



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE LENTES OFTÁLMICAS POR
FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

MARINA ELIZABETH DIAS ALTIDIS

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS**

Co-Orientadora: **Prof^a. Dr^a. LAURA HECKER DE CARVALHO**

CAMPINA GRANDE
SETEMBRO/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE LENTES OFTÁLMICAS POR
FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

MARINA ELIZABETH DIAS ALTIDIS

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS**

Co-Orientadora: **Prof^a. Dr^a. LAURA HECKER DE CARVALHO**

CAMPINA GRANDE
SETEMBRO/2010

DESENVOLVIMENTO DE LENTES OFTÁLMICAS POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

MARINA ELIZABETH DIAS ALTIDIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS**

Co-Orientadora: **Prof^a. Dr^a. LAURA HECKER DE CARVALHO**

Agência Financiadora: **CAPES**

CAMPINA GRANDE
SETEMBRO/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A468d Altidis, Marina Elizabeth Dias.
Desenvolvimento de lentes oftálmicas por fotopolimerização de compostos orgânicos /Marina Elizabeth Dias Altidis. — Campina Grande, 2010.
71 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Moraes.
Referências.

1. Fotopolimerização. 2. Lentes Oftálmicas. 3. Caracterização. I. Título.

CDU 544.526:542.952.6(043)

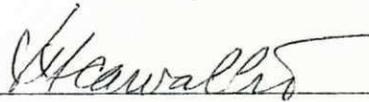
DESENVOLVIMENTO DE LENTES OFTÁLMICAS POR
FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

Marina Elizabeth Dias Altidis

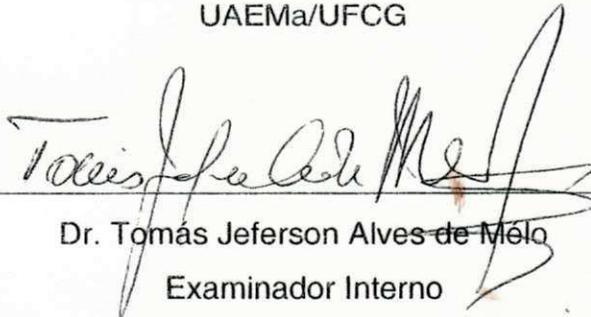
Dissertação Aprovada em 13/09/2010 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



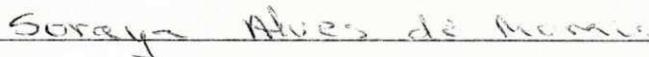
Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais
Orientadora
UAEMa/UFCG



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
Co-Orientadora
UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
UAEMa/UFCG



Dr^a. Soraya Alves de Moraes
Examinadora Externa
DQ/CCT/UEPB

*Ao meu pai **Andreas**, que apesar de não se encontra entre nós, mas sempre vai esta comigo, pois ele é o substrato de minha formação.*

Eu dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelo dom da vida e pela constante proteção de Pai. Agradeço por estar aqui e por todas as oportunidades de crescimento e realizações que tens designado para minha vida.

A minha querida mãe **Vilma** por todo amor, incentivo e apoio em todas as fases da minha vida.

Aos meus irmãos, **Kátia, Jaqueline e Rafael**, porque sempre me apoiaram e porque acima de tudo, o amor que nos une é muito especial.

Aos meus cunhados **Alessandro e Adegildes**, pelo incentivo e porque sempre procuram estarem presentes.

Ao meu sobrinho **Ian**, pelo nosso convívio em família tão cheio de amor que alegra nossos dias.

A **Prof^a Dra Crislene Rodrigues da Silva Moraes** pela amizade, paciência, confiança, e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

A **Prof^a Dr^a Laura Hecker de Carvalho** pela co-orientação e a colaboração para o bom andamento deste trabalho.

Aos participantes da banca examinadora, **Prof. Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo** e a **Prof^a. Dr^a. Soraya Alves de Moraes**, pelas contribuições prestadas.

A **todos os professores da Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais**, pelo privilégio de através de vossos ensinamentos, adquirir conhecimento científico para a realização deste trabalho.

A **todos os funcionarios da Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais** e em especial a **Márcia**.

A **CAPES** pela bolsa de estudo concedida.

A **Ophbras** e o **SENAI** pela permissão dos recursos humanos e materiais necessários à realização do presente trabalho.

Ao **laboratório LACOM da UFPB** e a **Ótica 2001** por proporcionarem a realização de análises.

Aos amigos de trabalho, **Acácio, Alderiza, Andreas, Aracelle, Artur, Bruno, Bruna, Corrita, Daiane, Divânia, Fátima, Gabriela, Helionalda, Hortência, Ítalo, Kladson, Lourenço, Marcos, Norma, Pablicia, Rafaela, Rafael, Renata, Sileide, Tatianny, Valdenia**. A amizade destes, a ajuda inigualável e as conversas, ajudaram, e muito, no desenvolvimento este trabalho.

Aos meus amigos **Aline, Isabelly, Marina, Marcel, Thais** meus agradecimentos pelo apoio recebido dia-a-dia, pela harmonia do nosso convívio e pela sensação de poder contar com vocês sempre.

A todos que direta, ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais

Engenheira de Segurança do Trabalho

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C. R. S., MORAIS, S. A., Dantas, S.A.S., SOUZA, M. A. F. Estudo comparativo da decomposição térmica de monômeros e de oligômero para uso em fotopolimerização de lentes oftálmicas. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v.4, p.32 - 39, 2009.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

ARAUJO, Y. S., MORAIS, C. R. S., ALTIDIS, M. E. D. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA DE MONÔMEROS E FOTOINICIADORES CURADOS POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO In: VI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFCG, 2009, Campina Grande. **VI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFCG**, 2009. v.6.

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C. R. S., ARAUJO, Y. S., FARIAS, K. A. S., SILVA, E. L. LENTES OFTÁLMICAS PRODUZIDAS POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO: PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESPECTROSCÓPICAS E MECÂNICAS In: Congresso, 2009, Foz do Iguaçu. **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009. v.10.

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C.R.S., LEAL, A. S.C., CAVALCANTI, M. S. L., SOUZA, A. G. CARACTERIZAÇÃO DE MONÔMEROS UTILIZADO EM SISTEMAS FOTOPOLIMERIZAVEIS PARA PRODUÇÃO DE LENTES OFTÁLMICAS In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas - PE. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2008. v.18.

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C.R.S., LEAL, A. S.C., CAVALCANTI, M. S. L., SOUZA, A. G. CARACTERIZAÇÃO DE MONÔMEROS UTILIZADO EM SISTEMAS FOTOPOLIMERIZAVEIS PARA PRODUÇÃO DE LENTES OFTÁLMICAS In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas - PE. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2008. v.18.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C. R. S., LIRA, B. L., MORAIS, S. A. OPHTHALMIC LENSES PRODUCED BY PHOTOPOLYMERIZATION: EVALUATION OF DEFECTS AND HARDNESS In: International Conference on Advanced Materials/ VII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. **ICAM 2009**, 2009. v.11.

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C.R.S., LEAL, A. S.C., RAMOS, S. O., CAVALCANTI, M. S. L., ARAÚJO, D. C., SOUZA, A. G., MAIA, C. L. CHARACTERIZATION OF PHOTOINITIATOR FOR APPLYING IN PHOTOPOLYMERIZATION REACTION TO PRODUCE OPHTHALMIC LENS In: 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, São Pedro. **14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry**, 2008.

ALTIDIS, M. E. D., MORAIS, C.R.S., MORAIS, S. A., LUCENA, L. F. L., Dantas, S.A.S., SOUZA, M. A. F., SOUZA, A. G., SILVA, F. C. R. COMPARATIVE STUDY OF MONOMERS THERMAL DECOMPOSITION TO THE USE IN OPHTHALMIC LENS PHOTOPOLYMERIZATION In: 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, São Pedro. **14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry**, 2008.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 Introdução.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	4
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
CAPÍTULO II.....	5
2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	6
2.1 Polímeros.....	6
2.2 Polimerização.....	6
2.2.1 <i>Cinética de polimerização</i>	7
2.2.1.1 Cinética de polimerização radicalar.....	8
2.2.2 <i>Termopolimerização</i>	10
2.2.3 <i>Fotopolimerização</i>	11
2.2.3.1 Radiação Ultravioleta.....	12
2.2.3.2 Mecanismo de Fotopolimerização.....	13
2.2.3.3 Fotoiniciadores.....	14
2.3 Lentes Oftálmicas	15
2.3.1 <i>A revolução dos materiais usados em lentes oftálmicas</i>	15
2.3.1.1 Lentes inorgânicas	16
2.3.1.2 Lentes orgânicas.....	17
2.3.2 <i>Propriedades das lentes oftálmicas</i>	19
2.3.2.1 Térmicas.....	19
2.3.2.2 Mecânicas.....	20
2.3.2.3 Ópticas.....	21
2.4 Processo de fabricação de lentes oftálmicas orgânicas por termopolimerização.....	24
CAPÍTULO III.....	27
3 METODOLOGIA.....	28
3.1 Matérias-primas estudadas na composição das lentes.....	29
3.2 Preparações das misturas para produção das lentes por fotopolimerização.....	31
3.3 Métodos de caracterização.....	33
3.3.1 <i>Termogravimetria (TG)</i>	33
3.3.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	34
3.3.3 <i>Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR)</i> ..	34
3.3.4 <i>Espectrofotometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)</i>	34

3.3.5	<i>Índice de refração</i>	35
3.3.6	<i>Predição do índice de refração</i>	35
3.3.7	<i>Inspeção visual</i>	36
3.3.8	<i>Dureza</i>	36
3.3.9	<i>Análise de transmitância de UV-A</i>	37
	CAPÍTULO IV	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Caracterizações das Matérias-primas Estudadas na Composição das Lentes	39
4.1.1	<i>Termogravimetria e derivada da termogravimetria (TG/DTG)</i>	39
4.1.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	42
4.1.3	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR)</i>	44
4.1.4	<i>Espectroscopia de Ultra Violeta-Visível (UV-Vis)</i>	47
4.1.5	<i>Índice de refração</i>	51
4.1.6	<i>Predição do índice de refração</i>	50
4.2	Produção de lentes por fotopolimerização	52
4.2.1	Composição versus inspeção visual	52
4.3	Caracterização das lentes oftálmicas produzidas por fotopolimerização ...	54
4.3.1	Inspeção visual e dureza	54
4.3.2	Termogravimetria e derivada da termogravimetria (TG/DTG)	55
4.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	56
4.3.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR)	57
4.3.5	Espectroscopia de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)	58
4.3.6	Análise de transmitância UV-A	59
	CAPÍTULO V	61
5	CONCLUSÕES	62
	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Espectro eletromagnético.....	13
Figura 2.2	Representação esquemática da fotopolimerização.....	14
Figura 2.3	Misturador de resinas.....	25
Figura 2.4	Conjunto de moldes (moldes, caxeta e presinha).....	25
Figura 2.5	Injeção da mistura no molde.....	26
Figura 2.6	Tanques de termopolimerização.....	26
Figura 3.1	Fluxograma da metodologia utilizada.....	28
Figura 3.2	Conjuntos de moldes.....	31
Figura 3.3	Balança e agitador magnético.....	31
Figura 3.4	Injeção da mistura no molde.....	32
Figura 3.5	Equipamento de fotopolimerização.....	32
Figura 3.6	Processo de remoção da lente oftálmica e lente semi-acabada	33
Figura 3.7	Ensaio de dureza, com durômetro Shore Typo D.....	37
Figura 4.1	Curvas TG (a) e curvas DTG (b) dos monômeros a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2	39
Figura 4.2	Curvas TG (a) e curvas DTG (b) dos fotoiniciadores a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2	41
Figura 4.3	Sobreposição das curvas DSC dos monômeros a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	42
Figura 4.4	Sobreposição das curvas DSC dos fotoiniciadores a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	43
Figura 4.5	Espectro de infravermelho dos monômeros, obtida em pastilha de KBr.....	44
Figura 4.6	Espectro de infravermelho dos fotoiniciadores, obtidos em pastilha de KBr.....	46
Figura 4.7	Espectro de ultravioleta-visível dos monômeros SR355 [®] (a), SR339 [®] (b) e RAV-700 [®] (c).....	47
Figura 4.8	Espectro de ultravioleta-visível dos fotoiniciadores IRGACURE 2022 [®] (a), DAROCUR 1173 [®] (b) e CHIVACURE DBK [®] (c).....	49
Figura 4.9	Curvas TG (a) e DTG (b) das lentes oftálmicas obtidas a partir das mesclas M1, M4 e M7 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	55
Figura 4.10	Curvas DSC das lentes obtidas a partir das mesclas M1, M4 e M7, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	56
Figura 4.11	Espectro de infravermelho da lente obtida a partir da mescla M7 e do monômero SR-355 [®]	57
Figura 4.12	Espectro de ultravioleta-visível de lente obtida a partir da mescla M7.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Valores de ABBE e Índice de refração teclados de lentes oftálmicas.....	23
Tabela 3.1	Matérias-primas estudadas na composição das lentes.....	30
Tabela 3.2	Contribuição de grupos para índice de refração.....	36
Tabela 4.1	Dados da decomposição térmica dos monômeros.....	40
Tabela 4.2	Dados da Decomposição térmica dos fotoiniciadores.....	41
Tabela 4.3	Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de monômeros.....	45
Tabela 4.4	Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de fotoiniciadores.....	47
Tabela 4.5	Principais bandas na região do ultravioleta das amostras de monômeros.....	48
Tabela 4.6	Principais bandas na região do ultravioleta das amostras de fotoiniciadores.....	49
Tabela 4.7	Índice de refração das matérias-primas e da mistura.....	50
Tabela 4.8	Grupos de contribuição R_v , para os monômeros.....	51
Tabela 4.9	Dados das lentes obtidas por fotopolimerização.....	53
Tabela 4.10	Nomenclatura e composição das mesclas.....	53
Tabela 4.11	Características das lentes obtidas por fotopolimerização.....	54
Tabela 4.12	Dados da Decomposição térmica da lente oftálmica.....	56
Tabela 4.13	Principais bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de lente oftálmica.....	58
Tabela 4.14	Principais bandas na região do ultravioleta das lentes.....	59

SIMBOLOGIA

DAROCUR 1173 [®]	Fotoiniciador proveniente da Indústria CIBA
CHIVACURE DBK [®]	Fotoiniciador proveniente da Indústria Ipiranga Química
IRGACURE 2022 [®]	Fotoiniciador proveniente da Indústria CIBA
IRGACURE 819 [®]	Fotoiniciador proveniente da Indústria CIBA
RAV-700 [®]	Monômero proveniente da Indústria CHENTURA
SR-339 [®]	Monômero proveniente da Indústria SARTOMER
SR-355 [®]	Monômero proveniente da Indústria SARTOMER
Tg	Temperatura de transição vítrea
UV	Ultravioleta
UVITEX [®]	Aditivo branqueador proveniente da Indústria CIBA.

RESUMO

A fotopolimerização de monômeros tem ganhado destaque no desenvolvimento de novos materiais para o uso oftalmológico, tanto do ponto de vista industrial, tecnológico como científico, substituindo processos convencionais que usam peróxidos orgânicos como termoiniciadores para polimerização. Estes processos apresentam longos ciclos de cura (até 20 horas) enquanto os processos de fotoiniciação apresentam polimerização muito mais rápida, com ciclo podendo ocorrer em até 5 minutos, gerando economia de energia e tempo. O presente trabalho teve por objetivo caracterizar matérias-primas e lentes oftálmicas produzidas por fotopolimerização e estudar o processo de cura por radiação UV (fotopolimerização) desses materiais, visando reduzir o tempo de cura, o consumo energético e melhorar a qualidade das lentes oftálmicas produzidas. Para tanto, os monômeros, fotoiniciadores e lentes foram caracterizados, através das técnicas de: termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR) e espectroscopia vibracional de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis). As lentes produzidas também foram caracterizadas quanto às suas propriedades óticas (índice de refração e UV-A), mecânicas (dureza) e inspecionadas visualmente. Os resultados de termogravimetria mostraram a baixa estabilidade das matérias-primas, que apresentaram a seguinte ordem decrescente de estabilidade dos monômeros RAV-700[®] >SR-355[®] >SR-339[®] e dos fotoiniciadoras: CHIVACURE DBK[®] >IRGACURE 2022[®] >DAROCUR 1173[®]. No comportamento calorimétrico das matérias-primas ocorreu uma predominância de eventos endotérmicos, referentes a processos de volatilização do SR-355[®], CHIVACURE DBK[®], DAROCUR 1173[®] e IRGACURE 2022[®], decomposição do SR-355[®], RAV-700[®] e IRGACURE 2022[®] e fusão do CHIVACURE DBK[®]; onde apenas o SR-355[®] apresentou eventos exotérmicos, referentes à polimerização e decomposição. As lentes produzidas apresentaram-se estáveis termicamente até a temperatura em torno de 146⁰C. Os espectros de infravermelho confirmaram as estruturas químicas das matérias-primas, apresentando bandas características de grupos funcionais como metila, vinila, carbonila e outros. As lentes obtidas a partir das mesclas M6 e M7 apresentaram propriedades como: dureza (70) e o índice de refração, adequado ao uso oftálmico.

Palavras chaves: Fotopolimerização, Lentes oftálmicas, caracterização.

ABSTRACT

Industrial, technological and scientific considerations are responsible for the prominence being gained by photo polymerization processes as substitutes of conventional organic peroxide thermally initiated processes for the development of ophthalmological lenses. The latter, have long curing cycles (up to 20 hours) while the polymerization reaction in photo initiated processes is very fast, with cycles being completed within 5 minutes, generating a tremendous reduction in energy and time. In the present work the materials, the UV cure (photo polymerization) reaction and the ophthalmic lenses produced by photo polymerization were characterized. The main goal was to reduce the cure time, the energy consumption and to improve the quality of the ophthalmic lenses produced. Monomers, photo initiators and lenses were characterized by analytical techniques which included: thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), infra-red spectroscopy (FTIR) and vibrational spectroscopy on the ultra-violet visible region (UV-Vis). The lenses produced were visually inspected and their optical (refractive index and UV-A transmittance) and mechanical (hardness) properties were determined. Thermogravimetric results confirmed the low thermal stability of the reagents which showed the following decreasing order of thermal stability for the monomers RAV-700[®] >SR-355[®] >SR-339[®] and photo initiators CHIVACURE DBK[®] >IRGACURE 2022[®] >DAROCUR 1173[®]. The calorimetric behavior of the reagents was dominated by endothermic events associated with volatilization of SR-355[®], CHIVACURE DBK[®], DAROCUR 1173[®] e IRGACURE 2022[®] and decomposition of SR-355[®], RAV-700[®] e IRGACURE 2022[®] and fusion of CHIVACURE DBK[®]. Only SR-355[®] showed exothermic events associated with polymerization and decomposition. The lenses produced were thermally stable up to 146⁰C. FTIR spectra confirmed the structure of the reagents employed, displaying methyl, vinyl, carbonyl and other characteristic bands. The lenses obtained from mixtures M6 and M7 displayed properties (hardness and refractive index) deemed adequate for ophthalmic use.

Key-words: photo polymerization, ophthalmic lenses, characterization.

CAPÍTULO I

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A procura por novos materiais que tenham propriedades óticas, térmicas e mecânicas desejáveis para fins oftálmicos está crescendo cada vez mais e o interesse de pesquisadores sobre o assunto vem aumentando. Materiais que possam ser obtidos de forma rápida, com facilidades de processamento e que principalmente sejam de baixo custo é o objetivo de estudo de muitos cientistas.

De forma geral, para um material apresentar boas propriedades para produção de lentes oftálmicas, este necessita ter características como alto índice de refração, alta transmitância da luz, baixo peso específico, resistência ao impacto, estabilidade dimensional e estabilidade por exposição à luz e ao calor.

A indústria utiliza o processo convencional de polimerização térmica na fabricação de lentes oftálmicas. Neste processo a temperatura é controlada, pois com o aquecimento excessivo, as reações acontecem mais rapidamente, aumentando a taxa de liberação de calor. Com intuito de evitar defeitos deste tipo de processo, têm se estudado novas técnicas de polimerização que não necessitem de calor, como a cura por radiação ultravioleta.

A fotoiniciação por ultravioleta tem contribuído de maneira significativa para a preservação do meio ambiente por se tratar de processo que não gera compostos orgânicos voláteis. Além disso, se obtém uma economia considerável devido à alta produtividade, alta qualidade do material polimerizado, baixo índice de refugos e grande versatilidade de formulações com aplicações em varias áreas, como: artes gráficas, odontologia, lentes oftálmicas, eletrônica, etc.

As lentes oftálmicas produzidas por fotopolimerização permitem uma polimerização mais rápida e reduzem os efeitos exotérmicos da reação, além de proporcionar a obtenção de lentes de qualidade superior às obtidas pela termopolimerização. Entretanto, tem sido difícil obter uma formulação que garanta uma boa qualidade das lentes oftálmicas, o que demanda a utilização de grandes quantidades de matéria-prima e longos períodos de tempo na realização de testes. Este problema tem inviabilizado a produção em escala industrial.

Portanto o presente trabalho objetiva caracterizar as matérias-primas que serão usadas nas formulações das misturas fotopolimerizáveis, bem como as lentes oftálmicas delas obtidas, visando a otimização dos parâmetros de processo e a melhoria nas propriedades das lentes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Caracterizar as matérias-primas que serão usadas nas formulações das misturas fotopolimerizáveis, bem como as lentes oftálmicas delas obtidas, visando a otimização dos parâmetros de processo e a melhoria nas propriedades das lentes.

1.2.2 Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente os monômeros, fotoiniciadores e as lentes oftálmicas, através de técnicas espectrométricas (Infravermelho e Ultravioleta-Visível);
- Estudar o comportamento térmico dos monômeros, fotoiniciadores e das lentes oftálmicas através de técnicas termoanalíticas (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial), visando identificar entre outras propriedades, as temperaturas de fusão e decomposição, bem como as transições entálpicas dos materiais;
- Formular as misturas de monômeros/fotoiniciadores para produção de lentes oftálmicas por fotopolimerização e determinar os parâmetros de processamento;
- Avaliar as propriedades mecânica (dureza), ópticas (índice de refração e UV-A) e as visuais das lentes oftálmicas produzidas por fotopolimerização;
- Realizar um estudo comparativo das propriedades mecânicas (dureza) e óptica (índice de refração e UV-A) de lentes oftálmicas produzidas pelo processo de cura térmica (termopolimerização) e pela cura por radiação UV (fotopolimerização).

CAPÍTULO II

Fundamentação Teórica

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros

Os polímeros são moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura se encontra entidades estruturais denominadas meros, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia (CALLISTER, 2002; MANO, 1985). O termo polímero significa muitos meros. "Mero" denota a unidade repetida numa cadeia polimérica, enquanto que "monômero" são compostos químicos que reagem para formar polímeros e os oligômeros são monômeros parcialmente polimerizados, ou seja, polímeros de baixo peso molecular (HADDAD e SAMPAIO, 2006; MANO, 1985). Podemos citar como exemplos de monômeros usados na formulação para lentes oftálmicas, os acrilatos e metacrilatos, que são frequentemente usados por apresentarem grande reatividade, baixas velocidades de terminação e baixo custo (AGUILA, 2003; ODIAN, 1981). São usados também em revestimentos, tintas gráficas, adesivos, selantes, eletrônicos, materiais compostos, elastômeros e outras aplicações.

2.2 Polimerização

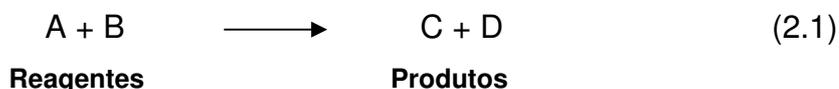
A polimerização é uma reação em que moléculas pequenas (monômeros) se combinam quimicamente (por valências principais) para formar polímeros (LUCAS et al, 2001). Estes podem formar-se por reações de poliadição ou policondensação. A reação de polimerização pode se dar de forma reversível ou não, e pode ser espontânea ou provocada por fonte de energia ou reagentes.

Uma característica fundamental da polimerização é "a peculiaridade de ser funcionalmente capaz de poder prosseguir indefinidamente levando à obtenção de polímeros de peso molecular, teoricamente, infinito" (MANO, 1985). A polimerização pode ser interrompida por diversos motivos: esgotamento do monômero, estequiometria desbalanceada, reação de um polímero em crescimento com uma molécula monofuncional ou com outro polímero em crescimento, viscosidade excessiva do meio, etc. (GUITIÁN, 1994).

Os processos de polimerização são em geral bastante complexos devido ao grande número de reações paralelas e de espécies químicas presentes no meio reacional. Além disso, a engenharia de reação de polimerização deve não só atender às especificações de rendimento e pureza, mas também obter produtos com certa característica de processamento e propriedades finais que são, na prática, a verdadeira medida do desempenho do reator de polimerização (PONTES, 2005).

2.2.1 Cinética de polimerização

Existe um ramo na ciência que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que a influenciam, é a chamada Cinética Química. Reações químicas podem ser definidas como sendo um conjunto de fenômenos nos quais duas ou mais substâncias reagem entre si, dando origem a diferentes compostos (Equação 2.1). Equação química é a representação gráfica de uma reação química, onde os reagentes aparecem no primeiro membro, e os produtos no segundo (ALVES, 2009; LAVORENTI, 2002).



A cinética de polimerização estuda a síntese de polímeros, e necessita do conhecimento da cinética da reação de polimerização e dos fatores que interferem na velocidade da reação (ODIAN, 1981).

As reações de polimerização podem ocorrer geralmente de duas maneiras: por condensação e por adição.

- *Polimerização por adição*

Neste tipo de reação o polímero é formado a partir de monômeros, sem que ocorra a perda de uma molécula pequena. A unidade de repetição do polímero é igual à do monômero (LUCAS et al, 2001). O monômero apresenta uma ligação dupla que será quebrada com a adição de outras unidades monoméricas que também têm sua dupla ligação rompida durante a polimerização, permitindo assim a continuidade do processo. A quebra da ligação dupla para iniciar a polimerização pode ocorrer por

diversos mecanismos de reação como, por exemplo: radicalar; aniônico ou catiônico. Os mecanismos, os meios e o tipo de monômero definem as características do polímero formado (PAOLI, 2008).

- *Polimerização por condensação*

Neste processo o polímero é formado a partir de monômeros polifuncionais, por meio de reações químicas envolvendo grupos funcionais, com a eliminação de alguma molécula pequena. A composição da unidade repetitiva difere da composição dos dois monômeros pela perda de uma molécula de um composto simples, geralmente a água ou o ácido clorídrico (LUCAS et al., 2001).

2.2.1.1 Cinética de polimerização radicalar

O estudo de polimerização radicalar tem sido tema de inúmeras pesquisas em química, em parte devido à sua importância na fabricação de novos materiais. A maioria dos métodos industriais para obter polímeros é baseada em processos que se iniciam pela produção de radicais livres. Grandes esforços têm sido dedicados à elucidação destas reações e, em geral, a cinética e os mecanismos são bem conhecidos (GEHLEN et al., 1998).

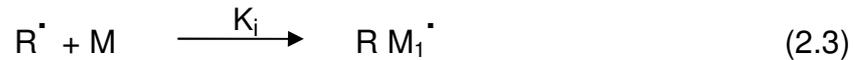
A polimerização radicalar exige geralmente três processos cinéticos que são: iniciação, propagação e terminação (FREGOLENTE, 2006; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; CANEVAROLO, 2002; LÉON, 2002).

- A iniciação de uma polimerização em cadeia via radicais livres normalmente se dá através do uso de iniciadores termicamente instáveis (I). Que são decompostos termicamente, com a formação de dois radicais, Equação 2.2,



Onde: K_d é a constante de dissociação e R^{\cdot} é radical.

Imediatamente o radical (R^\bullet), ataca a dupla ligação de um monômero (M), transferindo o radical e dando início à polimerização, Equação 2.3,



Onde: K_i é a constante de iniciação; M é a concentração de monômero e M_1^\bullet é a concentração de espécies reativas.

▪ Propagação é a transferência do centro ativo a um novo monômero, com o crescimento da cadeia. A taxa de propagação é elevada e a energia de ativação é baixa, Equações 2.4, 2.5 e 2.6,

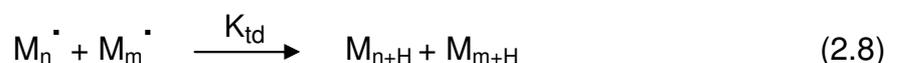


Esta reação é representada por:



Onde, K_p é a constante de propagação.

▪ Terminação é a interrupção do crescimento da cadeia, e se dá através do desaparecimento do radical. A terminação pode acontecer por combinação de dois radicais que reagem entre si ou por desproporção onde o hidrogênio beta a um centro radicalar é transferido a outro radical, resultando em duas cadeias poliméricas, uma insaturada e a outra saturada, Equações 2.7 e 2.8.,



Onde K_{tc} é a constante de acoplamento e K_{td} é a constante de desproporção e $K_t = K_{tc} + K_{td}$.

2.2.2 Termopolimerização

A termopolimerização de resinas termofixas é um processo complexo, definido como uma mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação (monômero, oligômero e iniciador), provocado por uma reação química. Portanto, a seleção das condições de polimerização é considerada fundamental, uma vez que afetam diretamente o comportamento mecânico do polímero (MAZALI, 2007).

A técnica de termopolimerização na produção de materiais ópticos de matriz polimérica empregados no processo industrial são bastante elaboradas e demoradas, o que eleva significativamente os custos de produção, permite pouco controle de processo e apresenta um alto índice de rejeição (VIEIRA et al., 2007). Estes processos utilizam um monômero líquido, um iniciador, geralmente um peróxido orgânico, e uma fonte de calor para promover a termopolimerização. Os processos em uso na indústria de lentes orgânicas no Brasil são baseados quase exclusivamente na iniciação por calor. Estes processos de cura são intrinsecamente lentos por necessitarem longos tempos de cura da ordem de 72 horas a uma temperatura constante. Utilizando taxas crescentes de aquecimentos, os tempos são consideravelmente menores, mas ainda muito longos, necessitando de 14 a 20 horas para que a polimerização seja completada. (LEÓN, 2002).

Pelo fato de no processo de reação em massa o coeficiente global de troca térmica ser relativamente baixo devido à ausência de agitação, visto que o coeficiente de condução é pequeno, se comparado com o fluxo de energia gerado durante a cura formam um gradiente de temperatura formado entre polímero e o meio de aquecimento, há acúmulo de calor, o que provoca formação de bolhas, trincas e alterações indesejáveis nas lentes. Portanto nestes casos a velocidade do processo de cura é limitada pela taxa de remoção do calor gerado na reação (LEÓN, 2002).

2.2.3 Fotopolimerização

O interesse na Fotoquímica de Polímeros tem crescido nas últimas décadas não somente devido ao grande número de novas aplicações como também à repercussão do ponto de vista econômico, técnico e ecológico. Cura por radiação, cura ultravioleta (UV), cura por luz, fotopolimerização e fotocura tornaram-se termos muito utilizados e atrativos a partir dos anos 90 com o desenvolvimento de novas tecnologias que expandiram rapidamente em escala industrial. Essas tecnologias são baseadas em reações químicas que requerem excitação através de luz UV, luz visível ou fótons de infravermelho (FREGOLENTE, 2006; RODRIGUES e NEUMANN, 2003).

Alguns autores dividem a Fotoquímica de polímeros em três grandes grupos: Reações de Síntese, fotodegradação/fotoestabilização e fotopolimerização/fotocura (LECAMP et al., 1999; MUÑOZ et al., 2008).

O setor de fotopolimerização/fotocura tem recebido atenção especial devido a inúmeras e importantes aplicações na área de Materiais, como por exemplo, em:

- 1) Odontologia - As resinas fotopolimerizáveis para restaurações foram desenvolvidas com a finalidade de suprir a principal desvantagem dos sistemas de polimerização quimicamente induzido, ou seja, a falta de controle sobre o tempo de reação (BOSQUIROLI, 2003; GATTI et al., 2007; MUÑOZ et al., 2008);
- 2) Óptica - Vários tipos de lentes oftálmicas envolvem materiais poliméricos como poli(metacrilato de metila), poli(metacrilato de hidroxietila) ou copolímeros destes com vinilpirrolidona, produzidos por polimerização térmica ou fotoiniciada (FREGOLENTE, 2006; TROCHMANN, 2000);
- 3) Artes Gráficas - Uso de tintas, vernizes e adesivos de fotossecagem rápida (GEHLEN et al., 1998; BARCELLOS, 2009);
- 4) Eletricidade e Eletrônica - O exemplo mais conhecido é a fabricação de circuitos impressos, embora outras aplicações como a fotoestereolitografia estejam sendo cada vez mais usadas (RODRIGUES & NEUMANN, 2003).

A fotopolimerização requer a incidência de luz para a iniciação do processo, sendo que tal fato permite que a velocidade e localização espacial da reação de polimerização possam ser manipuladas através do controle de intensidade, da energia e da distribuição espacial da luz. Este é um dos motivos pelo qual o interesse

no estudo de polimerizações fotoiniciadas tem tido um crescimento significativo nestas últimas décadas (GEHLEN et al., 1998).

A cura é uma reação exotérmica embora necessite de energia para iniciar o processo. Esta energia é administrada mediante calor ou luz. A indução por luz é realizada por meio de fótons (cura por UV) ou por elétrons. A fotopolimerização é a formação de um polímero através de uma reação em cadeia iniciada por luz.

A fotopolimerização por UV requer um fotoiniciador a ser incluído na formulação inicial a partir do qual começa a reação de polimerização. Necessita-se que os fotoiniciadores absorvam luz na faixa ultravioleta-visível, geralmente entre 250 - 550 nm e convertam energia na forma de intermediários reativos (AGUILA, 2003).

Com a fotoiniciação, pode-se obter lentes de boa qualidade com ciclos de polimerização muito mais curtos. Outra vantagem deste processo é a possibilidade de polimerização à temperatura ambiente, o que facilita a remoção do calor gerado. Por outro lado, as altas taxas de reação proporcionadas por este método e o efeito exotérmico da reação podem causar defeitos no produto final (BROGNA e RAVAGNANI, 2002).

2.2.3.1 Radiação ultravioleta

Segundo de Paoli (2008), para que uma reação fotoquímica ocorra temos que ter a geração de um estado excitado, que pode ocorrer por incidência de luz sobre o polímero. A fonte de luz mais importante para nós é a luz solar, que após ser filtrada pela atmosfera, chega à superfície da Terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm) passando pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm) até o ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm).

A radiação ultravioleta (UV), oriunda do sol, chega à superfície da terra com comprimentos de onda de 280 a 380nm e pode causar queimadura de pele, envelhecimento e câncer, além de lesões oculares (OLIVEIRA et al., 2001).

A principal fonte de radiação ultravioleta é o sol, porém não devemos nos esquecer que luzes artificiais (incandescentes e fluorescentes), também produzem radiação UV. A radiação UV é dividida em três tipos de acordo com a amplitude de onda (MATSUHARA et al., 2004; RAMOS et al., 2003) Figura 2.1:

1) UV-A: emissões de 320-400 nm, constituem 98,7% da radiação ultravioleta que chega na superfície da Terra. Não é perigosa, pois normalmente não causa queimaduras e, embora possa estar relacionada com o envelhecimento da pele, não é afetada pela atmosfera, nem mesmo pelas alterações de espessura da camada de ozônio;

2) UV-B: emissões de 280-320 nm, são filtradas pela camada de ozônio, mas também dependem do ângulo do sol e da cobertura de nuvens. Quando mais fina a camada de ozônio maior a passagem de UV-B. Normalmente a camada de ozônio é mais fina no nível do equador e mais espessa nos pólos.

3) UV-C: emissões de 100-280 nm, considerada letal, é normalmente absorvida de forma completa pelo oxigênio e pelo ozônio, mesmo quando a camada de ozônio está na sua menor espessura (PEIXOTO, 2009).

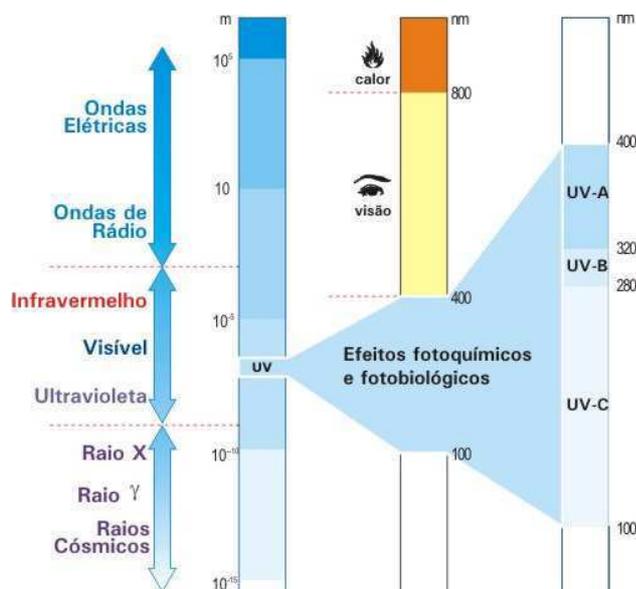


Figura 2.1 - Espectro eletromagnético. Fonte: <http://satellite.cptec.inpe.br>.

2.2.3.2 Mecanismo de fotopolimerização

A fotopolimerização é um processo onde ocorre a polimerização e reticulação de grupos funcionais de oligômeros e monômeros que geralmente se encontram no estado líquido transformando-se numa rede de polímeros reticulados sólidos de grande peso molecular (AGUILA, 2003; DECKER, 1996). A reação de fotopolimerização só pode ser iniciada quando as moléculas do fotoiniciador forem

excitadas e dissociadas sob ação da radiação UV, gerando os radicais livres (Figura 2.2).

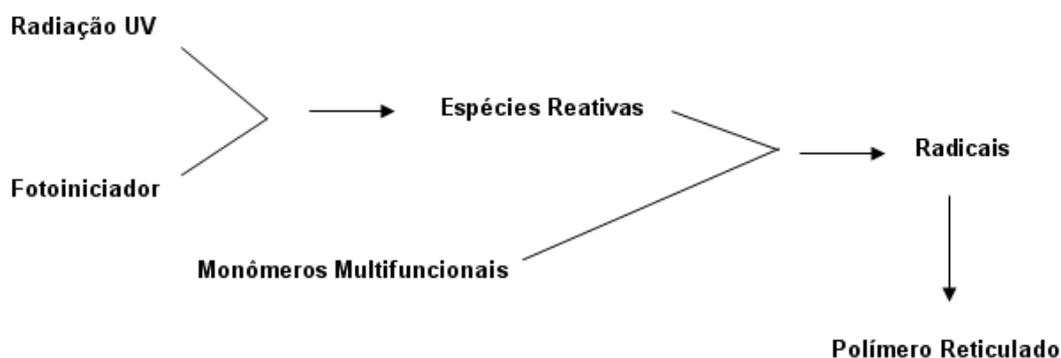


Figura 2.2 - Representação esquemática da fotopolimerização. Fonte: DECKER (1996).

A radiação ultravioleta possui energia suficiente apenas para iniciar a reação e, por isso, adiciona-se fotoiniciadores à mistura. Apenas uma pequena quantidade de fotoiniciador, faz iniciar a reação de polimerização. Se a quantidade de fotoiniciador for excessiva, as propriedades das lentes oftálmicas como tonalidade, dureza, etc. serão prejudicadas.

O processo de polimerização fotoiniciada apresenta também três estágios: iniciação, propagação, e terminação da cadeia. Ao contrário das reações de polimerização iniciadas termicamente, as reações de fotopolimerização podem ser conduzidas à temperatura ambiente (GEHLEN et al, 1998).

2.2.3.3 Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores são sistemas que geram os radicais livres que iniciam a polimerização dos monômeros e oligômeros. Qualquer composto ou grupo destes que produzam radicais livres pelo efeito da luz e seja compatível com os demais constituintes que formarão o polímero é denominado de fotoiniciador.

Nas formulações curáveis por radiação ultravioleta, deve-se analisar qual a mistura de fotoiniciadores que devem ser utilizados. O uso de um fotoiniciador adequado em polimerização iniciadas por radiação ultravioleta é um dos métodos mais eficientes para gerar polímeros altamente reticulados através de monômeros multifuncionais (ANDRZEJEWSKA, 2001; THOCHMANN, 2000). Assim, o conhecimento de como os fotoiniciadores funcionam, e como interferem no

processo de cura deve ser levado em conta, pois a escolha adequada do fotoiniciador é um fator determinante do sucesso da aplicação (CAMPOS, 2008).

Um fotoiniciador eficiente deve apresentar estabilidade na escuridão e nas condições de manuseio, e ter um alto coeficiente de absorção molar na faixa de energia a ser utilizada de modo a se decompor e gerar radicais livres, além de ser inodoro, de baixa toxicidade e de baixo custo (AGUILA, 2003).

2.3 Lentes oftálmicas

2.3.1 A revolução dos materiais usados em lentes oftálmicas

Segundo Rego (2005) até o início do século XIV, as pessoas com deficiência de visão não dispunham de qualquer recurso para solucionar, mesmo parcialmente, esse problema: os óculos eram ainda desconhecidos. Apesar de fundamentalmente simples, a fabricação de lentes exigia a utilização de técnicas até então desconhecidas. Além da compreensão das leis da óptica e do funcionamento das lentes, era necessário desenvolver métodos de produção de vidro transparente e de desgaste das lentes na curvatura correta.

O indício mais remoto de que se tem notícia sobre uma lente oftálmica é datado da era pagã. Na idade antiga, a fim de observar as estrelas, um imperador chinês usou lentes fabricadas em cristal de rocha (quartzo ou ametista) para observar as estrelas. Durante séculos, as lentes eram apenas adornos, pois não tinham grau. Para os nobres chineses, eram meros objetos de discriminação social em relação às pessoas do povo e portadores de doenças mentais. Já antes do final do primeiro século da era cristã, os fenícios, inspirados pelos chineses, iniciaram a arte da fabricação do vidro, descobrindo que a mistura de areia ao salitre, fundida pelo calor do sol, resultava em vidro bruto (VIEIRA et al., 2007).

Primeiramente surgiram as lentes de vidro, e este vidro poderia ser comparado ao vidro de janela com transparência adequada, porém muita impureza, o que lhe conferia um tom azulado. Este vidro passou por um processo de purificação e assim surgiu o cristal óptico conhecido como CROWN, um cristal mais transparente e incolor com índice de refração definido e controlado, em 1,523. Este

ponto foi o pontapé inicial para uma série de melhoramentos. A família dos cristais conta hoje com cinco tipos de materiais e de índice de refração em uso comercial, a saber: Índices de 1,523; 1,600; 1,700; 1,800 e 1,900 (HONDA, 2000).

Contudo, a maior evolução nesta área ocorreu com o caso dos materiais poliméricos. O CR-39 (dietileno glicol bis carbonato de alila) deu início a uma família de materiais que hoje representa a grande maioria das lentes comercializadas e usadas no mundo inteiro. A grande maioria dos fabricantes produzem lentes de material orgânico em diversas versões e índices. Além disso, surgiram materiais orgânicos resistentes a impactos.

As lentes de vidro (inorgânicas) estão sendo progressivamente substituídas por materiais poliméricos (orgânicas). Isto porque estes materiais são mais leves (possuem baixa massa específica), e seu índice de refração (1,49 – 1,60) permite a manufatura de lentes oftálmicas mais finas e mais resistentes ao impacto, o que fornece mais segurança e conforto ao usuário.

A principal desvantagem das lentes poliméricas é a sua baixa resistência à abrasão e tolerância ao calor que é consideravelmente mais baixa que a do vidro.

A maior porcentagem das lentes poliméricas usadas em aplicações oftálmicas é feita de polímeros termorrígidos, também denominados termofixos. Estes materiais são formados por moléculas unidas entre si por ligações químicas covalentes. São em geral duros e rígidos à temperatura ambiente e não é possível moldá-los após a cura da resina tenha sido completada (LEÓN, 2002).

2.3.1.1 Lentes inorgânicas

Durante anos, o vidro foi à matéria-prima preferida para fabricar lentes oftálmicas. Embora não sejam particularmente leves e apresentam baixa resistência à queda, o vidro apresenta excelentes propriedades ópticas, tem maior resistência à abrasão, tem baixo custo, boa durabilidade e pode ser colorido com variadas cores e tratamentos, sendo personalizável a vários estilos. Até os anos 80, o vidro era considerado o material para fabricação de lentes, porém hoje corresponde a somente 10% das lentes vendidas.

- Vidro crown

O vidro óptico mais largamente utilizado na confecção de lentes oftálmicas é o vidro Crown. Este vidro é composto de 70% de areia, cerca de 12% de óxido de cálcio e 15% de óxido de sódio, além de pequenas quantidades de outros materiais. Apresenta boa qualidade óptica ($Abbe=59$) e resistência a arranhões. No entanto, é pouco resistente ao impacto e impróprio para uso em altas ametropias pelo seu peso elevado (VIEIRA, 2007).

- Vidros de alto índice de refração

Vidros de alto índice de refração têm sido comercializados há décadas. O seu índice de refração varia de 1,6 a 1,9. Estes são mais finos que o vidro Crown e os de plástico; porém, são mais pesados e com menor resistência a impactos. A grande vantagem estética é a proteção anti-risco desse material que se contrapõe ao fator peso e a pouca resistência a impactos. Estes vidros devido ao custo e peso, representam, atualmente, cerca de 3,5% das vendas das lentes oftálmicas (FREGOLENTE, 2006).

2.3.1.2 Lentes Orgânicas

As lentes orgânicas surgiram no mercado, com as pesquisas de novos materiais. Esse tipo de lente, apesar de riscar com facilidade, vem conquistando a preferência dos técnicos e dos usuários. Por serem mais leves e menos onerosas.

- Polímeros termofixos

Na palavra termofixo, o prefixo “termo” implica que a reticulação se processa através da influência de calor, embora se saiba que a reticulação pode ocorrer à temperatura ambiente e até mesmo abaixo desta. O termo “fixo” indica que uma reação irreversível ocorreu em uma escala macroscópica (MAZALI, 2007). São rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez prontos, não mais dissolvem nem se fundem. O aquecimento do polímero acabado

promove decomposição do material antes de sua fusão, o que dificulta e até mesmo impede a sua reciclagem.

✓ CR-39 (Resina rígida - plástica)

O dietileno glicol bis carbonato de alila, denominado comercialmente de CR 39, é a resina óptica mais conhecida e utilizada para fabricação de lentes oftálmicas desde 1940. A resina resultante da cura térmica por reação de polimerização radicalar é um material que apresenta alta dureza e transparência, com alta qualidade óptica (SCHOTTNER et al., 2003; FREGOLENTE, 2006). Entretanto, tem a desvantagem de ser muito susceptível a arranhões. Corresponde a 80,5% das lentes vendidas hoje.

✓ Resina Orma 15

A Resina Orma 15 (índice de refração 1,502): é a mais fina e resistente a risco das resinas plásticas possuindo proteção UV até 370 nm e maior resistência a impacto do que a resina CR-39 (VIEIRA, 2007).

✓ Materiais de alto índice de refração

Plásticos de alto índice de refração (1,54 a 1,67) permitem a confecção de peças com menor massa e espessura que as de vidro Crown. As desvantagens desses materiais são o preço elevado e a baixa resistência contra riscos. O grande problema das lentes de alto índice de refração é a dispersão cromática. Para atenuá-la, é necessária a aplicação de tratamento anti-reflexo (FREGOLENTE, 2006). Estas representam cerca de 3,5% das vendas de lentes oftálmicas.

▪ Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos apresentam pouca ou nenhuma reticulação, portanto são freqüentemente solúveis e podem ser facilmente fundidos (MAZALI, 2007). Logo, sua reciclagem é possível, característica bastante desejável atualmente. Na temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis.

✓ Policarbonato

É muito resistente ao impacto, garantindo maior segurança. A lente pode ser acabada com o centro mais fino, o que a torna mais leve. Além disso, apresenta proteção total UVA e UVB (VIEIRA, 2007). As desvantagens, relativas, são o custo mais elevado, o número Abbe 32, o que significa aumento da dispersão cromática em graus maiores que 5 dioptrias e quando comparado ao vidro comum, o policarbonato é relativamente macio, tornando-o suscetível a lesões em sua superfície (riscos, depressões, etc.). É necessário, então, acrescentar um revestimento antiabrasão, para diminuir os riscos de arranhões.

Segundo a Associação Americana de Laboratórios Ópticos, as lentes policarbonadas devem ser a primeira escolha para crianças; pessoas ativas (atletas, bombeiros, policiais); pacientes monoculares e para óculos de segurança industrial (soldadores, químicos, etc).

2.3.2 Propriedades das lentes oftálmicas

As lentes oftálmicas têm suas propriedades baseadas nas matérias-primas (resina e catalisador), nos tratamentos e principalmente no índice de refração que, quanto, mais elevado, permite que estas sejam mais finas. Além das propriedades ópticas das lentes as propriedades mecânicas e térmicas, como dureza, resistência ao impacto e resistência ao calor, também são determinantes para escolha do material.

2.3.2.1 Térmicas

Entende-se por “propriedade térmica” a resposta de um material à aplicação de calor. À medida que um sólido absorve energia na forma de calor, sua temperatura sobe e suas dimensões aumentam. A energia pode ser transportada para regiões mais frias da amostra, se existirem gradientes de temperatura e, finalmente, a amostra pode se fundir. A capacidade calorífica, a expansão térmica e

a condutividade térmica são propriedades que, por vezes, são críticas na utilização prática de sólidos (CALLISTER, 2002).

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz, ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura. Portanto, o conhecimento das características físico-químicas inerentes de um polímero é fundamental para a compreensão de seu desempenho (CANEVAROLO, 2002).

O conhecimento da resistência ao calor das lentes oftálmicas é fundamental durante os processos de pós-processamento, no qual ocorre um aumento da temperatura superficial para modificar a superfície das lentes ou durante operações de polimento ou corte (FREGOLENTE, 2006). Por isso é importante conhecer a maior temperatura que o material pode ser utilizado como um material rígido.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a faixa de temperatura que permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, fazendo com que propriedades como o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração e calor específico se alterem significativamente. Esta temperatura pode ser usada como uma indicação da temperatura máxima permitida no aquecimento das lentes oftálmicas durante o pós-processamento (CANEVAROLLO, 2002; FREGOLENTE, 2006).

2.3.2.2 Mecânicas

- Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica que reflete a resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta um risco ou à formação de uma marca permanente. Os métodos mais utilizados na engenharia, fazem uso de penetradores com formato padronizado e que são pressionados na superfície do material sob condições específicas de pré-carga e carga, causando inicialmente deformação elástica e em seguida deformação plástica (GARCIA et al., 2000).

A dureza Shore é utilizada para materiais poliméricos. As medidas são baseadas na penetração de um indentedor em condições controladas de temperatura (25°C) e umidade (50%). Esta propriedade é qualificada seguindo a norma ASTM 2240 (VIEIRA, 2007), que contém 12 escalas utilizadas para materiais com propriedades diferentes, dependentes da intenção de uso. As mais comuns são a A e D, sendo a A utilizada em plásticos macios e a D em plásticos rígidos. Cada escala resulta em um valor entre 0 e 100, sendo que valores maiores indicam um material mais duro.

Aquila (2003) diz que os valores de dureza Shore D (ASTM 2240), desejáveis para aplicações em lentes oftálmicas são maiores de 75 unidades. Para valores de dureza muito elevada, um material quebradiço é obtido, o que afeta negativamente, outras propriedades como a resistência ao impacto.

- Resistência ao risco

Resistência à abrasão, ao desgaste e ao risco, são todos termos similares e relacionados com fricção. Em processos de risco da superfície ou abrasivos, a dureza relativa dos dois materiais é importante, desde que o material mais duro faça riscos no material mais “mole”.

Em polímeros é desejável alta resistência à abrasão, ou ao risco, especialmente em plásticos transparentes que tenham funções ópticas. Quando comparado ao vidro, esta resistência para maioria dos polímeros é bastante inferior (FREGOLENTE, 2006; NIESEL, 1994).

2.3.2.3 Óticas

O comportamento ótico de um material sólido é uma função de suas interações com radiação eletromagnética tendo comprimentos de onda dentro da região visível do espectro. Possíveis fenômenos interativos incluem refração, reflexão, absorção e transmissão de luz incidente (CALLISTER, 2002).

- Índice de refração

Quando a luz passa de um meio para outro, sua velocidade aumenta ou diminui devido às diferenças das estruturas atômicas das duas substâncias, ou de suas densidades ópticas ou índices de refração.

$$n = C_0/C \quad (2.9)$$

Onde: C_0 = velocidade da luz no vácuo e C = velocidade da luz para um comprimento de onda específico num certo meio.

O índice de refração da luz no vácuo é considerado arbitrariamente como sendo igual a 1, que é praticamente aquele obtido para o ar: 1,00029 (temperatura de 25° C e 1 atm de pressão). De fato, tratamos o índice de refração de um material de forma relativa, comparando-o com o do vácuo (ou ar), ou seja, quantas vezes o seu índice de refração é maior do que aquele do vácuo. O índice de refração, portanto, é uma grandeza adimensional.

Quando se mede o índice de refração de uma lente, na realidade mede-se a capacidade que a lente tem de refratar luz. Quando maior o índice de refração, maior a capacidade do material de ultrapassar a luz. Se for necessária uma lente de maior graduação, essa será tanto mais espessa quanto maior for à graduação e maiores são as possibilidades de se diminuir a espessura da lente para atingir uma determinada graduação. No entanto, altos índices de refração também provocam um aumento na dispersão da cor, ou seja, o índice de refração das lentes é função do material que as constitui, e não da sua natureza (orgânica ou inorgânica) FREGOLENTE, 2006.

- Número ABBE

Outra característica importante em uma lente é seu valor ABBE. O número de ABBE é usado para descrever as propriedades de dispersão de uma lente.

As lentes de vidro ou de plástico que apresentem um número de ABBE entre 25 e 60, geralmente são livres de dispersões coloridas e visualmente incomodas. Valores do número de ABBE acima de 40 são desejados. O número de ABBE baseia-se no princípio que, toda vez que a luz atravessa uma superfície (uma lente,

por exemplo), ela sofre uma dispersão e dependendo da quantidade de dispersão (presença de franjas coloridas indesejáveis), o material (lente oftálmica) pode ser classificado quanto à sua qualidade ótica. O número de ABBE é o índice que mede esse nível de dispersão cromática. Quanto maior o número de ABBE, menor a dispersão cromática da luz ao atravessar o material (ZANGIACOMI, 2009).

O valor ABBE e o índice de refração são as propriedades mais importantes e devem ser levadas em consideração na fabricação das lentes oftálmicas. (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Valores de ABBE e Índice de refração de lentes oftálmicas.

Lentes Oftálmicas	Valor de ABBE	Índice de Refração
Cr 39	58	n= 1,499
Stylis (Alto Índice)	32	n= 1,670
Polycarbonato	29.5	n= 1,586
Cristal (Vidro)	59	n= 1,530
Cristal 1.6	42,8	n= 1,600
Transitions	57	n= 1,502
Trivex	43	n= 1,530

- Transmitância

A transmitância é uma propriedade óptica significativa no estudo de materiais semitransparentes e transparentes, e pode ser genericamente definida pela razão entre o fluxo normal de radiação que atravessa o material e o fluxo de radiação incidente. Essa grandeza pode ser determinada em função do ângulo de incidência e da faixa espectral da radiação eletromagnética. Em muitos casos, a incidência normal à superfície é o parâmetro angular mais significativo. Em relação às características espectrais, em geral a determinação da transmitância, é feita onde os valores espectrais são integrados para todos os comprimentos de onda de certa região de interesse (ROSSINI et al., 2006).

A transparência apresentada por polímeros amorfos ou com muito baixo grau de cristalinidade, quantitativamente é expressa pela transmitância, podendo alcançar valores de até 92% nos plásticos comuns. Materiais poliméricos muito cristalinos tornam-se translúcidos ou até mesmo opacos (HADDAD e SAMPAIO, 2006).

O uso de filtros de raios ultravioleta (UV) veio incorporar-se ao crescente aprimoramento dos materiais utilizados na fabricação de lentes oftálmicas. Assim, a cada dia, a indústria óptica procura produzir novas lentes com maior capacidade de

filtração. Apesar de ser apenas um dos parâmetros que devem ser valorizados na prescrição das lentes oftálmicas, no meio de tantos outros como: número ABBE, dispersão cromática e estética, sua importância hoje se destaca pelos conhecidos efeitos maléficos da radiação UV aos olhos (MATSUHARA et al., 2004).

- *Cor*

Os materiais transparentes aparecem coloridos em consequência de faixas de comprimentos de onda específicos de luz que são seletivamente absorvidos, de modo que a cor disseminada é um resultado da combinação de comprimentos de onda que são transmitidos (CALLISTER, 2002). Se a absorção for uniforme para todos os comprimentos de onda visíveis, o material aparecerá transparente; exemplos incluem vidros inorgânicos de alta pureza e monocristais de alta pureza de diamante e safira.

Existe uma propriedade muito importante que as lentes devem possuir (índice de amarelo). É necessário que as lentes apresentem essa característica que é inerente ao material em estudo, ou seja, que tenham baixo ou nenhum índice de amarelo, que é a medida teórica do desvio da lente em relação a certo padrão estabelecido. Esta medida está relacionada com o padrão do óxido de magnésio (cor branca) e pode ser determinada tanto por espectroscopia (método de ampla precisão) quanto visualmente (método impreciso) ZANGIACOMI, 2009.

2.4 Processo de fabricação de lentes oftálmicas orgânicas por termopolimerização

O processo e produção de lentes oftálmicas requerem uma série de procedimentos, envolvendo não somente a preparação da mistura de diferentes produtos químicos dentre os quais o iniciador, mas também outras atividades relacionadas ao emprego de outros materiais auxiliares. Em síntese, o processo envolve as etapas de: preparação da mistura; seleção dos moldes; seleção da junta (para junção do molde e contra molde); lavagem apurada dos moldes e contra moldes; injeção da mistura no conjunto moldes e a polimerização.

As lentes oftálmicas são compostas por monômero, oligômeros, aditivos (protetor, pigmentos, branqueador, etc.) e iniciantes (para iniciar a produção de radicais livres na polimerização). Essas matérias-primas são geralmente misturadas, em torno de uma hora para que ocorra a homogeneização da mistura (Figura 2.3).



Figura 2.3 – Misturador de resinas. Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

Os moldes utilizados na produção de lentes oftálmicas são compostos por dois cilindros de vidro ou metal, junta e presilha (Figura 2.4). A superfície superior de um dos cilindros tem forma côncava e a inferior do outro, convexa, para dar a forma final certa da lente depois de curada. Estas superfícies são bem polidas e limpas para garantir um bom acabamento das lentes.



Figura 2.4 – Conjunto de moldes (moldes, junta e presilha). Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

A produção de lentes orgânicas é realizada em um processo de moldagem no quais as misturas são vertidas em conjuntos de moldes (Figura 2.5). E esses moldes possuem as dimensões e curvaturas desejadas, o que é possível ter um ciclo particular de polimerização para cada tipo de lente desejada (LEON, 2002).



Figura 2.5 – Injeção da mistura no molde. Fonte: Pesquisa direta, 2010.

A termopolimerização tem duração de 15 a 22 horas dependendo da quantidade de iniciador, espessura da lente, propriedades desejadas (Figura 2.6). A aplicação do calor ativa o iniciador e inicia a polimerização, causando o endurecimento do material por dissipação do calor (reação exotérmica). Os monômeros se combinam para formar uma longa cadeia molecular (LEÓN, 2002).



Figura 2.6 – Tanques de termopolimerização. Fonte: Pesquisa direta, 2010.

Durante o processo de polimerização, o volume do material no molde é reduzido. Nas lentes orgânicas com índice de refração 1.501, esse encolhimento pode chegar a 14%. As juntas (anéis elásticos de vedação) precisam se adaptar ao material que se encolhe e não devem ser usados novamente depois que o processo é finalizado. Por motivos ecológicos, é muito importante que as juntas sejam feitos de um material reciclável. O molde pode ser usado repetidamente após uma inspeção completa e procedimentos de limpeza. Dependendo dos métodos de produção envolvidos, um molde pode ser usado até 100 vezes.

Após a polimerização as juntas são removidas e a lente orgânica é separada dos moldes (ZEISS, 2009), e as lentes oftálmicas são submetidas a um tratamento térmico por tempo de 1 a 5 horas a uma temperatura entre 100-150°C. Este último aquecimento tem por função eliminar as pequenas quantidades de monômeros que não reagiram e aliviar as tensões que poderão interferir na estabilidade dimensional das lentes produzidas (LEÓN, 2002).

CAPÍTULO III

Metodologia

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve a metodologia usada para realização de todo o processo de caracterização das matérias-primas e das lentes oftálmicas, bem como da preparação das misturas e o processo de fotopolimerização das mesmas (Figura 3.1).

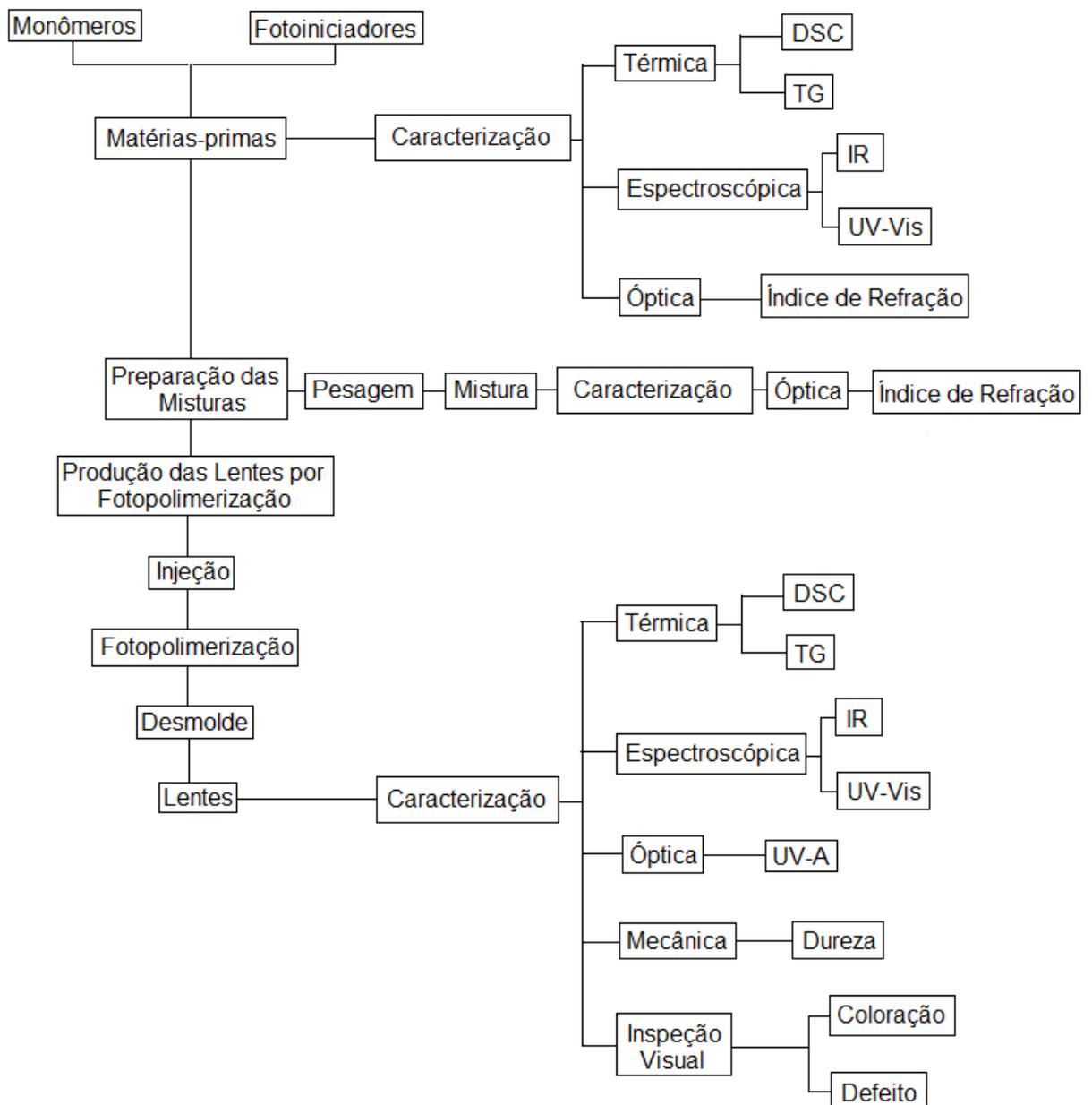


Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia utilizada.

3.1 Matérias-primas estudadas na composição das lentes

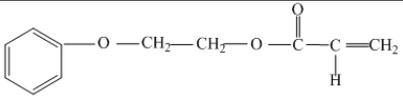
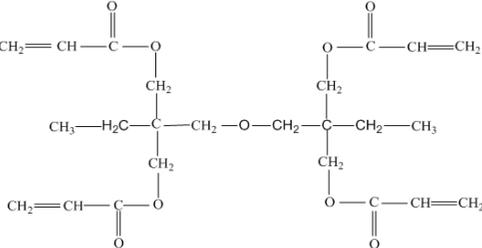
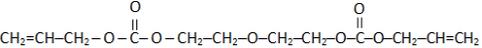
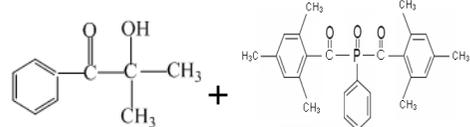
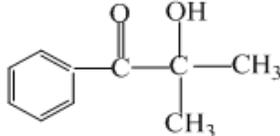
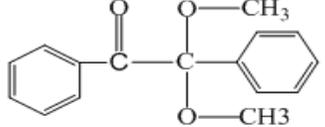
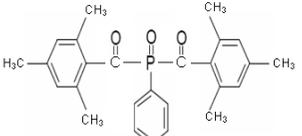
Foram estudadas um total de 6 (seis) matérias-primas utilizadas comercialmente na fabricação de lentes oftálmicas, sendo 3 (três) de monômeros e 3 (três) fotoiniciadores. As matérias-primas foram provenientes de indústrias como SARTOMER, CIBA, Ipiranga e CHEMTURA, e adquiridas pela distribuidora BANDEIRANTE BRAZMO (Tabela 3.1).

✓ Os monômeros utilizados foram SR-339[®] (SARTOMER), SR-355[®] (SARTOMER), RAV-700[®] (CHEMTURA).

✓ Os fotoiniciadores estudados foram IRGACURE 2022[®] (CIBA), DAROCUR 1173[®] (CIBA) e CHIVACURE DBK[®] (Ipiranga Química). O fotoiniciador IRGACURE 2022[®] é composto de DAROCUR 1173[®] (80%) + IRGACURE 819[®] (20%).

O UVITEX[®] é um branqueador da CIBA, que foi utilizado em algumas misturas, entretanto não foi caracterizado.

Tabela 3.1 - Matérias-primas estudadas na composição das lentes.

Nome Comercial	Nomenclatura	Estrutura Química	Características Físicas	Peso Molecular
Monômero SR-339®	Acrilato de (2-fenóxi)-etila		Líquido claro	192,0
Monômero SR-355®	Tetraacrilato de di (trimetilol propano)		Líquido claro	466,5
Monômero RAV-700®	Ácido carbônico alil ester, diester com dietileno glicol		Líquido claro	274,2
Fotoiniciador IRGACURE 2022®	DAROCUR 1173® (80%) + IRGACURE 819® (20%)		Líquido transparente a ligeiramente amarelo	-----
Fotoiniciador DAROCUR 1173®	2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona		Líquido transparente a ligeiramente amarelo	164,2
Fotoiniciador CHIVACURE DBK®	1,2-difenil-2,2-dimetóxi-etanona		Pó branco	256,0
Fotoiniciador IRGACURE 819®	Bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinóxido		Pó amarelo forte	418,5

3.2 Preparações das misturas para produção das lentes por fotopolimerização

Durante o processo de produção de lentes oftálmicas, foram escolhidos moldes compostos por dois cilindros de vidro, com curvatura de 3 cm. A superfície superior de um dos cilindros tem a forma côncava e a inferior do outro, convexa, para dar a forma correta à lente depois de curada.

Os moldes foram lavados com acetona para remoção de resíduos de resinas e depois com água e detergente para retirar outras impurezas e em seguida os conjuntos de moldes (moldes e junta) foram montados, conforme a Figura 3.2.



Figura 3.2 – Conjuntos de moldes. Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

As matérias-primas foram pesadas e misturadas em um agitador magnético, durante 5 (cinco) minutos, na temperatura ambiente (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Balança e agitador magnético. Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

A mistura foi injetada no interior dos moldes com o auxílio de uma seringa hipodérmica, em torno de 20 mL. A injeção foi feita lenta e cuidadosamente para evitar a formação de bolhas de ar e a introdução de impurezas dentro do conjunto de moldes (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Injeção da mistura no molde. Fonte: Pesquisa Direta, 2008.

O conjunto de moldes foi inserido no equipamento de fotopolimerização da Dymax Corporation, marca SHUTTER (Figura 3.5) e o tempo de irradiação foi controlado entre 2 a 7 minutos com grande precisão, para cada composição desejada.



Figura 3.5 - Equipamento de fotopolimerização. Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

Após a fotopolimerização os conjuntos de moldes foram desmontados e a lente retirada em um equipamento portátil de desmolde (Figura 3.6).

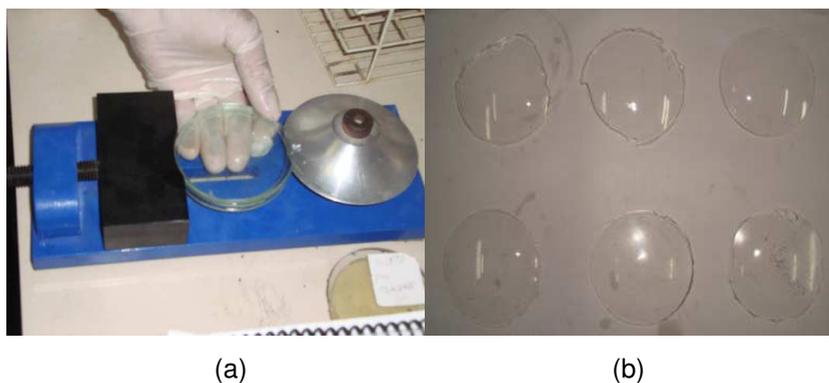


Figura 3.6 - Processo de remoção da lente oftálmica (a) e lentes oftálmicas (b).
Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

3.3 Métodos de caracterização

Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização das matérias-primas (monômeros e fotoiniciadores) e das lentes oftálmicas obtidas, com objetivo de identificar as propriedades térmicas, espectroscópicas, mecânicas, ópticas e visuais.

3.3.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960 - Simultaneous TGA-DTA, utilizando método não-isotérmico de análise, com o objetivo de estudar a estabilidade e a cinética da decomposição térmica dos monômeros, fotoiniciadores e lentes oftálmicas.

As curvas referentes à decomposição térmica das matérias-primas foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura entre a ambiente até 1000°C , com razões de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A quantidade de massa utilizada foi em torno de $9,8\pm 0,5\text{mg}$.

3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um sistema: marca TA Instruments, modelo DSC-2920-Modulated, com o objetivo de medir os fluxos de calor de transições dos monômeros, fotoiniciadores e lentes.

As curvas calorimétricas foram obtidas nas condições de atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 110 mL min⁻¹, numa faixa de temperatura entre a ambiente até 500 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A quantidade de massa utilizada foi em torno de 3,1±0,5 mg.

3.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das matérias-primas e das lentes, foram obtidos em um espectrofotômetro marca Perkin Elmer Precisely, modelo FT-IR/FT-NIR na região compreendida entre 4000 e 400cm⁻¹. Para obtenção dos espectros de infravermelho às análises foram realizadas diretamente na amostra. Com o objetivo de estudar as bandas características e os grupos funcionais dos monômeros, fotoiniciadores e lentes.

3.3.4 Espectrometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)

A intensa absorção na região do ultravioleta é, geralmente, uma característica fundamental dos compostos com intensa luminescência na região do visível. Para obtenção dos espectros de absorção dos monômeros, fotoiniciadores IRGACURE 2022[®] e DAROCUR 1173[®] foram utilizadas soluções de etanol com concentrações diversas. Para o fotoiniciador CHIVACURE DBK[®] e as lentes obtidas às análises foram realizadas diretamente na amostra. Em todos os casos foi utilizado o equipamento 2550 /SHIMADZU, UV-Visible Spectrophotometer.

3.3.5 Índice de refração

Os índices de refração das matérias-primas e da mistura (SR355[®] 99,78% / IRGACURE2022[®] 0,20% / UVITEX[®] 0,02%) foram obtidos em um refratômetro de ABBE, da marca Optic Ivymen System, segundo a norma ASTM D542-95. O teste foi realizado na indústria Ophbras-Companhia Brasileira De Produtos Oftálmicos, localizado no distrito industrial de João Pessoa-PB.

3.3.6 Predição do índice de refração

Uma vez escolhidas as misturas que possuem o monômero SR355[®], realizou-se o cálculo teórico do índice de refração do monômero utilizado, por contribuição de grupos através da equação de Vogel 3.1 (VOGEL, 1981).

$$\eta = \frac{\sum QRv}{\sum QM} \quad (3.1)$$

Sendo:

η - o índice de refração

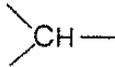
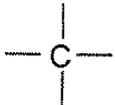
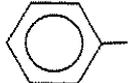
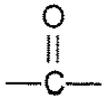
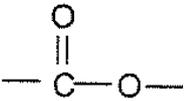
Rv - a contribuição molar do índice de refração calculada pela equação de Vogel

M – a massa molar do grupo de contribuição

Q – a quantidade

A tabela 3.2 apresenta a contribuição de grupos para calcular o índice de refração (VAN KREVELEN, 1992; THOCHMAN, 2000; AGUILA, 2003).

Tabela 3.2- Contribuição de grupos para índice de refração

GRUPO	Rv (Vogel)
-CH ₃	17,66
-CH ₂ -	20,64
	23,49
	26,37
	123,51
-O-	23,18
-OH	24,08
	43,03
	64,26

3.3.7 Inspeção visual

Foram analisadas as características visuais das lentes produzidas por fotopolimerização no que diz respeito a coloração, bolhas, estrias, falhas, etc.

3.3.8 Dureza

As lentes oftálmicas produzidas foram submetidas ao ensaio de dureza, através do durômetro Shore Type D, marca Mainard, modelo M-702, DIN 58505 (Figura 3.7), segundo a norma ASTM D2240-95. Os ensaios de dureza Shore D

correspondem à dureza de plásticos duros baseada na penetração de um indentador em condições controladas de temperatura e umidade ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$, respectivamente).



Figura 3.7- Ensaio de dureza, com durômetro Shore Type D, marca Mainard, modelo M-702, DIN 58505. Fonte: Pesquisa Direta, 2010.

3.3.9 Análise de transmitância UV-A

A análise de transmitância de UV-A, foram realizadas nas lentes em um espectrofotômetro da Segment Sistem UV-400, na Ótica 2001 em Campina Grande-PB. As amostras de lentes foram acopladas no equipamento e foram determinadas as porcentagens de transmissão da radiação UV-A.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados das caracterizações das matérias-primas (monômeros e fotoiniciadores), das misturas e das lentes oftálmicas, obtidas por fotopolimerização, bem como os resultados da produção de lentes.

4.1 Caracterizações das matérias-primas estudadas na composição das lentes

4.1.1 Termogravimetria e derivada da termogravimetria (TG/DTG)

A Figura 4.1 ilustra as curvas termogravimétricas dos monômeros (SR-355[®], SR-339[®] e RAV-700[®]), obtidas a razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de N₂. Pode-se observar que o monômero RAV-700[®] apresentou 3 (três) etapas de decomposição térmica, enquanto que o SR-339[®] e SR-355[®] apresentaram 2 (duas) etapas de decomposição. No Apêndice A pode ser observar os valores das temperaturas e perdas de massa das matérias-primas, calculados através do uso do software do equipamento TA Instruments.

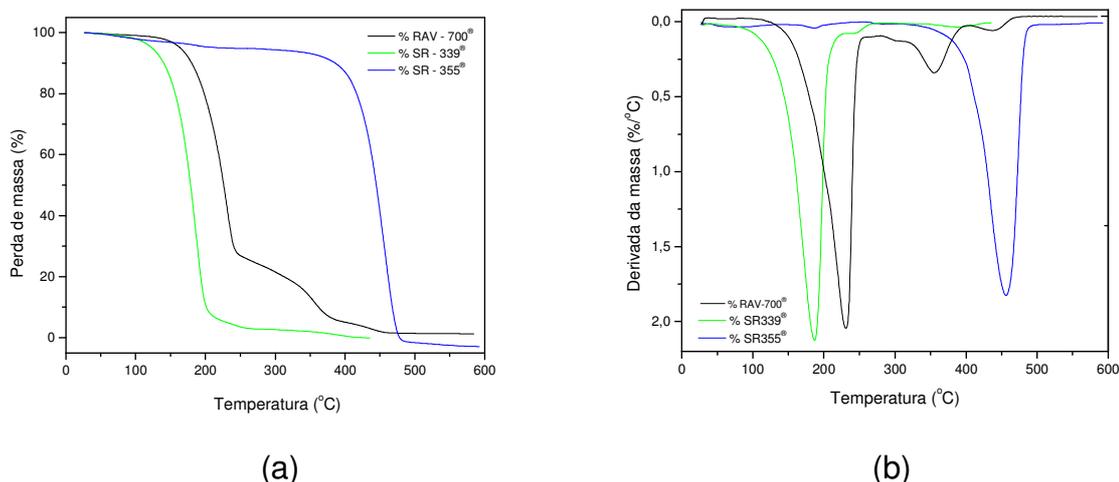


Figura 4.1 – Curvas TG (a) e curvas DTG (b) dos monômeros a razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de N₂.

Os dados de decomposição térmica estão apresentados na Tabela 4.1, onde se verifica que a amostra SR-355[®], apresentou temperatura inicial de decomposição

(45°C) menor que a do RAV-700[®] e do SR-339[®] (em torno de 53°C), indicando a baixa estabilidade térmica destes compostos.

Tabela 4.1 – Dados da decomposição térmica dos monômeros.

Amostras	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa	
				%	mg
SR-339 [®]	1	53 - 273	187	96,7	9,49
	2	273 - 419	389	2,8	0,27
SR-355 [®]	1	45 - 264	186	4,8	0,47
	2	264 - 569	457	97,6	9,60
RAV-700 [®]	1	53 - 282	230	76,2	7,30
	2	282 - 405	356	18,6	1,80
	3	405 - 487	440	3,4	0,30

Pode-se verificar que o SR-339[®], apresentou a primeira etapa de perda de massa, na faixa de temperatura entre 53 e 273⁰C (96,7%), que pode ser atribuída à volatilização do mesmo, já a segunda perda, pode se referir a impurezas contidas na amostra.

Para o SR-355[®], observou-se que a primeira etapa decomposição, ocorreu na faixa de temperatura de 45 - 264⁰C (4,8%), o que foi atribuído à perda de umidade do mesmo e a segunda perda de massa foi de 97,6%, na faixa de temperatura de 264 - 569⁰C, que pode ser atribuído à decomposição da amostra.

Já o RAV-700[®], apresentou três etapas de decomposição, a primeira perda de massa, na faixa de temperatura de 53 - 282⁰C (76,2%), que pode ser atribuída à sua decomposição em hidrocarbonetos, seguido de mais duas etapas, com perdas nas faixas de temperaturas de 282 - 405⁰C (19%) e 405 - 487⁰C (3,4%), que possivelmente estão associadas à liberação de CO₂ e carvão, respectivamente, resultante da decomposição do composto.

A Figura 4.2 ilustra as curvas termogravimétricas dos fotoiniciadores (CHIVACURE DBK[®], DAROCUR 1173[®] e IRGACURE 2022[®]), obtidas a razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de N₂.

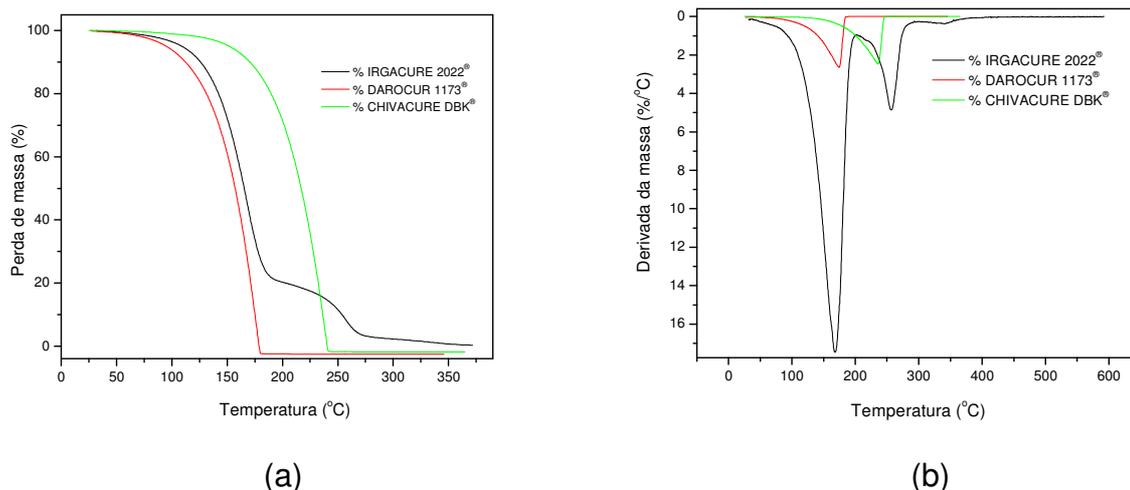


Figura 4.2 – Curvas TG (a) e curvas DTG (b) dos fotoiniciadores a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ e atmosfera de N_2 .

Os dados de decomposição térmica estão apresentados na Tabela 4.2, onde pode-se observar, que o fotoiniciador CHIVACURE DBK[®] apresentou temperatura inicial de perda de massa em torno de 70°C , enquanto que DAROCUR 1173[®] e IRGACURE 2022[®] apresentaram temperaturas iniciais de perda de massa em torno de 39°C e 43°C , respectivamente.

Tabela 4.2 – Dados da decomposição térmica dos fotoiniciadores.

Fotoiniciadores	Etapas de Decomposição	Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa %	Perda de Massa mg
CHIVACURE DBK [®]	1	70 - 255	235	100	11,0
DAROCUR 1173 [®]	1	39 - 191	174	100	9,5
IRGACURE 2022 [®]	1	43 - 203	167	79,7	8,2
	2	203 - 302	256	17,8	1,8
	3	302 - 394	340	2,1	0,2

Pode-se verificar ainda que os fotoiniciadores CHIVACURE DBK[®] e DAROCUR 1173[®] apresentaram apenas uma etapa de perda de massa de 100,0%, que é referente à volatilização dos mesmos. Para o fotoiniciador IRGACURE 2022[®], observam-se três etapas de perda de massa, sendo que a primeira etapa apresentou maior perda de 79,7%, na faixa de temperatura de $43 - 203^{\circ}\text{C}$, referente à volatilização dos 80% de DAROCUR 1173[®] contida na amostra e a segunda e terceira etapa de perda de massa foram nas faixas de temperaturas de $203 - 302^{\circ}\text{C}$ (17,8%) e $302 - 394^{\circ}\text{C}$ (2,1%) pode ser atribuída à decomposição dos 20% do IRGACURE 819[®].

4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 4.3 ilustra as curvas calorimétricas dos monômeros (SR-339[®], SR-355[®] e RAV-700[®]). Para melhor esclarecer e visualizar as reações endotérmicas e exotérmicas, ver Apêndice B.

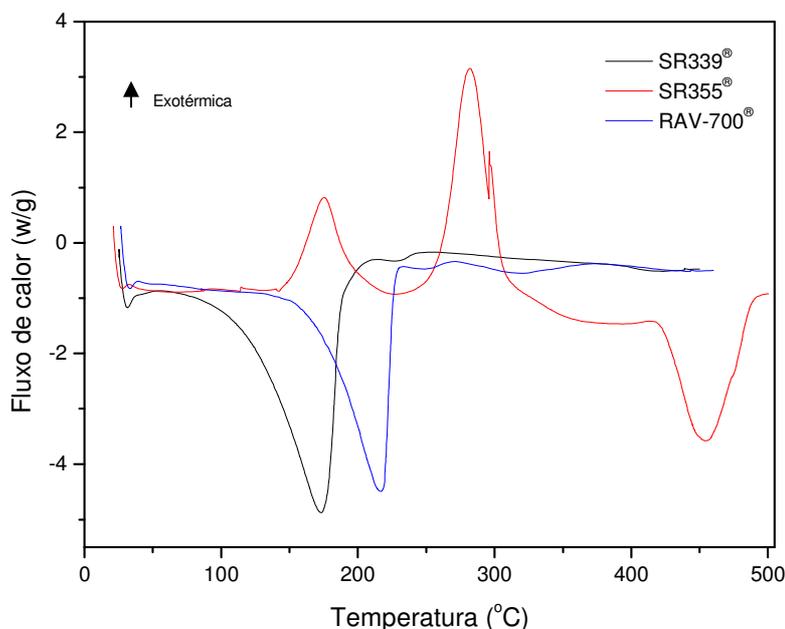


Figura 4.3 - Sobreposição das curvas DSC dos monômeros a razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 4.3, pode-se observar que o SR-339[®] apresentou dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro uma banda entre 67°C e 245°C, com máximo em 170°C, que pode ser atribuída à volatilização do mesmo, tendo em vista que a literatura indica que sua ebulição ocorre em torno de 103°C (SARTOME, 2010), seguida de um pequeno evento com máximo em 390°C, referente à decomposição de impurezas, confirmando os dados apresentados na TG/DTG do mesmo (Figura 4.1).

A curva DSC do SR-355[®] apresenta três eventos, sendo dois exotérmicos seguidos de um endotérmico, o primeiro que ocorreu entre 142°C e 225°C, com máximo em 175°C, referente à polimerização da resina (SARTOME, 2010), o segundo evento ocorreu entre 255°C e 300°C, com máximo em 282°C, que pode ser atribuído à decomposição térmica do material, assim como o evento endotérmico,

que ocorreu entre 417°C e 488°C, com máximo em 456°C (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002), estas atribuições estão respaldadas na curva TG/DTG (Figura 4.1).

Na curva DSC do RAV-700[®] também é possível identificar a presença de três eventos, sendo todos estes endotérmicos, com temperaturas máximas em 217°C, 249°C e 322°C, que podem ser atribuídos à decomposição da amostra, confirmada pela curva TG/DTG (Figura 4.1).

A Figura 4.4 ilustra a sobreposição das curvas DSC dos fotoiniciadores (IRGACURE 2022[®], DAROCUR 1173[®] e CHIVACURE DBK[®]) obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. Podem também ser analisadas no Apêndice B.

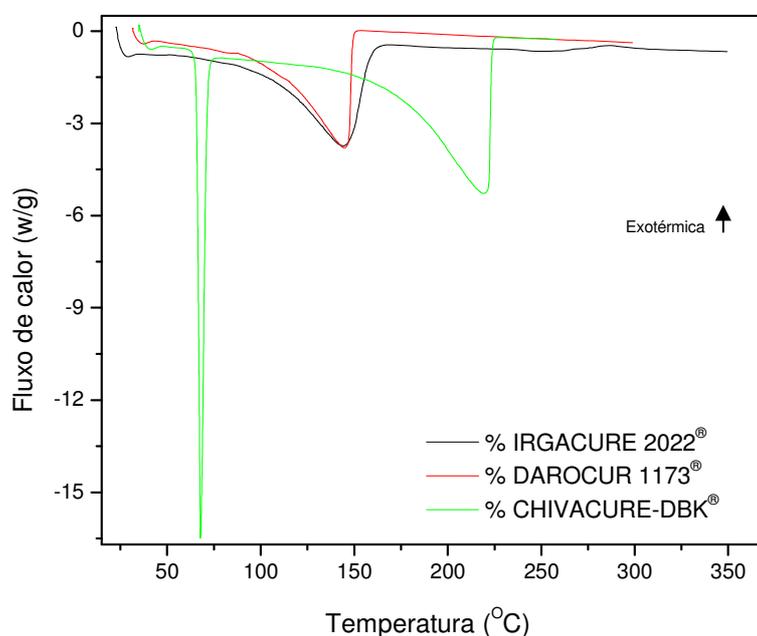


Figura 4.4 – Sobreposição das curvas DSC dos fotoiniciadores a razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 4.4, a curva DSC para o fotoiniciador CHIVACURE DBK[®] apresentou um pico endotérmico entre 63°C e 71°C, com máximo em 68°C, referente à fusão do material, seguido de uma banda endotérmica entre 93°C e 227°C, com máximo em 220°C, referente à volatilização, confirmando os dados apresentados na TG/DTG do mesmo (Tabela 4.1).

Para o fotoiniciador DAROCUR 1173[®], pode-se observar a presença de uma banda endotérmica entre 50 e 150°C, com máximo em 145°C, referente à

volatilização do composto, já que o mesmo entra em ebulição em torno de 82°C, que pode ser visto como um pequeno ombro na curva (CIBA, 2009).

A curva DSC do fotoiniciador IRGACURE 2022[®] apresentou um evento endotérmico, que ocorre entre 50°C e 162°C, com máximo em 145°C, referente à volatilização dos 80% de DAROCUR 1173[®], contida na amostra, o segundo evento é exotérmico, que ocorre entre 250°C e 315°C com máximo em 287°C, que pode ser atribuída à decomposição dos 20% do IRGACURE 819[®], estas atribuições estão respaldadas nas sobreposição das curvas TG/DTG/DSC, no Apêndice C.

4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR)

A Figura 4.5 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho dos monômeros (SR-339[®], SR-355[®] e RAV-700[®]).

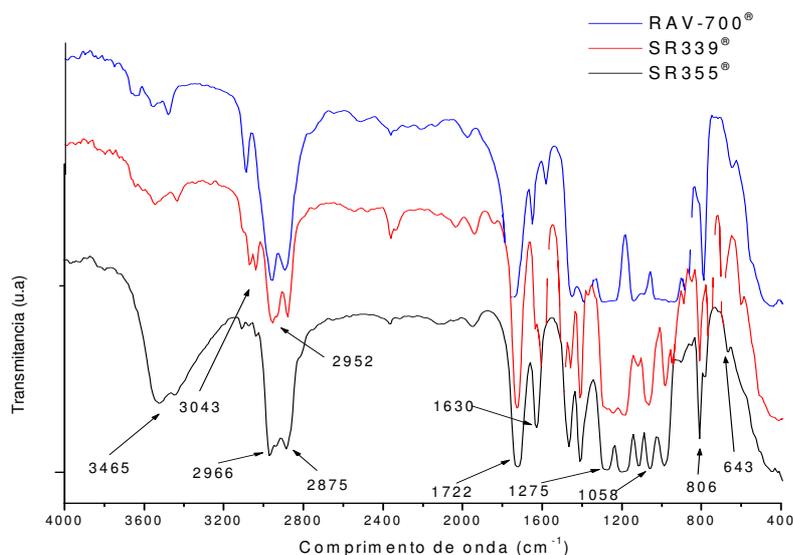


Figura 4.5 - Espectro de infravermelho dos monômeros.

Na Tabela 4.3, estão apresentadas as principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de monômeros.

Observando os espectros de infravermelho (Figura 4.5) e os dados da Tabela 4.3, pode-se verificar que o espectro da amostra SR-339[®] apresentou uma banda de deformação axial de C-H aromático em 3043 cm⁻¹, demonstrando a presença de anel aromático na estrutura do monômero, confirmado também pela presença de

banda de deformação da ligação C=C do anel em 1596 cm^{-1} , a banda observada em 2952 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H do grupo metila. As bandas observadas em 1722 cm^{-1} e 1239 cm^{-1} podem ser atribuídas às bandas de deformação de C=O e C-O, e a parte alifática da estrutura do composto. Estiramentos simétricos do grupamento C-O-C foram observados em 1064 cm^{-1} . Deformações fora do plano para os grupamentos C-H e C=C foram encontrados em 757 cm^{-1} e 694 cm^{-1} , respectivamente. Todas as amostras apresentaram uma banda larga em torno 3450 cm^{-1} , atribuída ao grupo OH, confirmando que pode ser decorrente das ligações dentro da cadeia dos monômeros, como também pela presença de pontes de hidrogênio com átomo do oxigênio. As amostras SR-355[®] e RAV-700[®] por serem estruturalmente cadeias alifáticas apresentaram bandas de estiramento de C-H de metila em torno de 2966 cm^{-1} . As bandas observadas em 1740 cm^{-1} e 1327 cm^{-1} podem ser atribuídas às bandas de deformação de C=O e C-O, respectivamente. A presença de deformações assimétricas foram encontradas em torno de 1539 cm^{-1} relacionada à interação do tipo C=C, nas duas amostras. Estas últimas vibrações podem ser atribuídas a carbonos periféricos da cadeia devido a sua variação em relação a picos característicos desses grupos.

Tabela 4.3 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de monômeros.

RS-339 [®]	SR-355 [®]	RAV-700 [®]	Atribuições
3440 (f)	3465 (F)	3470 (f)	$\nu(\text{OH})$
3043 (f)	-	-	$\nu_{\text{daa}}(\text{CH})$
2952 (m)	2966 (F)	2852 (F)	$\nu_{\text{dam}}(\text{CH})$
1722 (F)	1729 (F)	1750 (F)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1596 (F)	1630 (m)	1449 (F)	$\nu_{\text{dal}}(\text{C}=\text{C})$
1239 (F)	1275 (F)	-	$\nu_{\text{ass}}(\text{COC})$
1064 (F)	1058 (F)	1142 (f)	$\nu_{\text{sin}}(\text{COC})$
757 (F)	806 (F)	778 (F)	$\nu_{\text{fp}}(\text{CH})$
694 (m)	-	-	$\nu_{\text{fpl}}(\text{CC})$

daa, significa deformação axial de aromático; dam, deformação axial de metila; dal, deformação axial das ligações; ass, deformação axial assimétrica; sin, deformação axial simétrica; fp, deformação angular fora de plano; fpl, deformação angular fora do plano das ligações; f, banda fraca; m, banda média; F, banda forte.

A Figura 4.6 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho dos fotoiniciadores (IRGACURE 2022[®], DAROCUR 1173[®] e CHIVACURE DBK[®]).

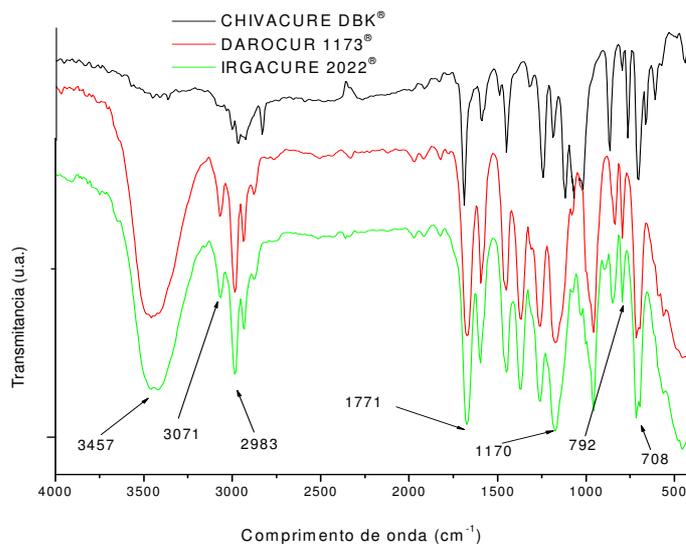


Figura 4.6 - Espectro de infravermelho dos fotoiniciadores.

Na Tabela 4.4, apresenta as principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de fotoiniciadores.

Observando os espectros de infravermelho da Figura 4.6 e os dados da Tabela 4.4, pode-se verificar os espectros dos fotoiniciadores apresentaram bandas em 3000 cm^{-1} e 3071 cm^{-1} , característica da deformação axial de C-H aromático, além da presença de bandas em torno de 1687 cm^{-1} e 1671 cm^{-1} características de deformação da ligação C=C aromático, que confirmam a presença de grupos aromáticos na estrutura dos fotoiniciadores. As bandas em 2983 cm^{-1} e 2987 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial do C-H do grupo metil. As bandas observadas em 1672 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} podem ser atribuídas às bandas de deformação de C=O e C-O, respectivamente, indicando à parte alifática da estrutura do composto. Estiramentos simétricos do grupamento C-O-C foram observados em 1065 cm^{-1} . Deformações fora do plano para os grupamentos C-H e C=C foram encontrados em 792 cm^{-1} e 708 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros dos fotoiniciadores DAROCUR 1173® e IRGACURE 2022® apresentaram uma banda larga em torno 3450 cm^{-1} característica do grupo OH, que podem ser decorrentes de ligações intramoleculares, como também pela presença de pontes de hidrogênio com átomo do oxigênio.

Tabela 4.4 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de fotoiniciadores.

CHIVACURE DBK [®]	IRGACURE 2022 [®]	DAROCUR 1173 [®]	Atribuições
-	3457 (F)	3444 (F)	$\nu(\text{OH})$
3000 (f)	3071 (f)	3071 (f)	$\nu_{\text{daa}}(\text{CH})$
-	2983 (m)	2987 (m)	$\nu_{\text{dam}}(\text{CH})$
1687 (F)	1671 (F)	1672 (F)	$\nu(\text{C=O})$
1687 (F)	1671 (F)	1672 (F)	$\nu_{\text{dal}}(\text{C=C})$
-	-	1260 (m)	$\nu_{\text{ass}}(\text{COC})$
1065 (F)	1166 (F)	1170 (F)	$\nu_{\text{sin}}(\text{COC})$
767 (m)	792 (m)	792 (m)	$\nu_{\text{fp}}(\text{CH})$
701 (F)	708 (F)	708 (F)	$\nu_{\text{fpl}}(\text{CC})$

Em que, daa é deformação axial de aromático; dam é deformação axial de metila; dal deformação axial das ligações; ass é deformação axial assimétrica; sin é deformação axial simétrica; fp – deformação angular fora de plano; fpl é deformação angular fora do plano das ligações; f é banda fraca; m é banda média; F é banda forte.

4.1.4 Espectroscopia de ultra violeta-visível (UV-Vis)

A Figura 4.7 (a, b e c) ilustra os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos monômeros (SR-339[®], SR-355[®] e RAV-700[®]).

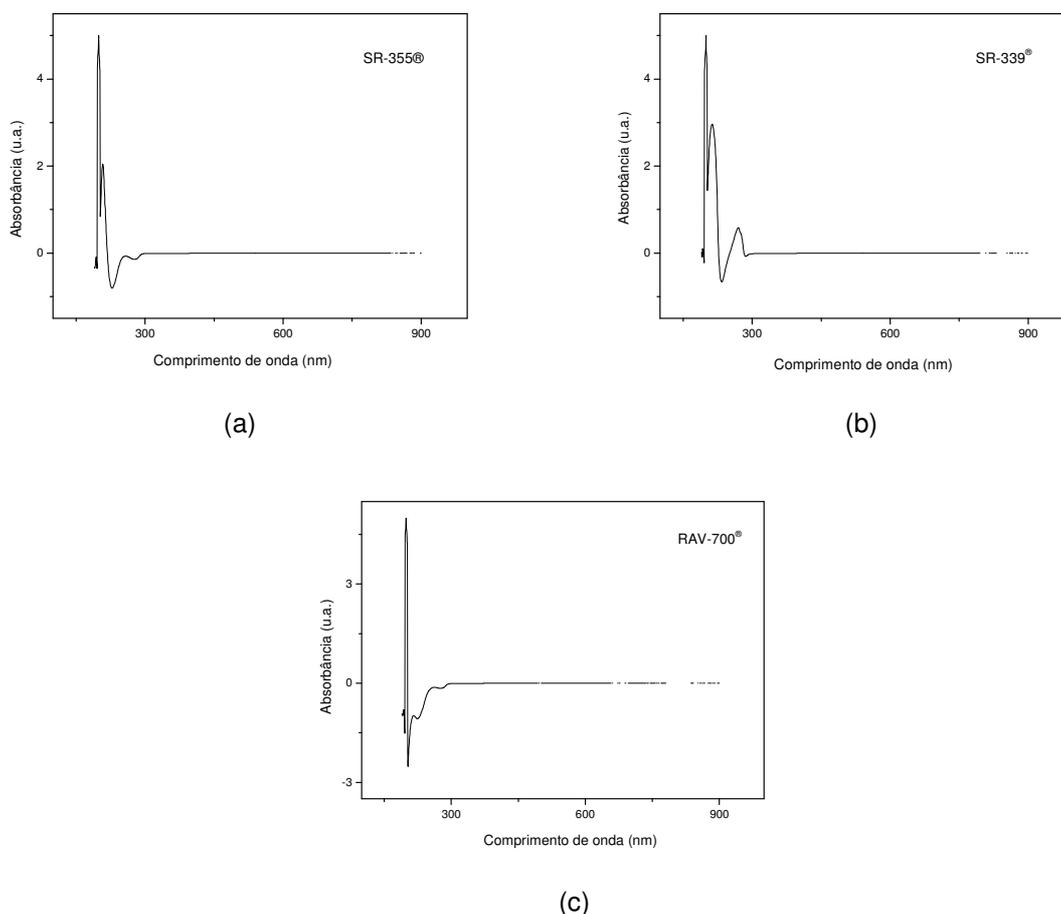


Figura 4.7 - Espectro de ultravioleta-visível dos monômeros SR355[®] (a), SR339[®] (b) e RAV-700[®] (c).

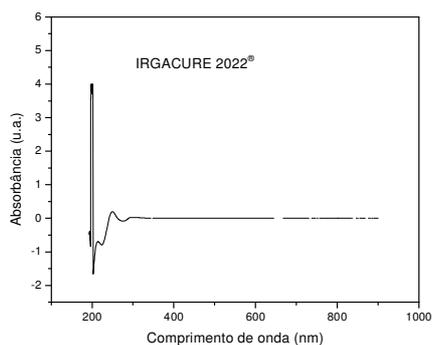
Pela análise dos aspectos de ultravioleta da Figura 4.7 e a Tabela 4.5, observou uma primeira banda em torno de 200 nm que pode ser atribuída ao solvente etanol ou a presença do grupo ester e também foi observado o grupo ester insaturado em torno de 115nm, confirmado pela análise de infravermelho. Os valores exatos das energias dessas transições variam de acordo com a estrutura da molécula analisada, podendo a banda ser deslocada para comprimentos de onda maiores ou menores, em função dos grupamentos químicos associados à ligação ester em questão. E a amostra de SR339[®] também apresentou uma terceira banda em 269nm que é característica do benzeno (PAIVA et al., 2010).

A Tabela 4.5, ilustra as principais bandas de absorção na região do ultravioleta dos monômeros (SR-339[®], SR-355[®] e RAV-700[®]), obtidas com soluções etanólicas.

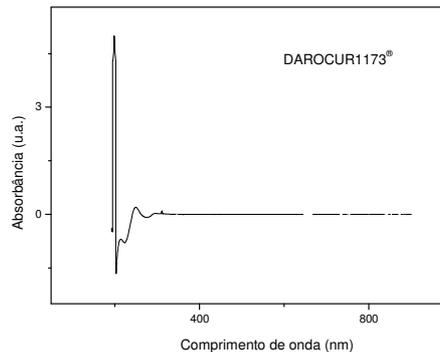
Tabela 4.5 - Principais bandas na região do ultravioleta das amostras de monômeros.

Amostra	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)
SR-339[®]	199	213	269
SR-355[®]	200	210	----
RAV-700[®]	203	215	----

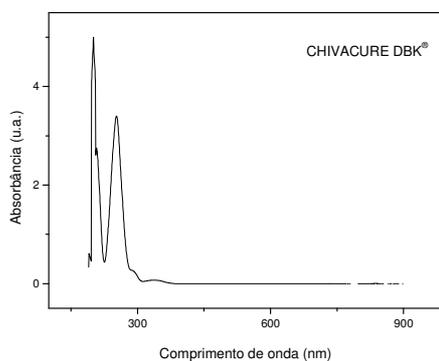
A Figura 4.8 ilustra os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos fotoiniciadores (IRGACURE 2022[®], DAROCUR 1173[®] e CHIVACURE DBK[®]).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8 - Espectro de ultravioleta-visível dos fotoiniciadores IRGACURE 2022[®] (a), DAROCUR 1173[®] (b) e CHIVACURE DBK[®] (c).

Na análise dos espectros de ultravioleta-visível da Figura 4.8 e da Tabela 4.6, observou-se que a primeira banda do IRGACURE 2022[®] e DAROCUR 1173[®], podem ser atribuídas ao solvente etanol. Já a banda de 206nm do CHIVACURE DBK[®] é característica do grupo carbonila. A segunda banda dos fotoiniciadores foi atribuída aos derivados de benzoíla.

Tabela 4.6 - Principais bandas na região do ultravioleta das amostras de fotoiniciadores.

Amostra	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)
IRGACURE 2022 [®]	198	251
DAROCUR 1173 [®]	201	249
CHIVACURE DBK [®]	206	255

4.1.5 Índice de refração

Os valores dos índices de refração, determinados no refratômetro de ABBE para as amostras das matérias-primas e para a mistura (SR-355[®] 99,78% / IRGACURE 2022[®] 0,20% / UVITEX[®] 0,02%), estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Índice de refração das matérias-primas e da mistura.

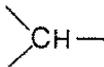
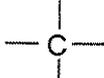
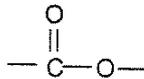
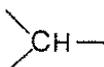
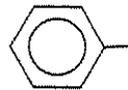
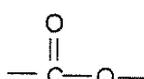
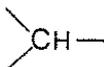
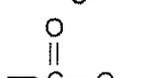
Amostra	Índice de Refração
SR-339 [®]	1,5160
SR-355 [®]	1,4758
RAV-700 [®]	1,4515
IRGACURE 2022 [®]	1,5246
DAROCUR 1173 [®]	1,5271
CHIVACURE DBK [®]	-----
Mistura	1,4780

Observando a tabela 4.7, verifica-se que as matérias-primas apresentaram índices de refração superiores a 1,45, esses valores experimentais enquadram-se nos valores de índice de refração requeridos para a confecção de lentes oftálmicas.

4.1.6 Predição de índice de refração

Na tabela 4.8, para efeito de cálculos os monômeros foi dividido nos grupos que os constituem, foram consideradas as quantidades de cada grupo e realizou-se o cálculo da contribuição a partir das contribuições individuais do índice de refração R_v e do peso molecular M .

Tabela 4.8- Grupos de contribuição Rv, para os monômeros.

Monômero	Grupo	Quantidade	Rv	Q*Rv	M	Q*M
SR-355[®]	-CH ₃	2	17,66	35,32	15,0347	30,0694
	-CH ₂ -	12	20,64	247,68	14,0258	168,3096
		4	23,49	93,96	13,0199	52,0796
		2	26,37	52,74	12,0110	24,0220
	-O-	1	23,18	23,18	15,9999	15,9999
		4	64,26	257,04	44,0108	176,0432
SR-339[®]	-CH ₂ -	3	20,64	61,92	14,0258	42,0774
		1	23,49	23,49	13,0199	13,0199
		1	123,51	123,51	77,1055	77,1055
	-O-	1	23,18	23,18	15,9999	15,9999
		1	64,26	64,26	44,0108	44,0108
RAV-700[®]	-CH ₂ -	8	20,64	165,12	14,0258	112,2064
		2	23,49	46,98	13,0199	26,0399
	-O-	3	23,18	69,54	15,9999	47,9997
		2	64,26	128,58	44,0108	88,0216

Utilizando a equação de Vogel, temos:

- SR-355[®]
 $\eta = 709,92 / 466,5237 \longrightarrow \eta = 1,5217$
- SR339[®]
 $\eta = 296,36 / 192,2135 \longrightarrow \eta = 1,5418$
- RAV-700[®]
 $\eta = 410,22 / 274,2674 \longrightarrow \eta = 1,4957$

Pode-se observar que o índice de refração dos monômeros para a produção de lentes oftálmicas foram superiores a 1,4957. No caso de materiais poliméricos, quanto maior o índice de refração, mais fina e leve fica a lente e os valores ideais

para utilização em materiais óticos devem estar acima de 1,50 (ZANGIACOMI, 2009; LEON, 2002).

Analisando comparativamente os resultados de predição do índice de refração e o resultado experimental para os monômeros, pode-se verificar que o valor da predição do índice de refração é maior, devido à polimerização da resina, por isso a importância do estudo inicial de predição para determinar o índice de refração.

4.2 Produção de lente por fotopolimerização

4.2.1 Composição versus inspeção visual

Foram realizadas inspeções visuais nas lentes oftálmicas obtidas a partir de diferentes formulações e com diferentes tempos de cura por fotopolimerização, como pode ser observado na tabela 4.9.

Os resultados evidenciam que as lentes que obtiveram melhor resultado foram as compostas pelo monômero SR-355[®], com o fotoiniciador IRGACURE 2022[®], obtidas com tempo de cura de apenas 3 (três) minutos por fotopolimerização. No entanto, estas apresentaram certo grau de amarelamento, causado pelo fotoiniciador IRGACURE 2022[®].

As lentes que tiveram em sua composição o monômero SR-339[®] apresentaram um forte odor. Com monômero RAV-700[®] e com o fotoiniciador CHIVACURE DBK[®] não foi possível a obtenção de lentes oftálmicas por fotopolimerização.

Tabela 4.9 – Dados das lentes obtidas por fotopolimerização.

Composição		Lentes (amostras)	Tempo (min)	Observações
SR-355 [®]	99,88%	1	2,0	Poucas bolhas e lente flexível
IRGACURE 2022 [®]	0,12%			
SR-355 [®]	99,84%	1	3,0	Boa lente (dificuldade de homogeneizar)
IRGACURE 2022 [®]	0,16%			
SR-355 [®]	99,86%	1	2,3	Cordas e faltou homogeneizar melhor
IRGACURE 2022 [®]	0,14%			
SR-355 [®]	99,42%	1	3,3	Boa lente (sem odor, baixa quantidade de bolhas, boa homogeneidade)
IRGACURE 2022 [®]	0,12%			
DAROCUR 1173 [®]	0,46%	2	4,0	Alta quantidade de bolhas, devido à rápida agitação na mistura
		3	7,0	Amostra quebradiça
SR-355 [®]	99,69%	1	5,0	Poucas bolhas
IRGACURE 2022 [®]	0,15%			
DAROCUR [®]	0,16%			
		1	3,0	Poucas bolhas
SR-355 [®]	99,85%	2	5,0	Boa lente com poucas bolhas
IRGACURE 2022 [®]	0,15%			
		3	2,5	Poucas bolhas
		4	3,0	Boa lente com falha de homogeneidade
		5	3,0	Boa lente
SR-339 [®]	99,42%	1	7,0	Odor forte e alta flexibilidade
IRGACURE 2022 [®]	0,12%			
DAROCUR 1173 [®]	0,46%			

A partir dos resultados obtidos, optou-se pela escolha das matérias-primas que seriam utilizadas para continuidade a pesquisa.

Para otimização das lentes produzidas foram utilizadas 3 (três) matérias-primas: a) um monômero: SR-355[®] - SARTOMER (R1), b) um fotoiniciador: IRGACURE 2022[®] - CIBA (F1) e c) um aditivo branqueador: UVITEX[®] - CIBA (B1).

Foram preparadas 7 (sete) formulações distintas, denominadas de misturas e designadas pela letra M seguida de um numeral arábico. As formulações estudadas estão apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Nomenclatura e composição das mesclas.

Misturas	COMPOSIÇÃO
M1	R1 99,82% / F1 0,18%
M2	R1 99,88% / F1 0,11% / B1 0,01%
M3	R1 99,85% / F1 0,14% / B1 0,01%
M4	R1 99,79% / F1 0,20% / B1 0,01%
M5	R1 99,86% / F1 0,12% / B1 0,02%
M6	R1 99,81% / F1 0,17% / B1 0,02%
M7	R1 99,78% / F1 0,20% / B1 0,02%

Estas formulações foram sujeitas a diferentes tempos de cura e as lentes produzidas foram caracterizadas.

4.3 Caracterizações das lentes oftálmicas produzidas por fotopolimerização lentes

4.3.1 Inspeção visual e dureza

A Tabela 4.11 apresenta as características das misturas utilizadas na produção de lentes por fotopolimerização. Algumas destas misturas necessitaram de ser processadas em outros tempos de cura, como pode ser observado abaixo.

Tabela 4.11 - Características das lentes obtidas por fotopolimerização.

Misturas	Tempo de cura (min.)	Dureza (Shore Type D)	Observações quanto à coloração e aos defeitos
M1	5,0	58	Médio amarelamento Baixa quantidade de bolhas
M2	3,0	55	Baixo amarelamento e Baixa quantidade de bolhas
M3	5,0	51	Baixo amarelamento Baixa quantidade de bolhas
M4	5,0	63	Baixo amarelamento e Alta quantidade de bolhas
M5	3,0	55	Baixo amarelamento e Baixa quantidade de bolhas
M6	5,0	73	Baixo amarelamento e Baixa quantidade de bolhas
M7	5,0	76	Baixo amarelamento e Baixa quantidade de bolhas

Com base nestas informações, pode-se verificar que a lente produzida a partir da mistura M1, apresentou uma coloração amarela mais intensa, no entanto com baixa quantidade de bolhas. Já as demais lentes produzidas apresentaram também esta tonalidade, mas em menor intensidade, devido ao uso do branqueador. A coloração amarelada observada nas lentes é devida ao fotoiniciador que apresenta esta tonalidade.

Quanto aos defeitos pode-se observar uma elevada quantidade de bolhas na lente produzida a partir da mistura M4, o que pode ser atribuído a etapa de injeção da mistura dentro do molde e/ou de uma homogeneização inadequada e ao maior percentual do fotoiniciador utilizado na mistura.

Analisando a dureza Shore Type D das lentes produzidas, observou-se que esta variou entre 51 e 63, para as lentes obtidas a partir das misturas M1, M2, M3, M4, M5; e acima de 72, para as lentes obtidas a partir das misturas M6 e M7. O

valor de dureza aceitável para este tipo de material é superior a 75 unidade (ZANGIACOMI, 2009; FREGOLENTE, 2006; LEON, 2002). Observou-se que a dureza esta diretamente relacionada com o tempo de cura das lentes durante o processo de fotopolimerização, a quantidade de branqueador e de fotoiniciador utilizado nas misturas.

4.3.2 Termogravimetria e derivada da termogravimetria (TG/DTG)

A Figura 4.9 (a e b) apresenta as curvas termogravimétricas e suas derivadas, respectivamente, das lentes oftálmicas obtidas a partir das misturas M1, M4, M7, com a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de N_2 . Pode-se observar que as amostras apresentaram 2 (duas) etapas de decomposição térmica, sendo a primeira perda de massa insignificante.

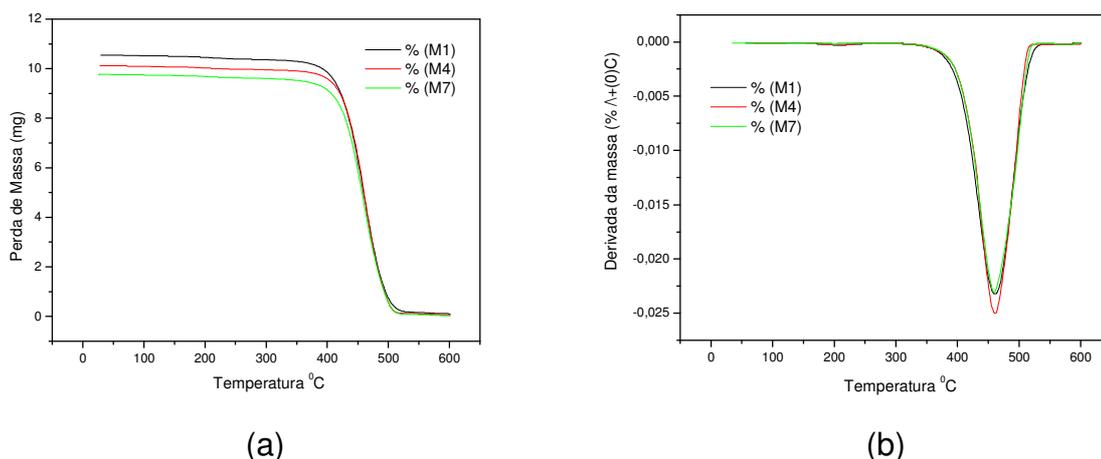


Figura 4.9 - Curvas TG (a) e DTG (b) das lentes oftálmicas obtidas a partir das misturas M1, M4 e M7 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2 .

Os dados de decomposição térmica estão apresentados na Tabela 4.12, onde se verifica que a lente obtida a partir da mistura M7, apresentou a menor temperatura inicial de decomposição (146°C) e a lente obtida a partir da mistura M3 apresentou a maior temperatura de início de decomposição de 197°C , sendo esta a mais estável termicamente. As demais lentes apresentaram comportamentos similares.

Tabela 4.12 – Dados da Decomposição térmica da lente oftálmica.

Lentes	Etapas de Decomposição	Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura Pico (°C)	Perda de Massa %	Perda de Massa mg
M1	1	85 - 253	191	1,31	0,14
	2	291 - 592	458	97,26	10,26
M2	1	73 - 254	183	1,27	0,13
	2	307 - 597	460	97,64	9,88
M3	1	141 - 247	197	0,80	0,08
	2	302 - 590	458	97,32	9,71
M4	1	103 - 236	193	0,86	0,09
	2	279 - 592	458	97,40	9,88
M5	1	82 - 236	185	0,92	0,09
	2	267 - 596	458	98,10	9,70
M6	1	68 - 245	182	1,27	0,12
	2	291 - 596	458	98,02	9,58
M7	1	59 - 236	146	1,26	0,13
	2	290 - 595	458	97,82	9,71

Pode-se verificar ainda que as lentes apresentaram na primeira etapa perda de massa entre 0,80 e 1,31%, com temperatura de pico de 146 á 193 °C, onde pode se atribuir a resíduos de resinas não polimerizados, e a segunda perda de massa foi de 97,26 a 98,10% com temperatura de pico de 460°C para a lente obtida a partir da mistura M2 e 458°C para as demais, esta perda pode ser atribuída à decomposição térmica das lentes.

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 4.10 apresenta as curvas calorimétricas das lentes oftálmicas obtidas a partir das misturas M1, M4 e M7, à razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

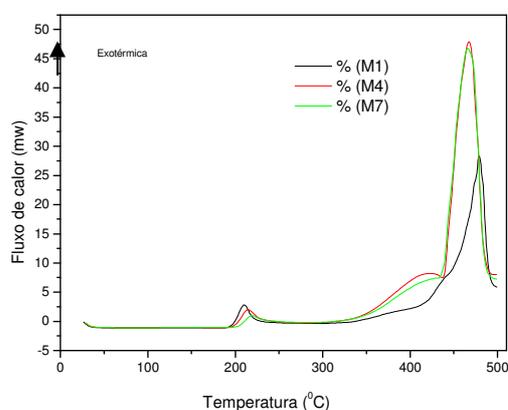


Figura 4.10 - Curvas DSC das lentes obtidas a partir das misturas M1, M4 e M7, a razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

Pode-se observar que as lentes apresentaram dois eventos exotérmicos, os primeiros ocorreram com máximo em torno de $214 \pm 5^\circ\text{C}$, referente a volatilização das resinas não polimerizadas, o segundo pico com máximo em torno de $471 \pm 8^\circ\text{C}$, que pode ser atribuído à decomposição das lentes, estas atribuições estão respaldadas nas curvas TG/DTG (Figura 4.9).

4.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR)

A Figura 4.11 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da lente obtida a partir da mistura M7 e do monômero SR-355[®]. As demais lentes não serão analisadas porque possuem composições muito próximas.

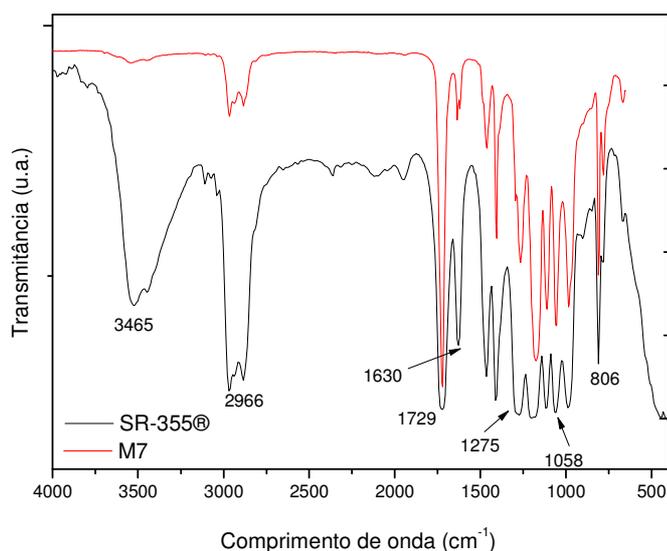


Figura 4.11 - Espectro de infravermelho da lente obtida a partir da mistura M7 e do monômero SR-355[®].

Na Tabela 4.13, apresenta as principais bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de lente obtida a partir da mistura M7 e do monômero SR-355[®].

Observando os espectros de infravermelho da Figura 4.11 e os dados da Tabela 4.13, pode-se verificar que o espectro do SR-355[®] apresentou uma banda larga em torno 3450 cm^{-1} , atribuída ao grupo OH, confirmando que pode ser decorrente das ligações dentro da cadeia dos monômeros, como também pela presença de pontes de hidrogênio com átomo do oxigênio. Pode-se verificar a

presença de cadeia alifática com a banda de estiramento de C-H de metila em torno de 2966 cm^{-1} , que apresentou um pico com fraca intensidade na lente, indicando que a polimerização se deu a partir desta parte da molécula. Já a banda de estiramento simétrico do grupamento C-O-C que foi observado em 1058 cm^{-1} no SR-355[®] e na lente 1176 cm^{-1} . As bandas observadas em torno de 1729 cm^{-1} e 1275 cm^{-1} podem ser atribuídas às bandas de deformação de C=O e C-O, respectivamente. A presença de deformações assimétricas foi encontrada em torno de 1630 cm^{-1} relacionada à interação do tipo C=C, nas duas amostras. Esta última vibração pode ser atribuída a carbonos periféricos da cadeia devido a sua variação em relação a picos característicos desses grupos.

Tabela 4.13 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho da lente obtida a partir da mistura M7 e do monômero SR-355[®].

SR-355 [®]	M7	Atribuições
3465 (F)	-	$\nu(\text{OH})$
2966 (F)	2966 (f)	$\nu_{\text{dam}}(\text{CH})$
1729 (F)	1721 (F)	$\nu(\text{C=O})$
1630 (m)	1617 (f)	$\nu_{\text{dal}}(\text{C=C})$
1275 (F)	1260 (m)	$\nu_{\text{ass}}(\text{COC})$
1058 (F)	1176 (F)	$\nu_{\text{sin}}(\text{COC})$
806 (F)	819 (m)	$\nu_{\text{fp}}(\text{CH})$

dam deformação axial de metila; dal deformação axial das ligações; ass é deformação axial assimétrica; sin é deformação axial simétrica; fp deformação angular fora de plano; f é banda fraca; m é banda média; F é banda forte.

4.3.5 Espectrometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)

A Figura 4.12 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível da lente oftálmica, obtida a partir da mistura M7. As demais lentes obtidas apresentaram comportamentos similares.

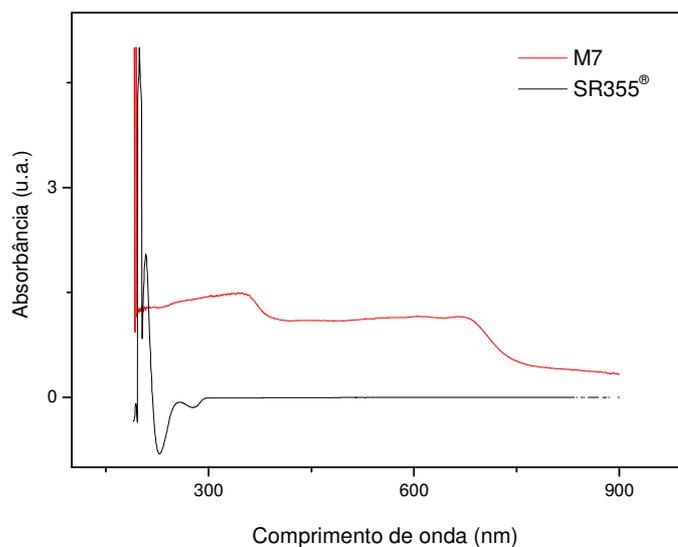


Figura 4.12 - Espectros de ultravioleta-visível de lente obtida a partir da mistura M7 e do monômero SR-355[®].

Pela análise dos espectros de ultravioleta-visível da Figura 4.12 e da Tabela 4.14, observou-se que a lente e o SR-355[®] aparentaram a primeira banda em 200nm, indicando a presença do grupo RCOOR'. Já a segunda banda da lente em 348nm, pode ser atribuída ao efeito conjugação do grupo ester, o que resulta em um deslocamento da banda e a terceira banda da lente esta na região do visível que fica entre mais ou menos 400 e 750nm, o que indica a absorção de comprimentos de onda, entre esses limites aparecem coloridas ao olho humano (PAIVA et al., 2010).

Tabela 4.14 – Principais bandas na região do ultravioleta-visível das lentes.

Amostra	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)
M7	200	348	674
SR-355 [®]	200	210	----

4.3.6 Análise de transmitância UV-A

Na análise de transmitância de UV-A, foi analisado a capacidade que as lentes possuem na transmissão da radiação com comprimento de 400nm. As lentes oftálmicas, obtidas por fotopolimerização apresentaram uma porcentagem de

transmissão de UV-A de $70 \pm 0,5\%$. O ideal é que esta porcentagem seja inferior a 3%. Isto mostra a importância e necessidade da aplicação de uma camada protetora nessas lentes para que possam ser comercializadas.

CAPÍTULO V

Conclusões

5 CONCLUSÕES

A caracterização espectroscópica, térmica e óptica realizada nas matérias-primas permitiu a identificação da composição química e a estabilidade das mesmas, além de auxiliar nas conclusões acerca das propriedades das lentes obtidas.

As lentes produzidas por fotopolimerização a partir dos monômeros SR-339[®], SR-355[®] e RAV-700[®] e dos fotoiniciadores IRGACURE 2022[®], DAROCUR 1173[®] e CHIVACURE DBK[®], apresentaram resultados preliminares que permitiu a seleção do sistema monômero-fotoiniciador para estudos mais aprofundados, utilizando o monômero SR-355[®] e o fotoiniciador IRGACURE 2022[®]. A partir destes foram testados 7 (sete) diferentes composições, que contou com a adição de um branqueador em 6 (seis) destas composições, em tempos e quantidades diferentes.

Observou-se que a dureza das lentes está diretamente relacionada com a quantidade de fotoiniciador e o tempo de cura. Já o amarelamento está relacionado com a porcentagem de fotoiniciador na composição, e o uso do branqueador reduziu está tonalidade, mas não a eliminou.

O aparecimento das bolhas nas lentes pode ser atribuído ao maior percentual de fotoiniciador utilizado, bem como ao processo de homogeneização e injeção da mistura no molde.

Os resultados obtidos na termogravimetria e calorimetria demonstraram que as lentes apresentaram duas etapas de perda de massa, a primeira referente à volatilização das resinas não polimerizadas e a segunda a decomposição térmica das lentes. A estabilidade térmica ficou em torno de 146⁰C.

Os espectros de infravermelho das lentes obtidas apresentaram bandas características de grupos funcionais como metila e carbonila, presentes na estrutura das matérias-primas utilizadas, no entanto, o grupo metila, apresentou um pico com fraca intensidade, indicando que a polimerização se deu a partir desta parte da molécula.

As lentes oftálmicas apresentaram uma porcentagem de transmissão de UV-A inadequada ao uso direto, necessitando de uma película protetora.

Propostas para Trabalhos Futuros

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar as lentes obtidas por fotopolimerização com ensaios de impacto, índice de amarelamento e número de ABBE.

Estudar novas formulações com monômeros e fotoiniciadores, visando à produção de lentes oftálmicas, caracterizando em relação às propriedades térmicas, mecânicas e ópticas.

Investigação da absorção de irradiação UV. É necessário um estudo mais aprofundado sobre possíveis fatores que podem ocorrer durante a vida útil da lente sob exposição aos raios UV: envelhecimento da lente, amarelamento com o tempo, e mudança da dureza.

Estudar a aplicação de filmes de recobrimento nas lentes oftálmicas, obtidas por fotopolimerização.

Melhoria do sistema de produção de lentes (homogeneização das matérias-primas, injeção da mistura e do equipamento de cura ultravioleta).

Referências

REFERÊNCIAS

AGUILA J. Z., **Desenvolvimento de sistemas fotocuráveis a partir da utilização de modelos de predição por contribuição de grupos**. 2003.123p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ALVES, L. **Cinética Química**. Disponível em: <
<http://www.brasilecola.com/quimica/cinetica-quimica.htm> >. Acesso em: 09 de setembro de 2009.

ANDRZEJEWSKA E., Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progressing in Polymer Science**, Poznan, Polônia, v.26, p. 605-665, 2001.

BARCELLOS, J. Tinta UV & Foto-Iniciador. **Jornal O Serigráfico**. São Paulo, n.126, 2009.

BOSQUIROLI, V. **Avaliação da Resistência à Tração de uma Resina Composta Fotopolimerizável em Função de Diferentes Fontes de Luz e de Tempo de Ativação**. 2003. 123p. Dissertação (Mestrado em Odontologia), Faculdade de Odontologia de Bauru – USP.

BROGNA, F. M. S.; RAVAGNANI, S. P., Modelagem e Simulação da Polimerização Termo e Foto-Iniciada de Resinas Di-Carbonato Di-Alila do Etileno Glicol para a Produção de Lentes Oftálmicas. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, São Carlos, BR, v.12, n. 4, p. 265-272, 2002.

CALLISTER Jr. W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**, 5ª ed., Rio de Janeiro, RJ, LTC, 2002. 589 p.

CAMPOS, A. C. S., A importância do fotoiniciador no sistema de fotoiniciação de tintas e vernizes curáveis por radiação UV. **Ipiranga Comercial Química**, Brasil. Disponível em: <<http://www.ipirangaquimica.com.br> > acesso em 20 de junho de 2008.

CANEVAROLO V. S., **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, São Paulo: Artliber, 2002.179p.

CIBA Specialty Chemicals. **Ficha técnica**. Disponível em: < <http://cibasc.com> >. Acesso em: 09 de outubro de 2009.

DECKER, C., Photoinitiated crosslinking polymerization. **Prog. Polym. Sci.**, Mulhouse, v. 21, p. 593-650, 1996.

FREGOLENTE, P. B. L., **Estudo da fotopolimerização de monômeros monofuncionais e multifuncionais para produção e recobrimento de lentes oftálmicas**. 2006. Dissertação de Mestrado UNICAMP.

GARCIA, A. ; SANTOS, C. A. ; SPIM JR, J. A. . **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000. v. 01. 247 p.

GATTI, A.; RASTELLI, A. N. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; BAGNATO, V. S. Polymerization of Photocurable Commercial Dental Methacrylate-Based Composites: Photocalorimetry study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Akadémiai Kiadó, v. 87, n. 3, p.631–634, 2007.

GEHLEN, M. H.; BUCHVISER, S. F.; RODRIGUES M.R.; NEUMAN, M.G. Fotoiniciação de Polimerização Vinílica. **Revista Química Nova**. Ponta Grossa, v.21, n.6, p.794-801, 1998.

GUITIÁN, R., Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização. **Revista Plástico Moderno**. São Paulo, n.247, p. 28-32, 1994.

HADDAD, M.; SAMPAIO, R. A., **Polímeros – Propriedades, Aplicações e sustentabilidade na construção civil**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

HONDA, **A Revolução dos Materiais usados para Fabricação das Lentes e seus Benefícios**, 2000. Disponível em:

<<http://www.portaloptico.com.br/noticias/honda01.asp>> Acesso em: 12 de agosto de 2009.

LAVORENTI, A. **Cinética Química**. Publicação Destinada ao Ensino de Ciências - Química, 2002. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lce/arquimedes/Ativida>>. Acesso em: 10 de setembro de 2009.

LÉON R. H., **Desenvolvimento e estudo cinético de sistemas poliméricos para utilização na indústria de dispositivos ópticos**. 2002. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LECAMP L., YOUSSEF B., BUNEL C., LEBAUDY P., Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer polymerization of a dimethacrylate oligomer Part 3. Postpolymerization study. **Polymer**, Mont Saint Aignan Cedex, France, v. 40, p. 6313 – 6320, 1999.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C., **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: RJ. E-papes, 2001.15p.

MANO, E. B., **Introdução a Polímeros**. 5ª reimpressão, São Paulo, SP, Editora Edgard Blucher LTDA, 1994. 111p.

MATSUHARA, M. L., MACHADO, L. R. G. e FERNANDES, L. C., Espectrofotometria de lentes oftálmicas orgânicas de visão simples submetidas á radiação ultravioleta A, ultravioleta B e luz visível, **Arq. Bras.Oftalmol**. São Paulo, v.67, n.4, p. 571-574, 2004.

MAZALI, C. A. I. Resina Termofixa: Uma Revisão sobre sua Cinética de Reação de Reticulação ou Cura. **Revista: Científica do IMAPES**. Sorocaba, v.5, n.5, p.39- 48, 2007.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, São Paulo: IEditora, 2002. 300p.

MUÑOZ, I. S. S.; MOTTA, A. J. C. M.; MAGINI, M.; MAGINI, M. R. R.; NICOLAU, R. A.; PACHECO, M. T. T. Modelamento matemático da variação de temperatura em resinas compostas. **Anais**: 21^º Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica. Salvador, 2008. p. 829-832.

NIESEL L.E., LANDEL R.F, **Mechanical Properties of Polymers and Composites**, Second Edition, New York, Marcel Dekker, Inc, 1994.

ODIAN, G., **Principles of Polymerization**. New York: by John Wiley & Sons, Inc. 1981. 731p.

OLIVEIRA, P. R. A; OLIVEIRA, A. C.; OLIVEIRA F. C. Radiação Ultravioleta e as Lentes Fotocrômicas. **Arq. Bras. Oftalmol.** São Paulo, v. 64, n. 2, 2001.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4^a edição, São Paulo,SP, Editora Cengage Learning, 2010. 700p.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2008. Disponível em: < <http://chemkeys.com/br/> >. Acesso em: 24 de agosto de 2009.

PEIXOTO J. C. B., **Uma Ligação não tão Direta, Quiçá Oposta: O Sol e o Câncer de Pele**, 2009. Disponível em: < <http://www.umaoutravisao.com.br> > Acesso em: 21 de agosto de 2009.

PONTES, K. V. **Simulação, modelagem e análise de reator de polimerização de eteno em solução usando catalisador Ziegler-Natta**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAMOS, L. F.; FERNANDES, L. C.; CURY L. A. Espectrofotometria de lentes oftálmicas filtrantes coloridas sob radiação ultravioleta a e luz visível. **Arq. Bras. Oftalmol.** São Paulo, v.6, n.3, p.333-337, 2003.

REGO J., **O Olho Humano - lentes - óculos**, 2005. Disponível em: <<http://jorgerego.blogspot.com/2005/03/o-olho-humano-lentes-culos.html>> Acesso em: 12 de agosto de 2009.

RODRIGUES, M.; NEUMANN M., Fotopolimerização: Princípios e Métodos, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, SP, v. 13, n. 14, P. 276-286, 2003.

ROSSINI E. G.; KRENZINGER, A.; SOAYE P. A.; MARTINAZZI, E.; HOROWITZ, F. Pireliometria para Determinação da Transmitância Solar. **Revista de Física Aplicada e Instrumental**. Porto Alegre, v.19, n. 1 p. 5-12, 2006.

SARTOMER, **Ficha Técnica**. Disponível em:< www.sartomer.com > Acesso em: 28 de junho de 2010.

SCHOTTNER G., ROSE K., POSSET U., Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses – State of the Art, Current Developments and Perspectives, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 27, p. 71-79, 2003.

TROCHMANN, J. L. L., **Uso de modelos de predição para índice de refração, temperatura de transição vítrea, comprimento e densidade de reticulação em copolímeros fotocuráveis**, 2000. Dissertação de Mestrado, UNICAMP.

VAN KREVELEN, D. W.; **Properties of Polymers**, 3rd edition Ed. Amsterdam: Elsevier, 1992.

VIEIRA, A. K.; BITTENCOURT, E.; AGUILA, Z.; VASCONCELOS, R. P. Tratamento de Lentes Oftálmicas Através da Deposição Via Plasma. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 59, 2007, Belém. **Anais**: 59ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciências – SBPC, Brasil, 2007.

VOGEL, A.; **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981.

ZANGIACOMI, M. H.; **Polimerização via radical livre fotoiniciada de sistemas multicomponentes para utilização em dispositivos oftálmicos: aspectos**

ópticos e mecânicos, 2009. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.

ZEISS, C. **Do Monômero Líquido à Lente Orgânica**. Disponível em: <[www.CarlZeiss do Brasil Ltda.htm](http://www.CarlZeissdoBrasilLtda.htm)> Acesso em: 12 de maio de 2009.

Apêndice A

Análises Termogravimétricas

Figuras 1 até 6 apresentam as curvas das análises termogravimétricas dos monômeros e fotoiniciadores.

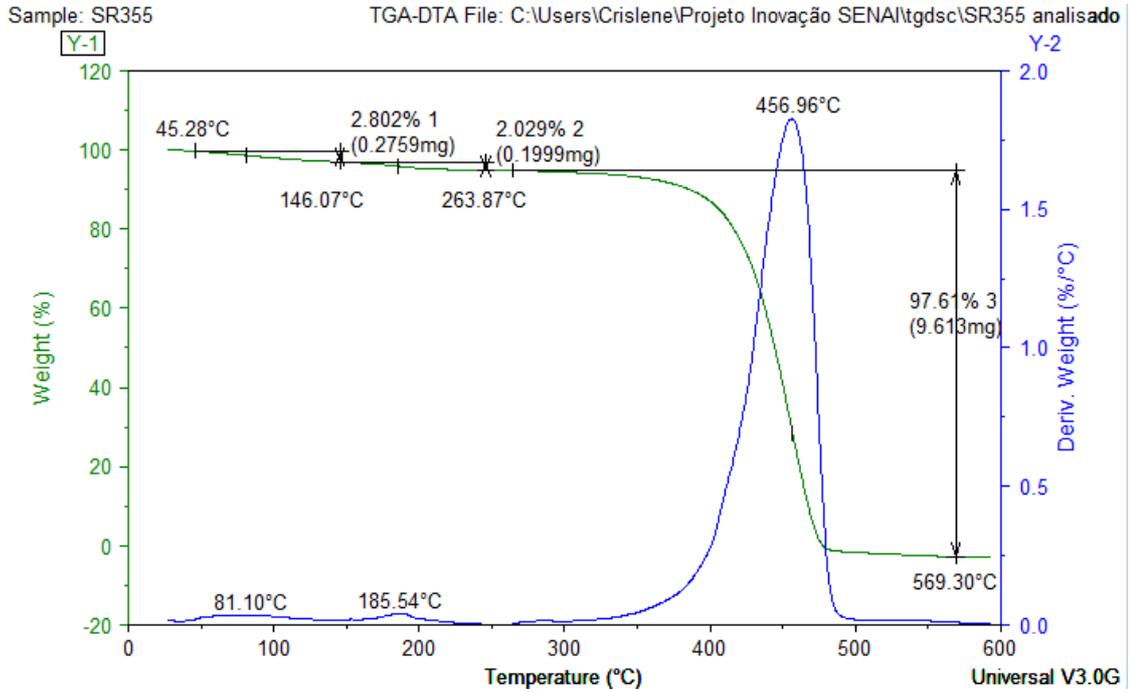


Figura 1 – Curva TG/DTG do monômero SR-355[®] (SARTOMER).

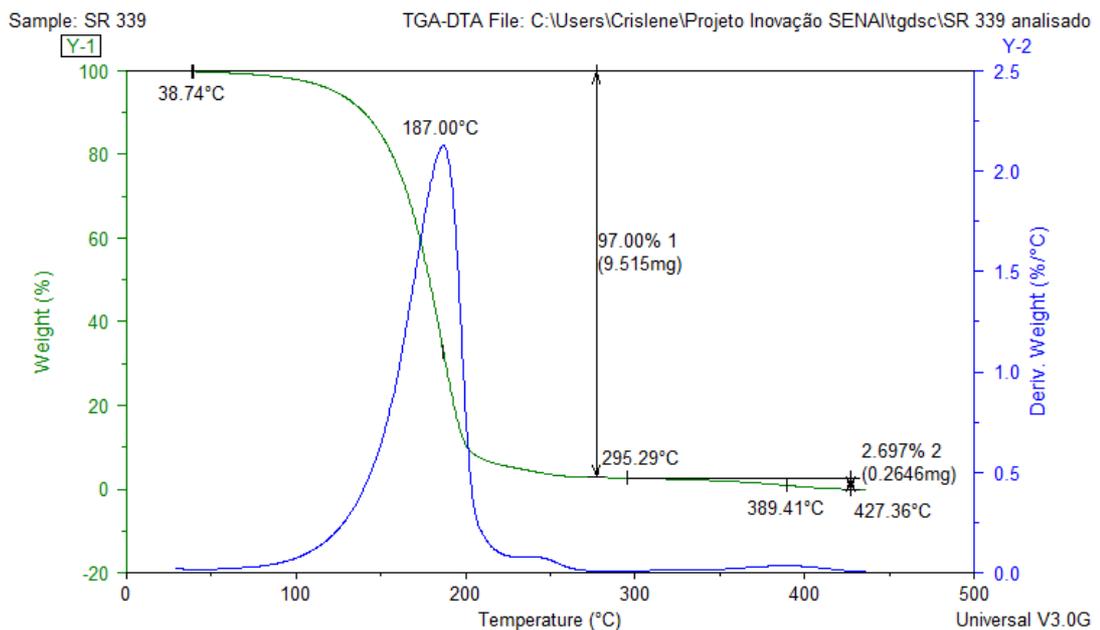


Figura 2 – Curva TG/DTG do monômero SR-339[®] (SARTOMER).

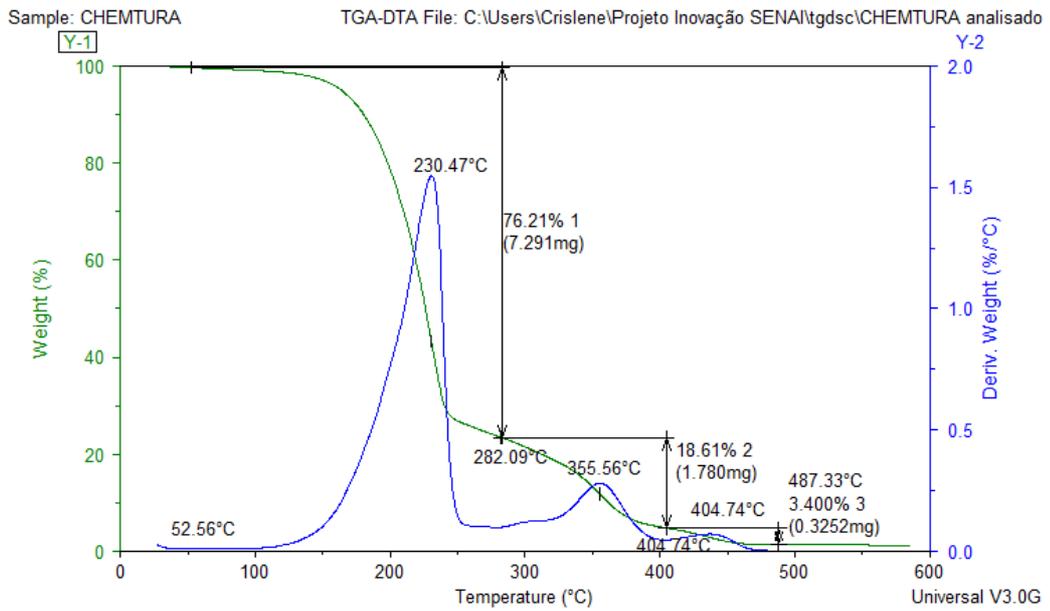


Figura 3 – Curva TG/DTG do monômero RAV-700[®] (CHEMTURA).

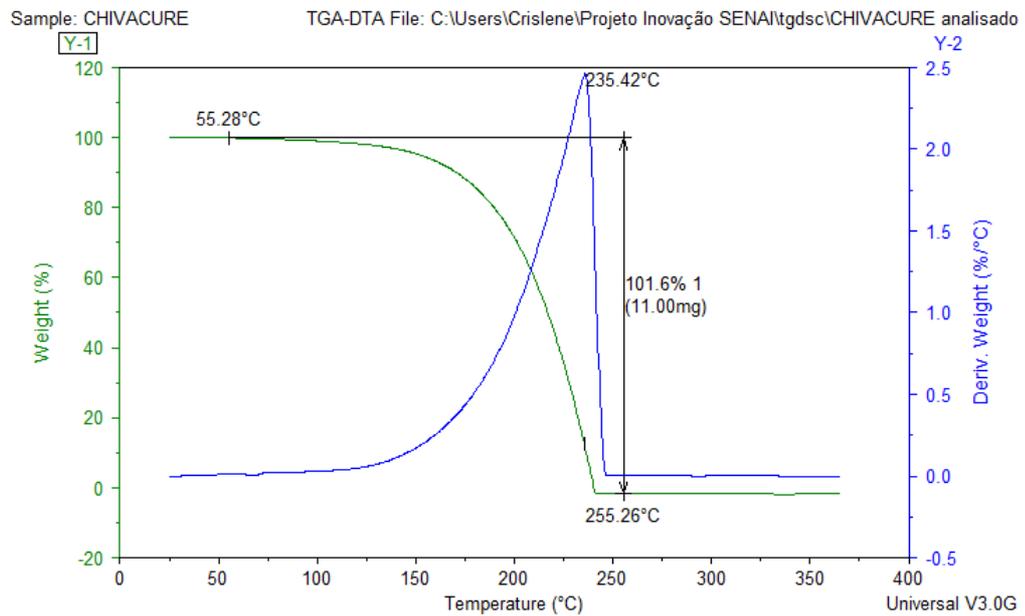


Figura 4 – Curva TG/DTG do fotoiniciador CHIVACURE DBK[®] (Ipiranga).

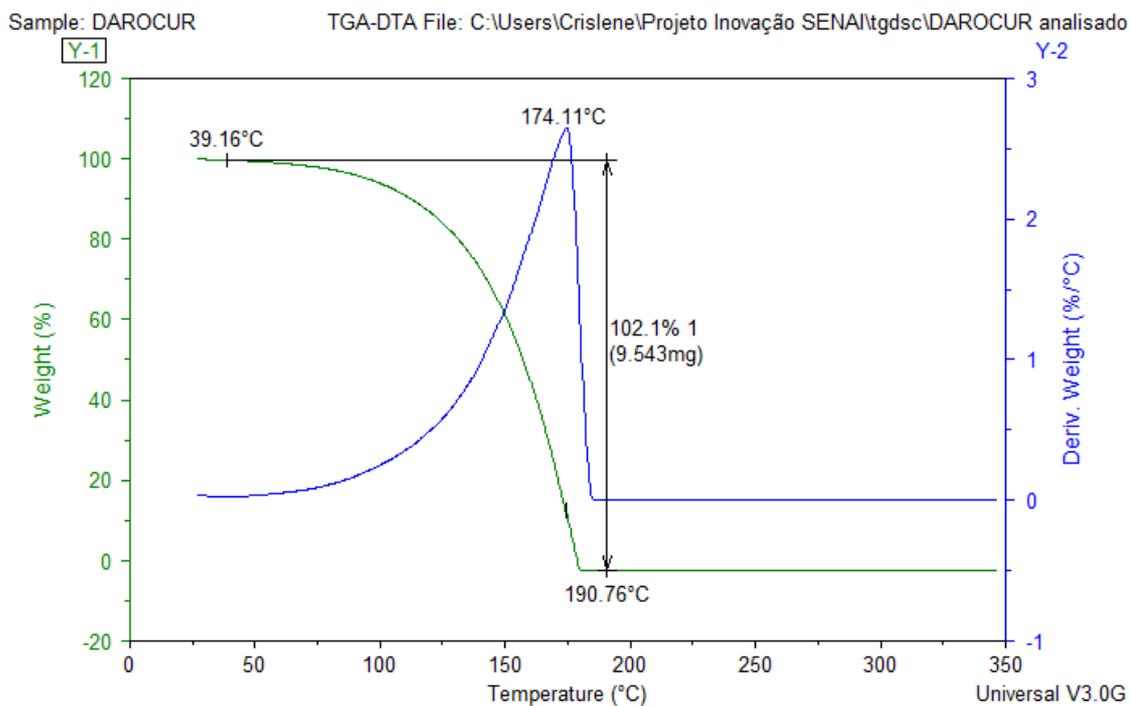


Figura 5 – Curva TG/DTG do fotoiniciador DAROCUR 1173[®] (CIBA).

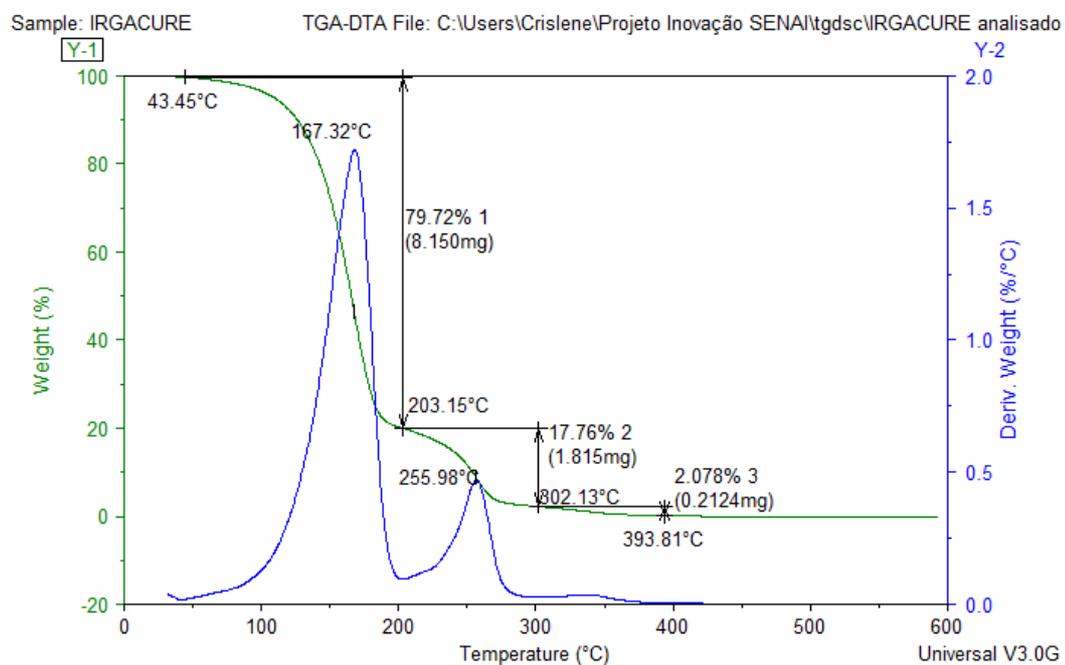


Figura 6 – Curva TG/DTG do fotoiniciador IRGACURE 2022[®] (CIBA).

Apêndice B

Calorimetria exploratória diferencial

Figuras 7 até 12 apresentam as curvas das análises calorimétricas dos monômeros e fotoiniciadores.

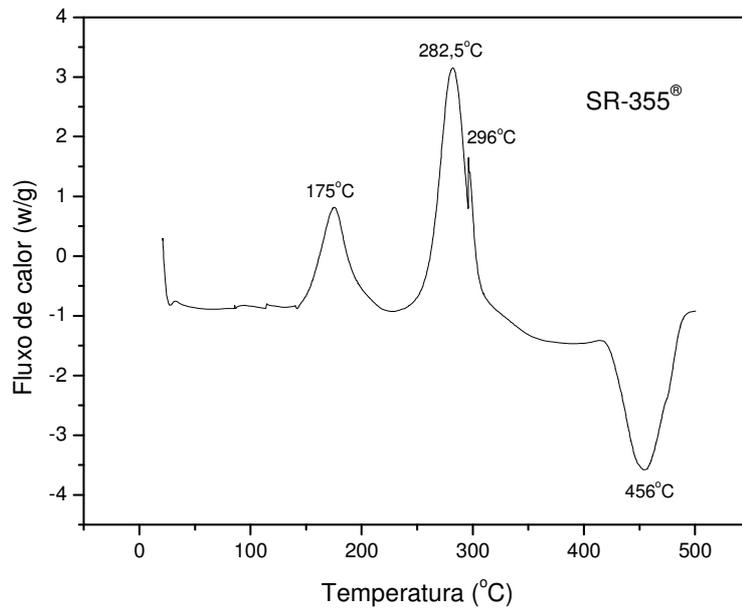


Figura 7 - Curva DSC do monômero SR-355® (SARTOMER).

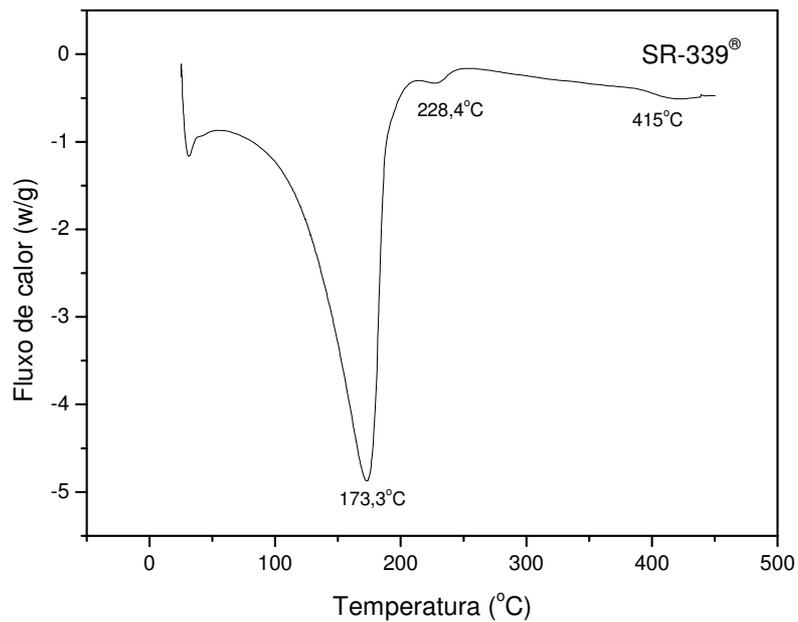


Figura 8 - Curva DSC do monômero SR-339® (SARTOMER).

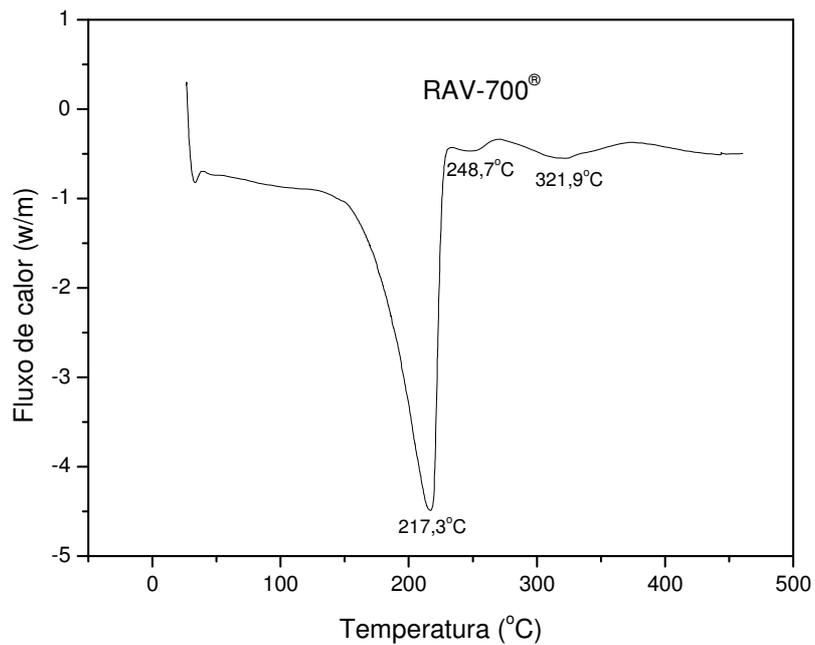


Figura 9 - Curva DSC do monômero RAV-700[®] (SARTOMER).

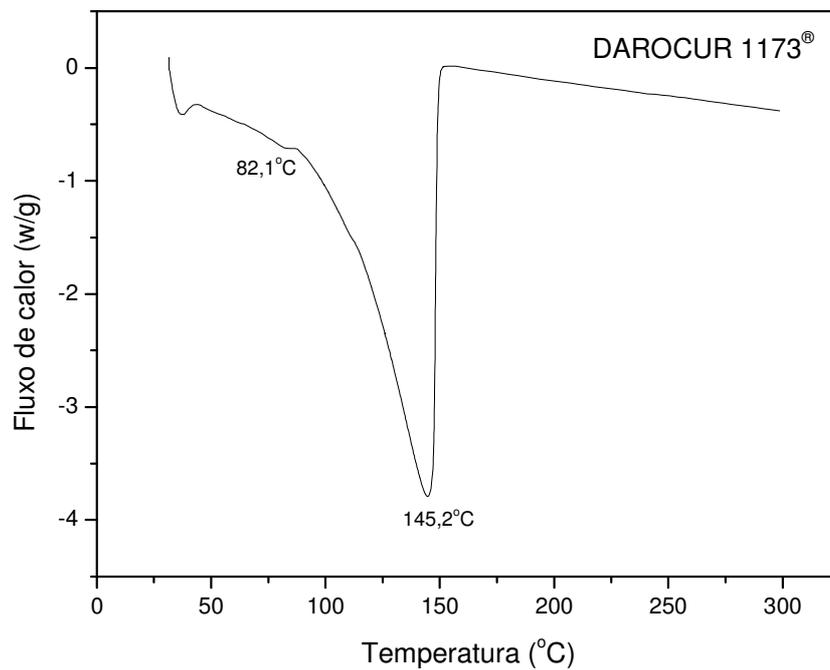


Figura 10 - Curva DSC do fotoiniciador DAROCUR[®] (SARTOMER).

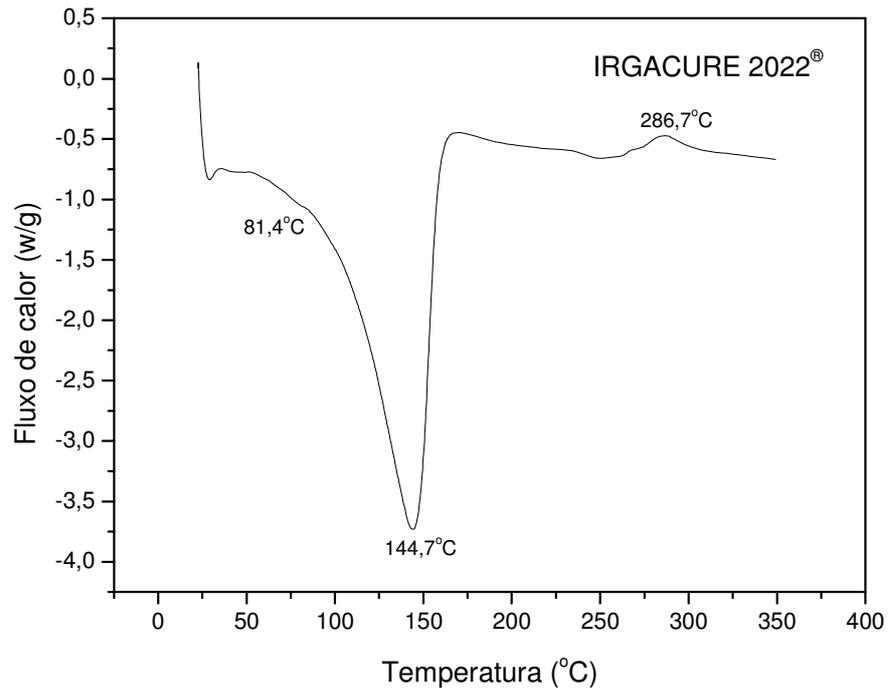


Figura 11 - Curva DSC do fotoiniciador IRGACURE 2022[®] (SARTOMER).

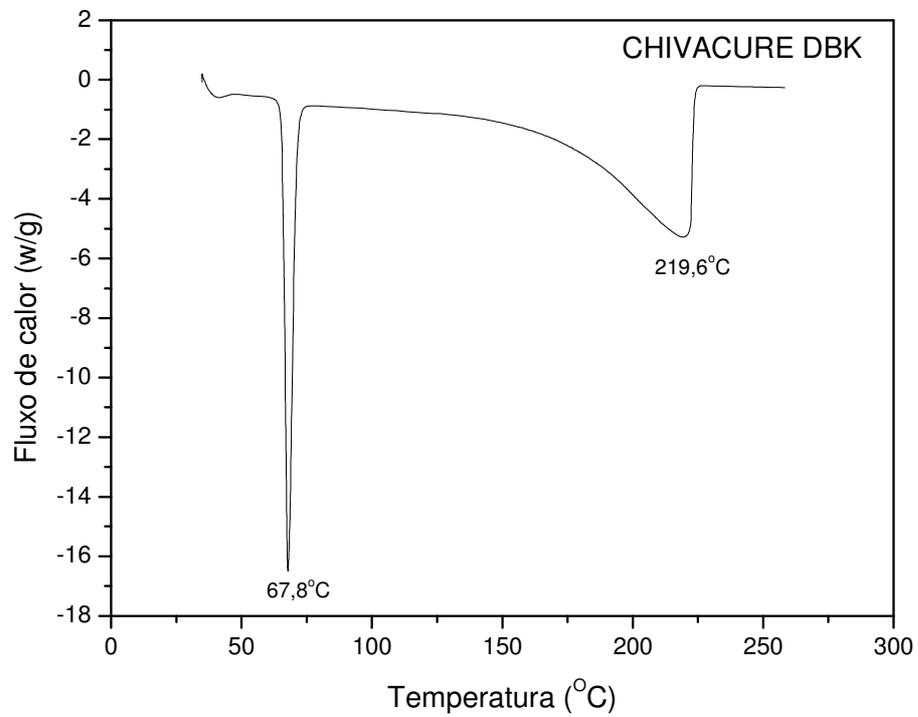


Figura 12 Curva DSC do fotoiniciador CHIVACURE DBK[®] (SARTOMER).

Apêndice C

Figuras 13 até 18 apresentam a sobreposição das curvas TG/DTG/DSC dos monômeros e dos fotoiniciadores.

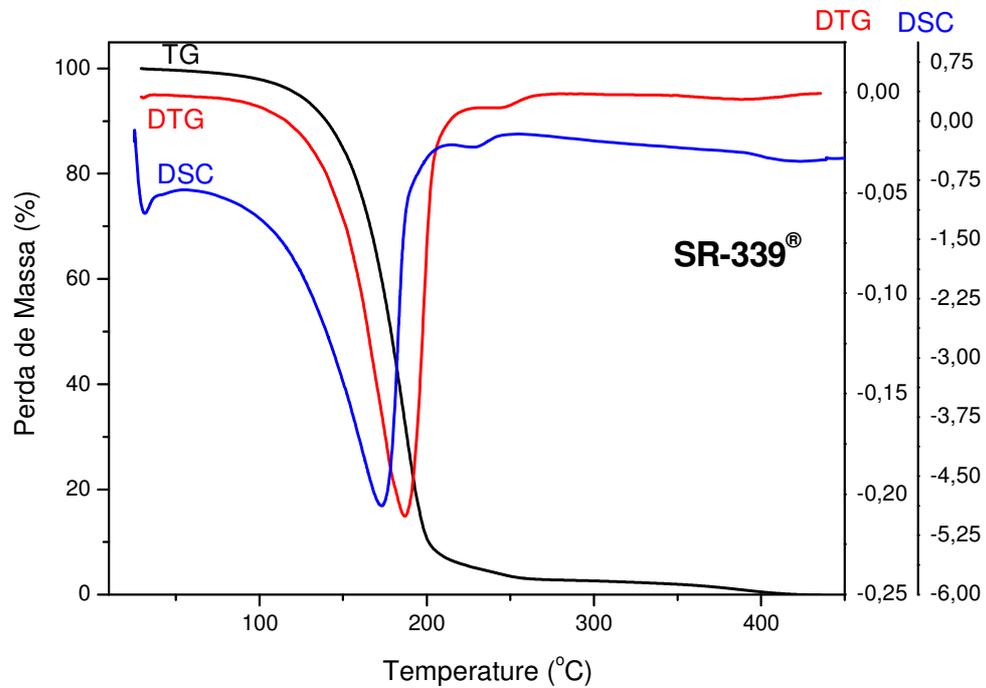


Figura 13 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero. SR-339®.

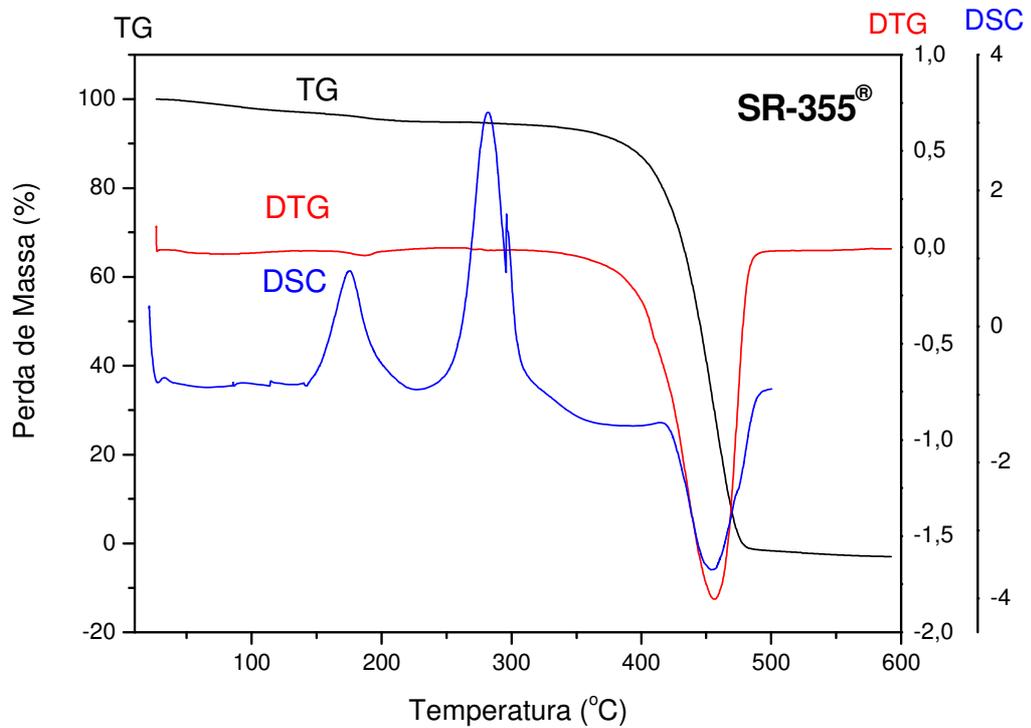


Figura 14 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero. SR-355®.

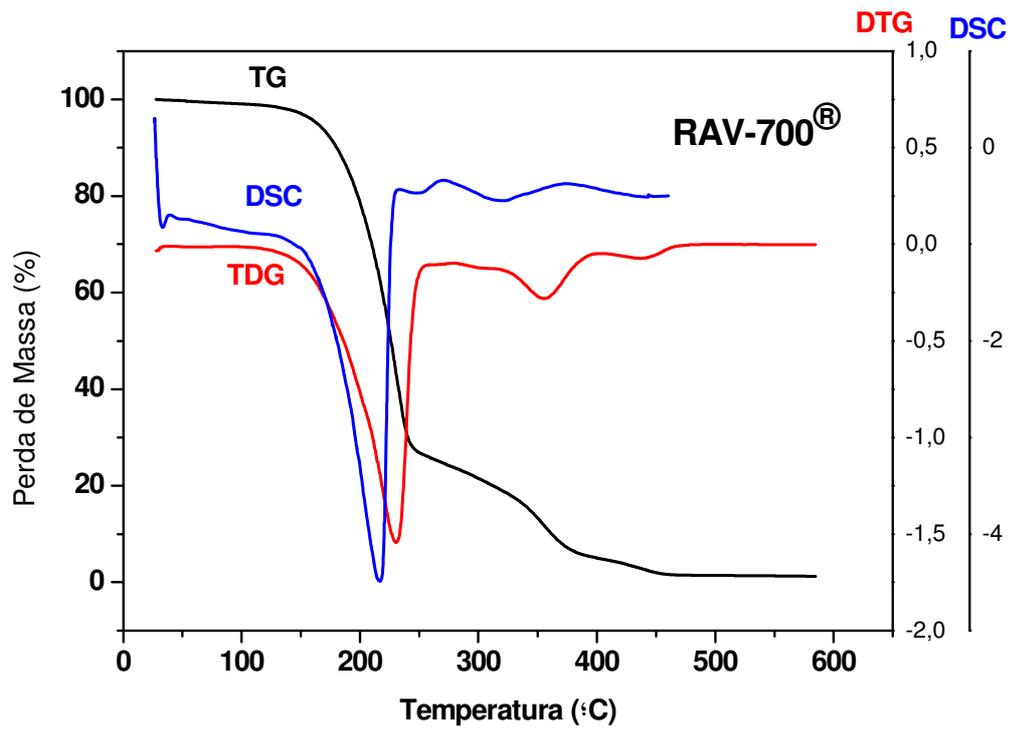


Figura 15 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero RAV-700[®].

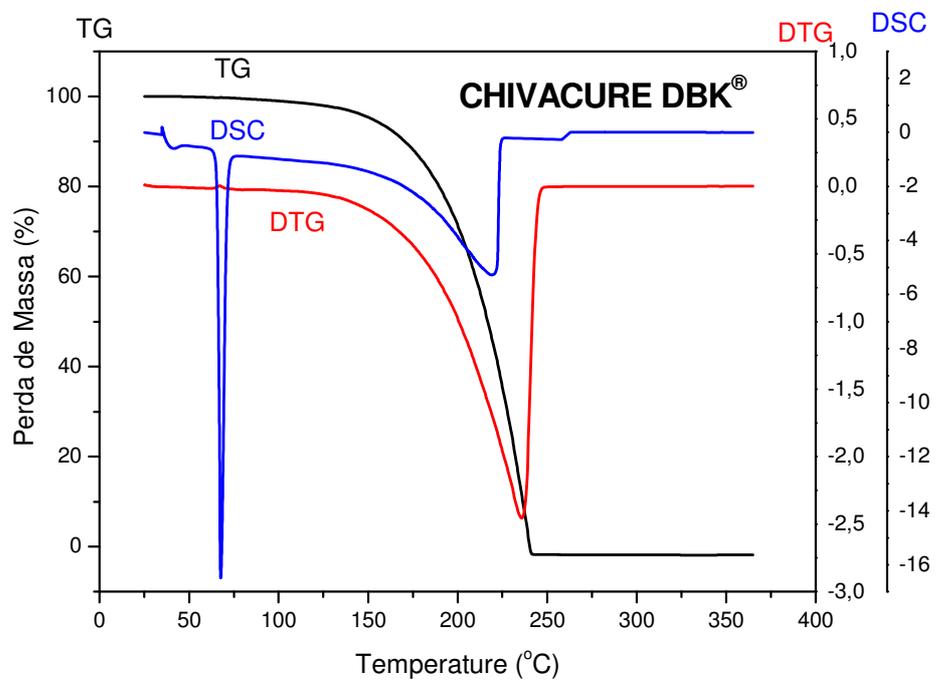


Figura 16 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do fotoiniciador CHIVACURE DBK[®].

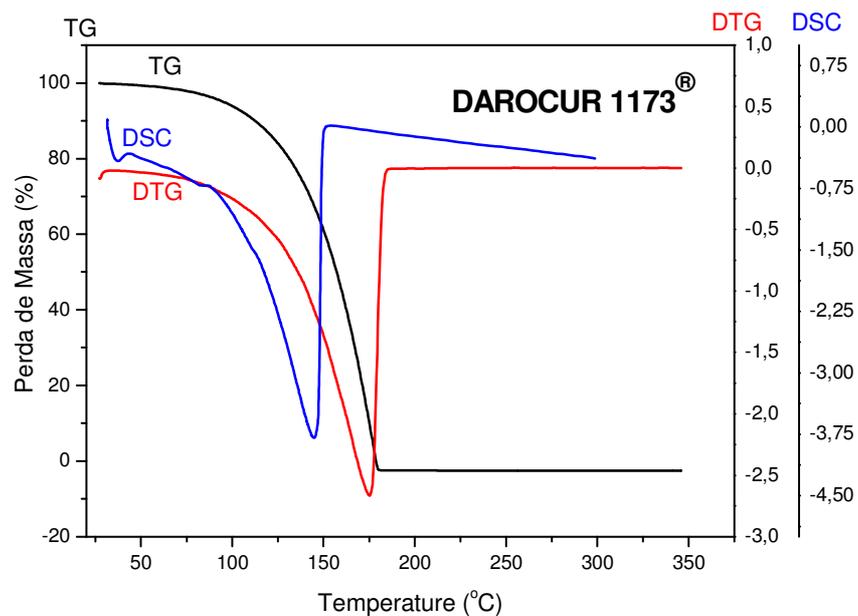


Figura 17 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do fotoiniciador DAROCUR 1173[®].

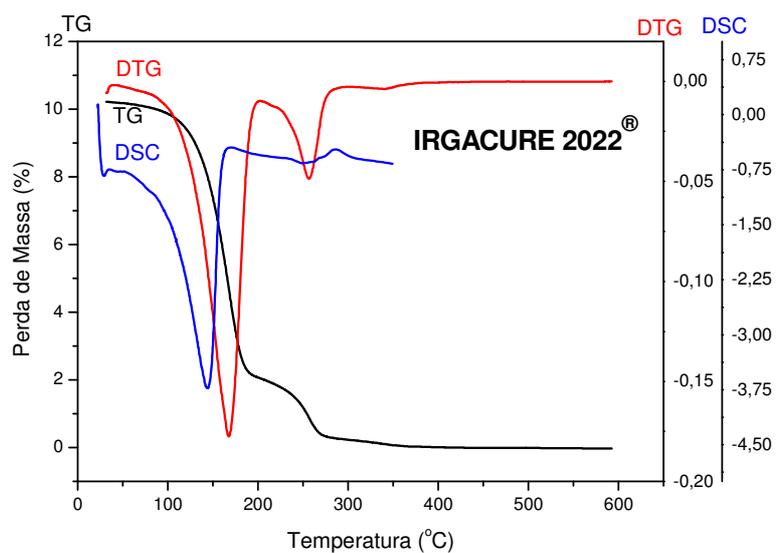


Figura 18 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do fotoiniciador IRGACURE 2022[®].