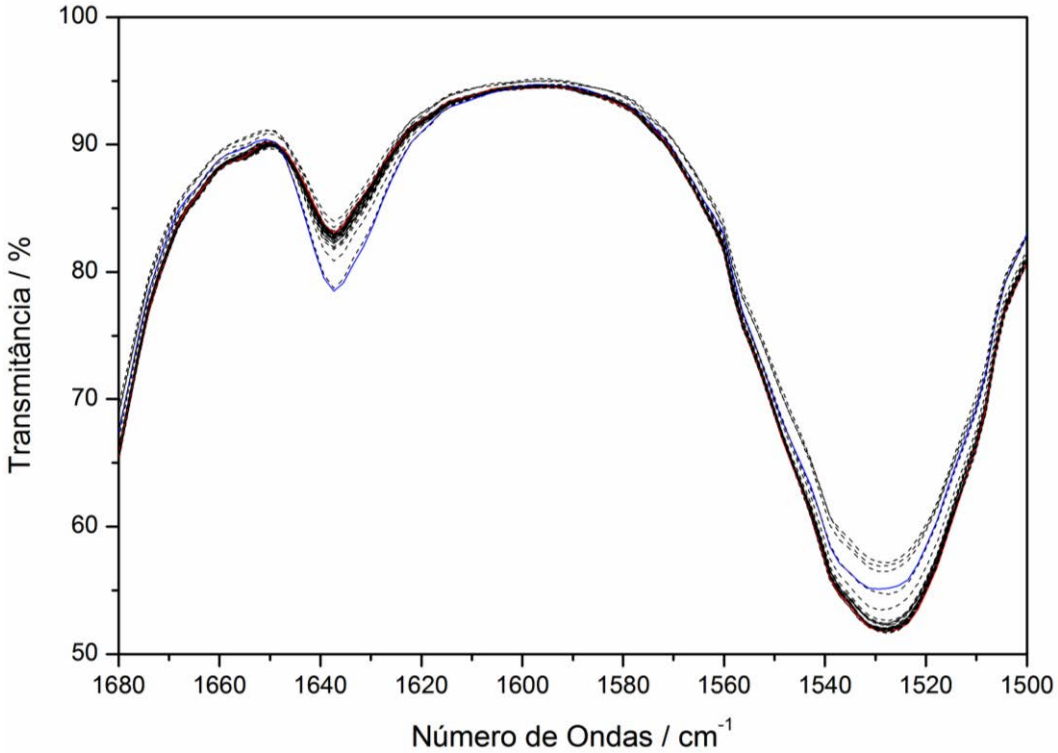


Figura 21. Todos os espectros FTIR do polímero PCQA em 6 minutos de polimerização

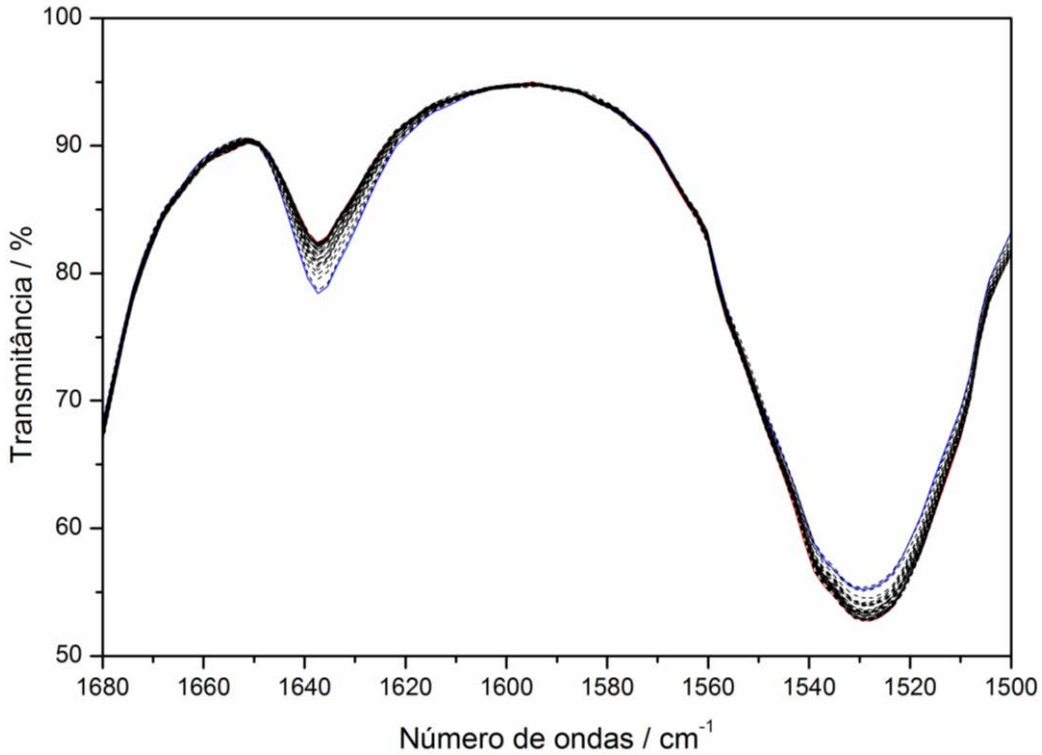


Figura 22. Todos os espectros FTIR do polímero PCQG em 6 minutos de polimerização

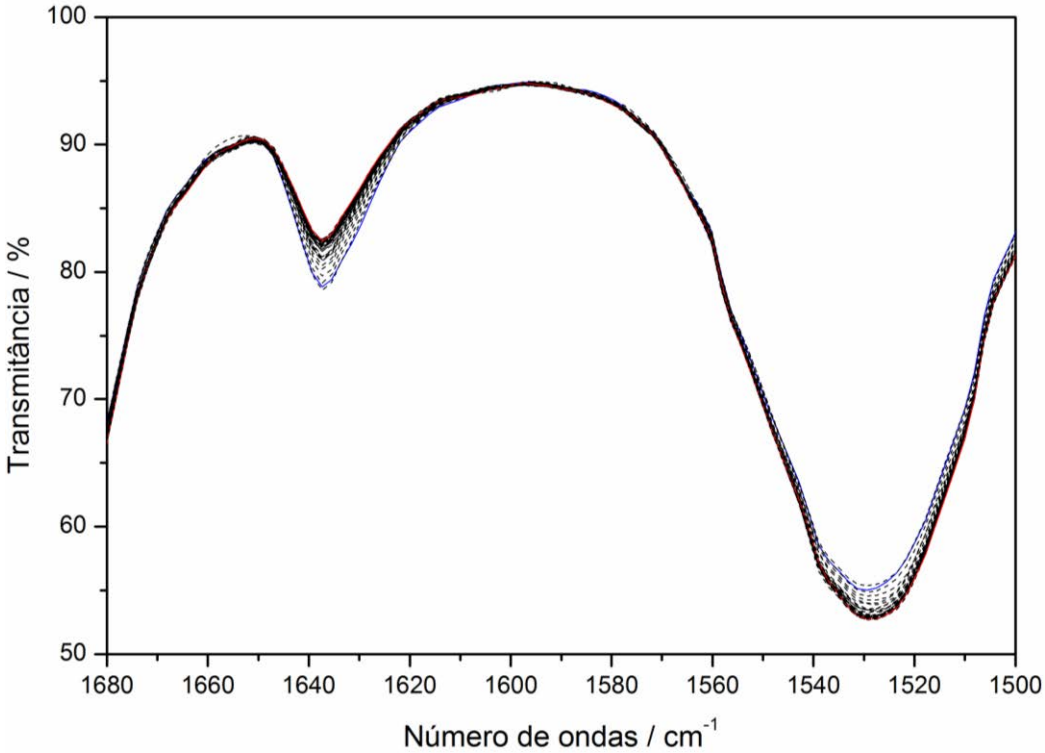


Figura 23. Todos os espectros FTIR do polímero PCQI em 6 minutos de polimerização.

Para facilitar a análise e observação as Figuras 24 a 27 mostram somente dois espectros de todas as amostras, sendo o primeiro espectro (azul) do monômero, o mesmo sendo o espectro de referência para a conversão e o espectro final (vermelho) após seis minutos de polimerização. É observado em tais espectros que conforme a banda C=C em 1637,36cm^{-1} vai diminuindo, a banda em 1529,87cm^{-1} vai aumentando, esse é um possível indicativo da formação de C-H na estrutura polimérica, o que pode estar de acordo devido à clivagem das ligações π.[47] Entretanto tal variação entre as bandas não é proporcional.

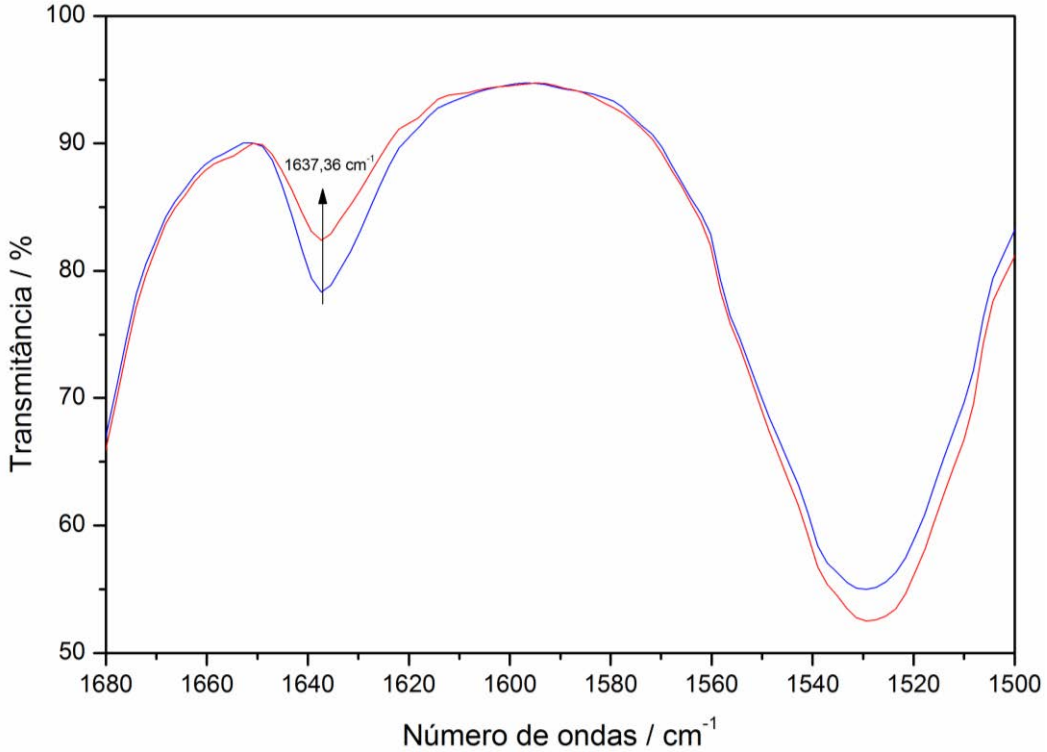


Figura 24. Espectros FTIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQ

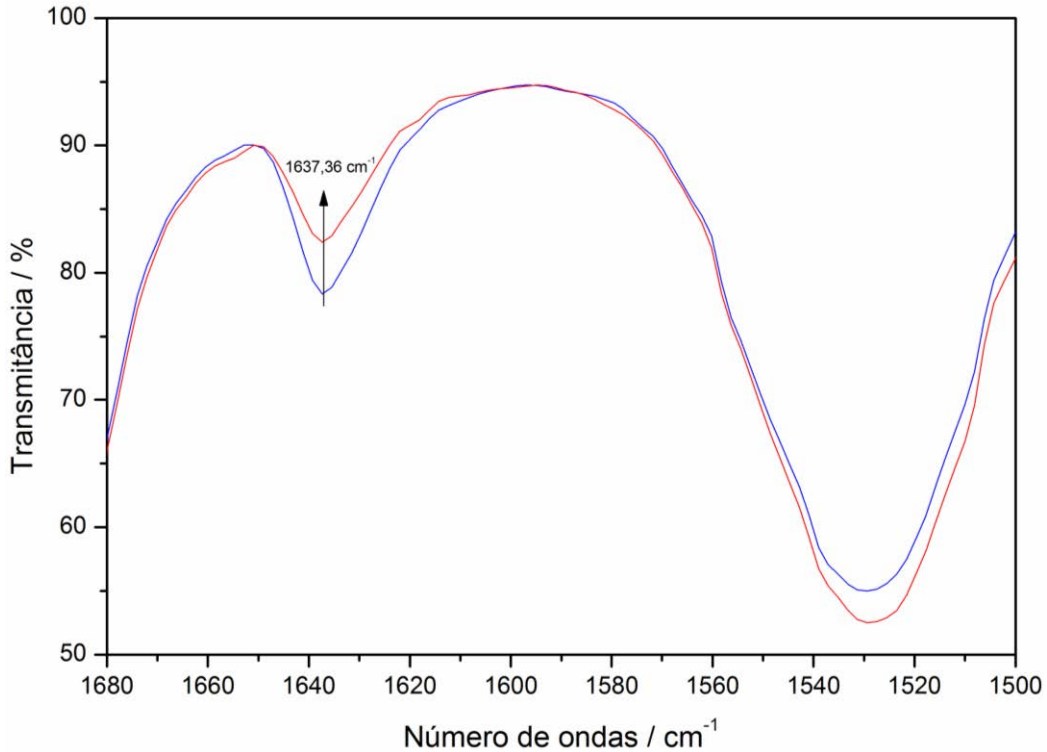


Figura 25. Espectros FTIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQA

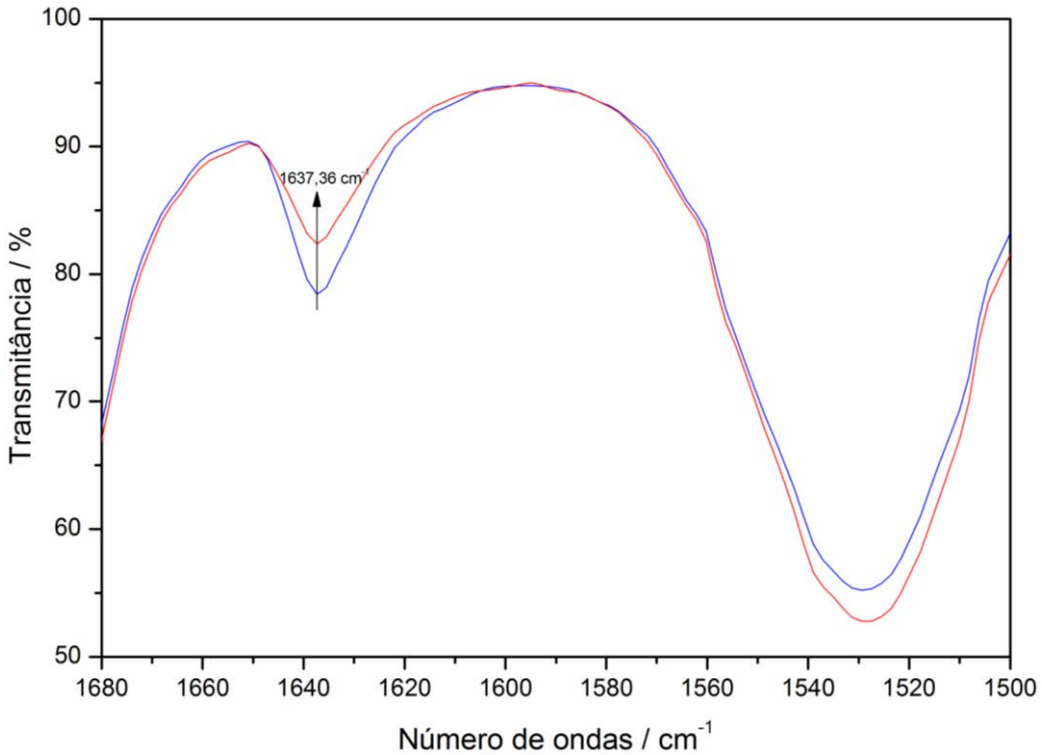


Figura 26. Espectros FTIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQG

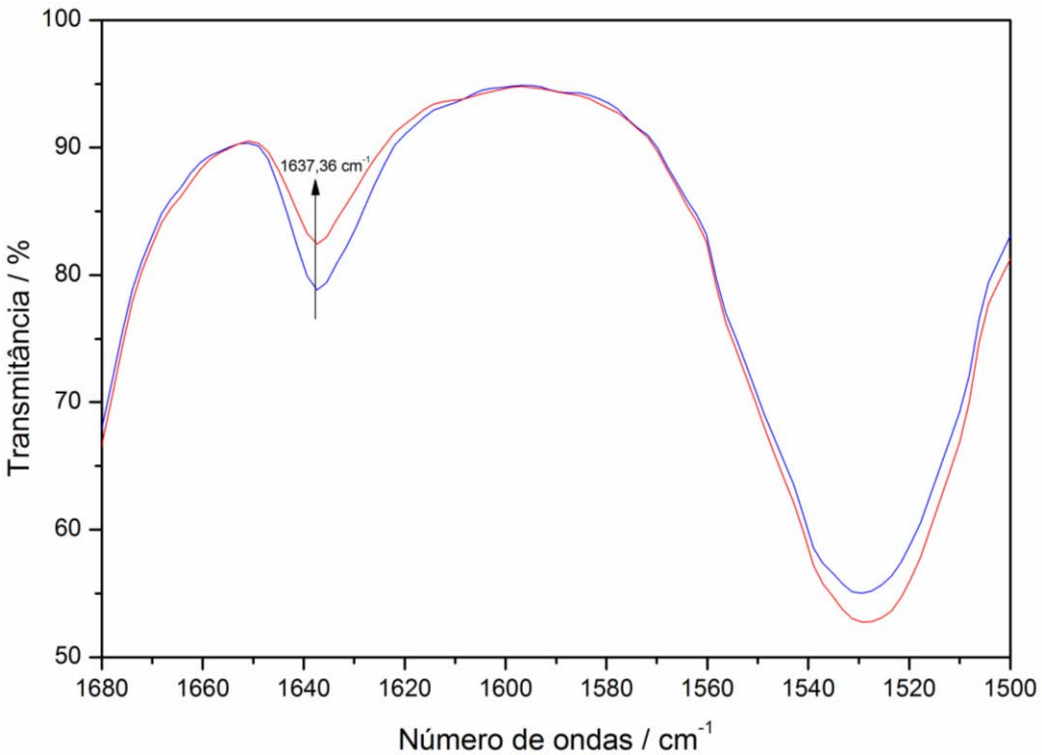


Figura 27. Espectros FTIR inicial (azul) e final (vermelho) para a amostra PCQI

Os gráficos de conversão de todas as amostras podem ser vistas nas Figuras 28-31.

Para melhor análise dos resultados foi determinado que o polímero sintetizado apenas com a canforquinona (PCQ) é a amostra padrão (Branco), assim foi calculada o grau da conversão da mesma, para assim entender o porquê a canforquinona deve sempre ser utilizada junto com um coiniciador. A partir dos cálculos, é evidenciado que após 20 segundos irradiando-se a luz azul no monômero, não há conversão alguma de polímero, a partir de 30 segundos há uma conversão de 7,59%. Após 360 segundos ocorreu a conversão de 51,84% dos monômeros. Através desse estudo de conversão, pode-se afirmar que a cinética de polimerização apenas com a canforquinona é bem lenta.

O sistema mais utilizado atualmente para fotopolimerização é o sistema CQ /amina terciaria. O grau de conversão desse sistema foi estudado, mostrando uma cinética mais rápida que o teste branco (sistema somente CQ). O PCQA teve uma conversão de 2,69% nos 10 primeiros segundos, entretanto após 20 segundos foi calculada uma conversão de 29,85%. A conversão total desse sistema após 360 segundos foi de 58,01%, o mesmo está de acordo com outros estudos já publicados. [51,52,55,61]

Para substituir o sistema CQ/Amina, foi utilizado um novo sistema CQ/Glicerol. O grau de conversão do PCQG nos 10 primeiros segundos foi de 3,31%, após 20 segundos foi de 14,62%. A partir disso pode-se confirmar que existe uma interação entre a CQ e o glicerol, formando um sistema mais rápido que o sistema branco. Entretanto o mesmo mostrou ser um pouco menos eficiente e rápido que o sistema CQ/amina, tendo um valor de conversão significativo de 29,43% somente a partir de 60 segundos e com uma conversão final de 52,07%.

Para o sistema CQ/Inositol, foi obtida nos 10 primeiros segundos uma conversão de 3,10%, após 20 segundos houve somente uma conversão de 3,82%, mostrando ser um sistema menos rápido que o CQ/Glicerol, porém mais interessante que o sistema branco. Para um valor comparativo significativo, obteve-se um grau de conversão de 29,57% com 100 segundos. A conversão final foi de 48,59%. O sistema foi menos eficiente devido ao inositol ser pouco solúvel no meio monomérico, entretanto tal estudo mostra a interação entre o CQ e o inositol.

Na Tabela 2 é mostrado o grau de conversão de todos os sistemas iniciadores estudados em diferentes tempos da análise.

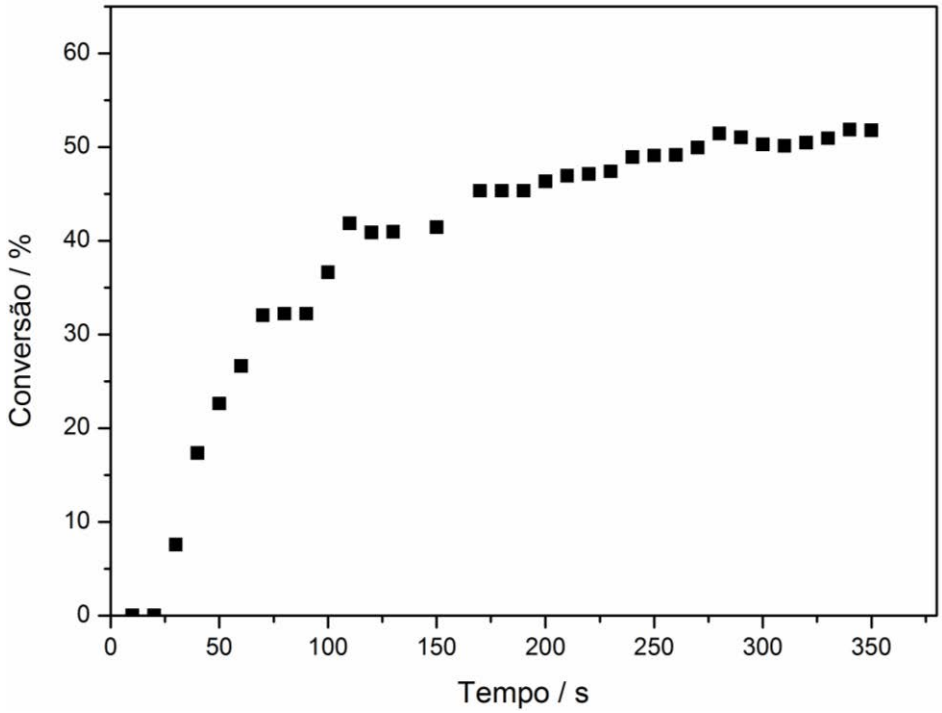


Figura 28. Grau de conversão para a amostra PCQ.

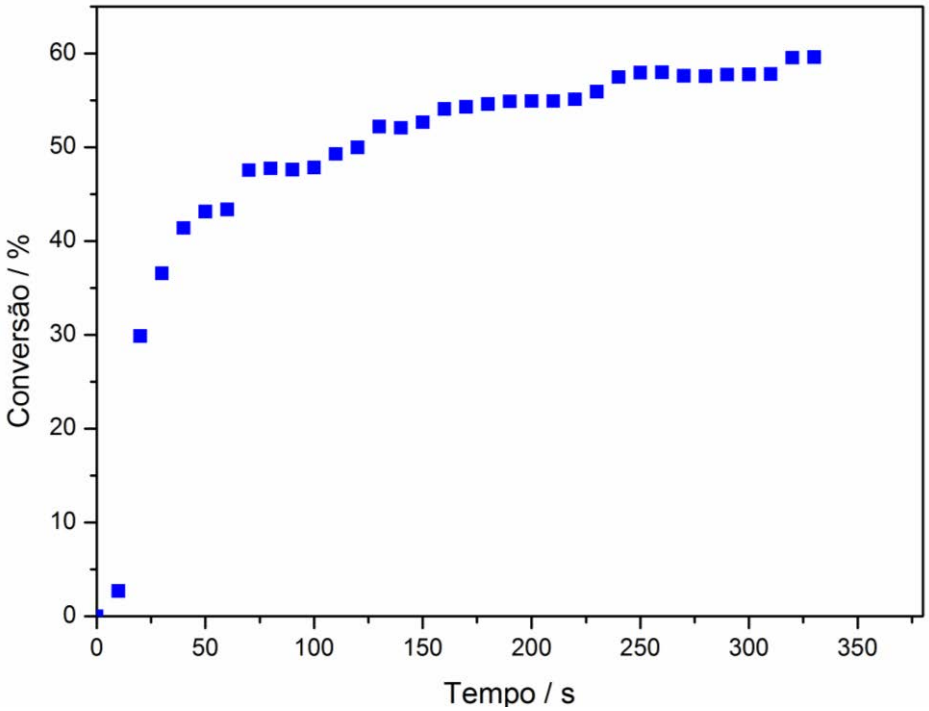


Figura 29. Grau de conversão para a amostra PCQA.

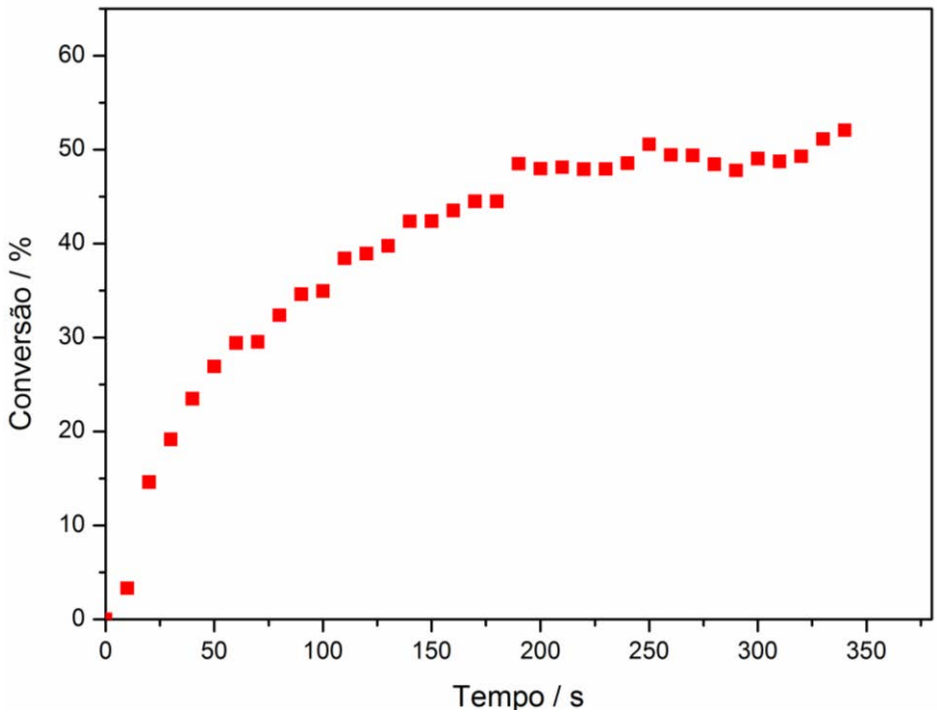


Figura 30. Grau de conversão para a amostra PCQG.

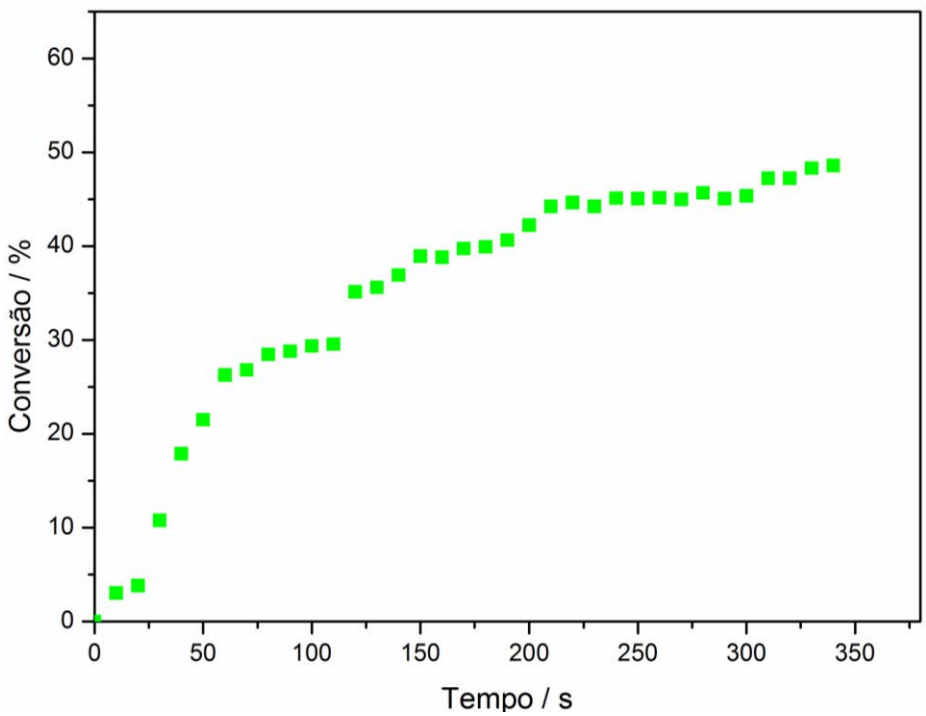


Figura 31. Grau de conversão para a amostra PCQI.

Tabela 2. Grau de conversão (%) dos monômeros com os diferentes sistemas iniciadores

Sistema iniciador	10 segundos	20 segundos	50 segundos	200 segundos	360 segundos
PCQ	0 %	0 %	22,65 %	47,11 %	51,84 %
PCQA	2,69 %	29,85 %	43,13 %	54,15 %	58,01 %
PCQG	3,31 %	14,62 %	26, 93 %	47,96 %	52,07 %
PCQI	3,03 %	3,82 %	21,52 %	42,24 %	48,59 %

5. CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

As curvas TG-DTA e DTG permitiram determinar a estabilidade térmica dos polímeros, suas respectivas etapas de decomposição e as taxas de degradação térmica máxima, foi possível verificar que todos os polímeros estudados têm estabilidade térmica entre 170°C-180 °C e uma taxa de degradação térmica máxima média de 1,13 mg/min. Mostrando assim que os diferentes coiniciadores não modificam a estabilidade térmica ou na taxa de combustão, isso considerando a porcentagem de iniciador estudada.

As curvas DSC forneceram dados de volatilização, não sendo evidenciados eventos térmicos como transições vítreas mesmos em temperaturas subambientes. Entretanto evidencia-se degradação do polímero em uma faixa menor que a sua estabilidade térmica entre 130-150 °C, isso quanto os mesmos são aquecidos novamente.

A partir do cálculo de grau de conversão foi possível determinar a velocidade e eficiência dos diferentes coiniciadores. Como esperado o sistema somente CQ, teve uma velocidade muito lenta com apenas 7,59 % de conversão após 30 segundos. O sistema CQ/Amina mostrou a maior velocidade e eficiência com conversão de 29,85 % em apenas 20 segundos e com conversão máxima de 58,01 %. O sistema CQ/Inositol mostrou baixa velocidade e eficiência se comparada ao sistema CQ/amina com conversão total de 48,59 %, assim não sendo um bom substituto do sistema já usado. O sistema CQ/glicerol mostrou ser um bom substituto para o sistema convencional, tendo uma eficiência de conversão de 52,07 % com uma velocidade razoável, tendo assim uma conversão de 29,43 % em 60 segundos.

6. BIBLIOGRAFIA

6 BIBLIOGRAFIA

1. RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. v. 13, p. 276-286, 2003.

2. JAKUBIAK, J. et al. Crosslinking photocopolymerization of acrylic acid (and N-vinylpyrrolidone) with triethylene glycol dimethacrylate initiated by camphorquinone/ethyl-4-dimethylaminobenzoate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. v. 38, p. 876-886, 2000.

3. LU, H; LOVELL, L.G; BOWMAN, C.N. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-Tg polymers from polymerizations performed at ambient conditions. *Macromolecules*. v. 34, p. 8021-8025, 2001.

4. YE Q. et al. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. *Journal of Biomaterial and Material Research. Part A*. v. 80, p. 342-350, 2007.

5. LANDUYT, K. L. M. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. v.28, p.3757-3785, 2007.

6. MOSZNER, N; SALZ, U; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review. *Dental Materials*. v.21, p.895-910, 2005.

7. MOSZNER, N; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. v.26, p.535-576, 2001.

8. VAZQUEZ, B; LEVENFELD, B; ROMAN, J. S. Role of amine Activators on the Curing Parameters, Properties and Toxicity of Acrylic Bone Cements. *Polymer International*. v. 46, p. 241-250, 1998.

9. ALBRECHT, W. N; STEPHENSON, R. L. Health hazards of tertiary amine catalysts. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*. v. 14, p. 209-219, 1988.

10. FOUSSIER, J.P; LALEVÉE, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Weinhein: Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA; 2012

11. FISCHER, J. P. et al. Photoinitiated polymerization of biomaterials. *Annual Review of Materials Research*. v.31, p. 171-181, 2001.

12. HARIKRISHNA, R. et al. Photopolymerization of bis-aromatic and alicyclic based solid urethane acrylate macromonomer in the presence of large excess of reactive diluents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 112, p. 805-813, 2013.

13. MORANCHO, J. M. et al. Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of bis-GMA/TEGDMA resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.95, p.513-522, 2008.

14. MIRVISH, S. S. Formation of N-Nitroso Compounds: Chemistry, Kinetics and in Vivo Occurrence. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v. 31, p. 325-351, 1975.

15. LIJINSKY, W. Reaction of Drugs with Nitrous Acid as a Source of Carcinogenic Nitrosamines. *Cancer Research*. v. 34, p. 255-258, 1974.

16. AKINTONWA, D. A. A. The Derivation of Nitrosamines from Some Therapeutic Amines in the Human Environment. *Ecotoxicology and Enverionmental Safety*. v. 9, p. 64-70, 1985.

17. KADMI, F. Y; FAVIER, L; WOLBERT, D. *N*-Nitrosamines, emerging desinfection by-products of health concern: an overview of occurrence, mechanisms of formation, control and analysis in water. *Water Sceince and Tecnology: Water Supply*. v. 15, p. 11-25, 2015.

18. WU, Q. et al. Determination of secondary and tertiary amines as N-nitrosamines precursors in drinking water system using ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*. v. 131, p. 736-741, 2015.

19. KRASNER, S.W. et al. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review. *Water Research*. v. 47, p. 4433-4450, 2013.

20. MORRISON, L.R. *Glycerol. In: Encyclopedia of Chemical Technology.* New York: Wiley, pp. 921-932, 1994.

21. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 45 de 03 de Novembro de 2010. Aditivos alimentares autorizados para o uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). Presidente: Dirceu Raposo de Mello. *Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/11707300474597459fc3df3fbc4c6735/Resolu%C3%A7%C3%A3o+da+Diretoria+Colegiada++RDC+n++45+de+03+de+novembro+de+2010.pdf?MOD=AJPERES>*. Acesso em: 23 jul 2015.

22. JACKOBSON, G; KATHAGEN, F. W; KLATT, M. *Glycerol. In: Ullmann´s encyclopedia of industrial chemistry*.Weinheim: VCH, p. 477-489, 1989.

23. MOTA, C. J .A; SILVA, C. X. A; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. v. 32, p.639-648, 2009.

24. O'NEIL, M. J. et al. The Merck Index, Merck & Co. Inc., 14th ed. New York: Rahway; 2006.

25. GOVINDARAJAN, C. et al. Myoinositol: A review of its use in patients with polycystic ovary syndrome. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. v. 4, p.137-155, 2015.

26. TURAN, G. A. et al. Myo-inositol is a promising treatment for the prevention of ovarian hiperstimulation syndrome (OHSS): an animal study. *Gynecologic Endocronology and Reproductive Medicine*. 2015.

27. CIANCI, A. et al. D-chiro-Inositol and alpha lipoic acid treatment of metabolic and menses disorders in women with PCOS. *Gynecological Endocronology*. 2015.

28. WARD, R. M; SWEELEY, J; LUGO, R. A. Inositol Analysis by HPLC and its stability in scavenged sample conditions. *Medicinal Chemistry*. v. 5, p.77-80, 2015.

29. HOWLETT, A; OHLSSON, A; PLAKKAL, N. Inositol in preterm infants at risk for or having respiratory distress syndrome (Review). *The Cochrane Collaboration*. John Wiley & Sons, Ltda. 2015.

30. WANG, M. et al. Maternal Consumption of Non-Staple Food in the First Trimester and Risk of Neural Tube Defects in Offspring. *Nutrients*. v. 7, p.3067-3077, 2015.

31. HATEKAYAMA, T; QUINN, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. New York: John Willey, p. 158, 1995.

32. WELLEN, R. M R; RABELLO. M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de Poliestireno. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*. v. 17, n. 2, p. 113-122, 2007.

33. SCURACCHIO, C. H; WAKI, D. A; BRETAS, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*. v. 16, n. 1, p. 46-52, 2006.

34. BLOM, H. et al. Detection of degradation of ABS materials via DSC. *Thermochimica Acta*. v. 442, p. 64-66, 2006.

35. GUO, R. et al. Synthesis and characterization of thermally rearranged(TR) polymers: effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR processand gas permeation properties. *Journal of Materials Chemistry A***.** n. 1, p.6063-6072, 2013.

36. SANTOS, W. N; SOUSA, J. A; GREGORIO JR, R. Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 32, p. 987-994, 2013.

37. MOLLOVA, A. et al. Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phasenucleating agent at rapid cooling. *European Polymer Journal*. v. 49, p. 1057-1065, 2013.

38. ICTAC Nomenclature of Thermal Analysis, 2006. Apud Ionashio, M.; Caires, F.J.; Gomes, D.J.C. Giolito: *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2° ed. p.14, 2014.

39. IONASHIO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. GIOLITO: *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2° ed. 2014.

40. WENDLANDT, W.W. *Thermal Analysis, In: Chemical Analysis*. 3. ed. New York: John Willey & Sons, p. 814, 1986.

41. CAVALHEIRO, E.T.G. et al. A influência de fatores experimentais de análises termogravimétricas. *Química Nova.* v. 18, p. 305-308, 1995.

42. BILAVONIC, D; STAROVETSKY, J.; ARMON, R. H. Cross-linking xanthan and other compounds with glycerol. *Food Hidrocolloids*. v. 44, p. 129-135, 2015.

43. NIAZI, M. B. K; BROEKHUIS, A. A. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. *European Polymer Journal*. v. 64, p. 229-243, 2015.

44. LÓPEZ, O.V. et al. Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties. *Carbohydrate Polymers*. v. 126, p. 83-90, 2015.

45. BROWN, M. E; GALLAGHER, P. K. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice*. Elsevier Science B.V. Amsterdam: 2003. v.1.

46. CANEVAROLO JUNIOR, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros***.** 1°ed. Artliber Editora. São Paulo. 2007

47. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* Tradução Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro 6°ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 2000

48. PFEIFER, C.S. et al. Bis-GMA co-polymerization: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dental Materials*. v. 25, p. 1136-1141, 2009.

49. XIAO, P. et al. Blue LED light-sensitive benzo pyrazolo (or imidazolo) isoquinolinone derivatives in high-perfomance photoinitiating systems for polymerization reactions. *Polymer Chemistry*. v. 53, p. 567-575, 2015.

50. ALBUQUERQUE, P. P. A. C. et al. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *Journal of Dentistry*. v. 41S, p. e67-e72, 2013.

51. SHIN, D. H; RAWLS, H. R. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dental Materials*. v. 25, p.1030-1038, 2009.

52. ALBUQUERQUE, P. P. A. C. et al. Degree of conversion, depth of cure, and color stability of experimental dental composite formulated with camphorquinone and phenanthreneqinone photoinitiators. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. v. 27, p. S49-S57, 2015.

53. XIAO, P. et al. Naphthalimide-Phthalimide Derivative Based Photoinitiating Systems for Polymerization Reactions under Blue Lights. *Polymer Chemistry*. v. 53, p. 665-674, 2015.

54. STANSBURY, J. W; DICKENS, S. H. Degree of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dental Materials*. v. 17, p.71-79, 2001.

55. ALBUQUERQUE, P. P. A. C. et al. Influence of viscosity and amine content on C=C conversion and color stability of experimental composites. *Dental Materials*. v. 31, p. e109-e115, 2015.

56. STANSBURY, J. W; DICKENS, S. H. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer*. v. 42, p.6363-6369, 2001.

57. FLOYD, C. J. E.; DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA and UDMA-based resin systems. *Polymer*. v. 22, p.1143-1149, 2006.

58. YE, Q. et al. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. v. 80A, p.342-350, 2006.

59. PODGÓRSKI, M. Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins. *Dental Materials*. v. 26, p.e188-e194, 2010.

60. ZHANG, J. et al. A Benzophenone-Naphthalimide derivative as versalite photoinitiator of polymerization under near UV and Visible lights. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. v. 53, p. 445-451, 2015.

61. ZHANG, J. et al. A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymers fabrication under household UV to LED bulbs. *Polymer Chemistry*. v. 6, p. 4995-5134, 2015.