



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA

ENGENHARIA REVERSA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE
MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZADOS EM PROCEDIMENTOS
ODONTOLÓGICOS

Vanessa Macedo da Silva

Rio de Janeiro
2013

ENGENHARIA REVERSA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE
MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZADOS EM PROCEDIMENTOS
ODONTOLÓGICOS

Vanessa Macedo da Silva

Monografia apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para conclusão do curso de Bacharelado em Química.

Orientadores:

Viviane Gomes Teixeira IQ-UFRJ

Regina Célia Reis Nunes IMA-UFRJ

RIO DE JANEIRO

2013

ENGENHARIA REVERSA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE
MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZADOS EM PROCEDIMENTOS
ODONTOLÓGICOS

Vanessa Macedo da Silva

Monografia apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos para
conclusão do curso de Bacharelado em
Química.

Banca Examinadora

Professora Viviane Gomes Teixeira, DSc
Instituto de Química – IQ/UFRJ

Professora Regina Célia Reis Nunes, PhD
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professora Iracema Takase, DSc
Instituto de Química – IQ/UFRJ

Viviane Alves Escócio, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela vida, sabedoria e por estar comigo em todos os momentos da minha vida;

À Regina Célia Reis Nunes e Viviane Gomes Teixeira pela excelente orientação deste trabalho, pelo apoio e amizade;

Aos meus familiares pelo companheirismo e compreensão;

Aos meus amigos, em especial Amanda Gerhardt de Oliveira, pela amizade e motivação;

À equipe do laboratório J-119 (IMA-UFRJ) e Amara Santos pela ajuda e cooperação;

RESUMO

Materiais poliméricos apresentam inúmeras aplicações comerciais, dentre as quais podem ser citadas utilizações no segmento odontológico. Em virtude da importância econômica que apresentam, os polímeros são foco de inúmeras pesquisas, onde a engenharia reversa se apresenta como ferramenta de desenvolvimento tecnológico, aplicada a reformulação de artefatos poliméricos, visando avaliação aprofundada de suas características. O presente trabalho abordou o estudo de lençóis de borracha utilizados em isolamento dentário em tratamentos endodônticos, de diferentes fornecedores comerciais, com o objetivo de avaliar possíveis diferenças qualitativas e/ou quantitativas entre os mesmos. Diversas técnicas analíticas clássicas e instrumentais foram utilizadas, tais como: avaliação do comportamento dos materiais quando submetidos ao calor, a solventes e a ácidos; análise térmica (análise termogravimétrica – TGA e análise dinâmico-mecânica – DMA) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). A avaliação dos resultados obtidos indicou que o polímero presente nos lençóis de borracha comerciais é a borracha natural. Pela análise termogravimétrica, foi possível observar que as amostras apresentam composições diferenciadas. As análises de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento, obtidas pela análise termo dinâmico-mecânica, evidenciaram diferenças na quantidade de ligações cruzadas dos materiais, dado que pode relacionar-se com o desempenho dos materiais. O estudo mostrou que a engenharia reversa foi eficiente ao evidenciar diferenças entre os materiais avaliados.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aparato de extração com condensador de bloco.

Figura 2: Espectro de infravermelho das amostras originais.

Figura 3: Espectro de infravermelho das amostras pirolisadas.

Figura 4: Curvas sobrepostas de perda de massa versus temperatura.

Figura 5: Curvas sobrepostas da derivada da perda de massa *versus* temperatura.

Figura 6: Curvas sobrepostas de Tan Delta *versus* temperatura.

Figura 7: Curvas sobrepostas de módulo de armazenamento *versus* temperatura.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulação utilizada para preparo do lençol de borracha natural.

Tabela 2: Características preliminares das amostras.

Tabela 3: Resultados e observações provenientes do ensaio de calcinação.

Tabela 4: Densidade.

Tabela 5: Inchamento diferencial.

Tabela 6: Extrato em acetona.

Tabela 7: Correlação espectral.

Tabela 8: Tabela 8: Porcentagem de perda de massa das amostras estudadas.

Tabela 9: Temperatura máxima de degradação das amostras estudadas.

Tabela 10: Temperatura máxima de $\text{Tan } \delta$.

SUMÁRIO

1. Título	1
2. Introdução	1
3. Objetivos	3
4. Motivação	3
5. Fundamentação Teórica	3
5.1. Comportamento de polímeros quanto expostos ao calor	3
5.2. Comportamento de polímeros em presença de solventes	4
5.3. Extração com solventes	5
5.4. Comportamento de polímeros quando em contato com ácidos	5
5.5. Pesquisa de halogênios	6
5.6. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	6
5.7. Análise termogravimétrica	8
5.8. Análise termodinâmico-mecânica	9
6. Experimental	10
6.1 Materiais	10
6.2. Equipamentos	11
6.3. Metodologia	11
6.3.1 Comportamento de polímeros quanto expostos ao calor	11
6.3.2 Comportamento de polímeros em presença de solventes	13
6.3.3 Extração com solventes	14
6.3.4 Comportamento de polímeros quando em contato com ácidos	15
6.3.5 Pesquisa de halogênio	15

6.3.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	16
6.3.7 Análise termogravimétrica	16
6.3.8 Análise termodinâmico-mecânica	16
7. Resultados e discussão	17
8. Considerações finais	30
9. Perspectivas	31
10. Referências bibliográficas	32

1. Título

Engenharia reversa aplicada à caracterização química de materiais poliméricos utilizados em procedimentos odontológicos.

2. Introdução

Materiais poliméricos apresentam variadas aplicações comerciais, dentre estas podem ser citadas utilizações no segmento odontológico em próteses, restaurações, materiais de moldagem, elásticos ortodônticos, lençóis de borracha para isolamento dentário em tratamento endodôntico, dentre outros.

Resinas acrílicas são utilizadas na confecção de próteses, dentes artificiais, desde 1940 e desde então são largamente estudadas. (PERO et al., 2007). Estas resinas apresentam também ampla aplicação em restaurações dentárias, onde são utilizadas para reparar perdas de material dentário. Devido a ampla variedade de cores disponíveis no mercado, restaurações a base de resinas acrílicas fornecem perfeito acabamento estético, não sendo possível distinguir entre dentes normais e dentes restaurados. (BIANCHI, et al., 2007).

A utilização de biopolímeros, tais como: carboxi-metil-celulose, polímero de agar e alginato de sódio foram estudados em formulações de cimentos a base de fosfatos de cálcio para utilização em enxerto ósseo em substituição ao cimento tradicional a base de poli(metacrilato de metila) de modo a minimizar a possibilidade de necrose do tecido ósseo, obtendo resultados satisfatórios. (ALVES et al., 2006)

Grande parte das aplicações tecnológicas utiliza polímeros curados. Quando um polímero é submetido ao processo de cura, suas cadeias são interligadas, formando uma rede. Este processo, quando realizado com enxofre, é conhecido como vulcanização. A cura promove melhoria nas propriedades dos materiais, pois, com a interligação das cadeias, a massa molecular do polímero é aumentada, resultando em expressivas modificações estruturais nos mesmos. (MANO; MENDES, 2000b).

Em virtude da importância econômica que apresentam, os polímeros são foco de inúmeras pesquisas, em diferentes abordagens da ciência de materiais, buscando desenvolvimento de produtos e/ou aprimoramento de aplicações tecnológicas.

Neste sentido, a engenharia reversa apresenta-se como ferramenta de desenvolvimento tecnológico, uma vez que esta se caracteriza por se apropriar do conhecimento aprofundado de características de produtos consolidados no mercado, reduzindo significativamente tempos de pesquisa, sem, contudo apresentar qualquer relação com o plágio, pois conduz à obtenção de novos materiais. (MURY; FOGLIATO, 2002).

Ao que se relaciona com o segmento de engenharia de materiais, a engenharia reversa aprofunda-se na deformulação de artefatos. Para tal, técnicas analíticas clássicas e instrumentais são empregadas, de modo a avaliar características físicas, químicas e físico-químicas dos materiais. (FORREST, 2001).

Rotas instrumentais de análise apresentam resultados vantajosos e em tempos de análise e consumo de reagentes relativamente menores, se comparados a rotas clássicas de análise. Entretanto, como desvantagens, podem ser citados o custo elevado para aquisição e manutenção de equipamentos, bem como para a execução de análises. A dificuldade no preparo de amostras pode ser acrescentada como desvantagem, visto que formulações poliméricas em sua maioria contam com elevado número de componentes, podendo ocorrer inadequada avaliação de resultados. (MANO, 1961).

Desta maneira, os métodos analíticos clássicos apresentam-se valiosos na exploração preliminar de materiais, conduzindo à utilização racional das técnicas instrumentais, quando estas são consideradas extremamente necessárias.

Materiais poliméricos são geralmente compostos por um polímero base, ou mistura de polímeros e aditivos não poliméricos. Estes aditivos podem ser agentes de cura, plastificantes, cargas, pigmentos, dentre outros. Ao buscar a deformulação de materiais poliméricos a presença destes aditivos deve ser cuidadosamente considerada, uma vez que estes podem causar interferência significativa na identificação do polímero base do material. (MANO; MENDES, 2000a).

Distintos tipos de análise podem ser utilizados para caracterização dos materiais. Citam-se entre os métodos clássicos a avaliação do comportamento do material quando submetidos ao calor, a solventes e aos ácidos, assim como a pesquisa de halogênios. Dentre os métodos instrumentais, são exemplos a espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, análise dinâmico-mecânica, dentre outros. A utilização dos ensaios descritos acima, bem como de outros ensaios não

mencionados, não segue norma específica, cabendo ao pesquisador avaliar rota de análise mais adequada ao material de estudo.

3. Objetivos

Caracterizar materiais poliméricos utilizados em procedimentos odontológicos, aplicando a engenharia reversa e evidenciar possíveis diferenças entre produtos comerciais no que se refere a aspectos qualitativos e quantitativos das formulações estudadas.

4. Motivação

O estudo de formulações empregadas em materiais poliméricos utilizados em procedimentos odontológicos apresenta-se importante, uma vez que existem diferentes produtos comerciais, com características similares, que apresentam, contudo, diferentes desempenhos.

Sendo assim, faz-se necessário estudar metodologias de análise, físicas e químicas, que possam ser utilizadas para caracterização destes compostos.

5. Fundamentação Teórica

Para os diferentes tipos de análise empregados no estudo dos materiais, são apresentadas breves fundamentações teóricas que corroboram a escolha/utilização dos mesmos.

5.1. Comportamento de polímeros quando expostos ao calor

Polímeros, tanto os naturais quanto os sintéticos, sob ação do calor e de outros fatores como radiação eletromagnética e cisalhamento, podem apresentar instabilidade. Dentre os fatores que podem causar instabilidade nos polímeros, o calor é o mais estudado, devido à sua importância na aplicabilidade prática de materiais poliméricos.

Diversos fatores são responsáveis por influenciar a resistência térmica dos materiais poliméricos. Estes fatores podem ser agrupados em químicos e físicos.

Mudanças estruturais, tais como ruptura de ligações químicas, são evidenciadas quando polímeros são submetidos à ação do calor. Essas modificações acarretam diminuição na massa molar bem como na evolução de produtos voláteis. (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2011).

A partir da avaliação do comportamento de um material polimérico quando este é submetido ao calor, é possível identificar se o mesmo é um polímero termoplástico ou um polímero termorrígido e então proceder com a escolha de ensaios adequados de modo a alcançar a caracterização do material.

5.2. Comportamento de polímero em presença de solventes

A avaliação do comportamento dos polímeros em solução apresenta-se como parâmetro importante no que se refere às aplicações adequadas dos materiais poliméricos.

Polímeros termoplásticos são solúveis em solventes orgânicos, enquanto os polímeros termorrígidos podem ou não apresentar esta característica, dependendo da natureza da reticulação entre as cadeias, se físicas ou químicas.

O processo de solubilização de um polímero acontece em duas etapas distintas. Na primeira delas o solvente permeia as cadeias do polímero, causando expansão, sem, contudo dissolvê-las. Nesta etapa obtém-se um gel inchado do polímero. Na etapa subsequente, polímeros não curados quimicamente sofrem uma desorganização da estrutura inchada e então uma solução é formada. (GUIMARÃES, 2008)

Os materiais reticulados quimicamente não alcançam a segunda etapa do processo de solubilização, permanecendo inchados. O grau de inchamento está relacionado com o tipo de interação que o polímero possui com o solvente utilizado, bem como com a quantidade de ligações cruzadas presentes nos materiais, onde, quanto maior o número de reticulações entre as cadeias, menor o grau de inchamento, pois as cadeias apresentam-se mais ligadas entre si.

A avaliação comparativa da intensidade do inchamento de materiais em diferentes solventes pode ser útil na identificação do tipo de polímero presente em uma composição (MANO; MENDES, 2000a).

5.3. Extração com solventes

A extração com solventes quando aplicada a materiais poliméricos, promove a separação do polímero dos demais aditivos da composição, desde que estes sejam solúveis no solvente utilizado para a extração.

Este procedimento é importante para que seja possível quantificar os aditivos passíveis de solubilização, presentes em uma determinada composição. O material extraído pode, posteriormente, ser caracterizado através de técnicas apropriadas, como exemplo a espectroscopia no infravermelho, utilizando a norma ASTM D 3677.

Quando a extração é realizada com acetona, em materiais vulcanizados, é possível a remoção de diferentes tipos de componentes presentes da amostra, tais como: enxofre livre, plastificantes solúveis em acetona, auxiliares de processamento, óleos minerais ou ceras, antioxidantes solúveis em acetona, aceleradores orgânicos e ácidos graxos. Os materiais extraídos são chamados de extrato em acetona. (ASTM D 297).

Para composições que utilizam os melhores tipos de borracha natural, o extrato em acetona fornece informações a respeito da qualidade da borracha utilizada, onde o extrato obtido não pode ultrapassar 5% da composição total. Caso sejam obtidos percentuais acima deste valor, pode indicar a presença de borrachas de qualidade inferior ou recuperadas, bem como a presença de outros aditivos solúveis em acetona. (ASTM D 297).

Quando a extração é realizada com clorofórmio, porções de substâncias betuminosas são extraídas, assim como pequenas porções de borracha. O material obtido por este meio é chamado de extrato em clorofórmio (ASTM D 297).

O extrato total pode ser obtido quando se utiliza uma mistura de acetona e clorofórmio nas proporções de 32% e 68%, em volume, respectivamente. O extrato total pode ser considerado como uma mistura, aproximada, dos extratos de acetona e clorofórmio (ASTM D 297).

5.4. Comportamento de polímeros quando em contato com ácidos

A avaliação da resistência à oxidação dos elastômeros pode ser uma ferramenta valiosa a ser aplicada à identificação de elastômeros, considerando que

estes possuem diferentes tempos de resistência quando submetidos à ação de uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados. (DUTRA; DINIZ, 1993).

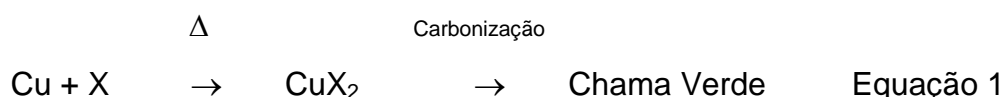
5.5. Pesquisa de halogênio

Um grupo de polímeros é característico pela presença de halogênio em sua cadeia polimérica. Estes polímeros podem ser do tipo fluorado, bromado ou clorado. Estes diferentes halogênios, flúor, bromo e cloro, irão conseqüentemente fornecer propriedades características e distintas aos polímeros que os contém, bem como às formulações em que são utilizados.

Investigar a presença de halogênio em um material polimérico fornece dados importantes, indicando se o polímero pertence ou não ao grupo dos polímeros halogenados, direcionando a pesquisa em curso.

O ensaio de Beilstein é capaz de verificar a presença de halogênio em materiais poliméricos, de maneira simples e eficiente. Este ensaio é realizado utilizando-se um fio de cobre aquecido, que é posto em contato com a amostra, e ao retornar a chama do bico de Bunsen apresenta coloração verde indicando a presença de halogênio. (MELO, 2007).

A reação pode ser exemplificada na equação 1, onde X representa o halogênio. (MELO, 2007).



O ensaio de Beilstein não é, contudo, aplicável ao flúor, pois o fluoreto de cobre gerado não é volátil, logo não é possível visualizar a coloração verde na chama do bico de Bunsen. (MANO; MENDES, 2000a)

5.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria é conhecido por Espectroscopia. Os processos pelos quais a radiação eletromagnética interage com a matéria são: absorção, emissão e espalhamento. (CANEVAROLO, 2003a).

Devido a limitações energéticas, a radiação infravermelha não é capaz de produzir transições eletrônicas, aplicando-se apenas a espécies moleculares que possuam diferenças pequenas entre os estados vibracionais e rotacionais. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As transições eletrônicas, citadas acima, são alcançadas pela radiação situada na região do ultravioleta ou visível. Já as transições rotacionais são encontradas na região de microondas, ou, em alguns casos, na região do infravermelho distante. (LUZ, 2003).

Para que uma molécula venha a absorver a radiação do infravermelho é necessário que esta sofra uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional, permitindo que o campo elétrico alternado da radiação incidente possa interagir com a molécula causando variações na amplitude de um de seus movimentos, originando espectros. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; LUZ, 2003).

As moléculas apresentam vibrações normais. Estas podem ser classificadas como deformações axial ou angular. A deformação axial pode ser do tipo simétrica ou assimétrica, enquanto a deformação angular além de simétrica e assimétrica pode estar no plano ou fora do plano. (CANEVAROLO, 2003a; LUZ, 2003).

A espectroscopia no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas: médio (400 a 4000 cm^{-1}), próximo (4000 a 12820 cm^{-1}) e distante (10 a 400 cm^{-1}). Destas, a região do infravermelho médio é a que possui maior aplicabilidade na área da Química, uma vez que nela ocorrem as frequências vibracionais fundamentais. (CANEVAROLO, 2003a).

O comprimento de onda ou a frequência de uma absorção é dependente das massas relativas e da geometria dos átomos, bem como das constantes de força das ligações químicas presentes em uma molécula. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A interpretação de um espectro obtido no infravermelho pode ser realizada através da avaliação das bandas de absorção presentes no mesmo, utilizando tabelas para correlação, disponíveis na literatura. Entretanto, este tipo de interpretação é trabalhoso. Outra forma de interpretação é a partir de comparações empíricas com outros espectros de compostos conhecidos. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A obtenção de espectros pode ser realizada a partir de amostras sob a forma de gases, líquidos ou sólidos. Os gases podem ser alojados em células especiais seladas. Os sólidos podem ser analisados sob a forma de suspensão, disco prensado (ou pastilha) ou filme vítreo depositado em placa transparente. Os líquidos, em geral, são analisados entre placas com espaçadores definidos. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A espectroscopia apresenta grande aplicação na identificação de compostos, uma vez que o espectro de infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características. (LUZ, 2003).

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental largamente utilizada para caracterização qualitativa de materiais poliméricos. Através desta, é possível identificar não apenas o(s) polímero(s) base de uma composição, mas também os demais aditivos possivelmente presentes nesta, tais como plastificantes, cargas e outros. Entretanto, a fim de que se obtenham resultados isentos de interferências, considerando os diferentes componentes de um material polimérico, o tratamento adequado da amostra se faz necessário. (FORREST, 2001).

5.7. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA), ou termogravimetria (TG), como também é conhecida, é uma técnica de análise térmica através da qual a variação de massa de uma amostra é medida em função do tempo e/ou da temperatura de aquecimento, em uma programação de temperatura controlada. (CANEVAROLO, 2003b).

Em análises de materiais poliméricos, usualmente a programação de temperatura é escolhida em detrimento de avaliações isotérmicas. (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2011).

A atmosfera da análise deve ser escolhida de acordo com o tipo de amostra ou do estudo, podendo esta ser inerte ou oxidante, bem como estática ou fluente. (CANEVAROLO, 2003b).

Para o estudo de materiais poliméricos, Forrest (2001) sugere aquecimento da temperatura ambiente até 550°C, em atmosfera inerte, obtida com nitrogênio, e taxa de aquecimento de 20°C/min, até que nenhuma variação de massa aconteça. Em seguida, a temperatura é reduzida a 300°C, e a atmosfera é alterada para

oxidante, obtida com ar. A taxa de aquecimento permanece em 20°C/min. e a temperatura aumenta até 1000°C.

As curvas geradas através das análises de TGA são chamadas termogramas. Este gráfico possui no eixo y os valores de perda de massa, em percentual ou em gramas e no eixo x os valores de temperatura ou tempo. (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2011).

Além da curva tradicional, conforme descrita acima, é possível a obtenção da primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo, ou da variação de massa em relação à temperatura. Esta curva permite obter dados sobre a velocidade dos processos de perda de massa e identificar mais facilmente alterações de massa, principalmente quando as perdas de massa de diferentes componentes acontecem em temperaturas muito próximas, ou quando as perdas de massa são pequenas e de difícil avaliação. (TASHIMA et. al., 2012).

A termogravimetria derivada, quando aplicada ao estudo de materiais poliméricos, facilita a quantificação de mistura de elastômeros, de modo que embora possuam a mesma faixa de temperatura de degradação, estes provavelmente perderão massa em velocidades diferenciadas, fato que originará diferentes picos máximos na curva derivada. (DUTRA et. al., 2004).

Diversas são as aplicações da análise termogravimétrica, dentre as quais podem ser citadas: estudos de decomposição térmica, de cinética de reações e determinação da composição de amostras. Suas aplicações estão presentes em diversos ramos de atividades tais como: química, petroquímica e farmacêutica. (CREMASCO; NAZARENO, 2011).

Em aplicações mais específicas ao segmento de polímeros, é possível determinar os teores relativos dos componentes presentes em um artefato final, tais como plastificantes, óleos, polímero ou mistura de polímeros, negro de fumo, cargas inorgânicas dentre outros. (DUTRA et. al., 2004).

5.8. Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica trata-se de uma técnica de análise térmica que fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema, relacionando variações nas propriedades mecânicas dos materiais em função da temperatura.

Estas propriedades mecânicas podem ser tanto tração, flexão, cisalhamento ou compressão. (GUIMARÃES, 2008).

Materiais poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, comportamento intermediário entre sólido e líquido. Sendo assim, diferentemente de sólidos elásticos e líquidos, que, respectivamente, armazenam e dissipam totalmente a energia envolvida no processo de deformação, os polímeros armazenam parte desta energia enquanto dissipam outra parte da mesma sob a forma de calor (GUIMARÃES, 2008, LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2011).

A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. No caso de materiais poliméricos serão identificados os módulos de **armazenamento**, ou elástico, representado por E' e de **perda**, ou viscoso, representado por E'' . (GUIMARÃES, 2008, LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2011).

A razão entre E'' e E' define a tangente de perda, $\tan \delta$, ou amortecimento mecânico. Esta grandeza fornece informações valiosas na caracterização de materiais poliméricos, podendo estar relacionada a rigidez e/ou flexibilidade do sistema, além de outras informações. Através da $\tan \delta$ também é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. A T_g corresponde a temperatura do pico máximo de $\tan \delta$ da amostra. E por se tratar de um método de análise altamente sensível a transformações em nível molecular, a DMA é capaz de detectar não somente a T_g , mas também as relaxações secundárias dos materiais. (CANEVAROLO, 2003c).

6. Experimental

Seguem descritos abaixo os procedimentos experimentais empregados no estudo das amostras.

6.1. Materiais

- Cinco amostras comerciais de lençóis de borracha, utilizadas em isolamento absoluto de dentes em tratamento endodôntico, denominadas como Amostras A, B, C, E e F;

- Lençol de borracha natural preparado em laboratório, denominado como Amostra D;
- Solventes: água destilada, e os seguintes solventes tipo PA, usados como recebidos: acetona; acetato de etila, benzeno, clorofórmio, diclorometano, heptano, metanol e tetrahidrofurano;
- Vidrarias: tubos de ensaio, bécheres, cadinhos de porcelana, bastão de vidro, erlenmeyer, extrator de Soxhlet, pesa-filtro.

6.2. Equipamentos

- Analisador dinâmico-mecânico (DMA), Q800, TA Instruments;
- Analisador termogravimétrico (TGA), Q500, TA Instruments;
- Balanças: AR 2140, Ohaus Adventurer e Mark M214A, BEL Engineering;
- Espectrofotômetro de infravermelho, Excalibur 3100, Varian. Acessório de reflectância total atenuada (ATR) MIRacle.
- Estufa, 219, Fabbe-Primar;
- Fornos mufla: Q318-D-24, Quimis e F-mufla 1800 3P Inox, EDG Equipamentos;
- Medidor de espessura: ECO-49, Digimess;
- Placas de aquecimento: C-MAG HS 7, IKA e 501/6, Fisatom;
- Prensa hidráulica: 3851-0 SN 43000-1329, Carver Inc.

6.3. Metodologia

6.3.1 Comportamento de polímeros quando expostos ao calor

6.3.1.1 Pirólise e Fusibilidade

Os ensaios de pirólise e fusibilidade foram realizados, ao mesmo tempo, colocando-se alguns fragmentos da amostra em um tubo de ensaio. Em seguida, fixou-se uma pinça de madeira à boca do tubo. O tubo foi levado a aquecimento cuidadoso em bico de Bunsen. O tubo, já aquecido, foi agitado cuidadosamente de

modo a observar melhor a ocorrência, ou não, de um processo de amolecimento. (MANO; MENDES, 2000a).

O comportamento da amostra durante o aquecimento foi observado cuidadosamente, uma vez que este comportamento fornece indicações preliminares para posterior identificação do polímero utilizado na formulação.

6.3.1.2 Calcinação

A determinação das cinzas foi realizada baseando-se na norma ASTM D 297. Seguindo o procedimento descrito nesta, foram pesados 1g de amostra, cortada em pequenos fragmentos, em cadinho de porcelana.

O conjunto, cadinho e amostra, foram levados a aquecimento direto em chama de bico de Bunsen, durante 30 minutos. Este procedimento impede que a amostra inflame imediatamente ao entrar na mufla e conseqüentemente provoque perda de material, conduzindo a resultados errôneos.

Após 30 minutos, o cadinho contendo resíduos carbonizados de amostra, foi levado a aquecimento em forno mufla, a 550°C, durante 1 hora, de modo a certificar que todo material orgânico foi consumido, restando apenas resíduos inorgânicos no cadinho.

Após o aquecimento em forno mufla, os cadinhos foram resfriados até a temperatura ambiente e as cinzas foram quantificadas, de acordo com a equação 2.

$$\text{Cinzas, \%} = [(A - B)/C] * 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

A = Massa do cadinho contendo as cinzas

B = Massa do cadinho

C = Massa da amostra

Notas sobre a aparência do material durante e após a queima foram tomadas de modo que estas observações possam auxiliar na elucidação da composição do material em estudo.

Após a obtenção das cinzas, papel de tornassol rosa úmido foi posto em contato com o material de modo a observar se o mesmo apresentava reação alcalina.

6.3.2 Comportamento de polímeros em presença de solventes

6.3.2.1 Solubilidade

A fim de avaliar a solubilidade dos materiais em estudo, um fragmento de 1 cm² de amostra foi adicionado em uma série de 9 tubos de ensaio. Em seguida, adicionaram-se 5 mL dos seguintes solventes em cada um dos tubos: água, metanol, acetona, heptano, acetato de etila, diclorometano, clorofórmio, benzeno ou tetrahidrofurano. (MANO; MENDES, 2000a).

O comportamento da amostra foi observado após 10 minutos de contato com os solventes, em temperatura ambiente.

Após 24 horas, o comportamento das amostras foi observado novamente, visto que algumas amostras podem demandar maior tempo para dissolução.

6.3.2.2 Inchamento diferencial

Para a realização do ensaio de inchamento diferencial, a densidade das amostras foi determinada. Para tal, utilizou-se a norma ASTM D-297, pelo método hidrostático.

Para determinação da densidade, foram utilizados corpos de prova de dimensões 2,0cm x 2,0cm. Montou-se o aparato adequado para o teste em balança analítica. As massas das amostras foram medidas no ar e no líquido, metanol. A temperatura do metanol foi medida utilizando-se termômetro.

A densidade foi determinada utilizando a equação 3:

$$\text{Densidade} = (A * D) / (A - B) \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

A = Massa da amostra pesada no ar

B = Massa da amostra pesada em metanol

D = Densidade do metanol a 25°C (0,791g/cm³)

Corpos de prova nas mesmas dimensões utilizadas para o ensaio de densidade foram utilizados para o ensaio de inchamento diferencial. Amostras, previamente extraídas em acetona, foram pesadas antes da adição dos solventes.

Em frascos adequados, as amostras foram dispostas, e em seguida, foram adicionados 50 mL dos solventes heptano, benzeno ou anilina, cada qual em frasco correspondente. Os frascos foram vedados de modo a impedir possível perda de solvente.

A determinação da massa dos corpos de prova foi repetida após 6 horas, e depois, diariamente até estabilização dos valores. Ao final, os volumes correspondentes ao inchamento das amostras foram determinados.

Após o ensaio, a média das razões de inchamento em benzeno/heptano, benzeno/anilina e heptano/anilina foram determinadas. (MANO; MENDES, 2000a).

6.3.3 Extração com solventes

A extração foi realizada baseando-se na norma ASTM D 297 utilizando acetona como solvente.

Foram pesados 2 g de amostra em pequenos fragmentos. Estes foram colocados em papel de filtro. O papel de filtro contendo a amostra foi dobrado e colocado no recipiente de extração.

O recipiente de extração foi colocado no erlenmeyer, previamente pesado e contendo 70 mL de acetona.

O aparato de extração encontra-se descrito na Figura 1.

O sistema foi aquecido durante 8 horas, de modo que a vazão de sifonamento estivesse entre 2,5 e 3,5 minutos.

Após as 8 horas de extração, a acetona foi evaporada em banho-maria, cuidadosamente, de modo que não entrasse em ebulição. Após a total eliminação do solvente, o erlenmeyer foi colocado em estufa com circulação forçada de ar a 70°C durante duas horas.

Após resfriamento do erlenmeyer em dessecador, este foi novamente pesado e teor de material extraído em acetona foi determinado.

$$\text{Extrato (\%)} = (\text{massa do extrato} / \text{massa da amostra}) * 100 \quad \text{Equação 4}$$

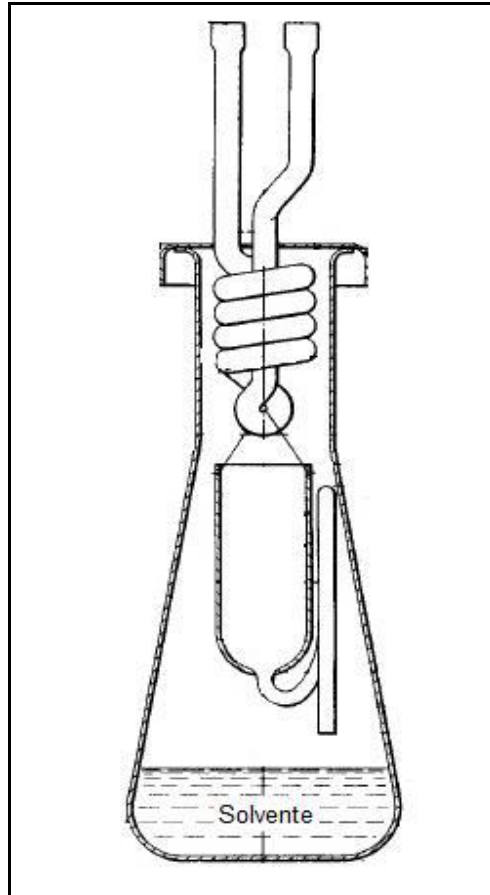


Figura 1: Aparato de extração com condensador de bloco.
Fonte: Adaptado de ASTM D297.

6.3.4 Comportamento de polímeros quando em contato com ácidos

Pequenos fragmentos da amostra, previamente extraídas em acetona, foram imersos em 5 mL de mistura 1:1, em volume, de ácido sulfúrico e ácido nítrico, a 40°C. Determinou-se, com auxílio de um cronômetro, o tempo necessário para visualização da degradação do material, que pode ser constatado pelo surgimento de pequenas bolhas na superfície da amostra. (DUTRA; MANO, 1988).

6.3.5 Pesquisa de halogênio

Tomou-se um fio de cobre, devidamente limpo, a fim de evitar interferências no teste, e submeteu-se o mesmo a aquecimento direto em chama de bico de Bunsen. Em seguida, encostou-se o fio de cobre aquecido na amostra. O fio de cobre contendo a amostra foi então levado novamente a chama onde foi mantido

durante alguns instantes, até que toda a amostra fosse queimada. (MANO; MENDES, 2000a). A coloração da chama durante a queima da amostra foi observada.

6.3.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foram obtidos espectros das amostras:

1. Sob a forma de filme, utilizando as amostras originais.

Condições: Reflectância Total Atenuada (ATR), 100 varreduras, resolução 4 cm^{-1} .

2. Pirolisadas, onde as amostras, previamente extraídas em acetona, foram pirolisadas e os voláteis condensados nas paredes do tubo foram recolhidos e analisados.

Condições: Filme vazado em janela de brometo de potássio (KBr), 20 varreduras, resolução 4 cm^{-1} .

6.3.7 Análise termogravimétrica

Os termogramas das amostras foram obtidos nas seguintes condições:

- Faixa de temperatura: Ambiente a 900°C.
- Taxa de aquecimento: 10°C por minuto.
- Atmosfera: inerte, nitrogênio, até 800°C e oxidante, oxigênio, até 900°C.

6.3.8 Análise dinâmico-mecânica

As curvas da análise termo dinâmico-mecânica das amostras foram obtidas nas seguintes condições:

- Faixa de temperatura: -80°C a 40°C.
- Velocidade de aquecimento: 2°C por minuto.
- Frequência: 1Hz.

- Deformação: 0,01%.
- Tipo de ensaio: Tração.
- Dimensões dos corpos de prova: 30 mm x 6 mm.

7. Resultados e Discussão

As amostras comerciais de lençóis de borracha, utilizadas em isolamento absoluto de dentes em tratamento endodôntico, foram renomeadas, de modo a preservar o nome dos fabricantes de tais materiais, por motivos éticos, para: A, B, C, E e F.

Para fins comparativos, um filme preparado com borracha natural foi analisado pelos mesmos testes aplicados aos filmes comerciais de borracha. A formulação utilizada para o preparo do mesmo encontra-se descrita na Tabela 1. Esta formulação é parte de um projeto em desenvolvimento, coordenado pela Professora Regina Célia Reis Nunes, no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ). Este filme foi identificado com amostra D.

As aparências das amostras foram avaliadas de modo a obter as características das mesmas, estas encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 1: Formulação utilizada para preparo do lençol de borracha natural.

Componentes	Classificação	Quantidades (PHR)
Borracha natural	Polímero	100,0
Ácido esteárico	Iniciador/Ativador de vulcanização	2,0
Óxido de zinco		5,0
PVI^a	Retardante de pré-vulcanização	1,5
Sulfads^b	Agente de vulcanização	0,5
TMTD^c	Acelerador de vulcanização	1,0
MBT^d		0,5
Perkalink 900	Agente anti-reversão	0,4




^a PVI – N-ciclo-hexil-tio-ftalimida



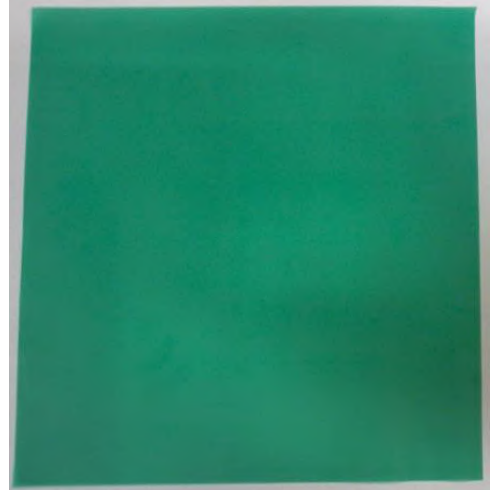
^b Sulfads – Dipentametileno-tiuran-hexasulfeto

^c TMTD – Dissulfeto de tetrametiltiuran

^d MBT – 2-mercapto-benzotiazol

Tabela 2: Características preliminares das amostras.

Identificação	Fotos	Características
A		Dimensões: 16x16cm Massa: 4,0973g Espessura: 0,170mm
B		Dimensões: 15x15cm Massa: 3,755g Espessura: 0,165mm
C		Dimensões: 13x13cm Massa: 3,1381g Espessura: 0,142mm

D		Dimensões: 13x13cm Massa: 5,1125g Espessura: 0,300mm
E		Dimensões: 14x14cm Massa: 3,7414g Espessura: 0,210mm
F		Dimensões: 15x15cm Massa: 4,6194g Espessura: 0,205mm

7.1. Comportamento ao calor

7.1.1 Pirólise e Fusibilidade

Todas as amostras apresentaram-se infusíveis.

Todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de degradação durante a pirólise. A queima liberou voláteis que se condensaram nas paredes do tubo formando líquido de coloração castanha e gerou resíduo preto no fundo do tubo.

A amostra C apresentou líquido castanho-esverdeado. Este comportamento pode ser consequência da presença de pigmento azul no material.

Através destes resultados pode-se observar que as amostras apresentam características de material termorrígido.

7.1.2 Calcinação

Na Tabela 3 estão descritos os resultados e observações provenientes do ensaio de calcinação das amostras.

Tabela 3: Calcinação.

Identificação	Cinzas (%)	Coloração à quente	Coloração à frio	Reação Tornassol rosa
Amostra A	2,28	Amarela	Branca	Sim
Amostra B	2,01	Amarela	Branca	Não
Amostra C	0,61	Cinza	Cinza	Sim
Amostra D	5,07	Amarela	Branca	Não
Amostra E	2,54	Amarela	Branca	Sim
Amostra F	3,65	Amarela	Branca	Sim

A reação alcalina, apresentada por algumas amostras, indica possível presença de cálcio, magnésio ou sódio (MANO; MENDES, 2000a).

A transição de coloração amarela para coloração branca indica possível presença de óxido de zinco, comumente utilizado em formulações de borracha como ativador de vulcanização. (MANO; MENDES, 2000a).

7.2. Comportamento aos solventes

7.2.1 Solubilidade

Todas as amostras apresentaram-se insolúveis nos solventes utilizados. Entretanto, foi observado inchamento leve em metanol, acetona e acetato de etila, moderado em heptano e elevado em diclorometano, benzeno, clorofórmio e tetrahidrofurano.

7.2.2 Inchamento diferencial

Nas Tabelas 4 e 5 estão descritos os resultados de densidade e do inchamento diferencial das amostras.

Tabela 4: Densidade.

Identificação	Densidade, g/cm³
Amostra A	0,93
Amostra B	0,93
Amostra C	0,93
Amostra D	0,96
Amostra E	0,95
Amostra F	0,94

Tabela 5: Inchamento diferencial.

Identificação	Inchamento diferencial, cm³			Razões de inchamento		
	H	B	A	B/H	B/A	H/A
Amostra A	0,200	0,276	0,006	1	48	35
Amostra B	0,178	0,258	0,007	1	37	25
Amostra C	0,252	0,304	0,008	1	38	31
Amostra D	0,296	0,594	0,014	2	42	21
Amostra E	0,406	0,560	0,019	1	29	21
Amostra F	0,130	0,289	0,011	2	26	12

Onde: B – benzeno, A – anilina e H – heptano.

Segundo Mano e Mendes (2000a), razões de inchamento benzeno/heptano entre 1 e 8 unidades, benzeno/anilina entre 2 e 30 unidades e heptano/anilina entre 0,5 e 15 unidades, sugerem que o polímero do material pertence ao grupo: Borracha natural (NR), Poliisopreno (IR), Polibutadieno (BR), Copolímero de butadieno e estireno (SBR), Polietileno cloro sulfonado (CSM).

Todas as amostras apresentaram razões de inchamento benzeno/heptano de acordo com o descrito por Mano e Mendes (2000a), assim como as razões de inchamento benzeno/anilina e heptano/anilina da amostra F.

Com relação às razões de inchamento benzeno/anilina e heptano/anilina, as amostras A, B, C, D e E não apresentaram os resultados esperados. Entretanto, a possibilidade do polímero das amostras pertencer ao grupo em questão não deve ser excluída, uma vez que a amostra D, contém borracha natural e também não apresentou resultados válidos.

7.3. Extração com solventes

Seguem descritos na Tabela 6 os valores obtidos com a extração das amostras em acetona.

Tabela 6: Extrato em acetona.

Identificação	Material extraído, %
Amostra A	2,77
Amostra B	2,96
Amostra C	2,83
Amostra D	3,69
Amostra E	4,49
Amostra F	2,74

Considerando a possibilidade de que o polímero presente nos materiais seja borracha natural, os percentuais de material extraído, menores que 5%, indicam a boa qualidade do polímero utilizado nas composições. (ASTM D-297).

7.4. Comportamento aos ácidos

As amostras apresentaram tempo de resistência aos ácidos menores que 1 minuto, exceto para a amostra D, que apresentou 1,5 minutos de resistência.

Tempo de resistência de até 3 minutos caracteriza o grupo de elastômeros compostos por borracha natural, poliisopreno e policloropreno. (MANO; MENDES, 2000).

7.5. Pesquisa de halogênio

As amostras apresentaram resultado negativo para pesquisa de halogênio, indicando ausência de polímero halogenado na composição das amostras.

7.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras originais encontram-se em comparativo na Figura 2 e apresentaram absorções características de borracha natural, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7: Correlação espectral.

Número de ondas, cm⁻¹	Correlação
2960	Estiramento do grupo C-H
2920	Estiramento simétrico do grupo CH ₃
2850	Estiramento assimétrico do grupo CH ₃
1450	Deformação angular assimétrica do grupo CH ₃
1380	Deformação angular simétrica do grupo CH ₃

Fonte: Adaptado de DALL'ANTONIA, A.C. et al. Polímeros, v.19, n.1, pp. 63-71, 2009.

A amostra D apresentou as absorções adicionais localizadas em 1250, 1100 e 1020 cm⁻¹. Estas referem-se a deformação angular fora do plano e fora de fase do grupo metilênico e deformação axial do grupamento C-CH₂ no plano, respectivamente. (DALL'ANTONIA et al, 2009).

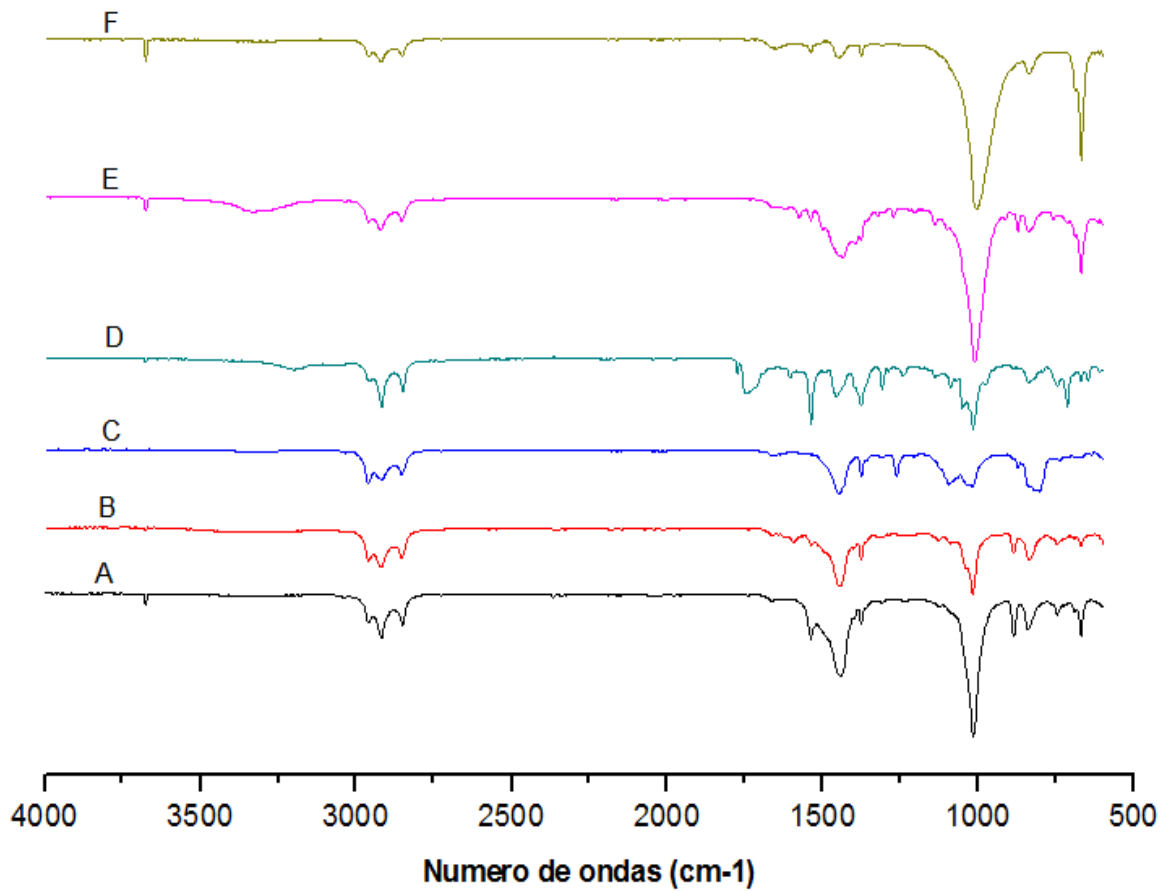


Figura 2: Espectro de infravermelho das amostras originais.

Segundo a norma ASTM D 3677, é possível identificar absorções características de borracha natural em espectros de amostras pirolisadas, sendo estas localizadas em: 885, 1370, 800, 1640 e 909 cm⁻¹.

Os espectros de infravermelho da pirólise das amostras encontram-se em comparativo na Figura 3 e apresentaram todas as absorções características citadas acima, exceto as amostras C e E que mostraram em 800 cm⁻¹ apenas banda de pequena intensidade.

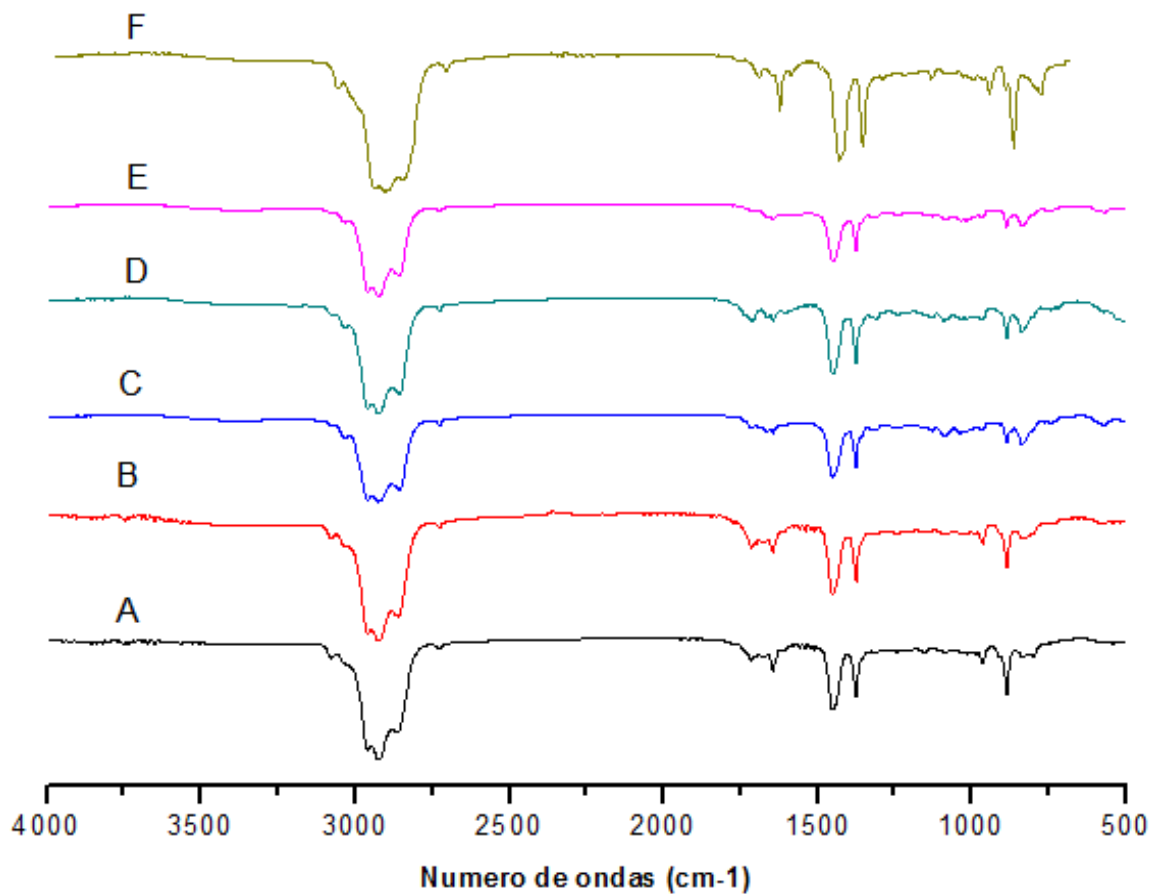


Figura 3: Espectro de infravermelho das amostras pirolisadas.

7.7. Análise termogravimétrica

Segue descrito na Tabela 8 os resultados da perda de massa das amostras analisadas.

Tabela 8: Porcentagem de perda de massa das amostras estudadas.

Identificação	Material Volátil (%)	Material Orgânico (%)	Resíduo (%)
	25 – 250°C	250 – 500°C	Em 900°C
Amostra A	1,9	96,1	2,0
Amostra B	2,2	95,3	2,5
Amostra C	1,9	96,3	1,8
Amostra D	2,8	91,6	5,6
Amostra E	4,4	92,3	3,3
Amostra F	2,2	94,3	3,5

Através destes resultados é possível observar que as amostras A, B, C e F apresentam composição similar. A amostra E, contudo, apresenta quantidade de material orgânico proveniente do polímero menor, com diferença de aproximadamente 4%.

Em comparação com a amostra D, as amostras comerciais apresentaram composições diferentes. Este fato pode ser decorrente de diferenças entre as formulações comerciais e a preparada em laboratório.

Os termogramas das amostras encontram-se sobrepostos na Figura 4.

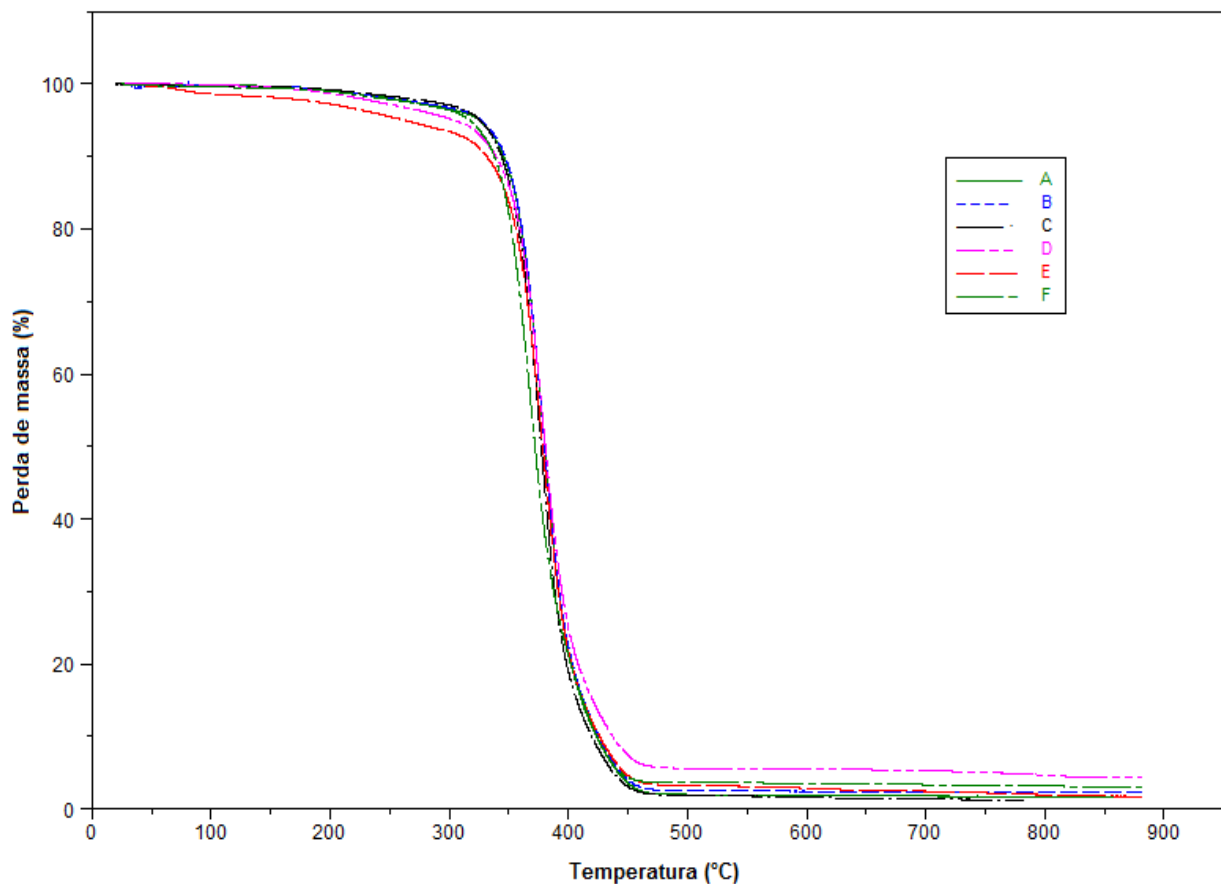


Figura 4: Curvas sobrepostas da perda de massa *versus* temperatura.

Seguem descritos na Tabela 9 os valores de temperatura máxima de degradação das amostras analisadas.

Tabela 9: Temperatura máxima de degradação das amostras estudadas.

Identificação	Temperatura (°C)
Amostra A	380
Amostra B	379
Amostra C	377
Amostra D	379
Amostra E	379
Amostra F	367

O perfil de degradação térmica dos polímeros das amostras apresentam comportamento similar em relação as temperaturas de início, término e ponto máximo de degradação. A amostra F, contudo, apresenta temperatura máxima de degradação em 367°C, menor do que as demais.

A Figura 5, descrita abaixo, mostra as curvas sobrepostas de primeira derivada da perda de massa versus temperatura.

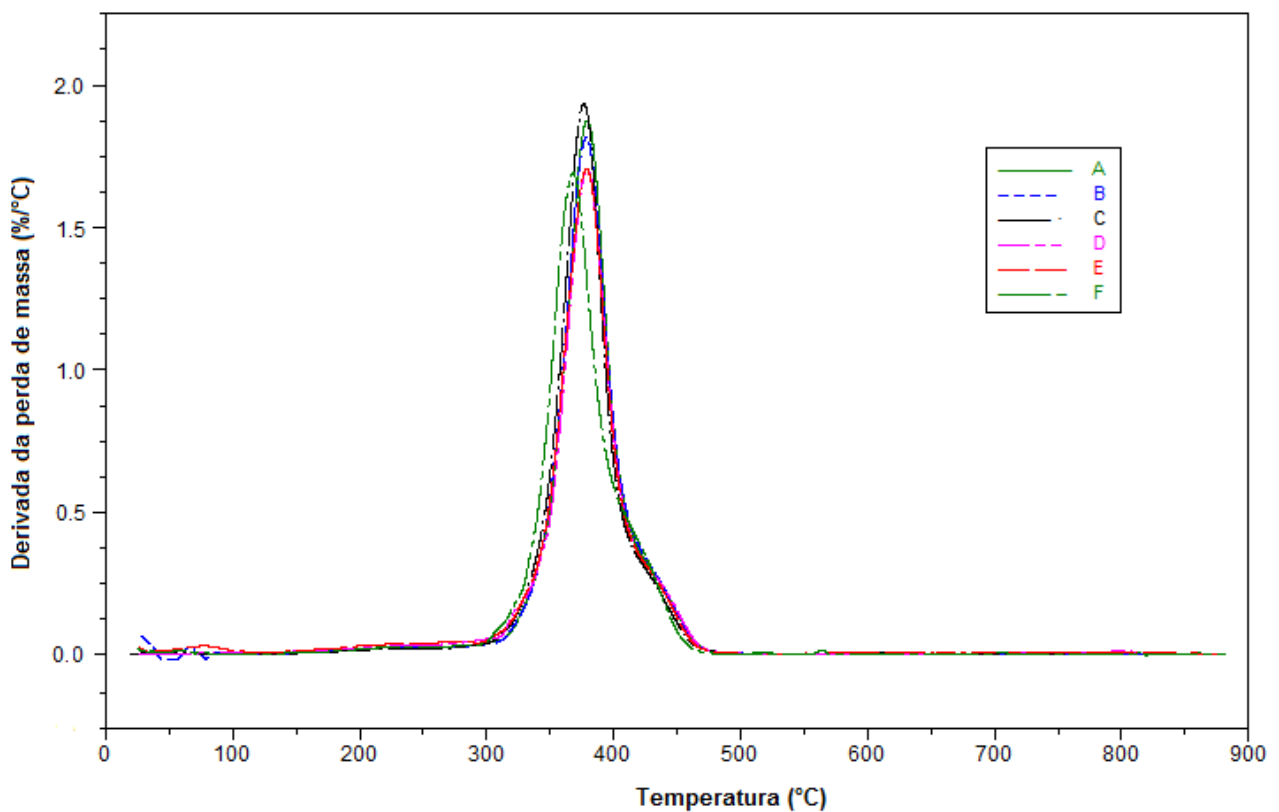


Figura 5: Curvas sobrepostas da derivada da perda de massa versus temperatura.

7.8. Análise termodinâmico-mecânica

Através das análises dinâmico-mecânicas foi possível obter valores de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$.

Seguem descritos na Tabela 10 a temperatura máxima da $\tan \delta$ apresentada pelos materiais.

Tabela 10: Temperatura máxima de $\tan \delta$.

Identificação	Tan δ, °C
Amostra A	- 49
Amostra B	- 48
Amostra C	- 47
Amostra D	- 46
Amostra E	- 48
Amostra F	- 43

Avaliando estes resultados não foram observadas diferenças significativas nos valores de temperatura da $\tan \delta$ das amostras, exceto a amostra F que apresentou temperatura mais baixa em comparação com as demais. Entretanto, avaliando as curvas de $\tan \delta$ sobrepostas, observa-se que as amostras B e D possuem as maiores intensidades, enquanto a amostra E possui a menor.

As curvas de $\tan \delta$ dos materiais encontram-se sobrepostas na Figura 6.

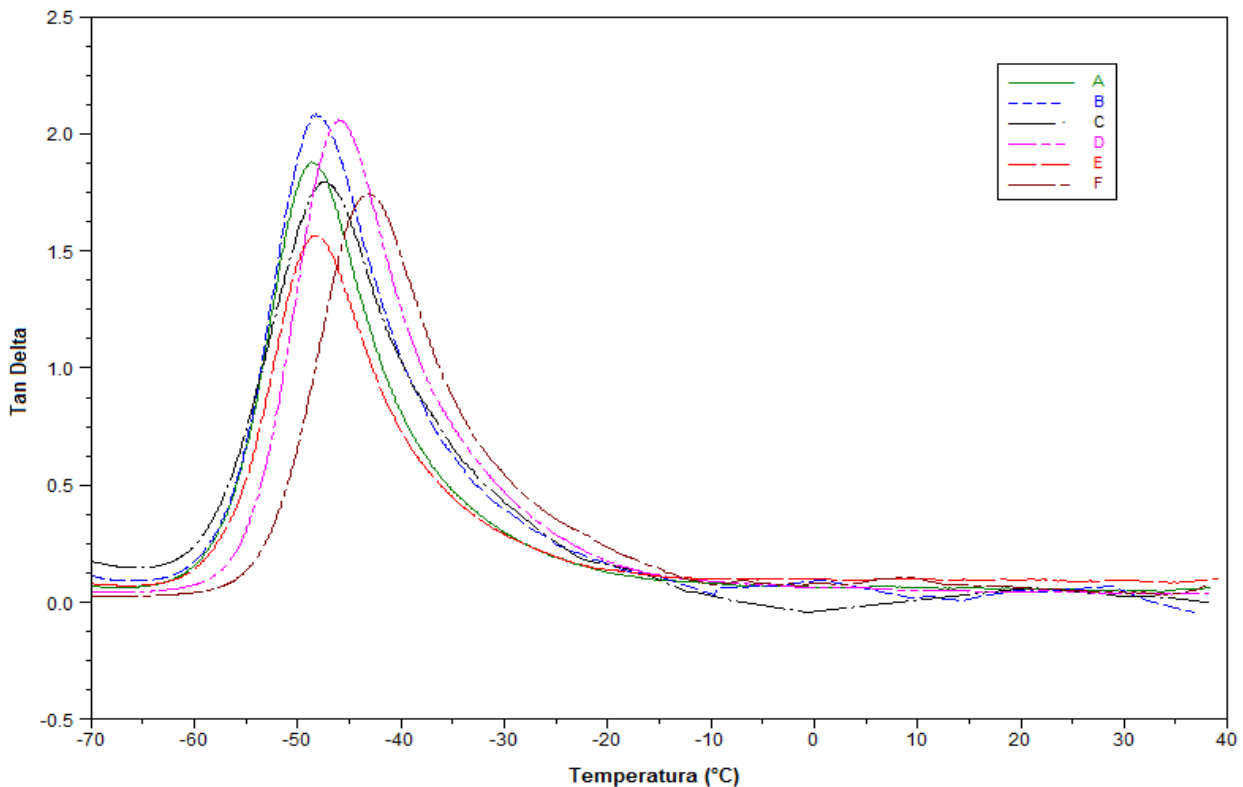


Figura 6: Curvas sobrepostas de Tan Delta *versus* temperatura.

Através da sobreposição das curvas de módulo de armazenamento mostradas na Figura 7, observou-se que, dentre as amostras comerciais, a amostra A apresentou o maior valor em baixas temperaturas, enquanto a amostra F apresentou o menor valor. Em temperatura ambiente, a amostra A manteve o mesmo comportamento apresentando o maior módulo, enquanto a amostra C apresentou o menor valor. Em comparação com a amostra D, tanto em baixas temperaturas quanto na temperatura ambiente, esta apresentou os menores valores de módulos em relação a todas as amostras comerciais.

Estes resultados relacionam-se com a quantidade de ligações cruzadas presentes nos materiais, onde maiores valores de E' representam aumento na rigidez das cadeias poliméricas, conseqüentemente maior quantidade de ligações cruzadas no material. Pela avaliação das curvas observam-se claramente diferenças de módulos entre estas amostras. Estes diferentes comportamentos podem estar relacionados com possíveis diferenças de desempenho dos lençóis comerciais em aplicações práticas.

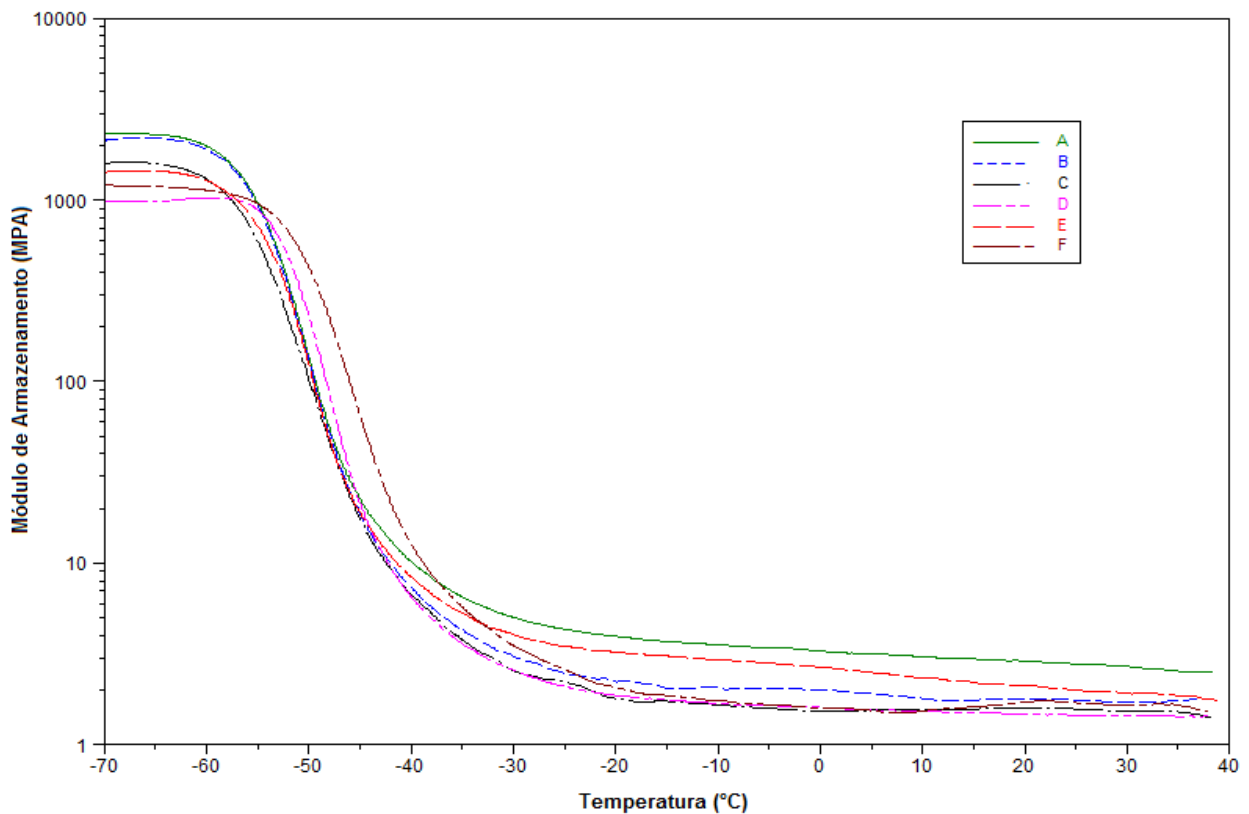


Figura 7: Curvas sobrepostas de módulo de armazenamento *versus* temperatura.

8. Considerações Finais

A caracterização das amostras pelas análises de solubilidade, inchamento diferencial, ácido resistência e espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmaram a borracha natural como polímero utilizado nas formulações, onde as amostras comerciais apresentaram comportamento semelhante ao exibido pela amostra D, podendo esta última ser considerada como uma amostra de referência no que se refere ao tipo de polímero presente na composição da mesma.

A termogravimetria mostrou que as amostras comerciais apresentam composições semelhantes e que a amostra E difere levemente das demais. O perfil e a temperatura de degradação das amostras apresentaram-se semelhantes a amostra D, corroborando com o tipo de polímero caracterizado.

A análise dinâmico-mecânica evidenciou diferenças nos módulos de armazenamento das amostras comerciais, fato que pode ser relacionado com a quantidade de ligações cruzadas presentes nos materiais. A temperatura da Tan

delta das amostras comerciais apresentaram-se semelhantes a amostra D, complementando a caracterização do polímero das amostras comerciais como borracha natural.

A engenharia reversa foi eficiente na caracterização dos materiais, evidenciando diferenças entre amostras comerciais de lençóis de borracha utilizados em odontologia.

9. Perspectivas

A engenharia reversa geralmente é utilizada como ferramenta para desenvolvimento de novos produtos e tecnologias. Entretanto, para que os dados deste trabalho sejam utilizados com este objetivo, sugere-se que sejam realizados outros estudos, como por exemplo, sobre as propriedades mecânicas dos materiais, com o intuito de obter informações relacionadas ao desempenho prático dos artefatos e possibilitem o desenvolvimento de um novo composto com propriedades novas e melhoradas.

10.Referências Bibliográficas

ALVES, H.L.R. et al. **Influência de aditivos na injetabilidade de cimento ósseo de fosfato tricálcico.** Revista Matéria, v. 11, n. 3, p. 324 – 331, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 297:** Standard test methods for rubber products – chemical analysis. West Conshohocken – PA: ASTM, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3677:** Standard test methods for rubber products – chemical analysis. West Conshohocken – PA: ASTM, 2007.

BIANCHI, E.C. et al. **Comparação dos valores de desgaste abrasivo e de microdureza de 13 resinas compostas usadas em odontologia através do método do disco retificado.** Polímeros, v. 17, n 2, p. 130 - 136, 2007.

CANEVAROLO, Jr., S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. In: KAWANO, Y. **Espetroscopia vibracional de absorção no infravermelho.** São Paulo: Artliber editora, 2003.

CANEVAROLO, Jr., S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. In: MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. **Análise térmica – termogravimetria.** São Paulo: Artliber editora, 2003.

CANEVAROLO, Jr., S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. In: CANEVAROLO, Jr., S.V. **Análise térmica dinâmico-mecânica.** São Paulo: Artliber editora, 2003.

CREMASCO, M.A.; NAZARENO, B.P. **Análise termogravimétrica do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC).** Acta Amazônica. vol.41, n.2, p. 275 – 278, 2011.

DALL'ANTONIA, A.C. et al. **Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600.** Polímeros, vol.19, n.1, p. 63 – 71, 2009.

DUTRA, R.C.L. et al. **Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR.** Polímeros. vol.14, n.5, p. 334 – 348, 2004.

DUTRA, R.C.L; DINIZ, M.F. **Resistência à degradação oxidativa e comportamento aos solventes como indicadores da composição de sistemas elastoméricos vulcanizados mistos.** Polímeros, v.3, n.3, p. 25 – 28, 1993.

FORREST, M.J. **Rubber analysis – Polymer, compounds and products**. Rapra Review Reports, v.12, n.7, 2001. 148p.

GUIMARÃES, T.R. **Nanocompósitos de Elastômeros de SBR e argilas organofílicas**. Dissertação (Mestrado Escola Politécnica Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOLLER, J.F.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055p.

LUCAS, E.F; SOARES, B.G; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. E-papers, 2001. 366p.

LUZ, E.R. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. Dissertação (Mestrado em química) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

MANO, E.B. **Identificação de borrachas natural e sintéticas**. Revista de Química Industrial, p.13-17, 1961.

MANO, E.B; DUTRA, R.C.L. **Identificação de borrachas natural e sintéticas cruas ou vulcanizadas**. Revista de Química Industrial, n.663, p.24-26, 1988.

MANO, E.B; MENDES, L.C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 224p.

MANO, E.B; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 191p.

MELO, N.R de. **Migração de plastificantes e avaliação de propriedades mecânicas de filmes de poli(cloreto de vinila) para alimentos**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) — Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

MURY, L.G.M.; FOGLIATTO, F.S. **Adaptação de produtos para mercados diferenciados a partir da engenharia reversa**. Revista Produção, v.11, n.2, 2002.

PERO, A.C. et al. **Resistência de união entre dentes artificiais e resinas acrílicas para base protética**. Polímeros, v. 17, n. 3, p. 194 - 200, 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490p.

TASHIMA, M.M. et al. **Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica.** Ambiente Construído. vol.12, n.2, p. 151 – 163, 2012.