



Otimização da Produção de Resinas à Base de Poli(metacrilato de metila) para Aplicações Odontológicas

Débora Vieira Way

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Abril de 2011

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(METACRILATO DE METILA) PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

Débora Vieira Way

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Prof^a Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Dra. Fátima Brandão

Jorge Guimarães França dos Santos Júnior, M.Sc.

Orientado por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Abril de 2011

Way, Débora Vieira.

Otimização da produção de resinas à base de poli(metacrilato de metila) para aplicações odontológicas / Débora Vieira Way. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

viii, 65 p., il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto e Márcio Nele de Souza

1. Poli(metacrilato de metila). 2. Fissura Labiopalatal. 3. Polimerização. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Márcio Nele de Souza e José Carlos Costa da Silva Pinto. I. Otimização da produção de resinas à base de poli(metacrilato de metila) para aplicações odontológicas.

“Este não é o fim.
Não é nem mesmo o princípio do fim.
Mas é o fim do princípio.”

Winston Churchill

Agradecimentos

A meus pais, que amo mais que tudo, pela enorme dedicação e amor, pela compreensão e apoio incondicionais.

A meu irmão “favorito”, que durante os momentos mais difíceis do curso sentava ao meu lado para me fazer carinho e companhia.

A meus grandes amigos Tina e Fred, meus companheiros há mais de 10 anos, pela amizade e por todos os momentos que passamos e ainda passaremos juntos.

Ao Jorge, que me recebeu de braços abertos no LMSCP e só me fez querer aprender cada vez mais. Sua ajuda e, mais do que tudo, sua amizade foi muito importante para mim.

À Luciana, que com seu jeitinho doce e tranquilo também muito me auxiliou desde o primeiro dia de laboratório.

Ao “Tio” Zé por todo o carinho, orientação, apoio e também por ser aquele em que me espelho como profissional de Engenharia Química.

Ao Prof. Márcio Nele por não hesitar quando pedi que fosse um dos meus orientadores.

Ao Matheus, pela enorme boa vontade em me ensinar um pouquinho de programação.

À Marina e ao Caio pelas incontáveis dúvidas que me tiraram.

Aos profissionais do Hospital Nossa Senhora do Loreto pela cooperação e boa vontade.

A todo o pessoal do LMSCP pela boa convivência e colaboração.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com esse projeto final.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(METACRILATO DE METILA) PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

Débora Vieira Way

Abril, 2011

Orientadores: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, DSc.

Prof. Márcio Nele de Souza, DSc.

O Poli(metacrilato de metila) – PMMA – é o polímero mais aplicado na área médica. Este trabalho destaca principalmente aplicações odontológicas e, em especial, a utilização do PMMA na produção de aparelhos (chamados placas palatinas pré-moldadas) para bebês recém-nascidos com fissura labiopalatal.

A observação de que não há registros na literatura de como as características físicas e/ou químicas dos polímeros utilizados influenciam a manipulação e o desempenho das resinas ao longo da modelagem de placas palatinas, combinada à informação fornecida por profissionais do Hospital Nossa Senhora do Loreto de que em muitos casos até mesmo resinas da mesma marca apresentam comportamentos diferentes a ponto de algumas terem que ser descartadas, inspirou a realização de um estudo mais aprofundado desses materiais.

Foi desenvolvido então um trabalho em conjunto com o Hospital Loreto, que mantém uma unidade responsável pela confecção dessas placas palatinas, para que fossem identificados os pontos a serem melhorados nas resinas comerciais utilizadas.

Dessa forma, várias resinas à base de PMMA foram produzidas para o preparo de diferentes amostras que foram então enviadas para testes realizados pelos técnicos de prótese dentária do Hospital Loreto.

Os resultados dos testes forneceram uma enorme quantidade de informações que indicam, por exemplo, que a característica física mais importante desses materiais para a aplicação desejada é o tamanho das partículas.

Índice

Capítulo I – Introdução	1
1.1. Introdução	1
1.2. Motivação	2
1.3. Objetivo	2
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	3
2.1. Biomateriais e Polímeros	3
2.2.1. Classificação quanto ao tipo de polimerização	3
2.2.2. Classificação quanto à estrutura	4
2.1.3. Classificação quanto à forma como reagem à temperatura	6
2.1.4. Classificação quanto à composição	6
2.2. O Poli(metacrilato de metila) – PMMA	6
2.3. Reação de Polimerização do MMA	7
2.3.1. Polimerização em suspensão	8
2.3.2. Polimerização em emulsão	10
2.4. Efeitos Gel e Vítreo	11
2.5. Fissura Labiopalatal	12
2.6. Produção de Placas Palatinas	12
2.7. Considerações Finais	13
Capítulo III – Materiais e Métodos	14
3.1. Unidade Experimental	14
3.2. Materiais e Equipamentos	15
3.2.1. Equipamentos e acessórios	15
3.2.2. Reagentes	17
3.3. Procedimentos Analíticos	18
3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	18
3.3.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	19
3.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	20
3.3.4. Distribuição de Tamanhos de Partícula	20
3.4. Testes Realizados no Hospital Nossa Senhora do Loreto	21

Capítulo IV – Resultados e Discussão	22
4.1. Reações de Polimerização Iniciais	22
4.1.1. Planejamento Experimental	23
4.1.2. Resultados do Hospital Nossa Senhora do Loreto	25
4.2. Segunda Sequência de Reações de Polimerização	27
4.2.1. Resultados do Hospital Nossa Senhora do Loreto	29
4.3. Testes com Resinas Comerciais	31
4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	31
4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	32
4.3.3. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	33
4.3.4. Distribuição de Tamanhos de Partícula	33
4.4. Terceira Sequência de Reações de Polimerização	34
4.4.1. Resultados do Hospital Nossa Senhora do Loreto	38
4.5. Comentários Finais	39
Capítulo V – Conclusões e Sugestões	40
Capítulo VI – Referências Bibliográficas	41
Apêndice A – Formulário de Desempenho	45
A.1. Formulário de Desempenho para o Hospital Nossa Senhora do Loreto	45
Apêndice B – Resultados das Amostras de 1 a 29 e Reações de 1 a 18	46
B.1. Resultados das Análises de GPC	46
B.2. Fotografias Tiradas com Auxílio de um Microscópio Óptico	52
B.3. Resultados de Distribuição de Tamanhos de Partícula	55
Apêndice C – Resultados da Resinas Comerciais	59
C.1. Gráficos de Distribuição de Tamanhos de Partícula (DTP)	59
C.2. Gráficos das Análises de GPC	59
C.3. Gráficos da Análises de DSC	61
C.4. Espectros de RMN	63

Índice de Siglas

<i>Sigla</i>	<i>Significado</i>
AA	Ácido acrílico
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
AL	Amarelo leitoso
BL	Branco leitoso
BPO	Peróxido de benzoíla
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTP	Distribuição de tamanhos de partícula
EGDM	Dimetacrilato de etilenoglicol
GPC	Cromatografia de permeação em gel
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
ML	Muito longo
MMA	Metacrilato de metila
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PSDA	Particle Size Diameter Analyser®
PVA	Poli(álcool vinílico)
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEC	Size-exclusion chromatography
SLS	Lauril sulfato de sódio
T	Transparente
t_0	Tempo de espera para iniciar modelagem
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
TA	Transparente amarelado
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
T_m	Temperatura de fusão cristalina
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
V_p	Velocidade de polimerização

Capítulo I

Introdução

1.1. Introdução

Desde os primórdios, a evolução do homem está intimamente ligada à capacidade de identificar materiais adequados para transformar idéias e sonhos em realidade. Por conta disso, é fácil observar avanços tecnológicos nas mais diversas áreas, como alimentação, transporte e saúde. Nos últimos tempos, grande parte desse desenvolvimento se deve ao descobrimento e desenvolvimento dos polímeros (HAGE, 1998).

Desde a Segunda Guerra Mundial, a indústria de plásticos vem crescendo rapidamente em todo o mundo (ROSEN, 1982). Com o desenvolvimento desses materiais, eles passaram a ser utilizados para as mais inúmeras aplicações.

Em 1927, Otto Rohm desenvolveu e iniciou a produção do poli(metacrilato de metila) - PMMA - na Alemanha (VALLIM, 2007) . Em 1936, o PMMA começou a ser comercializado e desde então vem ganhando um espaço cada vez maior especialmente na área médica (HAGE, 1998). Já em 1940, começou a ser estudado o uso de monômeros à base de metacrilato para materiais dentários (GHAEMY *et al.*, 2008). Hoje em dia, a utilização de acrilatos e metacrilatos vem crescendo, principalmente na área odontológica, devido à substituição progressiva dos materiais preparados à base de mercúrio, como o amálgama (ALMEIDA, 2008).

O PMMA, além de ser muito aplicado como cimento ósseo, é também utilizado para fabricação de lentes de contato, dentes, bombas de sangue, próteses oculares e aparelhos dentários (SANTOS, 2007, HOLMES *et al.*, 2008). Na odontologia o PMMA é utilizado para a confecção de placas palatinas pré-moldadas, para o tratamento da fissura labiopalatal. O Hospital Nossa Senhora do Loreto, situado na Ilha do Governador, é referência no Rio de Janeiro para o tratamento dessa anomalia e realiza inúmeras cirurgias de correção por ano.

Nesse contexto, uma vez que esse trabalho trata de aplicações odontológicas do PMMA, formou-se uma parceria entre o Hospital Nossa Senhora do Loreto e o

Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP/COPPE/UFRJ) para o desenvolvimento e otimização da produção das resinas utilizadas para a confecção das placas palatinas. O objetivo de longo prazo perseguido é o desenvolvimento de um processo que permite a produção de PMMA a baixos custos para aplicações relacionadas ao tratamento da fenda labiopalatal.

1.2. Motivação

Um dos principais problemas levantados por profissionais da área odontológica que trabalham com a modelagem de aparelhos dentários e placas palatinas é que existem inúmeras marcas diferentes de materiais disponíveis no mercado para esse fim, mas que frequentemente não apresentam desempenhos satisfatórios. Além disso, uma das principais reclamações é de que há casos em que lotes diferentes de resinas de uma mesma marca apresentam comportamentos tão diferenciados que se torna impossível trabalhar com esses lotes, sendo necessário descartá-los. Portanto, parece haver variabilidade excessiva das propriedades dos materiais fornecidos comercialmente.

Não há registros na literatura sobre como a alteração nas propriedades dos polímeros influencia a manipulação e o desempenho desses materiais durante a produção de placas palatinas. Perguntas simples a respeito de qual distribuição de massa molar ou qual distribuição de tamanhos de partículas seria ideal para trabalhar com a moldagem de uma placa palatina não foram ainda respondidas nem relatadas. Este trabalho busca responder algumas dessas perguntas, para que o comportamento das resinas durante o trabalho dos técnicos de prótese dentária possa ser mais bem compreendido e para que então possam ser realizadas melhorias nesses materiais, aprimorando assim suas características.

1.3. Objetivo

Estudar e compreender o efeito que alterações nas propriedades de resinas à base de PMMA causam no aspecto final e no comportamento da reação durante a moldagem de placas palatinas pré-moldadas no ambiente ambulatorial.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

2.1. Biomateriais e Polímeros

Biomateriais podem ser definidos, como materiais capazes de coexistir com um sistema biológico sem apresentar atividade carcinogênica, mutagênica, alergênica ou tóxica, além de não apresentar falhas mecânicas durante o uso (SANTOS, 2007). Os biomateriais podem ser metais, materiais cerâmicos, compósitos, materiais naturais ou polímeros e são utilizados com o objetivo de tratar ou repor um órgão, tecido ou função do organismo (WILLIAMS, 2009).

Polímeros são macromoléculas formadas pela reação de moléculas menores chamadas monômeros. As reações que dão origem à macromolécula são chamadas reações de polimerização (ROSEN, 1982). As unidades fundamentais que constituem as cadeias poliméricas são chamadas de meros.

Hoje em dia, os polímeros vêm sendo cada vez mais utilizados na área médica para as mais inúmeras aplicações. Isso se deve ao fato de que outros biomateriais também largamente utilizados, como metais e materiais cerâmicos, apresentam algumas desvantagens comparativas. Os metais, por exemplo, são bastante suscetíveis à corrosão. Os materiais cerâmicos, por sua vez, possuem menor resistência mecânica, quando comparados aos materiais poliméricos (SANTOS, 2007).

2.1.1. Classificação quanto ao tipo de polimerização

As reações de polimerização podem ser de poliadição ou policondensação. Polímeros de condensação são aqueles obtidos através de reações entre monômeros polifuncionais (diácidos, diaminas, diálcoois) e cuja reação quase sempre elimina uma molécula pequena como H_2O , HCl ou NH_3 (MANO, 1985). Já na poliadição, os monômeros utilizados são insaturados e não ocorre eliminação de nenhuma molécula durante a reação. A poliadição também é conhecida como polimerização em cadeia por causa do mecanismo da reação (FOGLER, 2002), que requer a presença de um iniciador

para começar e pode ser dividida, de uma forma geral, em três fases: iniciação, propagação e terminação (MANO, 1985). A polimerização em cadeia pode ser via radicais livres, catiônica ou aniônica, de acordo com a espécie reativa utilizada para iniciar o crescimento das cadeias (ODIAN, 2004). A Figura 1 ilustra o mecanismo de poliadição por via radicalar. No caso do PMMA, foco principal desse trabalho, o mecanismo de reação usado comercialmente é o mecanismo de radicais livres.

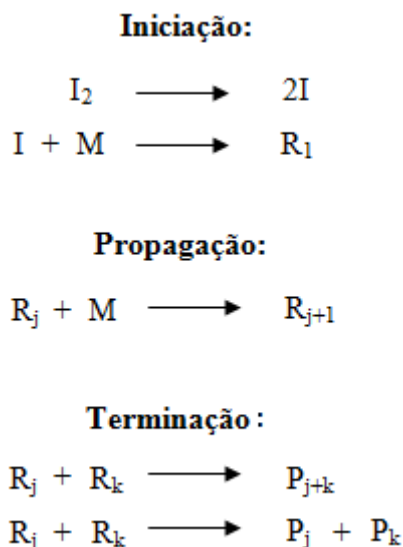


Figura 1: Mecanismo de reação da poliadição via radicais livres (adaptado de FOGLER, 2002). (I_2 é o iniciador; I é o radical primário; M é o monômero; R é uma cadeia em crescimento; P é uma cadeia polimérica inativa).

O iniciador (I_2) é decomposto em radicais livres quando submetido a temperaturas elevadas, exposto à luz ultravioleta, exposto a radiações gama ou ainda na presença de algum agente químico ativador (MANO, 1985). De uma forma geral, os peróxidos são os iniciadores mais utilizados comercialmente na polimerização em cadeia. O peróxido de lauroíla (JAHANZAD et al., 2004, DAVIS, 2004) e o peróxido de benzoíla (KALFAS et al., 1993, SANTOS, 2007) são os mais comumente citados na literatura. Os azocompostos são também muito utilizados nos estudos de laboratório.

2.1.2. Classificação quanto à estrutura

Com relação à estrutura dos materiais poliméricos, deve-se fazer a distinção entre cadeias lineares, ramificadas e reticuladas. Os polímeros lineares são aqueles cujas

moléculas de monômero se ligam de forma sequencial (MANO, 1985), como indicado na Figura 2.

Já os polímeros ramificados se caracterizam por apresentarem cadeias com mais de dois elementos terminais. Dessa forma, ramos laterais podem surgir no meio da cadeia polimérica, como indicado na Figura 3. É importante ressaltar que um monômero ramificado pode não dar origem a um polímero ramificado. Para ser classificado dessa maneira, a ramificação na cadeia polimérica deve ser composta por mais de uma molécula de monômero (ODIAN, 2004).

Os polímeros reticulados, por sua vez, são aqueles em que uma cadeia se liga à outra, formando uma ligação cruzada, como mostrado na Figura 4. Para ser considerada uma reticulação, a ligação entre as cadeias do polímero não pode ocorrer entre os extremos das cadeias (ODIAN, 2004), pois gerariam estruturas lineares ou ramificadas.

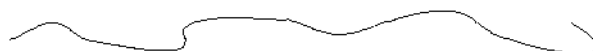


Figura 2: Representação de um polímero linear (adaptado de MANO,1985).



Figura 3: Representação de um polímero ramificado (adaptado de MANO,1985).

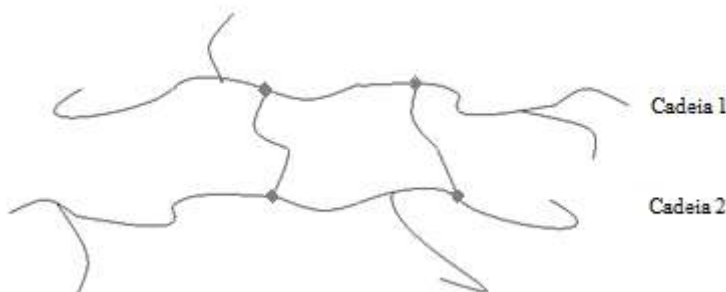


Figura 4: Representação de um polímero reticulado (adaptado de MANO,1985).

2.1.3. Classificação quanto à forma como reagem à temperatura

Os polímeros podem ser ainda classificados como termoplásticos ou termorrígidos, de acordo com seu comportamento em relação ao aumento ou diminuição da temperatura. Os termoplásticos são os materiais poliméricos que podem ser reprocessados, uma vez que, quando submetidos a temperaturas mais elevadas, se fundem e podem ser moldados (MANO, 1985). Os materiais termorrígidos, entretanto, caracterizam-se pela presença de ligações cruzadas, que unem as cadeias de tal forma que não permitem que o material se funda nem que possa ser novamente processado.

2.1.4. Classificação quanto à composição

Quando as reações de polimerização, sejam elas de adição ou condensação, dão origem a um polímero que contém apenas um tipo de unidade repetitiva (mero), esse material é classificado como homopolímero (FOGLER, 2002). Entretanto, quando a produto final é constituído por meros diferentes, provenientes de dois ou mais tipos de monômeros, o material resultante é chamado de copolímero (FOGLER, 2002).

2.2. O Poli(metacrilato de metila) - PMMA

Dentre o grupo extenso de materiais poliméricos, o poli(metacrilato de metila) pode ser destacado por suas excelentes propriedades mecânicas e ópticas. A sua fácil manipulação e processamento, associados à boa biocompatibilidade, fazem com que o PMMA seja o polímero mais utilizado na área médica (SANTOS, 2007).

O PMMA é um polímero termoplástico, obtido através da reação de adição via radicais livres do metacrilato de metila (MMA), seu monômero. Assim como observado com outros polímeros, pequenas alterações na forma de produção e/ou processamento do PMMA podem modificar bastante as propriedades e características finais do polímero, permitindo que ele possa ser utilizado em aplicações muito distintas, que incluem desde a produção de chapas acrílicas e sua utilização na construção civil até sua utilização na odontologia (ABIQUIM, 2008).

2.3. Reação de Polimerização do MMA

O metacrilato de metila é um líquido incolor de odor característico (conhecido como cheiro de dentista). Cerca de 90% do volume total produzido de monômeros da classe dos metacrilatos é de MMA (SANTOS, 2007). Quando polimerizado, o MMA dá origem ao PMMA. De acordo com os anuários da ABIQUIM dos últimos seis anos, cerca de 3 a 4% de todo o metacrilato de metila produzido no Brasil se destina a aplicações odontológicas. Dessa forma, considerando que a produção de MMA no ano de 2007 foi pouco maior que 33 mil toneladas (ABIQUIM, 2008), cerca de pelo menos 1000 toneladas desse monômero foram utilizadas na produção de resinas dentárias.

Devido ao tipo de estrutura do MMA, mostrada na Figura 5, a polimerização se dá via radicais livres.

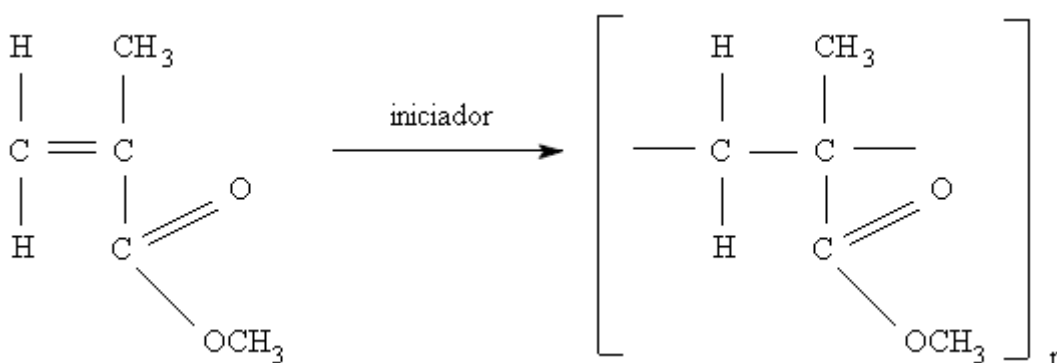


Figura 5: Ilustração esquemática da reação de polimerização do MMA (adaptado de MANO, 1985).

São muitas as técnicas que podem ser usadas para produzir o PMMA: polimerização em massa, em suspensão, em emulsão ou em solução (ODIAN, 2004). Cada uma dessas técnicas possui vantagens e desvantagens relativas, permitindo obter polímeros finais com características diferentes.

A polimerização em massa ocorre apenas na presença do monômero e, se necessário, de um iniciador ou de um conjunto iniciador/ativador. Dessa forma, não é utilizado nenhum tipo de solvente ou diluente (BRAUN, 2005). A técnica é vantajosa porque fornece um produto muito puro, além de ser ambientalmente interessante por não utilizar solventes, que precisariam ser removidos e reciclados após a reação. Em contrapartida, o fato de nenhum solvente/diluente estar presente no reator dificulta

muito a troca de calor, uma vez que, à medida que a polimerização ocorre, a viscosidade do meio pode aumentar muito.

Para contornar o problema da dificuldade de troca térmica, foram desenvolvidas técnicas que fazem uso de um diluente ou solvente, que têm como principal função diminuir a viscosidade do meio. Na polimerização em solução, tanto o monômero quanto o polímero são solúveis no solvente escolhido para a reação. Dessa forma, a reação é conduzida em meio homogêneo, na presença de uma fase única.

A polimerização em suspensão se diferencia da polimerização em solução pelo fato de o monômero e o polímero não serem solúveis no diluente. De maneira geral, a água é escolhida como diluente, uma vez que, além de não agredir o meio ambiente, pode ser facilmente manipulada e separada do produto ao final da reação, além de apresentar baixo custo. O polímero final é obtido na forma de pequenas esferas de 1-5000 μm (JAHANZAD et al. 2004).

A polimerização em emulsão produz partículas esféricas, assim como o processo em suspensão, mas a principal diferença diz respeito ao tamanho final das partículas, que fica na faixa entre 50 e 500 nm tipicamente (BESTETI, 2009). Essa diminuição ocorre devido à combinação de um agente surfactante, ou sabão, com a agitação vigorosa do meio de reação.

Nas próximas seções será feita uma descrição mais detalhada das polimerizações em suspensão e em emulsão, uma vez que estas foram as técnicas utilizadas para o preparo das amostras de PMMA utilizadas nos testes efetuados no presente trabalho.

2.3.1. Polimerização em Suspensão

Na polimerização em suspensão, inicialmente é adicionada ao reator a solução (geralmente aquosa) do agente de suspensão ou estabilizante. Em seguida, essa solução é aquecida até a temperatura de reação, o iniciador é dissolvido no monômero e a solução de monômero e iniciador é adicionada ao reator, dando início à polimerização.

O agente de suspensão diminui a tensão interfacial entre a água e o monômero, estabilizando as gotas do material orgânico. Além disso, as moléculas do estabilizante são adsorvidas sobre as gotas de monômero, formando uma espécie de película protetora e evitando a coalescência (MACHADO *et al.*, 2007). Cada gota funciona como um mini-reator de polimerização em massa, uma vez que dentro de cada uma

delas estão presentes monômero e iniciador (KALFAS *et al.*, 1993). Dessa maneira, é possível obter as partículas finais na forma de esferas perfeitas.

A distribuição de tamanhos de partícula obtida ao final da reação é resultado dos fenômenos de quebra e coalescência das gotas, que ocorrem dentro do reator durante a polimerização. O agente de suspensão previne tanto a quebra quanto a coalescência das gotas, enquanto a agitação mecânica promove a quebra em tamanhos menores e previne o crescimento do tamanho das gotas. Por conta desse mecanismo, o tamanho das gotas é controlado pela combinação entre a concentração da solução de estabilizante e pela velocidade de agitação (MACHADO *et al.*, 2007), que definem o tamanho das pérolas obtidas ao final da reação. O tamanho das partículas também é influenciado pela forma do impelidor, pela fração volumétrica da fase monomérica, pela temperatura da reação, pela concentração do iniciador e pela massa molar e grau de hidrólise do estabilizante (MACHADO *et al.*, 2007, MELO, 2009), pois essas variáveis afetam o comportamento fluidodinâmico do meio e as propriedades do meio reacional, como a viscosidade e a tensão superficial.

Para dar início à polimerização, o reator precisa ser aquecido até a temperatura característica de decomposição do iniciador escolhido. O peróxido de benzoíla (BPO) é um dos iniciadores mais citados na literatura e usados comercialmente, sendo utilizado nas reações conduzidas no LMSCP/COPPE. A decomposição do BPO é ilustrada na Figura 6.

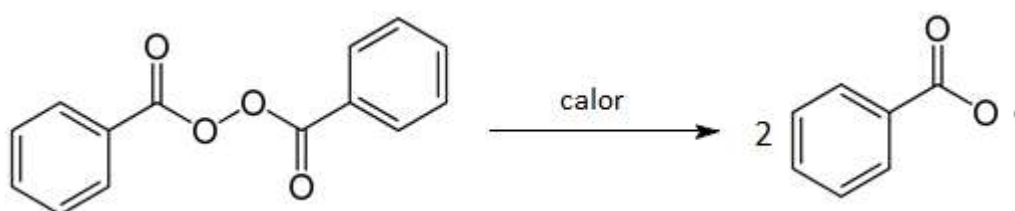


Figura 6: Decomposição do BPO em radicais livres (adaptado de MANO, 1985).

São também exemplos de iniciadores radicalares o peróxido de lauroíla, o persulfato de potássio, o azobis(isobutironitrila), o peróxido de acetila, o peroxicarbonato de diisopropila e o peróxido de terc-butila (MACHADO *et al.*, 2007). A temperatura da reação é determinada de acordo com a escolha do iniciador, uma vez que é necessário conhecer seu tempo de meia-vida e este varia com a temperatura. O tempo de meia-vida do iniciador é o tempo necessário para que a concentração do

iniciador caia à metade do valor original. A Tabela 1 ilustra como o tempo de meia-vida depende da temperatura para alguns iniciadores.

Tabela 1: Relação entre alguns iniciadores, temperaturas de decomposição e tempos de meia-vida (adaptado de DAVIS, 2004).

<i>Iniciadores</i>	<i>T(°C)</i>	<i>T_{1/2}(h)</i>
Peróxido de Benzoíla	60	96,27
	78	8,37
	100	0,39
Peróxido de Lauroíla	40	392,94
	60	20,93
	85	0,51
Persulfato de Potássio	80	2,79
	60	60,17
	80	2,09

Os agentes de suspensão mais usados são polímeros naturais ou sintéticos solúveis em água, pós orgânicos finamente divididos ou ainda uma mistura desses materiais (MELO, 2009). Alguns exemplos de estabilizantes são o poli(álcool vinílico) – PVA –, a gelatina, o poli(ácido acrílico) e o fosfato de cálcio tribásico (MACHADO *et al.*, 2007, KALFAS *et al.*, 1993, SANTOS, 2007).

2.3.2. Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão foi utilizada pela primeira vez durante a Segunda Guerra Mundial para produção de borracha sintética (ODIAN, 2004). Desde então, o processo vem sendo utilizado para obter diversos polímeros, com as mais variadas aplicações. Na polimerização em emulsão estão presentes, assim como na polimerização em suspensão, monômero, meio dispersante (geralmente a água) e iniciador. Entretanto, esse iniciador deve ser solúvel no meio dispersante, não no monômero, como na polimerização em suspensão. Além disso, também é utilizado um surfactante, que deve ser solúvel na água (BRAUN *et al.*, 2005). A grande diferença entre as duas técnicas,

entretanto, diz respeito ao tamanho das partículas obtidas, que na emulsão fica na faixa compreendida entre 50-500 nm (BESTETI, 2009).

A diminuição no tamanho característico das partículas, com relação à polimerização em suspensão, é resultado da adição do emulsificante. O emulsificante forma micelas no meio aquoso e se adsorve sobre as gotas de monômero e partículas de polímero formadas, estabilizando-as. Como o iniciador é solúvel na água, os radicais formados são capturados pelas micelas e partículas de polímero, por causa da área específica muito maior das pequenas partículas. É dentro das micelas e partículas de polímero formadas que ocorre a polimerização (BESTETI, 2009).

Assim como na polimerização em suspensão, em que a concentração do estabilizante é um dos fatores que determinam o tamanho das partículas, o emulsificante representa papel semelhante na polimerização em emulsão. Os surfactantes ou sabões são moléculas anfóteras que apresentam segmentos moleculares hidrofóbicos e hidrofílicos. Alguns emulsificantes comumente utilizados são o lauril sulfato de sódio, o dodecil benzeno de sódio e o dodecil sulfato de sódio (BESTETI, 2009).

2.4. Efeitos Gel e Vítreo

Os efeitos gel e vítreo são fenômenos cinéticos causados pelo aumento da viscosidade do meio durante a polimerização (MACHADO *et al.*, 2007). O efeito gel é caracterizado pela diminuição da velocidade de terminação. Isso ocorre porque, com o aumento da viscosidade, a difusão das cadeias grandes é muito dificultada, impedindo a livre movimentação das cadeias (MELO, 2009). Isso ocasiona aumento da concentração das cadeias vivas em crescimento e a auto-aceleração da reação, que pode levar até à explosão do reator. Como a reação é fortemente exotérmica, a polimerização deve ser cuidadosamente controlada (SANTOS, 2007). O mecanismo de auto-aceleração pode ser compreendido em termos do aumento das taxas de produção de polímero quando a concentração (e, portanto, a viscosidade) aumenta. Logo, o aumento da concentração resulta na produção mais rápida de mais polímero.

O efeito vítreo, por sua vez, é caracterizado pela diminuição da constante cinética de propagação (MACHADO *et al.*, 2007). O efeito vítreo também é resultado do aumento da viscosidade e, portanto do aumento da concentração de polímero, surgindo tipicamente quando a conversão ultrapassa 90%. O efeito vítreo impede que a conversão da reação de polimerização seja completa, uma vez que nesse estágio a

viscosidade do meio é tão alta que impede a movimentação até mesmo das moléculas de monômero restantes no meio (SANTOS, 2007). Por isso, há sempre a preocupação com a remoção de monômero residual, quando se produz material polimérico para as aplicações biomédicas.

2.5. Fissura Labiopalatal

A fissura labiopalatal, também conhecida como lábio leporino, é uma malformação congênita que gera problemas de ordem funcional, emocional, nutricional e estética (SILVA *et al.*, 2008). A criança que nasce com a fissura possui uma fenda, ocasionada por uma alteração na fusão dos processos maxilar e médio-nasal (MARTÍ *et al.*, 2006), que permite a passagem do alimento para o nariz e ouvidos, o que pode causar otites e pneumonias. Para contornar esse problema, em alguns casos, enquanto o bebê não pode ser submetido às cirurgias de correção, é confeccionada uma placa palatina (NOIRRIT-ESCLASSAN *et al.*, 2005). A placa tem o aspecto de um aparelho móvel (muito utilizado por adolescentes para correção dos dentes) e impede a passagem do alimento pela fenda, além de fornecer um apoio contra o qual o bebê pode pressionar o bico do seio materno com a língua durante a sucção (SILVA *et al.*, 2005).

São referência no tratamento e acompanhamento da fissura labiopalatal o Hospital Nossa Senhora do Loreto, o Hospital de Reabilitação de Anomalias Craniofaciais HRAC/USP (CENTRINHO) e o Centro de Atendimento Integral ao Fissurado Labiopalatal. Além dessas instituições, há ainda uma ONG chamada Operação Sorriso, que oferece cirurgias gratuitas, feitas por médicos voluntários. A ONG Operação Sorriso está presente em 10 estados brasileiros e já recebeu reconhecimento internacional especial do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) em 2007.

2.6. Produção de Placas Palatinas

O material utilizado na odontologia para a confecção de placas palatinas é comercializado na forma de kits, contendo uma parte líquida e outra sólida. Na fração líquida está contido o monômero, um agente reticulante e a amina responsável pela decomposição a frio do iniciador. O iniciador, por sua vez, está presente na parte sólida do kit, juntamente com o polímero em pó (MORAIS *et al.*, 2007). A presença do pó é

necessária para permitir que a reação ocorra mais rapidamente e também para que a modelagem do material seja facilitada, uma vez que o polímero já formado é dissolvido pelo monômero, aumentando rapidamente a viscosidade do meio e promovendo assim o efeito gel.

Dessa forma, quando o técnico deseja modelar uma placa, basta misturar a parte líquida com a parte sólida para que a reação tenha início. Essa mistura é feita quase sempre sem a preocupação de fazer pesagem precisa do material. De uma maneira geral, essas placas devem ser modeladas tão rapidamente quanto possível, uma vez que os bebês ficam aguardando a entrega da placa para que ela seja imediatamente colocada. Por conta disso, a pesagem do material e o controle detalhado da operação poderia tornar o processo mais lento, prejudicando os atendimentos. Apesar disso, é certo que a falta de controle preciso das proporções relativas e das temperaturas de operação introduzem perturbações significativas no processo, explicando ao menos em parte a variabilidade de desempenho reportado em campo.

Há no mercado inúmeras marcas diferentes de resinas odontológicas comerciais. Alguns exemplos de fornecedores no Brasil são: VIPI, Artigos Odontológicos Clássico, Resinor e Dentsply.

2.7. Considerações Finais

Este trabalho busca, portanto, compreender os efeitos de alterações nas propriedades de resinas à base de PMMA no comportamento da reação de polimerização durante a modelagem de placas palatinas pré-moldadas.

Com esse objetivo, foram realizados diversos testes que serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

Capítulo III

Materiais e Métodos

3.1. Unidade Experimental

As reações de polimerização foram realizadas no equipamento apresentado na Figura 7.



Figura 7: Foto do reator utilizado para produção do PMMA.

O reator se encontra assentado sobre um suporte de madeira, para a fixação e redução da vibração. Os componentes desse sistema experimental são descritos mais detalhadamente a seguir:

- Reator de polimerização de 1,0 L de borossilicato encamisado (FGG Equipamentos Científicos, LTDA, São Paulo, Brasil) com tampa de aço inox fixada ao reator por meio de um anel de aço;
- Banho termostático (Haake, modelo C35P, EUA) com controle de temperatura e bomba de recirculação, que é utilizado para controlar a temperatura do reator durante a polimerização;

- Banho termostático (Nova Ética, modelo 521/2D) com controle de temperatura e bomba de recirculação, que é acoplado a um condensador com o objetivo de impedir a perda de monômero por evaporação;
- Agitador mecânico (IKA, modelo Eurostar Power Control, Alemanha) com velocidade de agitação controlável e programável;
- Impelidor de 5 pás, como mostrado na Figura 8;
- Impelidor de 6 pás inclinadas, como mostrado na Figura 9.



Figura 8: Fotografia do impelidor de 5 pás utilizado em algumas reações de polimerização.



Figura 9: Fotografia do impelidor de 6 pás inclinadas utilizado em algumas reações de polimerização.

3.2. Materiais e Equipamentos

3.2.1. Equipamentos e Acessórios

Além do reator, também foram utilizados outros equipamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Esses equipamentos e seus acessórios são descritos a seguir:

- Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizada para preparar as soluções do agente de suspensão para cada reação;
- Balança analítica com capacidade para pesar materiais de 100 mg até 210 g (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, modelo U210A), utilizada para pesagem de reagentes e produtos reacionais;
- Balança analítica com capacidade para pesar materiais de 0,5 g até 3100 g (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, modelo 3102), utilizada para pesagem de reagentes e produtos reacionais;
- Estufa com recirculação de ar (QUIMIS, Brasil), utilizada para secagem das amostras;
- Bomba de vácuo (QUIMIS, modelo Q355D2, Brasil) e todo aparato necessário para seu funcionamento (kitassato, funil de Büchner), utilizada para lavagem e filtração das amostras;
- Papel de filtro (Qualy, com tamanho de poro médio de 14 μm) usado na filtração com a bomba de vácuo;
- Agitador e jogo de peneiras (ATM Corporation Sonic Sifter, modelo L3P), usados para separar o material nas faixas de tamanhos de partícula desejadas;
- Jogo Bomba peristáltica (ProMinent Brasil LTDA, Tipo Gala), usada para adição de reagente ao longo da reação de forma controlada;
- Bécheres com capacidades variando entre 50-500 mL, utilizados para preparo de soluções, e pesagem de reagentes;
- Estereomicroscópio binocular (NIKON SMZ 800), utilizado para visualizar a forma das partículas obtidas;
- Cromatógrafo (Viscotek, modelo VE2001 GPC Solvent/Sample Module, com 4 colunas Phenomenex, com géis de porosidade 500, 10^3 , 10^5 e 10^6 Å e detector refratométrico Viscotec, modelo VE3580), utilizado para determinação das massas molares das partículas obtidas. O equipamento foi calibrado com padrões de poli(estireno) com massas molares na faixa de 2340- $1,86 \times 10^6$ Da;
- Calorímetro diferencial de varredura (Perkin Elmer, modelo DSC7), utilizado para determinação das temperaturas de transição vítrea das amostras;
- Espectrômetro (Varian Analytical Instruments, modelo DX300) para análise de composição por RMN de ^{13}C dos materiais.

3.2.2. Reagentes

Complementando a lista de materiais, são listados a seguir os reagentes utilizados:

- Metacrilato de Metila (MMA) – Vetec, pureza mínima de 99,9%, estabilizado – Utilizado como principal monômero das reações;
- Ácido Acrílico (AA) – Vetec, pureza mínima de 99,9%, estabilizado – Utilizado como comonômero em uma das reações;
- Estireno – Nitriflex Resinas S/A, pureza mínima de 99,9%, estabilizado – Utilizado como comonômero de uma das reações;
- Acetato de Vinila – Vetec, pureza mínima de 99,9%, estabilizado com hidroquinona (14-17ppm) – Utilizado como comonômero de uma das reações;
- Poli(álcool vinílico) (PVA) – VETEC Química Fina (São Paulo, Brasil); grau de hidrólise 86.5-89,5% e Mw de 78.000 g/mol- Utilizado como agente de suspensão em algumas das reações realizadas;
- Poli(ácido acrílico) (PAA) – Solução 15% em água, Mw de 40.000 Da e viscosidade 30.000 cP.s a 25 °C – Utilizado como agente de suspensão em algumas reações realizadas;
- Dimetacrilato de etilenoligol (EGDM) – Utilizado como agente reticulante. Foi fornecido pela Denstsply com 99,9% de pureza;
- Amido de milho (Maizena) – Unilever (São Paulo, Brasil) – Utilizado como agente de suspensão;
- Peróxido de Benzoíla (BPO) – Vetec, contendo 35% de água co-cristalizada – Utilizado como iniciador;
- N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) – Aldrich, pureza 99% – Utilizado para ativar o iniciador a frio;
- Bicarbonato de sódio - Proquimios, pureza 97% - Utilizado com tampão na polimerização em emulsão;
- Persulfato de potássio – Merck Indústrias Químicas, pureza 99% - Utilizado como iniciador da polimerização em emulsão;
- Lauril sulfato de sódio – Proquimios, pureza 95% - Utilizado como surfactante;

- Tetrahidrofurano (THF) – Tedia Company Inc., grau HPLC/Spectro, pureza mínima de 99% – Utilizado no preparo das amostras para análises de GPC;
- Clorofórmio deuterado – Cambridge Isotope Laboratories Inc., pureza de 99,8% – Utilizado no preparo das amostras para análises de RMN;
- Água destilada – Utilizada no preparo das soluções do estabilizante escolhido para cada reação e também para lavagem do produto final.

3.3. Procedimentos Analíticos

3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel ou de exclusão por tamanho (SEC) é uma técnica utilizada para determinação das massas molares médias dos polímeros e suas distribuições. Ela se baseia na diferenças entre os volumes hidrodinâmicos das cadeias de polímero (DAVIS, 2004).

Cada amostra é solubilizada em um solvente adequado e então injetada em uma coluna porosa. As moléculas maiores passam mais rapidamente pela coluna e saem primeiro, uma vez que, por serem grandes, não penetram o interior dos poros. Já as moléculas menores percorrem um caminho muito mais longo e demorado, porque tendem a percolar os poros da coluna. Dessa forma, se a coluna é calibrada com um padrão de massa molar conhecida, é possível saber as massas molares do polímero a ser analisado a partir dos tempos em que as moléculas são detectadas na saída da coluna, chamados tempos de retenção (MELO, 2009).

Preparo das amostras

O procedimento experimental envolvido na preparação das amostras consistiu na solubilização de cerca 2 mg do polímero em cerca de 2 mL de THF. A solução obtida foi filtrada em um filtro de teflon com poros de 0,45 μm . Essa solução filtrada foi então injetada no cromatógrafo. As seguintes condições de análise foram utilizadas:

- Volume de injeção: 200 μL
- Vazão de operação: 1 mL/minuto
- Temperatura das colunas e índice de refração: 40 °C

3.3.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de DSC é utilizada para determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m). A T_g é a temperatura na qual as cadeias poliméricas amorfas começam a adquirir mobilidade, enquanto a T_m é a temperatura de fusão das redes cristalinas do polímero. Dessa forma, um polímero semi-cristalino apresenta tanto T_g quanto T_m , enquanto um polímero completamente amorfo apenas apresenta T_g . Essas temperaturas são características de cada material polimérico (DAVIS, 2004). No caso do PMMA, a T_g característica é 105°C e a T_m , 220°C (ODIAN, 2004).

O DSC faz a determinação das transições térmicas por meio da alteração na capacidade calorífica da amostra, à medida que varia sua temperatura. Isso é feito medindo a taxa de calor necessária para manter em zero o diferencial de temperatura entre um material de referência e a amostra em questão (ODIAN, 2004).

Preparo das amostras

Cerca de 10 mg do material a ser analisado foram pesados e colocados em uma cápsula, que era selada com auxílio de uma prensa e então introduzida no equipamento. A determinação da temperatura de transição vítrea dos PMMA foi feita conforme as seguintes condições de análise:

- Amostras mantidas durante 1 minuto a 50 °C;
- Aquecimento de 50 °C a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min;
- Resfriamento de 200 °C a 50 °C a uma taxa de 100 °C/min, para eliminação da história térmica;
- Amostras mantidas durante 1 minuto a 50 °C;
- Aquecimento de 50 °C a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min, para determinação das temperaturas de transição.

3.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma técnica analítica utilizada para determinar a composição e a microestrutura dos polímeros (DAVIS, 2004). Ela se baseia nas transições entre níveis energéticos, quando o núcleo do átomo é submetido a um campo magnético intenso. Quando o núcleo excitado retorna a seu nível de energia normal, fenômeno conhecido como relaxação, é possível detectar a energia “extra” que ele emite. Cada elemento, entretanto, não fornece apenas um sinal na mesma posição. Um elemento pode emitir sinais próximos à região característica, dependendo de quais são os átomos vizinhos a ele na molécula analisada (GONSALVES *et al.*, 2007). Dessa forma, de acordo com a posição dos picos no espectro de RMN obtido, é possível determinar a composição das moléculas da amostra.

Preparo das amostras

200 mg das amostras enviadas para análise foram solubilizadas em cerca de 3-4mL de clorofórmio deuterado e analisadas na temperatura ambiente.

3.3.4. Distribuição de Tamanhos de Partícula

Para determinação do tamanho médio e das distribuições de tamanho de partículas, foi utilizado o software PSDA (SOARES e PINTO, 2006) desenvolvido no LMSCP. A partir de uma micrografia do material, é possível fazer essa determinação. O software se baseia no fato de que as partículas obtidas pela polimerização em suspensão são esféricas. Para tanto, é necessário contar cerca de 300 partículas identificadas nas micrografias das amostras, obtendo-se como consequência as distribuições do tamanho do polímero.

Além disso, para determinação da distribuição de tamanho de partículas da reação em emulsão, foi utilizado um analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000, baseado na técnica de espalhamento de luz, utilizando água como dispersante. Isso é necessário porque não é possível tirar fotos de partículas muito pequenas com a nitidez necessária para utilização do PSDA, com auxílio apenas de um microscópio óptico.

3.4. Testes Realizados no Hospital Nossa Senhora do Loreto

Ao longo de todo o estudo, foi realizada uma sequência de eventos, cujo objetivo era coletar informações sobre o desempenho das resinas produzidas no ambiente ambulatorial. Os resultados eram então usados para iniciar um novo ciclo de reações e testes. Cada ciclo tinha início com a produção de uma quantidade de resinas com características físicas e/ou químicas diferentes. A partir de então, algumas amostras eram preparadas com esses materiais e enviadas ao Hospital Nossa Senhora do Loreto, para que os profissionais responsáveis pela modelagem das placas palatinas utilizassem essas amostras para confeccionar novas placas e fornecessem informações sobre o desempenho das resinas durante o trabalho. Essas informações eram então estudadas, para que pudesse ser dado início a um novo ciclo de reações e testes.

Preparo das amostras

As amostras sólidas enviadas para os testes no Hospital Nossa Senhora do Loreto continham o polímero em pó produzido no laboratório e o iniciador, BPO, na concentração desejada. Para que os componentes pudessem ser misturados, era necessário primeiramente macerar o peróxido de benzoíla, que se apresenta na forma de pequenas bolinhas. Esse procedimento é necessário para permitir que a mistura fique visualmente homogênea e para que a reação ocorra de forma homogênea em todos os pontos. Após ser macerado, o BPO era então misturado ao polímero com auxílio de um pistilo, mas sem a aplicação força, para que não houvesse alteração na granulometria das partículas.

Cada amostra a ser avaliada pelos técnicos de prótese dentária do Hospital era acompanhada por um formulário de desempenho (Apêndice A), cujo objetivo era não só o de organizar os dados, mas também o de repassar as informações pertinentes para que pudessem ser estudadas, compreendidas e analisadas de forma quantitativa posteriormente.

Em todas as reações foi usada a fase líquida disponível no Hospital Loreto. A fase líquida é constituída por MMA e um ativador, capaz de promover a degradação do peróxido de benzoíla a frio. A composição da fase líquida não foi manipulada nesse estudo.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4.1. Reações de Polimerização Iniciais

Para a realização dos primeiros testes de desempenho das resinas à base de PMMA, foram conduzidas algumas reações de polimerização (Tabela 2), cujo objetivo principal era preparar materiais com características físicas e químicas bem distintas para testes.

Tabela 2: Condições experimentais adotadas nas primeiras reações de polimerização em suspensão.

<i>Identificação</i>	<i>Monômero(s) (g)</i>	<i>Sol. PVA (2g/L) (g)</i>	<i>BPO (g)</i>
Reação 1	MMA: 150	450	4
Reação 2	MMA/Estireno: 105/45	450	4
Reação 3	MMA/Acetato de Vinila: 105/45	450	4
Reação 4	MMA/Ácido Acrílico: 105/45	450	4
Reação 5	MMA: 150	450	1
Reação 6	MMA: 150	450	4
T = 85°C; Agitação = 850 ± 10rpm; Tempo de reação = 4h			

As condições da reação 1 foram repetidas na reação 6 devido à necessidade de obter quantidade suficiente de material com faixas de tamanhos de partícula diferenciados para enviar ao Hospital. Além disso, as reações 1 e 6 serviram como réplicas.

É importante ressaltar também que, com exceção da Reação 4, todos os monômeros foram adicionados ao mesmo tempo no reator. O MMA era misturado inicialmente ao co-monômero da reação e ao iniciador, antes que fosse adicionado ao sistema para iniciar a polimerização. No caso da reação 4, entretanto, foi realizada uma batelada alimentada, pois se o MMA e o AA fossem acrescentados ao mesmo tempo no meio, a maior reatividade do AA levaria à incorporação preferencial do AA no início da

polimerização e do MMA no final da reação. Dessa forma, o produto final apresentaria composição muito heterogênea. Para tentar contornar esse problema, o MMA foi adicionado ao reator como nas outras reações, mas o AA foi acrescentado com auxílio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 0,06L/h. Os 45g (ou 30%) de AA foram divididos em 4 bécheres (11,25g cada um) e adicionados durante 15 min cada, com intervalo de 30 min entre as adições, objetivando a distribuição mais uniforme possível do AA.

Ao término de cada reação, os polímeros foram filtrados, lavados seguidas vezes com água destilada para remoção do estabilizante e colocados para secar em estufa com recirculação de ar a temperatura ambiente. Finalmente, os polímeros foram separados em diferentes faixas de tamanhos de partículas com auxílio de um conjunto de peneiras com diâmetros de furo de 300, 212, 150, 106, 75 e 45 μm .

O Apêndice B apresenta os resultados detalhados das caracterizações dos produtos obtidos.

4.1.1. Planejamento Experimental

De posse dos materiais produzidos, montou-se um plano fatorial a dois níveis para três variáveis, para produção das misturas sólidas do kit usado para preparação das placas palatinas.

Tabela 3: Plano fatorial a dois níveis e três variáveis para primeiros testes com as resinas produzidas.

<i>Tamanho das partículas</i>	<i>Massa molar</i>	<i>% de BPO (em massa)</i>
-	-	-
-	-	+
-	+	-
-	+	+
+	-	-
+	-	+
+	+	-
+	+	+

As variáveis analisadas foram o tamanho das partículas, a massa molar dos polímeros e a concentração de iniciador (Tabela 3). O plano foi montado para que os resultados fossem obtidos de maneira organizada e assim fornecessem uma maior quantidade de informações para os estudos subsequentes.

Para que as diferenças entre os limites superior e inferior do tamanho das partículas fossem as maiores possíveis, procurou-se obter materiais em quantidade suficiente nas faixas de tamanho menores que 75 μm e maiores que 150 μm . Infelizmente, no entanto, isso nem sempre foi possível, uma vez que os equipamentos usados e a receita empregada para a produção do PMMA fornecem a maior parte do material nas faixas de tamanho que ficam entre 106 e 212 μm .

Os limites superior e inferior de concentração do peróxido de benzoíla foram estipulados em 0,5 e 2% em massa. Além de amostras de PMMA puro, também foram adicionadas ao conjunto algumas amostras de copolímeros, para estudar os efeitos da adição dos diferentes comonômeros no comportamento das resinas. As características dos materiais enviados ao Hospital Loreto encontram-se listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Características das primeiras amostras enviadas para testes.

<i>Número da amostra</i>	<i>Número da reação (Tabela 2)</i>	<i>Faixa de tamanho (μm)</i>	<i>% BPO</i>	<i>Massa Molar (Da)</i>
1	Reação 1	45-75	0,5	339148
2		45-75	2	
3	Reação 6	150-212	2	401093
4		150-212	0,5	
5	Reação 5	75-106	0,5	697130
6		75-106	2	
7		150-212	2	738618
8		150-212	0,5	
9	Reação 3*	75-106	0,5	244117
10	Reação 2*	75-106	2	86208
11		75-106	0,5	
12	Reação 4*	75-106	0,5	234720
13		75-106	2	

*Copolímeros

Como as reações 1 e 6 foram conduzidas nas mesmas condições experimentais e forneceram PMMAs com massas molares relativamente próximas, as amostras de 1 a 4 são consideradas de baixa massa molar e serão comparadas às amostras de 5 a 8, que possuem massa molar mais alta.

4.1.2. Resultados do Hospital Nossa Senhora do Loreto

De acordo com as informações levantadas com auxílio dos formulários de desempenho, montou-se uma tabela (Tabela 5) com todos os itens e aspectos relevantes destacados pelos profissionais do Hospital.

Tabela 5: Resultados dos formulários de desempenho das primeiras amostras enviadas ao Hospital Loreto.

<i>Amostra</i>	<i>t₀(min)</i>	<i>Escorreu?</i>	<i>Puxou fio?</i>	<i>Bolhas?</i>	<i>V_p</i>	<i>Aspecto final</i>	<i>Outros</i>
1	9	Sim	Não	Não	Lenta	BL	Aspecto Frágil
2	11	Não	Sim	Não	-	AL	Aspecto Frágil
3	11	Não	Não	Não	-	BL	-
4	12	Não	Não	Sim	Lenta	BL	Arenosa
5	ML	-	-	-	ML 45min	-	-
6	-	Não	Sim	Não	-	AL	-
7	11	Sim	Sim	Sim	ML 35min	TA	-
8	ML	-	-	-	-	-	-
9	6	Não	Sim	Sim	-	TA	Pegajosa
10	2	Não	Sim	Sim	-	TA	Pegajosa
11	2	Sim	Sim	Sim	Lenta	T	Pegajosa
12	15	Sim	Não	Não	Muito lenta	AL	-
13	12	Não	Não	Não	Lenta	AL	-

t₀ – Tempo de espera para iniciar modelagem; BL – Branco Leitoso; TA – Transparente amarelado; AL – Amarelo Leitoso; T – Transparente; ML – Muito longo

Além das informações da tabela, os técnicos destacaram que, dentre as amostras enviadas, aquela que apresentou desempenho mais próximo do obtido com as resinas comerciais comumente utilizadas foi a amostra de número 6. A amostra 6 foi eleita como a melhor resina porque não escorreu no molde durante a modelagem, não apresentou a formação de bolhas na placa palatina e, embora não tenha sido informado no formulário, não foi necessário esperar tanto tempo para dar início à modelagem. Após a mistura do líquido com o pó, segundo os técnicos, o tempo de espera não deve ser muito maior que 3 minutos para dar início à modelagem, caso contrário cada placa demandaria um tempo longo demais para preparo. A amostra 6 foi aquela cujo tempo de espera mais se aproximou dos três minutos.

Além da amostra 6, algumas outras amostras mereceram destaque por parte dos profissionais do Hospital. As amostras 9 e 11 também foram destacadas, uma vez que as placas palatinas obtidas apresentaram transparência. Apesar de não ter sido a amostra que resultou no melhor comportamento, a amostra de número 11 recebeu destaque especial, uma vez que após o polimento, a placa apresentou-se completamente transparente e com aspecto final muito semelhante ao das resinas comerciais. Há uma cultura de que o material transparente é limpo, enquanto que o material opaco é velho ou sujo. Por conta disso, transparência é um fator muito importante nessa aplicação.

De acordo com os dados da Tabela 5 foi possível observar que os melhores comportamentos foram alcançados com as resinas de menores faixas de tamanho, maior concentração de iniciador e maiores massas molares. A influência da faixa de tamanho pode ser claramente observada através das amostras 6 e 7, por exemplo. A vantagem apresentada pelas amostras com tamanhos de partícula menores pode ser explicada pela maior facilidade de dissolução das moléculas de polímero no monômero, quando a reação é iniciada. À medida que diminui o tamanho característico das partículas, aumenta a facilidade de dissolução do PMMA e a taxa da reação por causa do efeito gel.

A influência da concentração de iniciador pode ser observada pelas amostras 10 e 11, por exemplo. A amostra 10, que foi preparada com 2% de BPO, não escorreu no molde como a amostra 11, preparada com 0,5% de peróxido. Isso indica que a reação aconteceu mais rapidamente, uma vez que a presença de mais iniciador dá origem a uma maior quantidade de radicais livres, acelerando a reação.

O efeito da alteração da massa molar das resinas pode ser observado comparando as amostras 1-4 com as amostras 5-8. O aumento na massa molar reduz a mobilidade das cadeias de polímero e aumenta a viscosidade do meio, tornando a

manipulação da resina durante a modelagem um pouco mais fácil, pois escorre menos no molde. Entretanto, esse aumento ocasiona um acréscimo no tempo de espera após a modelagem para endurecimento da placa. Dessa forma, para que o aumento na massa molar constitua um aspecto positivo, a reação deve ser acelerada por outros meios.

De uma maneira geral, portanto, os resultados das amostras de 1 a 13 indicam que é necessário acelerar a reação de polimerização para melhorar desempenho das resinas. As análises mostram também que é necessário reduzir a cristalinidade das resinas de PMMA, para aumentar a transparência da peça final. Esse efeito pode ser obtido com o uso de um comonômero. Portanto, o pó ideal do kit deve conter um copolímero capaz de promover a reação de modelagem a altas taxas.

4.2. Segunda Sequência de Reações de Polimerização

A segunda sequência de reações realizada para produção de novas amostras consistiu em apenas em uma nova batelada (Reação 7). Como, após a análise dos primeiros resultados, ficou claro que a maior reclamação dos profissionais em relação ao desempenho das resinas dizia respeito à lentidão com que a polimerização ocorria, optou-se por produzir um material de granulometria ainda mais fina e misturá-lo com maiores quantidades de BPO.

Para diminuir significativamente o tamanho das partículas, foi feita uma polimerização em emulsão, cuja receita, usada para conduzir estudos similares no LMSCP (BESTETI, 2009), encontra-se descrita a seguir:

- Lauril Sulfato de sódio – 2,5 g solubilizados em 60 mL de água
- Bicarbonato de sódio – 2,0 g solubilizados em 20 mL de água
- MMA – 180 g
- Persulfato de potássio – 0,3 g solubilizado em 20 mL de água
- Água – 300 mL
- Agitação – 800 rpm
- Temperatura – 85 °C
- Tempo de reação – 2 h

Ao final da reação, deixou-se a mistura reacional esfriar, adicionando-se em seguida 50g de cloreto de sódio dissolvidos em 500 mL de água, com o objetivo de desestabilizar a dispersão coloidal formada e separar mais facilmente o produto da reação. O polímero foi então filtrado e seco em estufa a 30 °C com circulação de ar.

O material obtido foi caracterizado e usado para produzir novas amostras de fase sólida para teste no Hospital Loreto. A caracterização detalhada dos produtos obtidos é apresentada no Apêndice B. Como esperado, a massa molar do material obtido foi muito maior que nos casos anteriores e igual a $1,088 \times 10^6$ Da. O tamanho médio da partícula produzida era igual a cerca de 250 nm, embora os flocos separados do pó filtrado e seco tivessem diâmetro característico de 10 μm . A Figura 10 mostra micrografias do material obtido em suspensão e do material seco obtido por emulsão.

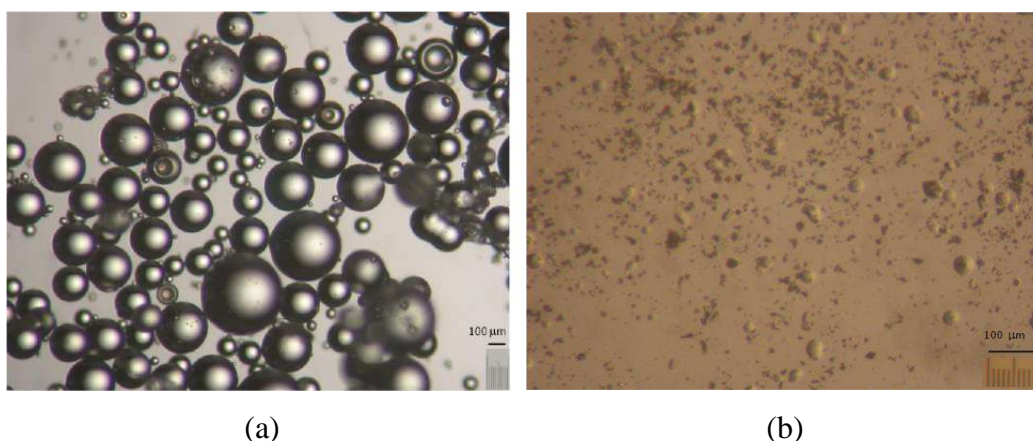


Figura 10: (a) Micrografia de um dos materiais obtidos por polimerização em suspensão. (b) Micrografia do material obtido na polimerização em emulsão (reação 7).

As amostras preparadas com o material obtido na reação 7 foram enviadas em triplicata ao Hospital Loreto para avaliar também a reprodutibilidade das análises. Como os materiais não são pesados nem quantificados antes da sua utilização para a modelagem das placas, essa informação é de extrema relevância. Além disso, foram também enviadas amostras preparadas com o material das reações anteriores, 1 e 5, com concentração mais elevada de BPO, para observar se essa alteração resultaria em melhora no desempenho durante a preparação das placas palatinas.

Tabela 6: Características do segundo grupo de amostras enviadas para testes.

<i>Número da amostra</i>	<i>Número da reação</i>	<i>Média de tamanho (μm)</i>	<i>% BPO</i>	<i>Massa Molar (Da)</i>
14	Reação 7	10	1	$1,088 \times 10^6$
15	Reação 7	10	3	$1,088 \times 10^6$
16	Reação 5	106-150	3	627400
17	Reação 7	10	3	$1,088 \times 10^6$
18	Reação 7	10	1	$1,088 \times 10^6$
19	Reação 7	10	1	$1,088 \times 10^6$
20	Reação 1	<75	3	339148
21	Reação 7	10	3	$1,088 \times 10^6$
22	Reação 7	10	3	$1,088 \times 10^6$
23	Reação 7	10	1	$1,088 \times 10^6$
24	Reação 5	45-75	3	854062
25	Reação 5	106-150	3	627400

4.2.1. Resultados do Hospital Nossa Senhora do Loreto

De acordo com as informações levantadas por meio dos formulários de desempenho, montou-se uma tabela (Tabela 7) com todos os itens e aspectos relevantes destacados pelos profissionais do Hospital Loreto a respeito do segundo ciclo de testes.

Todas as amostras preparadas com material proveniente da reação em emulsão foram fortemente rejeitadas pelos técnicos. Isso aconteceu porque a reação ocorreu muito rapidamente, não permitindo que houvesse tempo suficiente para que a modelagem da placa pudesse ser realizada. Além disso, segundo os técnicos responsáveis pela modelagem, essas resinas “ferveram”. A expressão utilizada pelos profissionais significa que o material liberou tanto calor que ocorreu a formação de bolhas ao longo da polimerização. Esse é mais um indício da alta velocidade da reação, uma vez que não houve tempo para que o calor fosse dissipado. O fato de a reação ter ocorrido rápido demais é resultado de uma combinação de fatores. O tamanho reduzido das partículas associado à altíssima massa molar (que aumenta a viscosidade do meio rapidamente e acelera o efeito gel) são responsáveis por esse efeito. Esses resultados

comprovam hipóteses feitas anteriormente e indicam que há um diâmetro ótimo para a partícula na faixa de 1 a 75 μm , para que o desempenho seja aprovado.

Tabela 7: Resultados dos formulários de desempenho da segunda sequência de amostras enviadas ao Hospital Loreto.

<i>Amostra</i>	<i>t₀</i> (min)	<i>Escorreu?</i>	<i>Puxou</i> <i>fio?</i>	<i>Bolhas?</i>	<i>V_p</i>	<i>Aspecto</i> <i>final</i>	<i>Outros</i>
14	1	Não	Não	Não	-	BL	-
15	1	Não	Não	Não	-	AL	-
16	ML	-	-	Não	-	TA	-
17	1	Não	Não	Não	-	AL	-
18	1	Não	Não	Não	-	BL	-
19	1	Não	Não	Não	-	BL	-
20	ML	-	-	Não	-	AL	-
21	1	Não	Não	Não	-	AL	-
22	1	Não	Não	Não	-	AL	-
23	1	Não	Não	Não	-	BL	-
24	ML	Sim	-	Sim	-	TA	-
25	13	Sim	Sim	Sim	ML (40min)		

As amostras enviadas em triplicata mostraram que os resultados dos testes são confiáveis, uma vez que não houve discrepâncias nas informações contidas nos formulários de desempenho.

O aumento na concentração do iniciador para 3% aparentemente não influenciou significativamente o comportamento das resinas, cujas avaliações foram muito semelhantes às apresentadas antes.

De acordo com a combinação das informações do primeiro e do segundo ciclo de testes realizados, é possível observar que o tamanho das partículas parece ser a variável mais significativa para a produção das placas palatinas. Além disso, é possível garantir que o tamanho das partículas não deve estar na escala de nanômetros, uma vez que a reação ocorre de forma muito rápida, mas deve ser menor que 75 μm (limite superior da menor faixa de tamanho utilizada) ou a reação ocorrerá muito lentamente.

De posse dessa informação, partiu-se para a produção de polímeros em suspensão com tamanho médio inferior a 75 μ m. Além disso, algumas amostras de resinas comerciais foram coletadas, para confirmar as hipóteses levantadas no estudo.

4.3. Testes com Resinas Comerciais

Após a realização dos testes anteriormente descritos, foram coletadas algumas amostras de resinas comerciais utilizadas pelo Hospital Nossa Senhora do Loreto, para que alguns efeitos, como o diferente comportamento de resinas de mesma marca, pudessem ser mais bem compreendidos e para que as informações obtidas com os testes prévios pudessem ser confirmadas. A Tabela 8 mostra as resinas analisadas e as avaliações feitas pelos técnicos do Hospital Loreto.

Tabela 8: Identificação das resinas comerciais analisadas.

<i>Resina Comercial</i>	<i>Marca</i>	<i>Classificação</i>
A	VIPI	Ruim
B	VIPI	Ruim
C	VIPI	Boa
D	Dencor	Boa

De acordo com a descrição dos profissionais, as resinas A e B apresentaram um comportamento tão ruim que tiveram que ser descartadas, uma vez que a modelagem das placas era muito dificultada. As resinas C e D, entretanto, foram descritas como as mais adequadas para o trabalho de produção das placas palatinas. Análises de distribuição de tamanho de partículas, GPC, DSC e RMN foram então realizadas para cada um desses produtos, como comentado a seguir.

4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de RMN (Apêndice C) mostraram que todas as resinas analisadas são compostas por PMMA puro. A identificação é possível por intermédio da localização dos picos característicos do material. No caso do poli(metacrilato de metila), os picos referentes à carbonila e à metila estão situados respectivamente em torno de

177ppm e 17-20,8 ppm (BESTETI, 2009). Esse resultado permite concluir que o uso do comonômero não é fundamental para a aplicação em questão. Portanto, a opacidade das placas produzidas nesse trabalho deve-se provavelmente à dissolução incompleta das partículas no meio de reação por causa do tamanho demasiadamente grande.

4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Com as análises de GPC esperava-se observar se haveria a necessidade de produzir materiais de alta massa molar. Apesar de aparentemente influenciar positivamente no desempenho das resinas, dificultando o escoamento no molde, o aumento da massa molar também era responsável por um aumento do tempo de endurecimento da placa após a modelagem. A Tabela 9 resume os resultados obtidos.

Tabela 9: Resultados de GPC das resinas comerciais analisadas.

<i>Amostra</i>	<i>M_w</i>
A	314911
B	243444
C	272064
D	235246

De acordo com a Tabela 9, não há diferença significativa entre as massas molares das resinas comerciais, o que indica que esse não é o fator que faz com que elas sejam classificadas como boas ou ruins pelos profissionais. Além disso, também foi possível observar que não foram utilizadas resinas com altas massas molares, como as das amostras preparadas com material da reação 5, o que comprova que, para que o polímero não escorra no molde é necessário apenas acelerar a reação. Massas molares mais baixas podem ser obtidas com o uso de agentes de transferência de cadeia, temperaturas mais altas ou maiores concentrações de BPO durante a polimerização em suspensão. Por conta do uso biomédico, o aumento de temperatura parece constituir a estratégia operacional mais adequada para a redução da massa molar.

4.3.3. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises de DSC são complementares às análises de RMN, uma vez que a T_g é característica de cada material, dando indícios de sua composição. A T_g característica do PMMA é 105°C (ODIAN, 2004) e é comum que haja uma pequena variação ao redor desse valor, uma vez que as cadeias poliméricas não são iguais. A Tabela 10 mostra as T_g s obtidas para as diferentes resinas.

Tabela 10: Resultados das análises de DSC das resinas comerciais.

<i>Amostra</i>	T_g (°C)
A	106
B	106
C	107
D	111

Os resultados indicam que as amostras são constituídas de PMMA puro, confirmando os resultados das análises de RMN. Diante dos resultados obtidos, é possível dizer que todas as resinas comerciais analisadas eram compostas por PMMA puro.

4.3.4. Distribuição de Tamanhos de Partícula

Como o tamanho médio das partículas parece ser a característica mais importante da resina para a aplicação desejada, foram analisadas as distribuições de tamanhos de partícula das resinas comerciais coletadas para complementar o estudo. Os diâmetros médios são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Tamanho médio de partícula das resinas comerciais analisadas.

<i>Amostra</i>	Distribuição (μm)
A	49±20
B	55±22
C	25±16
D	35±21

Os resultados confirmam a hipótese de que o tamanho médio ótimo das partículas deve ser inferior a 75 μm e superior a 1 μm . É possível observar que, embora o desvio padrão seja elevado, as resinas consideradas boas apresentaram uma média de tamanho por volta de 30 μm , enquanto aquelas descritas como ruins apresentaram médias próximas a 50 μm . Dessa maneira, parece claro que uma boa resina para a produção de placas palatinas é uma resina de PMMA puro, com massa molar ao redor de 250.000 Da e com tamanho médio de partícula ao redor de 30 μm , sendo essa a característica fundamental requerida pela aplicação.

De posse de todos os resultados descritos acima, partiu-se então para uma nova sequência de reações de polimerização, para a produção de mais amostras para testes.

4.4. Terceira Sequência de Reações de Polimerização

A terceira sequência de polimerizações teve como objetivo obter partículas com tamanho médio de partícula ao redor de 30 μm . Para isso, foi necessário realizar uma série de reações, como indicado na Tabela 12.

Tabela 12: Terceira sequência de reações de polimerização.

<i>Reação</i>	<i>MMA</i> (g)	<i>Estabilizante /</i> <i>massa (g)</i>	<i>BPO</i> (g)	<i>Agitação</i> (rpm)	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Nº de</i> <i>impelidores</i>
8	100	PVA / 0,9	1	1000	85	1
9	100	SLS / 7,0	4	650	85	1
10	100	PAA / 4,0	4	650	85	1
11	100	PAA / 20,0	4	650	85	1
12	100	PAA / 40,0	4	650	85	1
13	100	PAA / 20,0	4	650	85	2*
14	100	PAA / 40,0	4	650	92	2*
15	100	Maizena / 20,0	4	650	85	1
16	100	PVA / 1,8	4	1000	85	1
17**	150	PVA / 4,5	4	1000	85	1
18	150	PVA / 4,5	4	900	85	1

* Foi utilizado o mesmo impelidor (de 5 pás) das outras reações na parte inferior da haste do agitador e outro impelidor (de 6 pás inclinadas) 10 mm acima do primeiro.

** Foi utilizado 1% em massa de agente reticulante (EGDM).

***Todas as soluções de estabilizante foram preparadas com 450 mL de água destilada.

Os tamanhos médios de partícula obtidos em cada uma dessas reações podem ser observados na Tabela 13. Não são apresentados resultados de tamanhos médios para as reações 9,10 e 14 porque as partículas formadas nessas reações não apresentaram a forma esférica. Como o programa utilizado para fazer a determinação dos tamanhos médios se baseia no fato de as partículas produzidas na polimerização em suspensão serem esféricas, não foi possível fazer o cálculo de forma apropriada. Além disso, reações que dão origem a materiais disformes não são interessantes para aplicações de moldagem, como já foi comprovado por SANTOS (2007). A forma das partículas de polímero exerce uma influência negativa muito grande sobre a qualidade do material final e no comportamento da reação após a mistura do pó com o líquido.

Tabela 13: Médias de tamanhos de partícula obtidas em cada reação de polimerização.

<i>Reação</i>	<i>Média de tamanho de partícula (μm)</i>
8	65 ± 20
9	-
10	-
11	117 ± 58
12	107 ± 54
13	109 ± 56
14	-
15	576 ± 164
16	51 ± 16
17	42 ± 15
18	-

A reação 8 foi a que mais se aproximou da receita padrão utilizada nas reações 1 e 6 anteriormente descritas. Ela foi conduzida com objetivo de tentar diminuir o tamanho das partículas por meio do aumento da velocidade de agitação e da diminuição da fração de monômero no reator. Apesar de ter havido uma diminuição significativa do tamanho médio, como esperado, a meta estabelecida não pode ser alcançada. Aumento adicional da velocidade de agitação no aparato disponível não era possível, de maneira que foi necessário explorar outras alternativas.

Em função do exposto, partiu-se então para a utilização de outros estabilizantes para a reação. Uma das tentativas foi a de usar um surfactante como estabilizante (Reação 9), mas a adição de SLS ao meio causou forte inibição da reação, reduzindo o rendimento a apenas 18%. Além disso, o produto final apresentou-se completamente disforme.

A reação 15 utilizou maizena como agente de suspensão, como sugerido em algumas aplicações industriais. O resultado, no entanto, não foi satisfatório, obtendo-se um mingau após o resfriamento da mistura reacional, devido à presença da maizena. Por isso, a separação das partículas tornou-se bastante difícil. Apesar disso, foi possível tirar algumas fotografias do produto final. Observou-se que o amido de milho funcionou perfeitamente como estabilizante para a reação, uma vez que as partículas se apresentaram perfeitamente esféricas, mas que o tamanho médio de partículas obtido foi exageradamente grande, não alcançando o valor médio de tamanho pretendido.

Foi então utilizado o poli(ácido acrílico) como agente de suspensão, como em alguma receitas comerciais. Na primeira tentativa (reação 10), a quantidade de PAA usada não foi suficiente para estabilizar as gotas e uma enorme bola de polímero foi formada dentro do reator. Para contornar esse problema, a concentração do PAA foi aumentada (reação 11); entretanto, o material obtido não foi fino o suficiente. Uma nova reação foi feita (reação 12) dobrando-se a concentração do poli(ácido acrílico), mas não foi observada praticamente qualquer alteração no resultado.

Os resultados obtidos parecem indicar que existem limitações fluidodinâmicas importantes, relacionadas ao equipamento utilizado, que impedem a preparação de partículas muito finas. Quando as reações 1 e 8 e 11 e 12 são comparadas, observa-se que os efeitos dos teores de agente de suspensão e de velocidade de agitação sobre os tamanhos médios são pequenos, à medida que os tamanhos médios se aproximam de 100 μm .

Em função dos resultados anteriores, tentou-se aumentar a turbulência do sistema por meio da alteração da configuração do impelidor. Na reação 13, apesar de a média de tamanho ser a mesma obtida na reação 12, que utilizou apenas um tipo de impelidor, é possível observar que houve um pequeno deslocamento da curva para valores menores de tamanho (Apêndice B). Por conta disso, resolveu-se manter o sistema com dois tipos de impelidores para realização de uma reação com temperatura mais elevada (reação 14). Contudo, em nenhum dos casos foi possível a diminuir de forma significativa a média.

Resolveu-se então, realizar a reação 16 com uma concentração de PVA bastante maior que a recomendada por estudos prévios no LMSCP. Nessa condição, o tamanho médio das partículas caiu ligeiramente e a DTP tornou-se muito próxima da distribuição de tamanhos de partícula das resinas comerciais consideradas ruins pelos profissionais do Hospital Nossa Senhora do Loreto. Ficou evidente então, que uma concentração superior à de 2g/L de PVA não prejudicaria a estabilidade da reação. De uma maneira geral, concentrações muito elevadas de agentes estabilizantes não prejudicam a estabilidade da reação, mas no caso do PVA ocorre um aumento da viscosidade da água muito pronunciado, o que pode facilitar a aglomeração.

Para tentar reduzir ainda mais o tamanho médio, foi feita uma reação (reação 17) com concentração de 10g/L do poli(álcool vinílico). Essa reação, entretanto, fez parte também de um outro estudo, tendo sido aumentada a fração de MMA e adicionada uma pequena quantidade de agente reticulante (EGDM). O resultado foi uma redução ainda maior no tamanho, quase alcançando a meta pretendida de 30 μm .

Como a reação 17 foi bem sucedida, ela foi repetida sem a adição do EGDM (reação 18), mas o produto final apresentou-se bastante disforme e ligeiramente maior que o produto da reação que fez uso do agente reticulante. O EGDM, portanto, facilitou a estabilização das gotas de monômero durante a polimerização.

Com os novos materiais produzidos, foram elaboradas novas amostras para serem enviadas ao Hospital Loreto. Nenhuma amostra da reação 18 foi preparada, entretanto, pois ela apresentava forma mal definida. As novas amostras estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14: Características do terceiro grupo de amostras enviadas ao Hospital Loreto.

<i>Número da amostra</i>	<i>Número da reação</i>	<i>Média de tamanho (μm)</i>	<i>% BPO</i>	<i>Massa Molar (Da)</i>
26	Reação 17	42 \pm 15	1	-
27	Reação 16	51 \pm 16	1	362154
28	Reação 17	42 \pm 15	2	-
29	Reação 16	51 \pm 16	2	362154

Como pode ser observado, só foram enviadas amostras cujas médias de tamanho eram inferiores às das amostras já enviadas anteriormente, como já havia sido

determinado. Como o material obtido a partir da reação 17 era reticulado, devido à adição de EGDM, não foi possível realizar a análise de GPC, uma vez que a amostra não pode ser dissolvida pelo THF. Dessa forma, não foi possível informar a massa molar do polímero.

4.4.1. Resultados do Hospital Nossa Senhora do Loreto

Os resultados dos testes de preparação de placa palatina com as amostras preparadas a partir dos materiais provenientes da terceira sequência de reações de polimerização são exibidos na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados dos formulários de desempenho da terceira sequência de amostras enviadas ao Hospital.

<i>Amostra</i>	<i>t₀ (min)</i>	<i>Escorreu?</i>	<i>Puxou fio?</i>	<i>Bolhas?</i>	<i>V_p</i>	<i>Aspecto final</i>	<i>Outros</i>
26	-	-	-	-	-	-	Não reagiu
27	16	-	-	-	-	-	Pegajosa
28	-	-	-	-	-	-	Não reagiu
29	16	-	-	-	-	-	Pegajosa

É possível observar que a tabela quase não foi preenchida com informações do formulário. Isso ocorreu porque em nenhum dos casos foi possível modelar a placa palatina. De acordo com os técnicos de prótese dentária, as amostras 27 e 29 exibiram exatamente o mesmo comportamento das resinas comerciais A e B, consideradas ruins. Esse resultado já poderia ser esperado, uma vez que essas amostras exibem praticamente a mesma DTP dos produtos comerciais e massas molares similares. Segundo os profissionais do Hospital Loreto, as resinas foram descartadas justamente por ficarem tão pegajosas que tornava impossível a modelagem das placas. Esse dado confirma que a propriedade mais importante, aquela que influencia diretamente o comportamento dos materiais durante a manipulação, é o tamanho das partículas.

As amostras 26 e 28 não polimerizaram quando misturadas com o líquido, uma vez que as cadeias, por estarem reticuladas devido à adição do EGDM, não foram

dissolvidas pelo monômero. Portanto, ficou também comprovado que a dissolução do polímero no meio líquido é fundamental para o desempenho da resina na aplicação.

4.5. Comentários Finais

Após a análise de todos os resultados expostos anteriormente, foi possível concluir que o tamanho das partículas é o fator mais importante a ser considerado na produção de resinas para a modelagem de placas palatinas. Além disso, os dados indicam que o tamanho ótimo está ao redor de 30 μm .

É importante considerar que é necessário que a reação ocorra rapidamente, mas não tão rápido a ponto de ser impossível modelar a placa palatina. A incorporação de EGDM comprova essa tese, uma vez que, ao impedir a dissolução do polímero impediu também que a reação transcorresse normalmente. Dessa maneira, mais uma vez conclui-se que o tamanho médio é a variável principal a ser manipulada.

Além disso, parece haver limitações no aparato utilizado, o que impede a produção de partículas com tamanho médio na faixa desejada (ao redor de 30 μm). NOGUEIRA (2011) diz que a interface gás-líquido exerce enorme efeito na DTP, o que pode constituir o maior desafio para unidade pequenas.

Capítulo V

Conclusões e Sugestões

De acordo com os resultados obtidos e descritos nesse trabalho, é possível afirmar que a propriedade mais importante a ser considerada na produção de resinas à base de poli(metacrilato de metila) para utilização na confecção de placas palatina pré-moldadas é o tamanho das partículas. Além disso, há fortes indícios de que o tamanho médio que permite melhor desempenho desses materiais esteja ao redor de 30 μm .

Tudo indica também que não seja possível produzir partículas com essa granulometria com o sistema reacional utilizado no LMSCP, uma vez que todas as condições que levariam à diminuição do tamanho das gotas (como aumento de velocidade de agitação, aumento de concentração de agente de suspensão, aumento de temperatura) foram testadas no limite máximo que foi permitido. Para que a meta seja alcançada, pode ser proposta uma alteração no sistema, de forma a aumentar a turbulência no meio, como a utilização de chicanas ou novas configurações de impelidores. Dessa forma, a taxa de quebra poderia ser aumentada, diminuindo o tamanho das partículas obtidas. Portanto, é necessário modificar a configuração do sistema reacional.

Uma preocupação relevante é a transparência do material, sendo este um dos fatores mais importantes para dentistas, já que está diretamente relacionada à idéia de limpeza. Além disso, é também importante para o profissional que acompanha o tratamento das criança observar se a placa palatina se apresenta adequadamente limpa e essa observação é facilitada se a placa palatina tem aspecto transparente. Para a obtenção de placas transparentes, podem ser utilizados copolímeros, como no caso das amostras de copolímeros de MMA com estireno, acetato de vinila e ácido acrílico analisadas. No entanto, os testes realizados também sugerem que a transparência final das placas é boa, quando as partículas de PMMA são suficientemente finas, com tamanho característico na faixa de 30 μm .

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

- Almeida, F.G., 2008, *Quantificação de Metacrilatos Residuais e Avaliação da Liberação em Saliva Artificial a partir de Resinas Acrílicas para Reembasamento Imediato*, Tese de MSc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), 2003, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, nº 30, ABIQUIM, São Paulo.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), 2004, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, nº 31, ABIQUIM, São Paulo.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), 2005, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, nº 32, ABIQUIM, São Paulo.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), 2006, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, nº 33, ABIQUIM, São Paulo.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), 2008, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, nº 35, ABIQUIM, São Paulo.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), 2009, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, nº 36, ABIQUIM, São Paulo.
- Besteti, M.D., 2009, *Produção e Caracterização de Partículas Casca-Núcleo Obtidas pela Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Braun, D., Cherdron, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B., 2005, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 4 ed., Germany, Springer.

- Davis, F.J., 2004, *Polymer Chemistry*, 1 ed., New York, Oxford University Press.
- Fogler, H.S., 2002, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 3 ed., Rio de Janeiro, LTC.
- Ghaemy, M., Bekhradnia, S., Heidaripour, M., 2008, “Synthesis, Characterization, and Curing of a New Acrylate-Based Dental Restorative Resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.110, pp. 983-987.
- Hage, E., 1998, “Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abril/Junho, pp. 6-9.
- Holmes, P.F., Bohrer, M., Kohn, J., 2008, “Exploration of Polymethacrylate Structure-Property Correlations: Advances Towards Combinatorial and High-Throughput Methods for Biomaterials Discovery”, *Progress in Polymer Science*, v.33, pp. 787-796.
- Jahanzad, F., Sajjadi, S., Brooks, B.W., 2004, “On the Evolution of Particle Size Average and Size Distribution in Suspension Polymerization Processes”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v.206, pp. 255-262.
- Kalfas, G., Yuan, H., Ray, W.H., 1993, “Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors”, *Macromolecular Symposia*, v.32, pp. 1831-1838.
- Machado, F., Lima, E.L., Pinto, J.C., 2007, “Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n°2, pp.1-15.
- Mano, E.B., 1985, *Introdução A Polímeros*, 1 ed., São Paulo, Edgard Blücher LTDA.
- Martí, S.S., Tessore, M.D.M., Henar, T.E., 2006, “Prosthetic Assessment in Cleft Lip and Palate Patients: A Case Report with Oronasal Communication”, *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal*, v.11, pp.493-496.

- Melo, C.K., 2009, *Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação in Situ na Polimerização em Suspensão do Estireno*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Morais, F.A.I, Mello, B.A., Souza, I.A., Ponzi, E.A.C., Revoredo, G.A., 2007, “Polímeros a Base de Metil Metacrilato: Importância em Odontologia”, *International Journal of Dentistry*, v. 6, pp.63-66.
- Nogueira, E.S., 2011, *Simulações Multifásicas de CFD para a Distribuição Espacial da Taxa de Dissipação da Energia em Reações em Suspensão*, Tese de D.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Noirrit-Esclassan, E., Pomar., P, Esclassan, R., Terrie, B., Galinier, P., Woisard, V., 2005, “Plaques Palatines Chez le Nourrisson Porteur de Gente Labiomaxillaire”, *EMC-Stomatologie*, v.1, pp.60-79.
- Odian, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New Jersey, John Wiley & Sons.
- Gonsalves, A.M.R., Melo, T.M.V.D.P, 2007, *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear*, 1 ed., Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra.
- Rosen, S.L., 1982, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2 ed., USA, John Wiley & Sons.
- Santos, J.G.F., 2007, *Otimização do Processo de Obtenção do Cimento Ósseo à base de PMMA*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Silva, D.P., Dornelles, S., Paniagua, L.M., Costa, S.S., Collares, M.V.M., 2008, “Aspectos Patofisiológicos do Esfíncter Velofaríngeo nas Fissuras Labiopalatinas”, *Arquivo Internacional de Otorrinolaringologia*, v.12, pp.426-435.

Silva, E.B., Fúria, C.L.B., Di Ninno, C.Q.M.S., 2005, “Aleitamento Materno em Recém Nascidos Portadores de Fissura Labiopalatina: Dificuldades e Métodos Utilizados”, *Revista CEFAC*, v.7, n.1, pp.21-28.

Soares, M., Pinto, J.C., 2006, “PSDA 1.0 – Particle Size Distribution Analyser”, Patente nº 00077765, Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, Brasil.

Vallim, M.R., 2007, *Efeito Compatibilizante do Polietileno de Alta Densidade Pós-Consumo em Blendas com Poliamida-6*, Tese de D.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

Williams, D.F., 2009, “On the Nature of Biomaterials”, *Biomaterials*, v.30, pp. 5897-5909.

Apêndice A

Formulário de Desempenho

A.1. Formulário de Desempenho para o Hospital Nossa Senhora do Loreto

Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos – LMSCP (COPPE/UFRJ)

Formulário de Desempenho

Número da Amostra: _____

1. Velocidade

1.1. Tempo de espera para iniciar modelagem: _____ minutos

Classificação:

Rápido demais Lento demais Bom

1.2. Tempo de polimerização (dentro da polimerizadora): _____ minutos

Classificação:

Rápido demais Lento demais Bom

2. Polimento

2.1. Facilidade de polimento

Difícil de polir Fácil de polir Normal

2.2. Aspecto do aparelho após polimento

Bom Ruim Normal

3. Perguntas:

2.1. Foi fácil de misturar? _____

2.2. Ficou homogêneo? _____

2.3. Puxou fio? _____

2.4. Ficou muito pegajoso? _____

2.5. Durante a moldagem a resina escorreu muito no molde? _____

4. Outras Observações:

Obs: Favor preencher este formulário da forma mais completa possível e procurando não agir de forma tendenciosa ao encontrar uma amostra de aspecto similar à já utilizada durante algum outro teste. Lembre-se que quanto mais informações sobre o desempenho forem fornecidas, melhor para todos.

Figura 11: Formulário de desempenho das resinas produzidas.

Apêndice B

Resultados das Amostras de 1 a 29 e Reações de 1 a 18

B.1. Resultados das análises de GPC

Os resultados das análises para determinação da massa molar das resinas comerciais são exibidas a seguir.

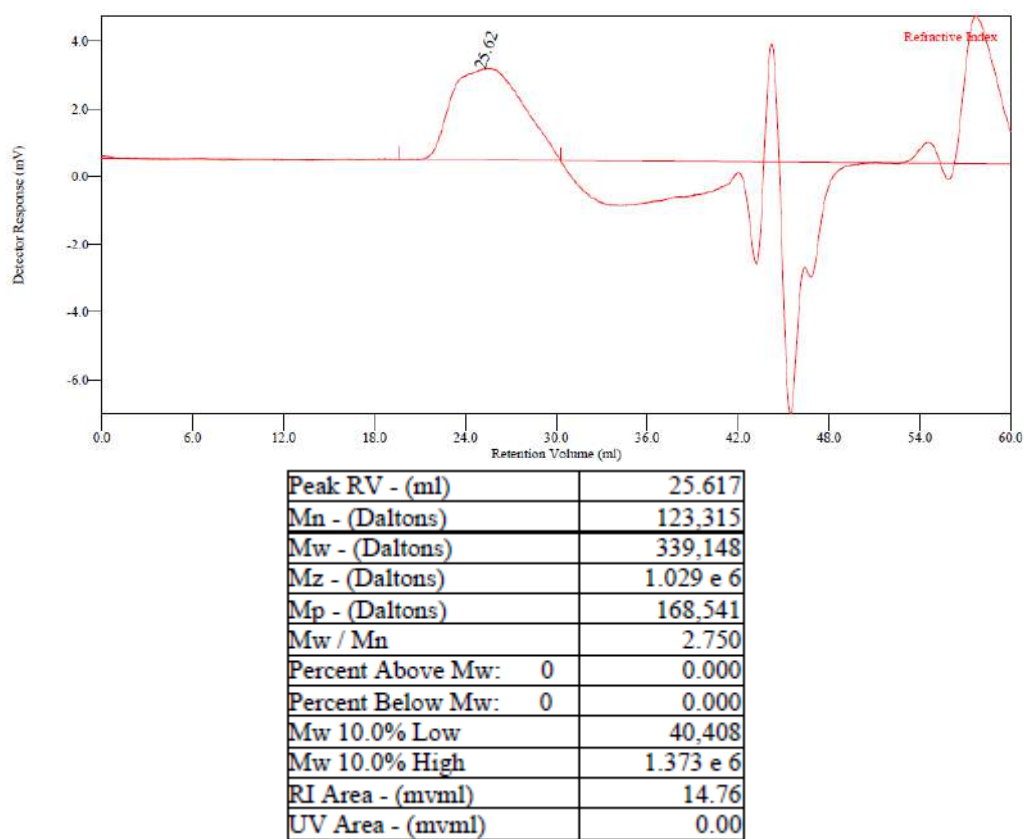
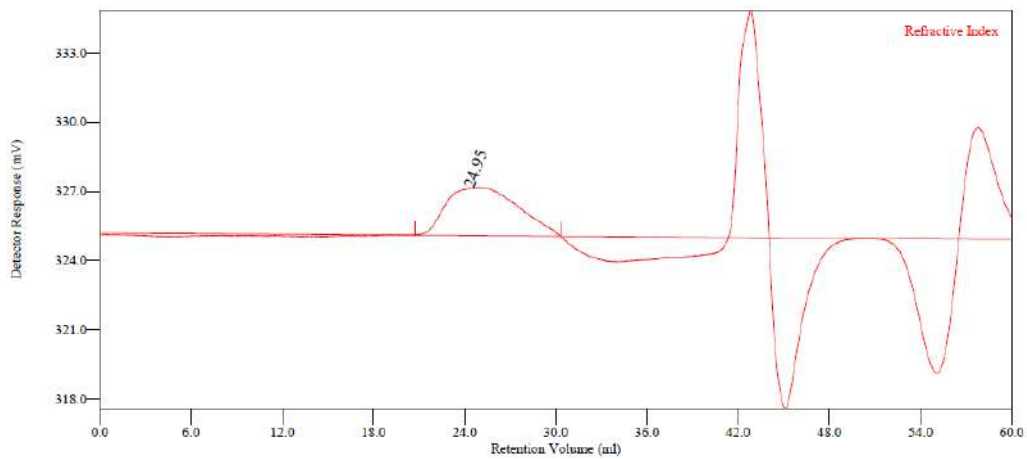
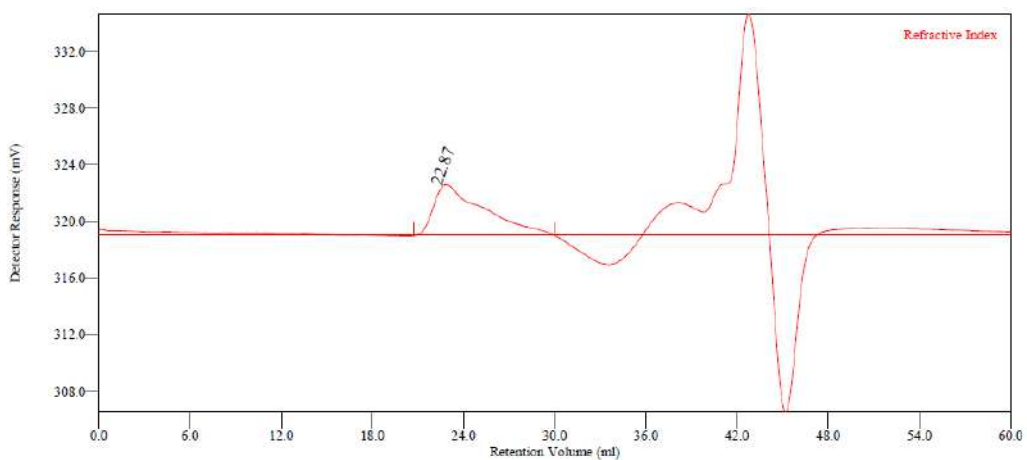


Figura 12: Análise de GPC das amostras 1, 2 e 20.



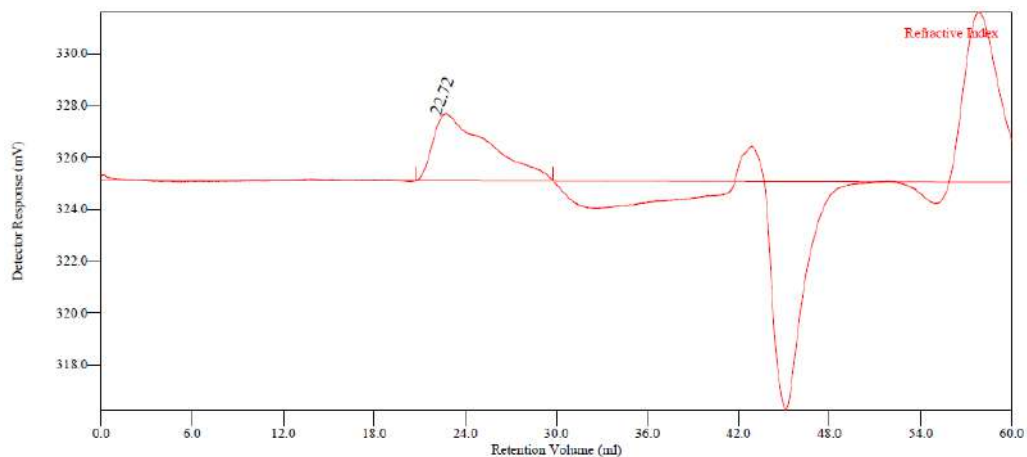
Peak RV - (ml)	24.950
Mn - (Daltons)	133,586
Mw - (Daltons)	401,093
Mz - (Daltons)	1.128 e 6
Mp - (Daltons)	245,749
Mw / Mn	3.003
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	41,578
Mw 10.0% High	1.548 e 6
RI Area - (mvml)	11.43
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 13: Análise de GPC das amostras 3 e 4.



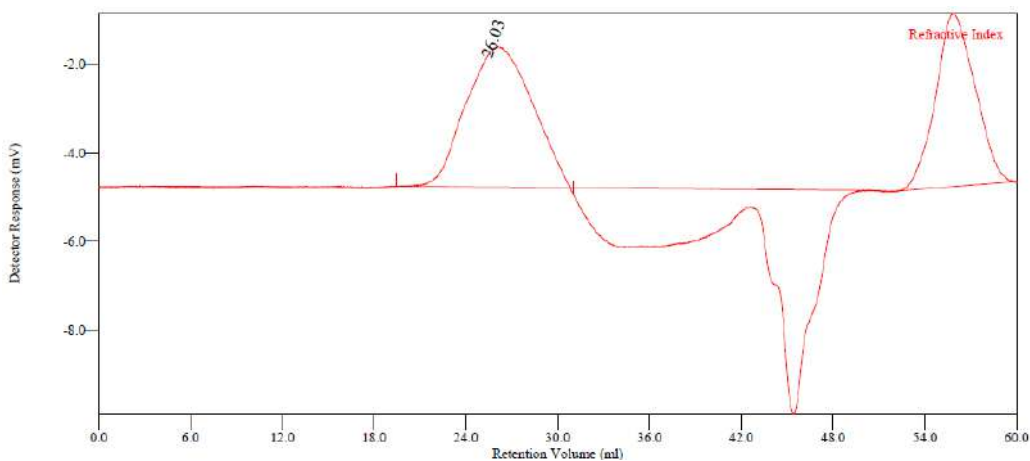
Peak RV - (ml)	22.867
Mn - (Daltons)	214,542
Mw - (Daltons)	697,130
Mz - (Daltons)	1.452 e 6
Mp - (Daltons)	992,095
Mw / Mn	3.249
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	55,546
Mw 10.0% High	2.231 e 6
RI Area - (mvml)	13.68
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 14: Análise de GPC das amostras 5 e 6.



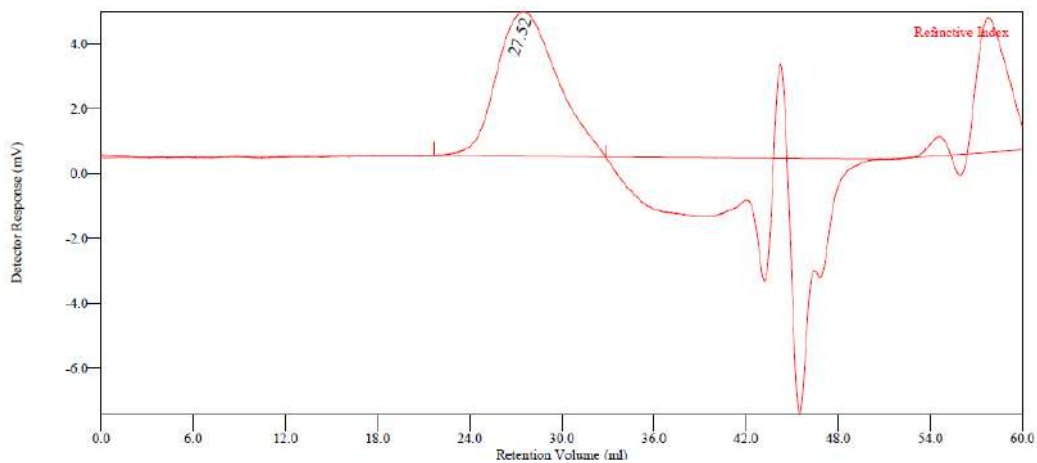
Peak RV - (ml)	22.717
Mn - (Daltons)	203,774
Mw - (Daltons)	738,618
Mz - (Daltons)	1.655 e 6
Mp - (Daltons)	1.114 e 6
Mw / Mn	3.625
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	52,252
Mw 10.0% High	2.565 e 6
RI Area - (mvml)	11.06
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 15: Análise de GPC das amostras 7 e 8.



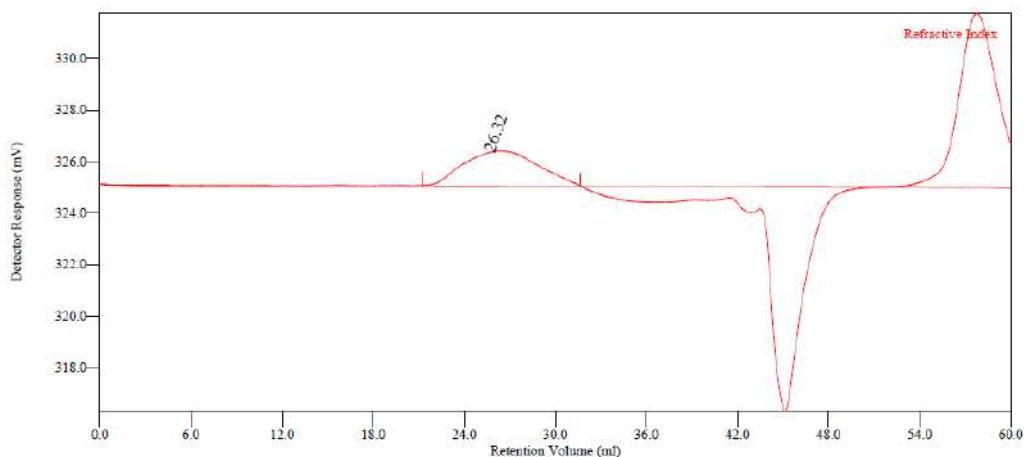
Peak RV - (ml)	26.033
Mn - (Daltons)	94,786
Mw - (Daltons)	244,117
Mz - (Daltons)	1.255 e 6
Mp - (Daltons)	135,791
Mw / Mn	2.575
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	34,107
Mw 10.0% High	1.046 e 6
RI Area - (mvml)	15.84
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 16: Análise de GPC da amostra 9.



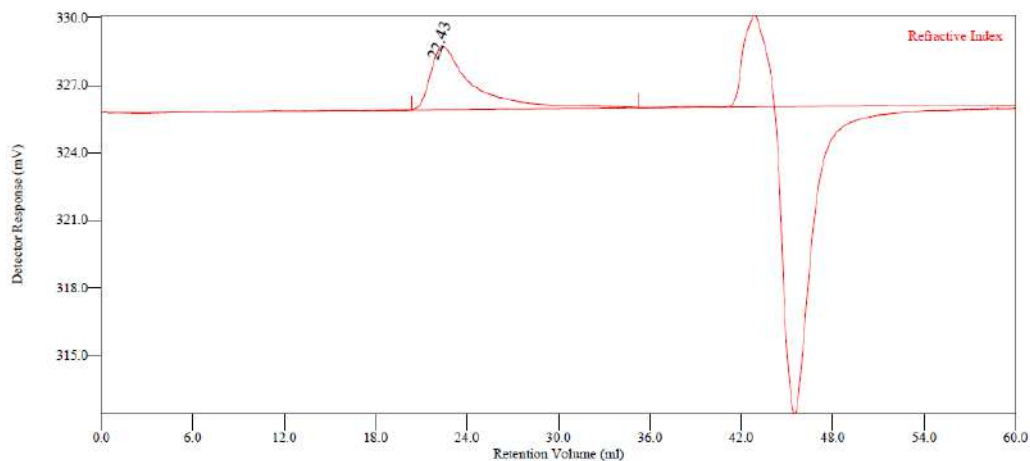
Peak RV - (ml)	27.517
Mn - (Daltons)	48,679
Mw - (Daltons)	86,208
Mz - (Daltons)	200,340
Mp - (Daltons)	68,653
Mw / Mn	1.771
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
Mw 10.0% Low	18,790
Mw 10.0% High	292,894
RI Area - (mvml)	20.30
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 17: Análise de GPC das amostras 10 e 11.



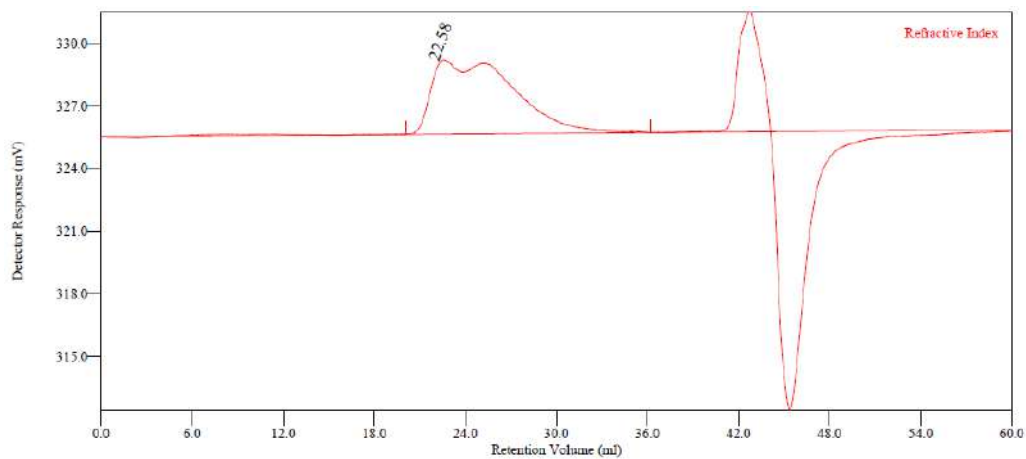
Peak RV - (ml)	26.317
Mn - (Daltons)	79,562
Mw - (Daltons)	234,720
Mz - (Daltons)	810,510
Mp - (Daltons)	118,229
Mw / Mn	2.950
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
Mw 10.0% Low	26,562
Mw 10.0% High	911,339
RI Area - (mvml)	7.78
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 18: Análise de GPC das amostras 12 e 13.



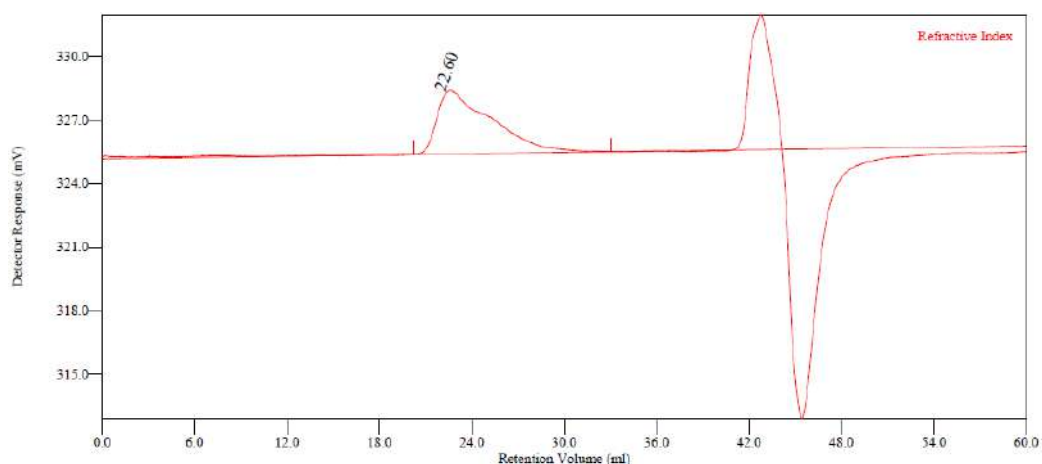
Peak RV - (ml)	22.433
Mn - (Daltons)	140,020
Mw - (Daltons)	1.088 e 6
Mz - (Daltons)	2.274 e 6
Mp - (Daltons)	1.410 e 6
Mw / Mn	7.771
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	29,432
Mw 10.0% High	3.405 e 6
RI Area - (mvml)	9.16
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 19: Análise de GPC das amostras 14, 15, 17, 18, 19, 21, 22, 23.



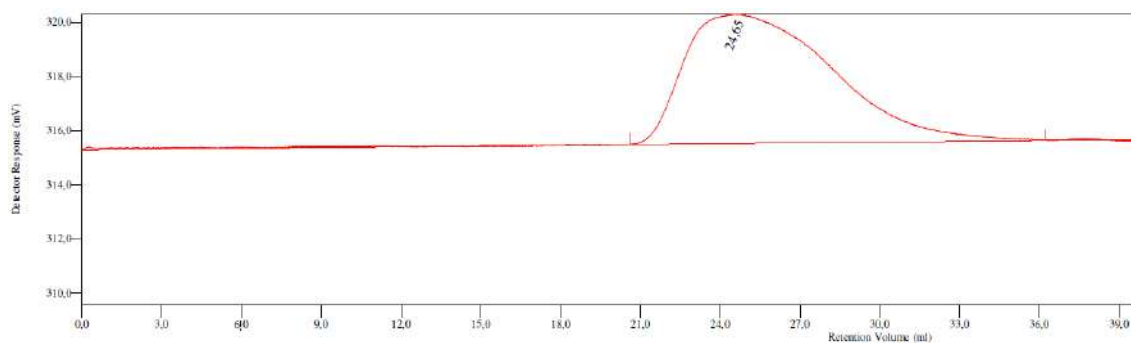
Peak RV - (ml)	22.583
Mn - (Daltons)	102,744
Mw - (Daltons)	627,400
Mz - (Daltons)	2.000 e 6
Mp - (Daltons)	1.236 e 6
Mw / Mn	6.106
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	26,538
Mw 10.0% High	2.663 e 6
RI Area - (mvml)	22.25
UV Area - (mvml)	0.00

Figura 20: Análise de GPC das amostras 16 e 25.



Peak RV - (ml)	22.600
Mn - (Daltons)	205,934
Mw - (Daltons)	854,062
Mz - (Daltons)	2.001 e 6
Mp - (Daltons)	1.223 e 6
Mw / Mn	4.147
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	51,809
Mw 10.0% High	2.944 e 6
RI Area - (mvm)	12.29
UV Area - (mvm)	0.00

Figura 21: Análise de GPC da amostra 24.



Peak RV - (ml)	24,650
Mn - (Daltons)	76,583
Mw - (Daltons)	362,154
Mz - (Daltons)	1,227 e 6
Mp - (Daltons)	274,719
Mw / Mn	4,729
Percent Above Mw: 0	0,000
Percent Below Mw: 0	0,000
Mw 10.0% Low	21,011
Mw 10.0% High	1,586 e 6
RI Area - (mvm)	30,63
UV Area - (mvm)	0,00

Figura 22: Análise de GPC das amostras 27 e 29.

B.2. Fotografias retiradas com auxílio de um microscópio óptico

As fotografias a seguir indicam a forma das partículas e foram utilizadas para realizar a distribuição de tamanhos de partícula com auxílio do PSDA.

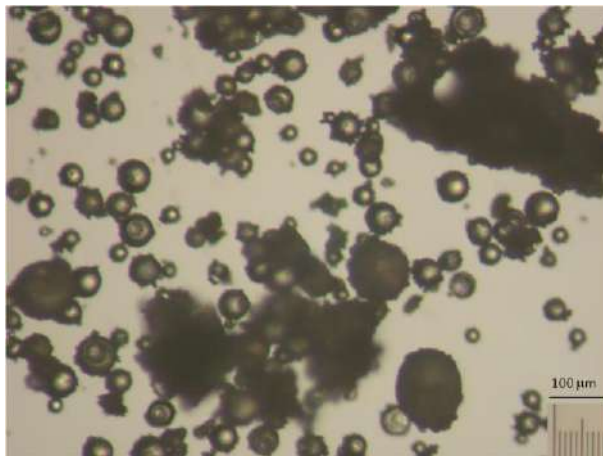


Figura 23: Fotografia da reação 8.

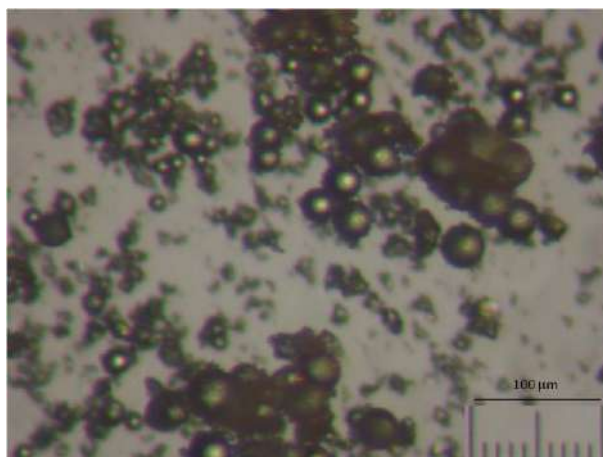


Figura 24: Fotografia da reação 9.

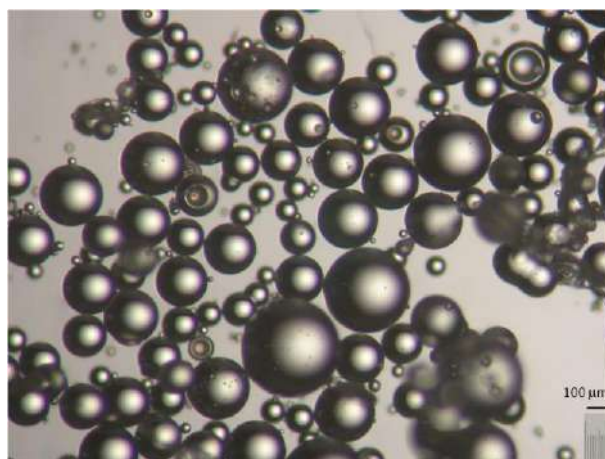


Figura 25: Fotografia da reação 11.

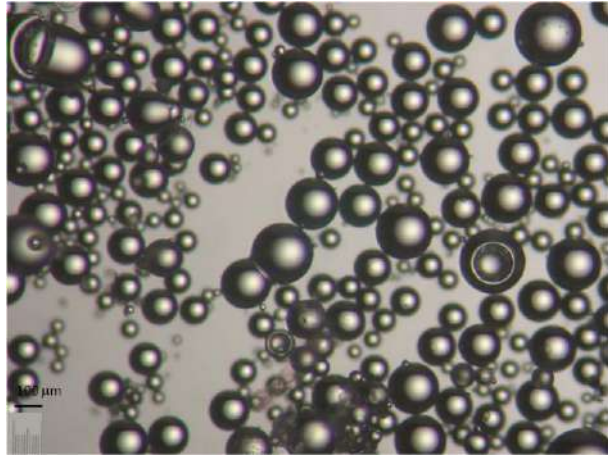


Figura 26: Fotografia da reação 12.

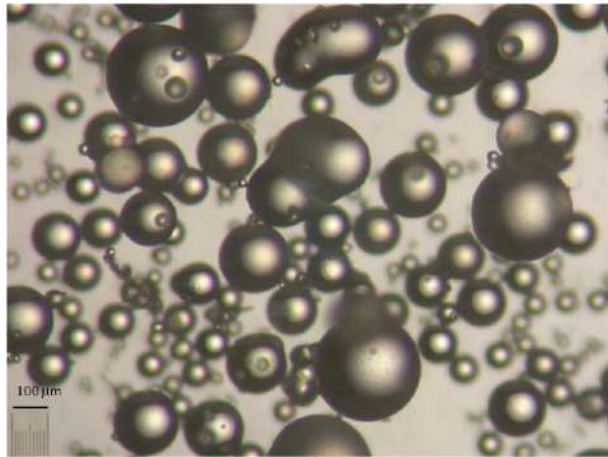


Figura 27: Fotografia da reação 13.

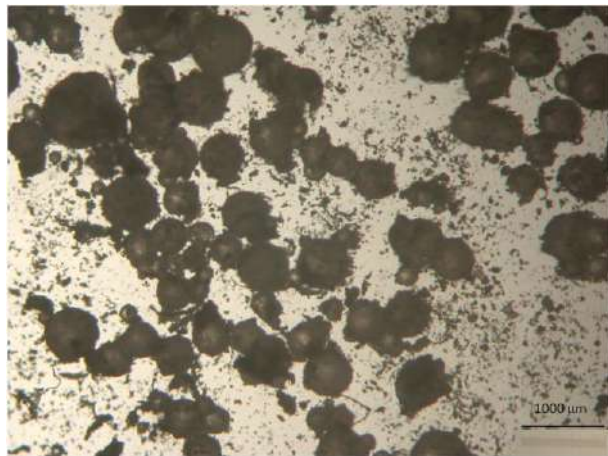


Figura 28: Fotografia da reação 14.



Figura 29: Fotografia da reação 15.

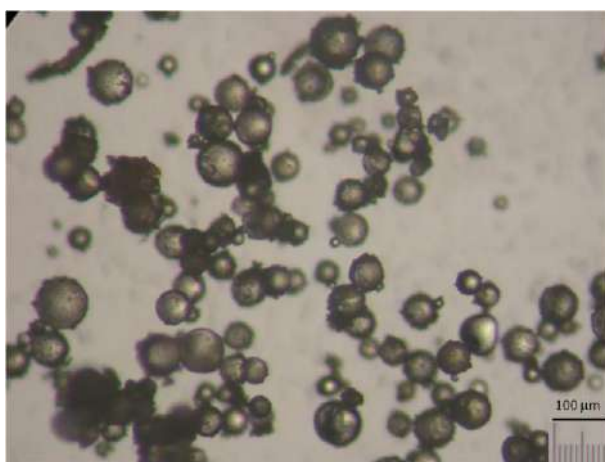


Figura 30: Fotografia da reação 16.

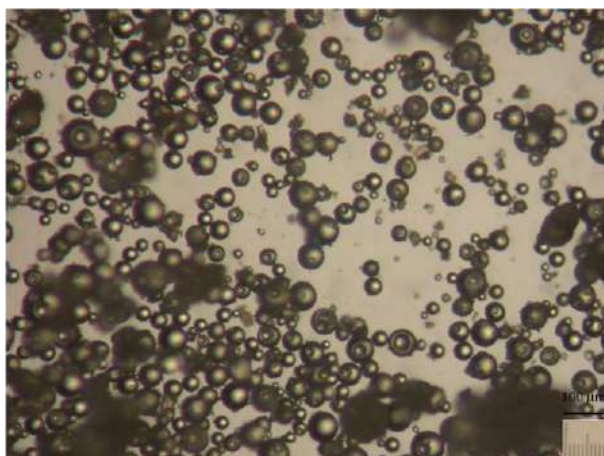


Figura 31: Fotografia da reação 17.

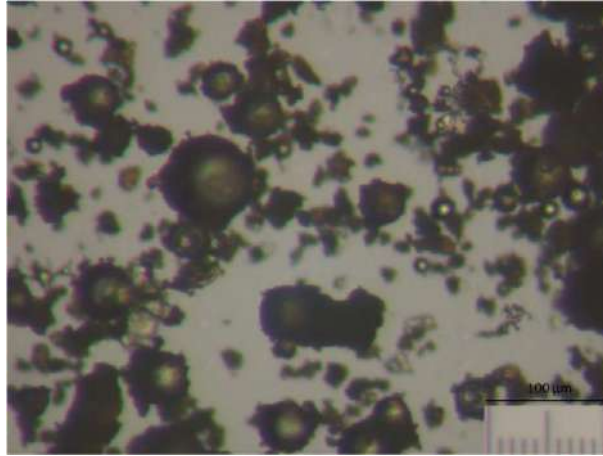


Figura 32: Fotografia da reação 18.

B.3. Resultados de Distribuição de Tamanhos de Partícula

As curvas de distribuição de tamanhos de partícula das reações cujas distribuições puderam ser realizadas encontram-se a seguir.

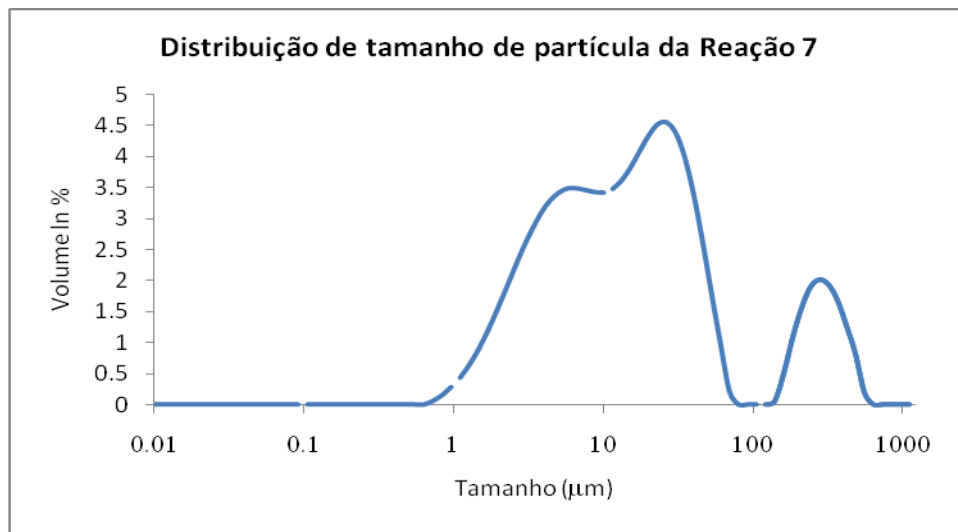


Figura 33: DTP da reação 7.

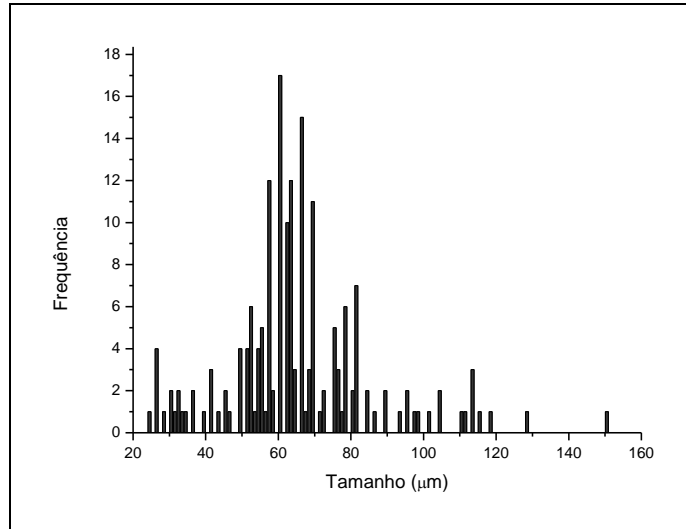


Figura 34: DTP da reação 8.

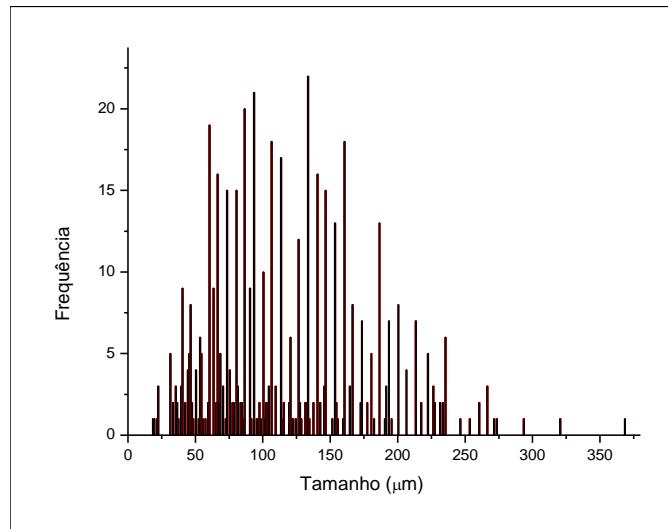


Figura 35: DTP da reação 11.

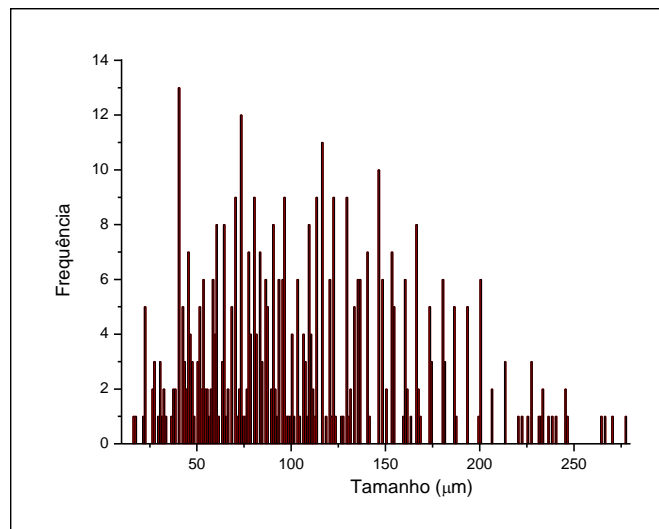


Figura 36: DTP da reação 12.

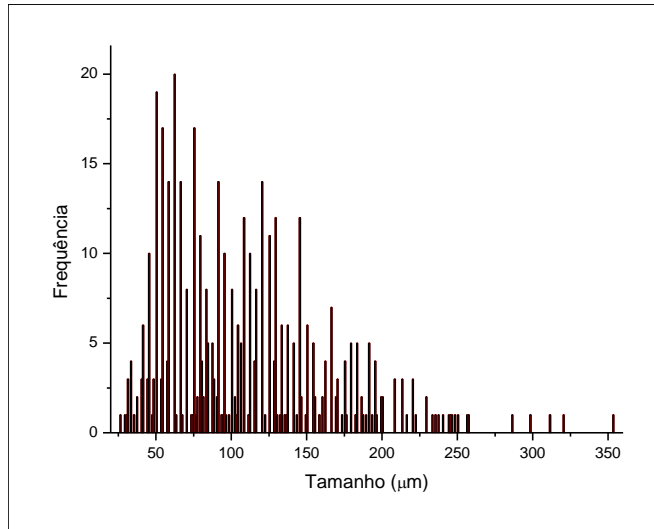


Figura 37: DTP da reação 13.

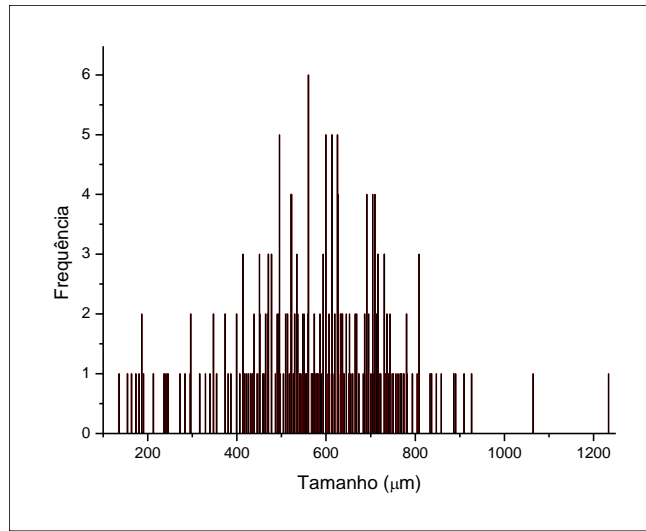


Figura 38: DTP da reação 15.

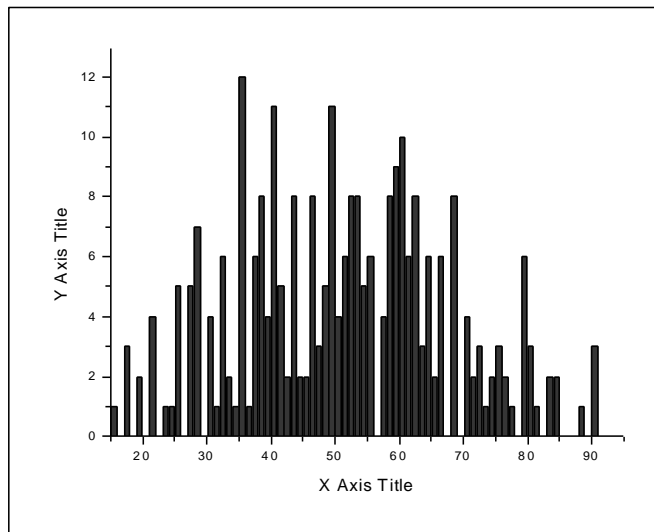


Figura 39: DTP da reação 16.

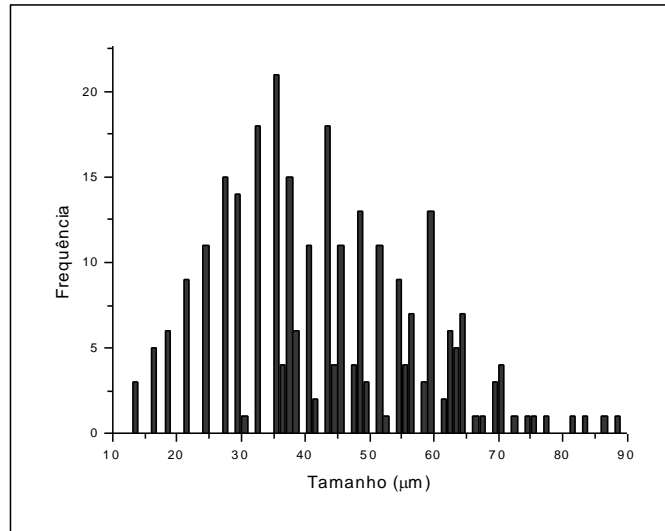


Figura 40: DTP da reação 17.

Apêndice C

Resultados das Resinas Comerciais

C.1. Gráficos de distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

A distribuição de tamanhos de partícula foi feita utilizando o software PSDA e os gráficos gerados com os dados são exibidos a seguir.

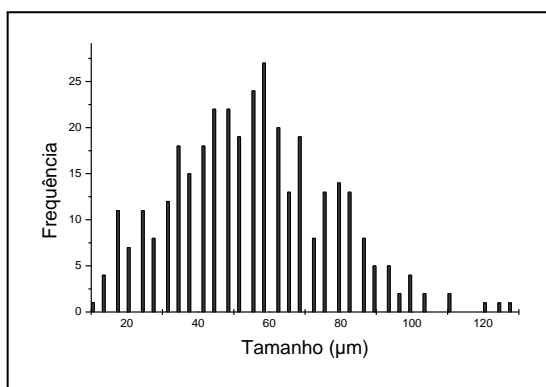


Figura 41: DTP da resina A.

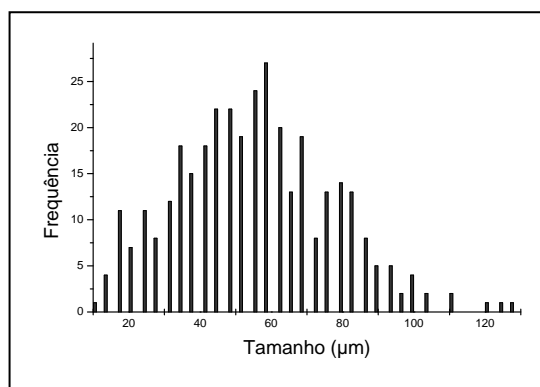


Figura 42: DTP da resina B.

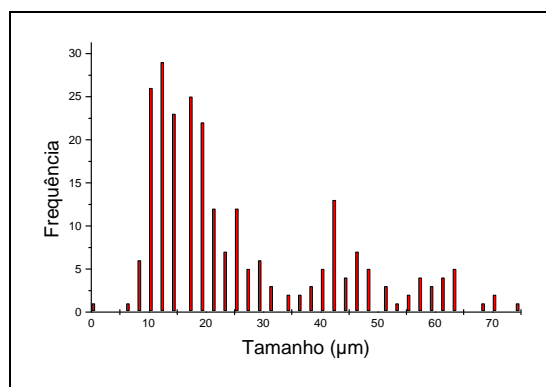


Figura 43: DTP da resina C.

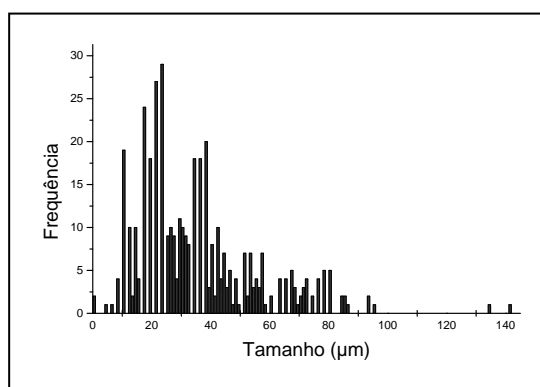
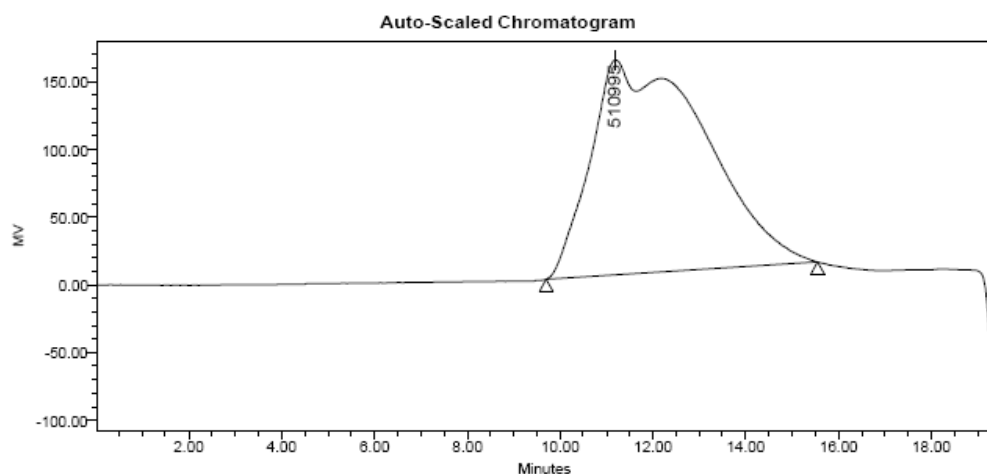


Figura 44: DTP da resina D.

C.2. Gráficos das análises de GPC

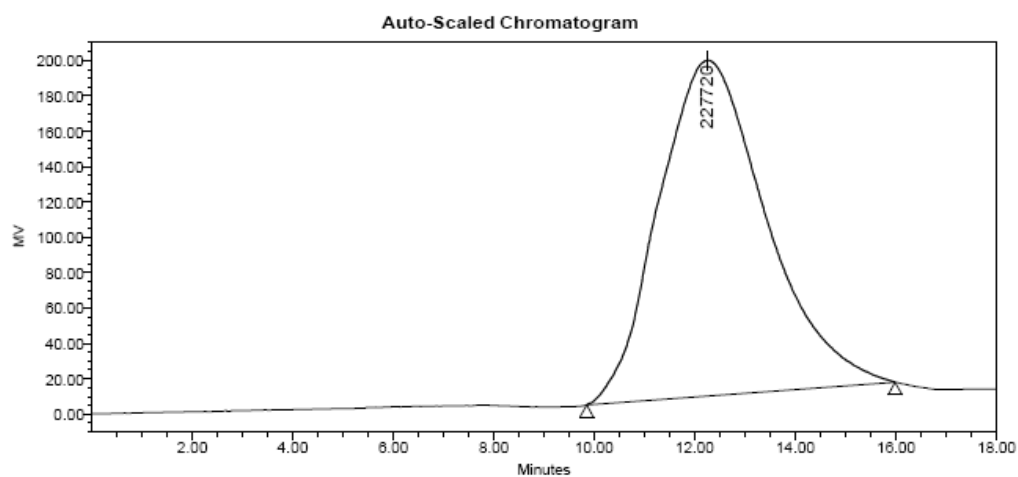
Os resultados das análises para determinação da massa molar das resinas comerciais são exibidas a seguir.



GPC Results

	Retention Time	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Polydispersity	% Area
1	11.195	126502	314911		510995	488021	2.499372	100.00

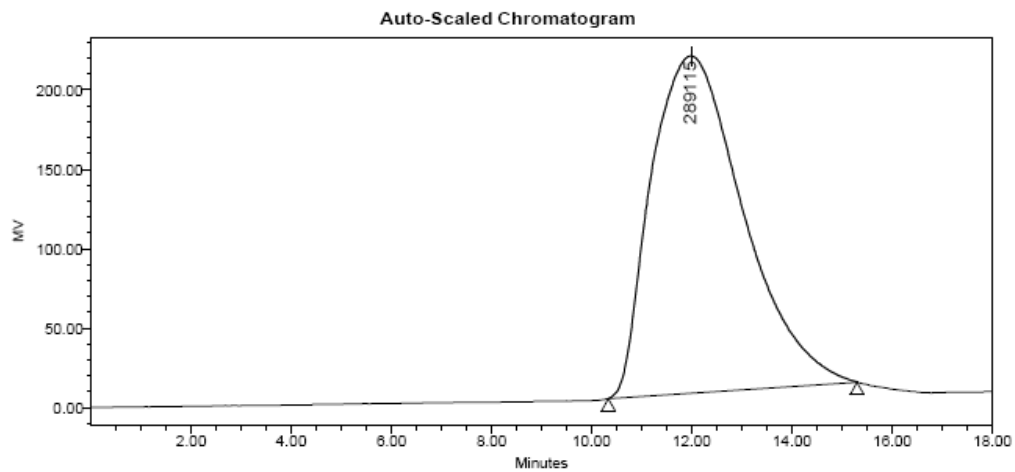
Figura 45: Resultado de análise de GPC da resina A.



GPC Results

	Retention Time	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Polydispersity	% Area
1	12.281	96642	243444		227720	371704	2.519037	100.00

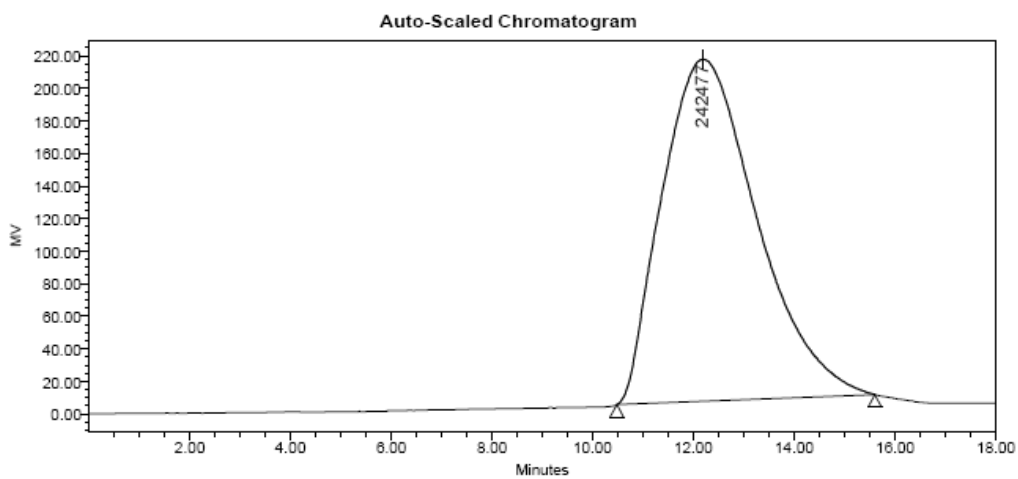
Figura 46: Resultado da análise de GPC da resina B.



GPC Results

	Retention Time	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Polydispersity	% Area
1	11.981	148638	272084		289115	367181	1.855500	100.00

Figura 47: Resultado da análise de GPC da resina C.



GPC Results

	Retention Time	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Polydispersity	% Area
1	12.189	118631	235246		242477	331900	2.017013	100.00

Figura 48: Resultado da análise de GPC da resina D.

C.3. Gráficos das análises de DSC

Os gráficos das análises para determinação da temperatura de transição vítrea das resinas comerciais são exibidas a seguir.

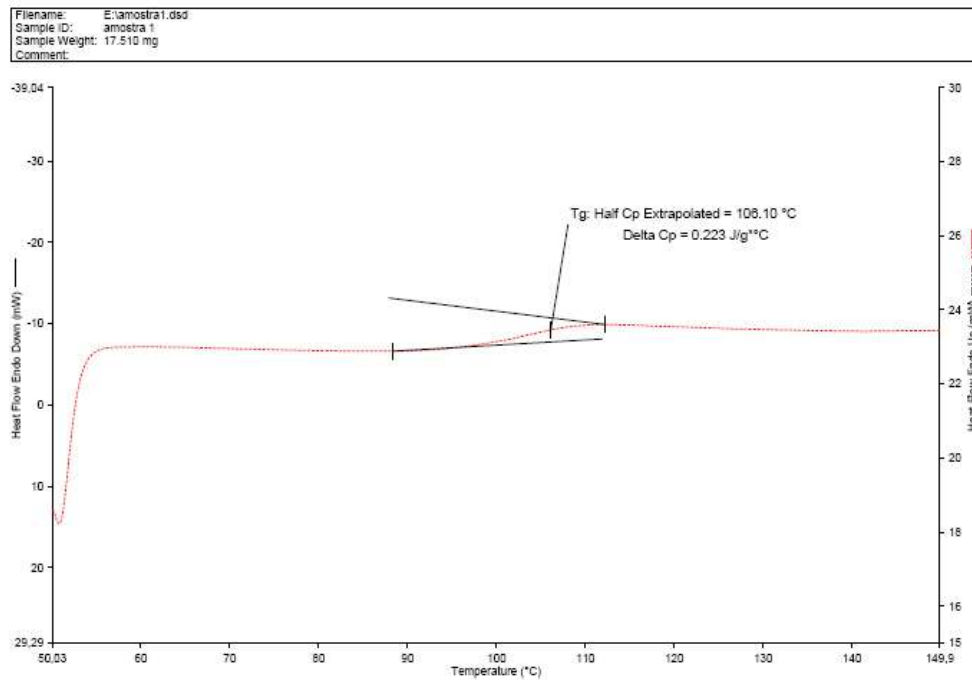


Figura 49: Resultado da análise de DSC da resina A.

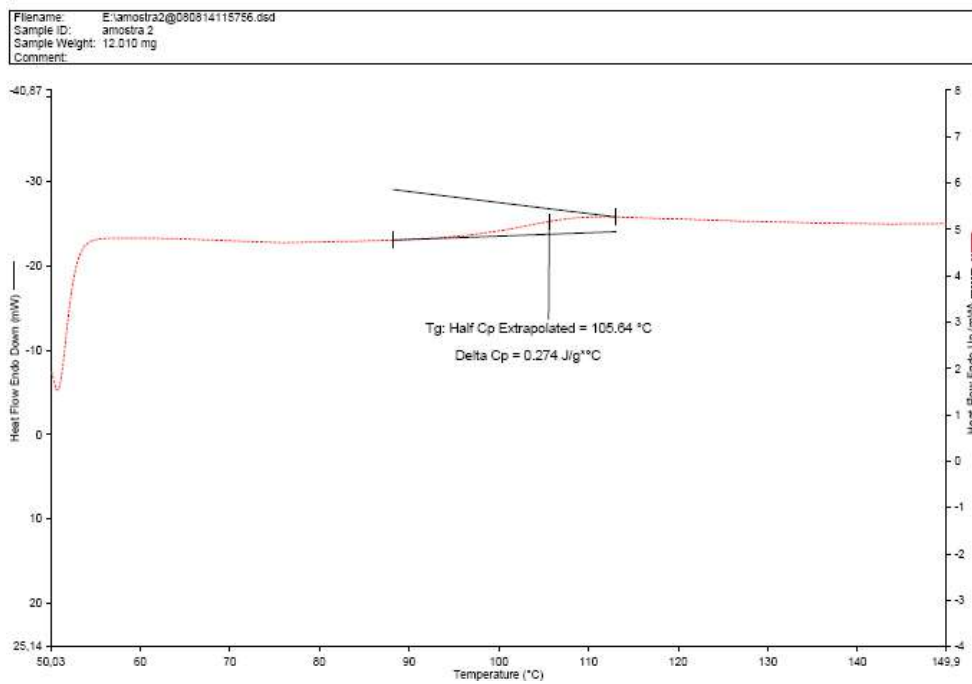


Figura 50: Resultado da análise de DSC da resina B.

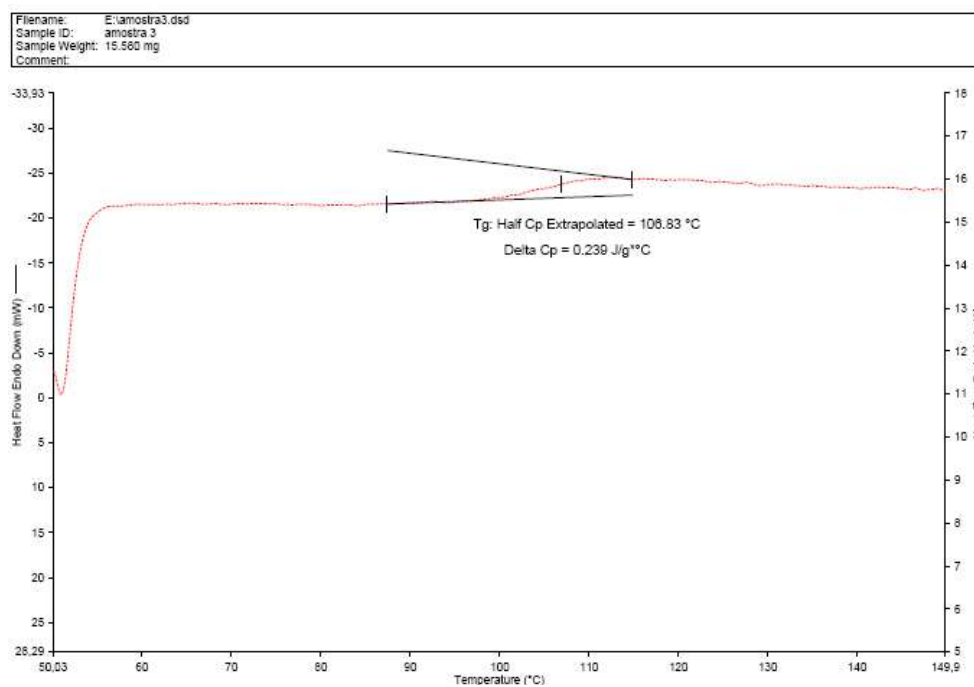


Figura 51: Resultado da análise de DSC da resina C.

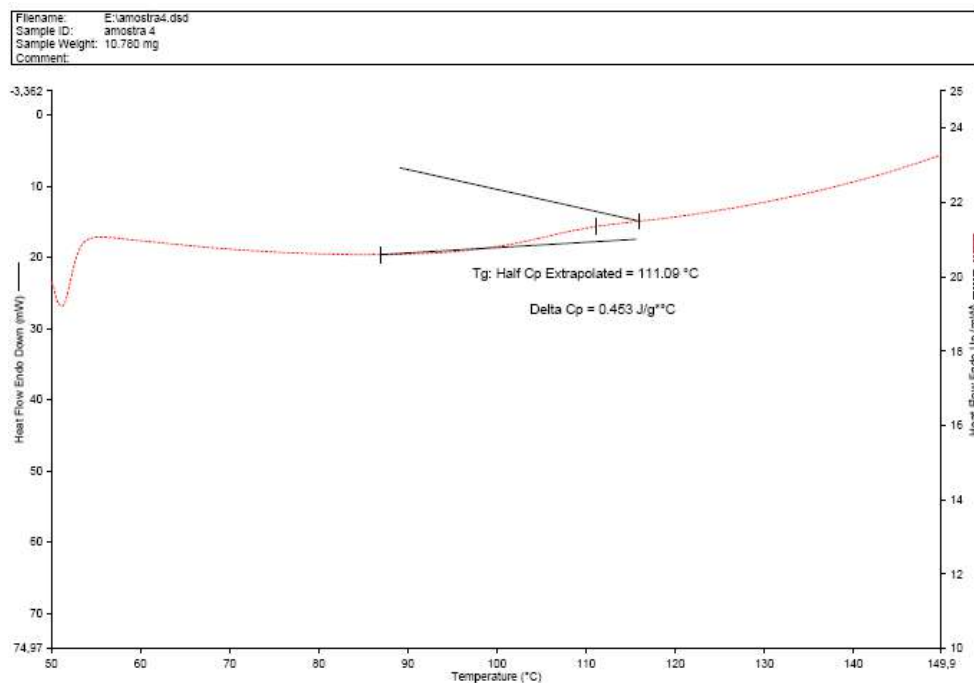


Figura 52: Resultado da análise de DSC da resina D.

C.4. Espectros de RMN

Os espectros de RMN de ^{13}C para determinação da composição das resinas comerciais são exibidas a seguir. A resina B não foi analisada devido à falta de

clorofórmio deuterado. Como só havia solvente suficiente para o preparo de 3 amostras, optou-se por realizar a análise de uma resina descrita como ruim e das duas descritas como boas.

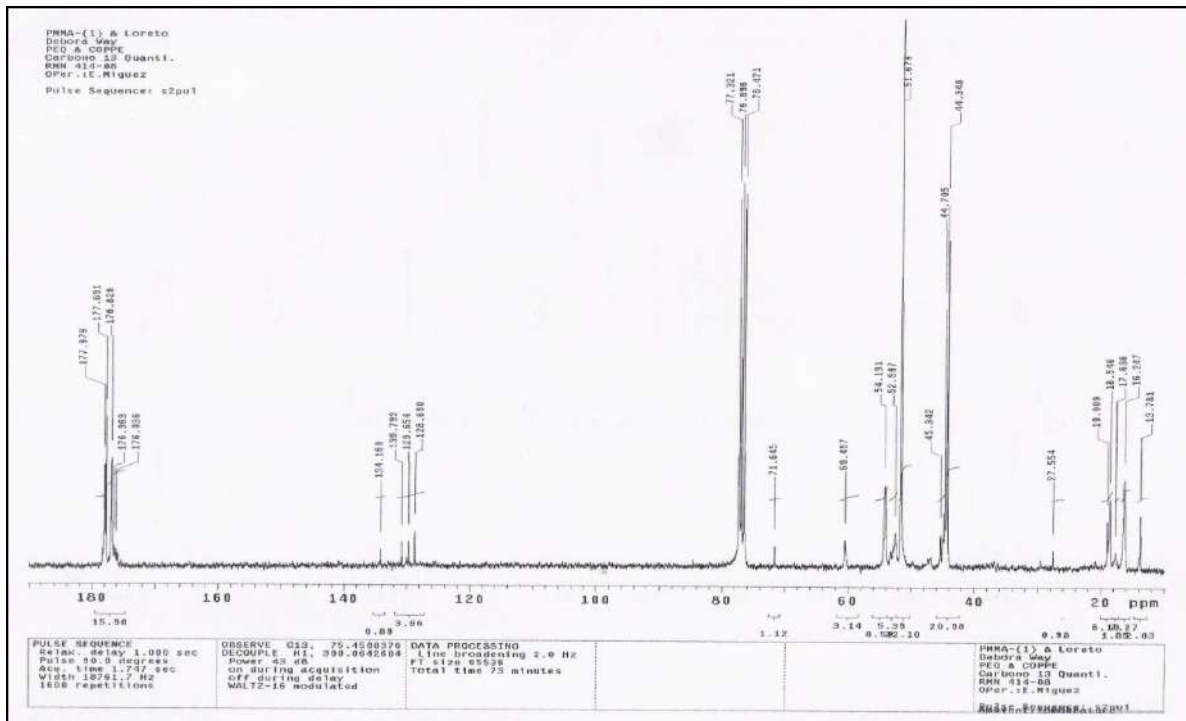


Figura 53: Resultado da análise de RMN da resina A.

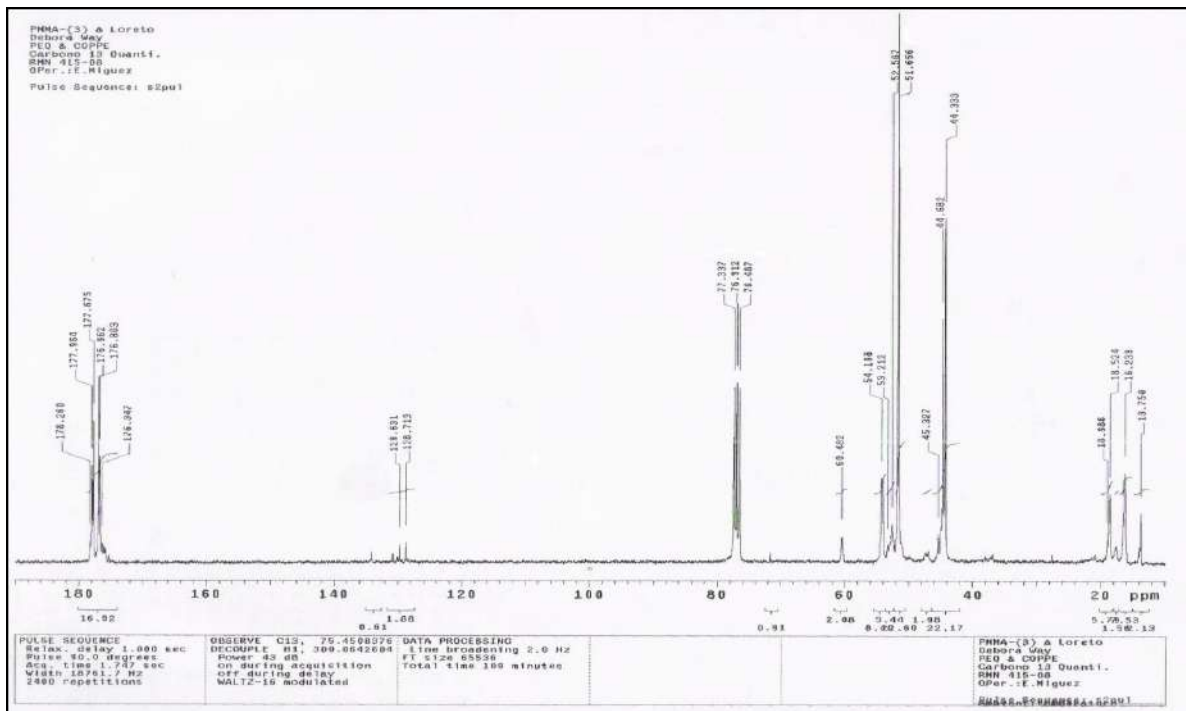


Figura 54: Resultado da análise de RMN da amostra C.

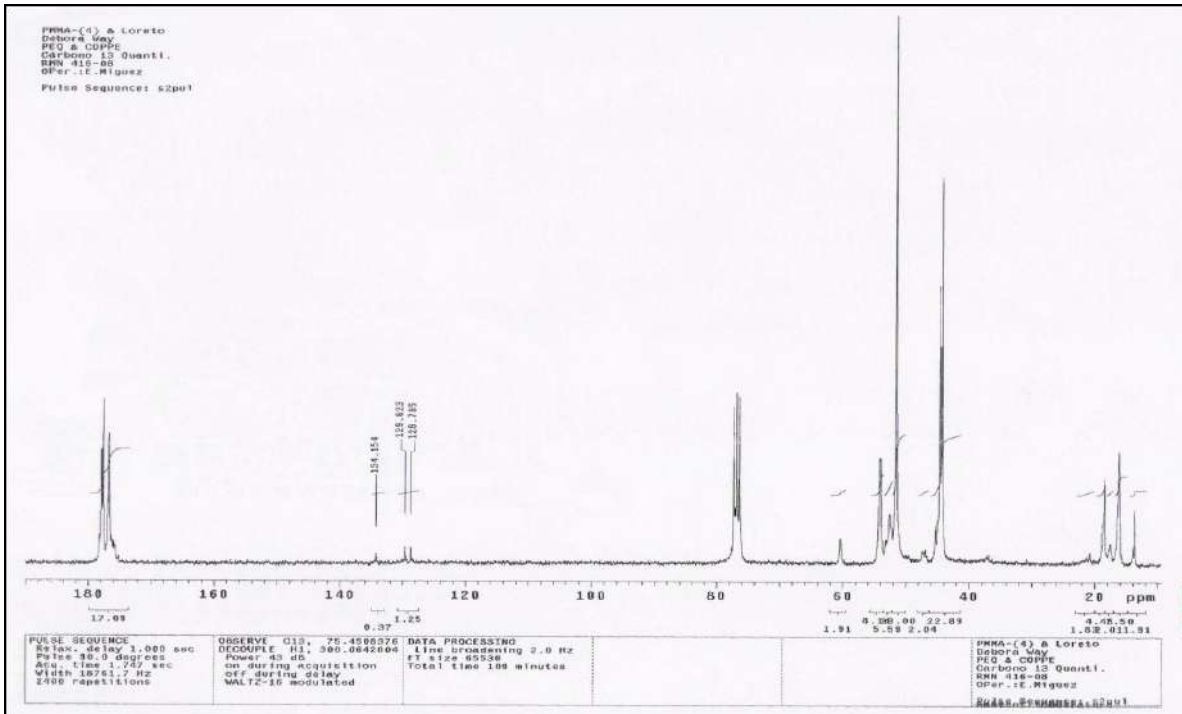


Figura 55: Resultado da análise de RMN da amostra D.